有機リン化合物の赤外線吸収スペクトル

中 山 重 蔵*

The Infra-red Absorption Spectra of Organophosphorus Compounds.

Jyuzo NAKAYAMA*

有機リン化合物の工業的需要が増し、基礎研究への関心が高まるとともに、数多くの有機リン化合物について赤外線吸収スペクトルが測定され、化合物の同定、構造決定、分析などを行なうに十分なデータが蓄積されつつある。すでに1958年までの有機リン化合物の赤外線吸収スペクトルについては Bellamy の成書¹⁾にまとめられているし、それ以後のものについても一部ではあるが、新しく Bellamy の成書²⁾に解説されている。しかし、リンのもつ 31 という質量ゆえにその特性吸収が複雑な指紋領域に集中し、一義的に帰属することの困難な吸収も多くあるし、加えて、強度についてはまとまった定量的なデータを欠き、本稿ではやむなくややあいまいさのともなう、強 (strong), 中 (medium), 弱 (weak) などの表現を用いることとした。また理論的なことよりも、実際に有機リン化合物を扱うものが、化合物の同定、構造決定などの操作を行なうに便利であるように意図し、その特性吸収を各結合別に次の順に論じた。

1. P=O 結合
2. P-O-X 結合 (X=H, P, C)
3. P=S 結合
4. P-S-X 結合 (X=H, P, C)
5. P=Se 結合
6. P=N 結合
7. P-N-X 結合 (X=H, C, P)
8. P=C 結合
9. Phosphonium 塩
10. P-C 結合
11. P-H 結合
12. P-X 結合 (X=F, Cl, Br, I)
13. Phosphate 類

なおここに記載されたデータはとくにことわりのないか

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo ()

ぎり、試料が液体であるものは液膜法により、固体のものはアルカリハライド錠剤法あるいは Nujol 法で測定されたものである。表 1 に各結合別にその特性吸収を表示した。

表 1 有機リン化合物の特性吸収

結 合	振動様式および位置 (cm ⁻¹)	強 度
O-H $\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{O-H}$	伸縮 2525~2725	V
$\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{O-H}$	伸縮 3000~2360	V
N-H $\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{X(=O, S)} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{NHR(H)}$	伸縮 3012~3428	M-S
>P-NHR(H)	伸縮 3356~3430	M-S
P-H	伸縮 2270~2470	W-M
	変角 965~1150	M-S
P=O 遊離	伸縮 1150~1362	S
水素結合	" 1087~1261	S
P-O-(C) 脂肪族	" 950~1060	S
P-O-(C) 芳香族	"	
P ^v	" 905~995	S
P ^m	" 850~860	S
P-O-(H)	" 909~1040	S
P-O-(P)	" 900~980	S
P=N	" 1170~1438	S
P-N	" 950~1000?	
P=C	" 1200 付近	V
P-C	" 650~770?	
P=S	Band I 802~658	M
	Band II 730~550	V
P-S-(X) (X=H, C, P)	Band I 500~613	M
	Band II 460~574	M
P=Se	Band I 517~567	M
	Band II 473~535	M
P ^v	815~940	M-S
P ^m	740~800	M-S
P-Cl	420~587	S

S : strong, M : medium, W : weak, V : variable

I. P=O 結合

P=O 伸縮振動は強く 1150~1362cm⁻¹ の領域にあら

われるのが普通であるが、分子間、あるいは分子内水素結合をしているものでは、さらに強く $1087\sim1261\text{ cm}^{-1}$ にあらわれる^{3,4)}。ときに二本にわれてることがあるが、これには回転異性に起因する場合^{5,6)}と、Fermi 共鳴に起因する場合⁷⁾とがある。前者による場合は二本の吸収は分離も大きくなく、強度にもさして差がないことが多いが、後者では $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 程度まで分離する。また $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動は相変化に敏感で、固体と溶液にしたものとは $\sim 65\text{ cm}^{-1}$ 位までの差が生ずるから注意を要する。

Bell⁶⁾ は $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収位置と置換基の電気陰性度の間に直線関係が成立することを報告し、Griffin⁸⁾ も Taft の σ^* との間にも同様の関係が成立することを述べている。Thomas⁹⁾ はこれを数多くの化合物について、再度、検討し、置換基の電気陰性度との間によりよい直線関係が成立することを認めている。phosphoric trihalide ($\text{X}_3\text{P}=\text{O}$) について次式が成立する。

$$\nu_{\text{P}=\text{O}} = 930 + 40 \sum x \dots\dots\dots [1]$$

ここで $\sum x$ はリンに置換したハロゲンの pauling の電気陰性度の総和である。ハロゲン以外の置換基については実測された波数が [1] 式にあらうように x の値を定め、Thomas らはこの値をリン誘起定数 (phosphorous inductive constant) あるいは単に π 定数 (π constant) と呼んでいる。これらの値を 表 2 に示した。したがって [1] 式は

$$\nu_{\text{P}=\text{O}} = 930 + 40 \sum \pi \dots\dots\dots [2]$$

とあらためられ、[2] 式は $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動が Inductive Effect によって支配される数多くの化合物について $\pm 12\text{ cm}^{-1}$ の範囲内でよくあてはまる。このことから、逆に [2] 式を用いれば、 $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動の位置からリンについての置換基の種類をある程度まで推定することが可能である。しかし、[2] 式を用いるにあたって、 $\text{P}-\text{H}$ 結合を含む化合物や、ある種の phosphoamidate、芳香核を置換基とする phosphine oxide では [2] 式で求まる値より $40\sim 50\text{ cm}^{-1}$ ほど低波数にずれることが多いから注意を要する。このずれの原因は $\text{P}-\text{H}$ 結合を持つ化合物では分子間水素結合 (1) が、二級のアミノ基を持つ phosphoamidate では (2) 式に示すような構造の寄与があるためであり、芳香核を置換基とする phosphineoxide では共役による効果 (フェニル基とリンの空位の d 軌道との $p_\pi-d_\pi$ 型の共役をも含めた) があらわれてくるためと考えられる。

(2)

表 2 π 定数

置 換 基	π 定数	置 換 基	π 定数
$-\text{CH}_3$	2.1	$=\text{Br}_2$	5.5
$-\text{CH}_2-$	2.0	$-\text{Br}$	3.1
$-\text{CH}<$	1.8	$\equiv \text{Cl}_3$	9.0
$-\text{C}=\text{C}< (\alpha \text{ or } \beta)$	2.4	$=\text{Cl}_2$	6.3
$-\text{C}=\text{O} (\alpha \text{ or } \beta)$	2.5	$-\text{Cl}$	3.4
$-\text{CONR}_2$	2.2	$\equiv \text{F}_3$	12.0
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	2.7	$-\text{F}$	3.9
$-\text{C}_6\text{H}_5$	2.4	$-\text{H}$	2.5
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	2.4	$-\text{P}=\text{O}$	3.3
$-\text{OCH}_3$	2.9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad (\text{CH}_2)_n \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	5.9
$-\text{OCH}_2-$	2.85	$-\text{O}-\text{C}=\text{C}<$	2.2
$-\text{OCH}<$	2.75	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	3.0
$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2.7	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	3.1
$-\text{O}-\text{C}=\text{C}<$	3.1	$-\text{OCO}-$	3.4
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	3.0	$-\text{NH}_2$	1.85
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	3.1	$-\text{NHR}$	2.0
$-\text{OCO}-$	3.4	$-\text{NR}_2$	2.2
$-\text{NH}_2$	1.85	$-\text{SR}$	2.4
$-\text{NHR}$	2.0	$\equiv \text{Br}_3$	8.2
$-\text{NR}_2$	2.2		
$-\text{SR}$	2.4		
$\equiv \text{Br}_3$	8.2		

また、 $>\text{P}(=\text{O})\text{OH}$ 化合物ではカルボン酸同様の強い水素結合 (3) により二量化して存在するから、この対象からはずされる。

pyrophosphate のように [4] 式で示される構造を持つ化合物はカルボン酸無水物に対応するから、左右対称の化合物でも二本の吸収が期待されるが、実際には一本しかあらわれない。また非対称のものでも、それぞれの成分が独立に対称の pyrophosphate を作った時に出現する $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動の位置に二本の吸収があらわれるのみで相互作用はみられない。これは二つの $\text{P}=\text{O}$ 結合が同一平面内になく、二つの振動間の相互作用が起らないためである。同様のことは β -diketone 類¹⁰⁾やある種の sulphoxide⁹⁾ でも観察されている。

phosphoramidic acid や phosphonamidic acid では次のごとく、アミノ酸同様に分子内塩を形成しているから、 $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動にかかわって後述の $>\text{PO}_2^-$ に由来する吸収があらわれる。

各構造別にみたP=O伸縮振動の値は次の通りである⁴⁾
(表 3)。

表 3 1) P=O 伸縮振動 (P-OH 結合を持つ化合物)

R ₁	R ₂	P=O 伸縮振動 (cm ⁻¹)
aryl	aryl	1087~1205
alkyl	alkyl	1139~1191
H	alkyl or aryl	1136~1174
OH	alkyl or aryl	1150~1220
H	alkoxy	1200~1212
alkoxy	alkoxy	1210~1250
H(aryloxy)	aryloxy	~1225

2) P=O 伸縮振動 (P-O-P 結合を持つ化合物;
1206~1307 cm⁻¹)

	R, R'=alkyl or aryl	1206~1239 cm ⁻¹
	R=alkyl, R'=aryl	1245~1255 cm ⁻¹
	R, R'=alkyl X=O, S	1253~1266 cm ⁻¹
	R=alkyl or aryl	1260~1282 cm ⁻¹
	R=alkyl X=O, S, Se	1282~1307 cm ⁻¹

3) P=O 伸縮振動 (P-X 結合を持つ化合物)

R ₁	R ₂	X	P=O 伸縮振動 (cm ⁻¹)
alkyl(aryl)	alkyl(aryl)	F	1246~1263
alkoxy	alkyl	Cl	1245~1267
alkoxy	Cl	Cl	1258~1266
alkoxy	alkyl	F	1271~1289
alkoxy	alkoxy	Cl	1280~1299
alkoxy	alkoxy	F	1290~1312
aryoxy	aryoxy	Cl	1299~1309
aryoxy	Cl	Cl	1302~1305
aryoxy	aryoxy	F	1325~1330

4) P=O 伸縮振動 (P-S-R 結合を持つ化合物;
1189~1269 cm⁻¹)

$\begin{array}{c} RS \\ R'S \\ R''S \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=alkyl	1202 cm ⁻¹
	R, R', R''=aryl	1219 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RS \\ R'S \\ R'' \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=alkyl	1189~1198 cm ⁻¹
	R, R', R''=aryl	1211 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R'S \\ R'' \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=alkyl	1214~1229 cm ⁻¹
	R''=aryl	1224 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R'O \\ R''S \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=alkyl	1247~1269 cm ⁻¹
	R''=aryl	1263 cm ⁻¹

5) P=O 伸縮振動 (C, H, O のみを置換基とする
化合物; 1097~1314 cm⁻¹)

$\begin{array}{c} R \\ R \\ R \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R=alkyl	1150~1183 cm ⁻¹
	Rが α-OH を含むもの (分子内水素結合)	1097~1145 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R' \\ R'' \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=alkyl	1181~1220 cm ⁻¹
	R, R', R''=mixed alkyl and aryl	1230~1238 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R'O \\ R'' \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=mixed alkyl and aryl	1232~1265 cm ⁻¹
	R''が α-OH を含むもの	1179~1239 cm ⁻¹
	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ P \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} (CH_2)_n$	1265~1275 cm ⁻¹
	R''=CH ₂ X etc.	1260~1290 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R'O \\ R''O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R', R''=alkyl	1258~1286 cm ⁻¹
	R, R', R''=aryl	1290~1314 cm ⁻¹
	R, R', R''=mixed alkyl and aryl	1261~1297 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R'O \\ H \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R'=alkyl	1250~1266 cm ⁻¹
	R, R'=aryl	1282 cm ⁻¹
	R=alkyl, R'=aryl	1275~1280 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ H \\ H \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R=alkyl	1229 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R' \\ H \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R'=alkyl	1206~1227 cm ⁻¹
	R, R'=mixed alkyl and aryl	1230~1250 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} R \\ R' \\ H \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R'=alkyl	1157 cm ⁻¹
	R, R'=aryl	1170~1182 cm ⁻¹

6) P=O 伸縮振動 (P-NR₂ 結合を持つ化合物; 1156~1287 cm⁻¹)

$\begin{array}{c} R \\ R_1 \\ R_2R_3N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R ₁ =alkyl, R ₂ =aryl, R ₃ =H	1156~1168 cm ⁻¹
	R, R ₁ =aryl, R ₂ , R ₃ =alkyl	1180~1185 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} RO \\ R_1 \\ R_2R_3N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} P=O$	R, R ₁ , R ₂ =alkyl or aryl, R ₃ =H	1192~1210 cm ⁻¹
	R, R ₁ , R ₂ , R ₃ =alkyl	1198~1235 cm ⁻¹
	R ₁ =CN, R, R ₂ , R ₃ =alkyl or aryl	1264~1271 cm ⁻¹

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{N} \\ \text{R}_3\text{R}_4\text{N} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_3=\text{alkyl or aryl}, \text{R}_2, \text{R}_4=\text{H}$ $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4=\text{alkyl or aryl}$	1163~1220 cm^{-1} 1170~1218 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{R}_2\text{N} \\ \text{R}_3'\text{N} \\ \text{R}_2'\text{N} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}', \text{R}''=\text{alkyl or aryl}$ $\text{R}_1=\text{alkyl or aryl}, \text{R}_2=\text{H}$ $\text{R}_2', \text{R}_2''\text{N in saturated ring}$	1191~1245 cm^{-1} 1235~1255 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{N} \\ \text{R}_3\text{R}_4\text{N} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}=\text{alkyl}, \text{R}_1, \text{R}_3=\text{alkyl or aryl}, \text{R}_2, \text{R}_4=\text{H}$ $\text{R}=\text{aryl}, \text{R}_1, \text{R}_3=\text{alkyl or aryl}, \text{R}_2, \text{R}_4=\text{H}$ $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4=\text{alkyl}$	1172~1209 cm^{-1} 1214~1239 cm^{-1} 1220~1232 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{R}_1\text{O} \\ \text{R}_2\text{R}_3\text{N} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}_1=\text{alkyl}, \text{R}_2, \text{R}_3=\text{H}$ $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2=\text{alkyl}, \text{R}_3=\text{H}$ $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3=\text{alkyl or aryl}$	1220~1244 cm^{-1} 1198~1258 cm^{-1} 1235~1274 cm^{-1}

7) P=O 伸縮振動 (同一リン原子に-NR₂, -X, -SR
などが置換した化合物; 1209~1299 cm^{-1})

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}_2\text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}'=\text{alkyl}$	1238~1245 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RNH} \\ \text{R}'\text{NH} \\ \text{Cl} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}'=\text{alkyl}$	1209~1217 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}=\text{alkyl or aryl}$	1263~1279 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{R}_2\text{N} \\ \text{F} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}'=\text{alkyl or aryl}$	1274~1279 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RNH} \\ \text{R}'\text{NH} \\ \text{F} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}'=\text{alkyl or aryl}$	1215~1235 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{R}'\text{S} \\ \text{R}''_2\text{N} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}', \text{R}''=\text{alkyl or aryl}$	1205~1212 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{R}'\text{S} \\ \text{R}''\text{NH} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}', \text{R}''=\text{alkyl or aryl}$	1203~1219 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{R}'\text{S} \\ \text{R}_2'\text{N} \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}', \text{R}''=\text{alkyl or aryl}$	~1225 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}'\text{S} \\ \text{R}_2'' \end{array} \text{P}=\text{O}$	$\text{R}, \text{R}', \text{R}''=\text{alkyl or aryl}$	1202~1214 cm^{-1}

II. P-O-X 結合 (X=H, P, C)

1. P-O-H 結合 (5) の型の酸は次の 5 種の特性吸収を持っている¹¹⁾。

- [1] 2525~2725 cm^{-1} (ν_{OH})
- [2] 2080~2350 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-O}}$ と δ_{OH} の結合音 ?)
- [3] 1600~1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{P=O}}$ と (5) の結合音 ?)
- [4] 917~1040 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-O}}$)
- [5] 450~540 cm^{-1}

このうち [1] の吸収は O-H 伸縮振動に由来し、きり

こみの浅い幅広い吸収である。水酸基としては非常に低い位置にでているが、これはこの型の酸が前述したように、カルボン酸同様に、強い水素結合により二量化しているためである。[2] の吸収は P-O-H 結合を持つ化合物に特徴的で、かつ希薄溶液にして測定すると低波数に移動する。このことから O-H 変角振動が関与しているとみられ、P-O 伸縮振動と 1280 cm^{-1} 付近に予想される O-H 変角振動との結合音と推定されている。[3] の吸収は P-O-H 化合物に特徴的で、かつ OH を OD にかえても吸収位置は変わらない。したがって $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{P} \\ \text{O-} \end{array}$ の骨格が関与すると考えられ、P=O 伸縮振動と [5] の吸収の結合音とされている。

以上、三種の吸収は、酸の型によって相対強度が変化し、phosphoric acid で [1] が最も強く、phosphinic acid では [3] が強く、phosphonic acid では三種の吸収の強度はあまり変らない。したがって、この三種の吸収の強度を比較することによりある程度、酸の型を推定することができる。

[5] の吸収は、二本にわれてでることもあり、P=O 変角振動が水素結合のために高波数にシフトしたものと考えられている。強度は弱~中程度であるが、実用的にはあまり用いられない。

(6) の型の酸は次の特性吸収を示す¹¹⁾。

- [1] 3000~3100 cm^{-1} (ν_{OH})
- [2] 2220~2360 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-O}}$ と δ_{OH} の結合音 ?)
- [3] 909~932 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-O}}$)

[1] の吸収は OH 伸縮振動であるが、イオウが酸素に比較して水素結合能力に乏しいために (5) の場合よりも高波数にでている。[2] の吸収は (5) の [2] に対応し、P-O 伸縮振動と OH 変角振動の結合音と推定される。

残る(5)の型の〔4〕と(6)の型の〔3〕の吸収は P-O 伸縮振動に由来する。いずれも強い吸収で、若干、(6)型の化合物で低波数にあらわれる。P=O 伸縮振動と同様に、P-O 伸縮振動と π 定数との間には〔3〕式が成立する¹¹⁾が、P=O 伸縮振動の場合ほど実測値との一致はよくないから運用にあたっては慎重を要する。

$$\nu_{P-O} = 650 + \sum \pi \dots\dots\dots [3]$$

また amidate の場合には P=O 伸縮振動の項で述べたように分子内塩として存在するから OH に由来する吸収はない。

2. P-O-P 結合 P-O-P 結合を持つ化合物は 900~980 cm⁻¹ に特性吸収を持っている¹¹⁾。しかし大半の化合物はもっと狭い 925~945 cm⁻¹ に強い吸収を示す。これらの化合物の P-O 振動には P-O-H 化合物のような、 π 定数との間の直線関係は認められないが、次の規則性がみられる。

(1) P=O を P=S, P=Se で置換していくと少しずつ低波数に移動する。

(2) P^{III} の無水物は P^V の無水物よりも低波数にあらわれる。

3. P-O-C 結合 P-O-C 結合を持つ化合物は 1000 cm⁻¹ 付近に強い吸収を示すほか、酸素についた炭素の性格により、それぞれ C-O 結合に特徴的な吸収を持っている¹¹⁾。1000 cm⁻¹ 付近の吸収は、やや疑問が持たれるが P-O 伸縮振動に由来するものとみられる。

i. P-O-C (脂肪族)

a. P-O-(C) 950~1060 cm⁻¹ に強い吸収があらわれる。構造別にみると次のようになる。

$$P-O-(CH_3) \quad 1015 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$$

$$\{P^{III}-O-(CH_3) \quad 1015 \sim 1034 \text{ cm}^{-1}\}$$

$$P-O-(CH_2)- \quad 987 \sim 1042 \text{ cm}^{-1}$$

$$(P-O-C_2H_5 \quad 1008 \sim 1042 \text{ cm}^{-1})$$

$$P-O-\left(\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}\right) \quad 950 \sim 1018 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left(P^{III}-O-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}- \quad 950 \sim 978 \text{ cm}^{-1}\right)$$

この他に 3 価のリンのエチルエステルでは 908~926 cm⁻¹ に、5 価のリンのエチル以上の直鎖のエステルでは 938~982 cm⁻¹ に、中程度の強さの C-C 振動があらわれる¹¹⁾から注意を要する。

また α, β -不飽和結合をもつエステルの場合には次の領域にあらわれる。ただしこの場合には強度は一定せず他吸収のシュルダ程度のこともある。

$$P-O-\left(\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\right) \quad 920 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$$

$$P-O-\left(\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CCl}_2\right) \quad 980 \text{ cm}^{-1}$$

b. 脂肪族 C-O-(P) 普通の C-O 結合とほぼ同様の位置にあらわれるが強度はそれほど強くない。弱~中程度の吸収である。一般のエステル同様にアルキル基がプロピルよりも高級になると吸収がわれてでることも多い。たとえば イソプロピル エステルでは 1098~1114, 1136~1147, 1170~1190 cm⁻¹ に 3 本の吸収を示す。構造別には次のようになる。

$$CH_3-O-(P) \quad 1168 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$$

$$-CH_2-O-(P) \quad 1105 \sim 1170 \text{ cm}^{-1}$$

$$>CH-O-(P) \quad 1087 \sim 1190 \text{ cm}^{-1}$$

ii. P-O-C (芳香族) P-O-(C) 振動はリンが 3 価の場合、850~860 cm⁻¹ (しかし aryl phosphorodichloride のようなものでは 919~935 cm⁻¹¹²⁾ と高い) に、リンが 5 価の場合には 905~996 cm⁻¹ にあらわれる^{11,12)}。いずれも強い吸収となる。C-O-(P) 振動は 1100~1242 cm⁻¹ に一本以上の強い吸収があらわれる。

III. P=S 結合

P=S 結合は 802~658 cm⁻¹, Band I と 730~550 cm⁻¹, Band II に二つの特性吸収を持っている¹⁴⁾。Band I は通常中程度の強さであるが、Band II は化合物によってまちまちで、リンに -NR₂, -SR, -CH₃, -Cl などが置換した場合には強~中程度の強さとなる。この二本の吸収の起因に関する定説はないが、P=S 結合の力の定数の計算からは、Band II が P=S 伸縮振動によく一致する。しかし (RO)₂P(SR)=S と (RO)₂P(SH)=S とを比較すると、Band II は両者ともほぼ同様の位置にあらわれるが、Band I の方は分子間水素結合をしている後者

表 4 P=S 伸縮振動¹⁴⁾

系	Band I (cm ⁻¹)	Band II (cm ⁻¹)
RO(R)P(OH)=S	762~800	589~610
R ₂ P(OH)=S	749~769	584
(RO) ₃ P=S	800~844	602~662
(RO) ₂ P(R)=S	770~803	595~650
R ₂ P(OR)=S	769~792	580~608
R ₃ P=S	685~769	535~596
RO(R)P(Cl)=S	779~797	619~641
(RO) ₂ P(SR)=S	790~833	645~663
(RO) ₂ P(SH)=S	730~780	649~658
(RS) ₃ P=S	No band	~685
(RO) ₂ P(NR ₂)=S	769~857	622~680
(R ₂ N) ₂ P(OR)=S	777~835	645~695
(R ₂ N) ₃ P=S	790~837	690~714
(R ₂ N) ₂ P(R)=S	720~751	628~654
R ₂ P(NR ₂)=S	715~766	572~574

が低くでるから Band I が P=S 伸縮振動に関係しているとみられる。回転異性とも考えられるが、それにしては分離が大きすぎるし¹³⁾、温度変化を行っても二本の吸収の相対強度はかわらない¹⁴⁾からこの可能性は少ない。Band I, II 共に、 π 定数との間に、P=O 伸縮振動のような単純な直線関係は認められないが、Band II は -Cl, -SR, -NR₂ などの置換基の数が増加すると規則的に高波数に移動することや、P-Me 化合物は常に対応する P-Et 化合物より、高波数にでることなどが知られている。

IV. P-S-(X) 結合 (X=H, P, C)

P-S-(X) 振動は 400~613 cm⁻¹ のかなり広い範囲にわたるが、さらにこの範囲に Band I (500~613 cm⁻¹) と Band II (460~574 cm⁻¹) とを持っている¹⁴⁾のが普通である。しかし P=S 伸縮振動の場合同様、二本の吸収の成因は、はっきりしていない。一般的に次の規則性がみられる。(1) P=S 化合物は対応する P=O 化合物よりも低波数にでる。(2) Band I, Band II 共に中程度の強さの吸収であり、その振動位置の差は 30~40 cm⁻¹ であるが、アルコキシ基をアルキル基で置換していくと、その差は次第に大きくなる。(3) P-CH₃ 化合物では一本の吸収しかあらわれない。

表 5 P-S-(X) 振動¹⁴⁾

系	Band I (cm ⁻¹)	Band II (cm ⁻¹)
(RO) ₂ P(SH)=S	526~548	493~526
(RO) ₂ P(SR)=O	600~610	563~574
R(RO)P(SR)=O	566~573	523~533
Me(RO)P(SR)=O	No band	520~538
R(RS) ₂ P=O	561~563	533~544
Me(RS) ₂ P=O	No band	537~540
RO(R ₂ N)P(SR)=O	598~613	564~573
R(R ₂ N)P(SR)=O	No band	510~542
(RO) ₂ P(SR)=O	527~540	500~520
(RS) ₂ P=S	520~545	No band
(RS) ₂ P	553~564	472~489

V. P=Se 結合

P=Se 結合に関するデータは少ないが、517~567 cm⁻¹ (Band I) と 473~1535 cm⁻¹ (Band II) の二本の特性吸収を持つ^{14,16)}ことがわかっている。吸収位置に関しては P=S 結合同様、 π 定数との間の簡単な直線関係は認められない。また P-Se-X 結合の特性吸収についての報告はみあたらない。

表 6 P=Se 伸縮振動¹⁴⁾

系	Band I (cm ⁻¹)	Band II (cm ⁻¹)
(RO) ₂ P=Se	570~577	528~535
(RO) ₂ P(Et)=Se	544~551	498
(RO) ₂ P(Me)=Se	517~536	505
RO(HO)P(R)=Se	533	473

VI. P=N 結合

phosphonitrile ポリマーのような環状化合物やその他 (7) 式に示されるような共鳴が可能な系では、P=N 伸縮振動は 1170~1438 cm⁻¹ に強くあらわれる¹⁷⁾。その吸収位置は環の大きさ、置換基の電気陰性度、置換基の大きさなどに支配される。

(7)

(1) 環の大きさの影響 (7) 型の共鳴の度合は環の大きさ (環の flexibility) によって支配されるから、P=N 伸縮振動は環の大きさによって変化する^{18,19)}。したがって、その吸収位置からある程度まで環の大きさを予測することができる。たとえば (NPF₂)_n は n=3, 4, 5 では n と共に高波数に移動するが、それ以後は少しづつ低波数にシフトする。

表 7 (NPF₂)_n の P=N 伸縮振動¹⁸⁾

n	3	4	5	6	7	8	10	11
$\nu_{P=N}(cm^{-1})$	1297	1419	1439	1408	1400	1386	1363	1357
		1438						

(2) 電気陰性度の影響 表 8 にみられるようにリンについた置換基の電気陰性度に顕著に支配される。

表 8 (NPX₂)_n の P=N 伸縮振動^{17,20,21)}

X	$\nu_{P=N}(cm^{-1})$	
	n=3	n=4
Me	1180	1220
Et	1157	1231
Ph	1190	1213
CF ₃	1205	1220
OMe	1275	1337
OEt	1225	1320
NMe ₂	1195	1265
Cl	1218	1315
Br	1175	1272~1280
NH ₂	1170	1240
NHNH ₂	1218	

(3) 置換基の大きさ [NP(OR)₂] ではアルキル基の大きさを変えてみても、P=N 伸縮振動にはあまり大き

な変化がみられない²²⁾から、質量による効果よりも電気陰性度が大きな支配力を持っていると考えられる。しかし、 $[\text{NP}(\text{NHR})_2]$ のようなものではアルキル基が大きくなるにつれて高波数に移動する²³⁾。これは、かさ高いアルキル基の立体障害により平面性が妨げられ、アミノ基の窒素の対電子とフォスファゼン環との共役が十分行なえなくなるためと考えられている。

上述したような共役がなく、P-N 間がより二重結合に近い系では P=N 伸縮振動は $1325\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ にあらわれる¹⁷⁾。置換基が同じような場合には上述の系よりも $50\sim 150\text{ cm}^{-1}$ 高いところに出るのが普通である。たとえば $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}(\text{p})$ では $1330\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ ²⁴⁾ に、 $(\text{RO})_2\text{PH}=\text{N}-\text{Ph}$ では $1325\sim 1385\text{ cm}^{-1}$ ²⁵⁾ に強い吸収を持っている。

VII. P-N-X 結合 (X=H, C, P)

P-N 結合については、その伸縮振動を $680\sim 750\text{ cm}^{-1}$ ^{26,27)} とする説と、 $950\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ とする説^{17,28,29)} とがあるが後者の方がより確からしい。しかし、いずれにしても、その吸収位置を一義的に識別することはできないから、このグループに特徴的な他の吸収を考慮することにより構造を検討していくことが賢明である。

1. P-NH₂ および P-NHR 結合 これらの化合物の特性吸収は表 9 に示した通りである。N-H 伸縮振動に対するリン原子の大きな影響はみられず、通常のアミンとほぼ同位置にあらわれるが、N-H 変角振動の方は通常のアミンのそれ ($1650\sim 1550\text{ cm}^{-1}$) よりも 60 cm^{-1} 程度低いところにてでている。一級のアミドでは N-H 伸縮振動は $3150\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ に二本ないし三本の吸収があらわれる¹⁷⁾。二級のアミドでもほぼ同位置である。しかしこれらの吸収は分子間水素結合のない希薄溶液にして測定すると 100 cm^{-1} ほど高波数にシフトする³⁰⁾、元来、水素結合のない 3 価のリンの化合物でもこの位置にあらわれる。また P=O 結合は P=S 結合よりも N-H の水素と強く水素結合するから、P=O 化合物は対応する P=S 化合物よりも N-H 伸縮振動は低波数に、逆に N-H 変角振動は高波数にでることになる。また二級のアミンの C-N 伸縮振動も他のアミンとほぼ同様で、R がアルキル基の場合には $1076\sim 1144\text{ cm}^{-1}$ ^{17,31)} に、アリール基の場合には $1266\sim 1316\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷⁾ にあらわれる。強度はいずれの場合にも中程度である。 960 cm^{-1} 付近にてでている吸収は P-N 伸縮振動と考えられるが、他の吸収にまじって識別が困難であり、かつ P-NH₂ 化合物では 750 cm^{-1} 付近にも吸収があって、これを P-N 伸縮振動とするにはやや疑問がある。

表 9 PNH₂, PNHR および PNHAr 化合物の特性吸収¹⁷⁾

1. PNH₂ 化合物

Compound	ν_{NH} (cm^{-1})	δ_{NH} (cm^{-1})	P-N ?
Monoamidate			
P=O	3012~3425	1545~1575	922~957
P=S	3049~3378	1543~1550	930~933
Diamidate			
P=O	3125~3390	1570~1575	943 and 1000
P=S (一例のみ)	3226 and 3413	1538	obscured

2. PNHR 化合物

Compound	ν_{NH}	$\nu_{\text{C-N}}$	P-N ?
Monoamidate			
P=O	3125~3316	1099~1144	873~1040
P=S	3195~3333	1089~1130	883~1020
P≡	3356~3430	1087~1112	998~1026
Diamidate			
P=O	3125~3390	1076~1136	885~1053
P=S	3236~3390	1081~1101	932~950

3. PNHAr 化合物

Compound	ν_{NH}	$\nu_{\text{C-N}}$	P-N ?
Monoamidate			
P=O	3115~3226	1274~1316	922~971
P=S	3195~3215	1277~1304	931~943
P=N (一例のみ)	3333	1274	909
Di and Triamidate			
P=O	3125~3247 and 3246~3448	1266~1312	917~1015
P=S (一例のみ)	3125	1389	930 and 970

2. P-NR₂ 化合物¹⁷⁾ P-NR₂ 化合物は C-N 伸縮振動に由来する吸収を $1060\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ (R がアリール基の場合にはさらに高波数に移動する) に、P-N 伸縮振動と考えられるかなり強い吸収を $975\sim 1053\text{ cm}^{-1}$ に持つほか、アルキル基に由来する吸収を示すが、これはアルキル基の性質により変化するから個々の場合について検討する必要がある。たとえば P-NMe₂ 化合物では、 1300 cm^{-1} 付近に CH₃ 変角振動が、 1180 と 1065 cm^{-1} にそれぞれ、逆対称および対称 NMe₂ 伸縮振動が、さらに P-N 伸縮振動にもとづくと思われる吸収を 975 cm^{-1} 付近に持っている。 1300 cm^{-1} 付近の吸収は P-Me 化合物にもあらわれるがこれは P-NMe₂ 化合物が、さらに N-CH₃ 結合の特性吸収を $2750\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ に持つことで区別される。

またほかに P-N-Ar 結合を持つ化合物には $1370\sim$

表 10 $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} P \begin{matrix} X \\ NMe_2 \end{matrix}$ 化合物の特性吸収¹⁷⁾

R	R'	δ_{CH_3}			$\nu_{P-N} ?$		
		X=O	X=S	X absent	X=O	X=S	X absent
alkoxy	alkoxy	1307~1311(4)*	1290~1299(9)	1265~1282(2)	984~1000(4)	985~1000(9)	950~970(2)
aryloxy	aryloxy	1316(1)			1004(1)		
alkoxy	alkyl	1304~1307(6)	1299(1)		985~990 (4)	980(1)	
alkoxy	C≡N	1316~1319(5)	1290(1)		1002~1003(5)	991(1)	
alkoxy	Cl	1302(1)	1290~1292(2)		995(1)	988~990 (2)	
alkoxy	F	1316~1321(6)			1002~1008(5)		
alkoxy	alkylthio	1290~1299(4)			985~990 (3)		
alkyl	alkyl			1287(1)			1000(1)

* () の数字は測定された化合物の数

1429 cm⁻¹ に芳香環の面内 C-C 骨格振動に由来する中程度の強さの吸収がある¹⁷⁾。

3. P-N-P 結合 Shagidullin³²⁾ は (8a) の P-N-P 結合の逆対称および対称伸縮振動はそれぞれ 920~995 cm⁻¹ と 600~690 cm⁻¹ にあるとしている。しかし (8a) には互変異性体 (8b) があり、これらの吸収は P-O-P 結合にもとづくものとしても説明できるから疑問が持たれている。その後、Gutmann ら³³⁾ は P-N-P 振動は

915~935 cm⁻¹ にあるとし、Burg ら³⁴⁾ も phosphinoamine RN[P(CF₃)₂]₂ [R=H, CH₃, P(CF₃)₂] の気体状態での測定結果から、逆対称伸縮は 859~925 cm⁻¹ に、対称伸縮振動は 647~808 cm⁻¹ にあるとしている。

VIII. P=C 結合

alkylidenephosphorane (8a) はイリド構造 (8b) の寄与のために phosphonium 塩と類似したスペクトルを与える。また測定された例も、R が電子吸引性の基であったりカルボアニオンを安定化している系が主である。

Speziale ら³⁵⁾ および Aksnes³⁶⁾ は次の化合物につき測定し、いずれも後述の phosphonium 塩の特性吸収を 1105~1137 cm⁻¹ に示すことを報告している。この場合にもカルボニル基との共役によるイリド構造の寄与が大きいことは、C=O 伸縮振動が R が CH₃, Ph で 1470~1530, OEt で 1620~1656, NPh₂ で 1545~1570 cm⁻¹ と、それぞれ対応する普通のケトン、エステル、酸アミドの C=O

伸縮振動より 100 cm⁻¹ 以上低いことから理解できる。そのほかにこれらの化合物は 1260~1380 cm⁻¹ に帰属

のつかない吸収を持っている。これらの吸収は、さらにカルボニウムイオンが安定化され、P-C 間がより単結合に近いと考えられる。表 11 に示した化合物の P=C 伸縮振動がやや低波数の 1180~1230 cm⁻¹ にあらわれる³⁷⁾ から、これらを P=C 伸縮振動と考えることもできるが明白ではない。またこれらの化合物はいずれも 1060~

表 11 Ph₃P=R の P=C 伸縮振動

R	$\nu_{P=C}(\text{cm}^{-1})$ (強度)
	1220 (medium)
	1210 (Strong), 1180 (weak), doublet
$=C \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}$	1230 (strong) ($\nu_{C=N}$ 2200)
$=C \begin{matrix} CN \\ CO_2Me \end{matrix}$	1200 (Strong), broad ($\nu_{C=N}$ 2200, $\nu_{C=O}$ 1640)
$=C \begin{matrix} CO_2Me \\ CO_2Me \end{matrix}$	1200 (weak) ($\nu_{C=O}$ 1630~1700, doublet)
$=C \begin{matrix} SO_2Ph \\ SO_2Ph \end{matrix}$	1190 (weak) ($\nu_{SO_2, asym}$ 1310, broad)

1120 cm⁻¹ に phosphonium 塩による吸収を持っている。このほか次のようなカルボジフォスフォランは 1316 と

1282 cm⁻¹ とに特性吸収を持つことが知られている³⁹⁾。

IX. ホスホニウム塩

Griffin³⁹⁾ は次の6種のホスホニウム塩のスペクトルをクロロホルムおよびアセトニトリルを溶媒として測定している。Dのテトラアルキルホスホニウム塩について

- A. $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+\text{X}^-$
- B. $[\text{Ph}_2\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{R}]^+\text{X}^-$
- C. $[\text{PhP}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{R}]^+\text{X}^-$
- D. $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PR}]^+\text{X}^-$
- E. $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{R}-\text{PPh}]^{2+}2\text{X}^-$
- F. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{R}$

は一義的に決定しうる特性振動は認められないが、他の化合物はいずれも 1430~1440 (Strong), 1100~1120 (Strong), 995~1005, 710~730 cm⁻¹ に特徴的な吸収を持っている。1430~1440 cm⁻¹ の強い吸収は、重原子 (リン) についたフェニル基の変角振動^{40, 41)}に由来し、P-Ar 結合の同定に重要である。1110~1120 cm⁻¹ の吸収の起源は、Horner ら^{37, 42)} はリンについた四つの置換基の骨格振動と考え、Kross⁴³⁾ や Noltes⁴⁴⁾ たちは重い置換基の影響を受けたベンゼン環の C-H 面内変角振動と考えている。この吸収は Kross ら⁴³⁾ によれば、なお一般的に 4b, 5b, 6b, 7b 族などの重原子にフェニル基がついた化合物でみられ、その吸収位置と重原子の電気陰性度の自乗との間には直線関係が認められるとしている。いずれにしてもこの吸収は強く特徴的であるから、フェニル基を含むホスホニウム塩の同定にはかかせない。905~1005 と 710~730 cm⁻¹ の吸収はどちらもホスホニウム塩に特徴的であるが、強度は強いものから弱いものまで化合物によってまちまちであるから、むしろ 1110~1120 cm⁻¹ の吸収の補助手段として用いられるべきものだろう。

X. P-C 結合

簡単な対称分子に対する計算の結果から、P-C 伸縮振動は 700 cm⁻¹ 付近にある^{46, 47)}とされ、事実、P-C 結合を含む大部分の化合物が 650~770 cm⁻¹ に吸収を持っている^{45, 48, 49, 50, 51)}。しかし、この領域でのスペクトルは複雑であるため、ある特定の吸収を P-C 伸縮振動に帰属することは困難で、実用的価値は期待できない。むしろ P-R 結合に特徴的な吸収を個々の場合について検討することが大切である。

P-CH₃ 結合を持つ化合物は 1277~1333 (中) と 842~954 cm⁻¹ (中~強) に特性吸収を持つ。CH₃ 変角振動

に由来する前者は、P-N-CH₃ 化合物でもあらわれるが、半値幅 (P-CH₃ では最低 30 cm⁻¹ であるが、P-N-Me では最高 30 cm⁻¹) でも区別できるし^{45, 52)}、また P-N-CH₃ 化合物は 842~954 cm⁻¹ の吸収を欠くことから区別できる。

P-Et 化合物は 1250 cm⁻¹ 付近に弱い2本の吸収を持っているが⁴⁹⁾、これを直接同定することは困難である。しかし、この吸収とごく近いところに P=O 伸縮振動があればこれとカップリング (Fermi 共鳴) して P=O 伸縮振動が2本にわたることがあり、とくに 1200~1300 cm⁻¹ の範囲内でわけてでている場合には P-Et 結合の存在を一応考慮する必要がある。

P-Ph 化合物は 1425~1450 cm⁻¹ にリンについたフェニル基の変角振動を示すほか 1000 cm⁻¹ 付近にも吸収を持つ^{39, 45)}。しかし、前者の吸収の付近には、1405~1425 (P-N-Ph), 1445~1458 cm⁻¹ (P-O-Ph) などの吸収もあるから注意してみる必要がある。

P-C≡N 結合の C≡N 伸縮振動は 2183~2217 cm⁻¹ にあらわれる⁴⁵⁾。これは脂肪族あるいは芳香族ニトリルの 2215~2260 cm⁻¹ よりも低波数であるから、これとの区別は比較的容易である。

P=O と α-不飽和結合との共役はないと考えられている。しかし、α-不飽和結合の C=C 伸縮振動は β-不飽和結合のそれ (1631~1661 cm⁻¹) よりも低い 1590~1645 cm⁻¹ にあらわれる⁴⁵⁾。これは二重結合の π 電子がリンの空位の 3d 軌道へ移動すること (p_π-d_π 共鳴) に原因すると考えられる。しかし、また同じ α-不飽和化合物でも、リンについた置換基の影響をもうける。たとえば、vinylidiphenylphosphine oxide では C=C 伸縮振動は 1590 cm⁻¹ であるが vinyl-diethylphosphine oxide では 1610 cm⁻¹ と高い^{53, 54)}。

XI. P-H 結合

P-H 結合は 2270~2470 cm⁻¹ と 900~1150 cm⁻¹ に特性吸収を持つ⁵⁵⁾。前者は P-H 伸縮振動に由来し、中程度の鋭い吸収で容易に識別できる。後者は P-H 変角振動に由来するもので、多くの P-H 化合物が 900~1015 cm⁻¹ と 1031~1150 cm⁻¹ に二本の吸収を持っている^{55, 56)}が帰属は簡単でなく実用的価値は少ない。P-H 伸縮振動は 2270~2470 cm⁻¹ と、同一周期に属する他元素の XH 振動 (ν_{SiH} 2097~2258 cm⁻¹, ν_{SH} 2550~2600 cm⁻¹⁵⁷⁾) よりも広範囲にわたり、有機リン化合物の多様性を示している。一方、吸収強度はリンの電気陰性度 (結合の極性) を反映して SiH と SH との中間の強さである。構造別にみた P-H 伸縮振動⁵⁵⁾は次の通りであ

表 12 P-H 伸縮振動 (cm⁻¹)

$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R}'\text{O} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2380 \sim 2441 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{HO} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2427 \sim 2457 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{H} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ 2380 \end{array} \text{X}^+$	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{S} \\ \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2392 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2310 \sim 2355 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2375 \text{ (R=alkyl)} \\ 2381 \sim 2440 \text{ (R=aryl)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2294 \sim 2380 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{S} \\ \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2288 \sim 2299 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ \text{H} \\ 2275 \sim 2293 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ \text{R}'' \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2328 \sim 2358 \end{array} \text{X}^-$		$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{H} \\ 2270 \sim 2300 \end{array}$

る。

phosphonic acid のモノエステルはジエステルよりも、また phosphinic acid はそのエステルよりも P-H 伸縮振動が高くでている。これは phosphonic acid のモノエステルや phosphinic acid の水素結合が P=O と O-H 間のものであって P-H 結合の水素が遊離しているのに対して、phosphinic acid のジエステルや phosphonic acid のエステルの水素結合は P=O と P-H 間で起っているためである。このことは phosphonic acid のジエステルの吸収は希釈溶液にして測定すると高波数に移動する⁵⁸⁾ことや、P=O が二個の水酸基でブロックされた (HO)₂P(=O)H では P-H 伸縮振動が 2457 cm⁻¹ と高波数に出ることからも支持される。また P-H 伸縮振動が水素結合のために幅広くなることがあるが、さらに phosphinic acid のモノエステルなどでは回転異性のために 2 本の吸収にわれることがある。たとえば、Ar (RO)P(=O)H では、回転異性に起因して固体と溶液とでは 2 本の吸収の相対強度が変化したり、置換基が大きくなり立体障害が増すにつれて一方の吸収の強度が強くなることなどが観察されている⁵⁹⁾。

P-D 伸縮振動はもとの P-H 化合物に対応して 1650 ~ 1793 cm⁻¹ に出現する^{22, 60, 61)}。

XII. P-X 結合 (X=F, Cl, Br, I)

P-Cl 伸縮振動は 420 ~ 587 cm⁻¹ にあられ、強度もかなり強い^{3, 55, 62)}。しかし、この吸収の前後に弱い別の吸収をとまうこともある。リンの原子価や置換基に対して敏感で一般に次の順に低波数にずれる。

二塩化物では逆対称および対称伸縮振動がそれぞれ 488 ~ 587 cm⁻¹ と 420 ~ 544 cm⁻¹ にあられる。一般的に前者がより強い吸収であるが、各吸収がさらに 2 本あ

るいはそれ以上にわれてでることもある。

P-F 伸縮振動は 740 ~ 940 cm⁻¹ にあられ、強度は中以上である^{3, 55)}。置換基の影響は P-Cl 結合ほどではなく、P=O 化合物と P=S 化合物でも大差ないが P^{III} 化合物ではそれより 100 cm⁻¹ 程低くでる。

二フッ化物では逆対称と対称伸縮振動の 2 本の吸収が期待されるが、多くの場合、740 ~ 940 cm⁻¹ に 1 本しかあられない。

リンの臭化物やヨウ化物に対するデータはこれらの伸縮振動が非常に低波数であるため少ない。

表 13 P-Cl および P-F 伸縮振動⁵⁵⁾ (cm⁻¹)

	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{Y} \\ \text{R}'\text{O} \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{Y} \\ \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{Y} \\ \text{R}' \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$
X=Cl, Y=O	557 ~ 565	513 ~ 557	521 ~ 523
X=Cl, Y=S	487 ~ 518	465 ~ 513	442 ~ 501
X=F, Y=O	875 ~ 905	833 ~ 858	808 ~ 835
X=F, Y=S	875 ~ 884	815 ~ 833	794 ~ 829

	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R}_2'\text{N} \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{O} \\ \text{R}_2'\text{N} \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO-P} \diagdown \text{X} \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R-P} \diagdown \text{X} \\ \text{X} \end{array}$
X=Cl	500 ~ 525	465	490 ~ 508 (asym) 450 ~ 473 (sym)	488 ~ 500 (asym) 453 ~ 470 (sym)
X=F	805 ~ 842	845 ~ 871	760 ~ 769	

	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \text{P} \diagdown \text{Y} \\ \text{X} \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{P} \diagdown \text{Y} \\ \text{X} \diagup \text{P} \diagdown \text{X} \end{array}$
X=Cl, Y=O	576 ~ 587 (asym), 517 ~ 521 (sym)	542 ~ 570 (asym), 493 ~ 590 (sym)
X=Cl, Y=S	549 ~ 555 (asym), 526 ~ 532 (sym)	505 ~ 525 (asym), 430 ~ 500 (sym)
X=F, Y=O	884 ~ 940	855 ~ 930
X=F, Y=S		845 ~ 916

XIII. Phosphate 類

(9) およびそれに類した化合物には、逆対称および対

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
 称伸縮振動が次の領域にあらわれる
 (表 14)³⁾。

(9)

表 14 Phosphate 類の伸縮振動

結 合	位 置 (cm ⁻¹)	強 度
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	ν_{asym} 1080~1232	S
	ν_{sym} 1000~1090	S
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{O} \end{array}^{2-}$	ν_{asym} 970~1090	S
	ν_{sym} 920~990	S
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	1064~1163	S
	560~652	M-S
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	ν_{asym} 685~690	S
	ν_{sym} 548~583	M

S : strong, M : medium

(昭和 44 年 10 月 27 日受理)

文 献

- 1) L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecule*, Methuen, London, 2nd Edition, 1958, pp. 311~327
- 2) L.J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, 1968, pp. 116~117, 201~212
- 3) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, *Chem. & Ind.* **1961** 1913
- 4) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* **20** 467 (1964)
- 5) F.S. Mortimer, *Spectrochim. Acta* **9** 270 (1957)
- 6) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.* **76** 5185 (1954)
- 7) L.J. Bellamy, L. Beecher, *J. Chem. Soc.* **1952** 1701
- 8) C.E. Griffin, *Chem. & Ind.* **1960** 1058
- 9) T. Cairns, G. Eglinton, D.T. Gibson, *Spectrochim. Acta* **20** 31 (1964)
- 10) 2) の pp. 128~131
- 11) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* **20** 489 (1964)
- 12) R.A. Nyquist, *App. Spectrosc.* **11** 161 (1957)
- 13) L.C. Thomas, K.P. Clark, *Nature* **198** 855 (1963)
- 14) R.A. Chittenden, R.C. Thomas, *Spectrochim. Acta* **20** 1679 (1964)
- 15) L.S. Mayants, E.M. Popov, M.I. Kabachnik, *Optics and Spectroscopy* **7** 108 (1959)
- 16) R.A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **2** 192 (1963)
- 17) R.A. Chittenden, L.C. Thomas, *Spectrochim. Acta* **22** 1449 (1966)
- 18) A.C. Chapman, N.L. Paddock, D.H. Paine, H. T. Searle, D.R. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960** 3608
- 19) L.G. Lund, N.L. Paddock, J.E. Proctor, H.T. Searle, *J. Chem. Soc.* **1960** 2542
- 20) R.A. Shaw, B.W. Fitzsimmons, B.C. Smith, *Chem. Rev.* **62** 247 (1962)
- 21) N.L. Paddock, *Quart. Rev.* **18** 168 (1964)
- 22) L.W. Daasch, D.C. Smith, *Anal. Chem.* **23** 853 (1951)
- 23) S.G. Kokalis, K. John, T. Moeller, L.F. Audrieth, *J. inorg. nucl. Chem.* **19** 191 (1961)
- 24) I.N. Zhmurova, A.A. Kisilenko, A.A. Kirsanov, *J. Gen. Chem.* **32** 2544 (1962); *C.A.* **58** 10877 (1963)
- 25) M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov, E.M. Popov, *J. Gen. Chem.* **32** 1581 (1962)
- 26) D.E. Corbridge, *J. Appl. Chem.* **6** 456 (1956)
- 27) B. Holmstedt, L. Larsson, *Acta Chem. Scand.* **5** 1179 (1951)
- 28) R.A. McIvor, C.E. Hubley, *Can. J. Chem.* **37** 869 (1959)
- 29) G.I. Derkach, E.S. Gubnitskaya, V.A. Shokol, A.A. Kisilenko, *J. Gen. Chem.* **34** 80 (1964)
- 30) R.A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **19** 713 (1963)
- 31) N.R. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.* **40** 397 (1950)
- 32) R.R. Shaglidullin, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **22** 1079 (1958); *Bull. Acad. Sci. USSR* **22** 1069 (1958)
- 33) V. Gutmann, O.F. Hagen, K. Utvary, *Monatsh. Chem.* **93** 627 (1962)
- 34) A.B. Burg, J. Heners, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 3092 (1965)
- 35) A.J. Speziale, K.W. Ratts, *J. Org. Chem.* **28** 465 (1963)
- 36) G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.* **15** 692 (1961)
- 37) L. Horner, H. Oediger, *Ann.* **627** 142 (1959)
- 38) F. Ramirez, N.B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** 3539 (1961)
- 39) G. Witschard, C.E. Griffin, *Spectrochim. Acta* **19** 1905 (1963)
- 40) A.E. Senear, W. Valient, J. Wirth, *J. Org. Chem.* **25** 2001 (1960)
- 41) L.A. Harrah, M.I. Ryan, C.T. Tamborski, *Spectrochim. Acta* **18** 21 (1962)
- 42) J.C. Sheldon, S.Y. Tyree, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 2117 (1958)
- 43) R.D. Kross, V.A. Fassel, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** 5858 (1955)
- 44) J.G. Noltes, M.C. Henry, M.S. Janssen, *Chem. & Ind. (London)* **1959** 298; M.C. Henry, J.G. Noltes, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** 555 (1960)
- 45) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, *Spectrochim.*

- Acta* **21** 1905 (1965)
- 46) L.W. Daasch, D.C. Smith, *J. Chem. Phys.* **19** 22 (1951)
- 47) H.C. Beachell, B. Katlafsky, *J. Chem. Phys.* **27** 182 (1957)
- 48) J. Quinchon, co-workers, *Bull. Soc. Chim. France* **1961** 735, 739, 1086, 2408; **1962** 169, 1645
- 49) A.D. Durg, K.K. Joshi, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 353 (1964)
- 50) J. Chatt, D.A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1964** 1005
- 51) J.T. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1964** 2470
- 52) L.C. Thomas, *Chem. & Ind.* **1957** 198
- 53) K.D. Berlin, G.B. Butler, *J. Org. Chem.* **26** 2537 (1961)
- 54) M.I. Kabachnik, T. Ya. Medved, Yu. M. Polikarpov, *Doklady Akad. SSSR* **135** 849 (1960);
- C.A. **55** 14288 (1961)
- 55) R.A. Chittenden, L.C. Thomas, *Spectrochim. Acta* **20** 861 (1964)
- 56) H. Schindlabauer, E. Steininger, *Monatsh. Chem.* **92** 868 (1961)
- 57) 2) の pp. 114, 117
- 58) D. Houalla, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. France* **1960** 129
- 59) R. Wolf, J.R. Miquel, F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. France* **1963** 825
- 60) H. Golcalves, F. Mathis, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. France* **1961** 1595
- 61) R.B. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** 1574 (1959)
- 62) J. Quinchon, Maryvonne Le Sech, Gryszkiewicz-Trochimowski, *Bull. Soc. Chim. France* **1961** 735

有機リン化合物合成のための資料集

江本 楯樹*・岡崎 廉治*・尾 島 巖*
落合 為一*・川島 隆幸*・中山 重蔵*
中山 重信*・山田 紘一*・吉藤 正明*

Tables for Syntheses of Organophosphorus Compounds.

Tateki EMOTO*, Renji OKAZAKI*, Iwao OJIMA*
Tameichi OCHIAI*, Takayuki KAWASHIMA*, Juzo NAKAYAMA*
Shigenobu NAKAYAMA*, Koichi YAMADA* and Masaaki YOSHIFUJI*

有機リン化合物のうち比較的用いる機会の多いと思われる化合物について、その合成法および性質、特に前者を簡単かつ正確に知るための表の作成を目的とした。リンを含まない(C, H, O, N, S, ハロゲンよりなる)有機化合物の合成については少し古いが、R.B. Wagner および H.D. Zook による“*Synthetic Organic Chemistry*” (John Wiley & Sons, Inc., 1953) があるが、ここではその“リン版”となるような表の作成を心がけた。化合物の選択にはかなりの任意性があるが、常識的によく使用する機会のあると思われる置換基の組合せを

一応の目安とした。したがって、その化合物自体は興味あるものであっても、あまり特殊なものは除かれている。

有機リン化合物の合成に関しては K. Sasse による詳細で優れた大著 (Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), XII/1, XII/2, ed. by E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, 1964) があるが、これは 1961 年位までの文献をもとにして書かれたものである。また最近、萩原、熊田、大河原氏らにより Handbook of Organometallic Compounds (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1968) が刊行され、これにも多数のリン化合物についての性質、合成法などがまとめられているが、この本にあげられている文献は必ずしも合成方法として良いことを基準として選ばれていないと考えられ

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science,
The University of Tokyo ()