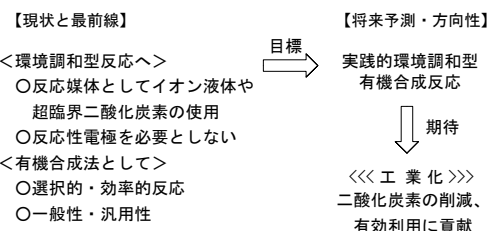
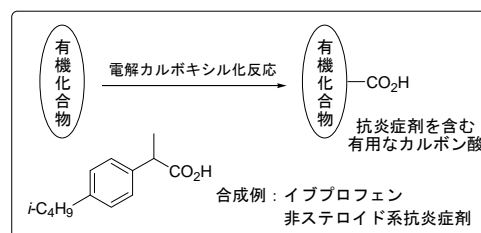


ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	2. 有機／生物電気化学
中項目	2-1. 有機電気化学
小項目	2-1-3. 有機電解合成（電解カルボキシル化反応）

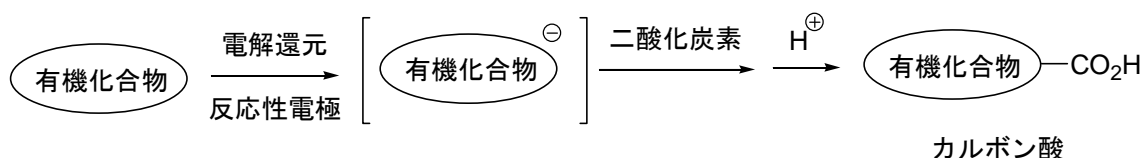
概要（200字以内）

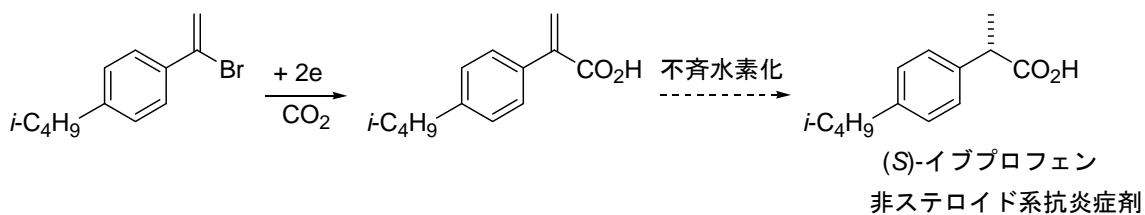
反応性電極を用いる有機化合物への二酸化炭素の電解固定化反応（電解カルボキシル化反応）により、2-アリールプロパン酸構造を有する非ステロイド系抗炎症剤を含む多数の有用なカルボン酸が高収率で合成されてきた。近年は、環境低負荷型反応媒体の使用や、反応性電極の不使用等、実践的環境調和型有機合成反応へ向けた検討がなされており、将来的には工業化という形で二酸化炭素の削減・有効利用に貢献できることを期待したい。



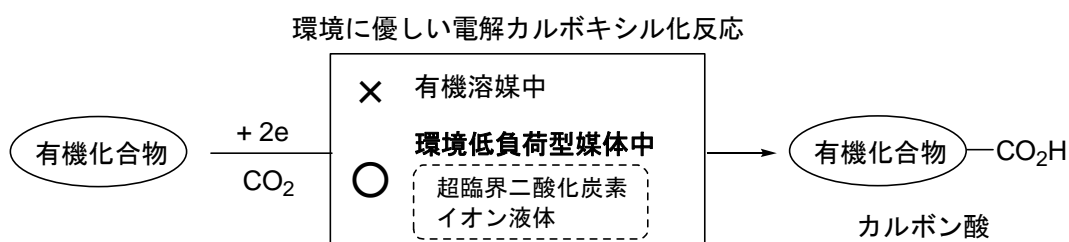
現状と最前線

有機化合物の電解還元により発生させたカルボアニオン中間体と求電子試薬である二酸化炭素とを反応させてカルボン酸を合成する電解カルボキシル化反応は古くから知られていたが、カルボン酸の生成効率や選択性はかなり低いものであった。1980年代中頃にマグネシウムやアルミニウムなどの反応性電極（犠牲陽極とも呼ばれている）を陽極に用いる電解還元手法が開発され、カルボン酸が効率よく得られることが明らかとなって以来、ハロゲン化物、トリフラート、アルキン、電子求引基を有するアルカン、芳香族および脂肪族ケトン、多環芳香族化合物などの電解カルボキシル化ならびにジカルボキシル化反応が高収率で進行することが報告されてきた。その応用例の一つとして、適当なハロゲン化ベンジルや臭化ビニルならびにアリールメチルケトンに本手法を用いると、2-アリールプロパン酸構造を有する非ステロイド系抗炎症剤類を合成することができ、青酸化合物を必要としない安全かつ簡便な合成法として数多くの抗炎症剤およびその光学活性体の前駆体が高収率で合成されてきた。





一方、有機電解合成は試薬として電子を用いる環境に優しい合成反応として知られているがさらなる環境調和型反応への試みとして、試薬である二酸化炭素を超臨界状態とし、有機溶媒の代わりに反応媒体としても用いることが検討され、超臨界二酸化炭素中での電解合成が初めて達成されている。



近年には、合成反応として重要なジアステレオ選択的カルボキシル化の開発や、新たな反応媒体としてイオン液体中での電解カルボキシル化反応等も研究されはじめています。また、マグネシウムなどの反応性電極の使用は電解カルボキシル化反応の高効率には不可欠であったが、環境調和の面からも陽極金属の消耗は抑えたいところであった。反応基質は限定されるが、反応性電極を使用しなくとも電解カルボキシル化が高収率で進行できるシステムが開発されている。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 高ジアステレオな電解カルボキシル化反応の開発
  - 安価な不斉支持電解質ならびにそれを用いる不斉電解カルボキシル化の開発
  - イオン液体中での電解カルボキシル化の合成化学反応としての確立
  - 反応性電極を用いない電解カルボキシル化反応の高効率化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 電解カルボキシル化の工業化
  - 二酸化炭素の削減、有効利用への貢献

#### キーワード

- ・ 電解還元、二酸化炭素、固定化、カルボン酸、電解カルボキシル化

(執筆者： 仙北久典)