

ロジウム(III)ヒドリドジヨージド錯体を触媒とした添加剤不要なギ酸によるアルケンのヒドロキシカルボニル化反応

(産総研¹・筑波大²・ADMAT³・日本触媒⁴) ○岡田 雅希^{1,2,3,4}・竹内 勝彦¹・松本 和弘¹・奥 智治⁴・崔 準哲^{1,2}

Hydroxycarbonylation of alkenes using formic acid catalyzed by Rhodium (III) hydride diiodide complex without using any additives (¹AIST ²University of Tsukuba, ³ADMAT, ⁴Nippon Shokubai) ○Masaki Okada,^{1,2,3,4} Katsuhiko Takeuchi,¹ Kazuhiro Matsumoto,¹ Tomoharu Oku,⁴ Jun-Chul Choi^{1,2}

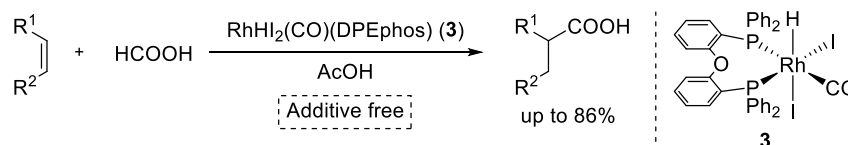
The hydroxycarbonylation of alkenes with formic acid is one of the ideal methods for the synthesis of carboxylic acids with 100% atomic efficiency. Although reaction systems using Rh(I) complex catalysts have been reported, the use of methyl iodide and excess amounts of phosphine ligands as additives has been a problem. In this study, we report the development of an environmentally friendly reaction system using new Rh(III) hydride diiodide complexes, $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) and $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{DPEphos})$ (**3**), which achieve high selectivity and high yields without the need for any additives.

Keywords : Hydroxycarbonylation; Carboxylic Acids; Formic Acid; Rhodium; Bidentate Phosphine Ligands

ギ酸を使用したアルケンのヒドロキシカルボニル化は原子効率が 100%の理想的なカルボン酸合成法の一つである。これまで Rh(I)錯体を触媒とした反応が報告されていたが、添加剤として CH_3I や過剰量の PPh_3 が必要な点が課題であった^{1,2)}。本研究では、新たに合成した Rh(III)ヒドリドジヨージド錯体を用いることで、添加剤不要かつ高収率・高選択的な環境調和性に優れた反応系を開発したことを報告する³⁾。

まず、既報の反応を参考に Rh(I)錯体および添加剤の検討を行ったところ、Rh(I)ヨード錯体 $\text{RhI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**1**)に添加剤として Me_4NI と $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を加えた反応系が有効であることを見出した。そして、錯体 **1** に Me_4NI および $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を作用させることで、Rh(III)ヒドリドジヨージド錯体 $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**)が反応中間体として生成することを見出した。さらに、別途合成した **2** を触媒とすることで、添加剤を用いないギ酸によるアルケンのヒドロキシカルボニル化を実現した。最後に配位子の探索を行った結果、二座ホスフィン配位子の DPEphos を有する $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{DPEphos})$ (**3**)が本反応に最も高い活性を示すことを明らかにした。

謝辞：本成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) の委託業務(JPNP16010)で得られた成果です。



1) J.-P. Simonato, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, 197, 61.

2) T. Oku, M. Okada, M. Puripat, M. Hatanaka, K. Morokuma, J.-C. Choi, *J. CO₂ Util.* **2018**, 25, 1.

3) M. Okada, K. Takeuchi, K. Matsumoto, T. Oku, J.-C. Choi, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 8727.