

励起状態水素脱離により駆動する芳香族アミン誘導体の CO₂ 光固定型カルボキシル化反応

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○中田 明伸^{1,2}・阿部 叶¹・張 浩徹¹

Photocarboxylation of aromatic amine derivatives by fixing CO₂ driven via excited-state hydrogen detachment (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*)
○Akinobu Nakada,^{1,2} Kanae Abe,¹ Ho-Chol Chang¹

Exploring new types of photochemical reactions is of great interest in the field of synthetic chemistry. Although excited-state hydrogen detachment (ESHD) represents a promising prospective template for additive-free photochemical reactions, applications of ESHD in a synthetic context remains scarce. Herein, we applied this photochemical for regioselective aromatic C(sp²)-H photocarboxylation. In these reactions, the selectivity can be controlled by judicious choice of the functional groups.

Keywords : CO₂ fixation, Photocarboxylation, Excited-state hydrogen detachment, Hydrogen radical, Aromatic amine

光エネルギーにより進行する有機反応の開拓は、エネルギーや環境負荷低減の観点から重要である。例えば、環境負荷が懸念される一方で重要な C1 炭素源となり得る CO₂ を活用した光カルボキシル化反応において、芳香族 C(sp²)-H 結合の直接的な光カルボキシル化の例はなく新たな光反応の適用が不可欠である (Fig. 1)。本反応では、芳香族アミン誘導体の励起状態水素脱離(ESHD)¹により駆動する芳香族 C(sp²)-H 結合の CO₂ による光カルボキシル化 (Fig. 1e) について報告する²。

o-アミノフェノール (*o*-apH₂) に CO₂ 下、300 nm の光照射を行うと、OH 基の *o* 位隣接位にカルボキシル基が導入された 3-アミノ-2-ヒドロキシ安息香酸 (3A2H) が生成した。本光カルボキシル化反応は、金属触媒、還元剤や塩基などの添加物を一切必要としない。さらに、基質の置換基-EH (NH₂, OH; Fig. 1e)の種類に依存してカルボキシル化の位置選択性を変調でき、アミノフェノールのアミノ基、ヒドロキシ基の位置によって反応効率が大幅に変化することが明らかとなった。発表では、これら反応性に与える置換基効果について報告する。

1) A. Nakada, T. Koike, T. Matsumoto, H.-C. Chang, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 15414.

2) K. Abe, A. Nakada, T. Matsumoto, D. Uchijo, H. Mori, H.-C. Chang, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 959.

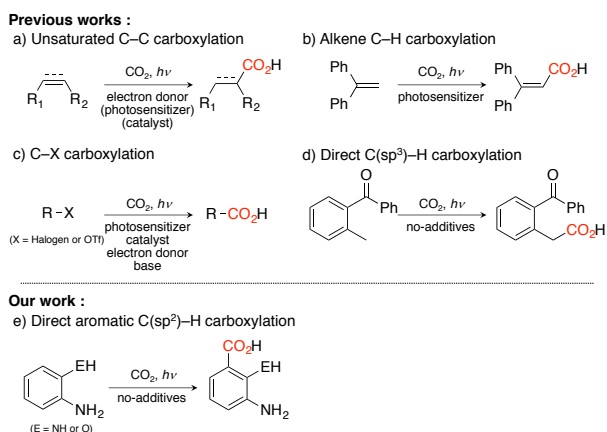


Fig. 1 (a-d) Previously reported and (e) our photocarboxylation using CO₂.