

エポキシドの光駆動カルボキシル化による β -ヒドロキシ酸の合成

(岡山大院自然) 前田千尋・○田中梨央・久米本 蓮・高石和人・依馬 正

Synthesis of β -Hydroxy Acids via the Light-Driven Carboxylation of Epoxides with CO₂

(Graduate School of Environment, Life, Natural Science and Technology, Okayama University)

Chihiro Maeda, ○Rio Tanaka, Ren Kumemoto, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Recently, the catalytic carboxylation with CO₂ has emerged as an efficient way to afford carboxylic acids. Because of the high stability of CO₂, however, high temperature and pressure conditions and the use of the stoichiometric amount of metal reductants were often required to afford carboxylic acids. On the other hand, light-driven carboxylation allows CO₂ fixations under mild reaction conditions.

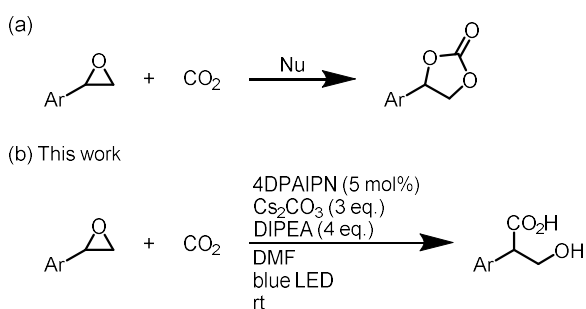
Many catalytic reactions have been reported to give cyclic carbonates and polycarbonates from epoxides and CO₂ and are generally initiated by the ring-opening of the epoxide by a nucleophile. On the other hand, we herein performed a photocatalytic synthesis of β -hydroxy acids via the light-driven ring-opening carboxylation of epoxides with CO₂.

The reaction of 2-naphthyloxirane with CO₂ in the presence of 4DPAIPN, DIPEA, and Cs₂CO₃ in DMF under LED irradiation afforded the corresponding β -hydroxy acids in 61% yield. This reaction condition was also applicable to phenyloxiranes and oxetanes with electron-withdrawing groups, and various β -hydroxy acids and γ -hydroxy acids were obtained.
Keywords : Carbon Dioxide; Epoxide; Light-Driven Carboxylation; Photocatalyst; Single Electron Transfer

近年、二酸化炭素を炭素源とした触媒的カルボキシル化反応が注目されている。しかし、二酸化炭素の安定性により、高温・高圧条件や化学量論量の金属還元剤の添加がしばしば必要であった。一方で光駆動カルボキシル化反応は、光励起により生じた活性種を利用することで、温和な条件下での二酸化炭素固定化が可能である。

エポキシドと二酸化炭素から環状カーボネートやポリカーボネートを与える触媒反応は多く報告されており、一般的に求核剤によるエポキシドの開環により開始される (Scheme 1a)。一方本研究では、光触媒サイクルによって生じた一電子移動還元によってエポキシドを開環し、二酸化炭素を反応させることで、 β -ヒドロキシ酸を得ることを考えた (Scheme 1b)。

まず 2-ナフチルオキシランを基質として用いて条件検討を行った結果、LED 照射下、DMF 中、4DPAIPN、DIPEA、Cs₂CO₃ 存在下で二酸化炭素と反応させたところ、対応する β -ヒドロキシ酸を 61% で得た。本反応は電子求引性基をもつフェニルオキシランやオキセタンにも適用でき、種々の β -ヒドロキシ酸及び γ -ヒドロキシ酸を得ることに成功した。



Scheme 1