

π 拡張ヨードアレーンを用いた超原子価ヨウ素化合物の電解合成と触媒反応への応用

(横浜国立大学大学院¹⁾) ○吉永 昌平¹・信田 尚毅¹・跡部 真人¹

Electrosynthesis of hypervalent iodine compounds with extended π-system and their application to electrocatalysis

(¹Yokohama National University) ○Shohei Yoshinaga,¹ Naoki Shida,¹ Mahito Atobe,¹

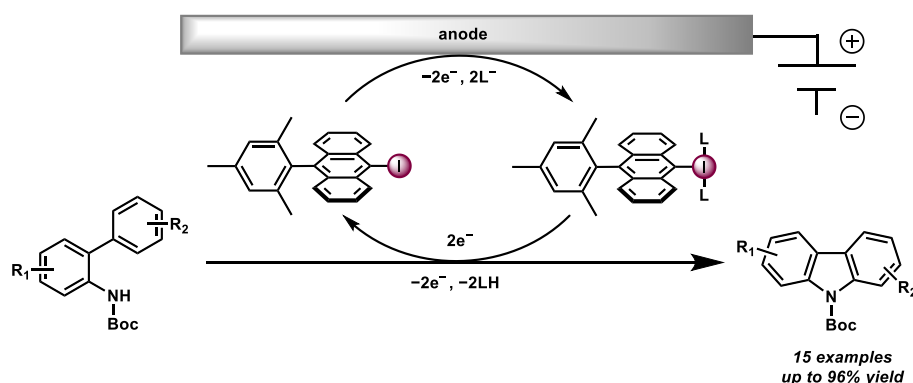
Although hypervalent iodine compounds are known to exhibit unique reactivity and thus regarded as a useful class of reagents, they have a significant environmental impact in their synthesis. In this study, we successfully synthesized novel hypervalent iodine compounds by electrochemical oxidation and applied to catalytic reactions. We demonstrate the electrochemical synthesis of hypervalent iodine compounds with π-extended structures and their application to C-N coupling reactions by controlling the donor properties of the electrolyte and selecting the structure of aromatic moieties of the iodine compounds.

Keywords : Electrosynthesis, Hypervalent iodine, extended π-system, Coordination chemistry, C-N coupling

超原子価ヨウ素は、多彩な反応性を示すことが知られている一方、これらの試薬は合成における環境負荷が大きいという課題がある。超原子価ヨウ素はヨードアレーンの電解酸化により合成することも可能であり、電極での酸化により合成した超原子価ヨウ素をその場で他の化合物と反応させ、触媒的に利用することができれば、超原子価ヨウ素独自の有用性の高い反応を廃棄物の少ない反応系で実現できる。¹⁾

そこで本研究ではヨードアレーンのπ拡張による酸化電位の低下を利用した、電解酸化による超原子価ヨウ素合成と触媒反応への応用を目指した。電解液中の電解質のドナー性と芳香環部分の構造制御によりπ拡張構造を有する超原子価ヨウ素の電解合成とC-Nカップリング反応への応用を達成した。

実際に Boc 保護されたビフェニルアミンを反応基質として電解合成された超原子価ヨウ素と反応させることで、酸化的分子内 C-N カップリングが進行し、目的のカルバゾールが最大収率 97%で得られた。さらに電気化学測定により超原子価ヨウ素を用いた電極触媒過程の速度論的な解析にも初めて成功した。



1) M. Elsherbini, T. Wirth, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 13399–13407.