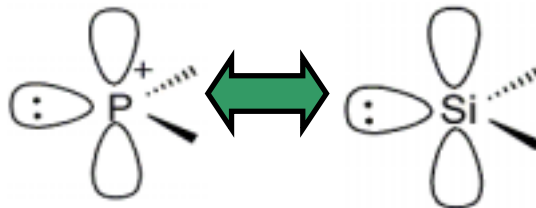


2P090 ホスフェニウム配位子をもつモリブデン錯体の構造に関する
量子化学的研究

(お茶大院人間文化¹・阪市大院理²) 鷹野景子¹, 小野綾子¹, 角越美紀¹, 中沢浩²

【序】

ホスフェニウム[PR₂]⁺は、一重項カルベン CH₂ やシリレン SiH₂ と等電子構造を有する。リン上に孤立電子対と空の p 軌道の両方を持っており、ルイス塩基としてもまたルイス酸としても働く。



シリレンを配位子として有するモリブデン錯体が環状構造を形成する[1]のに対して、ホスフェニウム配位子を持つ錯体においては非環状構造のみしか報告されていない[2]。ホスフェニウム錯体の環状構造は、ホスファイトホスフェニウム錯体におけるメトキシ基(OMe)の転位反応の機構にも密接に関与しており、安定構造として存在し得るかどうかに興味をもたれる。

本研究では、ホスフェニウムおよびホスファイトを配位子として有するモリブデン錯体(図1)について、その環状・非環状構造を量子化学計算により探索し、構造変化に対するエネルギープロファイルを求めた。さらに、ホスフェニウムと等電子系のシリレンを配位子として有するモリブデン錯体(図2)についても計算を行い、比較考察した。

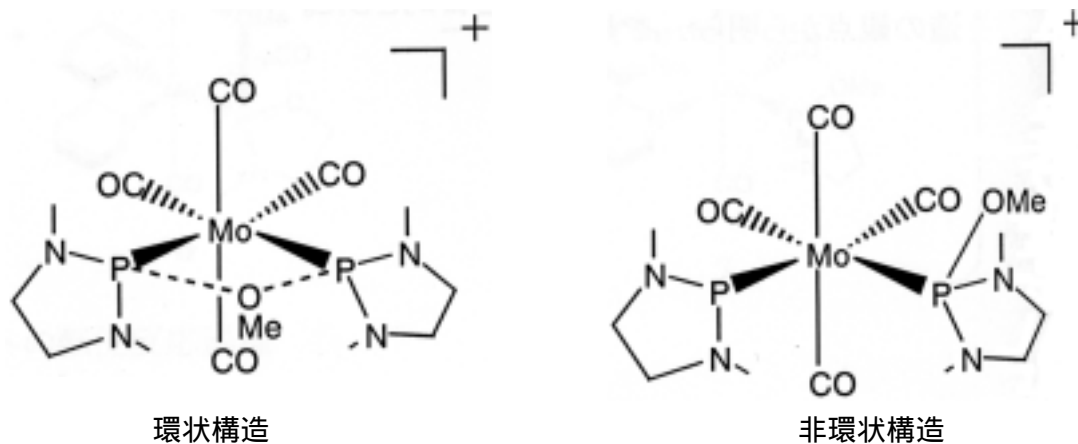


図1. ホスフェニウム錯体



図2. シリレン錯体

【計算方法】

非経験的分子軌道法(RHF法)および密度汎関数法(B3LYP)を用いた。基底関数およびECPとして3-21G(d)およびSBK(d)を用いた。

【結果および考察】

RHF法および密度汎関数法による構造最適化計算により、ホスフェニウム錯体では非環状構造、シリレン錯体では環状構造がより安定であることがわかった。計算で得られた構造パラメータは、X線結晶構造解析により得られている構造パラメータとよい一致を示した。

RHF法による振動解析計算により、ホスフェニウム錯体の非環状構造およびシリレン錯体の環状・非環状構造がエネルギー極小構造であり、ホスフェニウム錯体の環状構造がその非環状構造につながる遷移状態構造であることを確認した。以上の計算により、ホスフェニウム錯体とシリレン錯体の環状・非環状構造の構造変化に対するエネルギープロファイルを決定することができた(図3)。

計算で得られた電荷の値と構造パラメータの比較から、非環状構造における中心金属から配位子への逆供与や、ホスフェニウム環における窒素からリンへの電荷の移動の様子などについて解析している。詳細は、当日発表する。

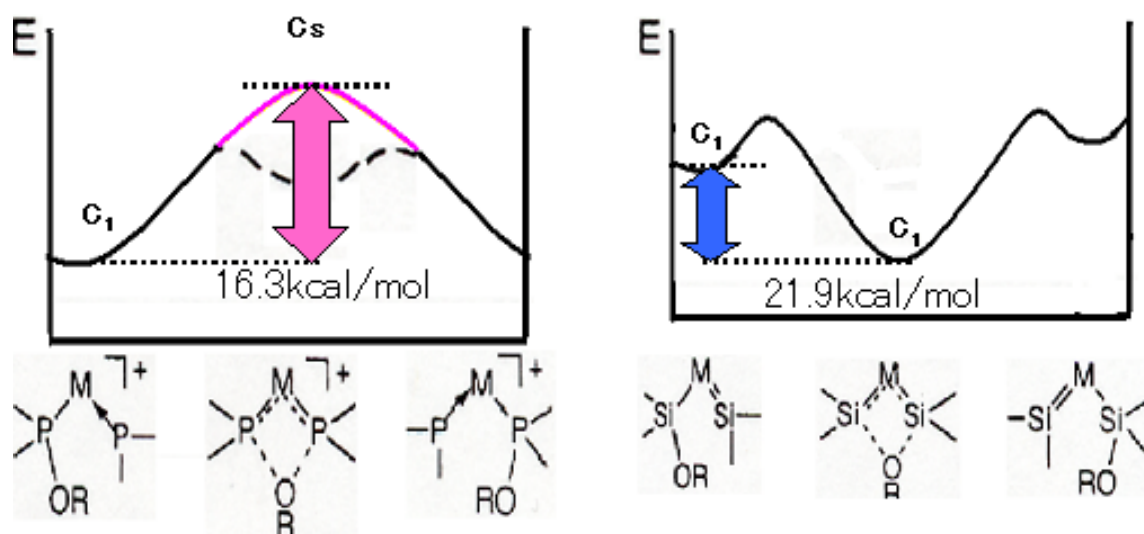


図3. ホスフェニウム錯体とシリレン錯体のエネルギープロファイル

文献

- [1] K. Ueno, A. Masuko, H. Ogino, *Organometallics*, 18, 2694 (1999)
- [2] H. Nakazawa, *Advances in Organometallic Chemistry*, 50, 107 (2004)