

酸化電位ギャップ (ΔE_{ox}) を指標とした電解レドックス系におけるアリール類の反応性評価

(横国大院¹・農工大院²) ○岡本 一央¹・信田 尚毅¹・森住 春香²・北野 克和²・千葉 一裕²

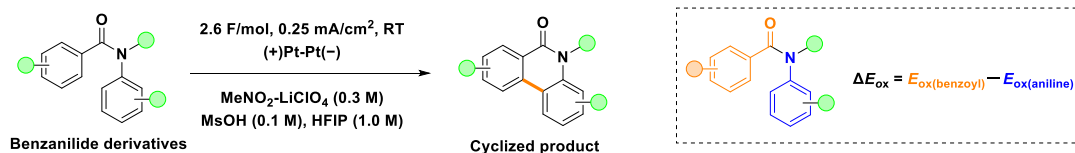
Evaluation of reactivities of aryls under electrochemical conditions by using oxidation potential gap (ΔE_{ox}) (¹Graduate School of Engineering, Yokohama National University, ²Department of Applied Biological Science, Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Kazuhiro Okamoto,¹ Naoki Shida,¹ Haruka Morizumi,² Yoshikazu Kitano², Kazuhiro Chiba²

Oxidative cross-coupling reaction enabled direct biaryl synthesis from unactivated C-H bonds. However, reaction between electronically gapped aryl substrates generally failed. We found the efficiency of intramolecular radical cation cross-coupling reaction could be evaluated by oxidation potential gap (ΔE_{ox}). Reliability of this parameter was verified by experimental and computational analysis.

Keywords : Electrochemistry; Radical cation; Cross-coupling

極性転換により開始される芳香族ラジカルカチオンクロスカップリング反応は、ハロゲンなどの官能基を必要とせずにビアリール骨格を構築でき、合成工程の簡略化に繋がるため有用性が高い。一方で、反応の成否はカップリングパートナー間の電子状態に大きく依存し、電子不足-電子豊富アリール間のラジカルカチオンクロスカップリング反応は困難を極める。我々は、この原因が極性転換によって生じるラジカルカチオン種の SOMO と求核剤の HOMO との間のエネルギー差にあり、HOMO のイオン化ポテンシャルを反映する酸化電位値の差（酸化電位ギャップ： ΔE_{ox} ）を指標としてその効率を予測できるとの仮説を立て、その妥当性の検証を行った。

ベンズアニリド誘導体の環化反応をモデル反応とし、ラジカルカチオンの求電子性を損なわない弱ドナー性電解液である MeNO₂-HFIP 混合溶媒系¹で電解酸化を行った。その結果、基質のベンゾイル部位とアニリン部位との間の ΔE_{ox} の絶対値が小さいほど環化反応の収率が高くなるという傾向が見られた。DFT 計算による反応機構解析から、ラジカルカチオン中間体が環化遷移状態を形成するための活性化エネルギー (ΔE) と ΔE_{ox} の値に相関が見られたことから、 ΔE_{ox} が分子内ラジカルカチオンクロスカップリング反応の効率を予測する指標として有効であることが示された²。



- 1) K. Okamoto, K. Chiba, *Org. Lett.* **2020**, 22, 3613-3617.
- 2) K. Okamoto, N. Shida, H. Morizumi, Y. Kitano, K. Chiba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202206064.