The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	液体二酸化炭素の放射線分解による三重項酸素原子の生成とその化学反応性に関する研究
Author(s)	堀, 明
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32046
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

【12】

氏名・(本籍)	堀(ほり)　明(あきら)
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4264 号
学位授与の日付	昭和53年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**液体二酸化炭素の放射線分解による三重項酸素原子の生成とその化学反応性に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 桜井 洸 (副査) 教授 大河原六郎　教授 阿河 利男　教授 大平 愛信 教授 笠井 暢民　教授 竹本 喜一　教授 園田 昇 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は液体二酸化炭素のγ線分解により生成する酸化種の検索ならびに，その化学反応性の解明を目的としたもので，その内容は緒言と本文4章および結語からなっている。

緒言では，本研究の目的とその内容についての概略について述べている。

第1章では，液体二酸化炭素のγ線分解をシクロヘキサン，メチルシクロヘキサンおよびデカリンなどのアルカンの存在下に行うと，対応するアルコールの生成することを見出している。その際，置換される水素が1級，2級，3級になるにつれ，反応性が著しく増加すること，また，シスおよびトランスデカリンから生成するデカロール－9の立体保持率が非常に高いことから，三重項酸素原子による水素引き抜きとそれに続くかご内での速い再結合を経る反応機構が提案されている。また，アルコールからカルボニル化合物の生成についても検討が加えられている。

第2章では，液体二酸化炭素のγ線分解をインデンあるいはフェナントレン存在下に行い，三重項酸素原子の付加反応により1,3—ビラジカル中間体を経て対応するオキシランおよびカルボニル化合物が生成することを明らかにしている。また，これ以外に環拡大を伴った生成物や環状カルボナートが生成することを見出している。

第3章では，アルキンと三重項酸素原子の反応を研究し，生成するケテンがメタノールで捕捉されることから，その前駆体としてα—ケトカルベン中間体の生成を示唆している。また，このα—ケトカルベンはもう一分子のアルキンに付加してフラン誘導体を生成する反応を見出している。

第4章では，アルキルベンゼン存在下に液体二酸化炭素のγ線分解を行い，芳香環のヒドロキシル化が主反応として起こることを認め，その際，三重項酸素原子は強い親電子性を示すこと，またメチ

ル置換基の環上シフトを伴う芳香環のヒドロキシル化，いわゆるNIHシフトの起こることを見出している。さらに，重水素でラベルしたトルエンでも重水素のＮＩＨシフトが効率よく起っていることを明らかにしている。

結語は，以上の結果をもとに，液体二酸化炭素のγ線分解は簡便な三重項酸素原子の生成手段として有用であることを述べ，また，三重項酸素原子がアルカンのヒドロキシル化，アルケンのエポキシ化，アルキルベンゼンのＮＩＨシフトを伴なうヒドロキシル化など，生体系におけるモノオキシゲナーゼによる反応形式との類似性を有することを示すとともに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，液体二酸化炭素のγ線分解により生成する酸化種について検索を行い，アルカン，芳香族アルケン，アルキン，アルキルベンゼンに対する化学反応性より，この酸化種は三重項酸素原子であることを明らかにしている。従来，凝縮系における三重項酸素原子の一般的な生成系が知られていなかったが，液体二酸化炭素のγ線分解は三重項酸素原子の生成法としても重要な手法と考えられる。さらに，アルカンおよびアルコールから三級水素の選択的な引き抜き反応，アルキンの三重結合への付加によるα－ケトカルベン中間体を経るケテン生成，芳香環のメチル置換基や重水素の環上１，２シフトを伴う芳香環のヒドロキシル化，すなわちＮＩＨシフトなど三重項酸素原子の興味ある新しい反応を見出している。また，これらの酸化反応は生体系におけるモノオキシゲナーゼによる酸化反応の形式とよく類似しており，生化学の分野に対しても重要な知見を与えるものと期待される。さらに，合成化学的な見地からも検討が加えられており，学術的にも工業的にも寄与するところが大きい。

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。