

1P108

ホスフェニウム錯体の異性化機構への配位子の嵩高さの影響に関する量子化学的解析

(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 (Figure 1)。¹⁾ CH_2Cl_2 中、*cis*-**1** はゆっくりと *trans*-**1** へ異性化する。この反応は不可逆反応で *trans*-**1** から *cis*-**1** への異性化は生じない。

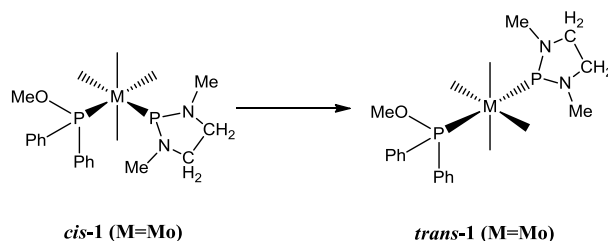
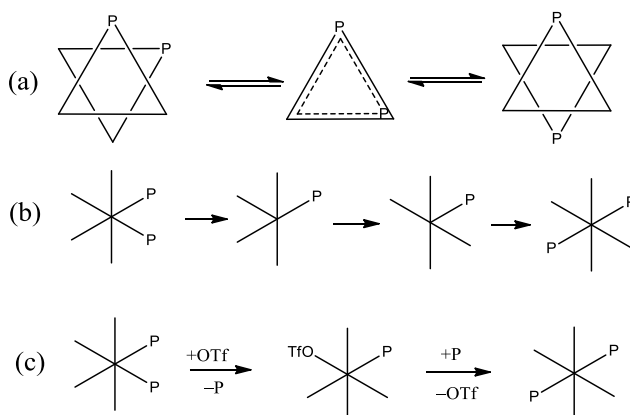


Figure 1. Synthesis path of *cis*-**1** and *trans*-**1**.

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 2 種類の異性化経路が報告されている (Scheme 1)²⁾。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。どちらの経路を取りやすいのかは 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に關係づけられている。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。我々は、ホスフェニウム・ホスファイト錯体 (**1**) (132°) の異性化が (a), (b) いずれの経路を通ってもエネルギー的に不利であることを示すと共に、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 機構での有利な新しい経路を見出し (Scheme 1(c))、す



Scheme 1. Proposed reaction pathway for phosphite complex²⁾ and phosphonium complex.

で報告した。この経路が他のホスフェニウム錯体に対して適用可能かどうか、あるいは従来報告されているジホスフィン・ジホスファイト錯体のように配位子依存性が存在するかどうかを明らかにすることが本研究の目的である。本研究では 3 種類のホスフェニウム・ホスファイト錯体 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{PR}_3\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}]$ (錯体**2**: R=Ph, 錯体**3**: R=OMe, 錯体**4**: R=Me) に対して Scheme 1 に示す 3 つの反応経路を追跡した。錯体**2**は、合成されているホスフェニウム錯体中最も大きな Tolman cone angle (141°) を持つ錯体であり、異性化が観測されている。錯体**3**は最も小さい Tolman cone angle (107°) を持つ錯体である。安定な錯体として合成されているが、常温での異性化は観測されていない。錯体**4**は錯体**1**と**3**の間の大きさの Tolman cone angle (118°) を持つモデル錯体であり、これまでのところ合成例はない。

【計算方法】 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及び振動解析を行った。

【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2種類の経路の活性化エネルギーが得られる。しかし、いずれの錯体においても2つの活性化エネルギーは 30 kcal/mol を超える大きな値となり、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かった。従って、回転による異性化機構は当てはまらない。5配位を経由する Scheme 1(b)の経路は、ホスフェニウムリガンドの脱離と異性化からなる多段階反応である。ホスフェニウムの解離エネルギーが 39.00 kcal/mol と大きく、単独での脱離は困難であることから、溶液中に存在する OTf をホスフェニウムの求核置換剤として用いる脱離機構を検討した。錯体**2**では錯体からの OTf の脱離が律速段階であり、活性化エネルギーは 30.77 kcal/mol と高く不利な経路であることが分かった。一方、錯体**3**と**4**では OTf の付加後、錯体**2**と違って中心金属から解離しないこと、すなわち5配位錯体を生成しないことがわかった。従って、いずれの錯体においても経路(b)での異性化は困難であると考えられる。S_N2 機構すなわち Scheme 1(c)において、錯体**2**の反応の律速段階は反応後半となり、活性化エネルギーはこれまでで最も低い 20.37 kcal/mol であった。このエネルギー値は、室温での異性化が可能な経路であることを示唆している。Figure 2 に錯体**2**の Scheme 1(c)を経るエネルギープロファイルと構造変化を示した。錯体**3**に対して同様に得られた活性化エネルギーは 25.95 kcal/mol とこれまでで最も低く有利な反応であるといえる。活性化エネルギーの高さから室温での異性化は困難であると思われるが、これは室温で異性化が観測されない実験事実と矛盾しない。錯体

錯体**4**では、律速段階は反応前半となる。活性化エネルギーは 18.60 kcal/mol と低く錯体**2**、**3**同様に最も有利な経路であり、室温で異性化が進行するものと考えられる。以上のことから、ホスフェニウム・ホスファイト錯体ではジホスファイトおよびジホスフィン錯体のような異性化機構の配位子依存性は存在せず、Tolman cone angle によらず経路(c)での異性化が最も有利であることがわかった。発表ではより詳細な反応機構について報告する。

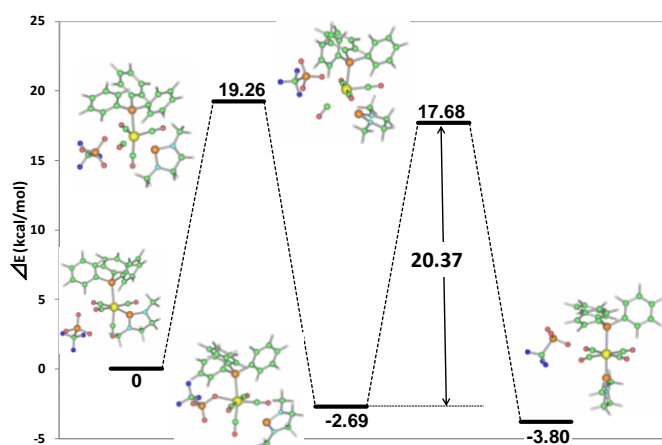


Figure 2. Energy diagram and optimized structures for stationary points of complex **2**.

- 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)