

ボールミルを用いたアリールマンガン試薬のメカノケミカル合成

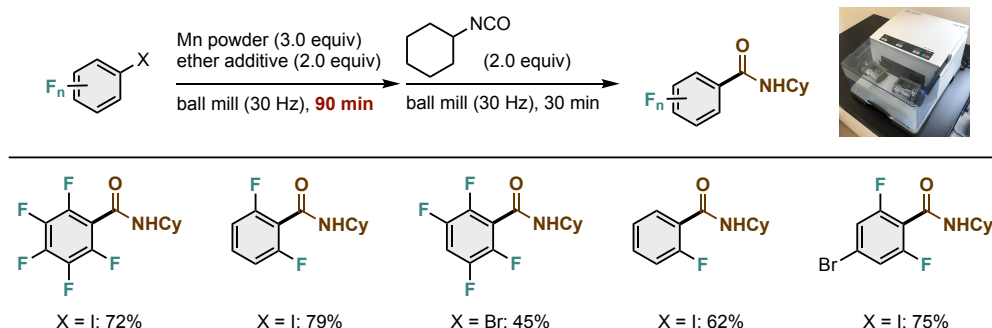
(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○高橋 里奈¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤肇^{1,2}

Mechanochemical synthesis of aryl manganese(II) reagents by ball milling (¹*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○ Rina Takahashi,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

Organomanganese reagents have been used for C–C bond-forming reactions as a soft alternative of Grignard reagents because of their high chemoselectivity. Although organomanganese reagents are generally prepared by transmetalation from the corresponding organolithium or organomagnesium reagents, it is difficult to synthesize functionalized organomanganese reagents. Direct insertion of Mn(0) into organic halides has also been studied but requires strong metal reductants for the activation of Mn metal or additives for promoting an electron transfer process. Herein, we developed a fast and efficient generation of aryl manganese reagents via direct insertion of Mn powder into aryl halides using ball milling without the activation agents. This reaction was applicable to polyfluoroaryl bromides and iodides. The selective Mn insertion was achieved in *ortho*-position to fluorine atom of aryl halides with multiple reaction sites. Additionally, mechanochemically-prepared aryl manganese reagents can react with various electrophiles in a one-pot fashion.

Keywords : Organomanganese Reagents; Carbon Nucleophiles; Polyfluoroarylation; Mechanochemistry; Ball Milling

有機マンガン試薬はその高い化学選択性のため、ソフトな Grignard 試薬として C–C 結合形成反応に用いられる¹。しかし、その主な合成法は対応する有機リチウムまたはマグネシウム試薬を用いたトランスメタル化で、この場合は官能基許容性が低下する。0 価マンガンと有機ハロゲン化物からも合成可能だが、この方法は還元力の高い金属によるマンガンの活性化、または塩化鉛などの電子移動を促進する添加剤を必要とする。本研究ではボールミルを用いたメカノケミカル条件下、活性化剤を必要とせず迅速にアリールマンガン試薬を合成する手法を開発した。本反応は反応点のオルト位にフッ素原子を有するアリールハライドに適用でき、複数の反応点を有するアリールハライドを用いた場合はフッ素原子の近傍で選択的に反応が進行した。合成したアリールマンガン試薬は種々の求電子剤とワンポットで反応させることができる。



1) Cahiez, G.; Duplais, C.; Buendia, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1434.