

(論文内容の要旨)

遷移金属を触媒とする末端アルキンを使った炭素-炭素不飽和結合のヒドロアルキニル化反応は、合成価値の高い内部アルキンを合成するもっとも原子効率の高い反応の一つである。しかし、反応性の高い末端アルキンはそれ自身が容易に二量化を起こすため、異なる分子間反応の制御はしばしば困難となる。末端アルキンの二量化反応は、これまで多くの研究がなされてきたが、内部アルキンへの付加反応の例は限られていた。さらに、アルケンに対する付加反応に関してはその反応制御の困難さから、活性化されたアルケンに対する付加反応の数例に限られている。そのため、炭素-炭素二重結合への不斉アルキニル化反応もごく数例しか報告されていない。本申請者は、ロジウム触媒を用いる内部アルキン、アレンおよび共役エノンの選択的なアルキニル化反応を開発した。

第一章では、ヒドロキシロジウム錯体を触媒とする末端アルキンの内部アルキンへの付加反応を行い、共役エンイン化合物の簡便な合成法を確立した。非対称なアリーラルアルキルアセチレンのヒドロアルキニル化反応では、高い位置選択性を実現した。また、反応中間体の一つであるアルキニルロジウム錯体の単離および同定に成功し、それを用いた当量および触媒反応によって、反応機構に関する詳細な検討も行った。

第二章では、ロジウム触媒による共役エノンの不斉共役アルキニル化反応を行い、高立体選択的な β -アルキニルケトンの合成を実現した。ロジウム触媒を用いるアルキニル化反応で問題となる末端アルキンの二量化反応は、反応中間体であるアルキニルロジウム種が、相対的に反応性の低い β -位に置換を持つエノンよりも末端アルキンと反応することに起因する。この末端アルキンの二量化反応を抑制するために、嵩高い置換基を有するシリルアセチレンと立体的に嵩高いアリール基をリン原子上に持つ光学活性ビスホスフィン配位子を用いて反応を行い、対応する β -アルキニルケトンを高収率かつ高エナンチオ選択的に得ることに成功した。

第三章では、アレンに対する不斉アルキニル化反応の開発を行い、光学活性な共役エンインの合成に成功した。用いるアレンとしては、1,1-二置換ホスフィニルアレンに限定されるものの、高い位置および立体選択性を実現した。また、この反応では、プロトン源としての酸の添加が必須であることを見出した。さらに用いる酸の種類によって、得られる生成物の絶対配置が逆転する現象を見つけた。本反応においても、反応中間体である π -アリルロジウム錯体の単離を行いエックス線構造解析により構造を明らかにした。この π -アリルロジウム錯体のプロトン化反応を詳細に検討し、プロトン化の段階が生成物の絶対配置を決定していることを明らかにした。

第四章では、分子内にホルミル基を持つアレンに対する不斉アルキニル化・分子内環化反応を行い、共役エンイン部位を持つ光学活性インダノール誘導体の高収率かつ高立体選択的合成を実現した。本反応では単純な一置換アレンに対するアルキニル基の付加反応が進行し、生じた比較的反応性の高い π -アリルロジウム中間体をホルミル基が分子内で捕捉することで、効率よくインダノール誘導体が生成する。

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、ロジウム触媒を用いる内部アルキン、アレンおよび共役エノンの選択的なアルキニル化反応を開発した。特に、これまで報告例の少ない炭素-炭素二重結合への不斉アルキニル化反応に着目し、優れた反応系を見つけている。また、見出されたヒドロアルキニル化反応では、末端アルキンを用いた原子効率の高い反応系を実現している。

第一章では、ヒドロキソロジウム錯体を触媒とする末端アルキンの内部アルキンへの付加反応を行い、共役エンイン化合物の簡便な合成法を確立している。非対称なアリールアルキルアセチレンのヒドロアルキニル化反応では、高い位置選択性を実現している。また、反応中間体の一つであるアルキニルロジウム錯体の単離および同定に成功し、それを用いた当量および触媒反応によって、反応機構に関する詳細な検討も行っている。本研究は、末端アルキンとヒドロキソロジウム錯体からの一価アルキニルロジウム種の簡便な発生法としても学術的に価値の高い研究であると言える。

第二章では、ロジウム触媒による共役エノンの不斉共役アルキニル化反応を行い、高立体選択的な β -アルキニルケトンの合成を行っている。ロジウム触媒を用いるアルキニル化反応で問題となる末端アルキンの二量化反応を抑制するために、嵩高い置換基を有するシリルアセチレンと立体的に嵩高いアリール基をリン原子上に持つ光学活性ビスホスフィン配位子を用いて反応を行い、対応する β -アルキニルケトンを高収率かつ高エナンチオ選択的に得ることに成功している。本反応は、遷移金属を触媒とする共役エノンに対する末端アルキンの不斉付加反応の初めての例であり、きわめて価値の高い研究であると言える。

第三章では、アレンに対する不斉アルキニル化反応の開発を行い、光学活性な共役エンインの合成に成功している。この反応では、プロトン源としての触媒量の酸が必要であること、および用いる酸の種類によって得られる生成物の絶対配置が逆転する興味深い現象を見つけている。また、反応中間体である π -アリルロジウム錯体の単離を行いエックス線構造解析により構造を明らかにしている。さらに、 π -アリルロジウム錯体のプロトン化反応を詳細に検討し、プロトン化の段階が生成物の絶対配置を決定していることを明らかにしており、学術的にきわめて価値の高い研究であると言える。

第四章では、分子内にホルミル基を持つアレンに対する不斉アルキニル化・分子内環化反応を行い、共役エンイン部位を持つ光学活性インダノール誘導体の高収率かつ高立体選択的に合成している。本反応では単純な一置換アレンに対するアルキニル基の付加反応が進行し、生じた比較的反応性の高い π -アリルロジウム中間体をホルミル基が分子内で捕捉することで、効率よくインダノール誘導体が生成する。比較的単純な化合物から二個の不斉炭素中心を構築できる連続反応を実現しており、合成的価値が高いといえる。

申請者は、ロジウム触媒を用いた新しいアルキニル化反応を見つけ、さらに合成手法の確立だけにとどまらず、反応機構の詳細を検討しており全体として学術的に価値の高い研究を行っている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。