

3P112

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、

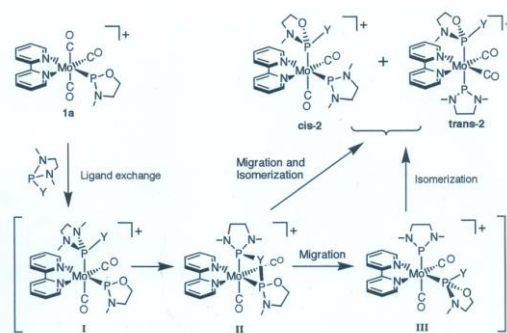


Fig. 1 Proposed reaction pathway for the formation of **2**¹⁾

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、 CH_2Cl_2 中、室温で *cis-3*, *trans-3* の各々からホスフェニウム・ホスファイト錯体が生成する。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。また CH_2Cl_2 中 60°C で *cis-3* から *trans-3* への異性化が生じる。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、実験との比較から異性化経路の検討を行った。

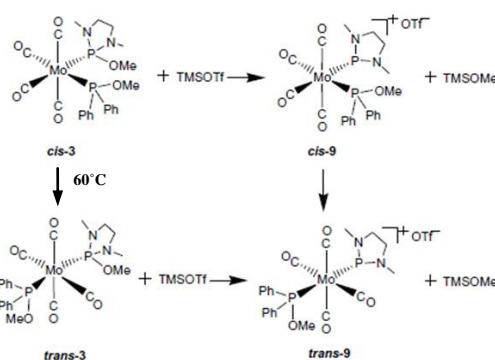


Fig. 2 Pathway for the synthesis of *cis-9* and *trans-9*

【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(d) 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* 体と *trans* 体のエネルギー差は非常に小さく、0.44 kcal/mol であった。**9** では *cis* 体が 4.24 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 距離は、いずれも、*cis* 体 (2.561Å, 2.557Å 及び 2.605Å, 2.357Å) において *trans* 体 (2.503Å, 2.487Å 及び 2.589Å, 2.315Å) に比べて長くなっている。この要因として、ホスファイトに比べて CO の電子吸引力が大きいことが挙げられる。*cis-9* のホスフェニウムに対しては、*trans* 位のリガンド CO の電子吸引力が大きく、Mo からホスフェニウムへの π -back donation が小さくなることにより、Mo-P 距離が長いと考えられる。

次に、*cis-3* → *trans-3* 及び *cis-9* → *trans-9* の異性化経路について検討した。ホスファイト・ホスファイト錯体の異性化経路については、リン上の置換基の違いにより Scheme 1 (a) に示すリガンドの回転によるものと、(b) に示すようなリガンドの脱離により 5 配位を中間体として経由する異性化経路が存在するという実験からの報告がなされている。

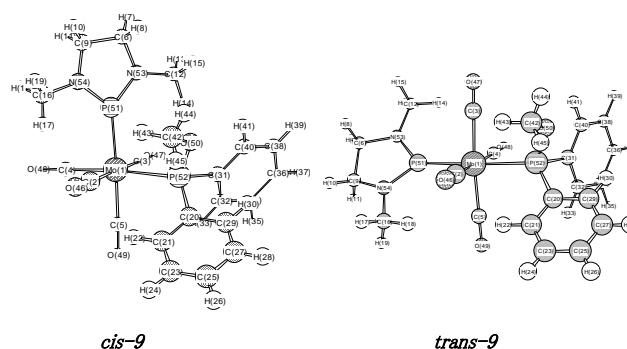
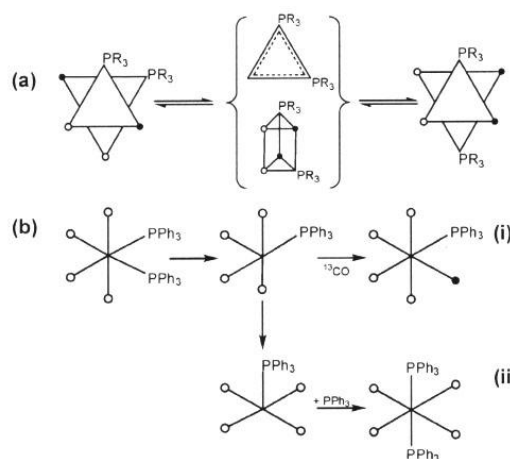


Fig.3 B3LYP/SBJKC(d) optimized geometries of *cis-9* and *trans-9*

配位子の一つがホスフェニウムとなったホスフェニウム・ホスファイト錯体の場合についての詳細な検討はなされていないが、同様な経路が推測されることから、**3**, **9** について Scheme 1 に沿った反応経路の追跡を行った。Scheme 1 (a) では、リガンドの選び方と回転する方向の組み合わせから回転は 4 種類考えられるが、リガンドの作る三角形の頂点が重なって見える trigonal prismatic 構造は安定構造として存在せず、すべての場合で、*cis* 体と *trans* 体をつなぐ遷移状態となった。**3**, **9** 共に 4 つの活性化エネルギーは全て 30 kcal/mol を超える値となった。このエネルギー値は合成実験において *cis-9* 体から *trans-9* 体への異性化に 40 日程度要し、異性化が生じにくいということと矛盾しない。しかしながら *cis* 体と *trans* 体の安定構造のエネルギー差が小さいことから、*trans* 体から *cis* 体への異性化も *cis* 体から *trans* 体への異性化と同程度で生じることとなり、*trans* 体から *cis* 体への異性化が起こらないという実験結果を説明することができない。Scheme 1 (b) の経路については、まずリガンドと中心金属との結合エネルギーについて検討した。*cis-3* でのホスファイトの結合エネルギーはどちらのリガンドも 31.6 kcal/mol であった。一方 *cis-9* ではホスファイトの結合エネルギーが 47.0 kcal/mol であるのに対し、ホスフェニウムでは 39.0 kcal/mol であった。ホスファイトよりもホスフェニウムの方が 8 kcal/mol 結合エネルギーが小さい結果となった。現在、Mo-P 距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めることによってホスフェニウム/ホスファイトリガンドの脱離のしやすさを調べている。また、リガンドについての脱離反応及び再びリガンドが錯体に付加する反応経路を検討し、異性化経路の追跡を行っている。



Scheme 1. Proposed reaction pathway for phosphate complex²⁾

- 1) Nakazawa, H.; Yamaguchi, Y.; Miyoshi, K.; Nagasawa, A. *Organometallics* **15**, 4383 (1996)
- 2) Darensbourg, D. J.; Andreatta, J. R.; Stranahan, S. M.; Reibenspies, J. H. *Organometallics* **26**, 6832 (2007)