

メカノケミカル法による有機バリウム求核剤の調製及び有機合成への応用

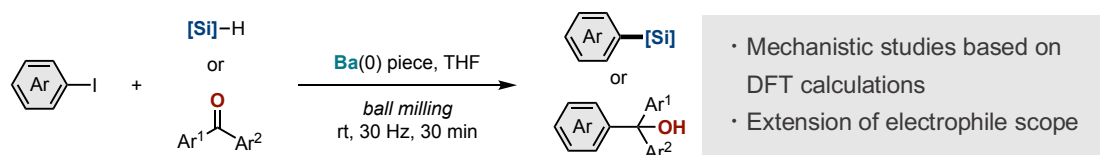
(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²・北大院理³) ○川村 聡太¹・久保田 浩司^{1,2}・Jiang Julong³・前田 理^{2,3}・伊藤 肇^{1,2}

Mechanochemical generation of organobarium nucleophiles and their application to organic synthesis (¹*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, ³*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Sota Kawamura,¹ Koji Kubota,^{1,2} Jiang Julong,³ Satoshi Maeda,^{2,3} Hajime Ito²

Recently, mechanochemical organic synthesis using a ball mill has attracted attention as an environmentally friendly method that significantly reduces the use of organic solvents.¹ In our previous work, we demonstrated that low-reactivity zero-valent metals can be readily activated under mechanochemical conditions.² Building on this, we successfully generated organobarium nucleophiles from commercially available barium metal and aryl iodides under mechanochemical conditions. These organobarium species reacted with hydrosilanes to afford the corresponding organosilicon compounds in good yields. In this study, we report mechanistic insights into the reaction of these organobarium nucleophiles with hydrosilanes, obtained through DFT calculations, as well as their addition reactions to diarylketones, thus expanding the substrate scope.³

Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Barium; Silylation; Alkaline earth metals

近年、ボールミルを用いたメカノケミカル有機合成が、溶媒使用量を大幅に削減可能な環境に優しい合成手法として注目されている¹。また、当研究室の先行研究により、メカノケミカル法によって低反応性 0 価金属の活性化が可能であることが明らかになっている²。発表者は以前、メカノケミカル条件下、市販の金属バリウムとヨウ化アリールとの反応により、有機バリウム求核剤を容易に発生させることに成功した。また、このように調製した有機バリウム求核剤はヒドロシランと反応し、対応する有機ケイ素化合物を良好な収率で与えることを見出した。本研究では、このような有機バリウム求核剤とヒドロシランとの反応における量子化学計算により機構解析を行なった他、基質適用範囲の拡大を目的としてジアリールケトンへの付加反応について検討したため、詳細を報告する³。



- Mechanistic studies based on DFT calculations
- Extension of electrophile scope

- 1) Do, J.-S.; Friščić, T. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 13–19.
- 2) Takahashi, R.; Hu, A.; Gao, P.; Gao, Y.; Pang, Y.; Seo, T.; Jiang, J.; Maeda, S.; Takaya, H.; Kubota, K.; Ito, H. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6691.
- 3) Kubota, K.; **Kawamura, S.**; Jiang, J.; Maeda, S.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 17453–17459.