

主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	近藤 雅貴
主 論 文 題 目： キノリノラトロジウム錯体およびその集積体を用いた 新規触媒反応の開発に関する研究				
(内容の要旨)				
<p>本研究は、キノリノラト配位子とロジウム錯体が持つ特徴を使った新規反応の開発、及び水素結合を利用した遷移金属触媒の自己集積化法の開発とその現象を利用した触媒反応への展開を目的とするものである。</p> <p>均一系遷移金属触媒は、現在の汎用化学品の合成において、非常に重要な役割を果たしており、その反応性、選択性の制御のために様々な配位子が用いられている。数多くの配位子が報告されている中で、筆者はキノリノラト配位子に注目した。キノリノラト配位子は、ピリジン窒素とフェノキシド酸素を持つ1価のアニオン性2座配位子であり、電子供与能が高い配位子の一つであると考えられる。各種金属と錯体を形成することが知られており、医薬品や有機EL材料など様々に利用されている。キノリノラト配位子を持つ遷移金属錯体を触媒として用いた反応も報告されているが、後周期遷移金属錯体の持つ特徴を生かした触媒反応への利用はごく限られている。</p> <p>筆者は、キノリノラト配位子の特徴である高い電子供与能に着目し、電子密度が高いロジウム錯体が末端アセチレンと反応するとロジウム-ビニリデン錯体を与えることを考慮して研究を行った。その結果、キノリノラトロジウム錯体を触媒として用いることにより、末端アセチレンの逆マルコフニコフ則選択的なヒドロアルコキシ化反応によるエノールエーテル類の新規合成法の開発を達成した。本反応は基質の適用範囲が広く、また生成物の立体選択性が高いなどの特長を持ち、有用性の高いエノールエーテル類の合成法であることを明らかとした。さらに本反応はヘテロ環の合成にも利用できることを考え、分子内環化反応への展開を行った。</p> <p>また筆者は、遷移金属錯体が集積化することにより、新たな反応性を発現できることに着目した。多点での水素結合の形成が可能であること、また水素結合の形成を妨げることなく、その置換基によって溶解性の制御が可能であることなどを考慮し、バルビツール酸 (BA) と 2,4,6-トリアミノピリミジン (TAP) の組み合わせが適切であると考え、キノリノラト配位子に BA 部位を連結したロジウム錯体と TAP 誘導体をそれぞれ設計・合成し、それらの溶液状態における自己集積化挙動の観測を行った。その結果、1,2-ジクロロエタン中、水素結合によってこれらの分子が少なくとも 2:2 の関係で自己集積化することを見出した。さらに、この現象を利用した新たな触媒反応への展開を検討した。</p>				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Graduate School of Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name KONDO, Masataka
<p>Title</p> <p>Studies of Development of Novel Reactions by Using Quinolinolato Rhodium Complexes and Their Assemblies</p>		
<p>Abstract</p> <p>In this doctoral thesis, the development of novel catalytic reactions using characteristic features of quinolinolato ligands and rhodium complexes is reported. The self-assembly of transition metal catalysts by hydrogen bonding and its use for catalytic reactions are also studied</p> <p>Homogeneous transition metal catalysts are now essential for the production of commodity chemicals. Many unique ligands have been developed and employed to control its reactivity and selectivity. The quinolinolato ligands are monovalent anionic bidentate ligands with one pyridine and one phenoxide moieties, that are expected to have high electron-donating ability. Their transition metal complexes have been reported for various purposes, such as pharmaceuticals and organic EL devices. However, limited examples can be found using them as catalysts in organic synthesis. A reaction of electron-rich rhodium complexes with terminal acetylenes is prone to afford rhodium-vinylidene complexes. I initiated studies concerning the development of novel catalytic reactions using rhodium complexes bearing an electron-donating quinolinolato ligand, which appeared to be suitable for generating vinylidene complexes. On the basis of this hypothesis, I explored several reactions and succeeded in development of <i>anti</i>-Markovnikov hydroalkoxylation of terminal acetylenes giving enol ethers by using quinolinolato rhodium catalysts. Various terminal acetylenes and alcohols can be used for this reaction with high stereoselectivity. Intramolecular version of this hydroalkoxylation also proceeded.</p> <p>The assembly of transition metal catalysts is an attractive research area because these catalysts show some characteristic reactivity different from their monomers. Barbituric acid (BA) and 2,4,6-triaminopyrimidine (TAP) can control their solubility by introducing substituents without affecting their multiple hydrogen bonding sites. To observe self-assembling behavior in solution, quinolinolato rhodium complexes having BA moiety on its ligand and TAP derivatives are designed and prepared. It was revealed that these molecules are self-assembled by hydrogen bonding in at least 2:2 fashion in 1,2-dichloroethane. Catalytic reactions using this phenomenon have also been studied.</p>		