



Title	STUDIES ON ELECTRON-TRANSFER REACTIONS IN ALCOHOL INDUCED BY A PHOTOREDOX SYSTEM OF EuIII/EuII AND BY IONIZING RADIATION : APPLICATION FOR ORGANIC SYNTHESIS.
Author(s)	石田, 昭人
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1196
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	いし	だ	あき	と
学 位 の 種 類	石	田	昭	人
学 位 記 番 号	工	学	博	士
学位授与の日付	第	7	2	8
学位授与の要件	号			
	昭和 61 年 3 月 25 日			
	工学研究科 プロセス工学専攻			
	学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	アルコール中の $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ 光レドックス系および電離性放射線により 誘起される電子移動反応に関する研究：その有機合成への応用			
論文審査委員	(主査)			
	教授 高 椋 節 夫			
	教授 舩 林 成 和	教授 庄 野 利 之	教授 小 泉 光 恵	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機合成への応用を目的として、Eu イオンを用いた新規な光レドックス系および電離性放射線によって誘起される反応について研究した結果をまとめたもので、緒論、本論 4 章および結論からなっている。

緒論では、本研究の意義、目的及び内容についての概要を述べている。

第 1 章では、 $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ 光レドックス系が従来報告されている水系以外に有機溶媒、すなわち、アルコールやエーテル中でも水素発生を誘起し、しかもその反応は水系よりはるかに長波長の光で誘起されることを見出している。

第 2 章では、有機溶媒中の $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ 光レドックス系を利用した有機合成反応について、芳香族、脂環式および脂肪族アルケン、マロン酸エステルおよびその関連化合物、さらに、1, 3-ジメチルウラシルおよびその誘導体を反応基質として検討を行い、アルケン類では還元二量化およびヒドロキシアルキル化、マロン酸エステルではヒドロキシアルキル化とそれに続くラクトン生成、ウラシル誘導体では位置選択的なヒドロキシアルキル化がいずれも高収率で誘起されることを見出している。また、この反応系では基質によって反応機構がラジカル機構から一電子還元機構へ移行することを見出している。

第 3 章では、第 2 章において一電子還元機構が推定されたウラシル誘導体について電離性放射線による反応を検討している。 γ 線照射では光レドックス系と同様な反応が効率よく誘起されること、また、二量体生成など光レドックス系と異なる反応挙動も存在することが明らかにされている。一方、パルスラジオリシス法によりウラシルラジカルアニオンを直接観測し、その反応性を検討した結果、光レドックス系および γ 線照射系で推定された反応機構を支持する結果を得ている。

第4章では、クラウンエーテル存在下、 Eu^{II} の蛍光挙動から $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ 光レドックス系における基質の反応性を検討した結果、第2章において推定された一電子還元機構が蛍光消光からも明らかにされている。また、この反応においてクラウン錯体の構造と反応性の間に相関があることが示唆されている。結論では、以上の結果をまとめ、本論文の総括を行っている。

論文の審査結果の要旨

本論文はEuイオンを用いた新規な光レドックス系および電離性放射線によって誘起される反応について、その有機合成への応用を各種基質を用いて検討したもので、その主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) Euイオンを用いた新規な光レドックス系がメタノールなどの有機溶媒中で機能し、水素発生および溶媒の酸化反応を誘起することを見出している。
- (2) 上記の反応を応用して各種基質の反応を検討し、芳香族、脂環式および脂肪族アルケンでは還元二量化が、またマロン酸エステル類ではヒドロキシアルキル化およびそれに続くラクトン生成が高収率で誘起されることを見出している。またウラシル誘導体では位置選択的なヒドロキシアルキル化が高収率で誘起され、しかもその反応が一電子還元機構で進行することを明らかにしている。
- (3) ウラシル誘導体の電離性放射線による一電子還元反応を検討し、光レドックス系と同様なヒドロキシアルキル化が高収率で誘起されることを見出している。また、パルスラジオリシス法により反応中間体を直接観測し、先に光レドックス系において推定された一電子還元機構が支持されることを明らかにしている。
- (4) クラウンエーテル存在下で Eu^{II} イオンの蛍光を各種基質で消光することを試み、その蛍光挙動が先に推定された反応機構と極めてよい対応をしめすことを明らかにしている。

以上の結果は、学術ならびに応用の両面において有機光化学および有機放射線化学の発展に貢献するところが多い。よって本論文は、博士論文として価値のあるものと認める。