

π配位によって活性化した塩化アリールのラジカルカップリング反応

(東理大院理¹・理研 CSRS²) ○長田 真弥¹・武藤 雄一郎²・遠藤 恆平¹・イリエシ ュ ラウレア²

Radical Coupling of Chloroarenes with Arenes Enabled by π -Coordination (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science, ²RIKEN Center for Sustainable Resource Science)
○Masaya Nagata,¹ Yuichiro Mutoh,² Kohei Endo,¹ Laurean Ilies²

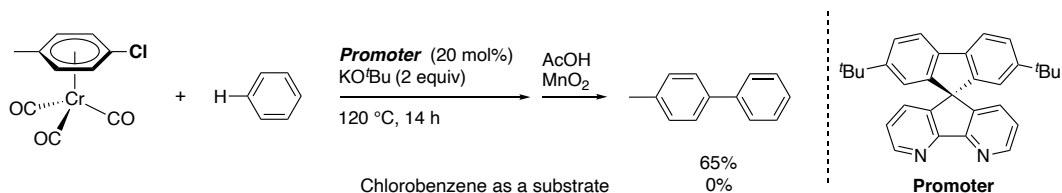
Biaryl compounds are used in various fields, and new synthetic methods for these compounds have been extensively investigated. The radical cross-coupling of an arene with an aryl halide without the need of a metal catalyst has attracted much attention as an economically and environmentally benign synthetic method.¹ However, these reactions typically use aryl bromides and iodides as the starting material, and abundant and inexpensive aryl chlorides are much less reactive. In order to solve this problem, we focused on the activation of aryl chlorides by π -coordination to chromium carbonyls.

It has been reported that π -coordination of an aryl chloride to a chromium carbonyl fragment decreases the C–Cl bond dissociation energy and promotes radical reactivity², but applications to organic synthesis are scarce. We started investigating the radical reactivity enhancement of aryl chlorides by π -coordination, and we found that the cross-coupling of a chlorotoluene–chromium complex with a solvent amount of benzene proceeded upon heating in the presence of an alkoxide and a bipyridine derivative, to obtain a biaryl compound.

Keywords : Chromium; π -Coordination; Radical; Cross-Coupling; Bipyridine

ビアリール化合物は、医薬品から機能性材料まで幅広い分野で利用されており、それらを合成するための新しい合成法の開発は重要である。遷移金属を用いない、ラジカルカップリング反応が近年注目されているが¹、豊富に存在し安価な塩化アリールは反応性が低いため、基質として用いられていない。そこで本研究では、この問題を解決すべく、クロムカルボニルのπ配位による活性化に注目した。

クロムカルボニルに配位した塩化アリールは、C–Cl結合の結合解離エネルギーが低下し、ラジカル反応が促進されることが知られているが²、有機合成への応用はあまりない。我々はこの反応性に着目し、いくつかのラジカル反応を検討した。その結果、アルコキシドとビピリジン誘導体の存在下、クロムのクロロトルエン錯体と溶媒量のベンゼンを加熱することによりクロスカップリング反応が進行し、ビアリールが得られることを発見した。



- 1) Yanagisawa, S.; Itami, K. *ChemCatChem* **2011**, 3, 827–829.
- 2) Wu, Y-D.; Li, C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3328–3331.