

(論文内容の要旨)

医薬，農薬，精密化学品に単一のエナンチオマーを用いることの必要性が重視されるようになり，複雑な構造を有する有機分子をエナンチオ選択的に合成する手法の開発が求められている．中でも，遷移金属を用いる触媒的不斉合成は触媒量の光学活性体からの不斉転写によって量論量の光学活性化合物を与える魅力的な不斉合成法の一つである．著しい発展を遂げた触媒的不斉合成の分野において，発展を先導してきた金属の一つにロジウムがある．ロジウム触媒を用いる不斉反応では，対アニオンが中心金属イオンから遊離したカチオン性ロジウム錯体が特に高い活性や高いエナンチオ選択性を発現する反応例が度々報告されてきた．申請者は，有機合成反応への応用が拡大しつつあるカチオン性ロジウム錯体に着目し，触媒的不斉反応の開発を目的として研究を行った．その結果，カチオン性および双性イオン性ロジウム種を鍵中間体とする，三つの異なる形式の不斉反応を見いだした．

遷移金属触媒を用いる不斉環化付加反応は，光学活性な環状化合物を合成する非常に有力な手段の一つである．近年，カチオン性ロジウムおよびイリジウム触媒は様々な不斉環化付加反応に高い活性を示すことが明らかになってきた．申請者はオキサおよびアザビシクロアルケンに着目することで新規不斉環化付加反応を見いだした．カチオン性 Rh/(R)-binap 触媒存在下，オキサビシクロアルケンは開環を伴う二量化により光学活性なテトラヒドロフラン誘導体を高収率かつ高エナンチオ選択的に与えることが明らかになった．また，同様の不斉環化付加反応はアザビシクロアルケンを用いても進行し光学活性なピロリジン誘導体が高収率かつ高エナンチオ選択的に得られた．さらに，同触媒を用いることで，オキサビシクロアルケンとアセチレンとの不斉[3 + 2]環化付加反応も進行し，光学活性なジヒドロフラン誘導体を高収率かつ高エナンチオ選択的に与えた．

白金(II)に代表される π 酸性の遷移金属触媒は分子内シクロプロパン化を伴う 1,6-エンインの環化異性化反応に高い活性を示すことが知られている．その合成的有用性は非常に高いものであるにもかかわらず，不斉反応の報告例は少ない．申請者は， π 受容性の光学活性キラルジエン配位子を用いることで金属上の π 酸性を向上させ，効率的な異性化反応の実現が可能であると考え，ロジウム錯体を用いて検討を行った．光学活性キラルジエンとトリフェニルホスフィン配位子に有するカチオン性ロジウム触媒存在下，窒素および酸素架橋 1,6-エンインの不斉環化異性化反応が進行し，3-アザおよび 3-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプテン誘導体を高収率かつ高エナンチオ選択的に与えることを見いだした．

遷移金属触媒を用いる C-C 多重結合への X-H (X = C, N, O, S, P) 結合の付加反応は，単純かつ原子効率の高い C-X 結合の形成法の一つである．さらに，その不斉反応は様々な光学活性化合物を合成する魅力的な手段であり，幅広い金属錯体がこれらの反応に用いられてきた．最近，林らは Rh/(R)-binap 触媒を用いるジフェニルホスフィニルアレンの不斉ヒドロアルキニル化反応を報告している．申請者はヘテロ原子求核剤のジフェニルホスフィニルアレンへの不斉付加反応について検討した．その結果，Rh/(R)-DTBM-segphos 触媒存在下，不斉ヒドロアルコキシ化およびヒドロスルフェニル化反応が進行し，対応するビニルエーテルおよびビニルチオエーテル誘導体を高収率かつ高エナンチオ選択的に与えることを見いだした．また，触媒反応における ^1H ，および ^{31}P NMR の観測から，双性イオン性 π -フェノキシロジウム **A** と π -アリルロジウム **B** の 2 種類の鍵中間体を観測することに成功した．

(論文審査の結果の要旨)

医薬，農薬，精密化学品に単一のエナンチオマーを用いることの必要性が重視されるようになり，複雑な構造を有する有機分子をエナンチオ選択的に合成する手法の開発が求められている．中でも，遷移金属を用いる触媒的不斉合成は触媒量の光学活性体からの不斉転写によって量論量の光学活性化合物を与える魅力的な不斉合成法の一つである．著しい発展を遂げた触媒的不斉合成の分野において，発展を先導してきた金属の一つにロジウムがある．ロジウム触媒を用いる不斉反応では，対アニオンが中心金属イオンから遊離したカチオン性ロジウム錯体が特に高い活性や高いエナンチオ選択性を発現する反応例が度々報告されてきた．申請者は，有機合成反応への応用が拡大しつつあるカチオン性ロジウム錯体に着目し，触媒的不斉反応の開発を目的として研究を行った．その結果，カチオン性および双性イオン性ロジウム種を鍵中間体とする，三つの異なる形式の不斉反応を見いだした．

遷移金属触媒を用いる不斉環化付加反応は，光学活性な環状化合物を合成する非常に有力な手段の一つである．近年，カチオン性ロジウムおよびイリジウム触媒は様々な不斉環化付加反応に高い活性を示すことが明らかになってきた．申請者はオキサおよびアザビシクロアルケンに着目し，新規不斉環化付加反応を見いだした．カチオン性 $\text{Rh}/(R)\text{-binap}$ 触媒を用いることで，オキサビシクロアルケンの不斉環化二量化反応が進行すること，オキサビシクロアルケンとアセチレンとの不斉[3 + 2]環化付加反応が進行することを明らかにした．

白金(II)に代表される π 酸性の遷移金属触媒は分子内シクロプロパン化を伴う 1,6-エンインの環化異性化反応に高い活性を示すことが知られている．しかし，その合成的有用性は非常に高いものであるにもかかわらず，不斉反応の報告例は少ない．申請者は， π 受容性の光学活性キラルジエン配位子を用いることで金属上の π 酸性を向上させ効率的な異性化反応の実現を指向した．光学活性キラルジエンとトリフェニルホスフィン配位子に有するカチオン性ロジウム触媒を用いることで，窒素および酸素架橋 1,6-エンインの不斉環化異性化反応が進行することを見いだした．

遷移金属触媒を用いる C-C 多重結合への X-H (X = C, N, O, S, P) 結合の付加反応は，単純かつ原子効率の高い C-X 結合形成法の一つである．さらに，その不斉反応は様々な光学活性化合物を合成する魅力的な手段であり，幅広い金属錯体がこれらの反応に用いられてきた．申請者はヘテロ原子求核剤のジフェニルホスフィニルアレンへの不斉付加反応について研究を行った．その結果， $\text{Rh}/(R)\text{-DTBM-segphos}$ 触媒を用いることで不斉ヒドロアルコキシ化およびヒドロスルフェニル化反応が進行することを見いだした．また，触媒反応における ^1H ，および ^{31}P NMR の観測から，2 種類の鍵中間体を観測することに成功した．

以上のように，申請者はカチオン性および双性イオン性ロジウム種を鍵中間体とする，三つの異なる形式の不斉反応を見いだしており，この業績は高く評価できる．よって，本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める．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．