

論文審査の結果の要旨

氏名 金野大助

本論文は5章からなり英文で書かれている。第1章は面選択性に関する歴史的背景、研究目的、理論モデル構築のための研究モデル系の選択理由などが述べられている。

第2章はヘテラシクロヘキサノン系のヒドリド還元のアステレオ選択性について、遷移状態におけるアンチペリプラナー効果が面選択性の本質であるとする従来の面選択理論モデルの本質的問題点を定量的に示した上で、エクステリアフロンティア軌道広がりモデル（以下、略してEFOEモデルと呼ぶ）でその面選択性を説明している。

第3章はアダマンチルカチオンの面選択性の起源について述べている。この系では遷移状態におけるアンチペリプラナー効果が基底状態に比べて減少する（負のアンチペリプラナー効果）。このことより従来の面選択モデルが面選択性の本質を記述していないことが定量的に示されている。さらに、この系の面選択の顕現因子として、EFOEモデルで定量評価される立体効果、フロンティア軌道の広がり他に、カチオン炭素の非平面化によって生じる2つのカチオン橋フリッピング配座平衡が重要因子となることが述べられている。

第4章はアダマンチルカルベンの面選択について述べられている。この系でも、第3章のカチオン同様、遷移状態において負のアンチペリプラナー効果が観測され、EFOEモデルで定量評価される立体効果、軌道広がり効果およびカルベン炭素のフリッピングによるアダマンチルカルベンの配座平衡が面選択の重要因子となることが示された。

第5章ではEFOEモデルの不斉面選択への応用例が述べられている。野依反応（キラルな有機金属触媒によるケトンへの不斉ヒドリド転位反応）をモデル反応に取り上げ、種々の不斉有機金属触媒の不斉環境が不斉面選択の程度を決定していることを定量的に示した。

本研究により、現在、面選択を説明する理論モデルとして一般に受け入れられているモデルの本質的問題点が初めて明らかとなり、面選択理論としてのEFOEモデルの不斉面選択性予測理論としての可能性が初めて示された。

なお、本論文第2章は千木昌人、岩岡道夫、J. Zhang, A. Zhou, との実験を含む共同研究であるが、この章で述べた理論研究はすべて論文提出者が行ったものであり論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。