

水素と二酸化炭素を用いたロジウム/ルテニウム二元触媒系によるスチレン類のヒドロカルボキシル化反応の開発

(東工大理¹⁾ ○鳥海 尚之¹・Yushu Jin¹・Joaquim Caner¹・西川 真太郎¹・岩澤 伸治¹
Rh/Ru dual catalyst-promoted hydrocarboxylation of styrenes using H₂ and CO₂ (¹*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Naoyuki Toriumi,¹ Yushu Jin,¹ Joaquim Caner,¹ Shintaro Nishikawa,¹ Nobuharu Iwasawa¹

Reductive hydrocarboxylation of C–C multiple bonds is an important reaction from the viewpoint of CO₂ fixation. While we recently developed rhodium- and photoredox-catalyzed hydrocarboxylation using an amine as an organic reductant,¹⁾ it is highly desirable to employ H₂ as a reductant, which will lead to atom-economical hydrocarboxylation without any byproducts. Here, we report a visible light-induced hydrocarboxylation reaction of styrenes with a dual catalyst system composed of rhodium(I) and ruthenium(II) catalysts under a H₂/CO₂ atmosphere. This reaction is applicable to various styrenes with electron-withdrawing substituents.

Keywords : Rhodium; Hydrocarboxylation; Hydrogen; Carbon Dioxide

炭素-炭素多重結合の還元的ヒドロカルボキシル化反応は、有機合成化学的に有用であるのみならず、二酸化炭素固定の観点からも非常に価値の高い反応である。従来の反応系では化学量論量の金属還元剤が必要であったが、我々は近年、光レドックス触媒を利用することで、アミンを還元剤として用いたロジウム触媒によるヒドロカルボキシル化反応の開発に成功している¹⁾。一方で、水素分子を直接還元剤として利用することができれば、理論上副生成物を全く出さない原子効率に優れた反応が可能であり、非常に意義深い。

我々は今回、ロジウム・ルテニウム二元触媒系を用いて水素/二酸化炭素雰囲気下、光照射することによりスチレン類のヒドロカルボキシル化反応が進行することを見出した。すなわち、基質に対し、1気圧の水素/二酸化炭素混合ガス雰囲気下、触媒としてロジウム錯体、光増感剤としてルテニウム錯体を添加し、ジメチルアセトアミド溶媒中、室温下で青色光を照射することにより、スチレン類のヒドロカルボキシル化が効率よく進行した。本反応は、電子源となるアミンを添加せず、水素と二酸化炭素のみで触媒的にヒドロカルボキシル化が進行し、電子求引基を有する種々のスチレン類に適用可能である。



- 1) a) K. Murata, N. Numasawa, K. Shimomaki, J. Takaya, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3098;
b) K. Murata, N. Numasawa, K. Shimomaki, J. Takaya, N. Iwasawa, *Front. Chem.* **2019**, 7, 371.