

2P113

ホスフェニウムを配位子とするモリブデン錯体の異性化経路に関する DFT 計算

(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 $[\text{PR}_2]^+$ 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。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* 体への異性化が見出されている。¹⁾ Figure 1 に、その一例を示す。CH₂Cl₂ 中、室温で *cis-1*, *trans-1* のジホスファイト錯体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-2* はゆっくりと *trans-2* へ異性化する。この反応は不可逆反応で *trans-2* から *cis-2* への異性化は生じない。

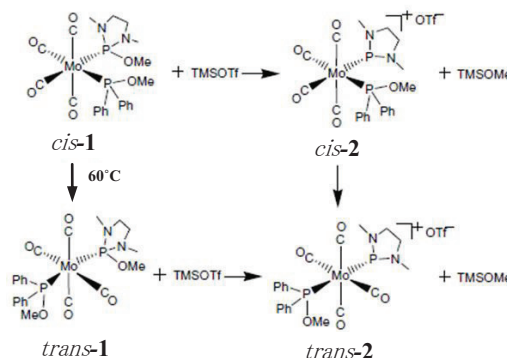
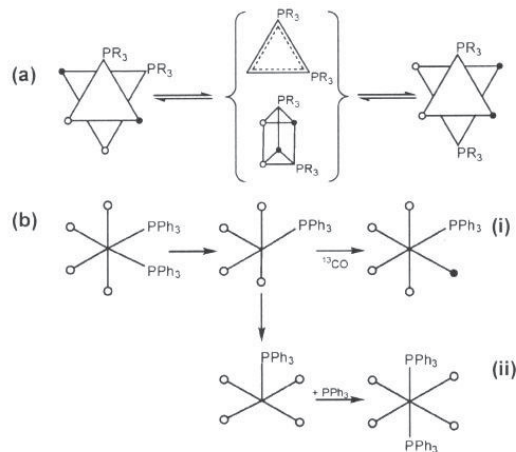


Figure 1. Pathway for the synthesis of *cis-2* and *trans-2*

類似錯体であるジホスファイトおよびジホスフィン錯体については異性化経路が報告されている²⁾。異性化経路は2通り存在する(Scheme 1)。trigonal prismatic 構造を経由するリガンドの回転による異性化経路(a)とリガンドの脱離と再配位を伴う 5 配位経由の異性化経路(b)である。経路の違いは Tolman cone angle³⁾と呼ばれるホスフィンあるいはホスファイトリガンドの嵩高さを表す指標を用いて説明することができる。リン上の置換基が Me 基のように比較的小さなリガンド(Tolman cone angle = 118°)では経路(a)を、Ph 基(145°)のような大きな置換基を持つリガンドは経路(b)で進行する。一方、ホスフェニウム・ホスファイト錯体の異性化の機構は未解明である。ホスフェニウム・ホスファイト錯体においても Scheme 1 のいずれかの経路を取るのであろうか。本研究では異性化機構の解明を目的として、Figure 1 に示す反応経路を量子化学計算により追跡した。



Scheme 1. Proposed reaction pathway for phosphate complex²⁾

【計算方法】 ホスフェニウム・ホスファイト錯体

$[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}]$ (*cis-2*, *trans-2*)を対象とした。原子価軌道に DZP 基底を組み合わせ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】 配位子の回転による異性化(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2種類考えられる。しかし、いずれの経路も活性化エネルギーは 30 kcal/mol を超え

る高い値となり、室温で異性化が生じるという実験結果を説明することができない。従って、回転による異性化は不利な経路である。5配位を経由する Scheme 1(b)の経路は、リガンドの脱離と異性化からなる段階反応である。始めに5配位錯体以降の経路を検討した。5配位錯体としてカルボニル、ホスファイト、ホスフェニウムがそれぞれ脱離した3種類の錯体が考えられる。カルボニル及びホスファイトリガンドが脱離した錯体では、出発物質と同じ *cis* 体となり、*trans* 体を生成せず、ホスフェニウムリガンドが脱離したときのみ *trans* 体となることがわかった。ホスフェニウムの解離エネルギーは 39.00 kcal/mol と大きく単独での脱離は困難である。そこで、OTf⁻を触媒とした脱離機構を検討した。活性化エネルギーは 30.77 kcal/mol となり、経路(a)と同様、不利な経路となることがわかった。以上のことから、ホスフェニウム・ホスファイト錯体では類似錯体ジホスファイトおよびジホスフィン錯体の異性化経路で異性化することは困難であることがわかった。そこで、ホスフェニウム・ホスファイト錯体に対し新たな反応機構の可能性を探った。OTf⁻を求核付加させ、リガンドを脱離させたのち、脱離したリガンドが再び付加し異性化する S_N2 反応による機構である。計算の結果を Figure 2 に示す。破線が OTf⁻、実線がホスフェニウム、一点鎖線がカルボニルの移動を示している。OTf⁻を中心金属 Mo に近づけるとホスフェニウムの脱離が選択的に生じ、中間体としてモノホスファイト錯体が生成する。脱離したホスフェニウムは Mo へ再付加し OTf⁻を脱離させる。このときホスファイトの *trans* 位にあるカルボニルの *cis* 位への移動が同時に生じている。これにより、ホスフェニウムはホスファイトの *trans* 位への付加が可能となり、*trans*-2 が生成する。2つの活性化エネルギーは 18.14, 15.33 kcal/mol と低く、これまでの異性化機構の中で最も有利であり、本研究で用いた錯体 2 では我々が新たに提案した S_N2 機構により異性化する可能性が高いと結論づけた。

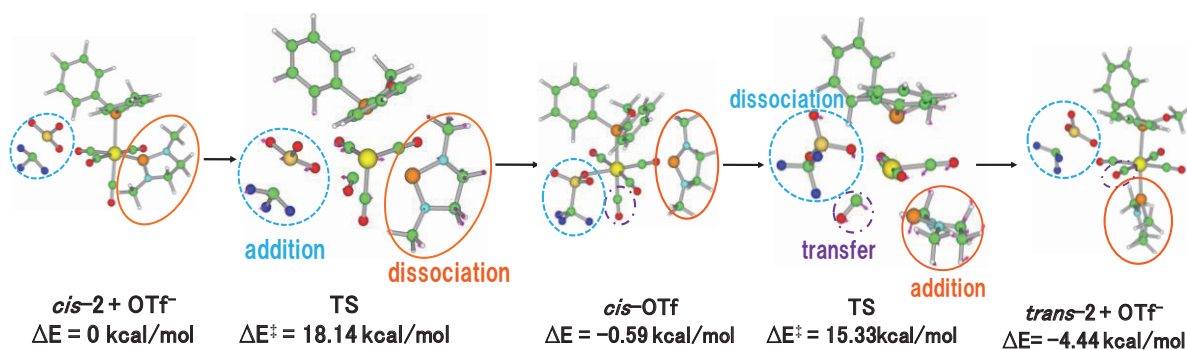


Figure 2. Isomerization pathway of complex 2 by S_N2 mechanism.

類似錯体であるジホスファイト/ジホスフィン錯体ではリガンドの Tolman cone angle により異性化経路が異なり、ホスフェニウム・ホスファイト錯体でもリガンドの嵩高さにより異性化経路が異なる可能性がある。現在、異性化経路に対するリガンドの嵩高さ依存性を検討するため、ホスフェニウムリガンドのリン上の置換基が MeO 基 (107°)、Ph 基 (145°) の錯体について検討を行っている。

- 1) Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, T. Itoh, and K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 983, (1996)
- 2) D. J. Darensbourg, J. R. Andreatta, S. M. Stranahan, J. H. Reibenspies, *Organometallics*, **26**, 6832 (2007)
- 3) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 315, (1977)