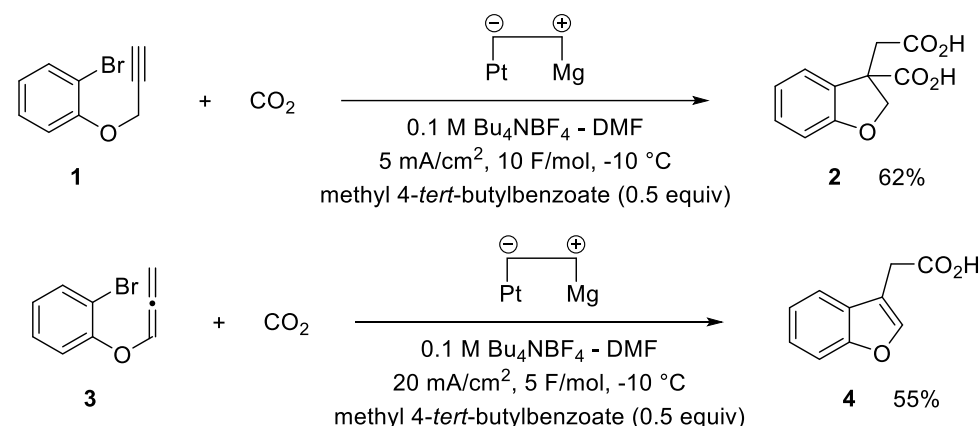


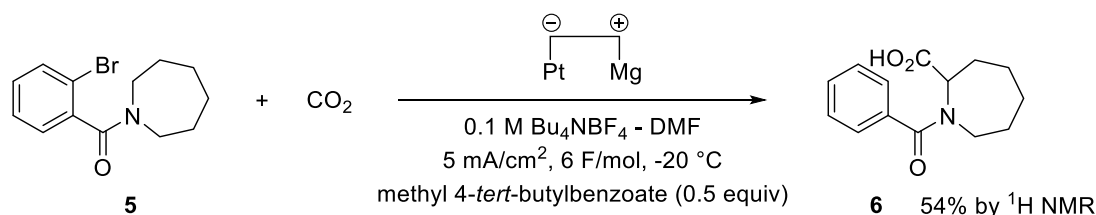
電解発生炭素ラジカルのラジカル反応を経由した二酸化炭素固定化反応 Fixation of Carbon Dioxide via Electrochemically-generated Carbon Radical Reaction

押切恭平¹、劉煥然¹、片山朝陽¹、仙北久典^{1,2}(¹ 北大院総合化学・² 北大院工)

環境調和的なラジカル発生法の一つとして、電子移動メディエーターを用いる電解還元反応がある。このような電子移動反応を利用した還元的なラジカル反応の場合、停止反応は、1 電子還元によって生じるアニオン種の反応となる場合が多いが、このアニオン種をさらなる分子変換反応に利用した例は少ない。当研究室では、電子移動メディエーターおよび二酸化炭素存在下、2-アリルオキシブロモベンゼン類を電解還元すると、ラジカル環化を経由した二酸化炭素の固定化反応により環化-カルボン酸が高選択的に得られることを見出し、報告している。¹⁾ 今回、アリールラジカルのアクセプターとして分子内にプロパルギル基、アレニル基を持つ基質 **1** および **3** に対して同様の反応を行ったところ、それぞれ相当する環化-カルボン酸 **2** および **4** を得ることができ、これらの基質を用いてもラジカル環化を経由する二酸化炭素の固定化が進行することを明らかとした。



一方、環化反応と同様にラジカル種特有の反応である分子内水素引き抜き反応（1,5-水素移動反応）を経由する二酸化炭素の固定化反応についても検討を行った。臭化アリール **5** を基質として、電子移動メディエーターならびに二酸化炭素存在下、電解還元反応を行ったところ、1,5-水素移動反応を経由して生成したと考えられるカルボン酸 **6** を中程度の収率で得ることに成功した。



その他の基質を用いた結果や反応経路などについても併せて報告する。

<参考文献>

1) H.Senboku, J. Michinishi, S. Hara, *Synlett* **2011**, 1567.

発表者紹介

氏名 押切 恭平
所属 北海道大学大学院
総合化学院 総合化学専攻
学年 修士 2 年
研究室 反応有機化学研究室

