

アンモニウム塩およびアミドを窒素求核剤として用いたメカノケミカル C-N クロスカップリング反応の開発

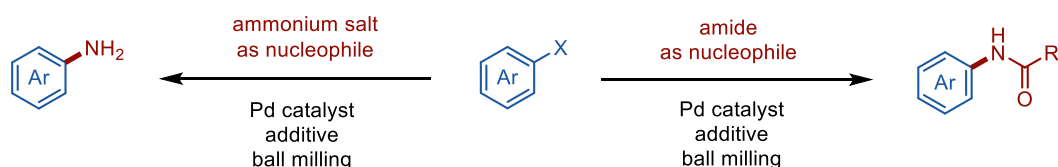
(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○高橋 真大¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

Development of mechanochemical C–N cross-coupling reactions of ammonium salts and amides (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Mahiro Takahashi,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

Buchwald-Hartwig amination is an important transformation for synthesizing arylamine derivatives commonly found in electronic materials and pharmaceutical compounds.¹ Recently, several reports have demonstrated the successful implementation of this amination under mechanochemical conditions using a ball mill, achieving dramatically improved reaction efficiency compared to solution-based reactions.^{2–7} However, nitrogen nucleophiles used in these reactions are limited to primary or secondary amines. In this study, we have newly discovered palladium-based catalytic systems applicable to other nitrogen nucleophiles, such as ammonium salts and amides, expanding the scope of nitrogen nucleophiles in mechanochemical Buchwald-Hartwig amination reactions.

Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Cross-coupling; Amination; Palladium

Buchwald-Hartwig アミノ化は、電子材料や医薬品化合物に多くみられるアリアルアミン類を効率良く与える重要な反応である¹。近年、ボールミルを用いたメカノケミカル条件による Buchwald-Hartwig アミノ化反応が複数報告されており、従来の溶液反応と比較して、溶媒量の削減や反応時間の大幅な短縮などが達成されている^{2–7}。しかし、それらの反応で用いられている窒素求核剤は、第一級または第二級アミンに限定されていた。本研究では、アンモニウム塩やアミドなどの窒素求核剤に適用可能なパラジウム触媒系を新たに見出し、メカノケミカル Buchwald-Hartwig アミノ化反応における窒素求核剤の適用範囲の拡大に成功した。



1. Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
2. Shao, Q.-L.; Jiang, Z.-J.; Su, W.-K. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2277.
3. Cao, Q.; Nicholson, W. I.; Jones, A. C.; Browne, D. L. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1722.
4. Lemesre, Q.; Wiesner, T.; Wiechert, R.; Rodrigo, E.; Triebel, S.; Geneste, H. *Green Chem.* **2022**, *24*, 5502.
5. Kubota, K.; Seo, T.; Koide, K.; Hasegawa, Y.; Ito, H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 111.
6. Kubota, K.; Takahashi, R.; Uesugi, M.; Ito, H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16577.
7. Kubota, K.; Endo, T.; Uesugi, M.; Hayashi, Y.; Ito, H. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102132.