

Title	パラジウム塩によるオレフィンの芳香族置換反応に関する基礎的研究
Author(s)	藤原, 祐三
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30000
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	ふじ 藤	わら 原	ゆう 祐	ぞう 三
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1838	号	
学位授与の日付	昭和44年11月10日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	パラジウム塩によるオレフィンの芳香族置換反応に関する 基礎的研究			
論文審査委員	(主査) 教授 守谷 一郎			
	(副査) 教授 寺西士一郎 教授 大塚齊之助 教授 中崎 昌雄			
	教授 笛野 高之			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は従来全くその例をみなかったオレフィンの芳香族置換反応がパラジウム塩の存在下に極めて容易に進行することを見出し、この反応について詳細に検討したものである。この反応はオレフィン化合物に芳香族化合物を直接置換する最初の反応である。すなわち、アセテート・アニオン (OAc^-) の存在下に、 PdCl_2 -スチレン錯体をベンゼン-酢酸混合溶媒中で加熱するとトランス・スチルベンが良好な収率で生成する。ベンゼンの代りにトルエン、p-キシレンを用いると相当するメチル置換スチルベンがえられる。さらに詳細な検討の結果、酢酸ナトリウム、または酢酸カリウムを大過剰に添加するとスチルベンの収率が飛躍的に向上すること (95%)、又酢酸パラジウムを用いると最良の結果がえられることを見出した。

また、この反応は単にスチレンとベンゼンのみに止まらず、各種の置換オレフィンと、各種の置換芳香族化合物の間にも容易に起こる極めて一般的な反応であることを確立した。更にこの反応の反応性の面に関する研究から、本反応の機構について考察しベンゼン-Pd σ 錯体を径る機構を提唱した。即ち、オレフィン及び芳香族化合物が Pd^{2+} に配位することによって活性化され、二つの反応種が酸化的二量化を行なうと同時に Pd^{2+} が Pd^0 に還元されると考えている。更に酢酸パラジウム-酢酸系に酢酸銀又は酢酸銅を添加し、さらに酸化剤を共存させると反応は、 $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$ の過程をも含めて連続的に起こり、パラジウム塩に対して9時間で数百パーセントの収率で置換生成物が得られ、この反応が連続的に進行する可能性のあることを見出した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、従来全く知られていなかったオレフィンの芳香族置換反応がパラジウム塩存在下に極めて容易に進行することを発見し、さらにこの反応について系統的に研究を進めて極めて一般性のある新合成反応に発展させるのに成功したものである。まず著者は酢酸の存在下に、 PdCl_2 -スチレン錯体をベンゼン中で加熱すると、トランス・スチルベンが良好な収率で生成することを認めオレフィンの芳香族化合物による直接置換反応の基礎を築いた。さらに酢酸ナトリウムまたは、酢酸カリウムを大過剰に添加するとスチルベンの収率が飛躍的に向上すること (Pd 塩に対して95%)、また酢酸パラジウムを用いると最良の結果が得られることを明らかにしている。またこの反応はスチルベンのみならず、各種の置換オレフィンと各種の置換芳香族化合物の間にも容易に起こる極めて一般的な反応であり、かつ反応の方向性が極めて良いことを認めている。さらに酢酸パラジウム-酢酸系に酢酸銀又は酢酸銅を添加し、さらに酸化剤を共存させると反応は $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$ の過程をも含めて連続的に起こることを確認し、本反応が工業的な面に於ても重要なものとなることを示している。これらの研究成果の特徴はパラジウム塩を用いることによって有機合成化学の領域にこれまで例をみないオレフィンの芳香族置換反応を見出し、これを一般的な反応に発展させ学問的にも工業的にも新しい分野を開拓した点にある。