

3B4b

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

(お茶大院人間文化¹、阪市大院理²) ○土田敦子¹、中沢浩²、鷹野景子¹

g0670606@edu.cc.ocha.ac.jp

【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。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 $cis-[Mo(CO)_4\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}]$, $CpMo(CO)\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}$ 及びシリレン錯体 $CpMo(CO)_2\{(SiMe_2)_2(OMe)\}$ について、有効内殻ポテンシャルを用いた密度汎関数法 (B3LYP/SBKJC(d)) による構造最適化計算を行った。

【結果】ホスフェニウム錯体では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た。環状構造がTSであることは、環状構造が実験的に報告されていないことと矛盾しない。一方シリレン錯体では非環状構造・環状構造共にLMとなった。環状構造は非環状構造に比べて、21.1 kcal/mol安定である。ホスフェニウム錯体の環状・非環状構造間における構造パラメータの変化はシリレン錯体に比べて大きい。特に、Si-O-Si角の変化は -6.8° であるのに対し、P-Mo-P角の変化は -22.6° , -16.9° となっている。両錯体の電子密度をFig. 1に示した。シリレン錯体ではSi-Mo-Siの作る三角形の内部で電子密度が高くなっており、Si-Si間にも電子密度の集積が見られる (Fig. 1c)。一方、ホスフェニウム錯体 $cis-[Mo(CO)_4\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}]$ 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

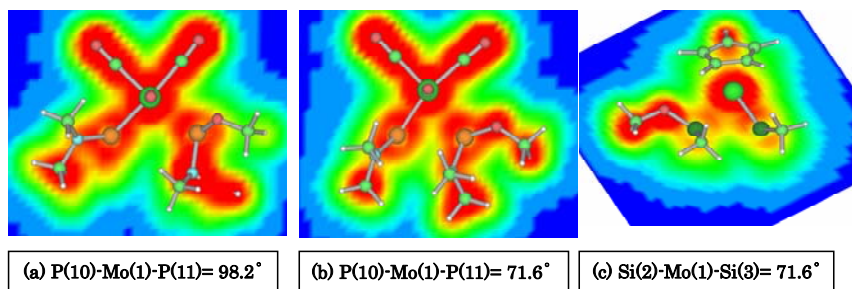


Fig. 1 Contour maps of electron density of phosphonium (a,b) and silylene (c) complexes

リレン錯体のSi-Si間に見られるような電子密度集積の様子は見られない (Fig. 1b)。シリレン錯体の分子軌道を解析した。

非環状構造において、

Si-Si間に結合性の拡がりを示す軌道がいくつか存在した。Si-O-Si角を変化させたところ、Si-O-Si角の減少と共にSi-Si間に局在する軌道の拡がりが増し、かつ軌道エネルギーが低下する傾向が見られた。

1) H. Nakazawa, Y. Miyoshi, T. Katayama, T. Mizuta, K. Miyoshi, N. Tsuchida, A. Ono and K. Takano, *Organometallics*, **25**, 5921 (2006)