

Title	Transition Metal Complexes of Enol and Enol Derivatives
Author(s)	Wakatsuki, Yasuo
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/1159
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【2】

氏名・(本籍)	わか 若	つき 槻	やす 康	お 雄
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2089	号	
学位授与の日付	昭和45年6月16日			
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	エノールおよびエノール誘導体の遷移金属錯体			
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介			
	(副査) 教授 谷 久也 教授 萩原 信衛			

論文内容の要旨

アセトアルデヒドは、熱力学的にみる限り、そのビニル重合によってポリビニアルコールになる可能性を秘めている。本研究ではアルデヒド類のエノール化重合の可能性を検討する一手段として、エノールおよびエノール誘導体の遷移金属錯体について研究した。

エノール誘導体としてはビニルエーテルとその同族体を用い、まず最初に、それらがPt(11)及びPd(11)に π 配位した錯体が安定にえられることを見出した。又 π 配位したビニルエーテルはアルカリと容易に反応して酢酸エステルを生成することを示した。

次にビニルアルコールおよびプロペニルアルコールの様なエノール自身のPt(11)錯体を合成し、これらが遷移金属に π 配位した状態では安定に存在することを示した。しかしアルデヒド類から直接これらのエノール錯体を合成することには成功していない。

次に上の様にしてえられた各錯体を赤外スペクトルによって研究し、次の様な結論をえることができた。

- (1) π 配位したビニルアルコールには、フリーのビニルエーテルにみられる様な、酸素のローンペア電子と二重結合の π 電子との共役が存在する。
- (2)ビニルアルコールのPt(11)に対する配位力は、エチレンのそれとほぼ等しい。
- (3)ビニルエーテル類はPd(11)に対してずっと配位しやすい。
- (4)プロペニルエーテル類はビニルエーテル類よりも配位力がかなり強い。
- (5)トリフルオロエチルビニルエーテルは通常のアシルビニルエーテルよりも配位力が強い。

次にプロペニルエーテル類や1,2-ジメトキシエチレンの様なビニルエーテルの β 置換誘導体は、Pt(11)やPd(11)に配位した状態で容易にシストランス異性化を起すことを見いだした、この場合プロペニルエーテル類はトランスからシスへ、1,2-ジメトキシエチレンはシスからトランスへと異性化する。

ることが明らかとなり、かつ、2-ブテンの様に酸素原子を含まないものは同様な条件で異性化しないことを確かめた。これらの事実を基にして、酸素原子が関与する遷移状態を含んだ異性化機構を推定した。

論文の審査結果の要旨

カルボニル化合物のエノール化は一般的な反応である。若槻君の研究はエノールの状態での付加重反応の可能性を検討する基礎研究としてエノールの遷移金属への π 配位錯体の生成について研究したものである。

まず、不安定なエノールの代りにモデルとしてエノールエーテル、エステルについて π 配位錯体の生成を検討し、前者の場合PtおよびPdについて、後者はRhについて合成可能なことを示した。ついでこのような配位状態にあるエノール誘導体の若干の反応をしらべニルトリメチルシリルエーテルの加水分解によりエノール π 錯体の間接合成に成功した。さらにこのような π 配位状態にあるエノールの赤外吸収スペクトルの基準振動の計算を行い、スペクトルの帰屈をきめるとともにエノールの結合の性格を明らかにした。エノール誘導体の π 配位錯体の性質の一つとして、赤外吸収スペクトルにおける金属一二重結合の伸縮振動の帰屈を行い、これを用いて配位結合の強さを各種エノール誘導体について推定した。たとえばエノールはエチレンとほぼ同程度の配位力を持つことがわかった。また配位状態にあるオレフィンのシストランス異性化がエノール誘導体にのみ起り、かつ水の存在を必要とすることを見出し、その機構を明らかにした。

若槻君の研究は高分子合成における素過程の一つとして、エノールおよびその誘導体の遷移金属 π 配位錯体の研究を行ったものであり高分子化学合成および有機金属化学への貢献は大きく、理学博士の学位論文として十分価値のあるものと認める。