

メカノケミストリーを用いた Rieke 法の開発

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○福澤 大和¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

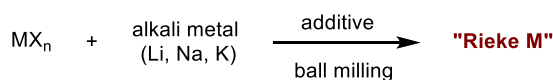
Development of Mechanochemical Rieke Method

(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Yamato Fukuzawa,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

The Rieke method is a practical protocol for producing highly reactive metal particles and has been widely used for the synthesis of a variety of organometallic compounds.¹⁻³ However, this method usually requires large amounts of toxic organic solvents, an inert gas atmosphere, and a strictly dehydrated environment, making the synthetic procedure very complicated. Our group has studied mechanochemical methods characterized by solvent-minimized conditions, short reaction time, and simple operation under air.⁴⁻⁶ In this study, we attempted to overcome the drawbacks of the conventional Rieke method by developing a new, effective mechanochemical solid-state Rieke method. Details of the reaction conditions, surface observations of the metals through XPS analysis, and the application of the prepared active Rieke metals to organic synthesis will be discussed.

Rieke 法は、金属ハロゲン化物をアルカリ金属で還元することで高反応性金属パーティクルを発生させる方法であり、様々な有機金属化合物の合成に用いられてきた¹⁻³。しかし、従来の条件では大量の有害な有機溶媒を用いる必要がある上、不活性ガス雰囲気や禁水環境が必須であり、煩雑な操作が求められる。当研究室では、ボールミルを用いたメカノケミカル反応について研究をしている。この方法は空気下で簡便に実施でき、溶媒使用量を最小限に抑制できるという特徴をもつ⁴⁻⁶。本研究では、従来の Rieke 法の欠点を克服することを目的に、ボールミルを用いたメカノケミカル合成法による新しい効率的な固体 Rieke 法の開発を検討した。本発表では、具体的な反応条件の検討結果や XPS 測定による金属表面の調査、および調製した活性金属の有機合成への応用の試みについて、詳細を報告する。



- Solvent-minimized conditions
- Simple synthetic operation
- Short reaction time

- 1) R. D. Rieke, S. J. Uhm, P. M. Hudnall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 269b.
- 2) R. D. Rieke, *Chem. Res.* **1977**, 10, 301.
- 3) L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1445.
- 4) R. Takahashi, A. Hu, P. Gao, Y. Gao, Y. Pang, T. Seo, J. Jiang, S. Maeda, H. Takaya, K. Kubota, H. Ito, *Nature Commun.* **2021**, 12, 6691.
- 5) P. Gao, J. Jiang, S. Maeda, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202207118.
- 6) R. Takahashi, P. Gao, K. Kubota, H. Ito, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 499.