

【目的】 二酸化炭素は安価であることに加えて、低毒性、不燃性、遍在性、大きな賦存量の観点から、その有効利用法の開拓は産学問わず関心が持たれる。芳香族および芳香族複素環カルボン酸は、生理活性天然物、医薬品、農薬に広く見られる構造モチーフであり、二酸化炭素を1炭素源とした効率的な合成法の確立は重要である。特に、芳香族化合物の炭素-水素結合を反応点とした直截的なカルボキシル化反応は興味深い。これは、出発物質が予め官能基化された化合物（有機金属、有機ケイ素、有機ハロゲン化合物等）と比較してより単純な構造で入手容易であり、ステップおよびアトムエコノミーの観点から優れるためである。本研究では、芳香族化合物の効率的なカルボキシル化反応を開発することを目的とする。

【方法】 先に我々は、複合プレンステッド塩基（LiO-*t*-Bu、CsF、18-crown-6の組み合わせ）を用いると、電子豊富な芳香族複素環化合物（ベンゾチオフェンやベンゾフラン等）を反応基質としたカルボキシル化反応が効率的に進行することを明らかにした。これらの反応点は、pKa 32以上の酸性度が低い炭素-水素結合であり、単独の塩基を用いる従来の反応系では用いられないとされていた。本研究では、この複合プレンステッド塩基の反応系を取り上げた。

【結果】 本研究では、複合プレンステッド塩基を用いて、芳香族環の炭素-水素結合およびインドール2位炭素-水素結合のカルボキシル化反応の開発に取り組んだ。アルコキシド塩基、アルカリ金属塩、配位子の組み合わせの効果を検討して、これらのカルボキシル化反応においても、LiO-*t*-Bu、CsF、18-crown-6の組み合わせが反応の進行に有効であることを示した。また、炭素-ハロゲン結合やエステル・アミド等の求電子性官能基が共存できることを示し、基質一般性が高い反応系として確立した。

複合プレンステッド塩基による芳香族炭素-水素結合およびインドール2位炭素-水素結合のカルボキシル化反応

