

論文内容の要旨

博士論文題目 Study on catalysis of synthesis of cyclopentadienones via
[2+2+1] carbonylative cycloaddition by rhodium complex
(ロジウム錯体を用いた[2+2+1]カルボニル化付加環化を経
るシクロペンタジエノン合成反応の触媒化に関する研究)

氏 名 Jia Jing Wen

(論文内容の要旨)

In the general introduction, the usefulness of cyclopentadienones (CPDs) as a potent synthetic intermediate in a wide range of fields is described. Then, the problems and limitations of the conventional synthetic methods of CPDs is presented. Finally, the novel catalytic [2+2+1] carbonylative cycloaddition of diynes (two alkynes) with carbon monoxide (CO) using a transition-metal complex is proposed as the synthetic method that could solve the problems and remove the limitations. It is based on the means of releasing the formed CPD from the metal center and securing a coordination site where the alkyne substrate is possible to coordinate.

In the chapter 1, the catalysts based on a cationic rhodium(I) complexes, which have larger number of coordination sites than the previous neutral rhodium(I) complexes, are studied. Although neutral rhodium(I) complexes, such as $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ gave no formation of CPD, it was succeeded that the desired CPD is catalytically synthesized in high yield using a cationic rhodium(I) complexes, such as $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$. This finding is explained in the terms of above design strategy. It was also clarified that the cationic character is critically effective both in: i) providing an additional coordination field on rhodium, ii) releasing the coordinated CPD from the rhodium center.

In the chapter 2, effect of photoirradiation on the [2+2+1] carbonylative cycloaddition reaction has been investigated. Irradiation of 5W blue LED (480 nm) to the reaction of diynes and CO derived efficient catalytic reaction. It has been disclosed that the photoirradiation promotes the release of CPD, which coordinates much strongly to a

transition-metal center than the diyne, from the rhodium center providing the vacant site for unreacted diynes.

Chapter 3 described a CO gas-free [2+2+1] carbonylative cycloaddition of diynes by utilizing a new CO source, anthracene α -diketone, which is easily decarbonylated under irradiation of visible light to release two molecules of CO. Photoirradiation promotes both the CO liberation process of anthracene α -diketone and the dissociation of product CPD from the metal center, leading the efficient, accessible catalysis of [2+2+1] transformation without the direct use of CO.

Finally, the present research has been concluded. The outlook and perspective concerning the synthesis and application of CPDs and the novel strategy of the photoirradiation of transition-metal catalysis are described.

氏 名	Jia JingWen
-----	-------------

(論文審査結果の要旨)

Jia JingWen 氏は、有機合成化学、生物学、材料科学、ナノテクノロジーなどの分野で幅広い分野へ展開可能な魅力的な合成中間体であるシクロペンタジエノン (CPD) の、簡便な合成法を提供できる触媒反応の開発研究について博士論文としてまとめている。

従来 CPD は、1,2-ジケトンとジアルキルケトンとの二重アルドール縮合を利用して合成されてきたが、これら原料の入手容易さおよび反応性の面から合成多様性に限界があった。そこで、同氏は、様々な CPD 合成への展開が期待できる、遷移金属触媒を用いたアルキン 2 分子と一酸化炭素 CO との[2+2+1]付加環化反応に着目した。これまでに報告されているコバルト、パラジウム、イリジウムなどの遷移金属錯体を触媒とした同化学変換は過酷な反応条件を必要としていた。今回種々のカルボニル化反応を触媒するロジウム錯体に焦点を当て、それを用い穏和な条件下での触媒反応化を検討している。

Jia 氏は、本研究目的を達成するために、想定される反応機構の側面からアプローチする独自の戦略を採っている。すなわち、触媒反応化の最大の障壁として、CPD の極めて強い配位力のため生成した CPD が金属周辺の配位場を占有し、未反応原料が金属中心に接近できない、ことに帰因していることを挙げた。これに対して、ロジウム金属周りに未反応原料のために空の配位場を確保する手法として、より配位場の多いカチオン性ロジウム錯体を触媒として利用すること、また、光照射により配位 CPD をロジウム中心から遊離させること、により高効率な触媒反応化を検討した。

カチオン性ロジウム錯体を用いる戦略に基づき、実際にロジウム錯体による触媒反応化を初めて達成した。反応機構を構成する各素反応段階を詳細に分析することにより、カチオン性ロジウム錯体の場合生成 CPD が配位場を占有していても未反応原料が配位し得る配位場が残っており、それゆえに触媒サイクルが機能することを明らかにした。

また、配位数の少ない中性ロジウム錯体を使った場合でも、光照射により配位 CPD がロジウム中心から遊離することを錯体レベルで確認し、光照射条件下での

触媒反応を見出した。この成果は、本化学変換に限らず、触媒サイクルの最終段階の障壁を光照射により克服した初めての例となっている。ロジウム錯体のカチオン性および反応系への光照射を組み合わせることにより、様々な原料に対して高収率で[2+2+1]付加環化型の触媒的変換を成功させた。

さらに、本触媒的変換に残された課題、毒性の高いCOの利用を回避するために、可視光照射によりCOを放出するアントラセン α -ジケトンを用いたCO代替試薬として利用し、COを直接用いず簡便に実施できる触媒的合成反応として確立することに成功した。

以上より、Jia氏の研究成果は、触媒化学・有機金属化学という学術的にも有機合成化学という実践的にもその発展に大きく寄与するものである。よって、審査員一同は、本博士論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。