

π 拡張構造を有する窒素中心ラジカル電極メディエータを用いた HAT 反応の開拓

(横国大理工¹・JST さきがけ²) ○日高 凜¹・平間 暁月¹・鄭 樹基¹・信田 尚毅^{1,2}・跡部 真人¹

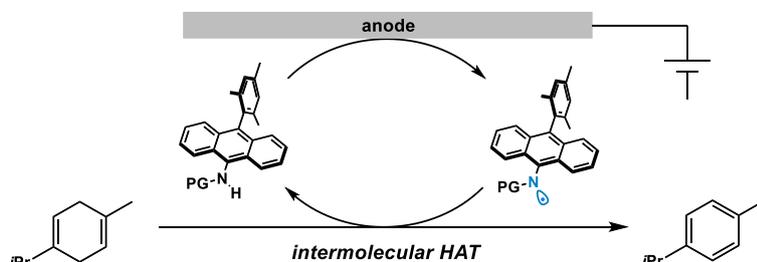
Electrochemical hydrogen atom transfer (HAT) reactions using π-extended nitrogen-centered radical mediator (¹*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,* ²*JST PRESTO*) Rin Hidaka,¹ Atsuki Hiramata,¹ Su-Gi Chong,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Atobe¹

Nitrogen-centered radicals (NCRs) can cleave C-H bonds via hydrogen atom transfer (HAT), enabling direct C-H functionalization. Electrochemical oxidation of NCRs allows oxidative functionalization of inert C-H bonds under mild conditions. However, reported electrochemical HAT reactions using NCRs require stoichiometric catalysts, likely due to NCRs instability. This study stabilizes NCRs with π-extension structures and develops a new electrochemical HAT system using them as mediators. Various derivatives of 9-amino-10-arylanthracene were synthesized and used for the oxidation of γ-terpinene, affording *p*-cymene in moderate yield. Modifying the amine and aryl groups allowed fine-tuning of mediator properties.

Keywords : Hydrogen Atom Transfer, Nitrogen-centered radicals, mediator, anthracene

窒素中心ラジカル(NCR)は、水素原子移動(HAT)反応により C-H 結合を均等開裂する性質を持ち、有用な官能基への直接変換を可能とする。また、NCR の発生を電解酸化で行えば、温和な反応条件で不活性な C-H 結合の酸化的官能基化が可能となる。しかし、既存の NCR を利用する電気化学的 HAT の報告例の多くは化学量論量以上の触媒を用いている。このことは、NCR の不安定性に起因していると考えられる。そこで、本研究ではπ拡張構造によって NCR を安定化し、これをメディエータとして用いる新たな電気化学的 HAT 反応系の開発に取り組んだ。

9-アミノ-10-アリールアントラセンを基本骨格とし、アミン上に各種保護基を導入したものを各種合成し、メディエータとして用いた。反応基質としてγ-テルピネンを使用することで、HAT 反応の生成物である *p*-シメンを中程度の収率で得ることに成功した。また電気化学測定により、アントラセン骨格の 9,10 位のアミンとアリール基を変更することでメディエータの特性が調整可能であることを見出した。発表においては触媒的 HAT 反応に加え、メディエータの特性についての詳細を報告する。



1) S. Zhang, M. Findlater, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 8731–8751.