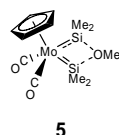
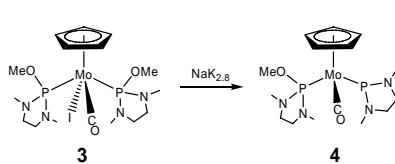
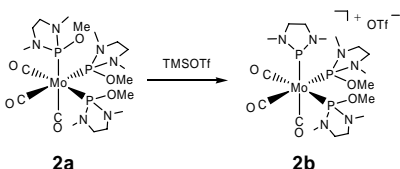
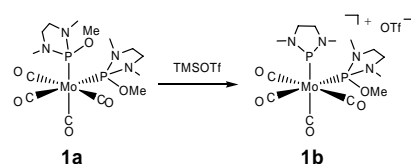


ホスフェニウム錯体とシリレン錯体の構造に関する量子化学的研究

○土田敦子¹、中沢浩²、鷹野景子¹¹お茶の水女子大学大学院人間文化研究科(〒112-8610 文京区大塚 2-1-1)²大阪市立大学大学院理学研究科(〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

【序】ホスフェニウムは2本の共有結合を持つリン原子上に一組の孤立電子対及び空のp軌道を有し、一重項カルベンやシリレンと等電子構造をもつ。そのためホスフェニウム錯体はカルベン錯



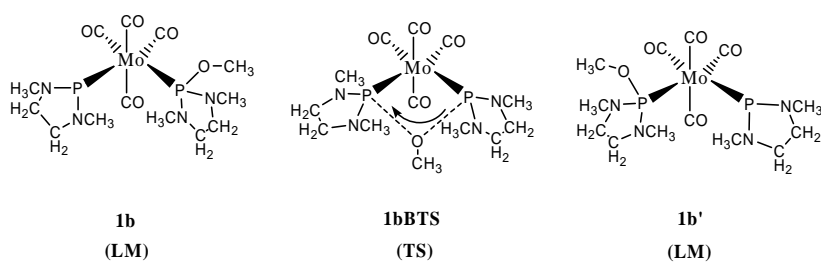
体やシリレン錯体などとの比較において大変興味深い。合成が報告されているシリレン錯体は環状構造であるのに対し、ホスフェニウム錯体では、非環状構造のみが報告さ

れている。合成されたホスフェニウム及びシリレン錯体の模式図を上図に示した。¹⁾ 等電子構造を取りながら生成物に構造の違いが現れるのはどのような性質に由来するのだろうか。ホスフェニウム錯体及びシリレン錯体に関する量子化学計算を行い、両者の相違について考察した。

【方法】ホスフェニウム錯体 $cis\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}]$ (**1b**) , $\text{CpMo}(\text{CO})\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}$ (**4**) 及びシリレン錯体 $\text{CpMo}(\text{CO})_2\{(\text{SiMe}_2)_2(\text{OMe})\}$ (**5**) について、密度汎関数法による有効内殻ポテンシャル (B3LYP/SBKJC(d)) を用いて構造最適化計算及び反応経路の追跡を行った。**1b**の反応系においてはエネルギー摂動法による一点計算 (MP2/SBKJC(d)) を行った。

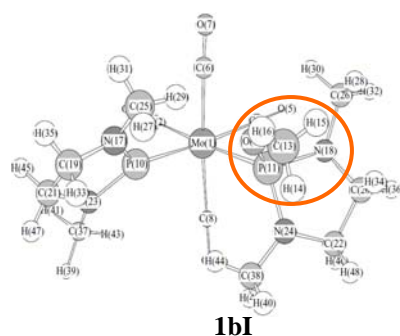
【結果】ホスフェニウム錯体では **1b** 及び **4** 共に非環状構造で局所安定構造 (LM) を、環状構造で遷移状態 (TS) をとる。計算で得られた非環状構造の構造パラメータは実験値とよく一致しており、計算精度は妥当であると考えられる。環状構造が TS であることは実験的に見出されないということと矛盾しない。非環状構造と環状構造の構造パラメータの差は大きく、**1b** では P(11)-O(12) の結合距離の差は +0.294 Å、Mo-P-Mo 角の変化は -22.6° である。**4** では P(2)-O(5) 距離において +0.38 Å、P(2)-Mo(1)-P(3) 角において -16.9° の差となっている。一方シリレン錯体 **5** では非環状構造・環状構造共に LM となった。環状構造は非環状構造に比べより安定な LM であった。構造パラメータの変化は Si(3)-O(6) 距離において +0.156 Å であり、**1b** の環状・非環状構造間における P-O 距離の変化 (+0.294 Å) と比較すると約半分の変化であった。Si-O-Si 角では -6.8° と P-Mo-P 角 (-22.6°) に比べて約 1/3 の変化にとどまっている。

次に、環状構造(TS)と非環状構造(LM)がエネルギープロファイル上どのような位置関係にある



のか考察した。ホスフェニウム錯体 **1b** の環状構造 (**1bBTS**) は非環状構造 (**1b**) とその鏡像体 (**1b'**) を繋ぐ TS と考えられる。構造 **1bBTS** から IRC を

行った結果、求められた非環状構造は **1b** とは methoxy 基の向きが異なる異性体 (**1bI**) であった。得られた最適化構造を Fig. 1 に示す。非環状構造には 2 つの異性体 **1b**, **1bI** が存在し、環状構造



1bBTS は methoxy 基が内側に向いた非環状構造とその鏡像体を結ぶ TS であった。前述したように、シリレン錯体に比べホスフェニウム錯体では環状構造と非環状構造の構造変化は大きく、特に P-Mo-P の角度に大きな変化が見られた。角度変化の要因の一つに電子密度の違いが挙げられる。シリレン錯体 **5** では Si-Mo-Si の作る三角形の内部で電子密度が高くなっていて、

Figure 1. Optimized geometries for **1bI**.

Si-Si 間にも電子密度の集積が見られる (Fig. 2d)。一方ホスフェニウム錯体 **1b** では、P-Mo 軸に沿って電子密度が高く P-P 間の電子密度はきわめて低い。P-Mo-P の角度を小さくしてもその傾向に変化はなく P-P 間にはシリレンで見られるような電子密度が集積する様子は見られない。さらに、分子軌道を解析した結果、P-Mo-P 角減少の妨げに寄与する分子軌道が存在することが分かった。

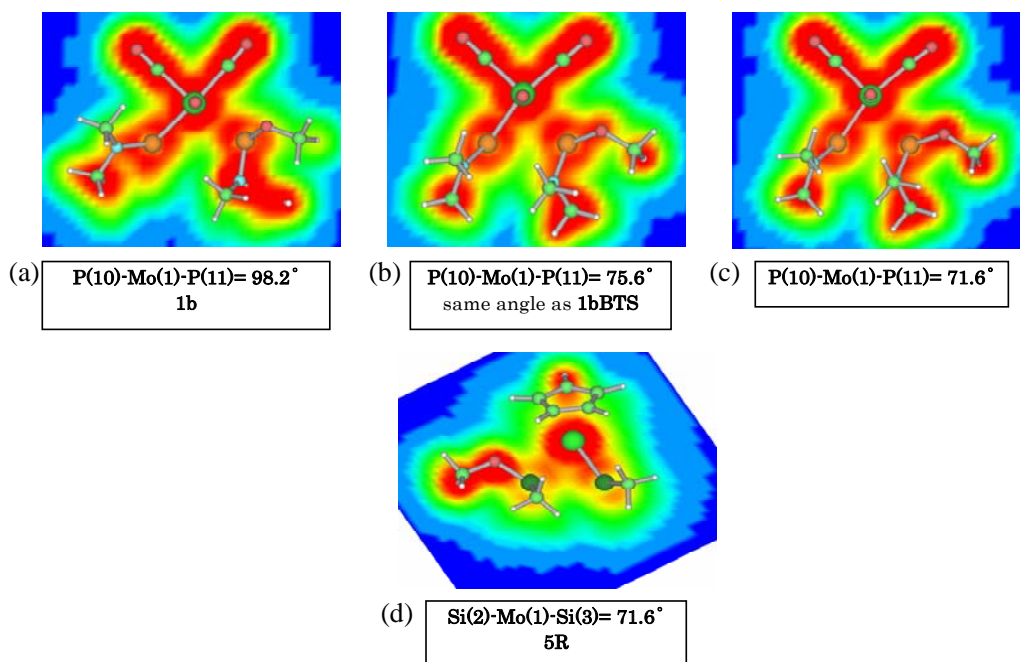


Figure 2. Contour maps of electron density of phosphonium and silylene complexes