

塩化アリールによるヘテロアレン類の直接的アリール化のための高効率触媒の開発

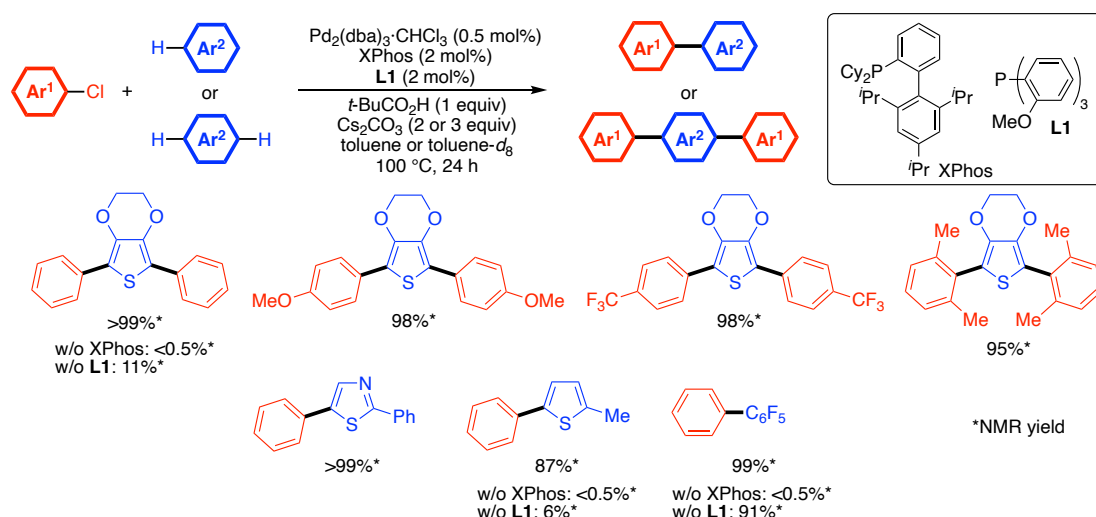
(京大化研¹・JSR²) ○脇岡正幸¹・仲里 巧²・丸山洋一郎²・綾部真嗣²

Development of Highly Efficient Catalysts for Direct Arylation of Heteroarenes with Aryl Chlorides (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*JSR Corporation*) ○ Masayuki Wakioka,¹ Takumi Nakazato,² Yooichiroh Maruyama,² Masatsugu Ayabe²

A highly efficient palladium catalyst is developed for the direct arylation of heteroarenes with aryl chlorides. Aryl chlorides are inexpensive and readily available, but exhibit low reactivity toward direct arylation, making it challenging to obtain the coupling products in high yield when used in the reaction. By using a mixed-ligand catalyst composed of two kinds of phosphine ligands, 2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (XPhos) and P(2-MeOC₆H₄)₃ (**L1**), the coupling products can be obtained in up to over 99% yield.

Keywords: Direct Arylation, Palladium Catalyst, Mixed-Ligand Catalyst, C-Cl Bond Activation, C-H Bond Activation

本研究では、塩化アリールによるヘテロアレン類の直接的アリール化を高効率で進行させるパラジウム触媒を開発した(下図)。塩化アリールは安価で入手容易であるものの、直接的アリール化に対する反応性が低く、カップリング生成物を高収率で得ることが困難であった。今回我々は、2種類のリン配位子(XPhos¹と**L1**²)を組合わせた混合配位子触媒を用いることにより、最高99%以上の収率でカップリング生成物が得られることを見出した(下図)。高効率の発現には、2種類の配位子を同時に用いることが必須であり、XPhosと**L1**を単独で用いた場合には、生成物の収率が明らかに低下した(下図)。発表では、配位子の効果と重合反応への応用についても併せて示す。



1) Buchwald *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338.

2) Wakioka, Ozawa, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 1206.