

# ホスフェニウムを配位子とする新規遷移金属錯体の

## 反応経路解析と分子設計

土田敦子<sup>a</sup>, 中沢浩<sup>b</sup>, 鷹野景子<sup>a</sup>

<sup>a</sup>お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科

<sup>b</sup>大阪市立大学大学院理学研究科

tsuchida.noriko@ocha.ac.jp

**概要:** ホスフェニウム・ホスファイト錯体 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2\}]^+$  (**1**)の異性化経路の追跡を密度汎関数法を用いて行った。類似錯体のジホスファイト錯体やジホスフィン錯体では配位子の回転あるいは五配位経由の異性化が知られている。錯体(**1**)ではいずれの経路も活性化エネルギーが 30 kcal/mol を超える不利な経路であることがわかった。さらに我々が新たに見出した  $\text{S}_{\text{N}}2$  機構での異性化が、活性化エネルギー20 kcal/mol 未満の最も有利な経路であることを示した。

### 1 はじめに

ホスフェニウムは、2つの共有結合、1つの非共有電子対と空の p 軌道を有し、カルベンやシリレンと等電子構造をもつ。シリレン錯体は、防水性の高い高分子の開発において、触媒としての活用度が高い[1,2]。一方、リン原子を含む高分子は高難燃性となることが知られている。難燃性の高分子は塩素を含むものが主流であるが、使用後の処理においてダイオキシンを発生するため、環境問題の観点からリン原子を含む高分子材料の研究が進められている[3]。シリレンと等電子構造のホスフェニウムを配位子とする錯体は、シリレン錯体と同様に高分子に作用する触媒機能を持つことが期待されているが、合成例は多くない。近年、中沢らにより新たな合成法が確立され[4]、従来に比べればホスフェニウムを配位子とする錯体の合成研究が進捗しつつあるが、飛躍的発展のためには、計算化学的手法による反応機構の解明、さらには合成経路の設計が不可欠である。

本研究では、ホスフェニウム・ホスファイト錯体 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2\}]^+$  (**1**)の異性化経路の追跡を行い、反応機構の解明を目的とする。

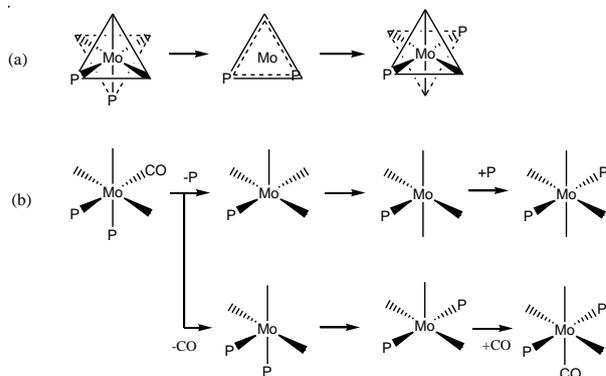
類似錯体のジホスファイト錯体やジホスフィン錯体の異性化は、(a) 配位子の回転、または(b) 5配位経由で進行することが実験的に示されている

(Scheme 1)。異性化の経路はリガンドの高さにより分類され、メチル基のように小さな置換基

を持つリガンドは経路(a)を、フェノキシ基のように高い置換基を持つリガンドは経路(b)となる。錯体(**1**)は小さい置換基に分類されることから、経路(a)で進行すると予測される。

### 2 方法

計算には電子相関を電子密度の汎関数の中に取り込んだ密度汎関数法を用いている。汎関数法にはいくつか種類があるが、このうち A. D. Becke による 3つのパラメータを含んだ交換汎関数と、C. Lee, W. Yang 及び R. G. Parr の相関汎関数を組み合わせた B3LYP が代表的である。本研究ではこの B3LYP を用いている。また、内殻電子を Stevens らにより開発された有効内殻ポテンシャル (effective core potential: ECP) で代替し、価電子 (厳密には重い原子に対して最外殻とその一つ内殻の電子) に対しては DZP 基底関数を用いた。この組み合わせを SBKJ(d)と呼ぶことにする。有効内殻



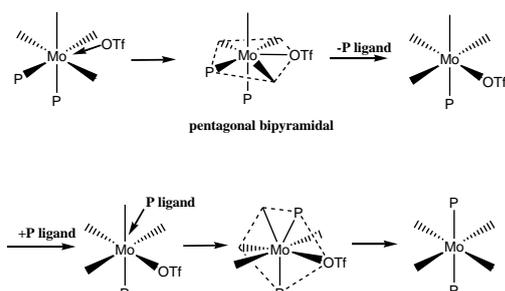
Scheme 1. Isomerization pathway for diposphine complexes

ポテンシャルは反応に関与しない内殻電子をポテンシャル関数に置き換えると同時に、金属原子をはじめとする重原子の相対論的効果を一部ながら取り込んだもので、内殻電子をあらわに計算する方法に比べ計算時間が短縮され遷移金属錯体を効率よく、かつ精度を保って計算するのに有効である。本研究では反応経路の追跡のために、振動解析を行い、振動モードの内、虚数の振動数が1つであると確認できたものを遷移状態として示している。また遷移状態につながるエネルギー極小構造を得るため Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) 計算を行った。計算プログラム Gaussina03 を用い、自然科学研究機構計算科学研究センターの SR16000 で 8CPU 並列化計算を行った。原子数 54 個からなる金属錯体の遷移状態探索全体にかかる CPU 時間は平均 320 時間である。

### 3 異性化経路

経路(a), (b)に沿って計算を行ったが、ホスフェニウム・ホスファイト錯体ではいずれの経路も活性化エネルギーが 30 kcal/mol を超える高いものとなり、不利な経路であることがわかった。

有機化学反応の置換反応で最も有名なものに  $S_N1$  と  $S_N2$  機構がある。 $S_N1$  機構では中間体として不安定なカチオンが生成する。リガンドが抜けて不安定な五配位錯体が生成する経路(b)の機構は  $S_N1$  タイプの反応機構といえる。今回我々は、 $S_N2$  機構による新たな異性化反応経路(c) (Scheme 2) について解析を行った。Figure 1 に、 $S_N2$  機構による異性化経路の定留点（エネルギー極小と遷移状態）の構造を示す。



Scheme 2. Newly-proposed pathway by  $S_N2$  mechanism

経路(c)では、求核試薬 OTf が、ホスフェニウムリガンドの背面から中心金属に付加した構造（遷移状態）を経て、ホスフェニウムが脱離する。いったん脱離したホスフェニウムリガンドは再び中心金属に配位する。このとき、trans 位のカルボニルが OTf を錯体の外に弾き出すように cis 位への移動を生じ、ホスフェニウムはホスファイトの

trans 位に移動する。2段階のこの機構の活性化エネルギーは、それぞれ 18 kcal/mol、15 kcal/mol と低い値となり、常温で異性化が生じる実験事実とも良く合致し、最も有利な経路であることがわかった。

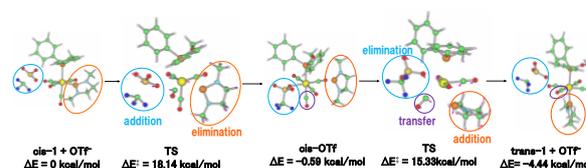


Figure 1. Optimized geometries for stationary points of  $S_N2$  isomerization pathway

### 4 まとめと今後の展望

高性能分子シミュレーションシステムで並列化計算を行い、ホスフェニウム・ホスファイト錯体(1)では  $S_N2$  機構による異性化が最も有利であることを示した。この機構は、金属まわりが込み合う遷移状態を経て異性化反応が起こるケースもあることを示すものであり、新たな異性化機構として注目される。今後は、メトキシ基やフェノキシ基、ヘテロ環状置換基など、立体的・電子的特徴において多様なリガンドについて解析を行い、異性化経路のリガンド依存性について検討する必要がある。また、これまでの計算では孤立分子系として、もしくは溶媒効果を均一媒質として取り入れた系で行っており、リガンドの引き抜きや配位する際の溶媒の直接的な関与については計算規模の問題から考慮していない。次世代スーパーコンピュータを用いることで原子数の多い金属錯体に対しても高い計算精度を実現し、さらには溶媒環境を考慮した計算により、考察の幅を広げることが可能となる。

ホスフェニウム錯体の異性化経路の解明に加えて、リガンドの安定性と錯体の安定性の関係を明らかにし、ホスフェニウム・ホスファイト錯体の分子設計を視野に入れた計算も計画している。

### 参考文献

- [1] B. Marciniec, *Silicon Chem.*, **1**, 155, 2002
- [2] E. Calimano and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9226, 2008
- [3] A. Siriviriyannun, E. A. O'Rear, and N. Yanumet, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 558, 2009
- [4] H. Nakazawa, *Advances in Organometallic Chemistry*, **50**, 108, 2004