

【序論】 $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ など) は触媒活性種として知られており、この錯体にエタンや類似の化合物が酸化的付加¹、あるいは還元的脱離する反応機構は触媒反応機構の一環として盛んに研究がなされている。しかし、この反応の錯体生成物 ($\text{Pt}(\text{CR}_3)_2(\text{PR}_3)_2$ など) の *cis-trans* 異性化反応については(a) 3 配位、(b) 5 配位機構^{2,3} が提唱されているが詳細については不明である。また、炭素がケイ素、ゲルマニウム、スズといった高周期元素である錯体の異性化反応の研究例も少ないことから、この反応機構の詳細を励起状態も含め系統的に解明することを目的とした。対象とした化合物は、 $\text{Pt}(\text{XH}_3)_2(\text{PH}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{XMe}_3)_2(\text{PH}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{XH}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{XMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$ 、そして $\text{Pt}(\text{XMe}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) である。

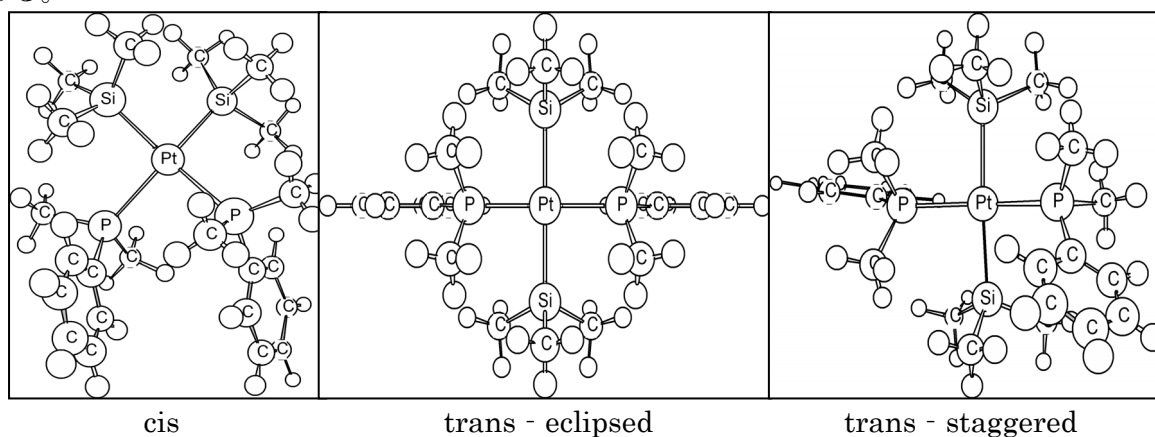


Figure1. $\text{Pt}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ の構造

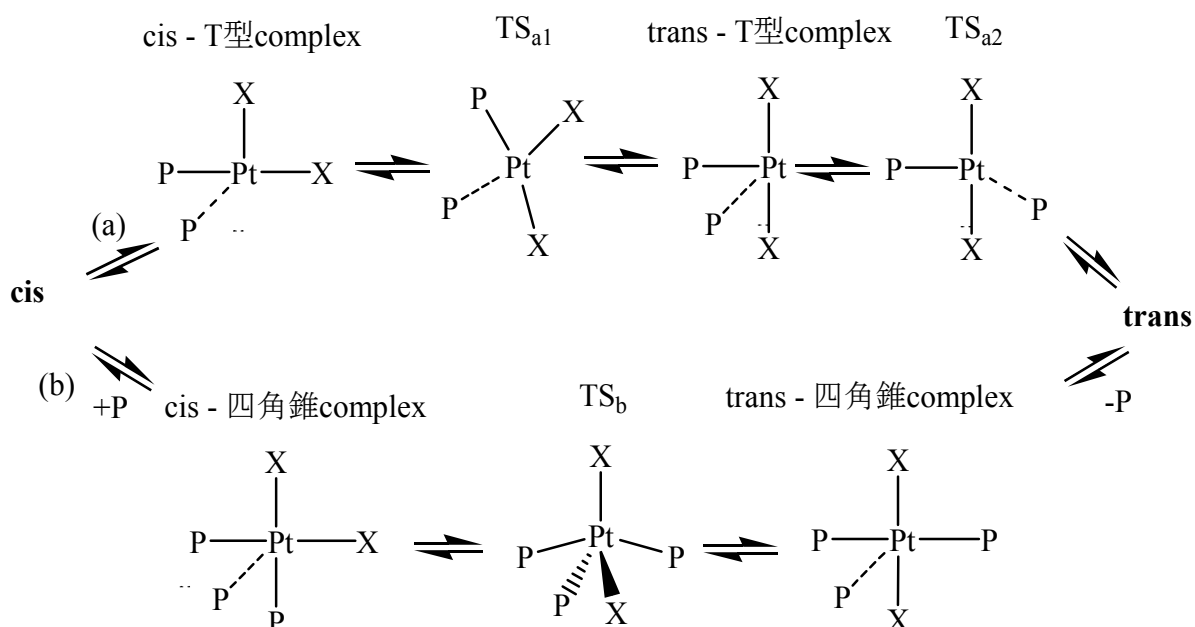
【計算方法】 分子構造の最適化とエネルギー計算は LANL2DZ 及び LANL2DZ+6-31G(d) の二種類の基底関数を用いて HF レベルで行った。その後、定常点の性質と反応経路の確認のため基準振動解析、IRC 計算を行った。使用したプログラムは Gaussian98 である。

【結果と考察】 *cis*、*trans* 体の相対エネルギーにおいて、殆どどの 14 族元素化合物でも *cis* 体が安定である傾向が見られた。また X、P 上に嵩高い置換基が付くと構造の非平面化がすすむ。異性化反応では 3 配位、5 配位機構において炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ錯体で Scheme1 に示すような反応経路でほぼ同じ傾向が見られた。まず、3 配位機構では *cis* 体からコンホメーション異性化の Y 型遷移状態 TS_{a1} 、*trans* - T 型 complex、そして、ホスフィンが付加する遷移状態 TS_{a2} 、を経て *trans* 体に至る。これらの定常点の中で TS_{a1} が最も不安定である。炭素錯体ではケイ素錯体に比べ、この活性化エネルギー障壁は低いことがわかり、ケイ素錯体で最高になりゲルマニウム、スズ錯体と順に低くなる。 TS_{a2} と T 型 complex のエネルギー差は約 2 kcal mol^{-1} となり、活性化障壁が殆ど無い。また、*cis* 体か

らホスフィンが脱離する遷移状態 (cis 体と cis - T 型 complex の間に存在) と cis - T 型 complex 間の活性化障壁も殆んど無いためこれら 2 種類の T 型 complex は安定に存在し得ないと考えられる。

次に、5 配位機構において cis 体にホスフィンが付加した四角錐 complex から歪んだ三方両錐体遷移状態 TS_b になる。TS_b において Berry の擬回転により、trans 体にホスフィンが付加した四角錐 complex を経て trans 体に至る。5 配位機構の場合、炭素錯体においては Pt - C の距離が短いため白金周りが込み合い他の錯体に比べ不利になる。また、全ての 14 族元素化合物において X や P の置換基が嵩高くなると立体反発が増し不利になると予想される。

3 配位、5 配位機構の他に 4 配位機構も考えられる。4 配位機構では四面体遷移状態を経由するが、cis 体、trans 体、四面体構造の分子軌道を比較すると占有軌道と非占有軌道の逆転がみられ、対称禁制であることから熱的には起こりにくく光異性化反応により可能であると考えられる。



Scheme1. cis - trans 異性化反応機構の詳細

【まとめ】 trans 体に比べ cis 体が安定であることが 14 族元素化合物全てに見られた。炭素錯体では白金周りの込み合いのため 5 配位機構に比べ 3 配位機構が有利と予想され、他のケイ素、ゲルマニウム、スズ錯体では 5 配位機構が有利と考えられる。現在は 3 配位、5 配位機構において置換基を嵩高にした錯体や、酸化的付加反応の遷移状態についても研究を進めている。

【参考文献】

1. S. Sakaki, N. Mizoe, J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 8027 - 8036
2. F. Ozawa, A. Yamamoto, Organometallics, 1982, 1, 1481 - 1485
3. R. J. McKinney, D. L. Thorn, J. Am. Chem. Soc, 1981, 103, 2595 - 2603