

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

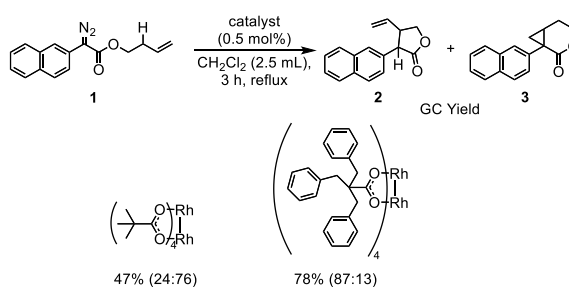
Steric Effect of Carboxylate Ligands of the Rhodium-Catalyzed Carbene Insertion Reactions

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

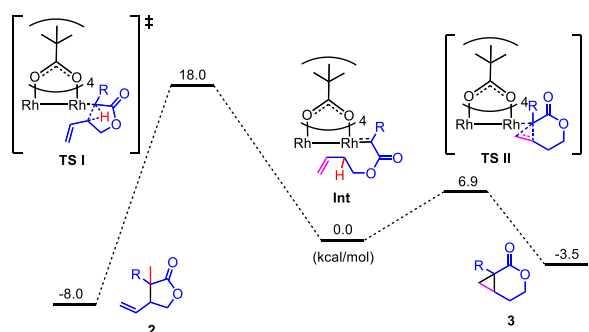
研究成果概要

二つのロジウムイオンを四つのカルボキシレート配位子で架橋した構造の錯体ではロジウムーロジウム結合に対しエカトリアル位にカルボキシレート配位子が結合し、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限できれば、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レート配位子を用いて二核ロジウム錯体を合成し、カルベン挿入反応において配位子のかさ高さが反応性や選択性に与える影響を調査した。基質 **1** を用いた分子内カルベン挿入反応では、アリル位の炭素ー水素 (C-H) 結合に対し反応が進行した化合物 **2** と末端の炭素ー炭素二重結合にシクロプロパン化反応が進行した化合物 **3** が得られる (スキーム 1)。Rh₂(OPiv)₄ を触媒とした反応では、**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。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。



スキーム 1. 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レート配位子の立体効果



スキーム 2. カルベン挿入反応の反応座標 (B3LYP-GD3BJ/SDD for Rh, others for 6-31G(d))

DFT 計算による反応解析を進めたところ、Rh₂(OPiv)₄ 触媒による反応はシクロプロパン化の活性化障壁 (8.9 kcal/mol) がアリル位の C-H 結合に挿入する反応のそれ (18.0 kcal/mol) よりも低いことが分かり、これは触媒反応の結果と矛盾しない (スキーム 2)。今後、かさ高いロジウム触媒での計算も進め、計算化学的手法によるカルボキシレート配位子の効果に関する機構の完全解明を進める。