

# 15族元素3価3配位化合物

## 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 <sub>1</sub> , eV	共役酸の pK <sub>a</sub>	反転障壁, kJ mol <sup>-1</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	8.44	9.76	34
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	8.60	8.65	133

イオン価ポテンシャルの違い＝

NH<sub>3</sub>のNH結合はsp<sup>2.90</sup>混成＝

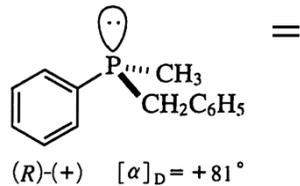
PH<sub>3</sub>のPH結合はsp<sup>3.83</sup>混成＝

→

→

リンは反転障壁が窒素よりも高い

→

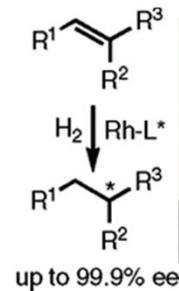
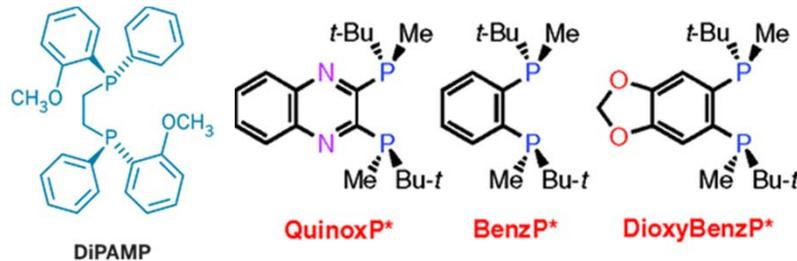


15族3価3配位化合物の構造の違い

	r	θ
Phosphine	1.419A <sup>a</sup>	93.5°
Arsine	1.523A	92.0°
Stibine	1.712A	91.5°

Phys. Rev. 1951, 81, 798.

Pキラルリン化合物の不斉配位子としての応用



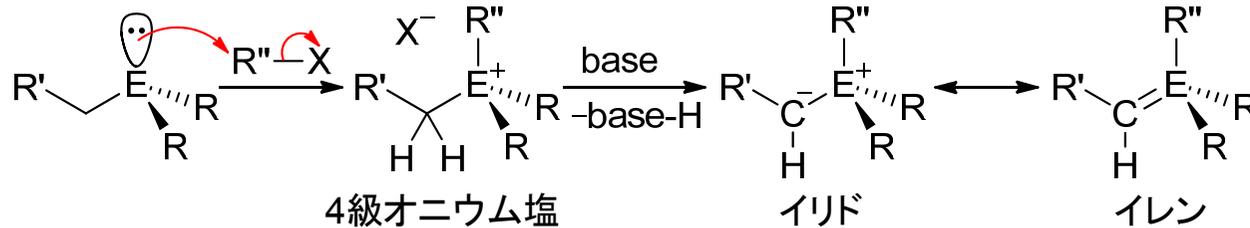
今本恒雄  
千葉大学  
名誉教授



William S. Knowles  
Nobel Prize 2001

# 15族元素オニウム塩とイリド

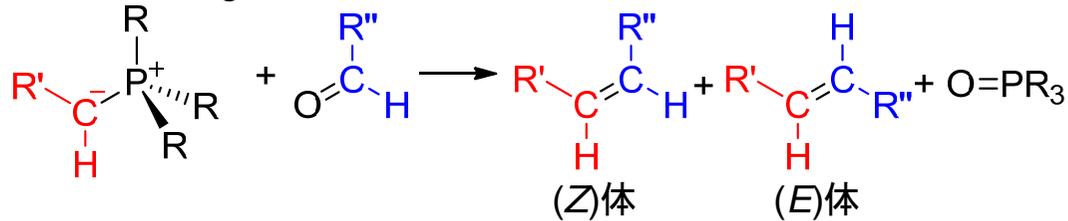
4級オニウム塩の生成 (E = N, P, As, Sb, Bi)



重いEほどイリドが安定  
イレン構造の寄与は小さい

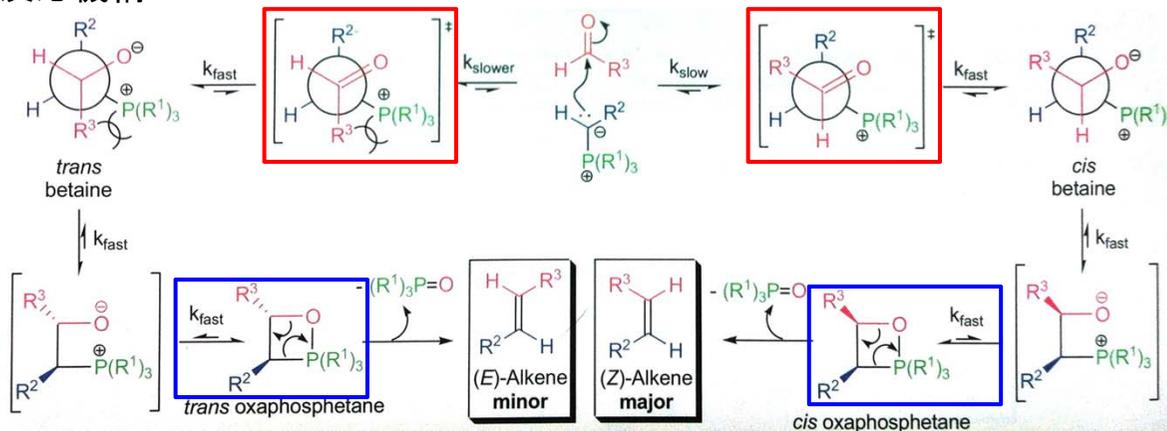
Wittig反応とHorner-Wadsworth-Emmons反応

イリドの分類とWittig反応の選択性



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  
=

反応機構



不安定イリド:

安定イリド:

→  
→  
→

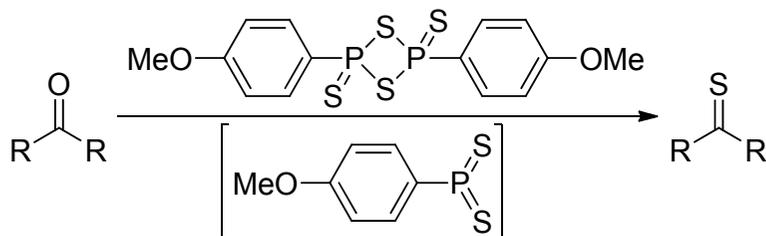
テキスト

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:

P=Se二重結合を有するホスフィンセレニド:

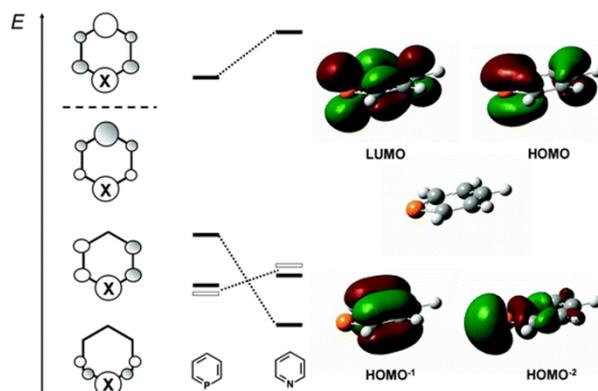


*Org. Synth.* **1984**, 62, 158.

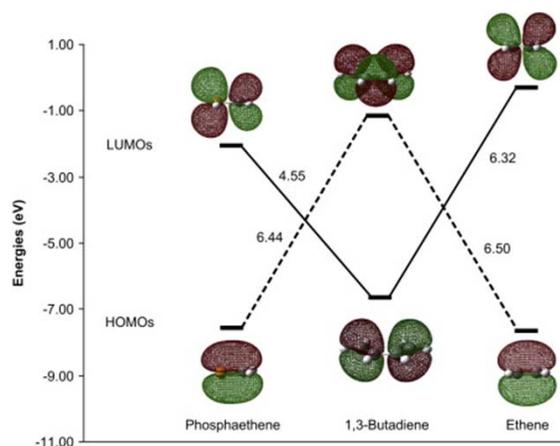
No.	Compound	$\delta P(III)$ (ppm)	$\delta P(V)$ (ppm)	$^1J_{Se-P}/\text{Hz}$
1	$\text{PPh}_3$	-5.31	36.77	728.9
2	$\text{PPh}_2\text{Cy}$	-1.33	46.25	724.9
3	$\text{PPhCy}_2$	4.98	55.87	701.2
4	$\text{PCy}_3$	11.13	59.18	672.9

*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 51.  
*Dalton Trans.* **2008**, 650.

P=C二重結合: ホスファアルケン・ホスファベンゼン

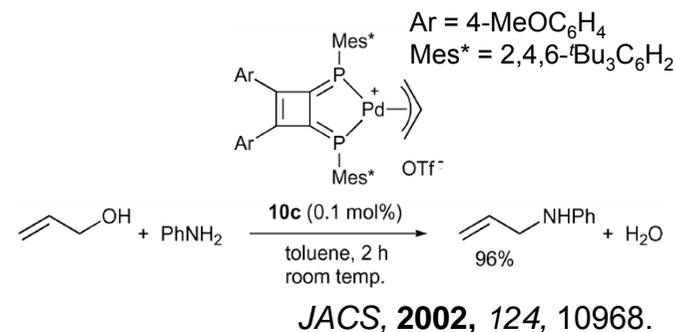


*Dalton Trans.* **2007**, 5505



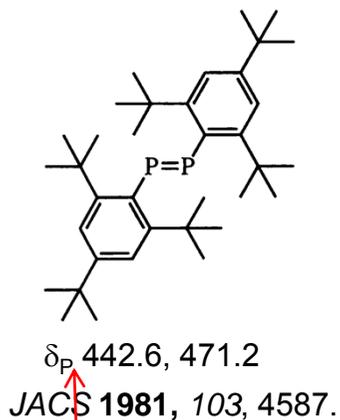
*Tetrahedron* **2008**, 64, 10945.

錯体触媒配位子としての利用

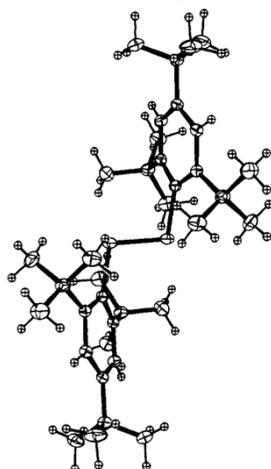


# 15族元素を含有した多重結合②

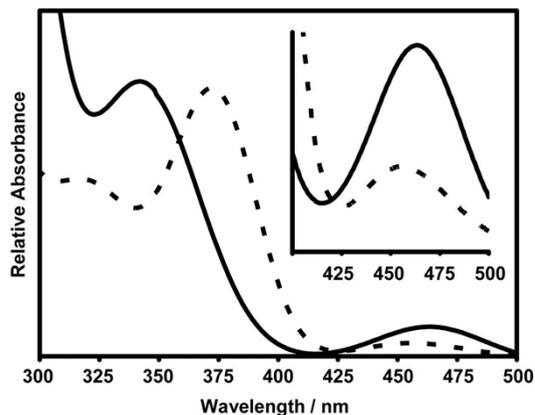
P=P二重結合: 重いアゾ化合物



X線結晶構造解析

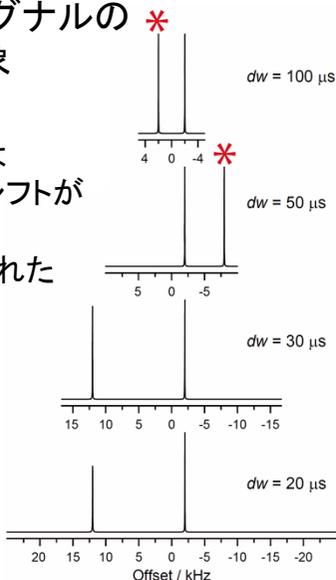


ジホスフェンのUV/visスペクトル

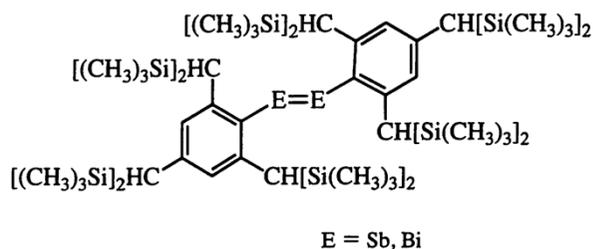


$^{31}\text{P}$  NMRシグナルの  
折り返し現象

最初の報告では  
 $^{31}\text{P}$  NMR化学シフトが  
 $\delta_P$  -59.0と  
間違って報告された

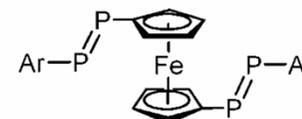


さらに重い同族体

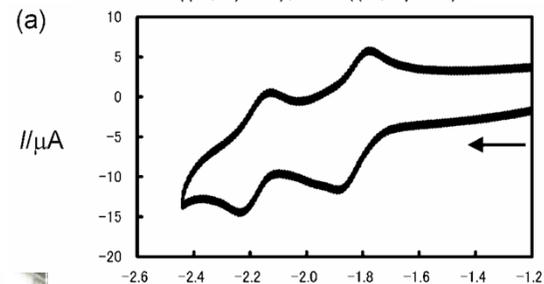


JACS 1998, 120, 433.  
Science 1997, 277, 78.

d電子系化合物との共役



Ar = Tbt ((E,E)-1a), Bbt ((E,E)-1b)



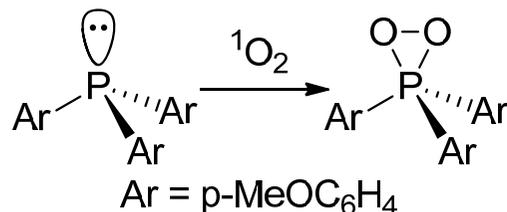
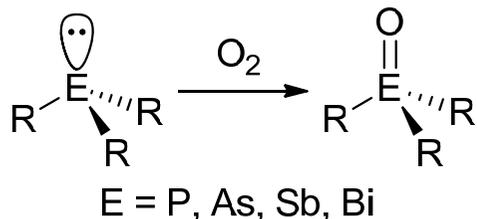
京都大学  
笹森貴裕  
准教授



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

# 15族元素中心の酸化と還元

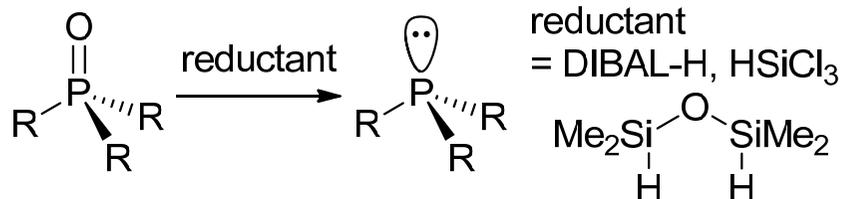
15族3価3配位化合物は酸素と容易に反応してオキsidを与える



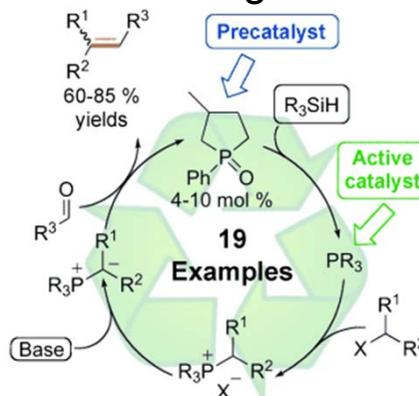
一重項酸素とホスフィンの反応で  
中間体と考えられる三員環化合物が  
合成された

Science 2003, 302, 259.

逆反応(還元)は比較的強い条件が必要

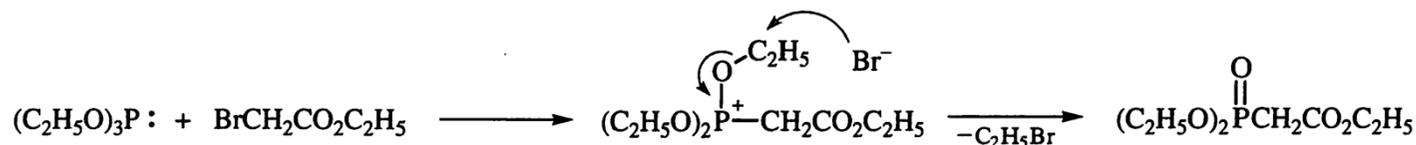


触媒的Wittig反応

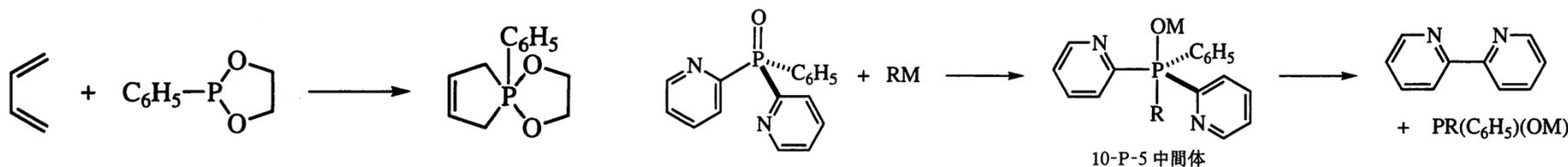


ACIE 2009, 48, 6836.

Arbuzov反応: ホスファイトとハロゲン化アルキルの反応

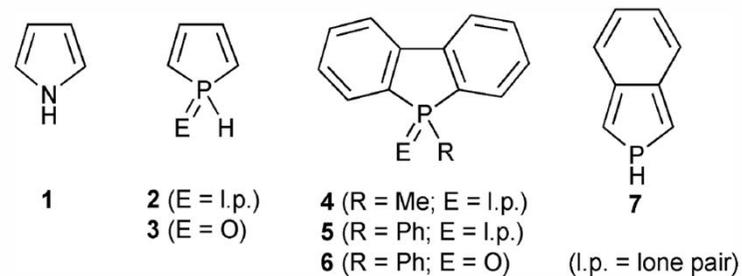
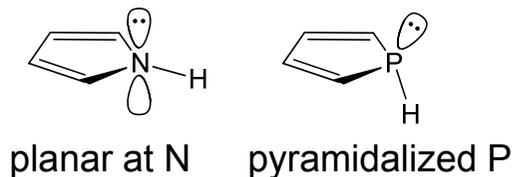


酸化的環化とリガンドカップリング



# リン含有有機材料とσ-π共役:ホスホール

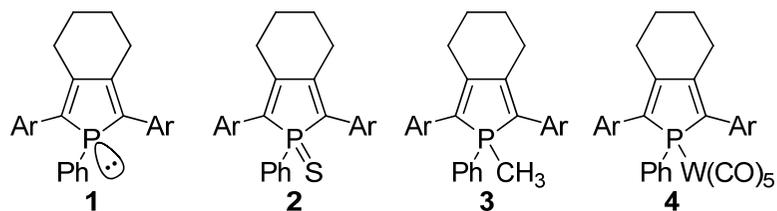
pyrrole vs. phosphole



Compd	1	2	3	4	5	6	7
$E_{\text{LUMO}}$	1.39	-1.02	-2.10	-0.98	-0.97	-1.48	-1.97
$E_{\text{HOMO}}$	-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

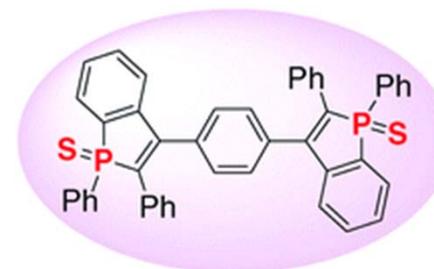
*Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1258.

リン上の置換基の効果による吸収スペクトル変化



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

応用:ホスホールを用いたn型有機半導体



$$\mu_e = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$T_g = 148 \text{ }^\circ\text{C}$$

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