

光駆動型電子運搬触媒によって促進されるアリール亜鉛反応剤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

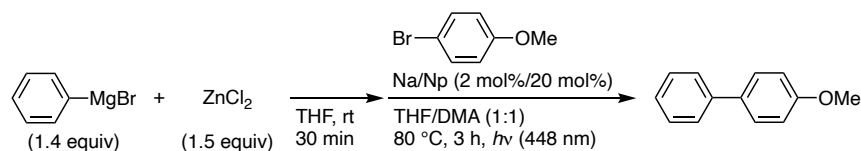
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○石丸 育哉¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Halides Accelerated by a Photo-Driven Electron Carrier Catalysis (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Ikuya Ishimaru,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

In the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides, naphthalene was found to work as a photo-driven electron carrier catalyst, where aryl halides having a high reduction potential is applicable as aryl electrophiles.

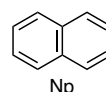
Keywords: *Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Electron Carrier Catalyst*

我々は既に、アリール亜鉛反応剤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いる。電子触媒サイクルは、カップリング体のアニオンラジカルからハロゲン化アリールへの1電子移動を含むが、ハロゲン化アリールが高い還元電位を持つ場合、この段階が遅くサイクルが成立しない。今回、電子運搬触媒が電子を受け取ることで生じるアニオンラジカルが、光励起されハロゲン化アリールへの電子移動が促進されることで、高い還元電位を持つハロゲン化アリールが利用可能になることを見つけたので報告する。

フェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (1.5 当量) から調製したフェニル亜鉛反応剤を、高い還元電位を持つ 4-ブロモアニソールと THF/DMA (1:1) 中 80 °C で反応させた際の初速を評価した。反応開始 3 時間では 4-メトキシビフェニルは全く得られず (entry 1), ナトリウムによって予め電子触媒を付与しておいたナフタレン [Na/Np (2 mol%/20 mol%)] を加えても反応は促進されない (entry 2)。ここに 448 nm の光を照射すると収率が 3% に向上したのに対して (entry 3), 光照射のみでは促進効果が見られなかったことから (entry 4), ナフタレンは光照射下で電子運搬触媒として機能していると考えられる。



entry	Na/Np	<i>hν</i>	yield (%) ^a
1	×	×	<1
2	○	×	<1
3	○	○	3
4	×	○	<1



^a Determined by GC.