

Title	THE STUDY ON THE PLATINUM- AND PALLADIUM-CATALYZED REACTIONS INVOLVING NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION AT THE CENTRAL CARBON ATOM OF π -ALLYL LIGANDS
Author(s)	門多, 丈治
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42056
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について 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	かど た じょう 門 多 文 治
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 3 9 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 12 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学 位 論 文 名	THE STUDY ON THE PLATINUM- AND PALLADIUM-CATALYZED REACTIONS INVOLVING NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION AT THE CENTRAL CARBON ATOM OF π -ALLYL LIGANDS (白金、パラジウム触媒による π -アリル錯体のアリル中心炭素上での求核置換反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 井 眞 二
	(副査) 教 授 野 村 正 勝 教 授 井 上 佳 久 教 授 池 田 功 教 授 馬 場 章 夫 教 授 神 戸 宣 明 教 授 黒 澤 英 夫 教 授 松 林 玄 悦 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 坂 田 祥 光 教 授 田 中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、白金およびパラジウム触媒による、 π -アリル錯体のアリル中心炭素上での求核置換反応を素過程とする新触媒反応に関する研究のまとめである。その構成は、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義とその背景について述べている。特に、 π -アリル錯体のアリル中心炭素への求核攻撃をともなった遷移金属錯体による量論および触媒反応に関するこれまでの研究例を示している。さらに本研究の概略についても示している。

第一章では、白金錯体を触媒とする 2-クロロアリルアセテートと種々の求核剤との反応について述べている。本反応は π -アリル錯体のアリル中心炭素上での求核置換反応を素過程に含む新しい型の反応であることを示している。また、この白金触媒反応では、アリル基質の置換基および用いる求核剤の pK_a 値のわずかな差によって反応が支配されていることを示している。

第二章では、白金錯体を触媒とする 3-クロロ-1,3-ジエンモノエポキシドと炭素求核剤との反応について述べている。本反応では、添加するルイス酸によって、その配位する場所の違いにより異なる生成物が得られることを示している。

第三章では、白金およびパラジウム錯体を触媒とする、アリル基質と炭素求核剤と酸素求核剤の混合物との位置選択的置換反応について述べている。本反応は、2 種の異なる求核剤をアリル中心炭素、末端炭素へ位置選択的に導入できた初めての例であり、アリル化合物の多官能基化を可能とする新しい型の反応であることを示している。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究で見いだされた反応が、 π -アリル錯体の新しい変換過程であるアリル中心炭素上での求核置換反応を素過程に含む新触媒反応であることについて述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、アリル中心炭素上での求核置換反応を素過程に含む新しい触媒反応の展開と、 π -アリル中間体の反応性の解明に関するものである。主な成果を要約すると次の通りである。

(1) 白金錯体を触媒とする 2-クロロアリルアセテートと種々の求核剤との反応について述べ、アリル中心炭素上で

の求核置換反応を素過程に含む新しい型の反応であることを示している。

- (2) (1)で述べた触媒反応に関して、アリル基質として、3-クロロ-1,3-ジエンモノエポキシドにも適用可能であることを明らかにしている。
- (3) 白金およびパラジウム錯体を触媒とする、アリル基質と炭素求核剤と酸素求核剤の反応で、2種の異なる求核剤をアリル中心炭素、末端炭素へ位置選択的に導入できることを明らかにしている。

以上のように、本論文は遷移金属錯体を触媒とする、 π -アリル錯体のアリル中心炭素上での求核置換反応について述べたものである。これらの成果は、有機合成反応の一つの手法として有用であるものと考えられ、広く有機合成化学や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。