

ボールミルを用いた固体宮浦-石山ホウ素化反応の開発

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○馬場 江未瑠¹・瀬尾 珠恵¹・久保田 浩司^{1,2}・石山 竜生¹・伊藤 肇^{1,2}

Solid-state Miyaura-Ishiyama borylation using mechanochemistry (¹*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Emiru Baba,¹ Tamae Seo,¹ Koji Kubota,^{1,2} Tatsuo Ishiyama,¹ Hajime Ito^{1,2}

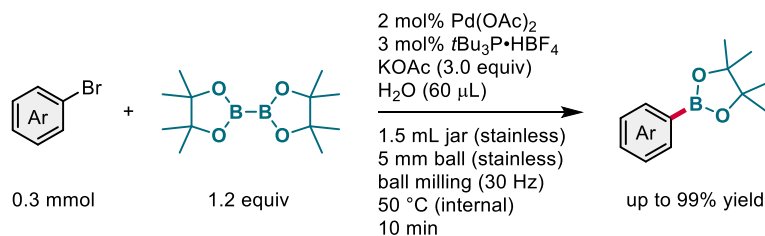
Organoboron compounds are synthetically useful reagents in organic chemistry because they can be readily converted into various functional groups. Miyaura-Ishiyama borylation reaction has been recognized as a versatile tool to synthesize arylboronates with high functional group tolerance.¹⁾ However, the requirement of potentially harmful organic solvents and relatively long reaction times still represents major drawbacks of this established protocol. In addition, this solution-based protocol is hardly applicable to poorly soluble aryl halides.

Recently, our group reported the solid-state Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions under mechanochemical conditions using ball mill.²⁾ In this work, we have developed the solid-state Miyaura-Ishiyama borylation using mechanochemistry technique. The newly developed mechanochemical borylation shows comparable substrate generality compared to conventional solution-based protocols. Notably, most of the reactions completed within 10 min to afford the desired arylboronates in high yield, which is more efficient than previous solution-based conditions.

Keywords : Mechanochemistry; Borylation; Ball milling; Solid-state reaction

有機ホウ素化合物は多様な変換反応に利用できるため、大変有用な反応剤である。宮浦・石山ホウ素化反応は、高い官能基許容性で様々なアリールホウ素化合物を合成する実用的な手法として確立されている¹⁾。しかしながら、従来の溶媒を用いる手法では、有害な溶媒を用いる必要がある上、比較的長い反応時間を必要とする場合がある。また、反応溶媒に溶けにくい基質には原理上適用が難しいという制限があった。

当研究室では以前、ボールミルを用いたメカノケミカル条件により、固体のまま進行するクロスカップリング反応の開発に成功している。本研究では、ボールミルを用いた固体宮浦-石山ホウ素化反応の開発に成功した。本反応は、従来のホウ素化と比べて遜色のない官能基許容性を有し、幅広い基質に適用可能である。また多くの基質に対して 10 分以内に反応が完結し、従来の溶液系よりも効率良く反応が進行した。



- 1) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- 2) Seo, T.; Toyoshima, N.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165.