

アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アルキルの電子触媒クロスカップリング反応

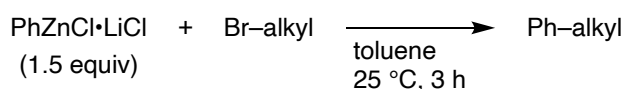
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○薛 昊禎¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Alkyl Halides
 (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*)
 ○Haozhen Xue,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Aryl halides have merely been used as electrophiles in the electron-catalyzed cross-coupling reaction of organometallic reagents. Here alkyl halides were investigated to be applied to the electron-catalyzed cross-coupling reaction with arylzinc reagents.

Keywords: *Radical Mechanism; Electron Catalysis; Alkyl Halides; The Negishi Coupling*

我々はこれまでに、様々な有機金属化合物とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応を報告してきた¹⁾。ここでは、有機金属化合物からハロゲン化アリールへの 1 電子移動によって触媒となる電子が供給されるが、この段階が遅いため、利用できる基質は、電子受容能が高くアニオンラジカルになり易いハロゲン化アリールに限られていた。今回、アリール亜鉛反応剤を用いる電子触媒クロスカップリング反応において、より還元されにくい求電子剤としてハロゲン化アルキルを適用できることを見つけたので報告する。

フェニル亜鉛クロリド-塩化リチウム錯体 (1.5 当量) と臭化 *tert*-ブチルをトルエン中 25 °C で 3 時間反応させたところ、*tert*-ブチルベンゼンが収率 51% で得られた (entry 1)。臭化アルキルとして 2-ブロモプロパンを用いるとアルキル化体の収率は大幅に低下し、1-ブロモデカンを用いた時にはアルキル化は全く進行しない (entries 2-3)。ハロゲン化アルキルの級数が高いほどアルキル化体の生成量が多いことから、反応は S_N2 機構で進行しているのではないことが判る。



entry	Br-alkyl	yield (%) ^a
1		51
2		5
3	 nonyl	<1

^a Determined by GC.

1) 例えば: E. Shirakawa, F. Tamakuni, E. Kusano, N. Uchiyama, W. Konagaya, R. Watabe, T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 521.