

光誘起電子移動を利用するハロゲン化アリールとアレーンの電子触媒カップリング反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○藤森 由夏¹・山崎 未結¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

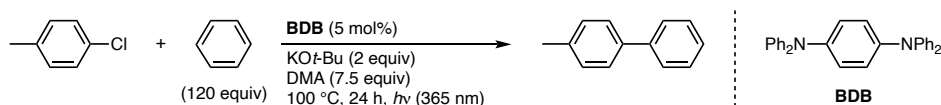
Electron-Catalyzed Coupling Reaction of Aryl Halides with Arenes Accelerated by Photoinduced Electron Transfer (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Yuka Fujimori,¹ Miyu Yamazaki,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already reported that the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides is accelerated by a photocatalysis due to photoinduced electron transfer from the photocatalyst and an anion radical intermediate to the aryl halide. Here we report that the electron-catalyzed coupling reaction of aryl chlorides with arenes is accelerated by such a photocatalysis.

Keywords: *Electron Catalysis; Carbon–Carbon Bond Formation; 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 (Ar-X) の電子触媒クロスカップリング反応が光触媒 (PC) 系によって促進されることを報告している¹⁾. 反応は、PC およびアニオンラジカル中間体から Ar-X への光誘起電子移動 (PET) によって促進される. 今回、PET による同様の促進効果を期待して、Ar-X とアレーンのカップリング反応²⁾に PC 系を作用させたところ、これまで難しかった塩化アリールにも適用できることが明らかになったので報告する.

N,N-ジメチルアセトアミド (DMA: 7.5 当量) 存在下、塩基として KO^tBu (2 当量) を用いて、*p*-クロロトルエンをベンゼン (120 当量) 中 100 °C で 24 時間反応させてもカップリング反応は全く進行しないが (entry 1), ここに PC として BDB (5 mol%) を加え 365 nm の光を照射すると、高収率で 4-メチルビフェニルが得られた (entry 2). DMA・BDB・光照射の何れが欠けても、収率が大幅に低下する (entries 3–5).



entry	DMA	BDB	<i>hν</i>	conv. (%) ^a	yield (%) ^a
1	○	×	×	<1	<1
2	○	○	○	93	73
3	×	○	○	16	14
4	○	×	○	33	24
5	○	○	×	<1	<1

^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.

2) For a review, see: E. Shirakawa, in *Science of Synthesis: Free Radicals: Fundamentals and Applications in Organic Synthesis*, ed. by L. Fensterbank, C. Ollivier, Thieme, Stuttgart, 2021, pp. 135–158.