The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Pyrylium-3-olateの生成と反応
Author(s)	元山, 忠行
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32096
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/

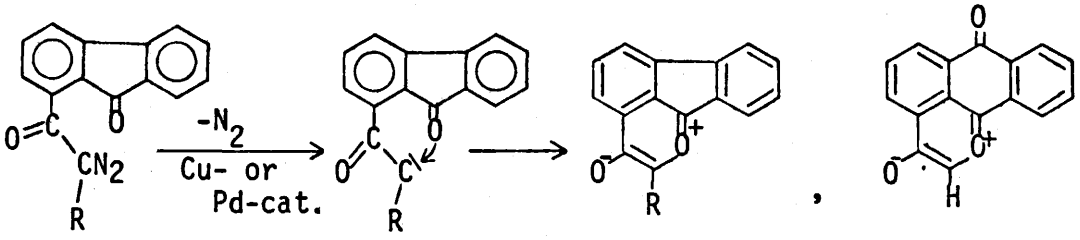
The University of Osaka

【15】

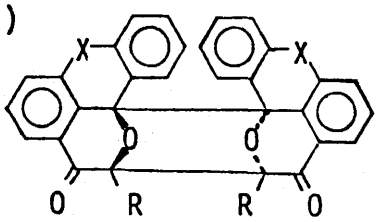
氏名・(本籍)	元山忠行（もとやま ただゆき）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4218 号
学位授与の日付	昭和53年3月25日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**Pyrylium-3-olateの生成と反応**
論文審査委員	(主査) 教授 乾 利成 (副査) 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一 助教授 井畑 敏一

論文内容の要旨

1）1-diazoacetyl-又は1-（α-substituted diazoacetyl）fluorenone(1)及び1-diazoacetyl anthraquinone(2)を触媒分解すると，生成したカルベンが分子内のカルボニル酸素を攻撃してpyrylium-3-olate(3)又は(4)を生成したがこのものは単離できず，定量的に二量体を与えた。X線解析より，これらの二量体は(5)の構造をとっていること，従って二量化はhead-to-head型で進んでいること が明らかになった。この型の二量体は6員環メソイオン化合物としては初めてのものであり，その生成はpyrylium-3-olateのfrontier orbitalを考えることにより説明できた。また(3)及び(4)では，2-benzopyrylium-4-olateの系と異り，pyrylium-3-olateと，そのvalence isomerであるepoxideの間の平衡が存在しないことが(1)及び(2)の触媒分解をnmrスペクトルで追跡することにより確認された。

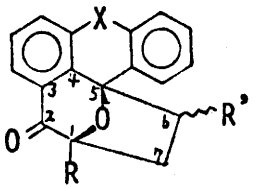


(1) (3) (4)



(5) X; — or >C=O

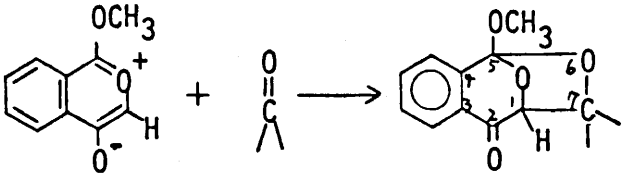
2）(3)及び(4)はアセチレン化合物に対して1,3-双極子付加反応を行い，それぞれ付加物を与えた。互に逆のdipoleを持つと考えられるphenyl acetyleneとmethyl propiolateは同じ配向を持った付加物を生成するという現象が観測された。



R'= Ph, CN, CO_2Me, OAc

3）(3), (4)はオレフィン化合物に対しても1,3-双極子付加反応をし，立体特異的に付加物を与えた。モノ置換オレフィンとは2）の場合と同様，6位に置換基を持つ付加物が生成したが，この付加の配向性の問題は，1,3-双極子のHOMOと親双極子剤のLUMOとの相互作用を考えることによって解決することができた。また立体選択性（endo, exo）についても，遷移状態におけるaddend間のdipole-dipole interaction, secondary orbital overlap, steric repulsionを考慮することにより解決でき，本研究により，pyrylium-3-olateの1,3-双極子付加反応におけるstereochemistryが明らかになった。

4）(6)はカルボニル化合物に対して1-3-双極子付加反応を行い，6位にカルボニルの酸素を持つ付加物を生成した。この場合も(6)のHOMOとカルボニルのLUMOとの相互作用によって付加における配向性を説明することができた。



(6)

論文の審査結果の要旨

ピリリウム・オレートは含酸素6員環化合物で酸素原子から3の位置にカルボニル基を有し，カルボニルイリドと考えられる構造等いくつかの構造の共鳴混成体で表わされるメソイオン化合物の一種である。従って6π電子芳香族性をもつ等の構造的にも，又反応性の面からも興味深い化合物である。然しながら，このものは不安定な化学種であるため単離には至っていない。

元山君は，フルオレンを直接ピリリウム・オレートの6員環に縮環させることによって大きな安定化が得られ単離し得るものと考え，1-ジアゾアセチル-9-フルオレノンの触媒分解で生成するカルベンの分子内反応を利用して単離を試みた。得られた化合物はX線構造解析によって生成したピリリウム・オレート2分子がhead-to-head型に結合したanti構造をもつ二量体であり，ピリリウム・オレートそのものは残念ながら単離できなかった。この事実は，ピリリウム・オレートは非常に不安定な

化学種ではあるが，容易に1,3-親双極子剤と付加反応を起こし，安定な化合物を与えることを予測させる。

そこで，元山君はこの化合物にはフルオレン骨核が含まれているので親双極子剤との反応で必らず高いregioselectivityを，又大きなstereoselectivityを示すと予想し，親電子的オレフィン類，アセチレン類との反応を詳細に研究し反応が予想通りに起こることを示した。このシクロ付加が，ピリリウム・オレートと親双極子剤それぞれのHOMO及びLUMOの間の相互作用によって進行することを見出し，Sustmanの理論に一つの実例を加えた。

又，元山君はカルボニル基も親電子的に付加するものと予測して，アルデヒド，ケトン類のシクロ付加を研究し，同様に付加が起こることを明らかにした。

以上のように，元山君は反応性に富むピリリウム・オレートの合成を分子内カルベン・カルボニル反応を巧みに利用して行ない，この化合物のシクロ付加反応における反応機構をも見事に説明した。よって，理学博士の学位論文として十分価値があるものと認める。