

§ 4. 有機金属錯体

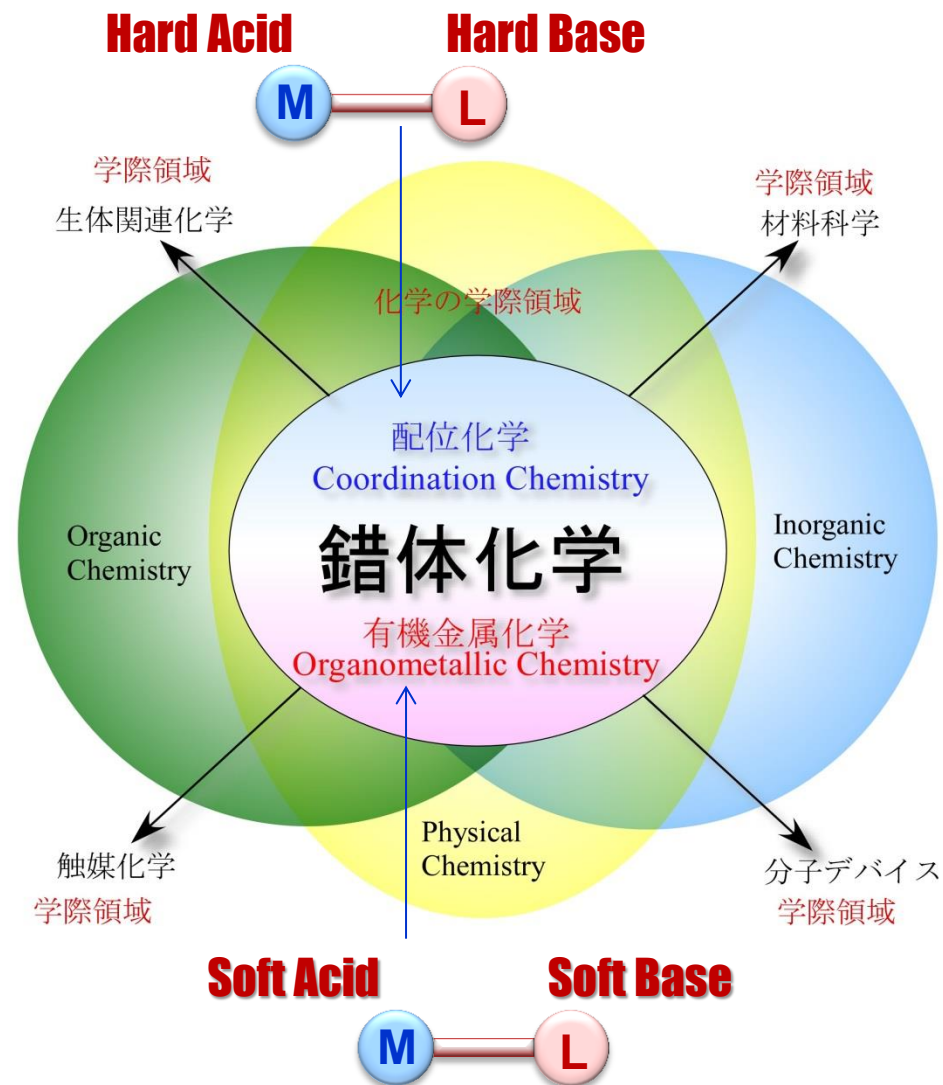
1. 有機金属錯体とは
2. 18電子則
3. 有機金属配位子
4. 有機金属錯体に親しむ

有機金属化合物とは

Zeise塩 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ やテトラカルボニルニッケル(0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ などいくつかの金属-炭素結合をもつ化合物は既に19世紀に合成されていたが、いわゆる有機金属化学が飛躍的に発展を遂げたのは1951年のFischerとWilkinsonによるフェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の発見以降である(二人は1973年にノーベル化学賞を受賞した)。

有機金属化合物 (Organometallic Compound) とは、厳密には金属-炭素結合を含む化合物であるが(シアノ錯体は除く)、最近では、配位子としてPやSなど分極しやすいソフトな配位子(HS AB理論参照)をもつものや、金属としてソフトなルイス酸である典型元素を含むものなどをも意味する場合が多い。また、低酸化状態の金属クラスターなども含まれる。

有機金属化学(Organometallic Chemistry)では、これまでになかった概念の様々な金属-炭素結合様式や数多くの有機素反応の概念が一举に明らかとなり、中には工業触媒として実用化されている化合物もある。この分野の飛躍的な発展は、化学者の新しいものへの好奇心はもとより、X線結晶構造解析やNMR分光法など最先端の物理的分析手法の発展とあいまったものである。また、分子軌道法による電子状態の解析は多種多様な現象を体系的にとらえるうえで大いに威力を発揮した。基本的な法則・理論および電子状態をもとに体系的に考える力を養っていただきたい。

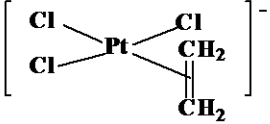

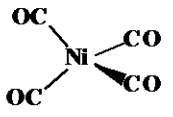
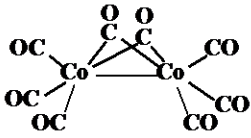


<最も基本的な定義>

金属-炭素結合を持つ化合物

夜明け前(1950年以前)

ずいぶん古くから有機金属化合物は知られていたが、実際にどのような構造なのかはわからず、統一的な理解はされていなかった。

金属オレフィン結合	金属アルキル結合	金属カルボニル結合	その他有機金属化合物	備考
<p>1827 Zeise塩</p>  <p>$K[PtCl_2(CH_2CH_2)]$</p>	<p>1837 有機ヒ素化合物</p> <p>1848 有機亜鉛化合物 $ZnEt_2$</p> <p>1859,1860 有機アルミニウム化合物</p>  <p>$AlR_3 (R = Me, Et)$</p>			<p>1825 ベンゼンの発見</p> <p>1828 尿素合成</p>
	<p>1863 有機ケイ素化合物 SiR_4</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <p>1900 Grignard試薬の発見 $R-Mg-X$</p> </div> <p>1912 ノーベル化学賞</p>	<p>1890 ニッケルカルボニルの発見 L. Mond</p>  <p>$[Ni(CO)_4]$</p>		<p>1869 Mendeleev の周期表</p>
		<p>1925 Fischer-Tropsch反応の発見</p> <p>1938 Roelen オキシ法 (オレフィンのヒドロホルミル化)</p>  <p>$[Co_2(CO)_8]$</p> <p>カルボニルクラスター</p>		
		<p>1939 Reppe反応 (アセチレンのヒドロカルボキシ化)</p>		

夜明け後(1950年以降)

フェロセンの合成と構造決定がなされた1950年代初めが”有機金属元年”

これ以降、物理化学(物理)及び理論化学の急速な進歩を背景として、有機金属化学が急速に発展した。

金属オレフィン結合	金属アルキル結合	金属カルボニル結合	その他有機金属化合物	備考
-----------	----------	-----------	------------	----

1951 Dewar, Chatt, Duncansonモデル
(オレフィンの配位に関する理論的考察)

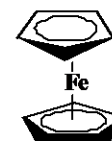
1951 フェロセンの合成 サンドイッチ化合物
Pauson, Nature 1951, 168, 1039
G. Wilkinson, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2125
E. O. Fischer, Z. Naturforsch 1952, 1954

1956 ヒドロホウ素化反応

1973 **Wilkinson, Fischer**ノーベル化学賞

1957 ヒドロケイ素化反応

1953 Ziegler触媒の発見 オレフィンの低圧重合
1959 Natta触媒の発見



1957 Wacker法

1963ノーベル化学賞

1961 Vaska錯体

金属-炭素多重結合の発見
1964 Fischer型カルベン錯体の発見
1970 Schrock型カルベン錯体の発見

窒素錯体の発見
1965 Allen, Senoff Ru-NN
1967 A. Yamamoto Co-NN
1969 J. Chatt; M. Hidai Mo-NN

1965 Wilkinson錯体

オレフィンの水素化反応

1970~1980 アセチレンの重合反応
Shirakawa

2005ノーベル化学賞
(オレフィンのメタセシス重合)

アイソローバル類似
1981 R. Hoffmann ノーベル化学賞

2000ノーベル化学賞

1971 Monsanto法 (酢酸の合成)

不斉触媒反応
~1980 オレフィンの不斉酸化反応 1980 **Sharpless**
~1980 オレフィンの不斉水素化反応 1980 Bisnich Chiraphos
1980 **Noyori, Takaya BINAP**

2001ノーベル化学賞

クロスカップリング反応
Ni触媒 1972 (Kumada, Tamao, Corriu)
Pd触媒 (1971 Mizorogi, 1972 Heck)
1975 Sonogashira etc **1980 R. West**
1977 **Negishi**
Si-Si二重結合化合物の合成
(1977 Migita, Kosugi), 1978 Stille)
1979 (**Suzuki, Miyaura**)

2010ノーベル化学賞

18電子則 (有効原子番号則)

金属のd電子数と配位子から供与される電子数の合計(価電子数)が18のとき錯体は安定となる経験則を**18電子則**という。これは、**EAN (effective atomic number) 則***を簡略化したものである。

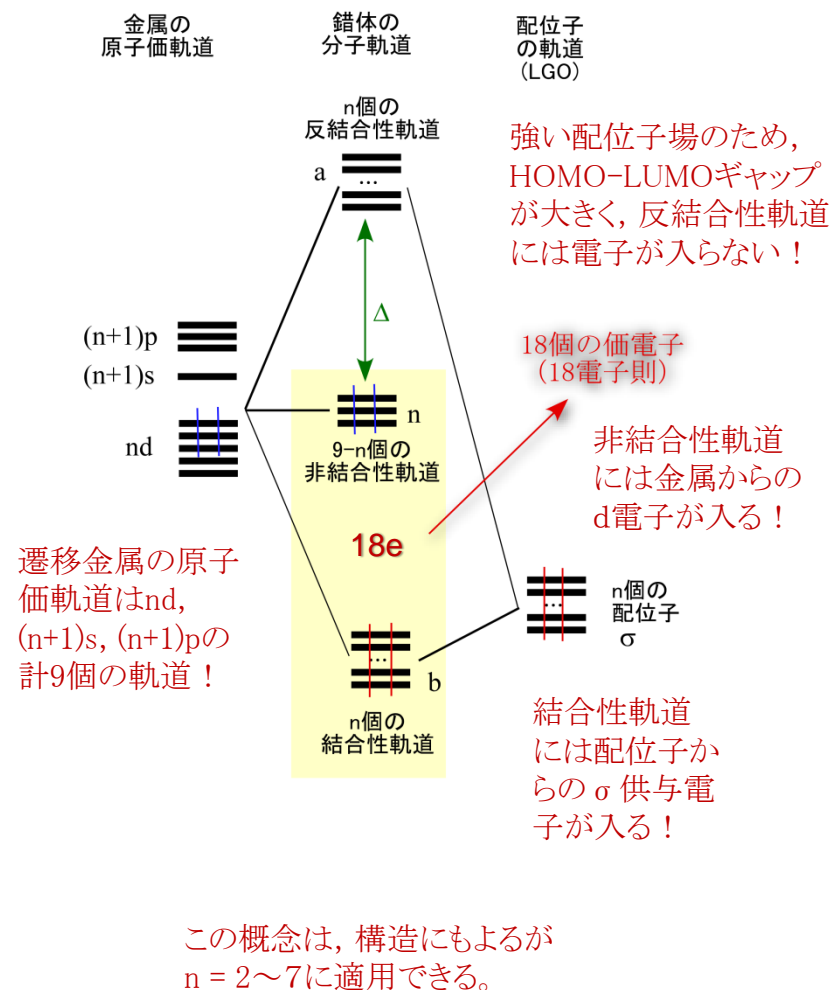
$$\text{錯体の価電子数} = \text{金属の価電子数 (d電子数)} + \text{配位子からの供与電子数}$$

オクテット則を遷移金属元素を含む化合物へ拡張したものが18電子則であるが、詳しくは分子軌道法を用いて理解することができる。その概略を右図に示す。

n個の配位子軌道と金属軌道のとの相互作用により、n個の結合性軌道とn個の反結合性軌道ができ、残る9-n個の金属軌道が非結合性軌道となる。ここで、低エネルギー側の9個の軌道が電子で満たされた場合(2 x 9 = 18 電子)、HOMO-LUMOのエネルギー差が大きくなり錯体は安定化する。

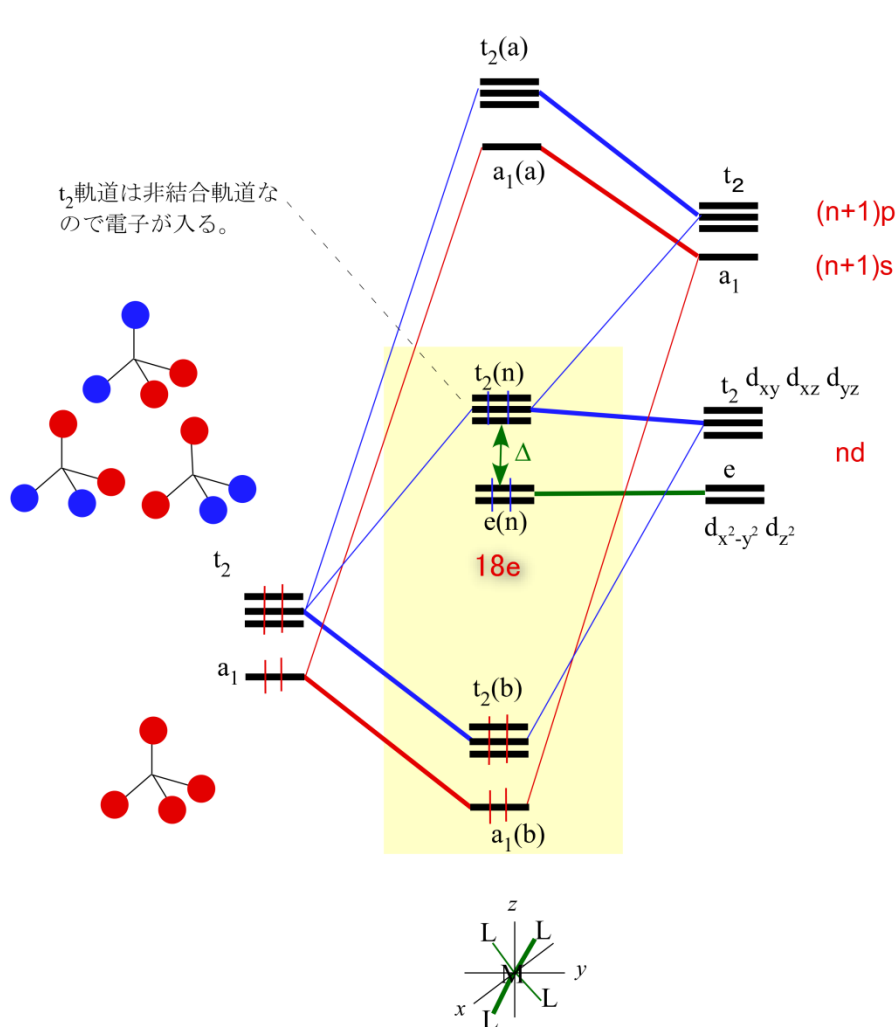
*金属の全電子数と配位子から供与される電子数を合計したものを有効原子番号(EAN)といい、これが希ガスの原子番号に等しいとき錯体は安定となる(～1920 N. V. Sidgwick)。

18電子則の分子軌道に基づく概念図

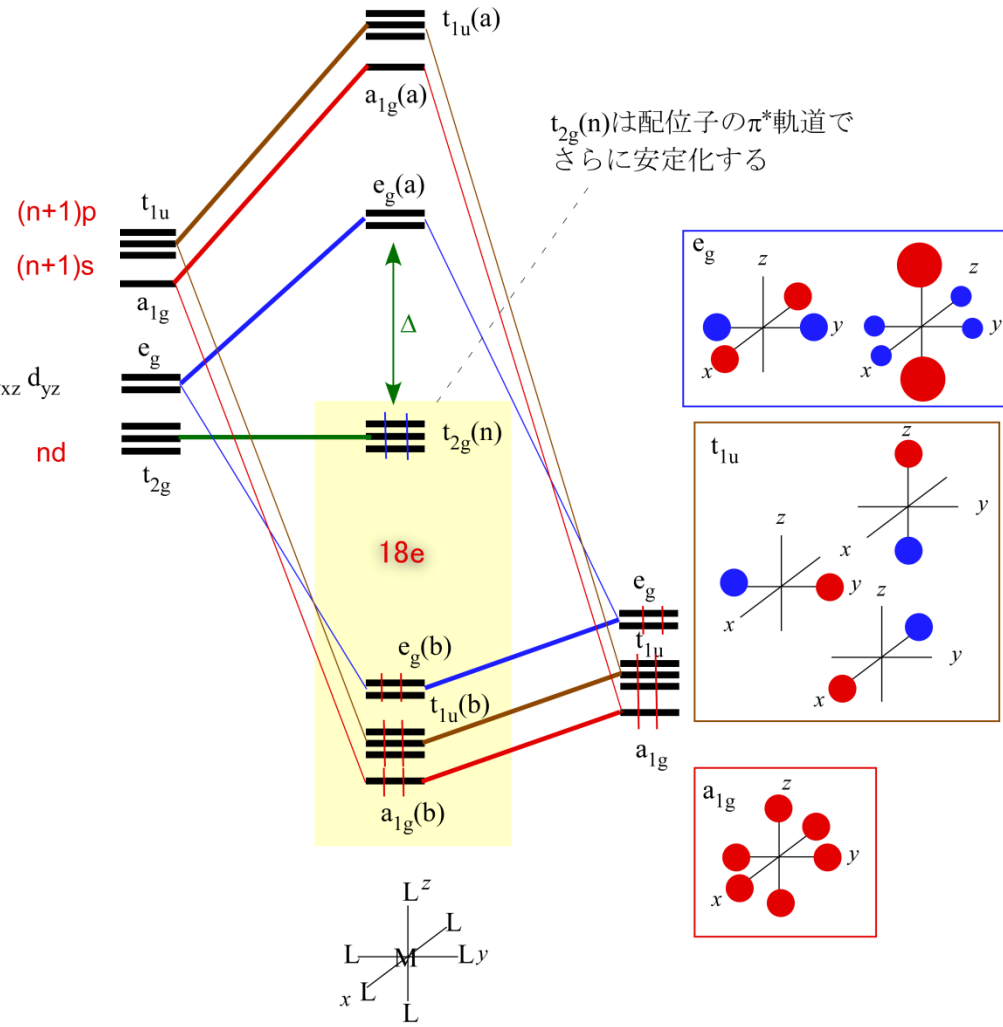


18電子則の簡単な分子軌道を用いた理解

正四面体型錯体(T_d)の分子軌道



正八面体型錯体(O_h)の分子軌道



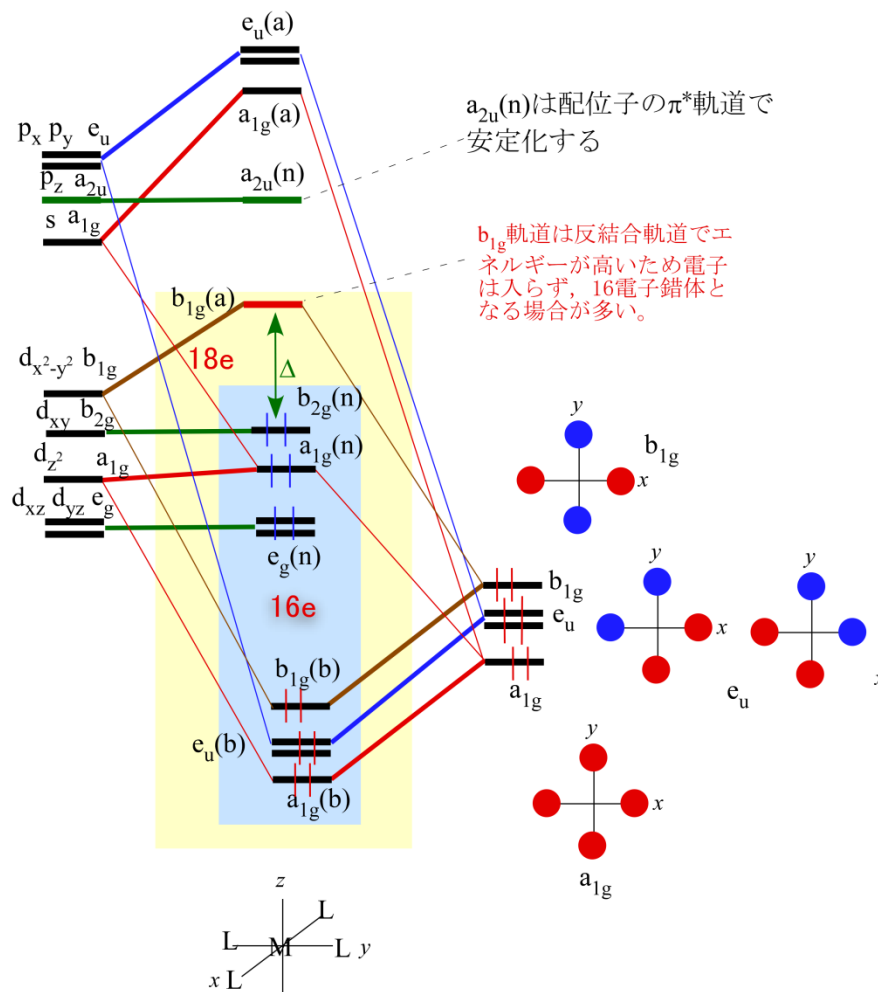
どちらも構造も、 n 個の結合性軌道と $9-n$ 個の非結合性軌道が充填され18電子を満足し、 n 個の反結合性軌道は空となっている。

18電子則の例外

18電子則はdブロックの錯体に対して一応に成立するものではなく例外も多い

- 5族以下のd電子の少ない金属では、18電子を満たすためには配位子の数が多くなり配位子間の立体反発による不安定化のため18電子に満たない錯体が見られる。立体的に小さな配位子の場合には7配位錯体にもなる。
- 9、10族の強い配位子場のd⁸金属の場合、平面四角形錯体を形成し 16電子となる場合が多い(右図参照)。
- fブロック有機金属錯体に対しては適応できない。
- 弱い配位子場のウェルナー型錯体は18電子則を満たさない場合が多い。

平面四角形錯体(D_{4h})の分子軌道



価電子数の数え方

配位子

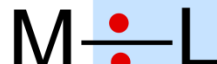
中性で偶数電子供与体

L型



錯体

中性で偶数電子供与

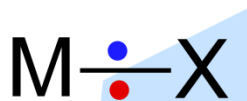


中性で奇数電子供与体

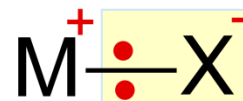
X型



中性で奇数電子供与



イオンで偶数電子供与



Covalent method

- 金属の酸化数が不明でも適用可能 (金属を中性として扱う)
- 配位子の詳細な配位様式が不明でも適用可能 (配位子を中性として扱う)
- 複雑な錯体(例えば多核錯体)を考える場合にはこの方法が簡単
- 共有結合性を過剰に見積もり、金属の電荷を低く見積もりすぎる

Ionic method

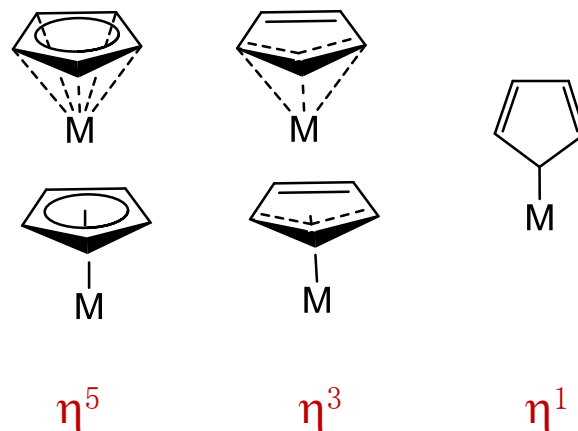
- 金属の酸化数を考慮する
- 配位子を電子対供与体として扱う
- 複雑な錯体(例えば多核錯体)に適用するのは難しい
- イオン結合性を過剰に見積もり、金属の電荷を高く見積もりすぎる

両者は明瞭に区別されるものではなく、実際には周辺環境に応じてその中間的な状態をとる。
 価電子数を数える場合どちらでも結果は同じだが、両者を混在させてはいけない

有機配位子

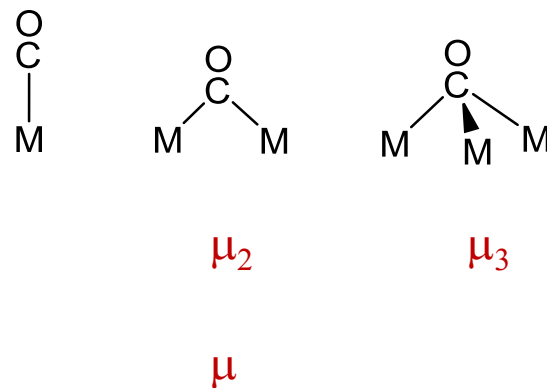
多座性 (hapticity)

η^n は π 系を含む配位子の多座性 (hapticity) を示し、 n は金属原子に結合している配位子の原子数を表す
(κ^n は σ 供与性配位子の多座性を示す)



架橋 (bridge)

μ_n は配位子が n 個の金属原子に架橋 (bridge) していることを示す
(μ_2 は通常 μ と表記するが多い)

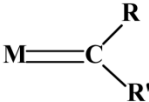
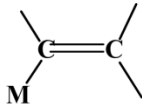
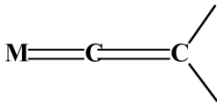


有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^{a,b}

配位子 L ^c	配位様式	供与電子数 ^b	構造
カルボニル ^c CO	η^1	2	$M \leftarrow C \equiv O$
イソシアニド ^c RNC	η^1	2	$M \leftarrow C \equiv N - R$
アルケン ^c alkene	η^2	2	
アルキン ^c alkyne	η^2	2	
	$(\mu - \eta^2, \eta^2)$	4)	
ブタジエン ^c butadiene	η^4	4	
シクロオクタジエン ^c cyclooctadiene (cod)	η^4	4	

- a) 典型的な配位様式のみを示した。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。c) 中性で電子対供与体。

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

配位子 X		配位様式	供与電子数 ^b (covalent method (中性))		構造	供与電子数 (ionic method)
メチル	methyl	η^1	1		$M-CH_3$	2 (-1) ^d
アルキル	alkyl	η^1	1		$M-R$	2 (-1) ^d
アリール	aryl	η^1	1			2 (-1) ^d
アルキリデン (カルベン carbene)	alkylidene	η^1	2			4 (-2) ^e
X アルキリジン (カルビン carbyne)	alkylidyne	η^1	3		$M\equiv C-R$	6 (-3) ^f
ビニル	vinyl	η^1	1			2 (-1) ^d
ビニリデン	vinylidyne	η^1	2			4 (-2) ^e

- a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合 2 電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合 4 電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合 6 電子供与体。

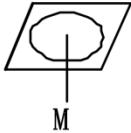
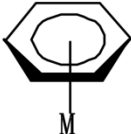
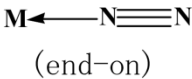
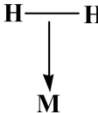

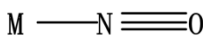
有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

配位子	配位様式	供与電子数 ^b (covalent method (中性))	構造	供与電子数 (ionic method)
σ アリル ^d σ -allyl	η^1	1		2 (-1) ^d
π アリル ^g π -allyl	η^3	3		4 (-1) ^g
シクロペンタジエニル ⁱ C_5H_5 cyclopentadienyl (Cp)	η^5	5		6 (-1) ^h
	(η^3)	3)		4 (-1) ^g
	(η^1)	1)		2 (-1) ^d
インデニル ⁱ C_9H_7 indenyl	η^5	5		6 (-1) ^h
	(η^3)	3)		4 (-1) ^g
	(η^1)	1)		2 (-1) ^d
シクロヘプタトリエニウム $C_7H_7^+$ (トロピリウム tropylium)	η^7			6 (+1) ⁱ

X

a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のものでも良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合 2 電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合 4 電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合 6 電子供与体。 g) モノアニオン(-1)とした場合 4 電子供与体。 h) モノアニオンとした場合 6 電子供与体。 i) モノカチオン(+1)とした場合 6 電子供与体。

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

配位子	配位様式	供与電子数 ^b (covalent method (中性))		構造	供与電子数 (ionic method)
シクロブタジエン ^c cyclobutadiene C ₄ H ₄	η^4	4	4		
					
ベンゼン ^c benzene C ₆ H ₆	η^6	6	6		
二窒素 ^c dinitrogen N ₂	η^1	2	2		
				(end-on)	
				(side-on)	
二水素 ^c dihydrogen H ₂	η^1	2	2		
				(non-classical)	
				(classical)	4 (-2) ^e
水素 hydrogen H (ヒドリド hydride H ⁻)	η^1	1	1		
				hydride	
					2 (-1) ^d
一酸化窒素 ^k NO (ニトロシル)	η^1	(直線)	3		
				(屈曲)	
					2 (+1) ^j
					2 (-1) ^d

a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。

b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合2電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合4電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体。 g) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体。 h) モノアニオンとした場合6電子供与体。 i) モノカチオン(+1)とした場合6電子供与体となる。 j) モノカチオン(+1)とした場合2電子供与体となる。

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

L

配位子	配位様式	供与電子数 ^b (covalent method (中性))	構造	供与電子数 (ionic method)
ホスフィン ^c phosphine	η^1	2	$M \leftarrow PR_3$	
チオール ^c , アルコール ^c	η^1	2		
アミン ^c , イミン ^c	η^1	2	$M \leftarrow L$	
チオエーテル ^c , エーテル ^c	η^1	2		
ニトリル ^c , ケトン ^c	η^1	2		

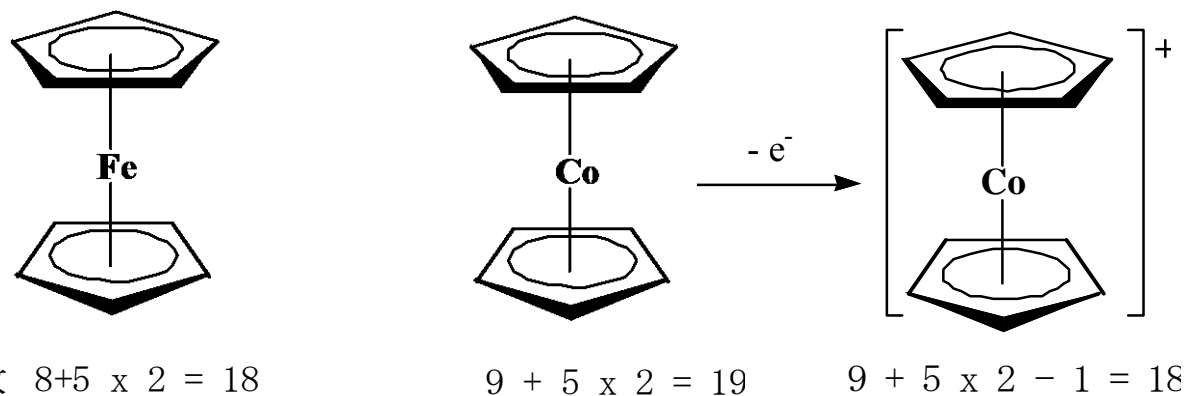
X

ハロゲン X	η^1	末端 1		2 (-1) ^d
		架橋 3		4 (-1) ^k
チオラト SR アルコキシド OR アミド NR ₂ , NHR	η^1	末端 1		2 (-1) ^d
		架橋・末端 3		4 (-1) ^k
			末端配位で σ 供与だけでなく π 供与も加えて3電子供与体 (covalent method), 4電子供与体 (ionic method) となる場合もある	
シリル SiR ₃ ゲルミル GeR ₃	η^1	1		2 (-1) ^d

a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のものでもよくみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合2電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合4電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体。 g) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体。 h) モノアニオンとした場合6電子供与体。 i) モノカチオン(+1)とした場合6電子供与体となる。 j) モノカチオン(+1)とした場合2電子供与体。 k) モノカチオン(+1)とした場合4電子供与体。

問題1

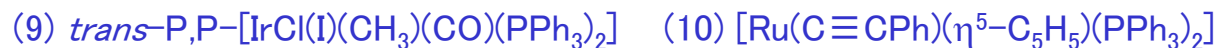
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ と $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ との安定性には大きな差異が見られる。これらの安定性を錯体の価電子数に基づいて論じ、その理由をも示せ。また、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の反応性を推察せよ。



$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ はフェロセン、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ はコバルトセンと呼ばれるサンドイッチ錯体である。錯体の総価電子数を考える。配位子および金属を形式的に全て中性とすると(こうすると混乱が生じにくい)、フェロセンの場合 $8 (\text{Fe}) + 5 (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5) \times 2 = 18$ で18電子則を満足しており安定であると考えられる(実際に空気中でも安定)。これに対し、コバルトセンの場合 $9 (\text{Co}) + 5 (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5) \times 2 = 19$ で18電子より1電子多く不安定である(実際に空気中で短時間なら取り扱える程度の安定性)。ただし、実際にはシクロペンタジエニル配位子はモノアニオンで6電子供与体であり、中心金属の酸化数は2価 ($\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$) となっている。18電子則から考えれば、コバルトセンは容易に1電子酸化されてコバルトセニウムイオン $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ なる。

問題2

次の化合物またはイオンについて各々の構造、錯体の価電子数(VEC)(有効原子番号(EAN)), 不対電子数と磁性について考察せよ。また、金属の形式的な酸化数を示せ。

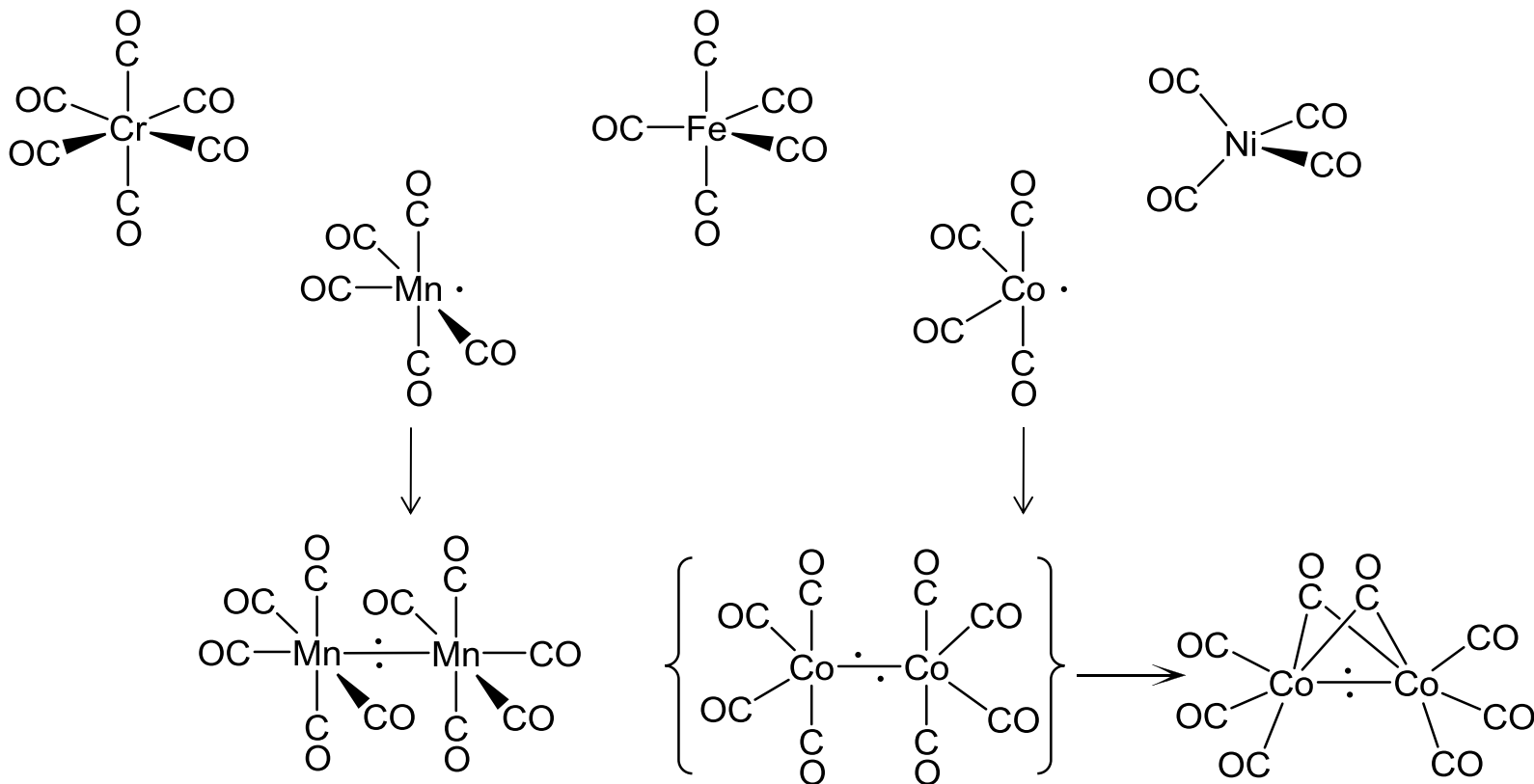


<Covalent method>一つの金属上の電子数を数える場合には、金属および配位子を中性として扱い、錯体が電荷を帯びている場合にはその数を全体に加減する。金属-金属結合がある場合には1個のM-M結合から1電子(相手側の不対電子)が供与される。ある配位子が複数の金属に架橋している場合には、その配位子の供与電子数を金属の数で割ったものを価電子に加える。計算方法はこれに限ったものではないが、Ionic methodのように金属の酸化数や配位子の電荷を特定するやり方は、有機金属錯体ではより作業を複雑にする場合がある。まずはCovalent methodで計算してみよう。

<Ionic method>中性で奇数電子供与体のX型配位子がある場合、金属から配位子に電子を1個移動することにより電子対供与型のX⁻イオン配位子を考える。このとき金属は形式的に1電子酸化される。この方法をすべてのX型配位子に適用し、金属のd電子数と供与電子数を合計する。この方法では、同時に金属の酸化数を見積もることができる。

問題3

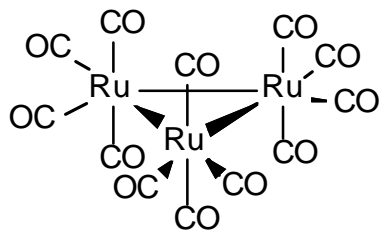
Cr, Mn, Fe, Co, Niの最も安定な金属(0価)カルボニル錯体の分子式、構造および金属原子上の価電子数を計算し18電子則を満足するか検討せよ。



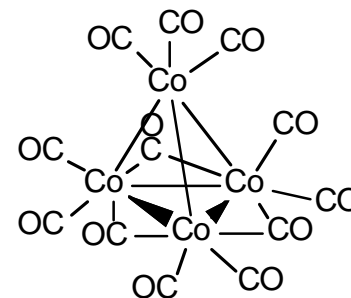
(説明) Cr~Niの金属カルボニル錯体はいずれも18電子則を満足する構造で、金属のd電子が偶数個の場合には単核、奇数個の場合には不対電子を出し合って金属-金属結合をつくり複核構造となる。金属はいずれも0価であるが、金属上の電子がCOの π^* 軌道に逆供与されることにより安定化される。金属に対する価電子数を計算するには金属のd電子と配位子からの供与電子数を合計する。金属のd電子数は、その原子番号から最も近い希ガスの原子番号を引くことで導かれる。

問題4 次の化合物またはイオンについて各々の構造、錯体の価電子数(VEC)(有効原子番号(EAN)), 不対電子数と磁性について考察せよ。また, 金属の形式的な酸化数を示せ。

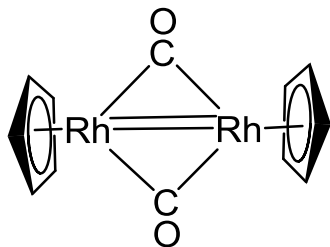
(1) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$



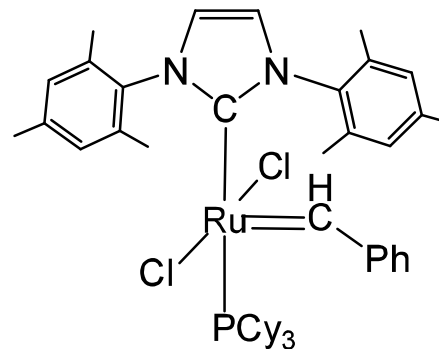
(2) $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$



(1) $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})_2]$

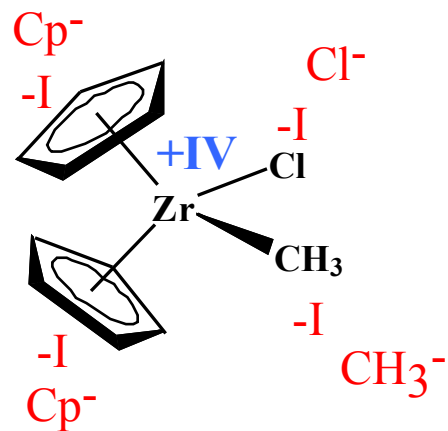
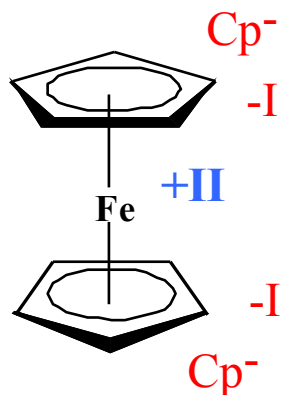


(2) $[\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{Cl})_2(\text{NHC})]$



金属の酸化数

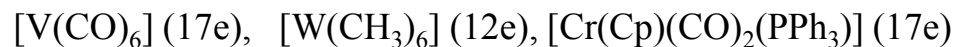
有機金属錯体における金属の酸化数を明記する必要がある場合には、ハロゲン、水素、アルキル、シクロペンタジエニル、インデニルなどの配位子を形式的に-1のアニオンと考え、それに見合う電子を金属から配位子に移すことにより金属の酸化数を決める。(Ionic methodと同様のやり方)



有機金属錯体の場合、ウェルナー型錯体の酸化数と同じになったとしてもその性質はかなり異なってくる(金属の正電荷を高く見積もりすぎている場合が多い)。言い換えれば、金属の酸化数はあくまでも形式的なものでありあまり意味を持たない。また、同じ金属-配位子の組み合わせでも、配位子の結合様式が異なれば、中心金属の性質が大きく変化することにも注意する。

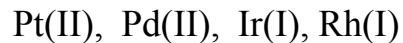
18電子則の例外 (結構多いことにもう一度注意)

(1) 5族以下の前周期遷移金属錯体でd電子が少ない場合 (立体的要因)



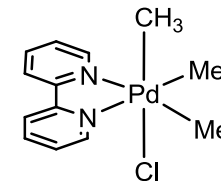
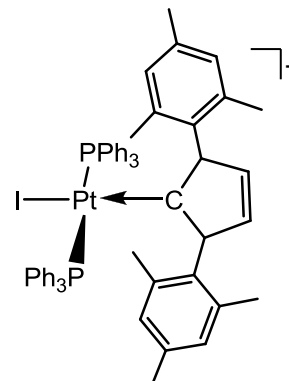
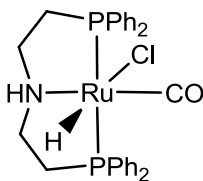
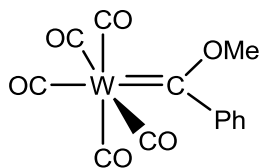
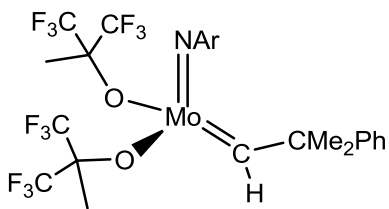
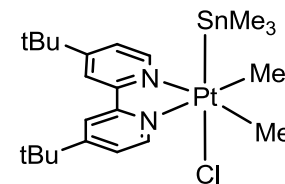
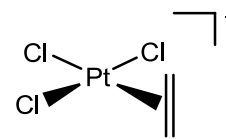
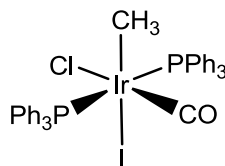
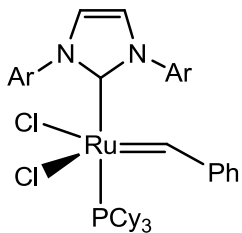
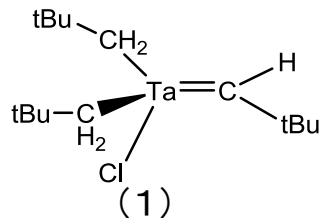
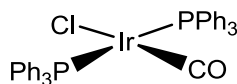
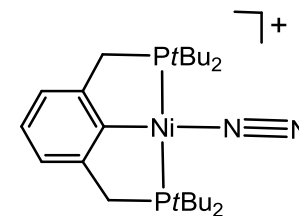
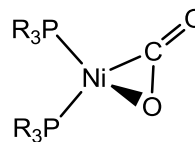
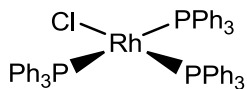
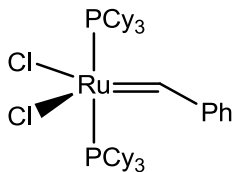
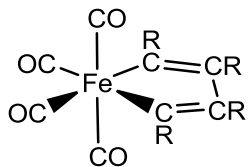
(2) 非常にかさ高い配位子を持つ金属錯体 (立体的要因)

(3) 9, 10族のd8金属で強い配位子場の場合, 平面正方形構造をとり16電子で安定となる
(電子的要因)



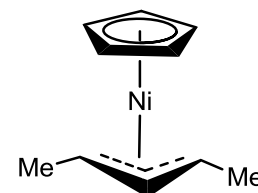
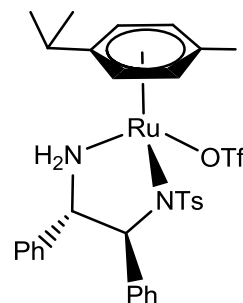
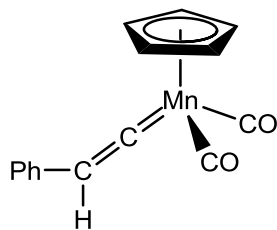
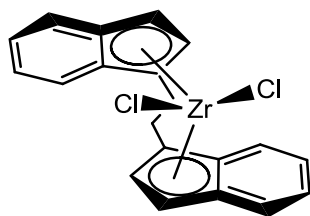
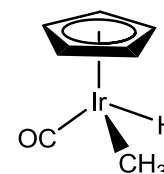
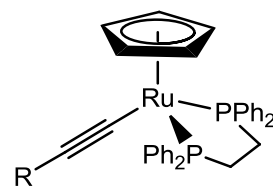
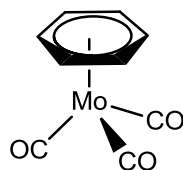
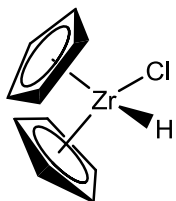
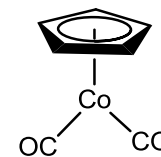
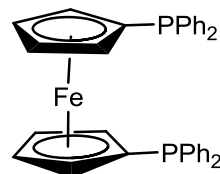
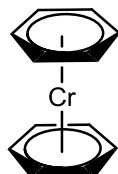
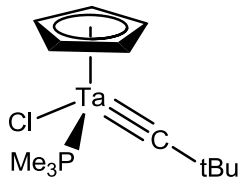
(4) 弱い配位子場で開殻系の (不対d電子を持つ) ウェルナー型錯体

様々な有機金属錯体



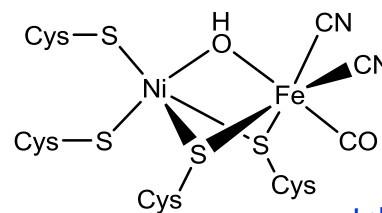
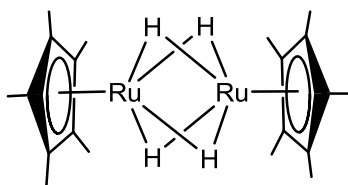
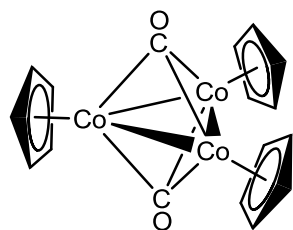
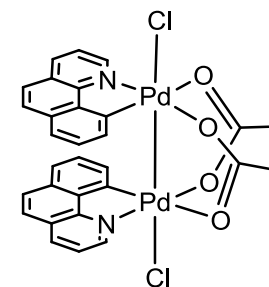
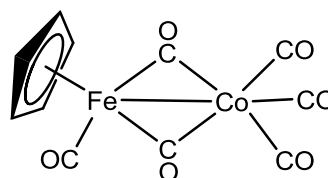
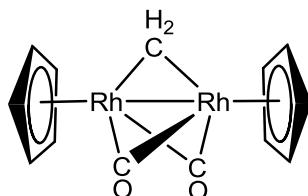
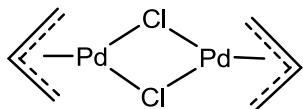
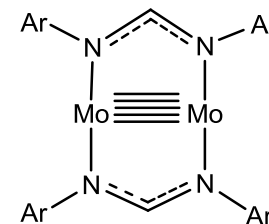
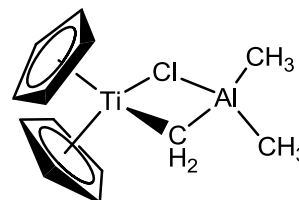
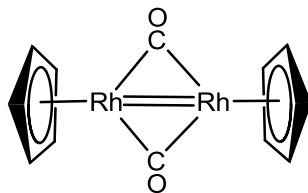
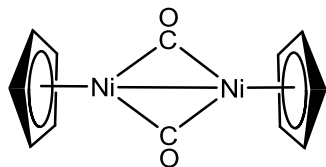
(1)各錯体の価電子数を計算しよう。(2)金属の酸化数はいくらか。

様々な有機金属錯体

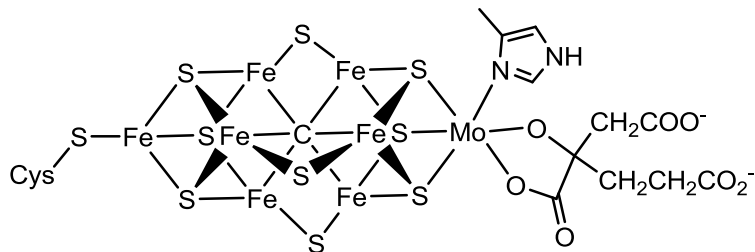


(1)各錯体の価電子数を計算しよう。(2)金属の酸化数はいくらか。

様々な有機金属錯体



ヒドロゲナーゼの活性中心



ニトロゲナーゼの活性中心

- (1) 各錯体の価電子数を計算しよう。
- (2) 金属-金属結合の有無や多重結合に注意する。
- (3) 金属の酸化数はいくらか。