



Title	有機リン化合物の光化学反応に関する研究 : ホスホニウムイリドとその関連化合物について
Author(s)	長尾, 義弘
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30598
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 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)	なが 長	お 尾	よし 義	ひろ 弘
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2530	号	
学位授与の日付	昭和47年3月25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化学反応に関する研究 —ホスホニウムイリドとその関連化合物について—			
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 大河内六郎 教授 大平愛信 教授 阿河利男 教授 竹本喜一 教授 笠井暢民			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機リン化合物、特にホスホニウムイリドとその関連化合物の光分解、および光反応に関する研究の成果を記述したものであり、その内容は緒言および4章から成っている。

緒言では近年著しく発展をして、注目をあびている有機光化学と有機リン化合物の化学の特徴を述べ、さらに有機リン化合物の光化学反応に関する研究の意義と内容の概要を述べている。

第1章においては、代表的な安定ホスホニウムイリドである、カルブエトキシメチレントリフェニルホスホランの光分解および熱分解反応について比較検討し、両反応の結合切断様式が全く異なることを見い出している。すなわち光分解反応においてはトリフェニルホスフィンが全く生成しないこと、ベンゼンの生成量が非常に多く、しかも照射時間とともに直線的に増加すること、さらにベンゼンの生成量子収率がトリフェニルホスフィンの光分解の際の値と同じであることなどの結果から、P-Ph結合の切断がP=C結合切断より優先しており、一方熱分解では、ベンゼン、フェニルシクロヘキサンが全く生成せず、トリフェニルホスフィンが得られることからP=C結合切断のみがおこることを見い出している。

第2章では、ジフェニルメチレントリフェニルホスホランの光分解において結合切断に波長依存性があることを見い出している。すなわち320nm以上の光を照射した場合には、P=C結合切断が優先しておこるのに対し253.7nm光ではP-Ph結合切断が優先することを明らかにしている。またP=C結合切断は分子内電荷移動をへておこり、P-Ph結合切断はトリフェニルホスフィニル部での光吸収によりおこるものと推定している。

第3章では、イリドの共役酸である、ホスホニウム塩の光分解機構が検討され、酸化されやすいアニオンほど光分解に有効であること、溶媒の極性が小さいほど分解速度が大であること、さらに会合度の影響が認められたことなどから、この光分解はアニオンからカチオンへの電荷移動をへておこっ

ていることが確かめられている。

第4章では、フェニルアゾホスホン酸ジエチルエステルとシクロヘキセンとの光反応と熱反応を比較検討し、いずれも1:1付加物を生成するが、両反応は異なった中間体を経るものと推察するとともに、この光反応は $\pi\pi^*$ 光のみが重要であることを見い出している。

論文の審査結果の要旨

有機リン化合物は、種々の分野に用いられているばかりでなく、有機合成反応の試薬としても大きな役割を果たしているが、その励起状態における挙動ならびに光化学反応はほとんど知られていない。

本論文は、新しい有機合成反応の開発を目的として、有機リン化合物、特にホスホニウムイリドとその関連化合物の光分解および光反応について熱反応と対比しながら研究を行ない、いくつかの興味ある知見を得ている。

- (1) カルブエトキシメチレントリフェニルホスラン ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$)の光分解においてはP-Ph結合の切断がおこるのに対し、熱分解ではP-Ph結合切断が全くおこらずP=C結合切断のみがおこる。
- (2) ジフェニルメチレントリフェニルホスラン ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$)の光分解ではP-Ph結合とP-C結合切断に波長依存性があることを見出し、P=C結合切断は分子内電荷移動をへておこるものと推察している。
- (3) ホスホニウム塩の光分解がアニオンからカチオンへの電荷移動をへておこることを、アニオンの変化、溶媒の極性変化および溶液中での会合度などから証明している。
- (4) フェニルアゾホスホン酸ジエチルエステルとシクロヘキセンとの付加反応が、光反応と熱反応では活性種の性質が異なることを提案するとともに、光反応が $n\pi^*$ 光ではおこらず $\pi\pi^*$ 光によってのみおこることを見い出している。

以上のように本論文は、有機リン化合物、特にホスホニウムイリドとその関連化合物の光分解および光反応において、基底状態とは異なる励起状態に特有の挙動を明らかにするとともに、有機リン化合物の新しい合成反応への基礎を確立したもので、学術的にも工業的にも貢献するところ大であると考えられる。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。