

メカノケミストリーによる不溶性アリールハライドの固体クロスカップリング反応

(北海道大学大学院工学研究院応用化学部門¹・北海道大学反応創成研究拠点²)

○瀬尾 珠恵¹・豊島 直喜¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

Solid-State Cross-Coupling Reactions of Insoluble Aryl Halides Using Mechanochemistry
(¹*Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)

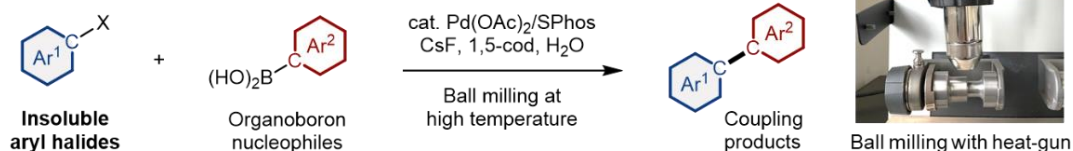
○Tamae Seo,¹ Naoki Toyoshima,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

Conventional solution-based organic synthesis generally relies on the use of liquid organic solvents to dissolve the reactants.^{1,2} Therefore, reactions of sparingly soluble or insoluble substrates are challenging and often ineffective. The development of solid-state approach that overcomes this solubility issue would provide innovative synthetic solutions. In this study, we show the use of a high temperature ball milling technique using a heat-gun enables extremely fast and highly efficient palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in solid-state.³ In addition, this solid-state approach allows for efficient cross-coupling with insoluble dyes and pigments as suitable coupling partners that barely react under the corresponding solution conditions. This study provides a practical method for accessing unexplored areas of chemical space through molecular transformations of insoluble organic compounds that cannot be carried out by any other approach.

Keywords : Mechanochemistry; Suzuki-Miyaura Cross-Coupling; Palladium; Ball Mill; Solid-State Reaction

従来の有機溶媒を用いた有機合成は、化合物の溶解性に依存しているため、有機溶媒に溶けにくい基質に対して反応を行うことは困難である。^{1,2} したがって、基質の溶解性に左右されない固体反応を開発することができれば、溶解性問題を克服する有用な手法になると考えられる。本研究では外部からヒートガンで加熱しながらボールミルを行う加熱メカノケミカル合成を、パラジウム触媒を用いた固体鈴木-宮浦クロスカップリング反応に適用することで、反応が劇的に加速することを明らかにした。³ 本手法は、従来の溶液系の合成法では実施困難な不溶性化合物の変換反応を可能にし、未踏のケミカルスペースを切り開く実用的な方法になると考えられる。

This work: Solid-state cross-coupling with insoluble aryl halides



- 1) Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.
- 2) Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724.
- 3) Seo, T.; Toyoshima, N.; Kubota, K.; Ito, H. *submitted*.