

# リン–リン二重結合化合物に関する最近の進展

長洞 記嘉<sup>1)</sup>

(平成 21 年 11 月 30 日受理)

## Recent Development in the Chemistry of Phosphorus–Phosphorus Doubly Bonded Compounds

Noriyoshi NAGAHORA<sup>1)</sup>

(Received November 30, 2009)

### Abstract

Recent studies on the chemistry of double bonds between phosphorus atoms are summarized in this review which consists of five chapters. In chapter 1 appears historical background, characteristic feature, and intrinsic nature for double-bonded compounds between phosphorus atoms as a general introduction. Chapter 2 describes the author has synthesized and characterized kinetically stabilized (*E*)-ferrocenyldiphosphene, in which the P=P  $\pi$ -electron system are extended onto those of the conjugated the ferrocene unit. Chapter 3 ventures into thermolysis of 1,3-dihydrotriphosphane to afford (*E*)-ferrocenyldiphosphene together with arylphosphine, which will be a new useful synthetic route of (*E*)-diphosphene, involving theoretical calculations. Chapter 4 explored syntheses and properties of the first stable 1,1'-bis[(*E*)-diphosphenyl]ferrocenes as a unique d(Fe)– $\pi$  (P=P) electron system. The electronic structures of the molecules were determined by analyzing electronic spectra, the transitions of which were reasonably assigned based on theoretical calculations. Finally, conclusion and prospect are shown in Chapter 5.

### 1. はじめに

第二周期の元素である炭素、酸素、窒素から構成される二重結合化合物は非常に安定であり、多くの化学者が研究対象としている。これとは対照的に、1970年代までは第三周期以降の元素が含まれる二重結合は安定な化合物として単離できないと言われてきた(classical double bond rule と呼ばれる)<sup>[1]</sup>。例えば第

三周期リン原子では、1877年にフェニルジクロロホスフィンとフェニルホスフィンとの縮合反応により対応するリン–リン二重結合化合物(ジホスフェン)が得られたと報告されているが<sup>[2]</sup>、これは後に誤りであることが明らかになっている。つまり、1946年にDalyらがこの化合物は5および6員環シクロホスファン類(PhP)<sub>5</sub>、(PhP)<sub>6</sub>の混合物であることをX線結晶構造解析により証明したためである<sup>[3]</sup>。

<sup>1)</sup> 福岡大学理学部化学科, 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

初めての安定なジホスフェンの合成は、1981年、吉藤らにより報告された<sup>[4]</sup>。その後、速度論的安定化の手法を用いることで幾つかのジホスフェン誘導体が合成され、基礎的な性質が明らかにされてきた。ジホスフェン類に関する総説が既に報告されているため<sup>[5]</sup>、その詳細は割愛するが特筆すべき特徴を以下に挙げる。

まずは構造的な特徴であり、第二周期元素から構成される分子の構造はPaulingにより提唱された混成軌道の概念により説明されるが<sup>[6]</sup>、第三周期元素であるリン原子同士の二重結合の理解にこの混成軌道理論を適応することはできない。例えばアゾベンゼン（ジアゼン、PhN=NPh）の窒素-窒素-炭素角は114°であるが<sup>[7]</sup>、ジホスフェン類のリン-リン-炭素角はそれより小さい<sup>[4,8-11]</sup> (Table 1)。これは、リン原子の3sおよび3p軌道は混成することなくσおよびπ結合を形成していることを強く示唆する結果である (Figure 1)。

次にジホスフェン化合物の特徴的な色である。これは紫外可視吸収スペクトルで良く理解することができる。二重結合部位に由来する遷移許容のπ-π\*および禁制のn-π\*吸収帯が300 nmよりも長波長側に観測されることに起因する<sup>[4,8,9,11]</sup> (Table 2)。

最後に、特徴的に低い最低非占有軌道の存在である。

これはリン-リン二重結合のσ結合は混成しない3p軌道で形成されるために伸長し、π軌道同士の重なりが小さくなり、反結合性軌道の準位が低くなることで説明される。つまり、ジホスフェン化合物の電気化学測定では、比較的低電位に可逆な一電子還元波が観測される<sup>[12-14]</sup> (Table 3)。

本稿では、ジホスフェン化合物の特異なπ軌道と他の電子系と相互作用することによる新たな性質発現を期待し、筆者が行ったジホスフェン類を用いた最近の研究成果について以下の3項目にまとめて記述する。  
 (1) 初めての安定なフェロセニルジホスフェンの合成と構造解析、性質の解明、  
 (2) トリホスファン誘導体の熱分解による新規なジホスフェン生成経路の解明、  
 (3) フェロセンのシクロペンタジエニル環にジホス

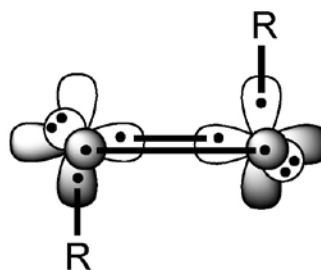
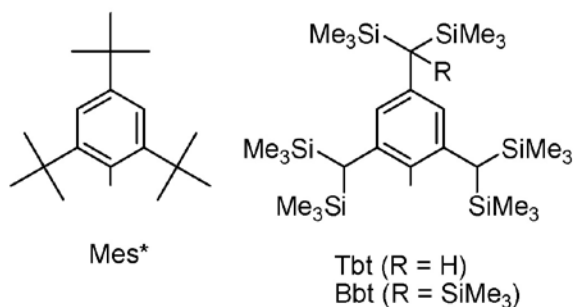


Figure 1. Formation of a double bond in *trans*-RP=PR without hybridization.

Table 1. Selected structural data for *trans*-dipnictenes (RE=ER, E = group 15 elements).



R	E=E bond (Å)	R-E-E bond angle (deg.)	ref.
diazene (E = N)			
Ph	1.247(2)	114.1(1)	7
diphosphene (E = P)			
Mes*	2.034(2)	102.8(1)	4
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C	2.002(3) <sup>a</sup>	108.5(4) <sup>a</sup>	8
2,6-Mes <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1.985(2)	109.8(1), 97.5(1)	9
2,4,6-(F <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2.022(2)	97.8(1)	10
Tbt	2.051(2)	104.5(2), 106.4(2)	11
Bbt	2.043(1)	97.8(1), 114.9(1)	11

a) average value.

Table 2. UV/vis spectroscopic data of double bonds between group 15 elements (ArE=EAR)

Ar	$\lambda_1/\text{nm}$ ( $\epsilon$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda_2/\text{nm}$ ( $\epsilon$ ) $n \rightarrow \pi^*$	ref
diazene (E = N)			
Ph	318	441	7
diphosphene (E = P)			
Mes*	340 (7690)	460 (1360)	4
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C	353 (9474)	484 (62.8)	8
2,6-Mes <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	371 (8000)	455 (501)	9
Tbt	405 (13000)	530 (2000)	11
Bbt	418 (12000)	532 (1000)	11

Table 3. Redox potentials (V vs. SCE) of diphosphenes.

Ar	$E_{1/2}$ (red.)	$E_{\text{pa}}$ (ox.)	ref
Mes* <sup>a</sup>	-1.93	- <sup>c</sup>	12
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C <sup>a</sup>	-1.84	+1.6	13
2,6-Mes <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>b</sup>	-2.08	+0.98	14

a) *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in THF. b) 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in THF. c) Not be reported.

フェン部位を結合させたビス (ジホスフェン) 誘導体の合成とその性質解明に関して述べる。

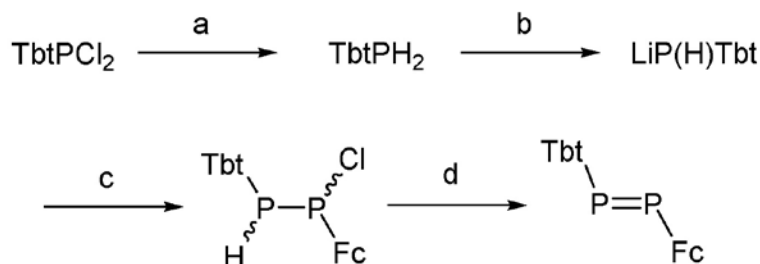
### 2-1. フェロセニルジホスフェンについて

ジホスフェンの  $\pi$  電子と共役もしくは相互作用可能な部位としてフェロセニル基を選定し, 新規な共役系物質の合成と性質解明を目的とし, 研究に着手した. フェロセンのシクロペンタジエニル環にジホスフェン部位を結合させた分子の合成例は 1 例有り, Mes\* 基を保護基として導入したフェロセニルジホスフェン Mes\*P=PFc (Mes\* の構造は Table 1 参照, Fc はフェロセニル基) が Niecke らにより合成されていた<sup>[15]</sup>. しかしながらこのジホスフェンは, -30 °C 以上で容易に二量化してしまい, 構造解析や十分な性質解明が

できていなかった. そこで筆者は立体保護基としてフェニル基の 2,4,6 位にビス (トリメチルシリル) メチル基を配置した Tbt 基 (構造は Table 1 参照) を用い, フェロセニルジホスフェン TbtP=PFc を合成することとした.

### 2-2. フェロセニルジホスフェンの合成

フェロセニル基を有するジクロロホスフィンとかさ高い置換基をもつリチウムホスフィドとの反応によるリン-リン単結合形成を行った. 引き続き, 塩基として 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0]ウンデカ -7-エン (DBU) を用いた脱塩化水素反応により, リン-リン二重結合種である (*E*)-フェロセニルジホスフェンが紫色の結晶性物質として得られた (Scheme 1). 得られた結



Scheme 1. Reagent and condition: (a) LiAlH<sub>4</sub>, THF, 0 °C; (b) *n*-BuLi, Et<sub>2</sub>O, -78 °C; (c) dichloroferrocenylphosphine, Et<sub>2</sub>O, -78 °C; (d) DBU, room temperature, 92% from TbtPH<sub>2</sub>.

晶をヘキサンによる再沈殿操作により収率 92%で精製・単離することに成功した。得られたフェロセニルジホスフェンを重トルエンに溶解させ、脱気封管中 120 °Cまで加熱したが変化は観測されず、非常に安定な物質であることが明らかになった。この結果は以前に報告された Mes\* 基を有する誘導体の挙動とは異なり<sup>[15]</sup>、Tbt 基による安定化効果が示されたと言える。

### 2-3. フェロセニルジホスフェンの分子構造

得られたフェロセニルジホスフェンの <sup>31</sup>P NMR を測定したところ、低磁場領域に (*E*)-ジホスフェン類に特徴的なシグナルが観測され、その結合定数 550 Hz はリン-リン二重結合種の生成を支持していた。最終的な分子構造の決定は単結晶 X 線結晶構造解析にて行った (Figure 2)。リン-リン結合長は 2.0285 (15) Å であり、これまでに報告されたリン-リン二重結合の範囲内であることが明らかになった。つまり、フェロセニルジホスフェンのリン-リン結合は溶液および固体状態のどちらにおいても二重結合性を維持していることが確認できた。

### 2-4. フェロセニルジホスフェンの性質

ヘキサン溶液中、フェロセニルジホスフェンの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、二つの極

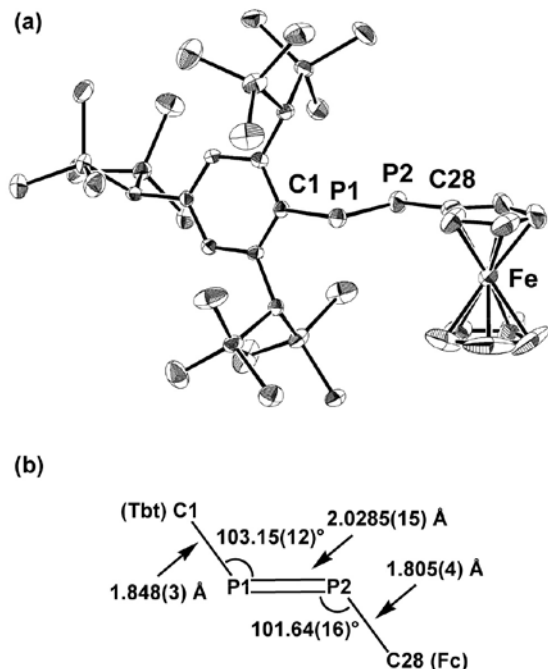


Figure 2. (a) Molecular structure of (*E*)-TbtP=PFC with thermal ellipsoid plots (50 % probability). Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Schematic drawing of (*E*)-TbtP=PFC with some selected bond lengths and angles.

大吸収が 371 および 542 nm に観測された (Figure 3)。前者はジホスフェン部位の  $\pi - \pi^*$  遷移、後者は MLCT に由来するものであり、これまでに報告されたアゾ類縁体 (ArN=NFc) のそれらより長波長シフトしていることが明らかとなった<sup>[16]</sup>。これは、低いエネルギー準位であるリン-リン二重結合の  $\pi^*$  軌道に起因すると考えられる。

### 3-1. トリホスファン類について

これまでにジホスファンやトリホスファン等の直鎖状リン化合物に関しては、多くの報告があり、その特異な構造や物性に注目が集まっている<sup>[17]</sup>。しかしながら、リン上に水素原子を有する phosphorus hydride 類は、室温溶液中で容易に分解や不均化反応を起こすことが知られており、これらの物質の反応性を理解することは困難であった<sup>[18]</sup>。筆者は前述したフェロセニルジホスフェン合成の際に、1,3-ジヒドロ-2-フェロセニル-1,2,3-トリホスファンも得られていることを見出していた。さらに、このトリホスファンの熱的安定性を確認したところ定量的な分解反応が観測され、生成物としてフェロセニルジホスフェンが得られていることを発見した。そこで、この熱分解過程を実験および理論的に考察した。

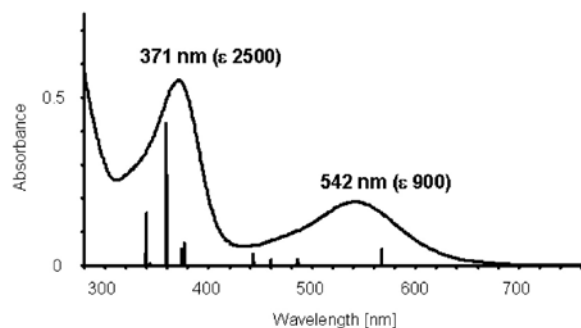
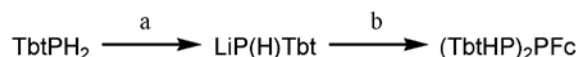


Figure 3. Experimental UV/Vis spectrum of (*E*)-TbtP=PFC in *n*-hexane (2.2 × 10<sup>-4</sup> M) and calculated electron transitions (black bars) of (*E*)-MesP=PFC.



Scheme 2. Reagent and condition: (a) *n*-BuLi (1.0 eq.), Et<sub>2</sub>O, -78 °C to room temperature. (b) FcPCl<sub>2</sub> (0.5 eq.), THF, -78 °C to room temperature.

### 3-2. 1,3-ジヒドロ-1,2,3-トリホスファンの合成と構造

かさ高い置換基を有するホスフィンとブチルリチウムから調製したリチウムホスフィドをジクロロフェロセニルホスフィンに作用させることで1,3-ジヒドロトリホスファンを73%の単離収率で得た (Scheme 2). 合成した1,3-ジヒドロトリホスファンは空気中でも安定であり, さらに封管ベンゼン中80 °Cまで加熱しても変化は観測されなかった. これまでに報告された1,3-ジヒドロトリホスファン類の低い安定性とは異なり<sup>[17]</sup>, かさ高い置換基の導入による安定化効果と考えられる.

トリホスファン化合物の<sup>31</sup>P NMRを測定したところ, 一つのABXおよび二つのA<sub>2</sub>Bパターンが観測された. これらは3種の異性体に由来するシグナルで

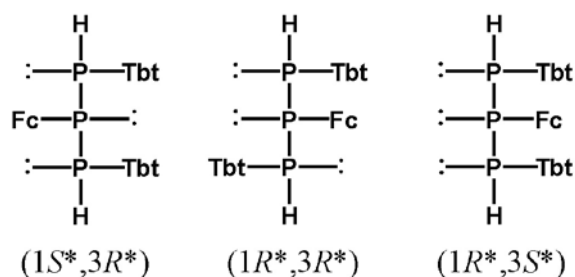


Figure 4.

あり, 前者は(1R\*,3R\*)体, 後者は(1S\*,3R\*)および(1R\*,3S\*)体として帰属可能であった (Figures 4 and 5, Table 4). 最終的な構造決定は単結晶X線構造解析にて行い, 構造パラメーターを得ることに成功した (Figure 6).

### 3-3. 1,3-ジヒドロ-1,2,3-トリホスファンの熱分解反応

次に, 1,3-ジヒドロトリホスファンの重トルエン溶液を脱気封管し加熱したところ, 対応するホスフィンとジホスフェンが定量的に1:1の比で生成することを見出した (Scheme 3). 熱分解反応を95から150 °Cの範囲で行い, 速度論的解析を行った (Figure 7, Table 5). 観測された不均化反応の反応速度は基質濃度に対し1次であり, 活性化エンタルピーおよびエントロピーをEyring式から求めると, それぞれ+28.8 ± 0.86 kcal/mol, -6.8 ± 1.8 cal/mol·Kと見積もられた.

### 3-4. 熱分解過程の理論的考察

P<sub>3</sub>H<sub>5</sub>モデル分子(1)の不均化による*trans*-ジホスフェンHP=PH(2)およびホスフィンH<sub>3</sub>P(3)生成過程に関して理論計算を用い考察を行った. 検討の結果, P<sub>3</sub>H<sub>5</sub>の最安定構造より四員環遷移状態TS1bを経由し, 不均化生成物2および3を与えることが明らかとなった (Figures 8 and 9). P<sub>3</sub>H<sub>5</sub>分子の不均化

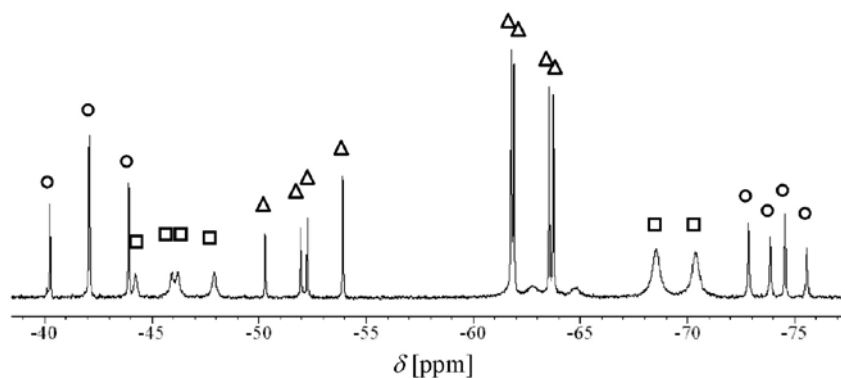


Figure 5. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of 1,3-dihydrotriphosphane in benzene-*d*<sub>6</sub> at 50 °C. One ABX (open circles) and two A<sub>2</sub>B (open triangles and squares) systems were observed.

Table 4. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR data of 1,3-dihydrotriphosphane in benzene-*d*<sub>6</sub> at 50 °C

spin system	$\delta$ (P <sup>1</sup> ) [ppm]	$\delta$ (P <sup>2</sup> ) [ppm]	$\delta$ (P <sup>3</sup> ) [ppm]	$J_{P1-P2}$ [Hz]	$J_{P1-P3}$ [Hz]	$J_{P2-P3}$ [Hz]
A <sub>2</sub> B	-69.5	-46.2	-69.5	± 221	-	± 221
ABX	-75.6	-42.2	-73.0	± 223	< ± 5	± 219
A <sub>2</sub> B	-62.6	-52.3	-62.6	± 219	-	± 219

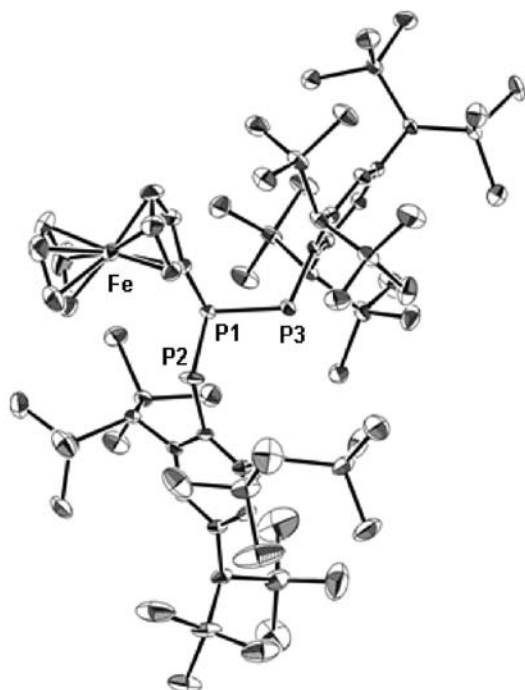


Figure 6. Molecular structure of 1,3-dihydrotriphosphane with thermal ellipsoid plots (50% probability). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

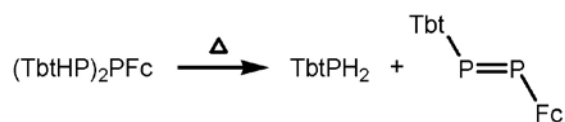
過程において見積もられた  $\Delta S^\ddagger$  は  $-2.3 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$  であり、1,3-ジヒドロトリホスファンの熱分解において実験的に観測された  $\Delta S^\ddagger$  と近い値であった。つまり、観測された熱分解過程でも分子内水素移動により四員環遷移状態を経由し、不均化反応が進行しているものと考えられる。

#### 4-1. ビス(ジホスフェン)類について

筆者がビス(ジホスフェン)類の合成に取りかかる前に2例のビス(ジホスフェン)誘導体が報告されていた<sup>[9]</sup>(Figure 10)。筆者はフェロセンのシクロペンタジエニル環にジホスフェン部位を結合させたビス(ジホスフェン)誘導体の合成と基礎的な性質解明を目的とし、研究を進展させた。

#### 4-2. ビス(ジホスフェン)類の合成と構造

1,1'-ビス(ジクロロホスファニル)フェロセンを合成前駆体として用い、フェロセニルジホスフェンの合成と同様の経路により1,1'-ビス(ジホスフェニル)フェロセン **4a** および **4b** を合成することに成功した(Scheme 4)。これらはいずれも安定な紫色の結晶性物質であった。**4a** および **4b** の重ベンゼン中における  $^{31}\text{P}$  NMR では、低磁場領域に (*E*)-ジホスフェンに特徴的なシグナル [ $\delta = 497.3, 488.9$  (**4a**) ,  $\delta = 496.9,$



Scheme 3. Thermolysis of 1,3-dihydrotriphosphane.

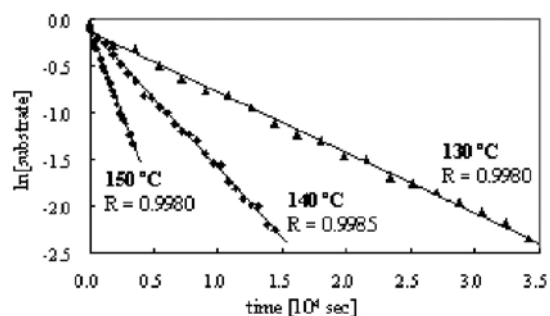


Figure 7. First-order kinetic plots of the thermolysis of 1,3-dihydrotriphosphane in toluene- $d_8$  ( $9.95 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) in a range from 130 to 150 °C. The lines are least-squares fit to the data points up to three half-lives.

Table 5. Data for the thermal decomposition of 1,3-dihydrotriphosphane in toluene- $d_8$

temperature [°C]	observed kinetic constant [ $\text{s}^{-1}$ ]
95	$2.34 \pm 0.10 \times 10^{-6}$
105	$5.89 \pm 0.31 \times 10^{-6}$
115	$1.54 \pm 0.25 \times 10^{-5}$
130	$6.39 \pm 0.22 \times 10^{-5}$
140	$1.47 \pm 0.13 \times 10^{-4}$
150	$3.68 \pm 0.13 \times 10^{-4}$

491.1 (**4b**) ,  $^1J_{\text{PP}} = 550 \text{ Hz}$  (**4a** and **4b**)]が観測され、その結合定数はこれまでに報告されたフェロセニルジホスフェン類の値に類似していた。さらに結晶中、**4a** および **4b** のリン-リン結合長はそれぞれ 2.015(3) および 2.0386(18) Å であり、これまでに報告されたリン-リン二重結合長の範囲内にあることが判った(Figure 11)。

#### 4-3. ビス(ジホスフェン)類の性質

**4a** および **4b** の固体状態の特徴について考察した。**4a** および **4b** は、ラマンスペクトルにおいて 612 および 611  $\text{cm}^{-1}$  に、IR スペクトルにおいて 614 および 615  $\text{cm}^{-1}$  に強いシグナルを示し、これらはいずれもリン-リン二重結合部位の伸縮振動に由来するシグナル

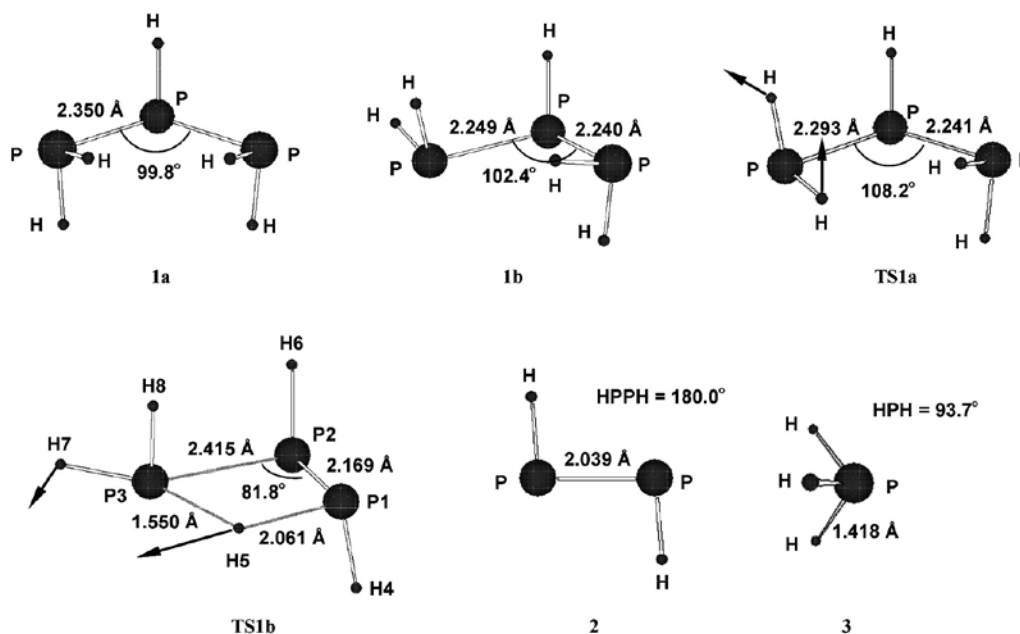


Figure 8. Optimized structures of grand states 1a, 1b, 2, and 3 and transition states TS1a and TS1b at B3LYP/6-311+G(2d,p) level. The arrows for TS1a and TS1b indicate the transition vectors.

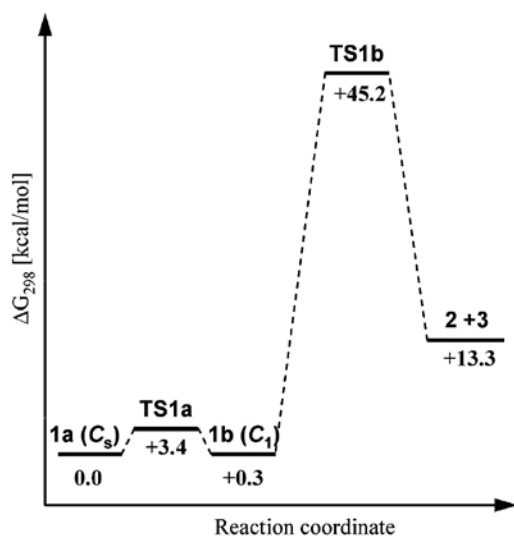


Figure 9. Energy diagram for the disproportionation reaction of  $P_3H_5$  calculated at B3LYP/6-311+G(2d,p) level. Energies are in kcal/mol (relative to 1a).

であった。その伸縮振動が同位相時にはラマン活性、逆位相時には赤外活性であると考えられる。つまり、この現象は分子内に二つのジホスフェン部位が存在する分子に特徴的である。また、4a および 4b の電気化学的挙動を評価したところ、分子内の二つのジホスフェンユニットに由来する段階的な二つの可逆な還元波が観測された。これは、フェロセンの鉄原子を介し

た二つのジホスフェンユニット間の相互作用の存在を示唆する結果と考えられる。

電子構造を明らかにするために化合物 4a/4b の紫外可視吸収スペクトルの測定を行ったところ、特徴的な3つの吸収帯が観測された。極大波長 384/389 および 480/485 nm はジホスフェン部位の  $\pi - \pi^*$  および  $n - \pi^*$  吸収であり、前者はこれまでに観測されたジホスフェン化合物の観測値の範囲内であった。さらに、極大波長 539/553 nm は鉄原子の d 軌道からジホスフェン部位の  $\pi^*$  軌道への電子遷移に起因する吸収であり、フェロセンユニットとジホスフェン部位との電子相関を示唆する結果である。

## 5. おわりに

リン-リン二重結合の  $\pi$  電子とフェロセニル部位の d もしくは  $\pi$  電子に由来する新たな共役系の創製とそれらの性質解明を目的とし、以上の研究を行ってきた。フェロセニルジホスフェンに関しては、Tbt 基を立体保護基として用いることでジホスフェン部位の十分な安定化効果が得られることが実証された。紫外可視吸収スペクトルでは分子内 MLCT が観測され、フェロセニル基の鉄原子とジホスフェン部位との相互作用が明らかになった<sup>[20]</sup>。また、初めての安定な 1,3-ジヒドロトリホスファン類の熱分解反応では定量的にジホスフェン化合物を与えることが明らかになり、トリホスファン類の熱的挙動の解明と新たなジホスフェン合

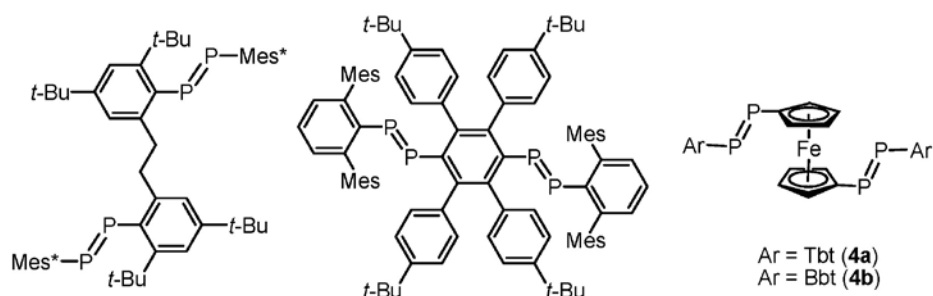
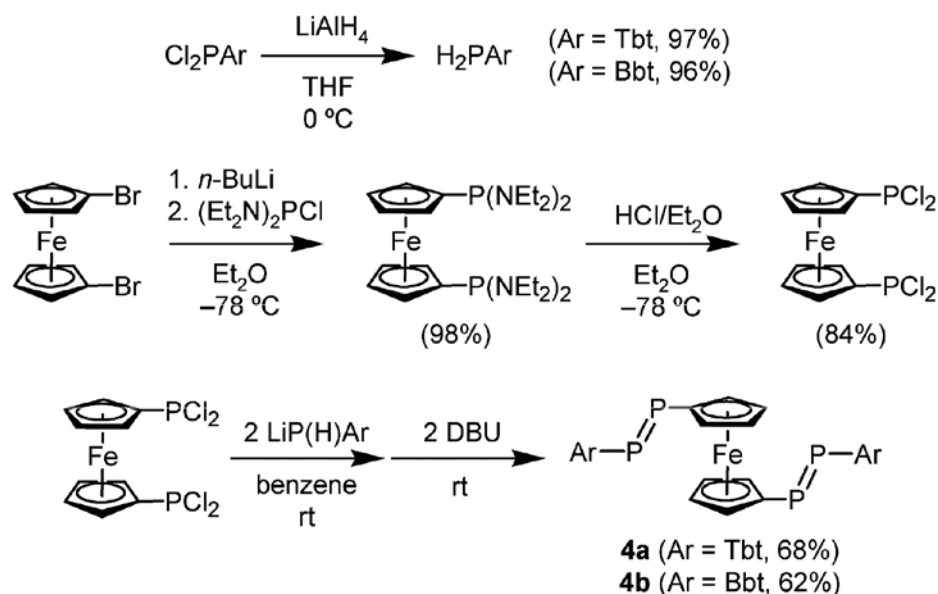


Figure 10.



Scheme 4. Syntheses of 1,1'-bis(*E*)-diphosphenylferrocenes **4a** and **4b**.

成経路の開発に成功した<sup>[21]</sup>。最後に、ビス(ジホスフェニル)フェロセンの合成にも成功し、その分子構造を明らかにした。電気化学的挙動の解明では、フェロセンの鉄原子を介した二つのジホスフェンユニット間の相互作用の存在を示唆する結果が得られた<sup>[22]</sup>。このように適切な分子設計や立体保護基、合成経路を選択することで、独自の構造や性質を見いだせることが明らかとなった。

安定なジホスフェン化合物の報告から 30 年近く経ち、リン-リン二重結合の化学も幾つかの和書に掲載されるようになってきた<sup>[23]</sup>。第三周期以降の元素の特性を活かした有機合成や機能性材料の開発に興味がない。

## 謝 辞

本稿に関するすべての実験は京都大学化学研究所有機元素化学研究領域(時任研究室)にて行われたもの

であり、時任宣博教授、武田亘弘博士(現群馬大学工学部准教授)、笹森貴裕博士、水畑吉行博士に感謝いたします。また、これらの研究の一部は文部科学省科学研究費補助金・科学技術振興調整費、近畿地方発明センター研究開発助成、ならびに池谷科学技術振興財団研究助成の支援により行われたものであり、ここに記して感謝いたします。

## 文 献

- [1] Pitzer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140.
- [2] Köller, H.; Michaelis, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 807.
- [3] (a) Kuchen, W.; Buchwald, H. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2296. (b) Daly, J. J.; Maier, L. *Nature* **1964**, *203*, 1167. (c) Daly, J. J.; Maier, L. *Nature* **1965**, *208*, 303. (d) Daly, J. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147. (e) Daly, J.



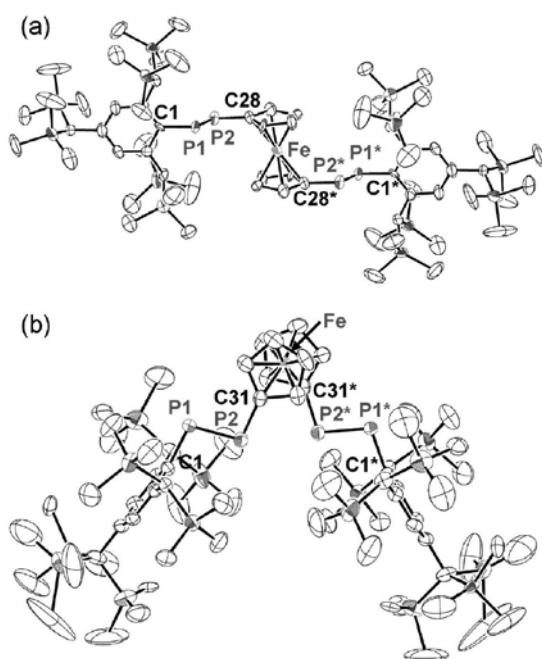


Figure 11. Molecular structures of the major parts of (a) 4a and (b) 4b with thermal ellipsoid plots (50% probability). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

- J. J. Chem. Soc.* **1965**, 4789. (f) Daly, J. J. *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 428.
- [ 4 ] Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [ 5 ] (a) Weber, L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839. (b) Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463. (c) Tokitoh, N. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 217.
- [ 6 ] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367.
- [ 7 ] Rau, H. *Azo Compounds*; Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Eds.; *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier B. V.: Amsterdam, 2003, p171.
- [ 8 ] Escudié, J.; Couret, C.; Ranaivonjatovo, H.; Satgé, J.; Jaud, J. *Phosphorus Sulfur* **1983**, *17*, 221.
- [ 9 ] Cowley, A. H.; Kilduff, J. E.; Norman, N. C.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4845.
- [10] Lübben, T.; Roesky, H. W.; Gornitzka, H.; Steiner, A.; Stalke, D. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, *32*, 121.
- [11] Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450.
- [12] Bard, A. J.; Cowley, A. H.; Kilduff, J. E.; Leland, J. K.; Norman, N. C.; Pakulski, M.; Heath, G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 249.
- [13] Culcasi, M.; Gronchi, G.; Escudié, J.; Couret, C.; Pujol, L.; Tordo, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3130.
- [14] Shah, S.; Burdette, S. C.; Swavey, S.; Urbach, F. L.; Protasiewicz, J. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 3395.
- [15] Pietschnig, R.; Niecke, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 891.
- [16] (a) Tsutsumi, T.; Okubo, M.; Yasuoka, N.; Katsube, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 237. (b) Kurihara, M.; Matsuda, T.; Hirooka, A.; Yutaka, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12373.
- [17] For a review on open-chain phosphorus compounds, see: Baudler, M.; Glinka, K. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273.
- [18] (a) Baudler, M.; Koch, D.; Carlsohn, B. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1217. (b) Baudler, M.; Reuschenbach, G. *Phosphorus and Sulfur* **1980**, *9*, 81. (c) Baudler, M.; Hellmann, J.; Reuschenbach, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *509*, 38. (d) Baudler, M.; Tschäbunin, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 31.
- [19] (a) Yoshifuji, M.; Shinohara, N.; Toyota, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7815. (b) Shah, S.; Concolio, T.; Rheingold, A. L.; Protasiewicz, J. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3860. (c) Dutan, C.; Shah, S.; Smith, R. C.; Choua, S.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Protasiewicz, J. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6241. (d) Smith, R. C.; Protasiewicz, J. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 998.
- [20] Nagahora, N.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6146.
- [21] Nagahora, N.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2005**, *24*, 3074.
- [22] (a) Nagahora, N.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 220. (b) Nagahora, N.; Sasamori, T.; Watanabe, Y.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1884.
- [23] (a) 荻野 博, 岩波講座 現代化学への入門 11 典型元素の化合物, 岩波書店, 2004. (b) 永瀬 茂, 平尾公彦, 岩波講座 現代化学への入門 17 分子理論の展開, 岩波書店, 2002. (c) 秋葉欣哉, 有機典型元素化学, 講談社, 2008.

