

ニッケル 5 核錯体を用いた二酸化炭素雰囲気下における電気化学的ヒドロカルボキシル化反応の開発

(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○山口 希海¹・帯刀 隼人¹・赤井 拓哉¹・嵯峨 裕¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹

Development of Electrochemical Hydrocarboxylation under CO₂ Atmosphere Promoted by a Pentanuclear Nickel Complex (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²JST PRESTO) ○Nozomi Yamaguchi,¹ Hayato Tatewaki,¹ Takuya Akai,¹ Yutaka Saga,¹ Mio Kondo,^{1,2} Shigeyuki Masaoka¹

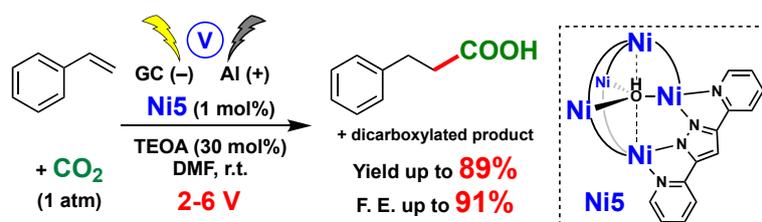
CO₂ gas is an attractive C1 building block which can be introduced into organic molecules. Previously, we demonstrated that the pentanuclear scaffold composed of five metal ions and six 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) ligands can function as effective catalysts for small molecule conversion reactions involving multielectron transfer. Inspired by the flexible multielectron transfer ability of the scaffold, we expected that the same molecular architecture bearing Ni centers (**Ni5**) might be applied to the electrochemical CO₂ insertion reactions.

Here we demonstrated that the electrochemical hydrocarboxylation of styrene smoothly proceeded in a high yield using **Ni5** as a catalyst. This is the first example to accomplish the electrochemical hydrocarboxylation of alkenes in high yield (up to 89%) with high faradaic efficiency (up to 91%) at low potential (2-3 V).

Keywords : Pentanuclear Metal Complex; Electrocatalyst; Hydrocarboxylation reaction

地球温暖化の原因とされる CO₂ ガスを、有用な C1 炭素源として有機分子骨格へ導入する反応は、エネルギー問題解決及び有機合成化学の両方の観点からも非常に魅力的な分子変換法である。当研究室では最近、金属イオンと 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)配位子からなる金属 5 核錯体骨格が多電子移動を伴う小分子変換反応の有用な触媒として機能することを見出している¹⁾。我々は、本錯体骨格の有する柔軟な多電子移動能を活用し、かつ還元能の強い Ni イオンを本錯体骨格の中心金属として用いることで、有機化合物への電気化学的 CO₂ 挿入反応が実現できるのではないかと考えた。

種々検討の結果、1 mol%の Ni5 核錯体(**Ni5**)存在下、スチレンの電気化学的ヒドロカルボキシル化反応が最高収率 89%で進行することが判明した。本反応は、2-3 V という非常に低い印加電圧においても円滑に進行し、加えて反応条件を制御することで最大 91%のファラデー効率を達成した。本触媒反応系は、アルケン類のヒドロカルボキシル化反応において、低い印加電圧・高収率・高ファラデー効率を実現した世界初の例である。



1) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53(10), 2140–2151.