



Title	パラジウムを用いる有機窒素化合物の合成とその反応性に関する基礎的研究
Author(s)	吉村, 典昭
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30784
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)	よし 吉	むら 村	のり 典	あき 昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2808	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	パラジウムを用いる有機窒素化合物の合成とその反応性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	大塚齊之助	教授 笛野 高之	助教授 村橋 俊一

論文内容の要旨

本論文は、有機窒素化合物とパラジウムとの反応で、新しい反応を検討したものであり三編より成り立っている。

第1編では、パラジウム黒触媒を用いて、低級アミンから高級アミンを一段階で合成する新規なアミン交換反応 ($R^1R^2CHNR^3 + R^4NHR^5 \longrightarrow R^1R^2CHNR^4R^5$) を見い出した。さらに、種々のアミンを用いて系統的に検討した結果、一般的な反応であることを明らかにした。次に、ヘテロ原子を含む環状アミンでは、新しいホルミル化反応を起こすことを見出し、この機構を明らかにした。また、一級、二級のアミンのいろいろな組み合わせで極めて広範囲に環状アミンなどを容易に合成できることを確立した。第2編では、アゾベンゼンやN-ベンジリデンアニリンのパラジウム錯体を用いるカルバニオンの求核的オルト芳香族置換反応を見出し、例えば立体障害の大きなt-ブチル基でもオルト位へ選択的に容易に導入できる有効な反応であることを明らかにした。第3編では、種々のジアゾ化合物とベンゾニトリルパラジウム錯体の反応を行ない、ジアゾ錯体を低温で単離に成功した。さらに、それが分解すると、アリルジアゾ化合物ではアジン錯体が生成し、ジアゾケトンからは、従来反応中間体として仮定されてきたオキシェアリル錯体が、一般的に収率よく合成単離できることを見出し、またビニルジアゾメタンからは、 π アリル錯体が容易に合成できる一般性のある反応であることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文は、有機窒素化合物を用いる合成反応をパラジウムまたは、パラジウム錯体の存在下で、系

統的に研究したもので、従来合成困難な化合物を容易に合成できる新しい反応を発見し、さらに、それを一般性のある合成反応にまで発展させるのに成功したものである。まず、高級アミンの合成法に関しては、触媒量のパラジウムとアミンだけの簡単な反応系で、従来の方法では合成困難なアミン化合物を容易に合成でき、広い範囲で一般性のある反応であることを明らかにしている。この反応は、選択性が高いこと、触媒的な反応であるという点が特長であって、実験室的にも、工業的にも重要な反応である。芳香族置換反応の面に於ては、従来の合成法では、パラ置換体のみが生成するが、本研究ではオルト置換体のみが、選択的に得られるという特異な方法を開発している。ジアゾ化合物とパラジウム錯体の反応からは、興味あるオキシ- π -アリル錯体の単離合成に成功し、さらに α -クロル- π -アリル錯体の合成法をも開発している。これらの研究成果の特長はいずれの反応も、合成反応として有用なものであり、従来のイオン反応では見られない反応を、パラジウムを用いて可能にしたもので、これを一般的な反応にまで発展させていて、合成化学の分野に於て、学問的にも工業的にも貢献するところが大きい。