



Title	STUDIES ON PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF ARYL PHOSPHATES AND ARYL PHOSPHONATES
Author(s)	中村, 光伸
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39772
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 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	なかむらみつ のぶ 中村光伸
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 5 0 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 8 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科プロセス工学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF ARYL PHOSPHATES AND ARYL PHOSPHONATES (リン酸およびホスホン酸アリールの光化学反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 高 椋 節 夫 教授 柳 田 祥 三 教授 横 山 正 明 教授 田 中 稔 教授 井 上 佳 久 教授 新 原 皓 一 教授 城 田 靖 彦 教授 平 尾 俊 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リン酸およびホスホン酸アリールの光照射によるアリール脱離反応の機構について、合成化学および分光学の両面から研究した成果をまとめたものであり、緒言、第一章～第三章および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的および意義について記述している。

第一章では、リン酸ジエチル=4-メトキシフェニルに求核試薬存在下、光照射すると、置換アリールを生成することを見出し、基質の励起一重項より置換反応が起こることを明らかにしている。さらに、分子内にアルケニル基を導入した二官能性のリン酸アルケン-1-イル=アリール=メチルでは光照射によりアリール基がアルケニル基へ分子内1,5-転位し、アリールアルカノン、アリールアルケン-1-イル=メチル=エーテルを生成することを見出し、この光化学反応において中間体のカチオン部位に対する超共役による安定化効果の差により二種の生成物の分布に差が生じることを明らかにしている。

第二章では、二個の同一なアリール基をO-P(O)-O鎖で連結した場合、光励起で分子内エキシマーを形成し、この分子内エキシマーより二個のアリール基間のイプソカップリングが起こりビアリール誘導体が生成すること、また、片方のアリール基のみが励起されたモノマー励起状態からは励起されていないアリール基へイオンの転位が起こり、非対称のビアリール誘導体を生成することを明らかにしている。そして、アリール基を導入する置換基(メトキシ基)の位置を4-位(p-位)から3-位(m-位)あるいは2-位(o-位)に変えることにより二個のアリール基間で電荷の移動が起こり、分極型の分子内エキシマーへと移行すること、さらに、このような励起状態からはイオンのアリール基の転位も起こることを明らかにしている。O-P(O)-O鎖以外の他の連結鎖として、O-C(O)-O、O-S(O)-O、O-B(OAr)-O、およびO-Si(CH₃)₂-Oで二個のアリール基を連結した分子では、一部の分子で分子内エキシマーを形成するが、光反応性は認められないことから、リン酸およびホスホン酸ジアリールの光によるビアリール生成反応はO-P(O)-O鎖特有の反応であることを示している。さらに電子供与性および電子受容性アリール基をO-P(O)-O鎖で連結した場合は、光励起により分子内エキサイプレックスを形成し、そこからはイオンのアリール基の転位がイプソカップリングよりも優先して起こることを見出している。

第三章では、ナフチル誘導体においてもイプソカップリングとイオンのアリール基の転位が起こりビナフタレン誘導体を生成することを見出している。さらに、4-メトキシ-1-ナフチル誘導体では二種の分子内エキシマーの存在と三重項を経由する新たなビナフタレン誘導体の生成を明らかにしている。アントリル誘導体ではアリール基の脱

離反応は起こらず、[4 + 4] 光環化付加が起こること、8-キノリル誘導体においては、P-OAr 結合の切断を伴うアルコールのリン酸化が起こり、光リン酸化剤としても有用であることを明らかにしている。

最後に総括では、本研究で得られた成果を要約し、その意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

有機リン化合物の多くはホスホリル基 (P=O) を有するが、このホスホリル基はカルボニル基 (C=O) とは異なり光化学的に不活性である。しかしながら、分子内にクロモフォアを導入することにより、ホスホリル基は光反応性に重要な役割を果たすようになる。本論文は、リン酸アリールおよびホスホン酸アリールを基質として用い、その光化学反応の機構とホスホリル基の反応性に及ぼす効果の解明、および分子設計による光反応性の向上を目的としたもので、得られた主な成果をまとめると次の通りである。

- 1) リン酸モノアリールを求核試薬の存在下に光照射を行うとアリール基の脱離が起こることを見出し、さらに、この反応を分子内反応系に応用し、基質の励起一重項を経由してアリール基が脱離することを明らかにしている。
- 2) 分子内に二個のアリール基を導入したリン酸およびホスホン酸ジアリールの光照射においても二個のアリール基が脱離してビアリール誘導体を生成すること、さらに、反応性が前述のリン酸モノアリールに比べ、著しく向上することを見出ししている。
- 3) 分光学的手法により、このような二個のアリール基を O-P (O) -O で連結したリン酸およびホスホン酸ジアリールにおいても分子内励起錯体を形成すること、さらに、導入するアリール基により、励起錯体のアリール基間で電荷の移動が起こること、コンフォメーションの異なる複数の励起錯体の存在することを見出ししている。
- 4) 機構的解析により分子内励起錯体と片方のアリール基のみ励起されている状態からそれぞれ異なるビアリール誘導体を生成することを明らかにし、各プロセスの速度定数を求めている。また、反応温度により反応の制御が可能であることを明らかにしている。
- 5) O-P (O) -O 以外の連結鎖で二個のアリール基を連結した分子ではアリール基の脱離反応は認められないことから、ビアリール生成反応は O-P (O) -O 鎖に特有の反応であることを明らかにし、他の連結鎖との相違点を考察している。

以上のように本論文はリン酸およびホスホン酸アリールのアリール基の光脱離反応について励起状態および化学反応性に関する多くの知見を提供しており、有機光化学の分野だけではなく、合成化学ならびに有機材料化学の分野に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あるものと認める。