

塩基性条件下に不安定なアリールボロン酸を用いたメカノケミカルクロスカップリング

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²)○高橋 陸朗¹・瀬尾 珠恵¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}
 Efficient Mechanochemical Cross-Coupling with Highly Base-Sensitive Arylboronic Acids
 (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Rikuro Takahashi,¹ Tamae Seo,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

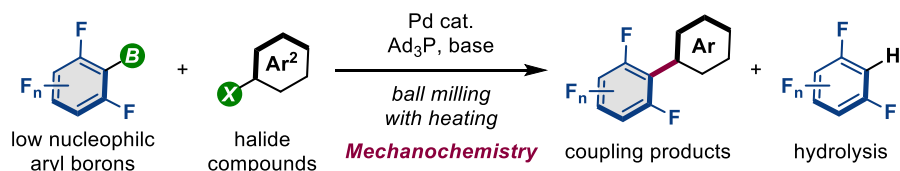
Polyfluorinated aromatic compounds have attracted interests in the various fields including organic materials, catalysts design, pharmaceuticals, and agrochemicals due to the unique properties of fluorine. Therefore, the development of efficient methods to introduce these polyfluorinated aromatic motifs is of great importance.

The Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of arylboron nucleophiles with aryl halides allow efficient construction of biaryl compounds. However, base-sensitive arylboronic acids are rapidly decomposed by base-promoted protodeboronation much faster than react with aryl halides. Many researchers have developed to introduce the polyfluorinated aromatic motifs by using additives or designing the precatalyst^{1,2}, but the general method has been still undeveloped. Herein, we describe the development of the Suzuki-Miyaura cross-coupling with highly base-sensitive arylboronic acids using mechanochemistry. We propose that the extremely high concentration conditions under solid-state conditions using ball milling accelerate the rate-limiting transmetalation step, and enable efficient coupling reactions while the decomposition of the base-sensitive aryl boronates is suppressed.

Keywords : Mechanochemistry; Base-sensitive aryl boronic acids; Suzuki-Miyaura cross-coupling; Transmetalation; Palladium

ポリフッ素化されたフェニル基を有する化合物は、その電子不足な特性やフッ素由来の効果によって、有機材料をはじめとして、触媒や医薬品、農薬など幅広い分野に応用されている。したがって、ポリフッ素化されたフェニル基を導入する実用的な方法の開発は重要な研究課題である。

鈴木—宮浦カップリングはビアリール骨格を構築する有用な反応である。しかし、塩基性条件下に不安定なアリールボロン酸は加水分解が速く進行するため効率的に反応を行うことは困難である。そのため、添加剤を加える方法や、触媒前駆体を設計するなど、様々な方法が開発されてきたが^{1,2}、より汎用性の高い反応の開発が求められている。本研究ではこの反応の律速段階であるトランスメタル化を加速させるため高濃度条件で反応を試みたところ収率が向上することを見出した。さらに、究極的な高濃度条件と言えるボールミルを用いた固体条件では高収率で目的物を得ることに成功した。



- 1) T. Korenaga, T. Kosaki, R. Fukumura, T. Ema, T. Sakai, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4915–4917.
- 2) L. Chen, H. Francis, B. P. Carrow, *ACS Catal.* **2018**, 8, 2989–2994.