

Title	PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF TRIARYLMETHANE DERIVATIVES AND ARYL PHOSPHONATES. : NOVEL BIARYL ELIMINATION AND CARBENE GENERATION
Author(s)	施, 敏
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37257
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

氏名・(本籍)	施 敏
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 9 7 5 5 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 26 日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF TRIARYLMETHANE DERIVATIVES AND ARYL PHOSPHONATES. - NOVEL BIARYL ELIMINATION AND CARBENE GENERATION- (トリアリールメタンおよびホスホン酸ジアリール誘導体の光化学反応-新規ビアリール脱離とカルベン生成-)
論文審査委員	(主査) 教授 高 椋 節 夫 教授 城 田 靖 彦 教授 柳 田 祥 三 教授 横 山 正 明 教授 新 原 皓 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、トリアリールメタンおよびホスホン酸ジアリール誘導体の光化学反応の挙動とその機構についての研究結果をまとめたものであり、序論と本論 2 章および総括よりなっている。

序論では、本研究の目的と意義について述べている。すなわち、トリアリールメタンおよびホスホン酸ジアリール誘導体の光化学反応の研究の意義および目的、さらに本論文を構成する主な内容を記述している。

第 1 章では、トリアリールメタン誘導体の光化学反応について、トリアリールメチル基が第二級アルキル基と結合する場合、光照射で、2 つのアリール基が α, α -脱離し、ビアリールと対応するカルベンを生じること、また 2-アルキニル基あるいは 2-アルケニル基と結合する場合、前者はビアリールとカルベンのみを生成するのに対して、後者は 2 種類の α, α -脱離反応、すなわち、2 つのアリール基および 1 つのアリール基とアルケニル基の脱離反応が同時に起こり、対応する 2 種類のカルベンを生成することを見いだしている。トリアリールメチルホスホン酸、トリフェニル酢酸およびそれらのメチルエステルの光反応も検討し、それらの酸は酸性とアルカリ性で異なった反応挙動を示すこと、さらにトリフェニル酢酸メチルでは、2 種類の α, α -脱離反応が起こり、安息香酸メチルも生成することを見いだしている。トリアリールアセトニトリルも同様、ビアリールとカルベンを生成するが、フェニル環にメトキシ基を導入すると、C-CN 結合の開裂が競争的に起こり、トリアリールメタン誘導体を生成すること、さらに、 β -ジエチルトリフェニルメチルアミンの場合、トリフェニルメチル基とアミノ基の結合がラジカル的に開裂することも明らかにしている。

第 2 章では、アルキルまたはアルケニルホスホン酸のビス(4-メトキシフェニル)エステルが光照

射によって、分子内一重項エキシマー励起状態を経て、効率よく4, 4'-ジメトキシビフェニルを生成することを見だし、その反応の適用範囲を明らかにしている。トリフェニルメチルホスホン酸のジアリールエステルでは、トリフェニルメチル基とホスホン酸ジアリール基から、それぞれ対応するビアリール脱離が起こるのみでなく、両方の基から交差型のビアリール脱離反応も起こることを見だしている。総括では、本論文で得た主な結論を総括的にまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、トリアリールメタンおよびホスホン酸アリール誘導体の光化学反応の挙動とその機構についての研究結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) トリアリールメチル基が第二級アルキル基と結合する場合、光照射によって、トリアリールメチル基から2つのアリール基が α , α -脱離し、ビアリールと対応するカルベン中間体を与えることを明らかにしている。
- (2) トリアリールメチル基が不飽和三重結合あるいは二重結合に直結する場合、前者はビアリールとカルベン中間体のみを生成するのに対して、後者は2つのフェニル基間、および1つのフェニル基とアルケニル基間での、2種類の脱離反応が同時に起こり、それぞれ2種類のカルベンを生成することを明らかにしている。
- (3) トリアリールメチルホスホン酸およびトリフェニル酢酸は、酸性とアルカリ性溶液中で異なった光反応挙動を示すこと、さらにトリフェニル酢酸のメチルエステルでは、2種類の α , α -脱離反応が同時に起こり、安息香酸メチルも生成することを見だしている。
- (4) トリアリールアセトニトリルは光照射によって、ビアリールとカルベンを生成するが、フェニル環にメトキシル基を導入すると、C-CN結合の開裂反応が競争的に起こり、トリアリールメタン誘導体を生成すること、 α -ジエチルトリフェニルメチルアミンの場合も、トリフェニルメチル基とアミノ基の結合のラジカル的開裂の起こることを明らかにしている。
- (5) アルキルまたはアルケニルホスホン酸のビス(4-メトキシフェニル)エステルは光照射によって、分子内一重項エキシマー励起状態を経て、効率よく4, 4'-ジメトキシビフェニルを生成することを見だし、その反応の適用範囲を明らかにしている。
- (6) トリフェニルメチルホスホン酸のジアリールエステルの光照射では、トリフェニルメチル基とホスホン酸ジアリール基から、それぞれ対応するビアリール脱離が起こるのみでなく、両方の基から交差型のビアリール脱離反応も起こることを見だしている。

以上の結果は、学術ならびに応用の両面において有機光化学および有機合成化学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。