

15族元素3価3配位化合物

有機元素化学特論
第5回

アミンとホスフィンの違い

表 8・12 トリメチルアミンとトリメチルホスフィンの比較

	IP ₁ , eV	共役酸の pK _a	反転障壁, kJ mol ⁻¹
(CH ₃) ₃ N	8.44	9.76	34
(CH ₃) ₃ P	8.60	8.65	133

イオン価ポテンシャルの違い＝軌道の混成の違い

NH₃のNH結合はsp^{2.90}混成＝lone pairはsp^{2.37}

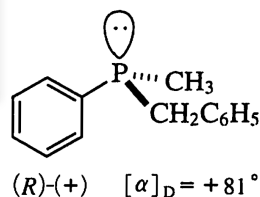
PH₃のPH結合はsp^{3.83}混成＝lone pairはsp^{0.95}

→lone pairのs性が高い

=

リンは反転障壁が窒素よりも高い

→
=



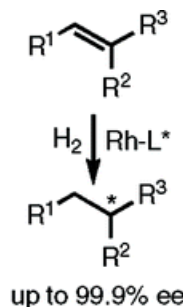
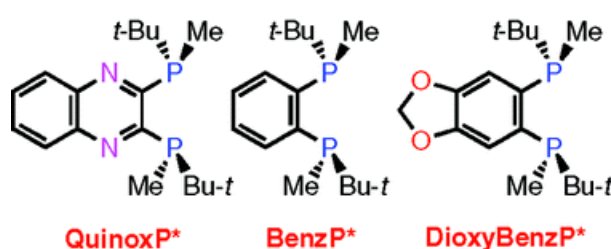
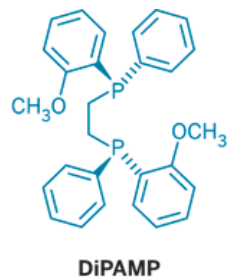
15族3価3配位化合物の構造の違い

	r	θ
Phosphine	1.419Å ^a	93.5°
Arsine	1.523Å	92.0°
Stibine	1.712Å	91.5°

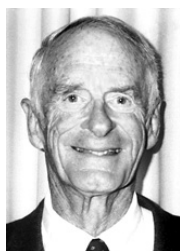
Phys. Rev. 1951, 81, 798.

重い元素の方が
結合が長い＝
結合角小さい＝

Pキラルリン化合物の不斉配位子としての応用



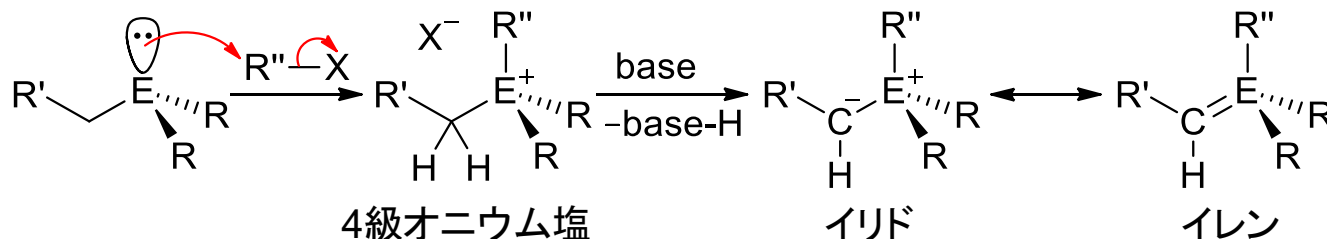
今本恒雄
千葉大学
名誉教授



William S. Knowles
Nobel Prize 2001

15族元素オニウム塩とイリド

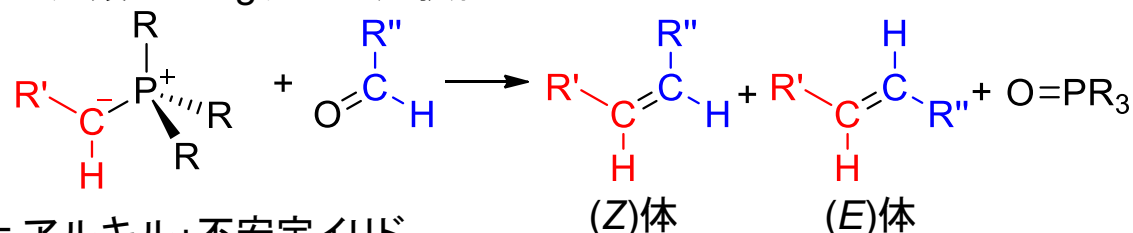
4級オニウム塩の生成 (E = N, P, As, Sb, Bi)



重いEほどイリドが安定
イレン構造の寄与は小さい

Wittig反応とHorner-Wadsworth-Emmons反応

イリドの分類とWittig反応の選択性

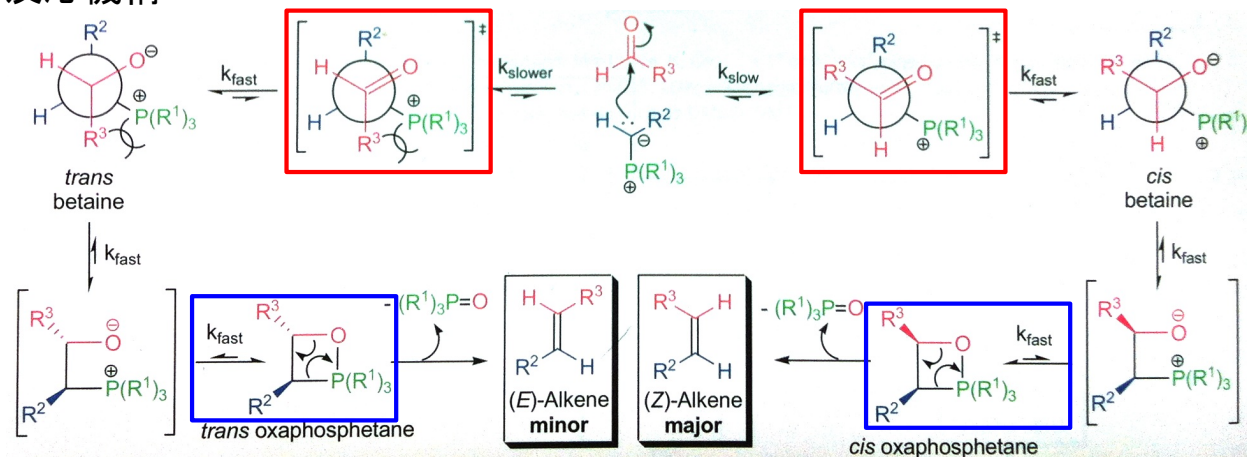


R' = アルキル: 不安定イリド
R' = 電子求引基: 安定イリド
(エステル・スルホニルなど)

不安定イリド:
安定イリド:

安定リンイリドの代わりに
ホスホン酸エステルを用いても
(E)体が優先して生成
= Horner-Wadsworth-Emmons反応

反応機構



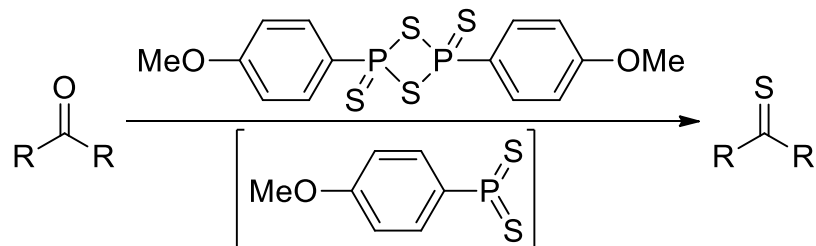
不安定イリド: オキサホスフェタンの生成までが不可逆→

安定イリド: 最終段階以外は可逆

テキスト
大学院講義有機化学IIのp37-参照

15族元素を含有した多重結合①

P=S二重結合を有するLawesson反応剤：
ケトンをチオカルボニルに変換できる



Org. Synth. **1984**, 62, 158.

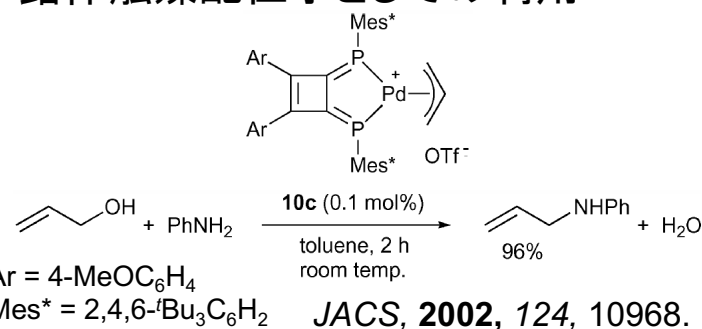
P=Se二重結合を有するホスフィンセレニド：
NMRにおける ^{31}P - ^{77}Se カップリング定数の値が
リン配位子の電子供与性評価に使用される

No.	Compound	$\delta\text{P(III)}$ (ppm)	$\delta\text{P(V)}$ (ppm)	$^1J_{\text{Se-P/Hz}}$
1	PPh_3	-5.31	36.77	728.9
2	PPh_2Cy	-1.33	46.25	724.9
3	PPhCy_2	4.98	55.87	701.2
4	PCy_3	11.13	59.18	672.9

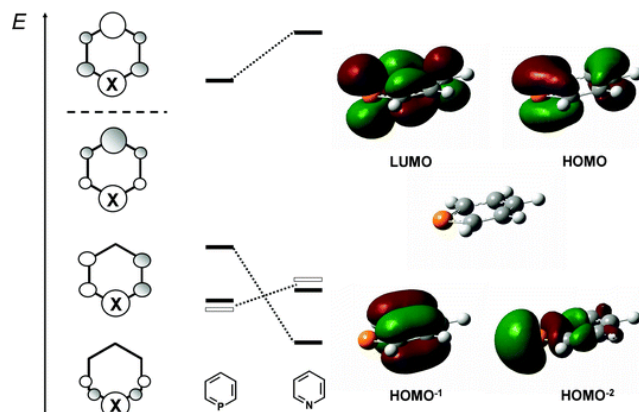
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1982**, 51.

Dalton Trans. **2008**, 650.

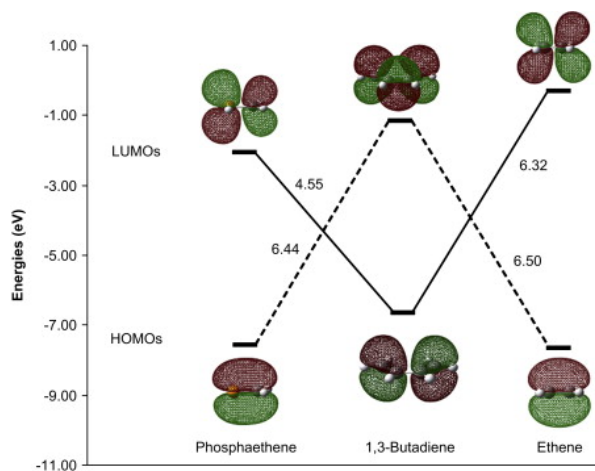
錯体触媒配位子としての利用



P=C二重結合：ホスファアルケン・ホスファベンゼン

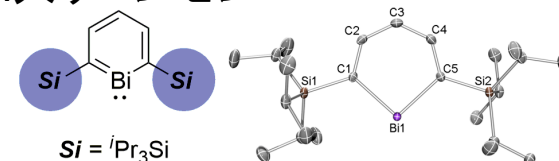


Dalton Trans. **2007**, 5505



Tetrahedron **2008**, 64, 10945.

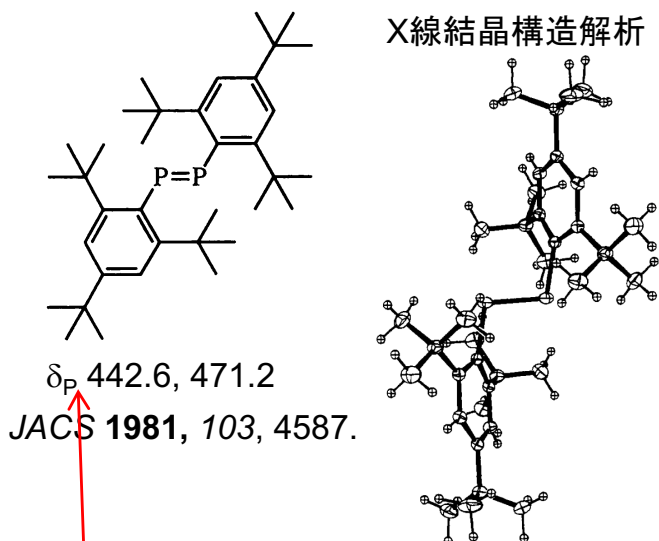
Bi入りベンゼン



JACS **2016**, 138, 12787.

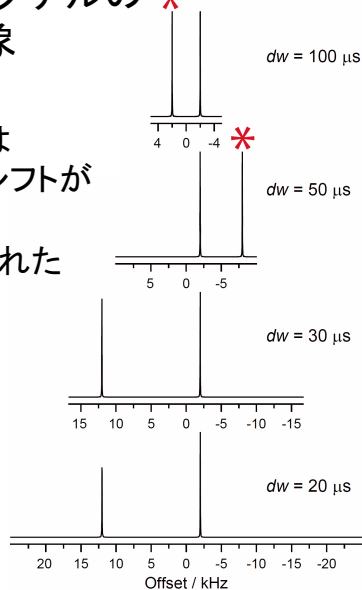
15族元素を含有した多重結合②

P=P二重結合: 重いアゾ化合物



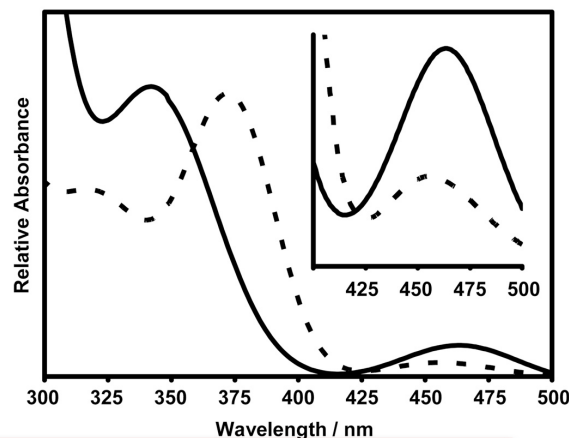
³¹P NMRシグナルの折り返し現象

最初の報告では
³¹P NMR化学シフトが
δ_P -59.0と
間違って報告された

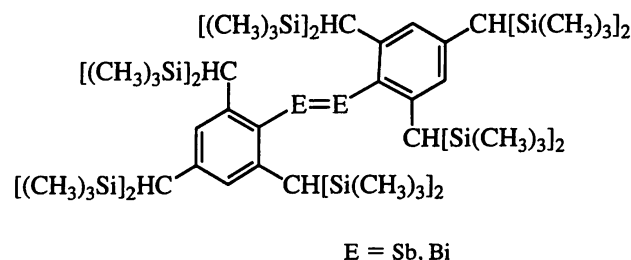


多核NMRでは測定範囲外のシグナルが
端から折り返して出てくる現象がある

ジホスフェンのUV/visスペクトル



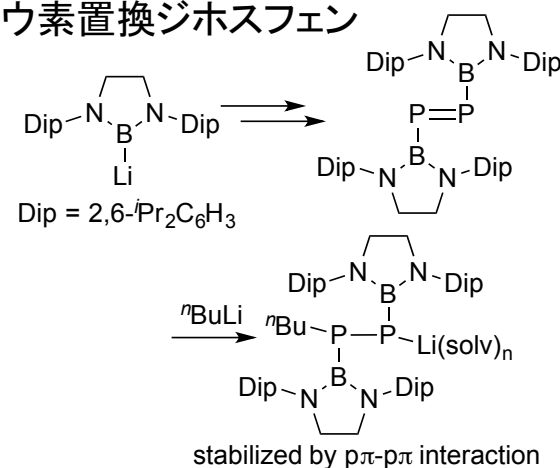
さらに重い同族体



「世界で最も重い二重結合」として報告された

名古屋市立大学
笹森貴裕教授

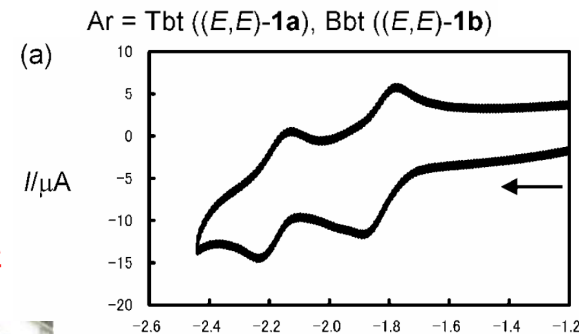
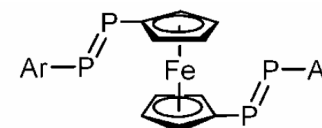
ホウ素置換ジホスフェン



ホウ素の置換基効果で
付加体が安定化して得られる

ACIE 2016, 55, 12827.

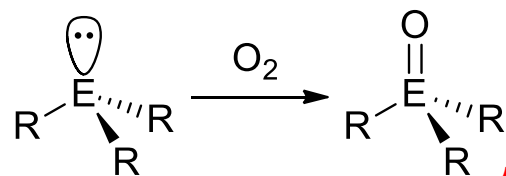
d電子系化合物との共役



Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007, 80, 1884.

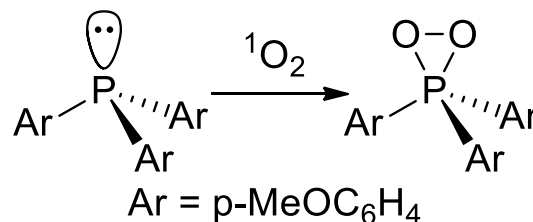
15族元素中心の酸化と還元

15族3価3配位化合物は酸素と容易に反応してオキシドを与える



E = P, As, Sb, Bi

他の16族元素による
酸化も容易に進行
(P=S, P=Se, P=Te)

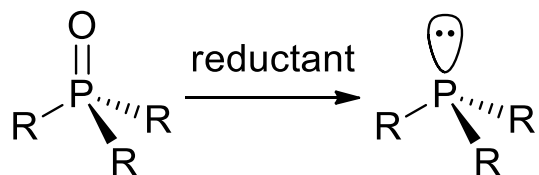


Ar = p-MeOC₆H₄

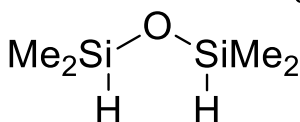
Science **2003**, 302, 259.

一重項酸素とホスフィンの反応で
中間体と考えられる三員環化合物が
合成された

逆反応(還元)は比較的強い条件が必要

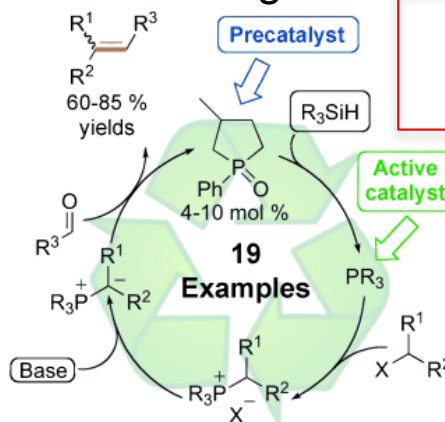


reductant
= DIBAL-H, HSiCl₃



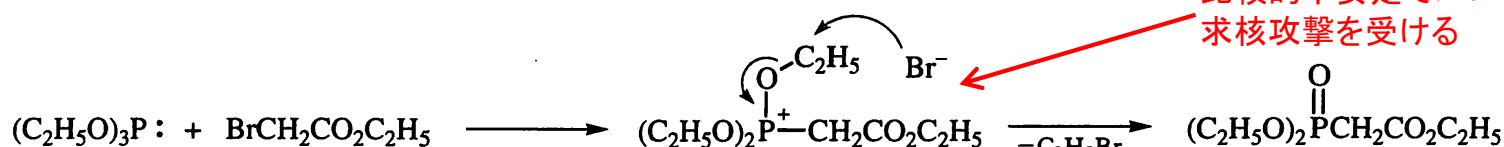
一般的にはケイ素やアルミニウムの塩が副生し
分離が困難になる場合が多い

触媒的Wittig反応



ACIE **2009**, 48, 6836.

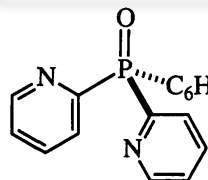
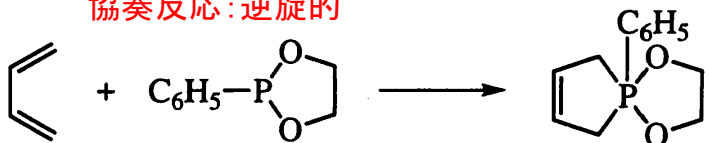
Arbuzov反応: ホスファイトとハロゲン化アルキルの反応



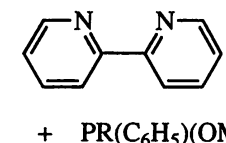
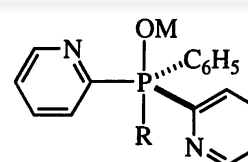
トリアルコキシホスホニウム塩は
比較的不安定でハロゲン化物イオンの
求核攻撃を受ける

酸化的環化とリガンドカップリング

協奏反応: 逆旋的

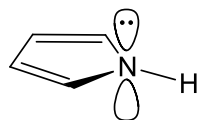


10-P-5 中間体

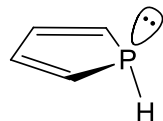


リン含有有機材料とσ-π共役: ホスホール

pyrrole vs. phosphole

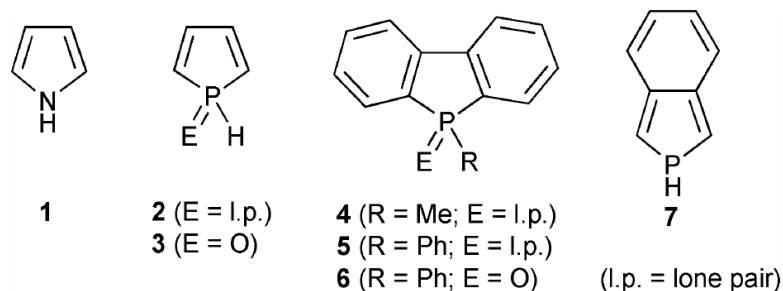
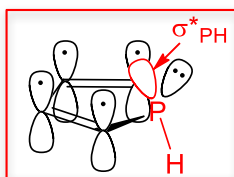


planar at N



pyramidalized P

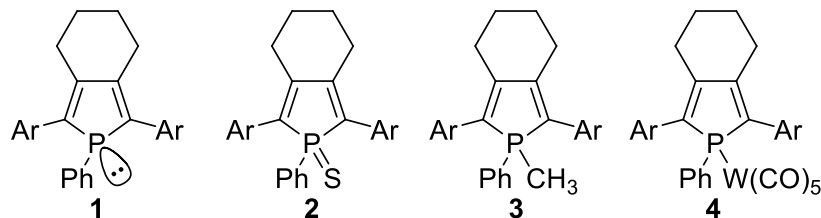
ホスホールはリン原子がピラミッド化しているので
芳香族ではない＝反応性が高い



Compd	1	2	3	4	5	6	7
E_{LUMO}	1.39	-1.02	-2.10	-0.98	-0.97	-1.48	-1.97
E_{HOMO}	-5.48	-6.25	-6.91	-5.93	-5.91	-6.23	-5.26
$\Delta E_{\text{H-L}}$	6.87	5.23	4.81	4.95	4.94	4.75	3.29

Org. Biomol. Chem. **2009**, 7, 1258.

置換基効果による吸収スペクトル変化



	λ_{max}^a (nm)	λ_{onset}^a (nm)	$\log \epsilon$	λ_{em}^a (nm)	ϕ_f^b	E_{pa}^c (V)	E_{pc}^c (V)
1	412	468	3.93	501	5.0×10^{-2}	+0.40	
2	432	496	3.98	548	4.6×10^{-2}	+0.68	-1.95
3	442	528	3.92	593	0.8×10^{-2}	+0.92	-1.66
4	408	475	4.04	506	1.3×10^{-2}	+0.70	-2.20

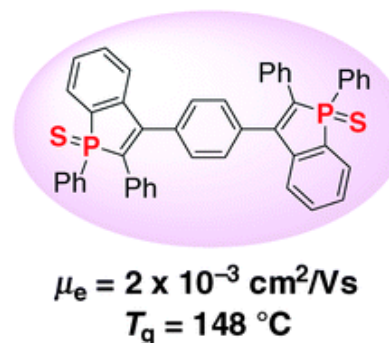
リン原子のlone pairを反応させた誘導体へと導くと
LUMOが下がる＝

＝

＝

応用:

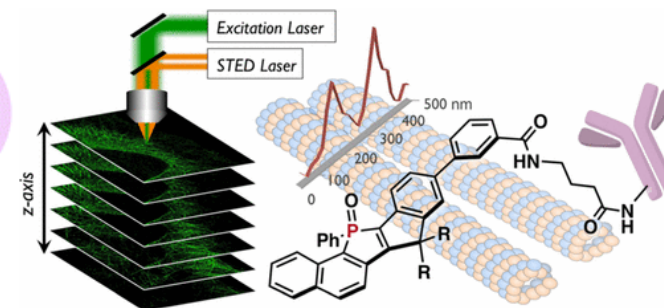
n型有機半導体



J. Mater. Chem.
2009, 19, 3364.

ホスホールスルフィドの
電子受容性を活かした
n型有機半導体

耐光性蛍光色素

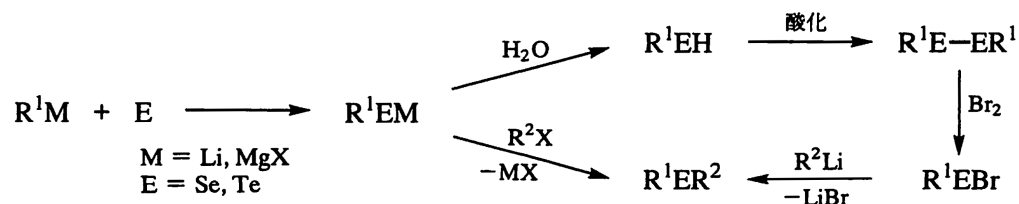


J. Am. Chem. Soc.
2017, 139, 10374.

ホスホールオキシドの低いLUMOと
剛直な骨格で高効率蛍光発光と
耐光性と水溶性を同時達成
＝STED顕微鏡の励起レーザーにも安定

16族元素2配位化合物

16族2配位化合物の相互変換

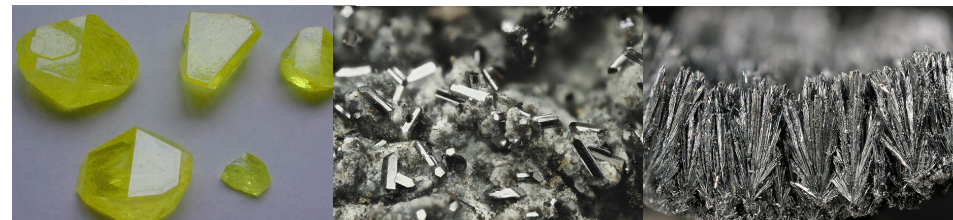


化合物の命名

RSH : チオール RSR : スルフィド
 RSeH : セレノール RSeR : セレニド
 RTeH : テルロール RTeR : テルリド

RSSR : ジスルフィド
 RSeSeR : ジセレニド
 RTeTeR : ジテルリド

おまけ: 硫黄・セレン・テルルの単体の写真



参考: 結晶美術館ウェブサイト
(各種単体・鉱物・有機物の結晶の写真多数あり)

<https://sites.google.com/site/fluordoublet/>

REH (E = O, S, Se, Te)の性質

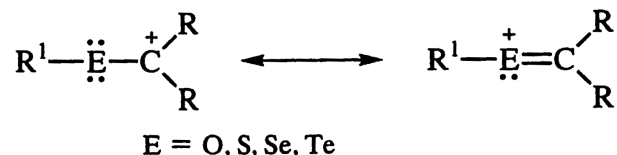
酸性度: $O < S < Se < Te$

共役塩基 RE^- の塩基性: $O > S > Se > Te$

共役塩基 RE^- の求核性: $O < S < Se < Te$

→
→ $RE^\cdot$ の安定性も $O < S < Se < Te$

カルボカチオンと16族元素置換基



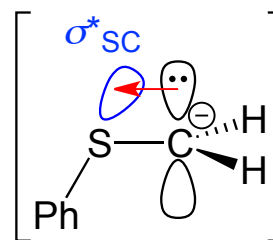
重い16族元素は
隣接カルボカチオンを安定化しない

→

α -アニオン安定化効果(14,15族を参照)

メチルプロトンの脱プロトン化速度

$(C_6H_5)_2NCH_3(1) < C_6H_5OCH_3(40) < C_6H_5SeCH_3(2 \times 10^7) < C_6H_5SCH_3(2 \times 10^8)$



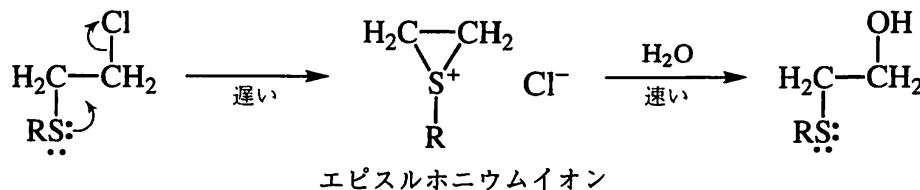
(括弧内は相対速度)

NよりOが電気陰性度が高い
 OよりS, Seの方が σ^* が低い
 C-SeよりC-S結合が短い

→

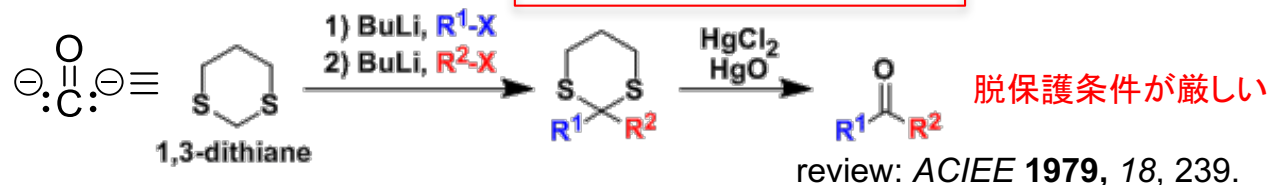
加水分解速度

$EtSCH_2CH_2Cl \gg EtOCH_2CH_2Cl$



16族元素2配位化合物: 合成化学への利用

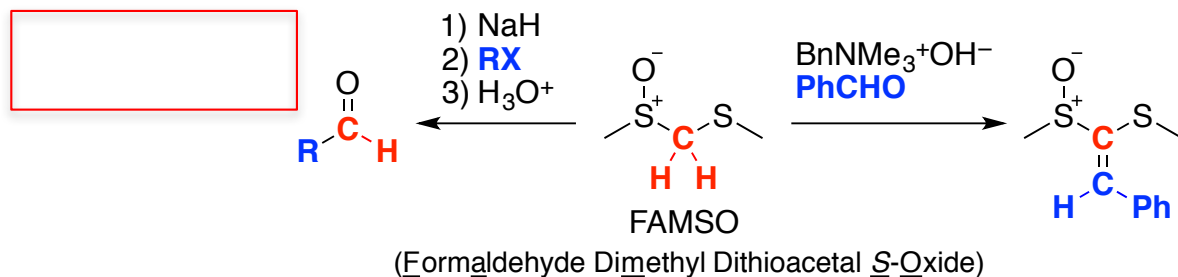
硫黄置換 α -アニオンの利用 ジチオアセタールは脱プロトン化しやすい



review: *ACIEE* **1979**, 18, 239.

<http://www.chem-station.com/odos/2009/07/13--ketone-synthesis-with-13-d.html>

改良版ジチオアセタール: FAMSO



Tetrahedron Lett. **1971**, 12, 3151.

Tetrahedron Lett. **1972**, 13, 1383.

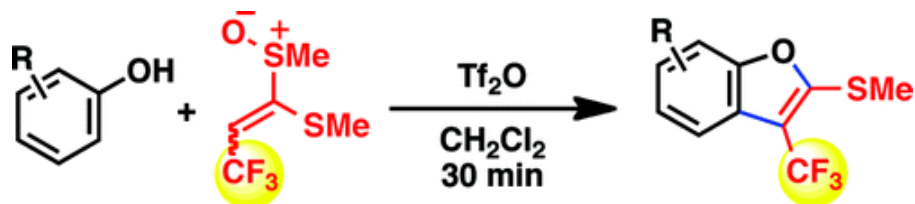
Bull. Chem. Soc. Jpn. **1979**, 52, 2013.

review: <http://www.tokyokasei.co.jp/kikou/bun/129dr.pdf>



千葉大学
小倉克之名誉教授

FAMSO由来のketene dithioacetal monoxideを活用したベンゾフラン合成



JACS **2010**, 132, 11838.

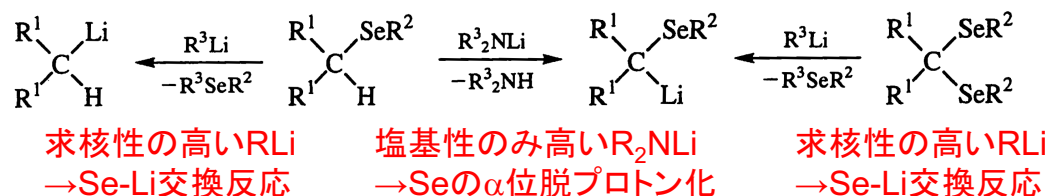
Chem. Eur. J. **2012**, 18, 12690.

ACIE **2014**, 53, 7510.



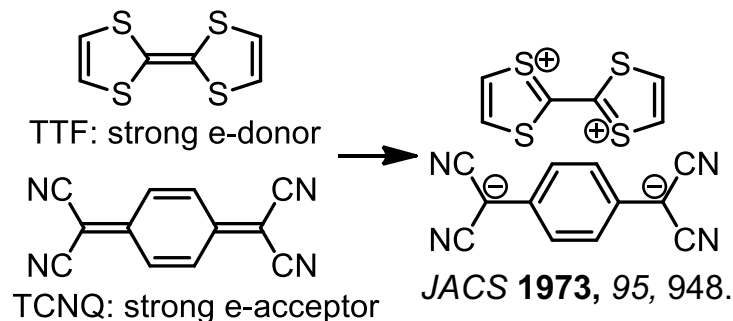
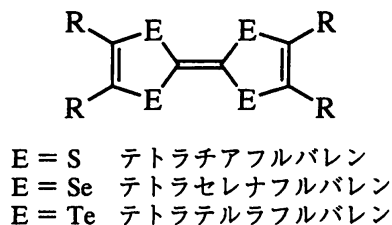
京都大学
依光英樹教授

セレン置換基の利用: α -アニオン安定化vs. Se-Li交換反応



16族元素2配位化合物:材料化学への利用

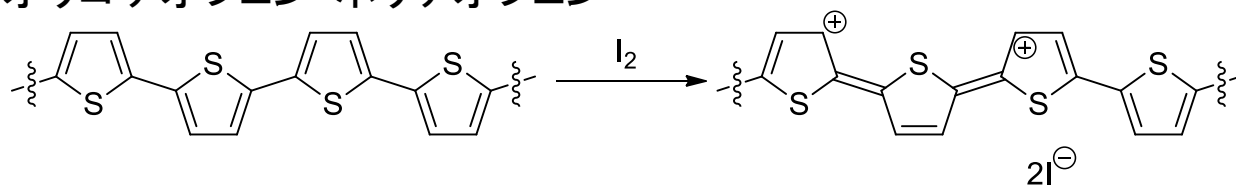
テトラチアフルバレン誘導体:強力な電子供与体



有機物のみからなる塩で電気伝導性を示す
同種イオンが連なるカラム構造が特徴

reviews:
Chem. Rev. 2004, 104, 4891.
Chem. Rev. 2004, 104, 5085.

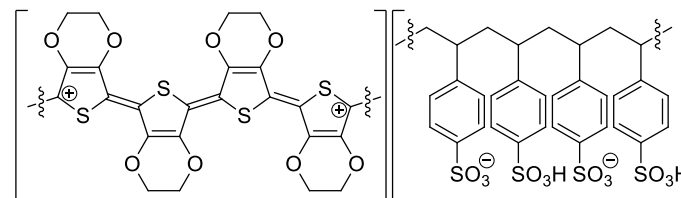
オリゴチオフエン・ポリチオフエン



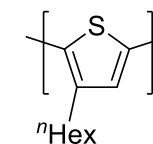
ポリチオフエンは酸化剤や還元剤を添加すると

最近の応用例

PEDOT/PSS: 膜生成が容易な高導電性ポリマー



P3HT: p型半導体ポリマー



フルカラー固体発光分子

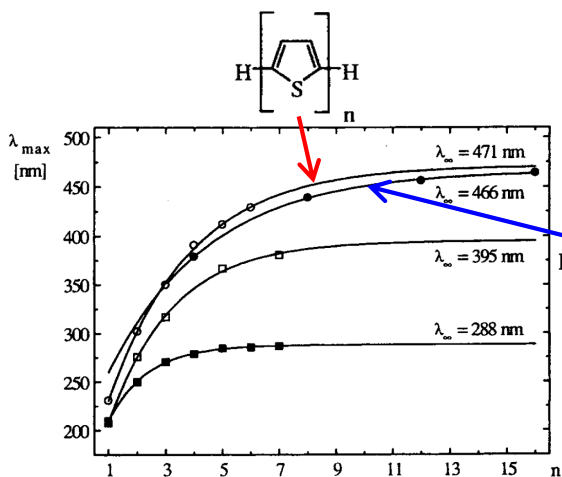
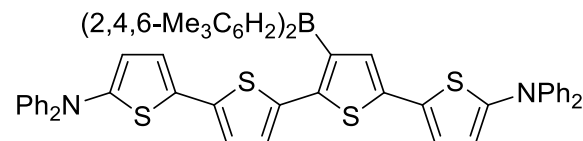


Fig. 5. Convergence of the absorption maxima in the series of the compounds 8 (○, in C₆H₆), 9 (●, in CH₂Cl₂), 10 (□, in CH₃CN) and 11 (■, in CHCl₃ except N-methylpyrrole (H₂O)).

Acta Polymerica 1997, 48, 379.

オリゴチオフエンは鎖長が伸びると共役も大きくなるので吸収は長波長シフト



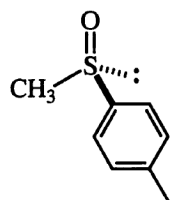
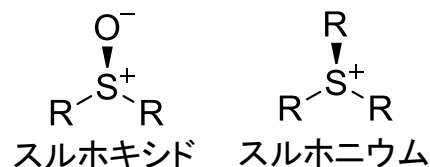
京都大学
若宮淳志准教授

高酸化状態の16族元素化合物①

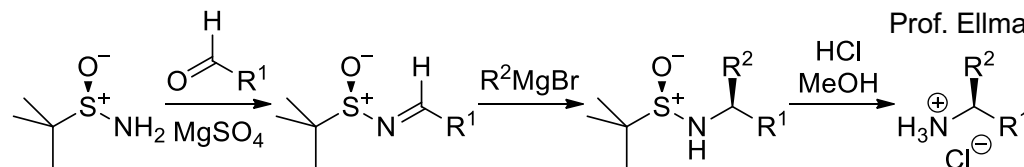


Prof. Ellman@Yale

スルホキシド・スルホニウムの立体



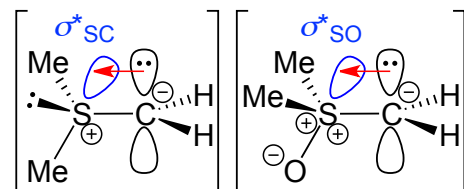
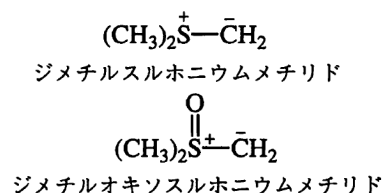
S-キラルスルフィンアミドの不斉合成への応用



触媒的不斉酸化で
大量合成可能

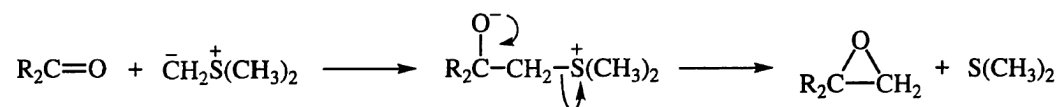
JACS 1997, 119, 9913.

スルホニウムイリド・オキソスルホニウムイリド



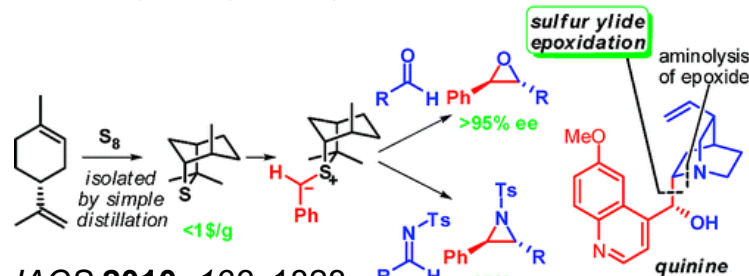
負の超共役で
カルボアニオンが安定化

Corey-Chaykovsky反応: アルデヒドとの反応でエポキシド生成



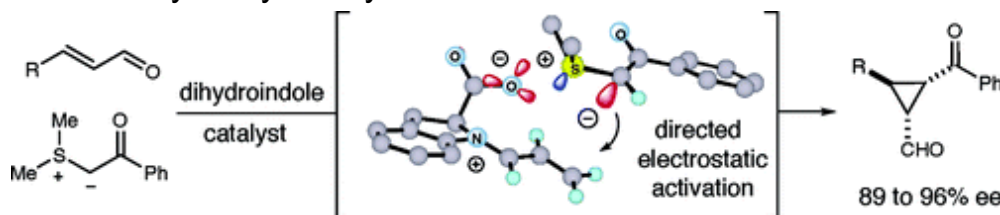
JACS 1965, 87, 1353.

不斉Corey-Chaykovsky反応: キラルなスルフィド前駆体が鍵



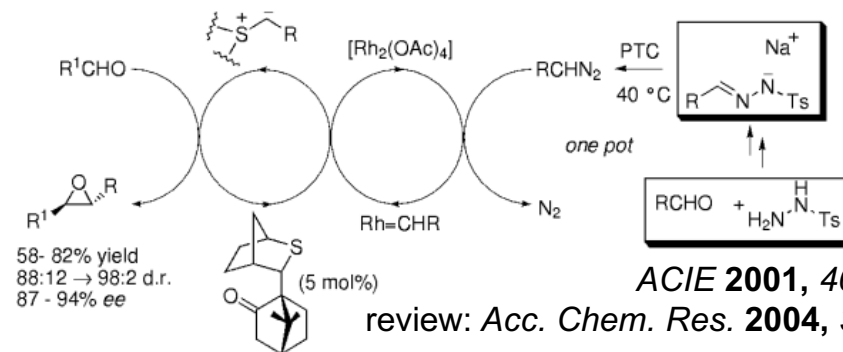
JACS 2010, 132, 1828.

不斉Corey-Chaykovsky反応: キラル有機触媒



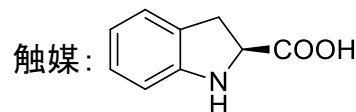
Prof. Aggarwal@Bristol

触媒的不斉Corey-Chaykovsky反応: Rh触媒とキラルスルフィド



ACIE 2001, 40, 1430.

review: Acc. Chem. Res. 2004, 37, 611.



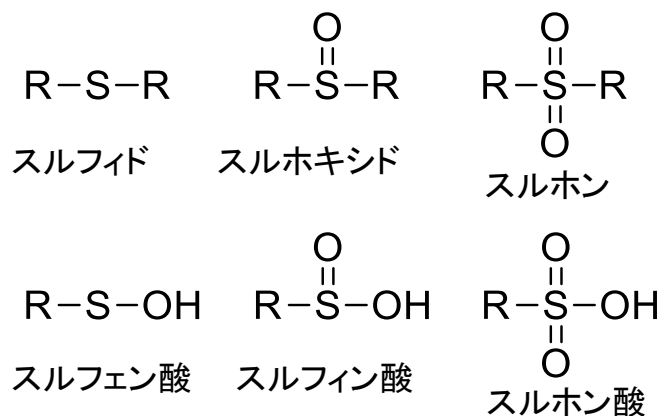
JACS 2005, 127, 3240.



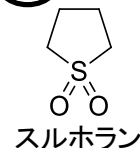
Prof. MacMillan@Princeton

高酸化状態の16族元素化合物②

スルフィドとスルホキシドとスルホン・スルフェン酸とスルフィン酸とスルホン酸



スルホンは二つのS=O結合により極性が高い
→環状スルホンであるスルホランは極性溶媒に用いられる



後藤 敬 教授(東工大)

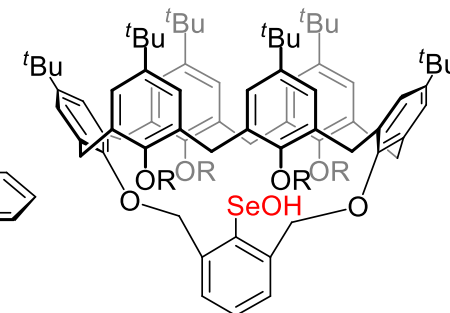
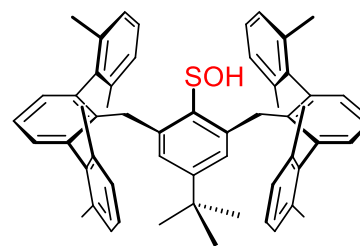
一般にセレンやテルルは硫黄よりも低酸化状態を好む

オキソ酸は高酸化状態の方が安定

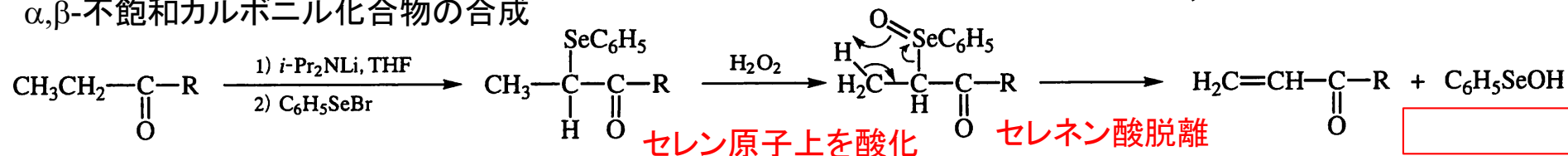
→

→スルフェン酸とセレネン酸の
単離例(右)

JACS **1997**, 119, 1460.
ACIE **1997**, 36, 2223.



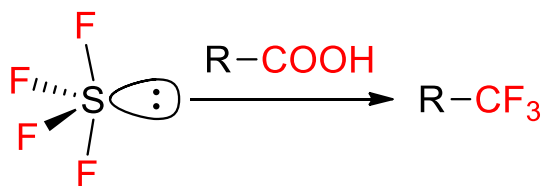
セレネン酸脱離による
α,β-不飽和カルボニル化合物の合成



超原子価16族元素化合物

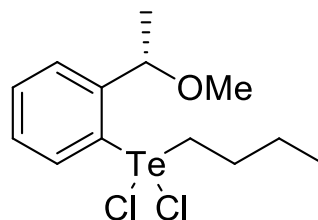
16族元素は価電子を6個持つため

カルボン酸のトリフルオロメチル化



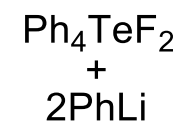
Org. Synth. Coll. Vol. 5: 1082.

チロシンホスファターゼ阻害剤

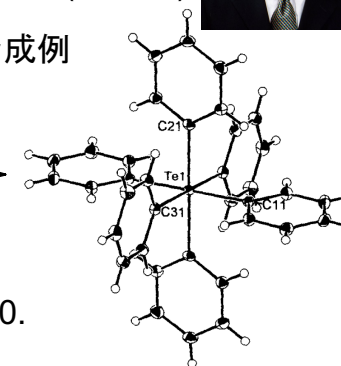


Org. Biomol. Chem. **2011**, 9, 1347.

ヘキサフェニルテルルの合成例



ACIE **1996**, 35, 2660.



箕浦真生教授(立教大)

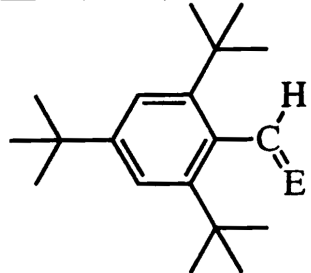
16族元素多重結合:カルボニル類縁体の化学

カルボニル基の酸素を重い16族元素に

かさ高い置換基で多量化や他の分子との反応を防ぐ



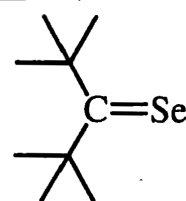
重いアルデヒド



E = S, Se

JACS 1989, 111, 5949.

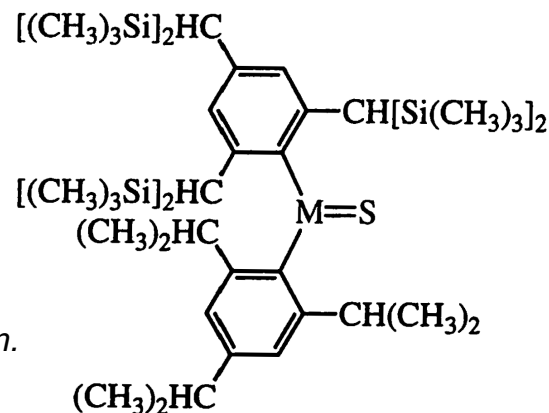
重いケトン



J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.

1975, 539.

可視光領域に吸収



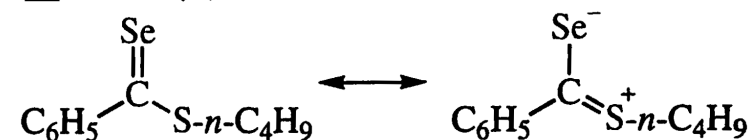
M = Si, Ge

JACS 1998, 120, 11096.

電子効果で反応性を低下

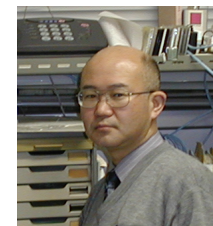


重いエステル



JACS 1997, 119, 8592.

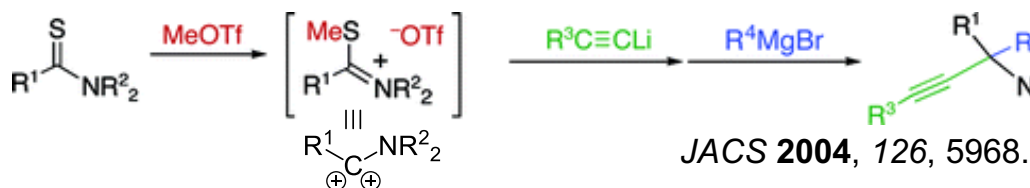
村井利昭教授
(岐阜大学)



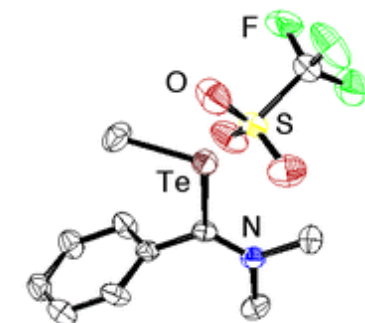
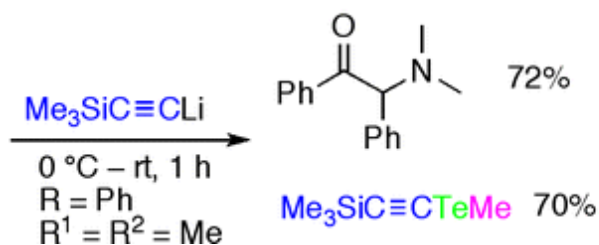
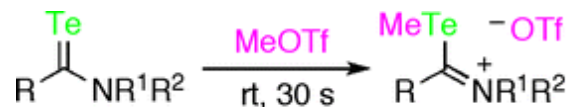
村井君のブログ

<http://murai-kun.cocolog-nifty.com/blog/>

重いアミドの合成化学的応用

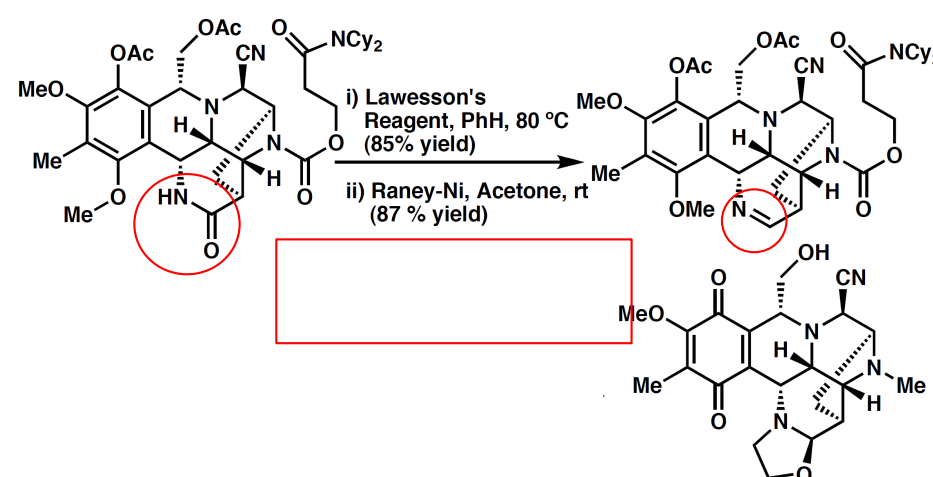


JACS 2004, 126, 5968.



JACS 2004, 126, 16696.

医薬品合成への応用



JACS 1987, 109, 1587.

Cyanocycline A