

光フローリアクターを用い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

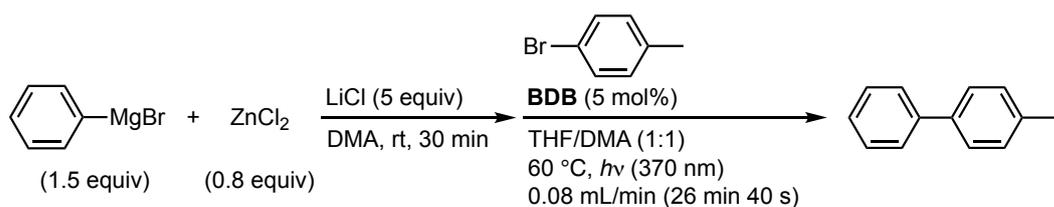
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○田中 涼介¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Halides Using a Photo Flow Reactor (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansai Gakuin University*, ²*CREST JST*) ○Ryosuke Tanaka,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already reported that the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides is accelerated by photoirradiation. Here the photo-accelerated cross-coupling reaction was found to be further accelerated by utilizing a microflow reactor system having high photoirradiating and heating efficiencies.

Keywords: *Microflow Reactor; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoirradiation; Radical Mechanism*

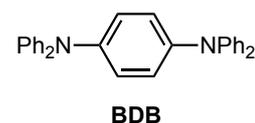
我々は既に、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応が、有機光触媒存在下の光照射によって促進されることを報告している¹⁾。今回、高い光照射効率と熱効率を持つマイクロフローリアクターを用いることで、この光照射下でのカップリング反応がさらに促進されることを見つけたので報告する。

塩化リチウム (5 当量) 存在下のフェニルマグネシウムブロミド (1.5 当量) と塩化亜鉛 (0.8 当量) から調製したフェニル亜鉛反応剤を、4-ブロモトルエンと THF/DMA 溶媒中 60 °C で約 27 分間バッチ法で反応させても、4-メチルビフェニルはほとんど得られない (entry 1)。ここに有機光触媒として BDB (5 mol%) を加えて光照射 (370 nm) しても収率は 4% に留まるが (entry 2)、マイクロフローリアクターを用いて 0.08 mL/min で反応溶液を流したところ、収率が 23% にまで向上した (entry 3)。なお、BDB 光触媒系を用いない反応においても、フロー法による促進効果が見られた (entry 4)。



entry	method	BDB + $h\nu$	conv. (%) ^a	yield (%) ^a
1	batch	×	<1	<1
2	batch	○	6	4
3	flow	○	28	23
4	flow	×	9	8

^a Determined by GC.



1) E. Shirakawa, Y. Ota, K. Yonekura, K. Okura, S. Mizusawa, S. K. Sarkar, M. Abe, *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eadh3544.