

氏 名	榎 章 郎
	えのき あき お
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 584 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Photochemical Reactions of Pine Resin Acids (松の樹脂酸の光化学反応に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 北尾弘一郎 教 授 千 田 貢 教 授 樋 口 隆 昌

論 文 内 容 の 要 旨

マツヤニは異性化ならびに酸化しやすい種々のジテルペン樹脂酸の混合物である。著者はまず、nmrを生マツヤニの分析法に利用し、クロマツの生マツヤニの組成を考察している。

次にマツヤニの工業的利用に関連して古くから注目されてきたマツヤニの自動酸化反応を解明するため、個々の樹脂酸メチルエステルのヘキサン溶液を空气中で、紫外線を遮断した光で照射し、生成する多くの生成物を PLC により単離し、それらの構造を確定した。パルストリン酸メチルは比較的単純な生成物を生成し、その主要なものは、methyl 8 α , 9 α ; 13 α , 14 α -diepoxyabietanoate (45%) およびデヒドロアビエチン酸メチル (30%) であった。レボピマル酸メチルは生成物がやゝ複雑であり、methyl 12 α , 13 α ; 8 α , 14 α -diepoxyabietanoate (15%), methyl 8 α , 14 α -epoxy-12-oxoabietanoate (15%), デヒドロアビエチン酸メチル (33%) およびホトレボピマル酸メチル (11%) であった。アビエチン酸メチルは methyl 8, 13-cyclo-7, 14-peroxyabietanoate (約17%), methyl 7 α -hydroxydehydroabietate (約18%) および methyl 7 α -hydroxy-8 α , 9 α ; 13 α , 14 α -diepoxyabietanoate (約8%) を生成した。

以上の反応経路には、光化学的水素引抜きに始まり、ヒドロペルオキシドを経由し、デヒドロアビエチン酸などを最終生成物とするラジカル連鎖反応の経路と、一重項励起酸素分子が付加して生じる渡環過酸化物を一次生成物とし、ジエポキシドなどを生成する経路とがあることを明らかにした。

次に酸素の存在しない場合の紫外線照射による樹脂酸の光化学反応を研究した。レボピマル酸は増感剤の存在する場合、融点300°以上の安定な二量体12, 8'; 8, 12'-ビレボピマル酸を生成し、増感剤が存在しない場合は、一重項励起分子の分子内架橋が優先するため、ホトレボピマル酸だけを生成した。アビエチン酸は増感剤の有無にかかわらず、二量体7, 13'; 13, 7'-ビアビエチン酸を生成した。このものは熱に不安定で加熱により容易に解重合した。パルストリン酸は同様の条件で二量体を生成せず、開環トリエンを生成し、ネオアビエチン酸は全く反応しなかった。

論文審査の結果の要旨

マツヤニは古くから重要な林産物で、紙のサイズ剤を始め多くの用途がある。マツヤニは空気中に保存するとき容易に酸素を吸収して変質し品質を低下することが知られ、従って樹脂酸の自動酸化反応は古くから注目されているにかゝらず十分に解明されていなかった。著者は個々の樹脂酸について、紫外線を遮断した光の照射下における自動酸化反応を詳細に調べている。こゝに生成する多くの生成物は従来の方法では相互に分離することが困難であったが、著者はこの目的に適切な PLC の方法を考案して、多くの酸化生成物を単離するのに成功し、それらの構造を確定することができた。その結果、この自動酸化反応は、光化学的水素引抜きに始まり、ヒドロペルオキシドを経てデヒドロアビエチン酸などを最終生成物とするラジカル連鎖反応と、一重項励起酸素分子の付加による渡環過酸化物を一次生成物とし、引続きジェポキシドなどの一連の生成物を生成する反応とよりなることを明らかにした。

次に酸素を除去した樹脂酸溶液に紫外線を照射する場合の光化学反応を詳細に研究し、レボピマル酸は増感剤の存在において、高融点の安定な二量体を生成すること、アビエチン酸は増感剤の有無にかゝらず、熱に著しく不安定な二量体を生成すること、パルストリン酸は二量体を生成せず、開環トリエンを生成し、またネオアビエチン酸は全く反応しないことを明らかにした。

さらに本研究の途中、生マツヤニの樹脂酸組成の分析に nmr を利用することを考案し、異性化のおそれの多い従来の化学的分析法を補うことにも成功している。

上記のように本研究は木材化学および光化学の分野に貢献するところが多い。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。