

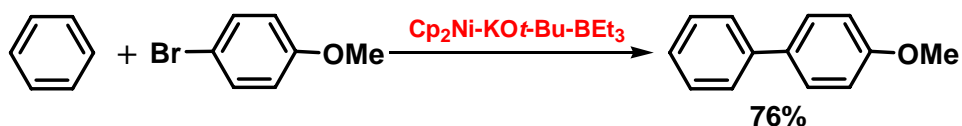
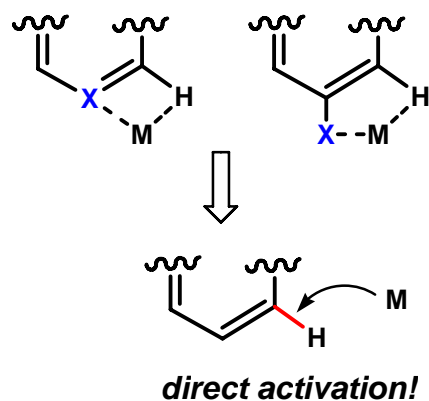
Cp₂Ni-KO*t*-Bu-BEt₃系触媒によるベンゼンおよびナフタレンの 直接 C-H 結合アリール化反応

(相模中研) 小林 修・浦口大輔・山川 哲

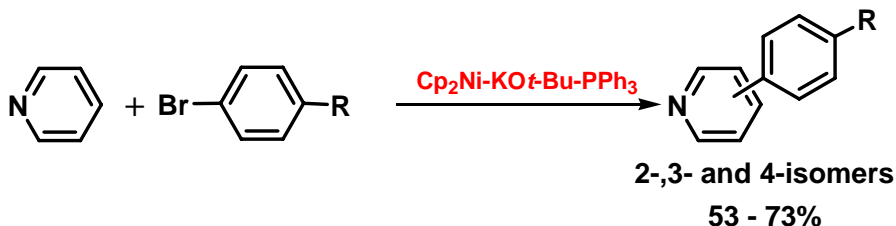
ビアリール化合物 (Ar-Ar') は、医農薬中間体・機能性有機材料等、様々な分野で用いられる有用な化合物であり、Pd 等の遷移金属を触媒とするアリール金属種 (Ar-M, M = B, Zn, Mg *etc.*) とアリールハライド等 (Ar'-X) とのカップリング反応により合成されている。特に有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールのカップリング反応は広く工業的にも用いられている。しかしアリール金属種を用いる反応は、金属化合物が必然的に副生し、これを廃棄物として処理しなければならない。アリール化合物の C-H 結合を直接活性化し、ハロゲン化アリールとカップリングすることができれば、廃棄物の低減が可能な green なプロセスになりうる。



アリール化合物の C-H 結合を直接活性化するカップリング反応では、触媒となる金属種が C-H 結合活性化の取っ掛りとなるためのヘテロ原子を含むアリール化合物 (ヘテロアリール化合物, 含窒素, 含酸素官能基をもつベンゼン誘導体) が基質として用いられる報告例が多い。一方、**ベンゼン, ナフタレン等の官能基化されていないアリール化合物**を基質とする反応は、Pd および Ir を触媒とした例が知られているのみである。本研究は、**Ni 触媒**で当該反応が可能であることを明らかにした。すなわち、ベンゼンと 4-臭化アニソールの反応を Cp₂Ni-KO*t*-Bu-BEt₃ 系触媒存在下で行ったところ、76% 収率で目的物が得られた (80°C, 12 h)。Cp₂Ni, KO*t*-Bu, BEt₃ のいずれが欠けても反応は全く進行しなかった。



メトキシ基に替えてメチル基, シアノ基, エトキシカルボニル基, ジフェニルアミノ基でも収率よく目的物を与えた。また, 2-または 3-ブロモピリジンでもベンゼンとのカップリングが可能であった。ナフタレンを基質とすると, α および β-異性体が約 3:1 の比で得られた。さらに BEt₃ を PPh₃ に替えることにより, 電子欠如型のピリジンでも反応は進行した。



反応機構に関する知見, 応用分野・基質適用範囲に問題を残しているものの, **官能基化されていない芳香族炭化水素を基質とした反応が Ni 触媒で進行したはじめての例**である。なお本研究内容は, *Organic Letters*, 2009, 11, 2679-2782 に掲載されている。