

骨格再構築を目指した多環芳香族炭化水素の電解酸化開裂反応の開発

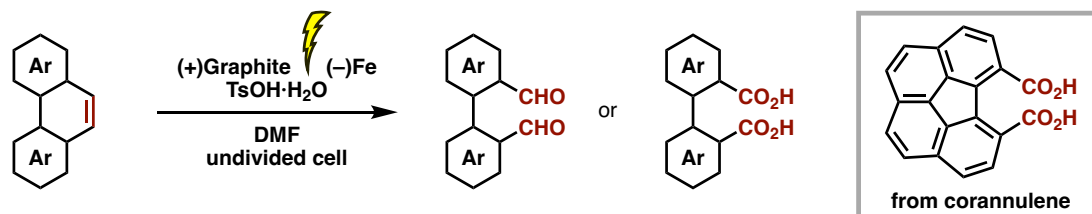
(早大院先進理工¹・名大 WPI-ITbM²) ○坂本 涼祐¹・武藤 慶²・山口 潤一郎¹
 Electrooxidative Cleavage of PAHs toward Structural Remodeling (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Ryosuke Sakamoto,¹ Kei Muto,² Junichiro Yamaguchi¹

We have developed an electrooxidative cleavage reaction of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), enabling selective cleavage of C=C double bonds in phenanthrenes with a high K-region selectivity. While the yields were modest, the method was extended to other PAHs, such as corannulene, to produce the corresponding aromatic dialdehydes or dicarboxylic acids. Furthermore, we demonstrated that the obtained aromatic dialdehydes or dicarboxylic acids can be transformed into a variety of PAHs with diverse fused ring structures, offering a new approach for structural remodeling of PAHs.

Keywords : *Electrochemical reaction; Oxidative cleavage; Aromatic hydrocarbons; Dearomatization; Structure Remodeling*

多環芳香族炭化水素(PAHs)は機能性有機材料などに応用される分子群である。PAHの合成は主にボトムアップ型の手法が用いられ、多工程を要する場合が多い。入手容易な PAHs の特定の炭素炭素二重(C=C)結合を酸化開裂させ、得られた中間体を官能基変換することで新奇 PAHs の骨格再構築型の合成法となると考えた。既存の PAHs の C=C 結合の酸化開裂は、オゾンや高原子価の金属酸化物など強力な酸化剤を用いるため、過剰酸化の抑制や位置選択性の制御が課題となっている。

一方、電解反応は電流値や電気量を調整することで、緻密な反応制御が可能な手法である。現状、PAHs の電解酸化開裂反応は無置換フェナントレン 1 例しか報告例がない^[1]。今回我々は、DMF 中グラファイト陽極/鉄陰極と TsOH・H₂O を用いて定電流条件下フェナントレンを処理したところ、K 領域選択的に酸化開裂が進行し、芳香族ジアルデヒドを得ることに成功した。本反応は、低収率ではあるがコラニユレンなど他の PAHs にも適用可能で、対応する芳香族ジアルデヒドもしくは芳香族ジカルボン酸が得られた。さらに、生成物のジアルデヒド、もしくはジカルボン酸を変換することで多様な縮環構造を有する PAHs への展開が可能であることを示した。



[1] Comninellis, C. *et al. J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 1265–1270.