

スルホニルアレーンを用いるアルキルアミンの電気化学的 direct α -アリール化反応の機構研究

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○室岡 茉莉¹・青木 航平¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

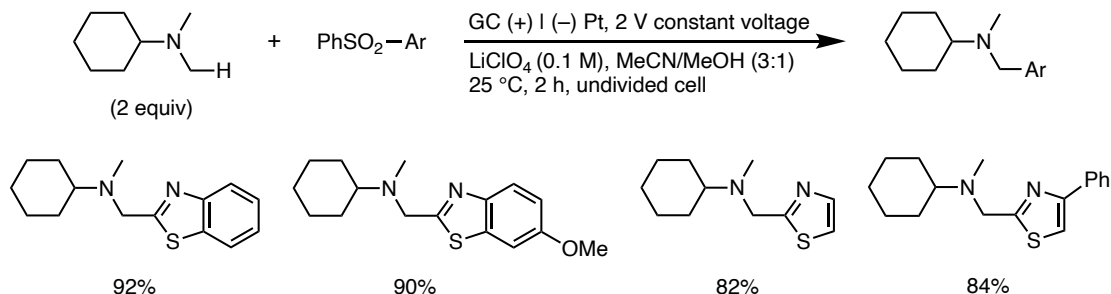
Mechanistic Study on the Electrochemical Direct α -Arylation of Alkylamines with Sulfonylarenes (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Mari Murooka,¹ Kohei Aoki,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

The electrochemical direct α -arylation of alkylamines with sulfonylarenes was found to be applicable to diverse substrates, where the reaction was shown to proceed through a homolytic aromatic substitution of a sulfonylarene by an α -aminoalkyl radical generated through single electron anodic oxidation of an alkylamine followed by deprotonation.

Keywords: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Homolytic Aromatic Substitution; Anodic Oxidation

我々は既に、少量の $t\text{-BuO}^\bullet$ 源存在下スルホニルアレーンを用いるアルキルアミンの direct α -アリール化反応が進行することを報告している¹⁾。反応は、 $t\text{-BuO}^\bullet$ がアルキルアミンの α 水素を引き抜くことで開始され、生じた α -アミノアルキルラジカルがスルホニルアレーンに対する付加とスルホニルラジカルの脱離からなる芳香族ラジカル置換 (HAS) を含むラジカル連鎖機構で進行する。今回、陽極でのアルキルアミンの 1 電子酸化とそれに続く脱プロトン化によって生じる α -アミノアルキルラジカルを利用することで、アルキルアミンの電気化学的 α -アリール化に成功し、その反応機構の解明に繋がる実験結果を得たので報告する。

陽極と陰極にそれぞれグラッシーカーボン電極と白金電極を備えた一室型電解槽中、過塩素酸リチウム (0.1 M) を支持電解質として用いる 2 V の定電圧条件下、MeCN/MeOH (3:1) 混合溶媒中で各種スルホニルアレーンとシクロヘキシル(ジメチル)アミン (2 当量) に 25 °C で 2 時間通電したところ、対応するアミンの α -アリール化体が高収率で得られた。通電時にのみ反応が進行し、分離型電解槽中の陽極側で反応が起こることなどから、 α -アミノアルキルラジカルの発生が陽極酸化によって誘起されることが判った。また、ラジカルクロック実験において、スルホニルラジカルの関与が確認されたことから、本反応は HAS 機構で進行していると考えられる。



1) Y. Ikeda, R. Ueno, Y. Akai, E. Shirakawa, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 10471.