

Title	有機リン化合物の光および放射線化学反応に関する研究
Author(s)	寺内, 賢一
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30129
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【18】

氏名・(本籍)	寺	内	賢	一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1981	号	
学位授与の日付	昭和45年3月30日			
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	有機リン化合物の光および放射線化学反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	桜井	洸	
	(副査) 教授	松田	住雄	教授 堤 繁 教授 大河原六郎
	教授	大平	愛信	教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一
	教授	三川	礼	

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、物性あるいは反応性に興味をもたれる有機リン化合物の光挙動並びに反応を明らかにし、さらに放射線反応と対比して、それぞれの特異な合成反応を見出すことを目的として行なったものである。

第一編では、3価の代表的な有機リン化合物であるトリエチルホスファイトについて、その光化学的挙動を検討した。常温液相条件下、紫外線照射による分解反応生成物の確認から光転位反応を見出し、さらにこの転位反応初期過程を解明するため、低温固相で紫外線照射して得られる凍結ラジカルの構造と昇温に伴う挙動を ESR スペクトルによって追求し、ラジカル転位過程を推定した。これらの知見を基礎にして、常温液相下における転位反応機構の速度論的考察からホスホルおよびホスホラニル両ラジカル中間体を経るラジカル機構であることを明示した。

つぎにその有機合成方面への利用として、チオフェノールとの光化学反応によって、従来合成困難とされているフェニルホスホン酸エステル合成法を確立した。

第二編では、5価状態の有機リン化合物として、カルボニル基を有するアロイルホスホン酸エステル類を取り上げ、リン原子 d 軌道が光吸収過程に如何なる影響を及ぼすかを電子スペクトルによって考察した。

373~385 $m\mu$ 領域にカルボニル $n \rightarrow \pi^*$ 吸収帯のあることを見出し、リン原子の d 軌道が関与していることを明らかにした。つぎに種々の溶媒中における光化学的挙動を ESR による反応中間体、減少量子収率、励起三重項消光剤添加効果および置換基効果等について詳細に検討を行ない、反応機構を明らかにして、新しい有機リン化合物の合成反応を開拓した。

第三編では、トリアルキルホスファイト類について放射線反応を検討し、生成物の確認と収率を測定して、第一編に記述した光化学反応の選択的な酸素-炭素結合切断反応に対して、リン-

酸素，酸素—炭素および炭素—水素の3種の結合切断に基づく初期過程が示唆された。

論文の審査結果の要旨

本論文は，反応性と物性に非常に興味をもたれている有機リン化合物の3価と5価の化合物について，光による挙動と反応を ESR スペクトル，速度論的考察によって解明し，その結果より多くの新しい合成反応法を開拓した。またさらに有機リン化合物の放射線化学反応を光化学反応と対比して，それぞれの特異性を明らかにしたものである。

以上の結果は有機リン化学，および光，放射線化学，並びにそれらの合成化学工業の発展に貢献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あるものと認める。