

Title	STUDIES ON THE NEW SYNTHETIC AND REACTIVITY ASPECTS OF π -ALLYL PALLADIUM COMPLEXES
Author(s)	生越, 専介
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065890
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	お 生 越 専 介
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 0 7 1 9 号
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用精密化学専攻
学位論文名	STUDIES ON THE NEW SYNTHETIC AND REACTIVITY ASPECTS OF π -ALLYL PALLADIUM COMPLEXES (π -アリルパラジウム錯体の新しい合成法と反応性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 村 井 眞 二 (副査) 教 授 松 田 治 和 教 授 園 田 昇 教 授 黒 沢 英 夫 教 授 大 城 芳 樹 教 授 竹 本 喜 一 教 授 坂 田 祥 光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、 π -アリルパラジウム錯体の合成と反応性に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 4 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べるとともに、本研究の概略についても示している。

第 1 章では、アリルシランと Pd (II) 錯体との反応において、アミン類を共存させることにより、側鎖にシリル基を有する π -アリルパラジウム錯体が合成できることを示している。

第 2 章では、ジェノールシリルエーテルと Pd (II) 錯体との反応を用いた、側鎖にホルミル基を有する π -アリルパラジウム錯体の合成と、そのホルミル基を利用する反応について示している。

第 3 章では、1-シリル- α -ジェノールシリルエーテルと Pd (II) 錯体との反応による、側鎖にシリルカルボニル基を有する π -アリルパラジウム錯体の合成と、シリルカルボニル基の特性に基づく新しい反応およびその反応機構について述べている。

第 4 章では、ケトン- α -カーボネートと Pd (0) 種から発生するオキサ- π -アリルパラジウムを反応中間体とするシクロプロパン化反応とその反応機構を示している。

結論では、以上の研究成果のまとめとして、本研究で示した種々の反応は、従来の π -アリルパラジウムの化学ではほとんど研究がなされておらず従来の知識では生成物の予想が困難なものであり、これらは π -アリルパラジウムの化学に新しい局面を開くものであることを述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、 π -アリルパラジウム錯体の新しい合成法の開発と反応性の検討を目的とした研究の結果をまとめたものであり、主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) アリルシランと Pd (II) 錯体との反応において、アミン類を共存させることにより、側鎖にシリル基を有する π -アリルパラジウム錯体の合成が可能となることを明らかにしている。
- (2) ジェノールシリルエーテルと Pd (II) 錯体との反応を検討し、側鎖にホルミル基を有する π -アリルパラジウム

ム錯体の合成法を確立している。さらに、そのホルミル基を反応点の一つとして利用する反応を開発している。

- (2) 1-シリル- α -シロキサンシリルエーテルとPd(II)錯体との反応を検討し、側鎖にシリルカルボニル基を有する π -アリルパラジウム錯体の合成法を確立している。さらに、シリルカルボニル基を利用する新しい反応およびその反応機構について明らかにしている。
- (4) ケトン- α -カーボネートとPd(0)種から、新しい型のオキサ- π -アリルパラジウム中間体を触媒的に発生させる方法を確立している。さらにこの中間体とノルボルネン類との反応による触媒的シクロプロパン化反応を見だし、その反応機構を明らかにしている。

以上のように、本論文は、 π -アリルパラジウムの化学において従来ほとんど研究されていない反応や従来の知識では生成物の予想が困難な反応を見いだした結果を述べており、 π -アリルパラジウムの化学に重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は、 π -アリルパラジウムの化学に新局面を開くものであり、有機金属化学の分野に対して貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。