



Title	ラジカル反応によるC-P結合を含む有機リン化合物の合成反応
Author(s)	岡本, 能樹
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31386
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">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

【47】

【47】

氏 名・(本籍)	岡	本	能	樹		
学 位 の 種 類	工	学	博	士		
学 位 記 番 号	第	3	5	1	3	号
学位授与の日付	昭和 51 年 2 月 27 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	ラジカル反応による C—P 結合を含む有機リン化合物の 合成反応					
論 文 審 査 委 員	(主査)					
	教 授	桜井	洸			
	(副査)					
	教 授	大河原六郎	教 授	竹本 喜一	教 授	林 晃一郎
	教 授	園田 昇	教 授	阿河 利男	教 授	笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は最近応用開発が進んで来た C—P 結合を含む有機リン化合物のよりすぐれた合成方法の開発を目的とし、特に工業的のみならず学術的にも興味深いそのラジカル反応による方法について研究したもので、内容は、緒言と本文 2 章および結論よりなっている。

緒言では、本研究の目的、意義およびその概要を述べている。

第 1 章では、三塩化リンおよび三臭化リンのラジカル反応による C—P 結合の生成反応について研究を行ない、それらの反応機構の統一的な解明がなされている。すなわち第 1 節で各種置換飽和炭化水素のクロロホスホン化反応における置換基の反応におよぼす影響を検討している。置換基によって共鳴安定化されたアルキルラジカルは三塩化リンとの反応性が低下し、酸素と優先的に反応しペルオキシラジカルを経て、それらは最終生成物としてそれぞれリン酸エステルあるいはホスホン酸誘導体となることを示している。たとえば置換アルカンの場合、その β 位の水素引き抜きで生じたアルキルラジカルからはハロゲンの関与する安定化された架橋ラジカルを経てリン酸誘導体が生成することを、またフェニル基の置換によって安定化されたベンジル型ラジカルは一旦 C—O—P 結合を生成するが、その結合はヘテロリシスを受けカチオンとなり、その芳香核の攻撃でジフェニルメタン誘導体が生じることを見出ししている。第 2 節では不飽和炭化水素のクロロホスホン化反応において、塩素ラジカルの他にテトラクロロホスホラニルラジカルも連鎖担体となっていることを明らかにし、その反応条件を選定することによって、そのどちらかによる付加生成物を選択的に合成し得ることを示している。

第 3 節では三臭化リン—酸素の系によるプロモホスホン化反応が不飽和炭化水素において起こることを新しく見出し、三臭化リンのラジカル反応における特質を明らかにしている。

第4節では無酸素系での三塩化リンのオレフィンへのラジカル付加反応について検討し、その系でのアルキルラジカルと三塩化リンとの反応機構を前節と関連させて明らかにしている。

第2章ではホスホン酸およびホスフィン酸のオレフィンへのラジカル付加反応について、その反応条件と連鎖長との関係を調べ効率のよい条件を明らかにした。またその反応の律速段階がアルキルラジカルによるP-H結合からの水素引き抜きによって生じるホスフィニルラジカルの生成にあることを明らかにしている。

結論においては、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、特にラジカル反応によるC-P結合を含む有機リン化合物の合成反応について、その基礎的な研究をまとめたもので、リンラジカルの反応機構の解明をすると共に関連する新しいリンラジカル反応を見い出し、さらに反応条件の検討による合成反応の最適条件の確立などが行なわれている。

これらの研究によって得られた知見は学術ならびに応用の両面において有機リン化学の発展に貢献するところが多い、よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。