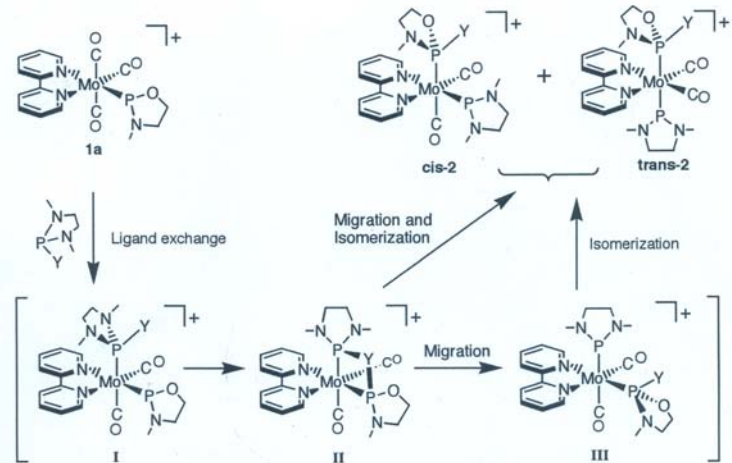


3P079

ホスフェニウムモリブデン錯体の異性化経路に関する量子化学的研究

(お茶大院人間文化創成科学*, 阪市大院理**) ○土田 敦子*, 中沢 浩**, 鷹野 景子*

【序】 ホスフェニウム $[PR_2]^+$ は、リン上に孤立電子対と空のp軌道を有し、カルベンやシリレンと等電子系をなす。中沢らは、このホスフェニウムを配位子とする遷移金属錯体において、*cis* 体から *trans* 体への異性化を見出している。しかしながら、異性化反応の機構は未解明である。Fig. 1 に、その一例を示す。1 置換型のホスフェニウム



錯体にホスファイトを置換させることで 2 置換型のホスフェニウム錯体が生成する。生じる錯体は *cis* 及び *trans* の錯体である。この反応においてはホスファイトの置換基 Y のホスフェニウム側への転位も生じており、反応経路として転位と異性化が同時に生じる経路と、転位後異性化が生じる経路との可能性がある。Fig.2 においては、*cis-3*, *trans-3* の各々からホスフェニウム錯体が生成し、その後 *cis-9* はゆっくりと *trans-9* へ異性化する。この時 *trans-9* から *cis-9* への異性化は生じない。本研究では、Fig. 2 に示された反応経路を量子化学計算により追跡した。

Fig. 1 Proposed reaction pathway for the formation of 2¹⁾

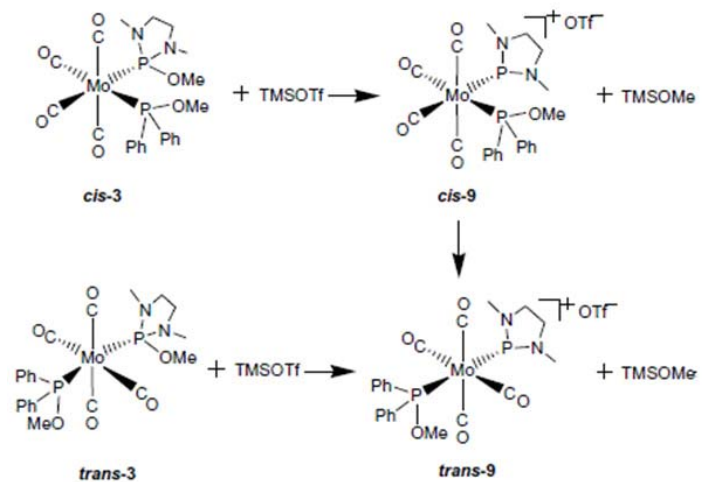


Fig. 2 Pathway for the synthesis of *cis-9* and *trans-9*

【計算方法】 ホスフェニウム錯体 $[Mo(CO)_4\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}]$ (*cis-3*, *trans-3*)、 $[Mo(CO)_4\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}]$ (*cis-9*, *trans-9*) を対象とした。有効内殻ポテンシャル SBKJC を用いて密度汎関数法 (B3LYP) による構造最適化計算を行った。

【結果と考察】 *cis-3*, *trans-3* 及び *cis-9*, *trans-9* の構造最適化計算を行った。**3** では、*cis* 体が *trans* 体よりも 1.76 kcal/mol 安定、**9** では 1.82 kcal/mol 不安定であった。Fig. 3 に *cis-9* 及び *trans-9* の最適化構造を示す。**3**, **9** の Mo-P の距離は、いずれも、*trans* 体において *cis* 体に対して短くなっている。また、*cis* 体ではホスファイトの *trans* 位に位置する Mo-C の距離が *cis* 位に位置する Mo-C に比べて短くなっているのに対して、*trans* 体では 4 つの Mo-C 結合はほぼ同じ値となっている。この要因として、M-P 結合に対して *trans* 位に位置するリガンド CO の電子吸引性が大きいことが挙げられる。*cis-9* においては、ホスフェニウムの *trans* 位に位置するリガンド CO の電子吸引性のために Mo からホスフェニウムへの π -back donation が *trans* 体に対して小さくなることが考えられる。また、*trans-3* と *trans-9* では P-Mo-P の結合角はそれぞれ 176.9° と 176.5° であったのに対し、*cis* 体では 97.6° と 92.1° と *cis-3* に比べ *cis-9* の方が 5° 小さくなっていた。これは、*cis-9* では methoxy 基が脱離し、かさ高い置換基を有したホスファイトの隣接による立体反発が緩和されているためと考えられる。

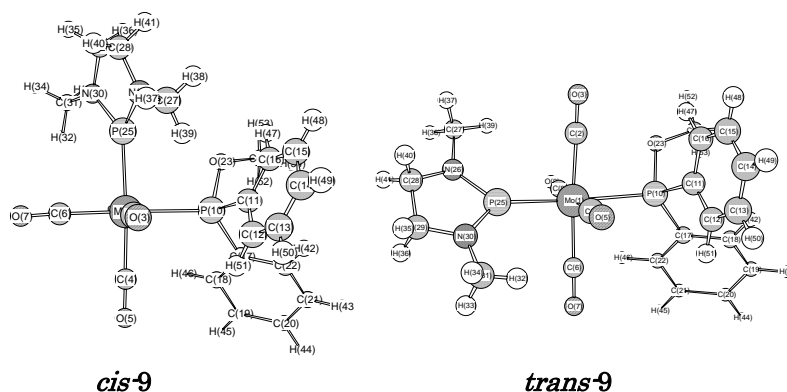
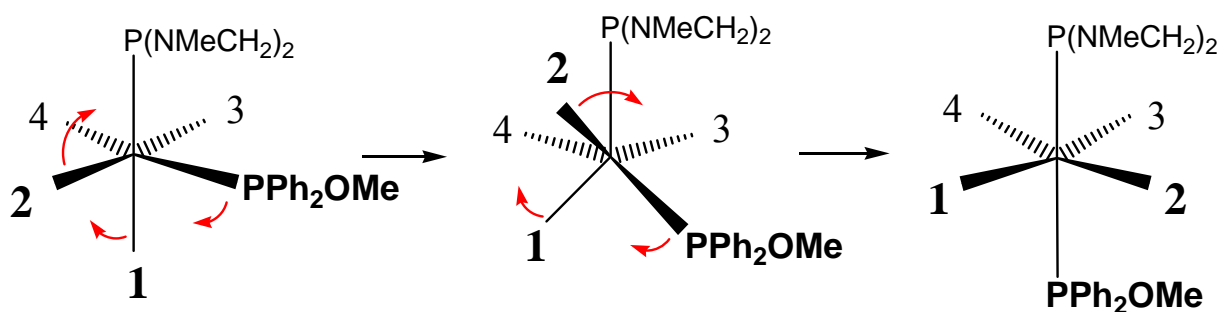


Fig. 3 B3LYP/SBJKC optimized geometries of *cis-9* and *trans-9*

次に、*cis-9* → *trans-9* の異性化反応の探索を行った。異性化機構として隣接する 3 つのリガンドが同時に回転することを想定した(Scheme 1)。リガンドの選び方と回転の方向の組み合わせから、回転は 1 つの錯体につき 4 種考えられる。実験的には、*cis* 体から *trans* 体への異性化に 40 日程度要している。現時点で求められている活性化エネルギーは 32.7 kcal/mol であり、異性化が起こりにくいことと矛盾しない。

cis-3 → *cis-9* の methoxy 基の脱離反応については TMS が関与する経路を現在探索中である。



Scheme 1. A presumable reaction path of *cis-9* → *trans-9* isomerization