

陽極酸化と光照射の協働作用によって促進されるアリール亜鉛反応剤と塩化アリールの電子触媒クロスカップリング反応

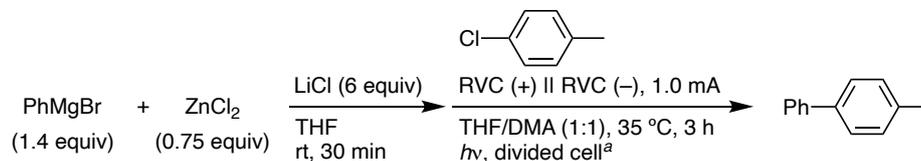
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○米倉 恭平¹・三宅 祐輝¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Chlorides Accelerated by Cooperation of Anodic Oxidation with Photoirradiation (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansai Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kyohei Yonekura,¹ Yuki Miyake,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 light, where aryl chlorides are not applicable. Here we report that aryl chlorides become applicable by supply of an electron catalyst by photoinduced electron transfer from an anion radical of the biaryl generated through anodic oxidation of an arylzinc reagent followed by the reaction with the arylzinc reagent.

Keywords: Anodic Oxidation; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoirradiation; Radical Mechanism

我々は、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光によって促進されることを報告している¹⁾。ここで光は、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一電子移動を促進することで電子触媒サイクルを高速で回転させることが判っている。今回、アリール亜鉛反応剤の陽極酸化とそれに続くアリール亜鉛反応剤との反応で生じた、ビアリールのアニオンラジカルの光誘起電子移動によって電子触媒を供給することで、この反応を塩化アリールに適用することに成功したので報告する。

塩化リチウム (6 当量) 存在下フェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (0.75 当量) のトランスメタル化によって調製したフェニル亜鉛反応剤を *p*-クロロトルエンと 35 °C で 3 時間反応させてもカップリング体はほとんど得られず、365 nm の光照射下でもその収率は 10% に留まった (entries 1–2)。陽極室で RVC 電極から通電 (0.15 F/mol) することで反応が加速され、ここに光照射を組み合わせると反応が大幅に促進され収率は 95% にまで向上した (entries 3–4)。



entry	charge (F/mol)	$h\nu$ (nm)	conv. (%)	yield (%)
1	none	none	3	2
2	none	396	10	10
3	0.15	none	31	30
4	0.15	396	98	95

^a Cathodic chamber: ZnCl₂ (0.75 equiv) in THF/DMA (1:1).

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