

ロジウム触媒によるカルベン挿入反応における  
カルボキシラト配位子の立体効果

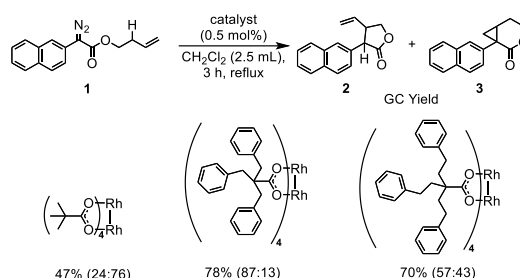
Steric Effect of Carboxylate Ligands of the Rhodium-Catalyzed Carbene Insertion Reactions

京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 藤原 哲晶

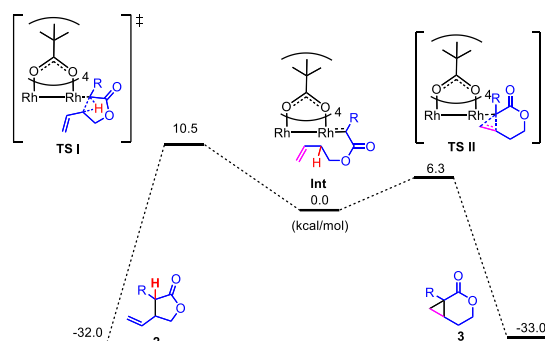
研究成果概要

二つのロジウムイオンを四つのカルボキシラト配位子で架橋した錯体は、ロジウム-ロジウム結合に対しエカトリアル位にカルボキシラト配位子が位置し、アキシアル位が触媒反応点となる。配位子の構造によって反応点周りの立体が制御できれば、位置または立体選択的なカルベン挿入反応が実現できる。我々は、かさ高いカルボキシラト配位子を用いて二核ロジウム錯体を合成し、かさ高さがカルベン挿入反応における反応性や選択性に与える影響を調査した。モデル反応として、基質 **1** を用いた分子内カルベン挿入反応を  $\text{Rh}_2(\text{OPiv})_4$  を触媒として行ったところ、**2** と **3** の混合物が合計収率47%で得られ、24 : 76 の化学選択性で **3** が優先した (スキーム 1)。一方、かさ高いトリベンジル酢酸イオンをもつ触媒を用いると合計収率 78% で、**3** が主生成物として得られた。メチレン鎖を1つ伸ばしたカルボキシラト

配位子をもつ錯体では選択性は低下した。昨年度までに  $\text{Rh}_2(\text{OPiv})_4$  触媒による反応において DFT 計算による機構解析を進めたところ、実験により得られる化学選択性のある程度再現できる一方、活性化障壁のエネルギー差にやや乖離があった。そこで、さらに精度の高い計算により経路解析を進めたところ、シクロプロパン化の活性化障壁 (**TS II**, 6.3 kcal/mol) がアリアル位の C-H 結合に挿入する反応のそれ (**TS I**, 10.5 kcal/mol) よりも低い傾向は以前の計算と変わらなかったが、両者のエネルギー差は小さくなり、実験結果を説明する良いモデルであることが分かった (スキーム 2)。



スキーム 1. ロジウム触媒による分子内カルベン挿入反応におけるカルボキシラト配位子の顕著な効果



スキーム 2. カルベン挿入反応の反応座標 (ωB97XD/SDD for Rh, others for 6-311G(d,p), CPCM (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) at 313 K)