



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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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 10719 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 真二 (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、アミン類を存在させることにより、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、ジエ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-2-エ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) ジエ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。

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-ジエ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、新しい型のオキサー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いだし、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である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。