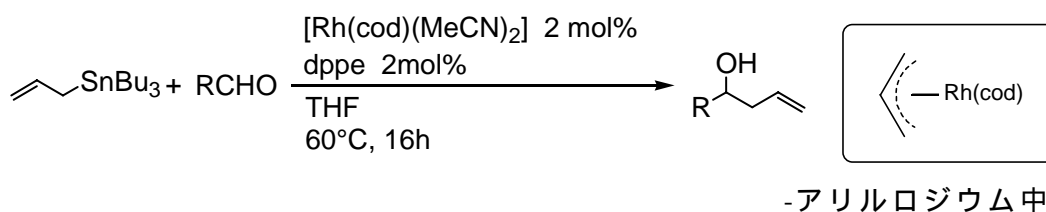


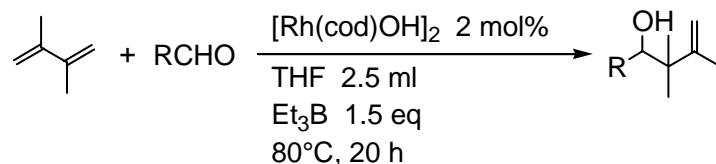
ロジウム錯体触媒によるアルデヒドのアリル化に関する研究

園田悠介・大井秀一・井上祥雄（東北大院工）

ロジウム(I)錯体は様々な有機金属試薬との反応により容易に1価のアリールあるいはアルケニルロジウム錯体を生成する。この中間体が炭素-ヘテロ元素結合などに付加することが見出され、これを利用した炭素-炭素結合形成反応が数多く報告されている。本研究では、ロジウム錯体触媒による、アリルスズとアルデヒドの反応において、ロジウム錯体とアリルスズから1価の η -アリルロジウム中間体が生成することを確認し、それがアルデヒドと反応することによってホモアリルアルコールが生成することを明らかにした。



また、 η -アリルロジウム中間体の発生方法として、より簡便な1価のロジウム錯体と1,3-ジエン、還元剤を用いる新しい手法を開発した。すなわち、ロジウム錯体触媒の存在下、還元剤としてトリエチルボランを用いることにより、1,3-ジエンとアルデヒドからホモアリルアルコールが高収率で得られた。



触媒に $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{OH})_2]$ (2 mol%)、1.0 M THF 溶液の Et_3B (1.5 ml)を用いて、2,3-ジメチル 1,3-ブタジエン **1** (5 mmol)とアルデヒド **2** (1 mmol)を、窒素雰囲気下、THF (1 ml)溶媒中、80 で20時間攪拌し反応を行った。

アルデヒドとしてベンズアルデヒドを用いて反応を行ったところ、アルデヒドと2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンの付加体が位置選択的に良好な収率で得られた(entry 1)。そこで、電子求引性、または電子供与性の置換基を持つ種々の芳香族アルデヒドで検討を行ったところ、良好な収率で反応が進行し、目的成生物が位置選択的に得られた(entries 2-6)。しかし、脂肪族アルデヒドで検討を行ったところ目的成生物の収率は低下した(entries 7,8)。

entry	R in RCHO	yield (%)
1	C_6H_5	79
2	$o\text{-MeC}_6\text{H}_4$	80
3	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4$	85
4	$p\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$	81
5	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	86
6	$p\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{H}_4$	83
7	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	17
8	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	30