

混合配位子 Rh(II)錯体の固定化と分子内不斉 C-H 挿入反応への応用

(北科大薬) ○坪和 幸司・佐藤 飛美

Immobilization of Mixed-Ligand Chiral Rhodium(II) Complex for Asymmetric Intramolecular C-H Insertion Reactions (*Hokkaido University of Science*) ○Koji Tsubowa, Hitomi Sato

The potential benefits of polymer-supported catalysts include facilitation of catalyst separation from products and simplification of catalyst recycling. A highly effective immobilization of $\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4$ (**1**) has been achieved by copolymerization of dirhodium(II) complex-containing monomer **2** with styrene (**3**) and flexible cross-linker **4**. The soluble polymer-supported complex **5** was examined for its catalytic performance in enantioselective C-H insertion of aryldiazoacetate **6**. The reaction with the use of 1 mol % of the catalyst **5** proceeded at -78°C to afford *cis*-dihydrobenzofuran **7** as a sole product in similar high yield and asymmetric induction as those found with $\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4$ (**1**). This result indicates that the present method of immobilization using mixed-ligand chiral Rh(II) complex **2** produced very little effect on the chiral environment around the immobilized catalyst.

Keywords: Rhodium(II) Complexes, Polymer-Supported Catalysts, Asymmetric Catalyst

遷移金属錯体の高分子担体への固定化は、触媒の簡便な回収・再利用を可能とする。 $\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4$ (**1**)の4つの架橋配位子のうち、一つだけを修飾した単量体 Rh(II)錯体 **2** を合成し、スチレン(**3**)および架橋剤 **4** との共重合に付したところ、架橋構造を有するにも関わらず、各種有機溶媒に可溶な高分子錯体 **5** が得られた。本錯体をアリールジアゾアセタート **6** の分子内 C-H 挿入反応に適用したところ、固定化触媒としては異例の -78°C 下で反応が進行し、完璧なシス選択性および $\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4$ (**1**)と同等の不斉収率で2,3-ジヒドロベンゾフラン **7** が得られた。この結果は、混合配位子 Rh(II)錯体 **2** を用いる固定化が不斉反応場にはほとんど影響を与えないことを示している。

