

Title	パラジウム錯体を用いる炭素-炭素結合の形成に関する研究
Author(s)	山村, 正明
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/666
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

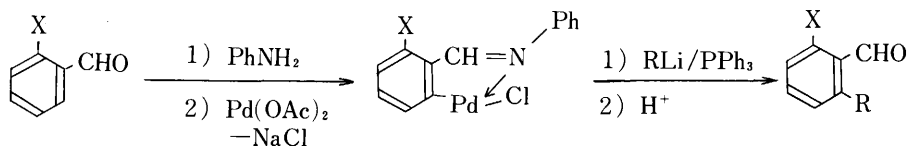
Osaka University

氏名・(本籍)	山 村 正 明
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 3 8 1 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 25 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	パラジウム錯体を用いる炭素-炭素結合の形成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 大塚 齋之助 (副査) 教 授 結城 平明 教 授 中崎 冒雄

論 文 内 容 の 要 旨

炭素-炭素結合形成反応は、有機合成化学上、最も重要な反応の一つである。本研究はパラジウム錯体を用いて、 σ -炭素-パラジウム結合を有する錯体中間体を形成させ、有機合成化学上有用な高選択性を有する新規の炭素-炭素結合形成反応の開発を目的としたものである。

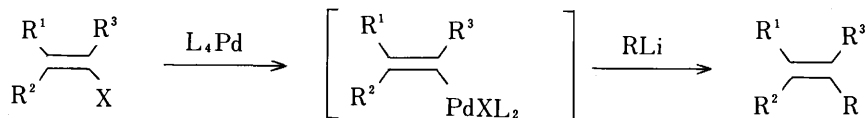
第一編では、シッフ塩基や、アゾベンゼンなどの含窒素芳香族化合物が、芳香環のオルト位の炭素と σ -パラジウム結合を有する錯体を容易に生成する特性を利用し、この錯体をトリフェニルホスフィンの存在下、アルキルリチウム (又はグリニャール試薬) と反応させると、オルト-アルキル置換芳香族化合物が簡単に合成できることを明確にした。例えば、この方法により、ベンズアルデヒドか



ら既存の方法では合成が極めて困難な、2-モノ置換、又は、2, 6-ジ置換ベンズアルデヒドが高収率で容易に合成可能である。さらに、この反応では、 σ -アルキル、アリールパラジウム錯体中間体を経ること、また、 σ -2級アルキル-パラジウム錯体は、その1級錯体に異性化することを明らかにした。

第二編では、ハロゲン化物を0価のパラジウム錯体に酸化的付加させ、 σ -炭素-パラジウム錯体中間体を生成させ、これにアルキルリチウム (又はグリニャール試薬) を反応させ、炭素-炭素結合形成を行なわせた。その結果、温和な条件で、ハロゲン化ビニルを、立体選択的にアルキル、又はア

ルキル，又はアリール化でき，また，ハロゲン化アリールも，容易に，アルキル化され，また，これ



らの反応はいずれも，触媒化できることを明確に示した。

第三編では，パラジウム塩の存在下，オレフィン化合物とメチルリチウムの反応により，メチル置換オレフィンを高収率で生成することを見出した。さらに，オレフィンの置換基効果，及びその生成物の立体化学より，この反応の機構を解明した。また，ソジオマロン酸ジエチルでは，メチルリチウムの場合とは異なる経路を経て反応することを明らかにした。

第四編では，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，そのオレフィンの立体効果，及び立体化学を明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本研究では，パラジウム錯体を用いて炭素—炭素結合の形式を試み，次の点を明かにした。

- 1) パラジウムのキレート環生成を利用して，オルト—アルキル芳香族化合物が高収率で得られること。
- 2) 0個パラジウム錯体存在下にアルキルリチウムをハロゲン化ビニルに作用させると，立体保持のまま，そのハロゲンをアルキル基に置換し得ること。
- 3) 2価パラジウム塩存在下メチルリチウムをオレフィンに作用させると，そのオレフィンのメチル置換体が好収率で得られること。

これらの結果により，これまで従来の合成手段では合成し難い化合物が容易に得られるようになったこと，あるいは立体選択的な合成が可能になったなどの合成分野の進歩への貢献が認められるので，工学博士論文に値すると思う。