

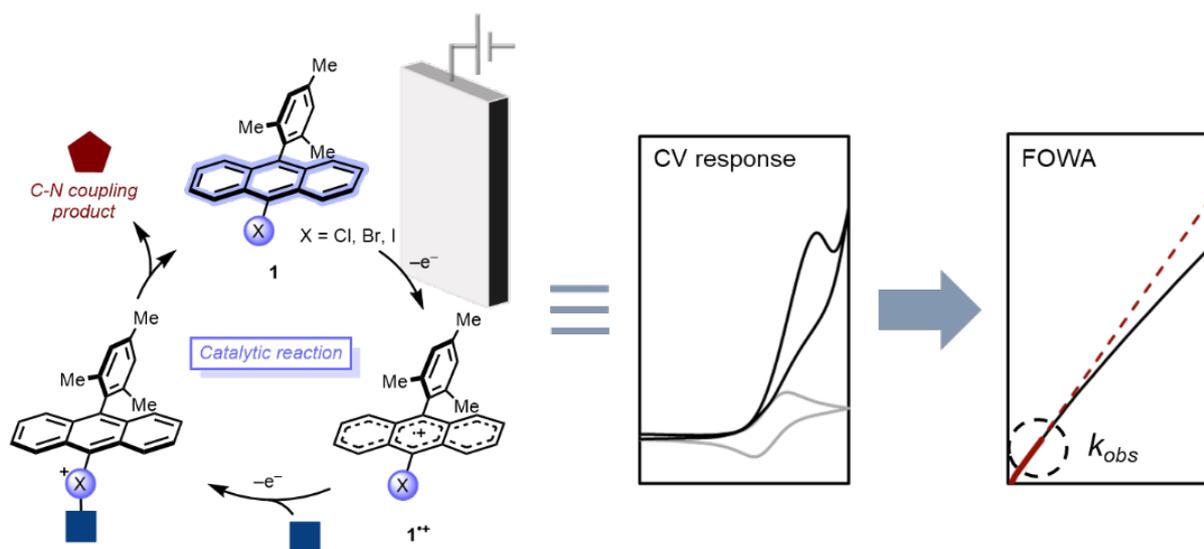
# A3-06

## $\pi$ 拡張ハロアレーンの電極メディエータとしての利用と速度論解析

信田 尚毅 (横国大院工・JST さきがけ)

有機電解反応は、電気エネルギーを駆動力とし電子を試薬とするクリーンで安全な合成技術であり、近年学术界・産業界のいずれにおいても極めて高い注目が寄せられている。電極と有機化合物の間での電子移動反応は、電極表面に印加された電位によって駆動されるが、界面における多様かつ複雑な相互作用が引き金となり、所望の電子移動反応のほかに副反応を併発してしまい、反応効率を低下させることが多い。そのような場合、電極と有機化合物の間で酸化還元反応の仲立ちをする触媒である電極メディエータが有用である。電極メディエータは有機物や金属元素により構成される低分子であり、自在に構造を設計することができるため、必要に応じた物性のチューニングが可能である<sup>1</sup>。

本研究では、 $\pi$  拡張構造を有するハロアレーンメディエータを開発し、それを用いた C-N 結合形成反応を開拓した。 $\pi$  拡張構造を導入することで、ラジカルカチオン状態を安定化し触媒の分解を防ぐとともに、ハロゲン基により分子間相互作用を誘起し、所望の反応を実現する。図には、 $\pi$  拡張構造としてアントラセン骨格を有するハロアレーン **1** を示す。9 位にハロゲン基、10 位にアリール基をそれぞれ導入することで、ラジカルカチオン状態が安定化され可逆な 1 電子酸化還元が観測された。これを用いることで、種々の *N*-Boc-2-aminobiphenyl 類縁体 **2** の電解酸化的分子内 C-N カップリングにより、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。また、Foot-of-the-Wave Analysis (FOWA)<sup>2</sup> に基づく電気化学触媒過程の速度論的解析を行い、メディエータの構造活性相関についても定量的な解析を行った<sup>3</sup>。



- 1) R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492-2521.
- 2) C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235-11242.
- 3) S. Yoshinaga, M. Atobe, N. Shida, *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-sggqd.

### PROFILE

信田尚毅 (横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授・JST さきがけ「調和物質変換」研究者)

2016年東京工業大学大学院総合理工学研究科物質電子化学専攻博士課程修了(博士(工学))。博士研究員を経て、2018年より東京工業大学物質理工学院特任助教、2020年より横浜国立大学大学院工学研究院助教、2024年2月より現職。専門分野は有機電解合成。受賞歴として、第74回日本化学会進歩賞、2022年度電気化学会進歩賞(佐野賞)など。2024年5月に電解合成の社会実装を目指すスタートアップ「ElectroFluxion」を共同創業、取締役 CTO に就任。