

量子化学計算を用いた 10 族遷移金属元素平面 4 配位錯体の  
シストランス異性化反応機構の研究  
(群馬大院理工) ○川畑 二葉、工藤 貴子

Theoretical Study for the Cis-trans Isomerization of the Planar Four-  
coordinated Complexes of the Group 10 Transition Metal Elements  
(Gunma University) ○Futaba Kawahata, Takako Kudo

[緒言]Pt などの 10 族遷移金属元素平面 4 配位錯体は、その異性体構造によって触媒や医薬品としての有用性が異なるため、cis-trans 異性化反応には多くの興味を持たれてきた。本研究では、この異性化反応における Ni, Pd, Pt 錯体の系統的な比較を目的として、2 つの PR<sub>3</sub> 基と 2 つの XR<sub>3</sub> 基(X=C, Si, Ge, R=H, Me など)を配位子に持つ錯体(Fig.1)の 2 つの異性体構造とそれらの相対安定性、および 2 種類の異性化反応機構(3 配位機構及び 5 配位機構)を、量子化学計算により調べた。

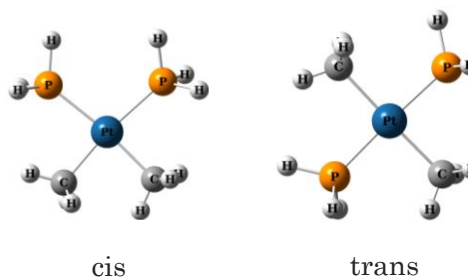


Fig.1 cis and trans-Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

[計算方法] 分子の構造は HF, B3LYP および MP2 レベルで最適化した。また基底関数は 10 族元素に LANL2DZ、その他の原子には 6-31G\*を用いた。

[結果] 3 配位異性化は平面 4 配位状態から PH<sub>3</sub> が脱離し、異性化したのち再度付加する機構が得られた(Fig.2)。これは 10 族元素共通の機構であった。

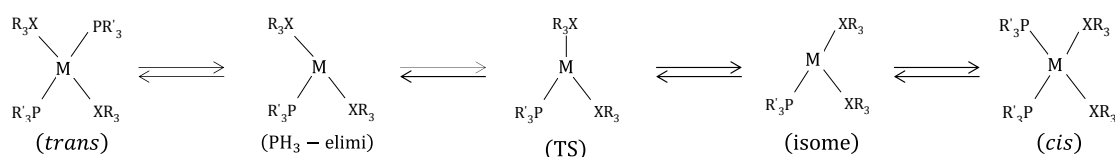


Fig.2 3coor. isomerization mechanism (M=Ni, Pd, Pt)

3 配位異性化機構のエネルギー推移は、Fig.1 に示した Pt 錯体の構造で 14 族元素を変えても、大体類似している。Fig.3 に示したように、これらのエネルギー障壁を比較すると、14 族元素置換基が CH<sub>3</sub> の場合は低めであるが、高周期の SiH<sub>3</sub> と GeH<sub>3</sub> はほぼ同じ傾向が見られた。一方で 14 族元素置換基は変えずに中心金属を変化させた場合は、10 族元素が高周期になるほど異性化に要するエネルギーは高くなった。また研究対象としている錯体の中では、Pd(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が TS から異性化(isome)した際に、他の錯体よりも大きな安定化を受けることが分かった。

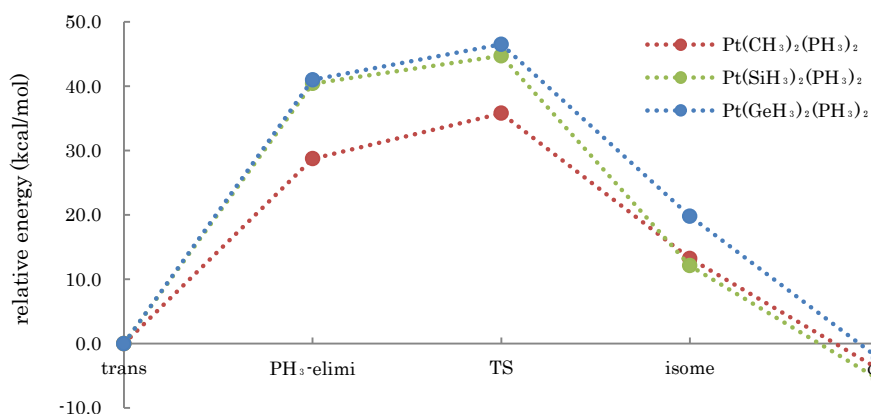


Fig. 3 3coor. isomerization(HF)

5配位異性化は平面4配位状態にPH<sub>3</sub>が付加し、異性化したのち脱離する機構が得られた(Fig.4)。

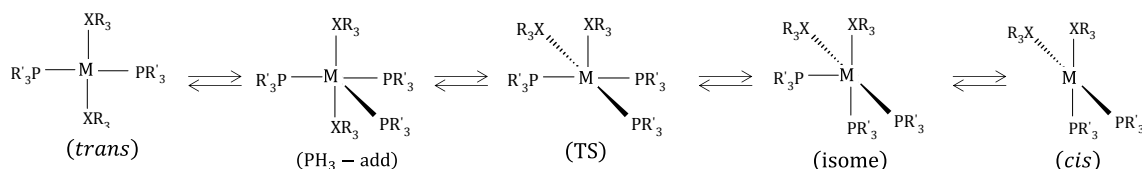


Fig.4 5coor. isomerization mechanism (M=Ni,Pd,Pt)

10族元素、14族元素置換基を変えても反応機構は類似しているものの、Fig.5に示したPt錯体の例のように、エネルギー推移の様子は14族元素間でかなり異なる。この場合は3配位機構とは逆に、CH<sub>3</sub>置換基のエネルギー障壁が突出して高く、高周期の2つの置換基の場合は炭素の約1/2となる。一方で、中心金属が高周期になるにつれて、異性化に必要なエネルギーが高くなる傾向は3配位機構と一致する。

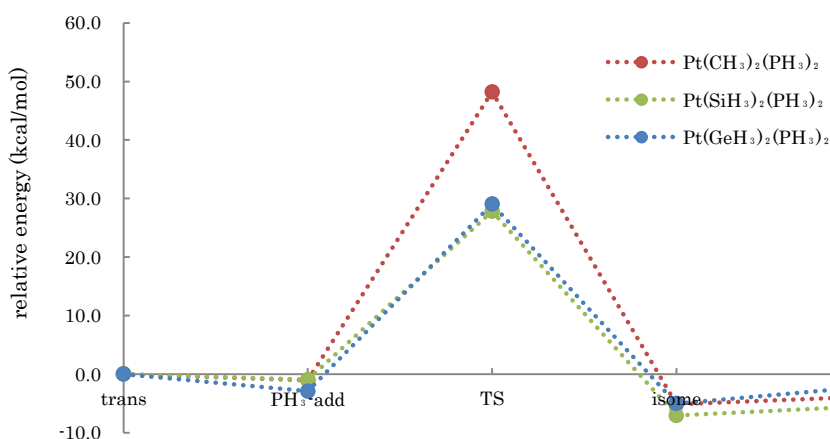


Fig. 5 5coor. isomerization(HF)

以上述べてきた、10族中心金属と14族元素配位子の違いによる異性化反応機構での傾向の差の原因については、電子相関の効果も含めて当日報告する。また14族元素上の置換基が錯体の構造やcis/transの相対安定性、および異性化反応機構に及ぼす影響についても報告する。