

ニッケラクトンの光活性化を利用したエチレンと二酸化炭素からの触媒的メチルマロン酸塩合成

(東工大理¹) ○櫻澤 裕二¹・岩井 朝希¹・高橋 講平¹・岩澤 伸治¹

Catalytic Synthesis of Methylmalonate Salt from Ethylene and Carbon Dioxide Utilizing Photo-Activation of Nickelalactone (¹*Tokyo Institute of Technology*) ○Yuji Sakurazawa,¹ Asaki Iwai,¹ Kohei Takahashi,¹ Nobuharu Iwasawa¹

Catalytic synthesis of acrylic acid from ethylene and carbon dioxide has been paid significant attention. On the other hand, synthesis of methylmalonic acid from ethylene and two molecules of carbon dioxide has been reported only as a stoichiometric reaction of Fe and Ni complexes.

In this work, we achieved the first catalytic synthesis of methylmalonate salt from ethylene and CO₂ by using a Ni complex bearing *N*-phosphinomethyl-*N*-heterocyclic carbene (NHC-P) or 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane as a ligand and a photosensitizer as catalysts in the presence of ⁱPr₂NEt and Cs₂CO₃ in DMA under photo-irradiation conditions. NMR experiments were conducted on isolated nickelalactones to reveal that photo-irradiation facilitates both of isomerization from 5-membered nickelalactone to 4-membered one and formation of methylmalonate complex from 4-membered nickelalactone through insertion of another molecule of carbon dioxide.

Keywords : Nickel; Photocatalysis; Carbon Dioxide; Carboxylation; Malonic Acid

近年、エチレンと二酸化炭素との反応による触媒的なアクリル酸合成が注目を集めている。一方でエチレンと2分子の二酸化炭素との反応によるメチルマロン酸合成は錯体の化学量論反応の報告のみであった。

今回我々は、*N*-ホスフィノメチル-*N*-ヘテロサイクリックカルベン (NHC-P) 又は 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane を配位子として有する Ni 錯体及び光増感剤を触媒とし、ⁱPr₂NEt と炭酸セシウムの存在下、DMA 溶媒中、1 気圧のエチレン/二酸化炭素雰囲気下、室温または加熱条件下で光照射を行うことで、メチルマロン酸塩が触媒的に得られることを見出した。また単離したニッケラクトンの反応を NMR で追跡したところ、光照射によって5員環ニッケラクトンが4員環ニッケラクトンへと異性化する段階と、4員環ニッケラクトンにもう一分子の二酸化炭素が挿入する段階の両方が促進されマロナート錯体が生じることが明らかとなった。これはエチレンと二酸化炭素からメチルマロン酸塩を触媒的に合成した初めての例であり、またニッケラクトンの光活性化を利用した触媒反応の例としても重要である。

