

かさ高いカルボキシラート配位子を有する二核ロジウム錯体の合成

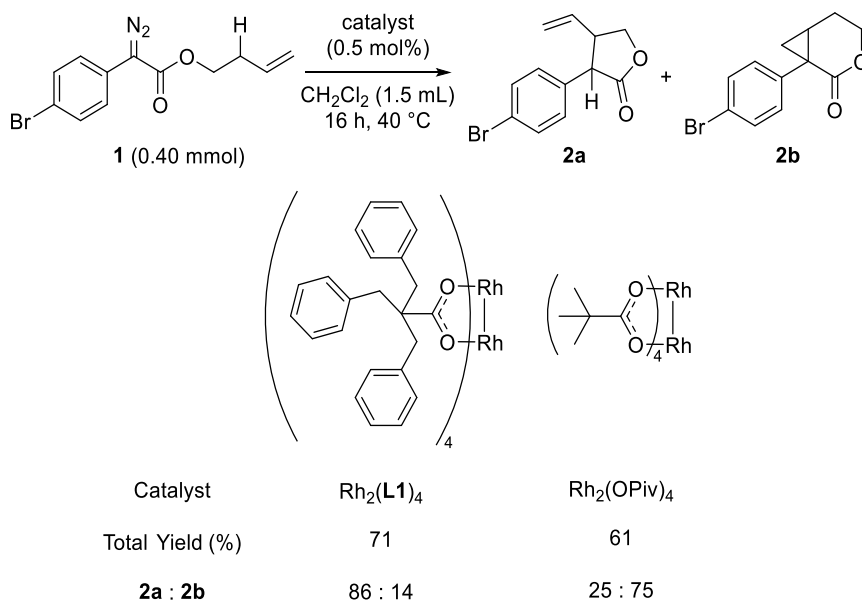
とカルベン挿入反応への応用

(京大院工) ○山下広太郎・丹治優・藤原 哲晶

Synthesis of dirhodium complexes with bulky carboxylate ligands and their use in carbene insertion reactions (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kotaro Yamashita, Yutaka Tanji, Tetsuaki Fujihara

We recently focus on the synthesis of bulky carboxylic acids and their use in transition metal catalyzed reactions.¹ In the present study, we succeeded in the synthesis of a novel dirhodium complex with bulky carboxylates as the ligands. When the complex was used as a catalyst in intramolecular carbene insertion reaction of compound **1** as a substrate, the reaction proceeded smoothly, and **2a** was preferentially obtained. In contrast, a conventional rhodium pivalate afforded **2b** as the major product. Keyword: Dirhodium complexes, Carbene insertion reaction, carboxylic acid, Intramolecular reaction

我々は最近、周辺部がかさ高いカルボン酸の合成とそれらをカルボキシラート配位子として用いた遷移金属錯体による触媒反応開発を進めている¹⁾。本研究では、トリベンジル酢酸 (**L1-H**)を新規に合成し、これを用いて二核ロジウム錯体を合成した。この錯体を触媒として用いて **1** の分子内カルベン挿入反応を検討したところ、**2a** が優先的に得られた。一方、ピバル酸ロジウムを触媒として用いると **2b** が優先して得られる結果となり、カルボキシラート配位子の立体により選択性が逆転することが明らかとなった。



1) Tanji, Y.; Mitsutake, N.; Fujihara, T.; Tsuji, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10314.