

ジアリール銅種のフロー発生と酸化的カップリングにおける反応挙動の探索

(北大院理) ○蛭澤 瑠架・岡本 和紘・永木 愛一郎

Flow Generation of Diarylcopper Species and Exploration of Their Reaction Behavior in Oxidative Coupling (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Ruka Ebisawa, Kazuhiro Okamoto, and Aiichiro Nagaki

Biaryl compounds, synthesized by C-C bond formation reactions, are important building blocks of functional materials and natural products, and the development of simple and environmentally benign reactions for the preparation of biaryls has been a subject of intense research. The synthesis of biaryls has been extensively studied, starting with the classical Ullmann coupling. Meanwhile, oxidative dimerization of organometallic species has emerged as another option. However, the detailed structures and mechanism of the intermediates in the reaction have not been studied sufficiently. In this study, we explored the reaction behavior of arylcopper intermediates by varying the equivalent amount of copper reagents and the reaction time with copper. In fact, oxidative coupling of arylcopper species with different equivalents of copper reagents selectively yielded biaryls and phenols. Furthermore, short-lived aryllithium species containing bromo, cyano, and nitro substituents were successfully controlled under fast flow conditions, despite the instability after transmetalation giving organocopper species.

Keywords : *flow microreactor; organocopper reagents; biaryls*

C-C 結合形成反応によって合成されるビアリール化合物は、機能性材料や天然物の重要な構成要素であり、ビアリールの調製のための簡単で環境に優しい反応の開発は、熱心な研究の対象となっている。ビアリールの合成は、古典的なウルマンカップリングから始まり、幅広く研究されてきたが、現在是有機金属種の酸化的二量化が別の選択肢として浮上している。しかしながら、反応における詳しい中間体の構造や機構は分かっていない。そこで本研究では、銅試薬の当量や銅との反応時間を変えることにより、アリール銅中間体の反応挙動を探索した。

実際に、アリール銅の酸化的カップリングを、銅試薬の当量を変えて行った場合、ビアリールとフェノールが選択的に得られた。さらに、ブロモ、シアノまたはニトロ基を含む短寿命のアリールリチウム種を、有機銅種を与えるトランスメタル化後の不安定性にもかかわらず、高速フロー条件下で制御することに成功した。

