



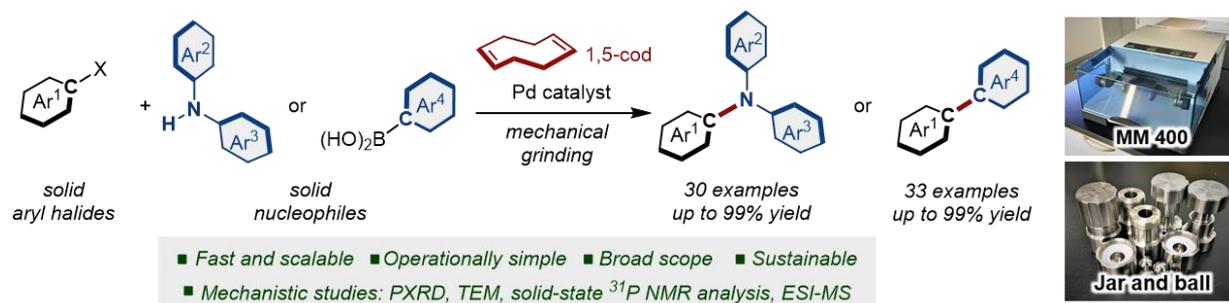
メカノケミストリーによる固体クロスカップリング反応 Solid-state cross-coupling reactions using mechanochemistry

瀬尾 珠恵¹、久保田 浩司²、伊藤 肇^{1,2}
(¹北大院工、²北大 WPI-ICReDD)

ボールミルを用いたメカノケミカル合成は、有害な有機溶媒が不要であるという利点に加えて、基質が有機溶媒に溶けない場合でも反応が実施可能である可能性をもつ新しい合成手法として期待されている。また、溶媒がないメカノケミカル条件下では、基質そのものの三態 (固体・液体・気体) が反応性に大きな影響を及ぼすため、それを利用した新しい合成戦略や反応設計の実現が期待される。本研究では、上記の点に着目した新しいメカノケミカルクロスカップリング反応の開発を行った。

クロスカップリング反応は、有機合成化学におけるもっとも有力な結合形成反応の一つである。しかし、難溶解性化合物を基質にした場合、反応の実施が困難になる場合がある。そこで本研究では、メカノケミストリーによる固体クロスカップリング反応の開発を行った。その結果、添加剤として少量の 1,5-シクロオクタジエン (1,5-cod) を用いて反応を行うと、固体の基質同士のカップリング反応が効率よく進行することを見出した。本発表ではオレフィン添加により加速する、C-N クロスカップリング反応と、C-C クロスカップリング反応を報告する^[1-4]。どちらの反応も空気下で速やかに進行し、幅広い基質適用範囲を示した。特に、多環状芳香族化合物やポルフィリンなどの難溶解性化合物を基質とする場合でも効率よくカップリング反応が進行する。さらに粉末 X 線構造解析、透過型電子顕微鏡 (TEM)、固体 ³¹P NMR、ESI-MS 測定を行い、オレフィン添加による効果について考察を行ったので、併せて報告する。

またメカノケミカルクロスカップリング反応では、固体の基質に比べ、液体の基質のほうがより高い反応性を示す。そこで反応系中での基質の相変化を利用することで、ジハロアレン類に対するモノ選択的鈴木-宮浦クロスカップリング反応の開発を行った。検討の結果、液体のジハロアレン類とアリールボロン酸のメカノケミカルクロスカップリング反応が、結晶性のモノアリール化体を高い選択性で与えることを見出した^[3]。この選択性は、液体の出発原料からより反応性の低い結晶性のモノアリール化体に変換されることで発現したと考えられる。



<参考文献>

- 1) Kubota, K.; Seo, T.; Koide, K.; Hasegawa, Y.; Ito, H. *Nature Commun.* **2019**, *10*, 111.
- 2) Seo, T.; Ishiyama, T.; Kubota, K.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8202.
- 3) Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9884.
- 4) Seo, T.; Toyoshima, N.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *accepted*.

発表者紹介

氏名 瀬尾 珠恵 (せお たまえ)
所属 北海道大学 総合化学院
学年 博士 2年
研究室 有機元素化学研究室 (伊藤 肇 研究室)
E-mail teseo@eis.hokudai.ac.jp

