

水素と二酸化炭素を用いたスチレン類の光ヒドロカルボキシ化反応の機構解析

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

We have developed 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, which is a highly atom-economical hydrocarboxylation without the necessity of using metallic reductants or electron donors. Here we report the mechanistic study of this hydrocarboxylation. In this study, we have investigated the reactivities of the postulated reaction intermediates, *i.e.* monovalent rhodium hydride, benzyl rhodium, and rhodium carboxylate complexes, and verified each step of the proposed catalytic cycle could proceed under appropriate conditions. In this reaction, visible-light irradiation enhances the reactivity of the benzyl rhodium intermediate towards CO₂ by energy transfer from the excited ruthenium sensitizer.

Keywords : carbon dioxide fixation; hydrocarboxylation; mechanistic study

我々は、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、可視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ている。この反応は従来必要とされていた金属還元剤やアミンの代わりに水素を直接還元剤として用いており、原子効率に優れた興味深い反応である。

本研究ではこの触媒反応の詳細な機構解明を行った。すなわち、触媒サイクルの中間体として想定される一価ロジウムヒドリド錯体、ベンジルロジウム錯体、カルボキシラートロジウム錯体の反応性を精査した。その結果、想定触媒サイクルにおける各素過程が反応条件下で進行し、想定反応機構が妥当であることを明らかにした。また、本反応において可視光照射は、励起されたルテニウム錯体からのエネルギー移動によりベンジルロジウム錯体を励起することで、二酸化炭素との反応性を高めていることが示唆された。

