

## 化学選択的な鉄触媒 C–N カップリング反応による非対称アリールアミン類の合成

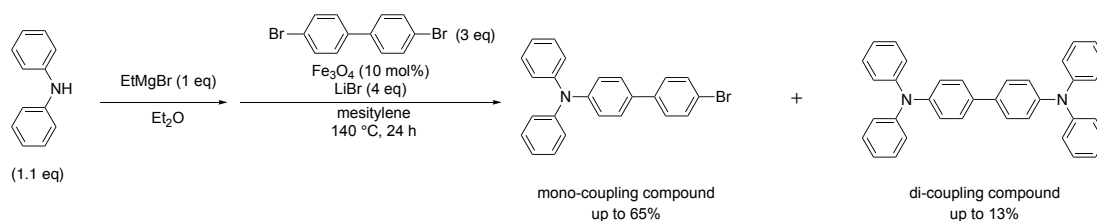
(京大化研<sup>1</sup>・京大院工<sup>2</sup>) ○呉 東冉<sup>1,2</sup>・Ramon AVENA<sup>2</sup>・松田 博<sup>2</sup>・中村 正治<sup>1,2</sup>  
 Synthesis of Non-symmetrical Arylamines by Iron-Catalyzed Chemoselective C–N Coupling Reaction (<sup>1</sup>*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Dongran WU,<sup>1,2</sup> Ramon AVENA,<sup>1</sup> Hiroshi MATSUDA,<sup>1</sup> Masaharu NAKAMURA<sup>1,2</sup>

Non-symmetrical triarylamines have emerged as high-performance OLED materials, resulting to research for their efficient synthesis. Currently, copper-catalyzed C–N coupling reaction (Ullman-Goldberg reaction) remains a conventional procedure in synthesizing non-symmetrical triarylamines or their intermediates. However, copper catalysts and aryl iodide substrates make this method costly along with a significant environmental impact. Herein, we report the use of earth-abundant and environmentally benign iron-catalysts, such as iron(II,III) oxide, to enable a chemoselective C–N coupling between dibromoarene substrates and magnesium amides, affording useful intermediates for non-symmetrical triarylamines.

**Keywords :** Iron catalyst; C–N coupling reaction; Arylamine; Chemoselective

非対称アリールアミン化合物は高性能な有機エレクトロニクス材料として注目されており、その効率的な合成法が求められている。現在、パラジウムや銅といった遷移金属を用いたトリアリールアミン合成法<sup>1)2)</sup>が広く用いられているが、これらの金属は高価、または環境負荷が大きいという欠点を持つ。一方で、我々は地殻埋蔵量が多く環境負荷の小さな鉄触媒を用いる C–N カップリング反応<sup>3)</sup>により効率的なトリアリールアミン合成法を開発しているが、ジハロゲン化アリールを基質として選択的にモノカップリング体を得ることは困難であった。種々の条件検討を行った結果、ジハロゲン化アリールの一方のハロゲン部位で化学選択的に鉄触媒 C–N カップリングを行い、非対称トリアリールアミン類を得る手法の開発に成功した。

具体的には、ジフェニルアミンと 4,4'-ジブロモビフェニルのカップリング反応をメシチレン中、触媒量の四酸化三鉄、および 4 当量の臭化リチウム存在下で行ったところ、モノカップリング体が 65%、ジカップリング体が 13% の収率で得られた。本講演では、最適な反応条件および想定反応機構について発表する。



- 1) Schlummer, B.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599–1626.
- 2) Ley, S. V.; Thomas, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449.
- 3) Hatakeyama, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20262–20265.