

カルバゾールを窒素求核剤として用いた固体 C-N クロスカップリング反応

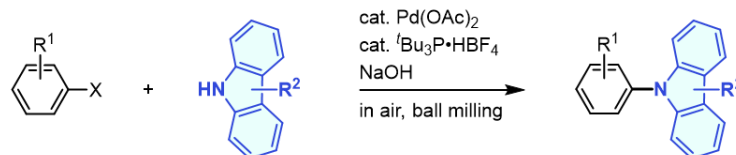
(北大院工¹・WPI-ICReDD²) ○遠藤 円¹・上杉実那美¹・林優太¹・久保田浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

Solid-State C-N Cross-Coupling Reactions with Carbazoles as Nitrogen Nucleophiles Using Mechanochemistry (¹*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Tsubura Endo,¹ Minami Uesugi,¹ Yuta Hayashi,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

N-Aryl carbazoles have been recognized as an important core structure found in a variety of functional materials. Therefore, the development of efficient synthetic methods for these compounds is highly beneficial. One of these synthetic methods is cross-coupling with aryl halides and carbazoles as a nitrogen nucleophile in the presence of a palladium catalyst¹. This reaction has been generally carried out in solution of organic solvents. Therefore, the reaction with poorly soluble aryl halides having a large π -system is generally difficult. In this study, we succeeded in the development of mechanochemical C-N cross-coupling reactions using carbazoles as nitrogen nucleophiles in the solid-state. This reaction exhibits a wide substrate scope, and the desired products can be obtained in short reaction times without use of organic solvents. Importantly, the developed solid-state coupling approach enables the cross-coupling of poorly soluble aryl halides that are barely reactive under conventional solution-based conditions.

Keywords : Mechanochemistry; Solid-State Reaction; Palladium; Carbazole; Buchwald-Hartwig Amination

N-アリールカルバゾールは、機能性材料として幅広く利用されているため、効率の良い合成法の開発は重要である。これらの合成法の一つとして、パラジウム触媒存在下、カルバゾールを窒素求核剤として用いたアリールハライドとのクロスカップリング反応が挙げられる¹。この反応は有機溶媒を用いて溶液状態で行うのが一般的である。しかし、大きな π 平面構造をもち、溶解性が低いアリールハライドとの反応は一般に困難であり、その点で合成可能な *N*-アリールカルバゾールには制限が生じる。本研究では、カルバゾールをアミン求核剤とするメカノケミカル固体カップリング反応の開発に成功した。本反応は幅広い基質に適用でき、短時間かつ無溶媒条件で目的のカルバゾール誘導体が得られる。また、この固体条件を用いることで、従来の溶液系では適用できない難溶性ハロゲン化物のカップリング反応に成功した。



1) Paula, R. C.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.

2) Kubota, K.; Endo, T.; Uesugi, M.; Hayashi, Y.; Ito, H. *Chem. Sus. Chem.* **2021**, accepted.