

Br⁺/Br⁻触媒を用いるフェノールの電気酸化的脱芳香族化反応

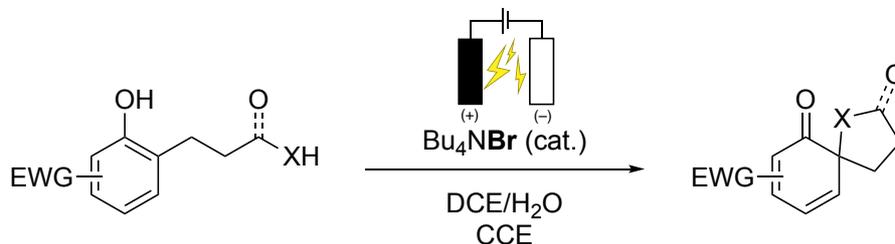
(名大院工) ○松井 開・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

Electrooxidative Dearomatization of Phenols Using Br⁺/Br⁻ Catalysis (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kai Matsui, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have developed an electrochemical approach for the oxidative dearomatization of electron-deficient phenols, using tetrabutylammonium bromide as a catalytic mediator under aqueous biphasic conditions. This method offers a safer alternative to stoichiometric chemical oxidants by eliminating their use while maintaining the efficiency of our previously reported hypobromite catalysis.¹ Compared to direct electrolysis methods,² this approach expands the substrate scope to include electron-deficient phenols, enabling oxidative dearomative spirocyclization reactions. Mechanistic studies using cyclic voltammetry suggest that bromide ions are oxidized at the anode to form bromine-based intermediates that are in equilibrium with hypobromite species, which ultimately mediate the oxidative dearomatization reaction.

Keywords: Anodic oxidation; Bromide; Electron-deficient phenols; Dearomatization; Oxidative coupling

当研究室では、既に次亜臭素酸塩触媒を用いたフェノール類の酸化的脱芳香族化反応を開発している。この手法は、従来の次亜ヨウ素酸塩触媒では適用が困難であった電子不足フェノールの酸化を可能にしたものの、依然としてオキソンなどの潜在的に爆発性を有する化学酸化剤を使用する点に課題が残されている。今回、我々はテトラブチルアンモニウム臭化物を触媒のメディエーターとして用い、電子不足フェノール類の電気酸化的脱芳香族化反応を開発した。本手法は、以前に報告した次亜臭素酸塩触媒¹の効率を維持しつつ、化学酸化剤の使用を回避するより安全な方法を提供する。また、直接電解法²と比較して、基質適用範囲を電子不足フェノール類にまで拡大することに成功した。サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた機構解析の結果、臭化物イオンの陽極酸化に由来する臭素種 (Br₂, Br₃⁻) が水存在下で生じる次亜臭素酸塩と平衡となり、次亜臭素酸塩が触媒活性種であることが示唆された。



- 1) Kato, T.; Sahara, N.; Akagawa, S.; Uyanik, M.; Ishihara, K.; *Org. Lett.* **2024**, *26*, 7255.
- 2) (a) Beigbaghlou, S. S.; Yafele, R. S.; Kalek, M. *Synthesis* **2023**, *55*, 4173. (b) Tomczyk, I.; Kalek, M.; *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303916.