



Title	酢酸パラジウムによるオレフィンの芳香族置換における各種芳香族化合物の反応性
Author(s)	浅野, 隆蔵
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30783
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	あさの 浅 野 隆 蔵
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 7 9 3 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 24 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	酢酸パラジウムによるオレフィンの芳香族置換における各種芳香族化合物の反応性
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 寺西士一郎 (副査) 教 授 守 谷 一 郎 教 授 大塚斉之助

論 文 内 容 の 要 旨

従来、オレフィン化合物では付加反応が主反応であったが、ワッカー法が発見されて以来、パラジウム塩を用いることによりオレフィン化合物が置換反応を行なうという特異性が明らかにされてきた。その中でもオレフィン化合物がベンゼン誘導体と置換反応を起して一段階でアリール置換オレフィンを与える反応は学問的にも工業的にも興味を持たれる反応である。従って、この反応が一般性のある反応であるか否かを検討することは興味のある点である。そこで、酢酸パラジウムを用いてこの反応の一般性を検討することを目的として、各種芳香族化合物の反応性を検討し、さらに本反応の結果に基づき、第 5 族元素のトリフェニル化合物とスチレンの反応を検討し、以下の特徴を持つ置換反応であることを明らかにした。1) 本反応はベンゼン系化合物はもとより非ベンゼン系化合物にも適用できる極めて一般性のある反応である。2) 各種芳香族化合物の反応性は、ヘテロ 5 員環化合物《フェロセン》多環式芳香族化合物>ベンゼン誘導体の順になり、配位力の大きい化合物程反応性が大きい。3) 1-置換ベンゼンの置換基効果については、電子供与性の場合はややオルト-パラ配向性、吸引性の場合はメタ配向性を示すが、従来の親電子置換反応に比べるとその影響はあまり顕著ではなく、本反応は共有結合性の強い親電子置換反応である。4) 本反応は有機金属の反応の特徴である立体障害を強く受け、特に多環式芳香族化合物の反応においてその影響が顕著である。5) 第 5 族元素のトリフェニル化合物 (Mph_3) は酢酸パラジウムの存在下で容易にスチレンと反応して $M-C$ 結合が切断され、トランス-スチルベンを与え、その反応性はトリフェニル化合物の電子供与能力と $M-C$ 結合エネルギーに依存している。

以上、要するに酢酸パラジウムによるオレフィンの芳香族置換反応を極めて一般性のある合成反応として確立させると共に本反応を応用して新しい知見を得た。

論文の審査結果の要旨

本論文は酢酸パラジウムによるオレフィンの芳香族置換反応について、これが一般性のある合成法であるかを検討することを目的とし、主として芳香族化合物（ベンゼン系および非ベンゼン系）の面からその反応性を検討し従来の芳香族化合物の親電子置換反応の場合と比較検討したものである。ベンゼン系芳香族化合物はいずれの場合もスチレンと反応して相当するスチリルポリアレン化合物を支えることを明らかにし、その反応性および置換位置について考察し、立体効果の影響を強く受ける反応であることを指摘した。さらにフェロセン等の非ベンゼン系芳香族化合物と各種オレフィンの反応を試み、本反応がこれらの化合物にも適用されることを示した。本論文は酢酸パラジウムによるオレフィンの芳香族置換反応について極めて一般性のある合成法として確立させ学位論文として十分に価値あるものと認める。