

Ni 触媒を用いたアリール交換反応による芳香族シアノ化合物の合成

(早大院先進理工) ○田中 宏樹・山口 潤一郎

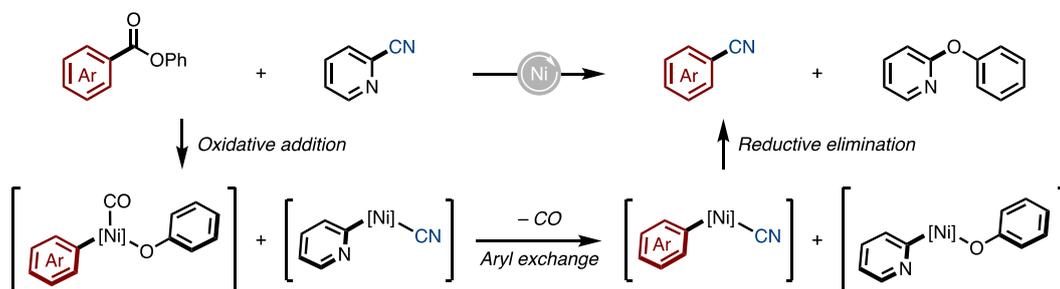
Ni-Catalyzed Aryl Nitrile Synthesis through an Aryl Exchange Reaction (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○ Hiroki Tanaka, Junichiro Yamaguchi

We have developed a Ni-catalyzed synthesis of aryl nitriles via an aryl exchange reaction between aryl esters and 2-cyanopyridine. This reaction simultaneously produces 2-phenoxy pyridine as a byproduct through a decarbonylation process of the phenyl ester moiety following the aryl exchange. Mechanistic studies suggest that the reaction proceeds through transmetalation between two distinct oxidative addition complexes.

Keywords : Cyano Group; Aryl Nitriles; Aryl Esters; Aryl Exchange Reaction; Nickel Catalyst

芳香族シアノ化合物は、天然物や医薬品に頻出する重要な化合物群である。代表的な合成法に金属シアニドを用いるハロアレーンの触媒的シアノ化反応があるが^[1]、有毒なシアン化水素や環境負荷の大きいハロゲン系廃棄物の生成が問題視されている。そのため、金属シアニドやハロアレーンを用いない新しい合成手法の開発が望まれている。

近年、触媒的異種結合交換反応(アリール交換反応)が注目を集めている^[2]。この反応は、二種類のアリール求電子剤が金属触媒に酸化的付加し、アリール交換と還元的脱離を経て進行する。我々はこの反応機構に着目し、芳香族エステルと芳香族シアノ化合物を求電子剤として利用できることを見いだした。実際に、Ni 触媒存在下、芳香族フェニルエステルと 2-シアノピリジンとを反応させ、芳香族シアノ化合物を効率的に合成することに成功した。また、対応するフェニルエステル部位は、脱カルボニル化を経て、2-フェノキシピリジンとして得られた。さらに、この反応は電子求引基や供与基、ヘテロ芳香環、医薬品誘導体など、多様なフェニルエステルに適用可能であった。機構解明実験の結果、2 種類の異なる酸化的付加錯体間のトランスメタル化が関与していることが示唆された。



- 1) Ellis, G. P.; Romney-Alexander, T. M. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 779–794.
- 2) (a) Lee, Y. H.; Morandi, B. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1016–1022. (b) De La Higuera Macias, M.; Arndtsen, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10140–10144.