



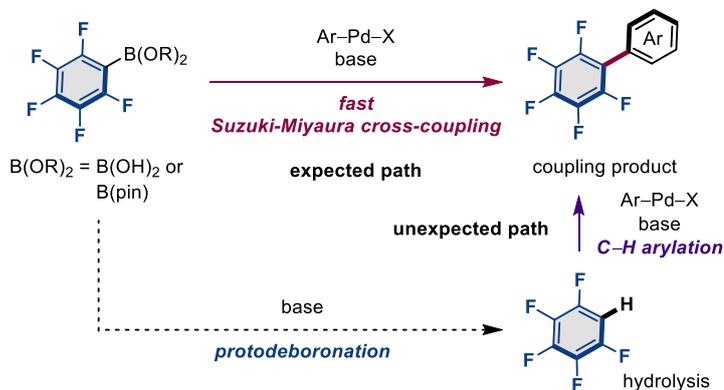
## メカノケミカルポリフルオロアリアル化反応の開発 Development of Mechanochemical Polyfluoroarylations

高橋 陸朗<sup>1</sup>、瀬尾 珠恵<sup>1</sup>、久保田 浩司<sup>2</sup>、伊藤 肇<sup>2,3</sup>  
(北大院総化<sup>1</sup>、北大院工<sup>2</sup>、北大 WPI-ICReDD<sup>3</sup>)

最近、ボールミルを用いたメカノケミカル合成が、溶媒を用いない新たな有機合成手法として注目を集めている。この方法では、有機溶媒由来の廃棄物が生じないため、環境負荷が低減されることに加え、簡便な操作方法から反応の利便性の向上することが期待される。当研究室ではボールミルという粉碎機を用いたメカノケミカルクロスカップリング反応に着目した。ボールミル条件では、従来の溶液反応系において実現不可能な固体状態特有の選択性や反応性を示す反応開発が可能になると期待できる。しかし、メカノケミカル合成の特長を明確に示した例はまだ少なく、より多くの実証的な研究が必要である。

本研究では、メカノケミカル合成の特長を示す反応を開発するために、ポリフルオロアリアル化反応に着目した<sup>1</sup>。ポリフッ素アリアルボロン酸を用いた鈴木-宮浦カップリングによるポリフルオロアリアル化反応において、フッ素基の置換様式によっては、フッ素化アリアルボロン酸の低い求核性のため、目的のカップリング体を収率よく得られない場合がある。また、副反応である脱ホウ素プロトン化との競合の結果、収率が向上しない場合があった。これまで様々な改良触媒系が開発されてきたが、その反応性は十分とは言えない。そこで本研究では、ボールミルを用いた固体反応を基軸に、新しい合成コンセプトに基づくポリフルオロアリアル化反応の開発を目指した<sup>2</sup>。

種々の検討の結果、反応容器内を高温に保ちながらボールミル反応を行うことで、目的のカップリング生成物が高収率で得られることを見出した。同様の反応をジオキサン溶媒中で実施したところ、目的のカップリング生成物は低収率に留まった。この結果から、反応促進には固体メカノケミカル条件が必須であることが示唆された。また、機構解析の結果、本反応は、クロスカップリング反応に加えて、ボロン酸の脱ホウ素プロトン化後、得られたプロトン化体のC-H活性化によるアリアル化反応が競合して進行していると考えている。



### <参考文献>

- 1) A representated examnple; Carrow, B. P. et. al. *ACS Catal.* **2018**, *4*, 2989.
- 2) Takahashi, R.; Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14803.

### 発表者紹介

氏名 高橋 陸朗 (たかはし りくろう)  
所属 北海道大学 総合化学院  
学年 博士1年  
研究室 有機元素化学研究室 (伊藤 肇 研究室)

