

ホスフィン系白金(II)錯体の理論 化学計算による電子状態解明

最終更新日：2021/04/24

【プロジェクト代表者】
理科教育講座
教授
長澤 五十六

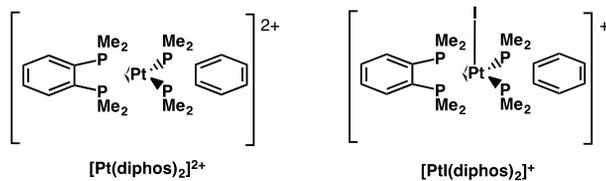
キーワード

・配位化学／錯体化学 ・酸化的付加反応 ・白金錯体 ・金属錯体触媒 ・量子化学計算

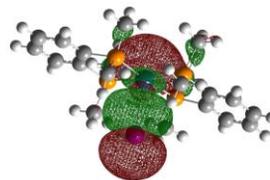
プロジェクトの内容 (目的・方法・結果と意義)

目的: 酸化的付加反応は金属錯体の触媒利用に深く関連する反応であり、その反応機構解明の研究は古くから興味を持たれてきた。対象とする化合物の特性を理論的に求めることは、反応機構解明のためのひとつの手段となる。今回、反応初期の反応機構解明を目的として、三級ホスフィン白金錯体の理論化学計算をおこない、構造最適化等に望ましい基底関数のセットを検証した。

方法: 本研究では白金(II)錯体、 $[\text{Pt}(\text{diphos})_2]^{2+}$ 及び、 $[\text{PtI}(\text{diphos})_2]^+$ の電子状態を考察するため、理論計算をおこなった。それぞれの単結晶X線構造解析の結果を初期構造に用い、量子化学計算プログラムパッケージ、Gaussian03によるDFT計算を、B3LYP法でおこなった。



結果と意義: 本研究で得られた四配位平面型の $[\text{Pt}(\text{diphos})_2]^{2+}$ を対象とした理論計算の結果より、基底関数に分極関数を加えることが、正確な構造を求める上で重要な要因となり得ることが明らかとなった。また、五配位正方錘型錯体、 $[\text{PtI}(\text{diphos})_2]^+$ について6-31G(3d)の基底関数を用いて計算をおこなったところ、HOMOの図から明らかなように、白金に配位したヨウ化物イオンのトランス位に電子の存在確率が高い空間が広がっていた。



$[\text{PtI}(\text{diphos})_2]^+$ のHOMO

成果の応用可能性 (私たちの活動の成果は、このような分野にこのように貢献することができます。)

- 1) 学問的観点では、無機化学(錯体化学)領域において、白金の化学に新たな構造化学の知見と、物理化学的性質に関する知見を与える。
- 2) 学問的観点では、無機化学(錯体化学)領域において、金属イオンの電子移動に関する新たな知見を与える。
- 3) 学問的観点では、無機化学(錯体化学)領域に止まらず、有機成分野に対しても新たな知見を与える。
- 4) 工業的応用の観点では、新たな金属錯体触媒の開発に対する設計指針を与えることができ、例えば、二酸化炭素の還元反応などに応用できる金属錯体触媒の開発にヒントを与える可能性を有している。
- 5) 工業的応用の観点では、気体分子を吸着する能力を持った化合物の開発にヒントを与え、特定の化学物質に対するセンサー等の開発が期待できる。

このプロジェクトの形成に寄与した制度等

令和2年度科研費獲得推進支援プロジェクト

プロジェクト構成員 (所属・職名・氏名・役割分担)

福岡教育大学・教授・長澤五十六・研究の総括, 研究の立案と各種機器測定の実行