

パラジウム触媒を用いるアリールアミノ化反応の工業化

Pd-Catalyzed Arylamination in the Industrial Application

曾我真一、宮田卓也 (東ソー有機化学(株) 研究開発室)

Shin-ichi Soga, and Takuya Miyata

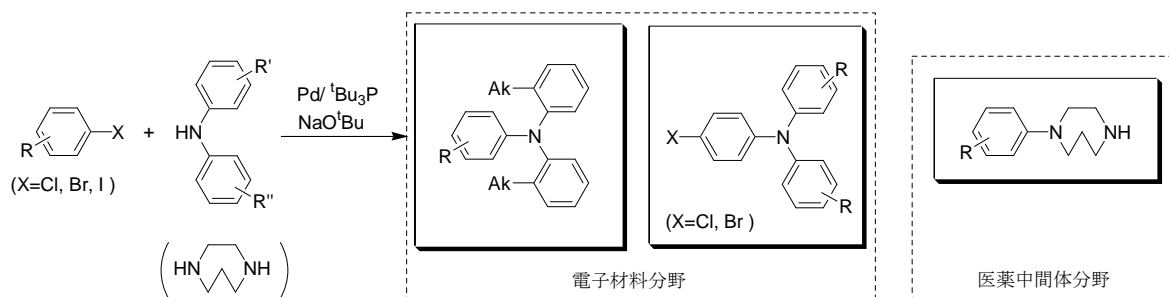
(Tosoh Organic Chemical Co.,Ltd. Research & Development Sec.)

アリールアミン類は、医薬・農薬・電子材料等、幅広く利用されている。その中でも、近年、同アミン類を利用する有機 EL デバイスが本格的に実用化されるに至り、今後同アミン類の飛躍的な需要拡大が見込まれている。

従来、同アミン類は、Ullmann反応により合成されてきた。しかし、①高温反応、②当量金属 (Cu) 使用、③副生物多量生成 (精製困難)、などの問題を抱え、工業的な手法として必ずしも洗練されたものではなかった。1995 年、Buchwald¹⁾、Hartwig²⁾らにより Pd 触媒を用いるアリールアミノ化 (C-Nカップリング) 反応が見出された。東ソー(株)は、Ullmann反応の問題を解決できる優れた反応として、本反応に注目し、Pd触媒系の開発に取り組んだ。その結果、^tBu₃PがPd触媒系の優れた配位子であることを発見した。同配位子は、高活性を示し、従来反応性が低いArClでもほぼ定量的に反応が進行する。この発見により、アリールアミノ化反応の高活性触媒系の開発に成功し、アリールアミノ化反応の工業化に道を開くこととなった。

当社では、工業的な観点から、^tBu₃Pを用いる高活性なPd触媒系の応用展開を図った。その結果、嵩高い芳香環への適用⁴⁾、異種ハロゲン含有化合物の反応制御等に特に有用であることを見出し、現在、下記のようなアリールアミン類の生産を行うに至った。

以上のように、同手法によるアリールアミノ化は、選択性が極めて高く、副生物の生成がほとんどないことから、アリールアミン類の工業的な製造技術として非常に有効である。



1) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1348.

2) J. Loure, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3609

3) M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 617.

4) Kuwano, R.; Matsumoto, Y.; Shige, T.; Tanaka, T.; Soga, S.; Hanasaki, Y. *Synlett*, **2010**, 1819-1824.

発表者紹介

氏名	曾我 真一 (そが しんいち)	宮田 卓也 (みやた たくや)
所属	東ソー有機化学株式会社	同左
現職	研究開発室リーダー	研究員
E-mail	s_soga@tosoh.co.jp	t_miyata@tosoh.co.jp