

π 拡張構造を有するヨードアレンメディエータを用いた電気化学的 C-N カップリング反応の開発と速度論解析

(横国大院工¹) ○信田 尚毅¹・吉永 昌平¹・跡部 真人¹

Development of π-extended Iodoarene Mediator for Electrochemical C-N Coupling and its Kinetics (¹*Graduate School of Science and Engineering, Yokohama National University*) ○ Naoki Shida,¹ Shohei Yoshinaga,¹ Mahito Atobe¹

Hypervalent iodine is a useful reagent in synthetic organic chemistry, but its large-scale use raises concerns about safety and environmental impact.¹ To establish an environmentally benign reaction system, an electrochemical mediator system has been proposed in which hypervalent iodine is generated by electrochemical oxidation of the corresponding iodoarenes.² In this study, novel π-extended iodoarenes (**1**) have been designed, and developed as efficient electrochemical mediators (Figure 1). Electrochemical oxidation of various *N*-Boc-2-aminobiphenyl analogues (**2**) was successfully carried out to obtain carbazole-derivatives **3** in high yield. Mechanistic study based on the electrochemical measurement and kinetic analysis using Foot-of-the-Wave Analysis (FOWA)³ will also be discussed.⁴

Keywords : Electrosynthesis; Electrochemical Mediator; Hypervalent Iodine; C-N Coupling Reaction

超原子価ヨウ素は有機合成化学において有用な試薬であるが、その大量使用には安全性や環境負荷が付随する¹。安全で環境調和性の高い超原子価ヨウ素反応系を確立するために、対応するヨードアレンを電解酸化することで超原子価ヨウ素を発生させる電解メディエーター系が提案されている²。しかし、触媒量のヨードアレンを用いた電極反応の成功例はいまだに限定的である。

本研究では、新規π拡張ヨードアレン **1** を設計し、効率の良い電気化学メディエーターとして発展させた (Figure 1)。

種々の *N*-Boc-2-aminobiphenyl 類縁体 **2** の電解酸化により対応するカルバゾール類 **3** を高収率で得ることに成功した。本反応では、安定な **1**⁺ に形成されるσ-hole が **2** との相互作用を促進していることを明らかにした。また、Foot-of-the-Wave Analysis (FOWA)³ に基づく電気化学触媒過程の速度論的解析も行ったため併せて報告する⁴。

[1] A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 3328–3435. [2] M. Elsherbini, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13399–13407. [3] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235–11242. [4] S. Yoshinaga, M. Atobe, N. Shida, *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-sggqd.

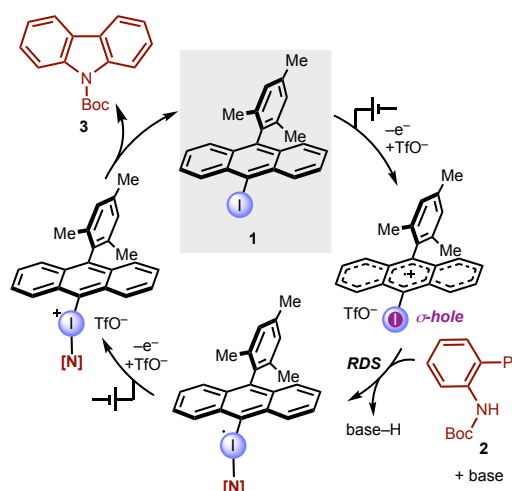


Figure 1. Plausible reaction mechanism