



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | $\alpha$ -ジケトンの光化学反応に関する研究                                                                                                                                                                                                                                       |
| Author(s)    | 梁, 弘仙                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Citation     | 大阪大学, 1974, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31067">https://hdl.handle.net/11094/31067</a>                                                                                                                                                                              |
| 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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >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

|         |                                   |                 |                 |
|---------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| 氏名・(本籍) | 梁 <sup>りょう</sup>                  | 弘 <sup>こう</sup> | 仙 <sup>せん</sup> |
| 学位の種類   | 工                                 | 学               | 博 士             |
| 学位記番号   | 第                                 | 3 0 9 4         | 号               |
| 学位授与の日付 | 昭和49年3月25日                        |                 |                 |
| 学位授与の要件 | 工学研究科石油化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当       |                 |                 |
| 学位論文題目  | α-ジケトンの光化学反応に関する研究                |                 |                 |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 桜井 洸                   |                 |                 |
|         | (副査)<br>教授 大平 愛信 教授 園田 昇 教授 大河原六郎 |                 |                 |
|         | 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民        |                 |                 |
|         | 教授 林 晃一郎                          |                 |                 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、α-ジケトンの光化学反応における挙動を明らかにし、合成化学反応への適用を目的として、ピアセチルのオレフィンおよびアセトイン類との光化学反応を検討し、その研究成果をまとめたものである。その内容は緒言、本文2章および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第1章では、ピアセチルとオレフィンとの光化学反応を検討し、ピアセチルのオレフィンに対する反応性の特徴を、モノケトンやo-キノンとの比較において明らかにしている。特にメチル置換オレフィンとの反応において、従来のカルボニルとオレフィンとの光付加反応においては、見出されなかった新しい型の反応生成物であるアリルエーテル類がケトオキシタンとともに得られることを見出している。さらに反応機構を検討し、 $n-\pi^*$ 三重項状態のピアセチルが親電子的にオレフィンを攻撃して1,4-ビラジカル中間体を生成し、この1,4-ビラジカル中間体の不均化反応によってアリルエーテルが生成することを明らかにしている。

第2章では、ピロールやインドール類とピアセチルとの縮合によって得られたアセトイン誘導体がピアセチルなどのα-ジケトンとの光化学反応によって容易に分解し、アセチル化物が得られることを見出している。さらに反応機構を検討し、直接光分解とピアセチル存在下における分解反応とは様式が異なっていることを明らかにしている。すなわちピアセチル存在下での分解においては、まず $n-\pi^*$ 三重項状態のピアセチルとこれらアセトイン類との電荷移動相互作用が起り、つづいて水酸基の水素がカチオンとして移動することによって反応が進行することを見出し、従来のカルボニル類の光による水素移動反応とは本質的に異なった新しい型の水素移動反応であることを明らかにしている。総括では以上の結果をまとめて述べている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、詳細に数多くの研究が行なわれているモノケトンの光化学反応に比して、ほとんど知られていない $\alpha$ -ジケトンの光化学反応における挙動を明らかにし、合成化学反応への適用を試みることを目的として、ビアセチルのオレフィンおよびアセトイン類との光化学反応を検討し、つぎのような新しい知見を得ている。

- (1) メチル置換オレフィンとの反応において、従来のカルボニルとオレフィンとの反応においては見られなかったアリルエーテル類がケトオキシetanとともに得られることを見出し、反応機構として1,4-ビラジカル中間体からの不均化反応によるものであることを明らかにしている。
- (2) ビアセチルと複素環を置換基として含むアセトイン類との光化学反応においてアセトイン類が容易に分解するということを見出し、これが従来のカルボニル類の光による水素引き抜き反応とは本質的に異なった新しい型の水素移動によるものであることを明らかにしている。

以上の結果は、光化学反応機構に数々の新知見を与えるとともに、新しい合成化学反応への道を開いたものであって、学術的にも工業的にも寄与するところが大きいものと考ええる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。