

多核有機金属錯体の化学

—18電子則を応用した基礎的理解へ—



Tanase Group, Chemistry

金属—金属結合をもつ多核有機金属錯体、いわゆる有機金属クラスター化合物は、多核金属中心の協同効果による反応性や金属中心に流動的に存在するd電子に基づく物性を利用した新たな機能性分子材料として注目を集めている。本講義では多核有機金属錯体の構造と電子状態に関する基礎的考え方を中心に解説し、さらに、単分子素子の開発を念頭においた最近の研究についても紹介する

奈良女子大学理学部
棚瀬 知明

tanase@cc.nara-wu.ac.jp
<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/TanaseGroup/>

多核有機金属錯体の化学—18電子則を応用した基礎的理解へ—

目次

(1)有機金属化学入門

(1-1)有機金属化合物とは

(1-2)有機金属化合物の一般原理

(1-3)基本配位子

~~(1-4)基本反応~~

~~(1-5)触媒反応~~

(2)多核有機金属錯体(クラスター)の化学

(2-1)アイソローバル類似

(2-2)クラスター骨格電子

(3)その他の話題(年度によって変更:資料なし)

(講義形式ではなく、学生参加型の場合もある)

(4)最近の話題

有機金属化学入門
Introduction
of
Organometallic Chemistry

Tomoaki Tanase
Nara Women's University

1. 有機金属化合物とは

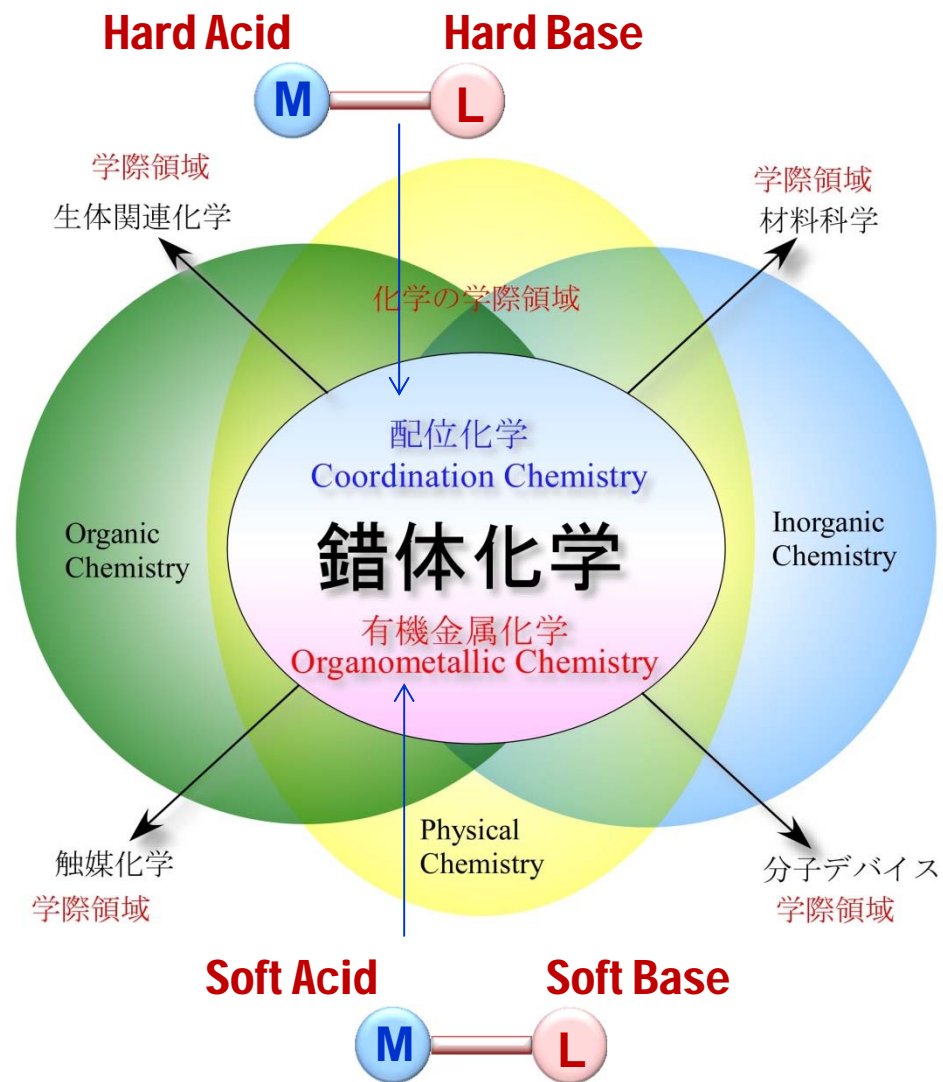
Organometallic Compounds (Complexes)

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。この分野の飛躍的發展は、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>

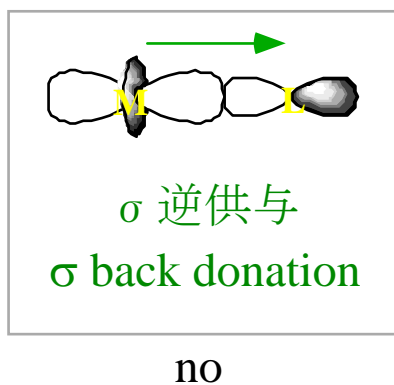
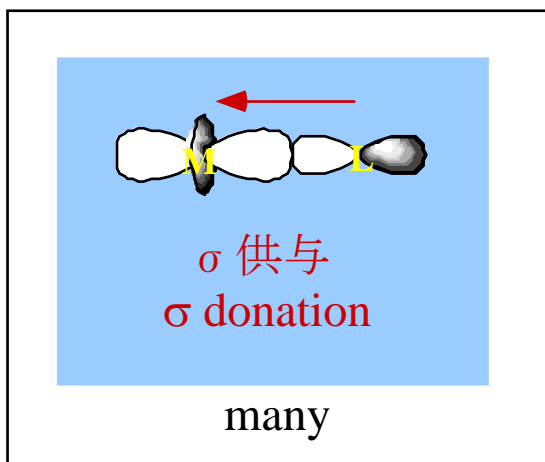
金属-炭素結合を持つ化合物

錯体化学におけるHSABの分類

	金属 A			配位子 B			
ハード H	Mn(IV) H(I) Na(I) K(I) Mg(II)	V(V) Mn(II) Al(III) Ga(III) Ca(II)	Mo(VI) Cr(III) Co(III) Fe(III) Tl(III)	O ²⁻ NO ₃ ⁻ RO ⁻ ROPO ₃ ²⁻	OH ⁻ NH ₃ ROH (RO) ₂ PO ₂ ⁻	H ₂ O RNH ₂ N ₂ H ₄	CO ₃ ²⁻ RCOO ⁻ PO ₄ ³⁻ Cl ⁻
中間	Fe(II) Cu(II)	Ni(II) Zn(II)	Co(II)	R ₂ O N ₂ S ²⁻	NO ₂ ⁻ SO ₃ ²⁻	Im Br ⁻	py N ₃ ⁻
ソフト S	Cu(I) Pd(II) Hg(II)	Mo(II) Au(I) Pt(II)	Cd(II) Tl(I)	R ₂ S RSH NO I ⁻	R ₃ P RNC (RS) ₂ PO ₂ ⁻ H ⁻	RS ⁻ SCN ⁻ (RO) ₂ P(O)S ⁻ R ⁻	CN ⁻ CO

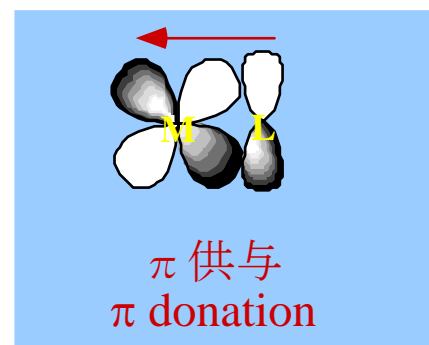
金属イオンと配位子との相互作用

d σ - p σ 相互作用



d π - p π 相互作用

Hard



Hard

O^{2-} , OH^-

Soft

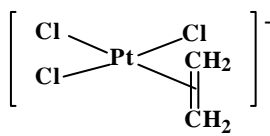
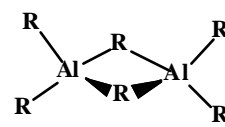
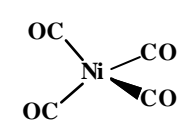
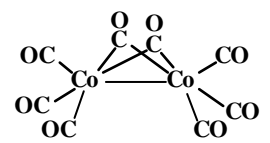


Soft

SR_2 , SR^-
 CO , H^- , R^-

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
1827 Zeise塩  $\left[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2) \right]^-$ $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)]$	1837 有機ヒ素化合物 1848 有機亜鉛化合物 ZnEt_2 1859,1860 有機アルミニウム化合物  $\text{AlR}_3 (\text{R} = \text{Me}, \text{Et})$			1825 ベンゼンの発見 1828 尿素合成
	1863 有機ケイ素化合物 SiR_4 <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> 1900 Grignard試薬の発見 R-Mg-X </div> 1912 ノーベル化学賞	1890 ニッケルカルボニルの発見 L. Mond  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$		1869 Mendeleevの周期表
		1925 Fischer-Tropsh反応の発見 1938 Roelen オキシソ法 (オレフィンのヒドロホルミル化)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	カルボニルクラスター	
		1939 Reppe反応 (アセチレンのヒドロカルボキシル化)		

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. Naturforsh 1952, 1954

1956 ヒドロホウ素化反応

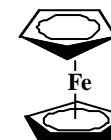
1973 Wilkinson, Fischerノーベル化学賞

1957 ヒドロケイ素化反応

1957 Wacker法

1953 Ziegler触媒の発見 オレフィンの低圧重合

1959 Natta触媒の発見



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

2000ノーベル化学賞

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

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

1977 Negishi

(1977 Migita, Kosugi), 1978 Stille)

1979 (Suzuki, Miyaura)

2010ノーベル化学賞

1980 R. West

Si-Si二重結合化合物の合成

2.有機金属化合物の一般原理

Basic Principles for Organometallic Compounds

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。

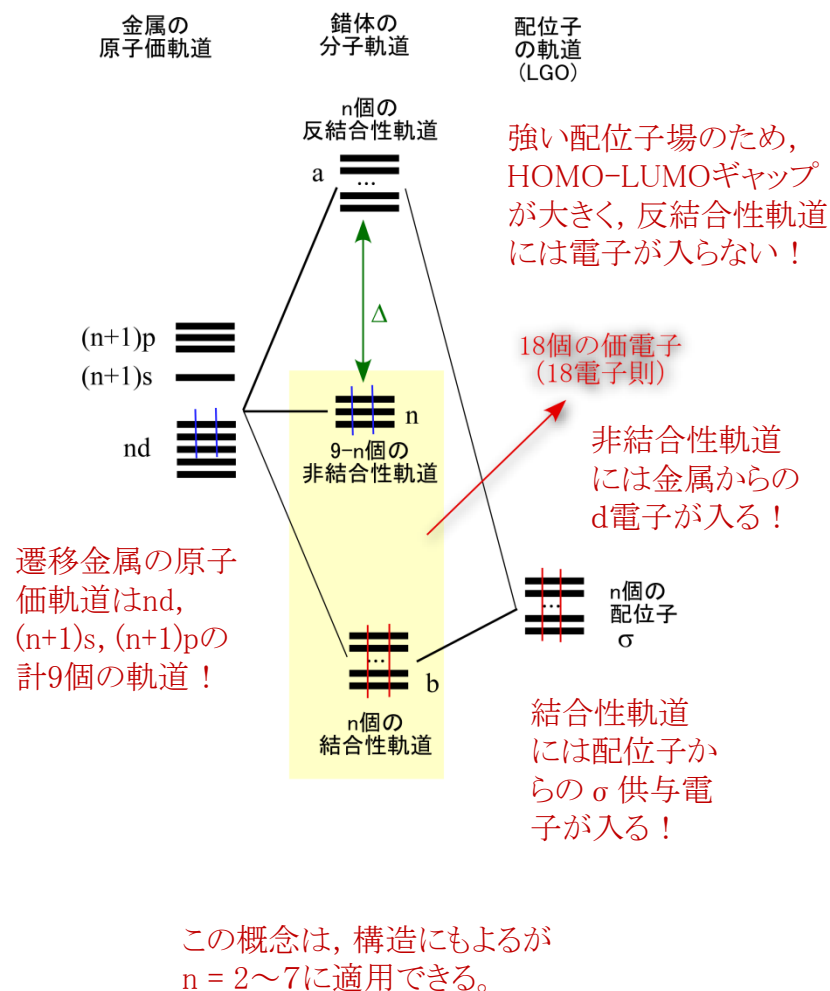
$$\text{錯体の価電子数} = \text{金属の価電子数 (d電子数)} + \text{配位子からの供与電子数}$$

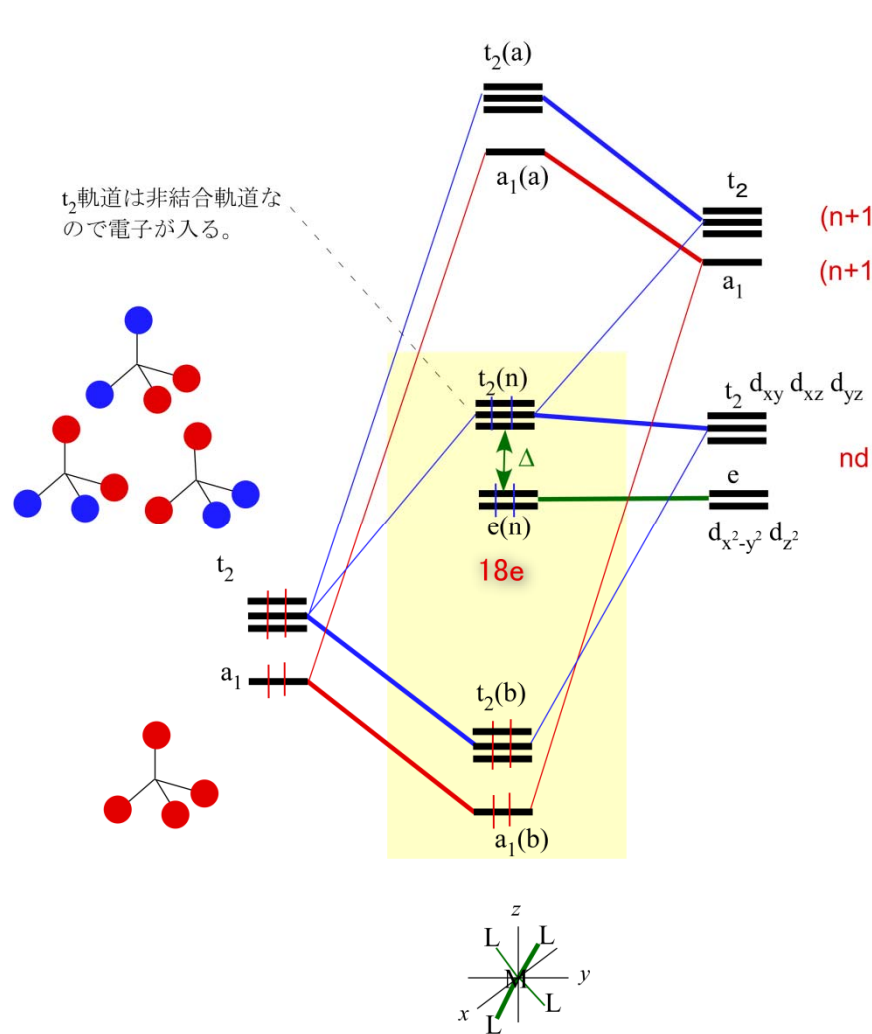
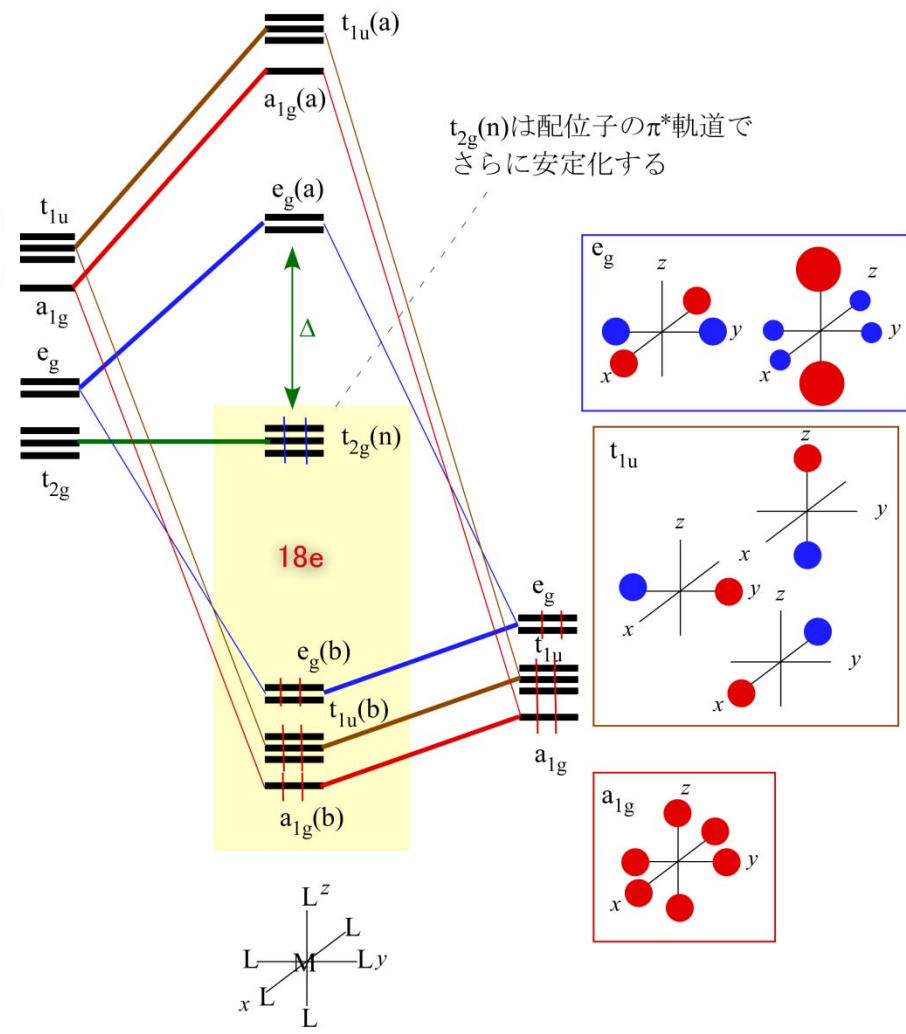
オクテット則を遷移金属元素を含む化合物へ拡張したものが18電子則であるが、詳しくは分子軌道法を用いて理解することができる。その概略を右図に示す。

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



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

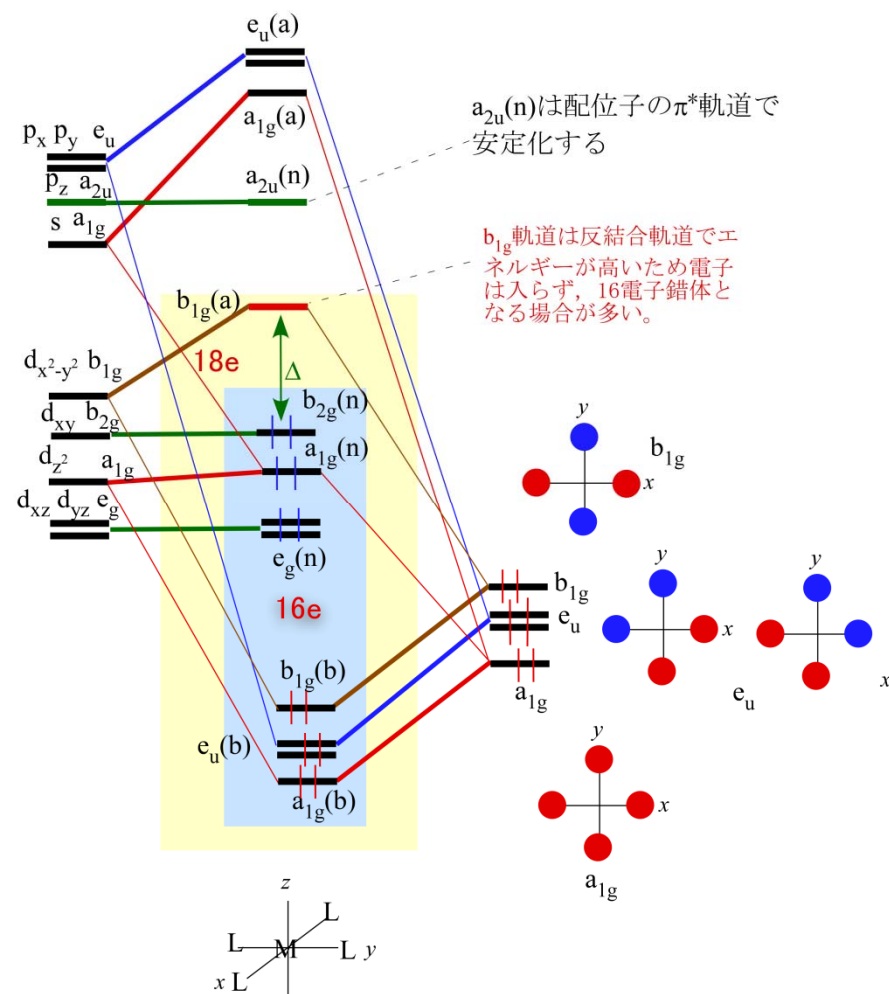
どちらも構造も、 n 個の結合性軌道と $9-n$ 個の非結合性軌道が充填され18電子を満足し、 n 個の反結合性軌道は空となっている。

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

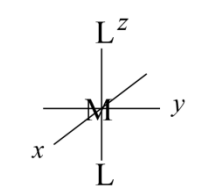
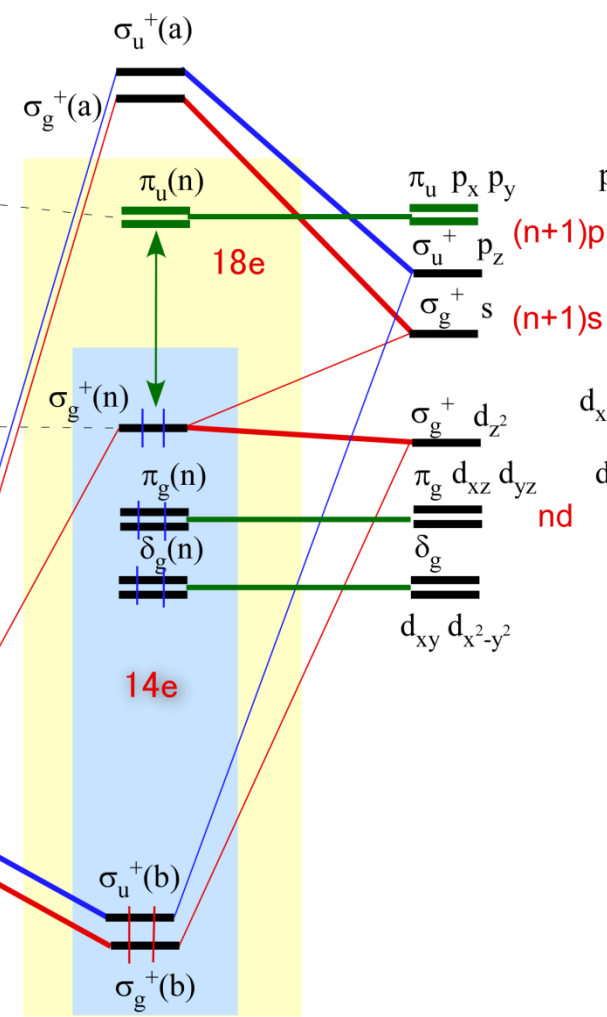
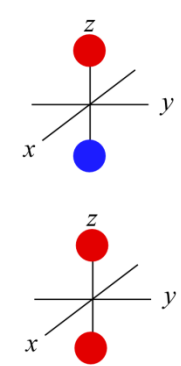


直線型錯体 $ML_2(D_{\infty h})$ の分子軌道

平面三角型錯体 $ML_3(D_{3h})$ の分子軌道

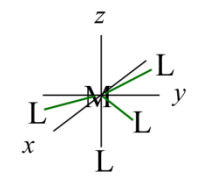
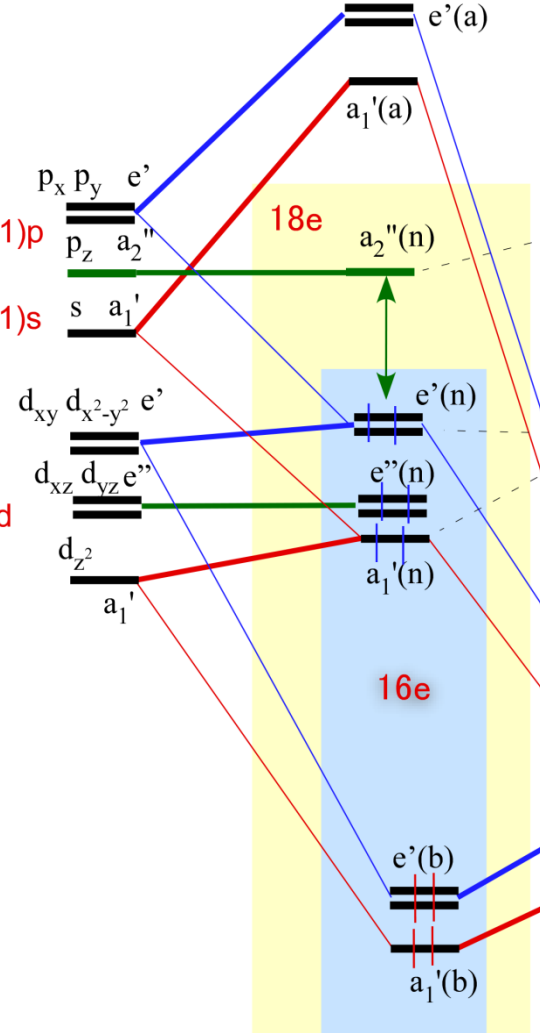
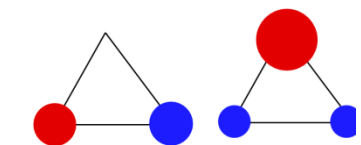
p_{π} 軌道は非結合軌道だがエネルギーが高いため電子は入らず、14電子錯体となる場合が多い。

d_z 軌道は非結合軌道なので電子が入る。



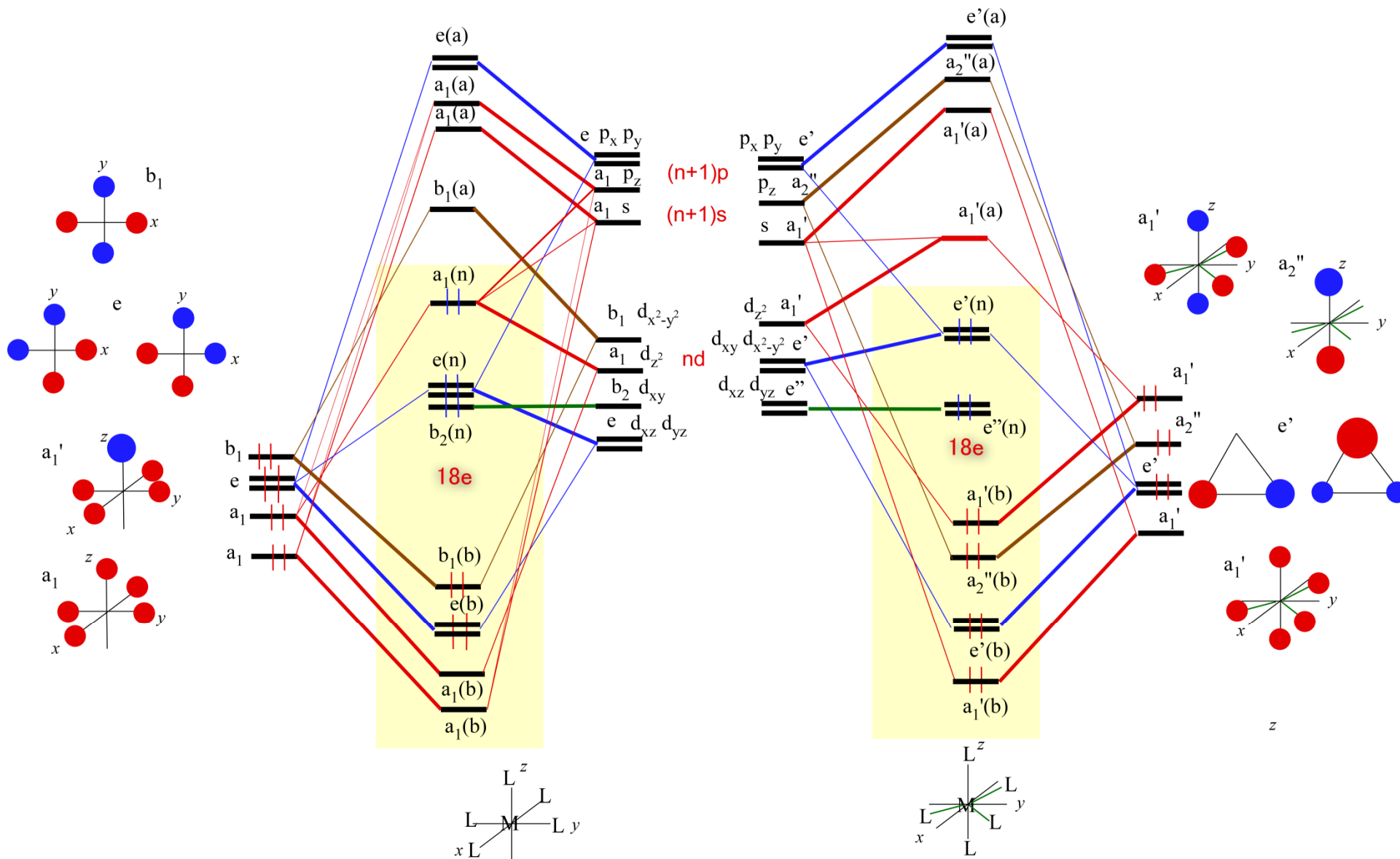
p_z 軌道は非結合軌道だがエネルギーが高いため電子は入らず、16電子錯体となる場合が多い。

d 軌道は非結合軌道なので電子が入る。



四角錐型錯体 $ML_5(C_{4v})$ の分子軌道

三方両錐型錯体 $ML_3(D_{3h})$ の分子軌道



軌道の対称性と群論

指標表を使う

点群の記号 C_{3v} (3m)

類の記号 (対称要素) $E, 2C_3, 3\sigma_v$

類の数 $h=6$

A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (zx, yz)$

既約表現の記号 A_1, A_2, E

指標

各既約表現に属する軌道や回転操作

() 内は縮退している

- 1: その対称操作に関して対称
- 1: その対称操作に関して反対称
- 1, -1以外: ちょっと複雑

点群 C_{3v} のある表現を既約表現に簡約する

$\Gamma(ABC)$	E	C_3	σ_v
	3	0	1

$\chi'(R)$

$a(\text{irr}) = (1/h) \sum_R \chi(R) \chi'(R)$

表現 $\Gamma(ABC)$ 指標に既約表現 R が含まれる回数

$a(A_1) = (1/6)(1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1) = 1$

$a(A_2) = (1/6)(1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1) = 0$

$a(E) = (1/6)(2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1) = 1$

$\Gamma(ABC) = A_1 + E$ に可約 (分解) される。

いくつかの点群の指標表

C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

g, u を考慮 \rightarrow

$D_{2h}=V_h$ (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

C_{3v} (3m)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y) (x^2-y^2, xy) (zx, yz)$

$'$ を考慮 \rightarrow

D_{3h} (6m2)	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E''	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y) (x^2-y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y) (zx, yz)$

C_{4v} (4mm)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$
A_1	1	1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y) (zx, yz)$

g, u を考慮 \rightarrow

D_{4h} (4/mmm)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y) (zx, yz)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

O_h (m3m)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, yz, zx)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

T_d (43m)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z) (xy, yz, zx)$

注: $\phi = \pi$ のときは 1 個のみ。 g, u を考慮 $\rightarrow D_{\infty h}$

<便利> 各点群における配位子軌道の対称適合関数 (軌道) と既約表現

$D_{\infty h}$ C_{2v}	D_{3h} C_{3v} (つづき)	D_{4h} C_{4v} (つづき)	D_{3h} C_{3v} (つづき)	D_{4h} C_{6v} (つづき)	D_{6h} C_{6v} (つづき)	O_h (つづき)	O_h (つづき)	O_h (つづき)
Σ_g^+ A_1	E' E	E_u E	E_2' E_2	B_{2u} B_2	E_{2u} E_2	E_g	T_{1u}	T_{1g}
Π_g A_2 p_x B_2 p_z	A_1'' A_1	A_{2u} A_1	A_2'' A_1	E_{1u} E_1	T_d	T_{1u}	T_{1g}	T_{1g}
Π_u B_1 p_x A_1 p_z	E'' E	E_g E	E_1'' E_1	E_{2g} E_2	A_1	T_{1u}	T_{2g}	T_{2g}
Σ_u^+ B_2	B_{2u} B_2	B_{2u} B_2	E_2'' E_2	A_{2u} A_1	T_2	T_{1u}	T_{2g}	T_{2u}
Σ_g^+ A_1	D_{4h} C_{4v}	D_{5h} C_{5v}	D_{3h} C_{3v}	D_{4h} C_{6v}	O_h			
Σ_u^+ B_2	A_{1g} A_1	A_1' A_1	A_{1g} A_1	A_{1g} A_1	A_{1g}			
A_1' A_1	A_{2g} A_2	A_2' A_2	A_{2g} A_2	A_{2g} A_2				
E' E	B_{1g} B_1	E_1' E_1	B_{1g} B_1	E_{1g} E_1				
	B_{2g} B_2	B_{1u} B_1	B_{2g} B_2	B_{1u} B_1				

<便利> 各点群における原子軌道の既約表現

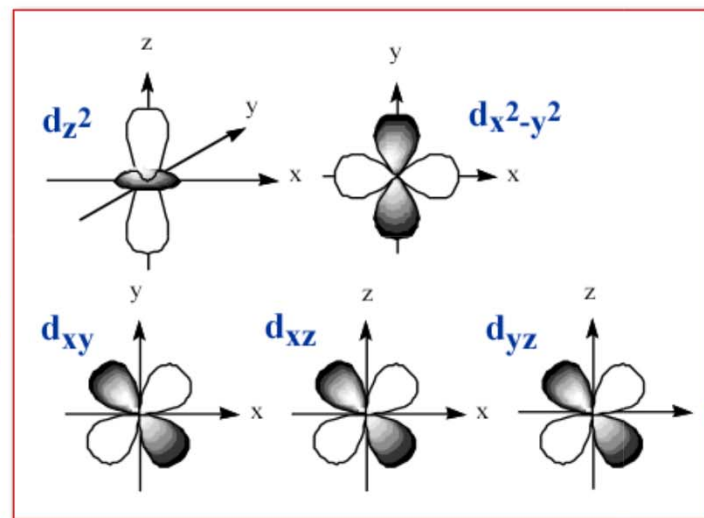
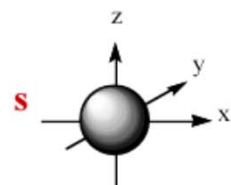
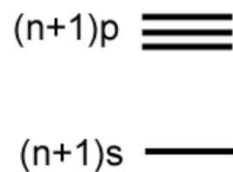
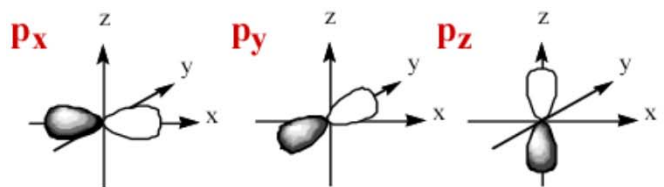
軌道の対称性と群論

	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	Σ_g^+	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	Π_u	B_1	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	Π_u	B_2	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	Σ_u^+	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_z^2	Σ_g^+	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	Δ_g	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	Δ_g	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	Π_g	B_2	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	Π_g	B_1	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

金属イオンの最外殻電子

中性遷移金属原子のd電子数

group	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
valence electron	s ¹	s ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰ s ²
			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			(La)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



価電子数の数え方

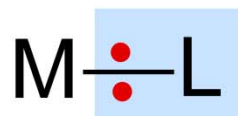
配位子

中性で偶数電子供与体



錯体

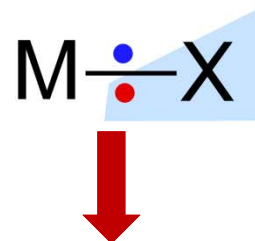
中性で偶数電子供与



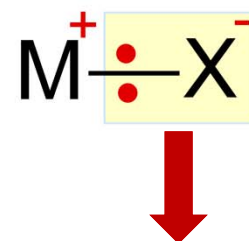
中性で奇数電子供与体



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

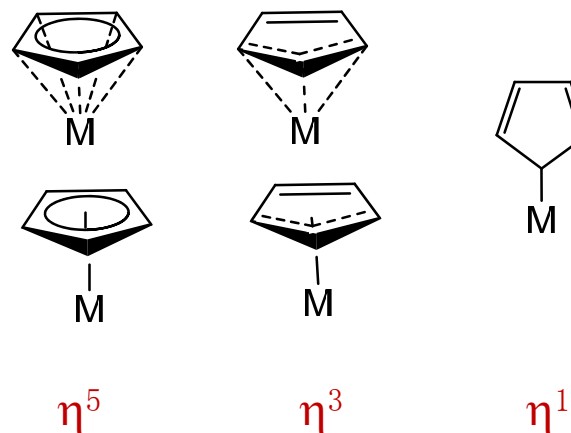
- 金属の酸化数を考慮する
- 配位子を電子対供与体として扱う
- 複雑な錯体(例えば多核錯体)に適用するのは難しい
- イオン結合性を過剰に見積もり、金属の電荷を高く見積もりすぎる

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

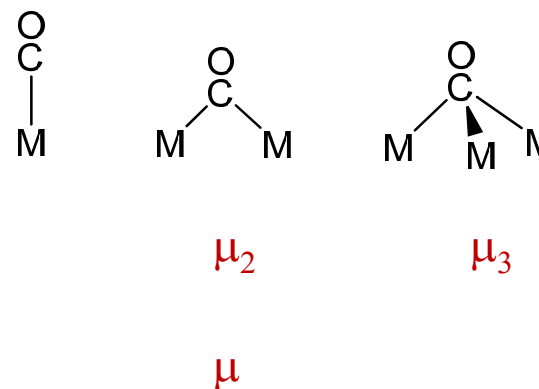
多座性 (hapticity)

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 と表記する場合が多い)



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	

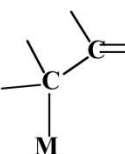
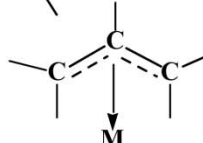



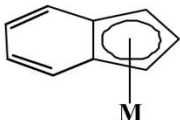
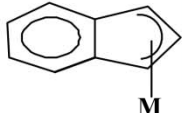
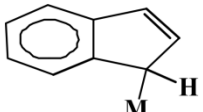
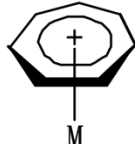
- a) 典型的な配位様式のみを示した。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のものでも良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。c) 中性で電子対供与体。

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 alkylidene (カルベン carbene)	η^1	2	$M=C \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$	4 (-2) ^e
X アルキリジン alkylidyne (カルビン carbyne)	η^1	3	$M \equiv C-R$	6 (-3) ^f
ビニル vinyl	η^1	1	$M-C=C \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix}$	2 (-1) ^d
ビニリデン vinylidyne	η^1	2	$M=C=C \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix}$	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。


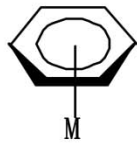

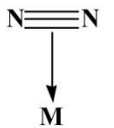
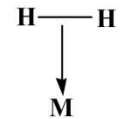
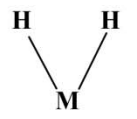
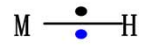

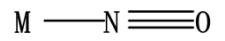
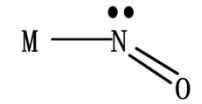
有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

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 ₅ H 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 ₉ H 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 ₇ H ₇ ⁺ (トロピリウム tropylium)	η^7			6 (+1) ⁱ

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。

X

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		
ベンゼン ^c benzene C ₆ H ₆	η^6	6		
L 二窒素 ^c dinitrogen N ₂	η^1	2	 (end-on)	 (side-on)
X 二水素 ^c dihydrogen H ₂	η^1	2	 (non-classical)	4 (-2) ^e
			 (classical)	
X 水素 hydrogen H (ヒドリド hydride H ⁻)	η^1	1		2 (-1) ^d
			 hydride	
一酸化窒素 ^k NO (ニトロシル)	η^1 (直線)	3		2 (+1) ^j
	η^1 (屈曲)	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

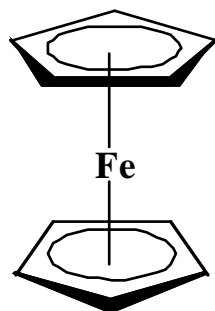
配位子	配位様式	供与電子数 ^b (covalent method (中性))	構造	供与電子数 (ionic method)	
ホスフィン ^c phosphine	η^1	2	$M \leftarrow PR_3$		
チオール ^c , アルコール ^c	η^1	2			
アミン ^c , イミン ^c	η^1	2	$M \leftarrow L$		
チオエーテル ^c , エーテル ^c	η^1	2			
ニトリル ^c , ケトン ^c	η^1	2			
ハロゲン X	η^1	末端 1 架橋 3		2 (-1) ^d 4 (-1) ^k	
チオラト アルコキシド アミド	SR OR NR ₂ , NHR	η^1	末端 1 架橋・末端 3		2 (-1) ^d 4 (-1) ^k
シリル ゲルミル	SiR ₃ GeR ₃	η^1	1	2 (-1) ^d	

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

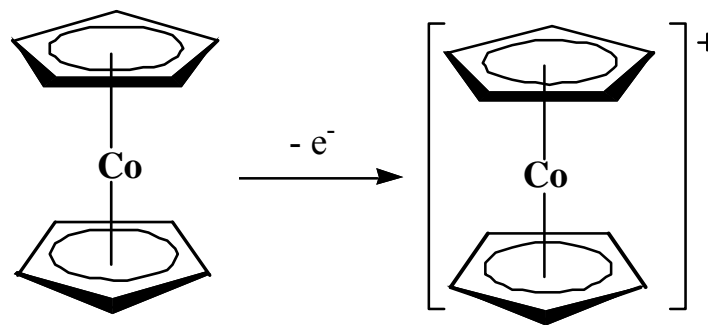
- a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合2電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合4電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体。 g) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体。 h) モノアニオンとした場合6電子供与体。 i) モノカチオン(+1)とした場合6電子供与体となる。 j) モノカチオン(+1)とした場合2電子供与体。 k) モノカチオン(+1)とした場合4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



錯体の価電子数 $8 + 5 \times 2 = 18$



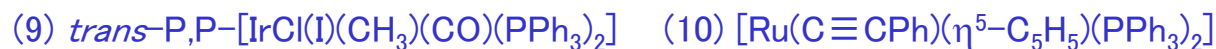
$9 + 5 \times 2 = 19$

$9 + 5 \times 2 - 1 = 18$

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 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。

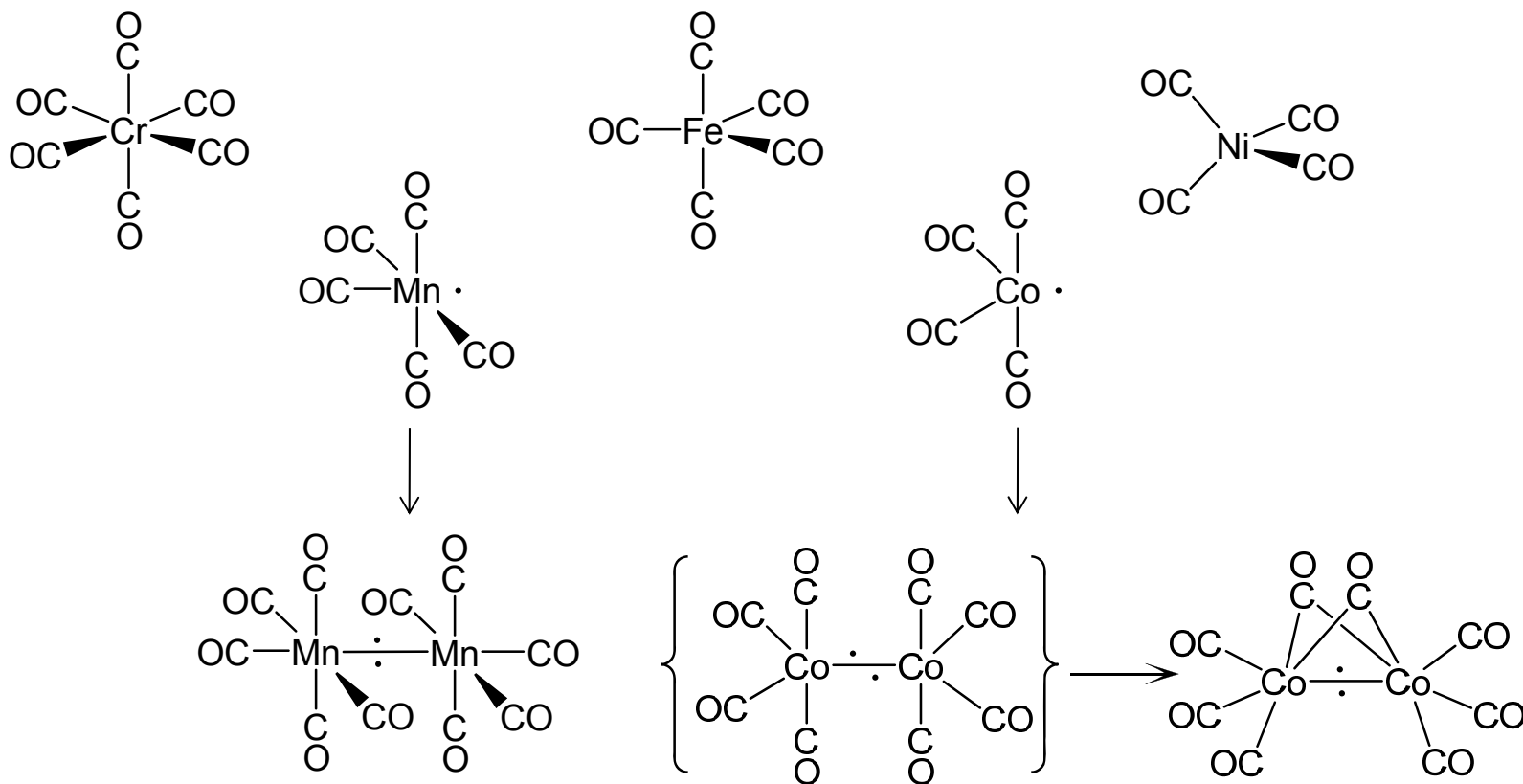


<Covalent method>一つの金属上の電子数を数える場合には、金属および配位子を中性として扱い、錯体が電荷を帯びている場合にはその数を全体に加減する。金属-金属結合がある場合には1個のM-M結合から1電子(相手側の不対電子)が供与される。ある配位子が複数の金属に架橋している場合には、その配位子の供与電子数を金属の数で割ったものを価電子に加える。計算方法はこれに限ったものではないが、Ionic methodのように金属の酸化数や配位子の電荷を特定するやり方は、有機金属錯体ではより作業を複雑にする場合がある。まずはCovalent methodで計算してみよう。

<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。

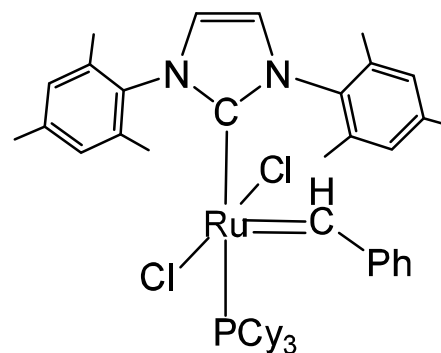
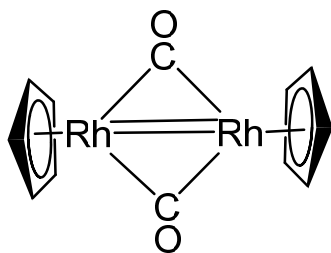
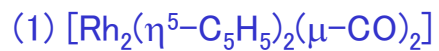
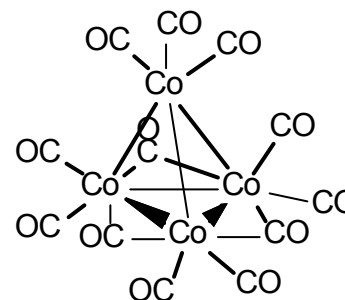
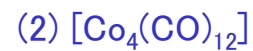
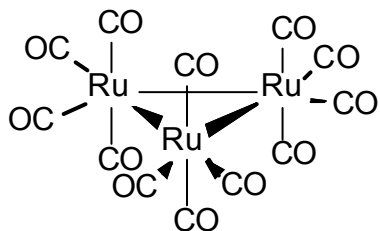
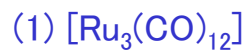
問題3

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。



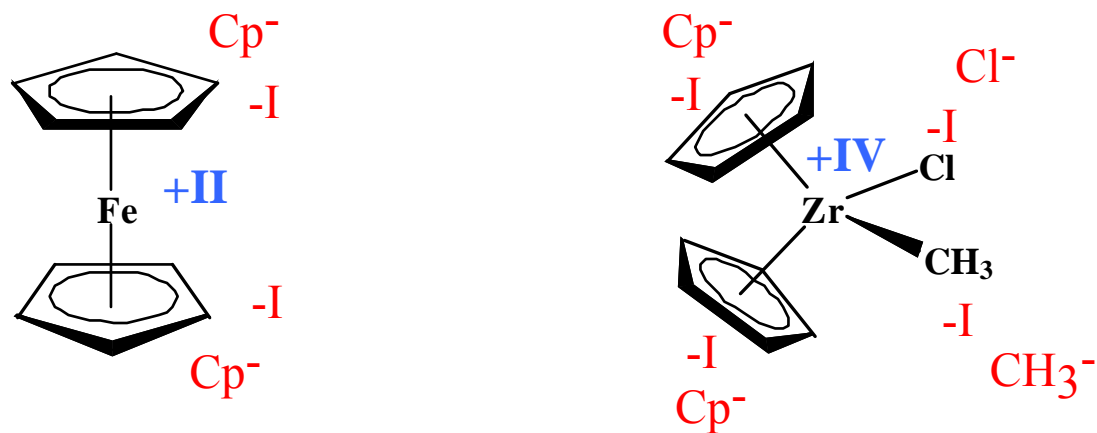
(説明) Cr~Niの金属カルボニル錯体はいずれも18電子則を満足する構造で、金属のd電子が偶数個の場合には単核、奇数個の場合には不対電子を出し合って金属-金属結合をつくり複核構造となる。金属はいずれも0価であるが、金属上の電子がCOの π^* 軌道に逆供与されることにより安定化される。金属に対する価電子数を計算するには金属のd電子と配位子からの供与電子数を合計する。金属のd電子数は、その原子番号から最も近い希ガスの原子番号を引くことで導かれる。

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。



金属の酸化数

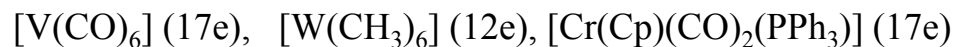
有機金属錯体における金属の酸化数を明記する必要がある場合には、ハロゲン、水素、アルキル、シクロペンタジエニル、インデニルなどの配位子を形式的に-1のアニオンと考え、それに見合う電子を金属から配位子に移すことにより金属の酸化数を決める。(Ionic methodと同様のやり方)



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。

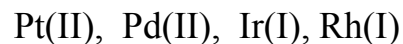
18電子則の例外 (結構多いことにもう一度注意)

(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

多核有機金属錯体の化学

アイソローバル類似

Isolobal Analogy in Organometallic Chemistry

-Transition Metal Clusters-

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 21, 711-800

ANGEWANDTE CHEMIE

Volume 21 · Number 10

October 1982

Pages 711-800

International Edition in English

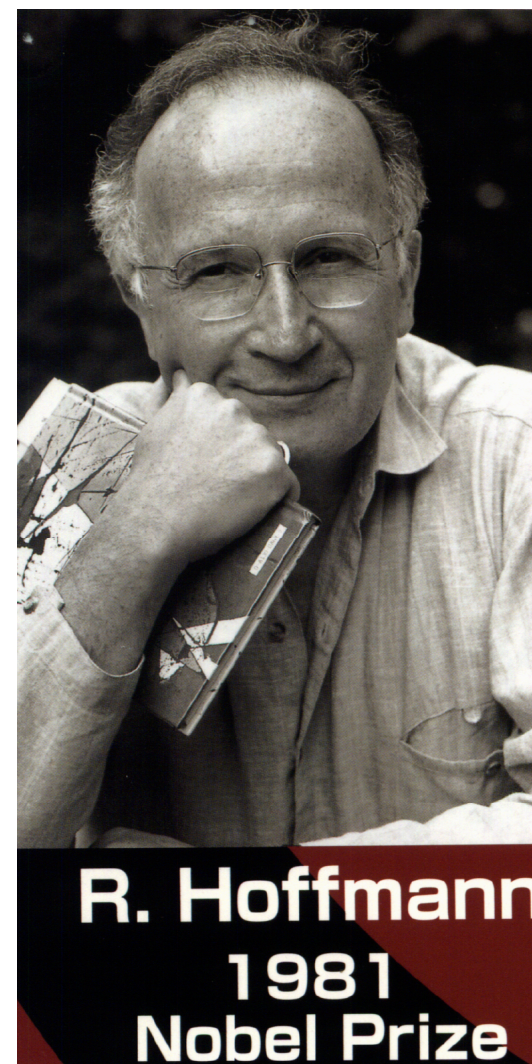
Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry
(Nobel Lecture)**

By Roald Hoffmann*

Robert B. Woodward, a supreme patterner of chaos, was one of my teachers. I dedicate this lecture to him, for it is our collaboration on orbital symmetry conservation, the electronic factors which govern the course of chemical reactions, which is recognized by half of the 1981 Nobel Prize in Chemistry. From Woodward I learned much: the significance of the experimental stimulus to theory, the craft of constructing explanations, and the importance of aesthetics in science. I will try to show you how these characteristics of chemical theory may be applied to the construction of conceptual bridges between inorganic and organic chemistry.

**Building Bridges
Between
Inorganic and Organic Chemistry**

Isolobal Analogy



What is Isolobal Analogy

R. Hoffmannは
有機基と金属錯体フラグメントのフロンティア軌道の間、

- その数、
- 相対的エネルギー、
- 形と対称性において

相似性があることを分子軌道法により明らかにした。
このような関係をアイソローバル類似 (isolobal analogy)
という。

どのようなMO法を用いてもよいが、
R. Hoffmannは拡張ヒュッケル法
(Extended Huckel法) をもちいた。

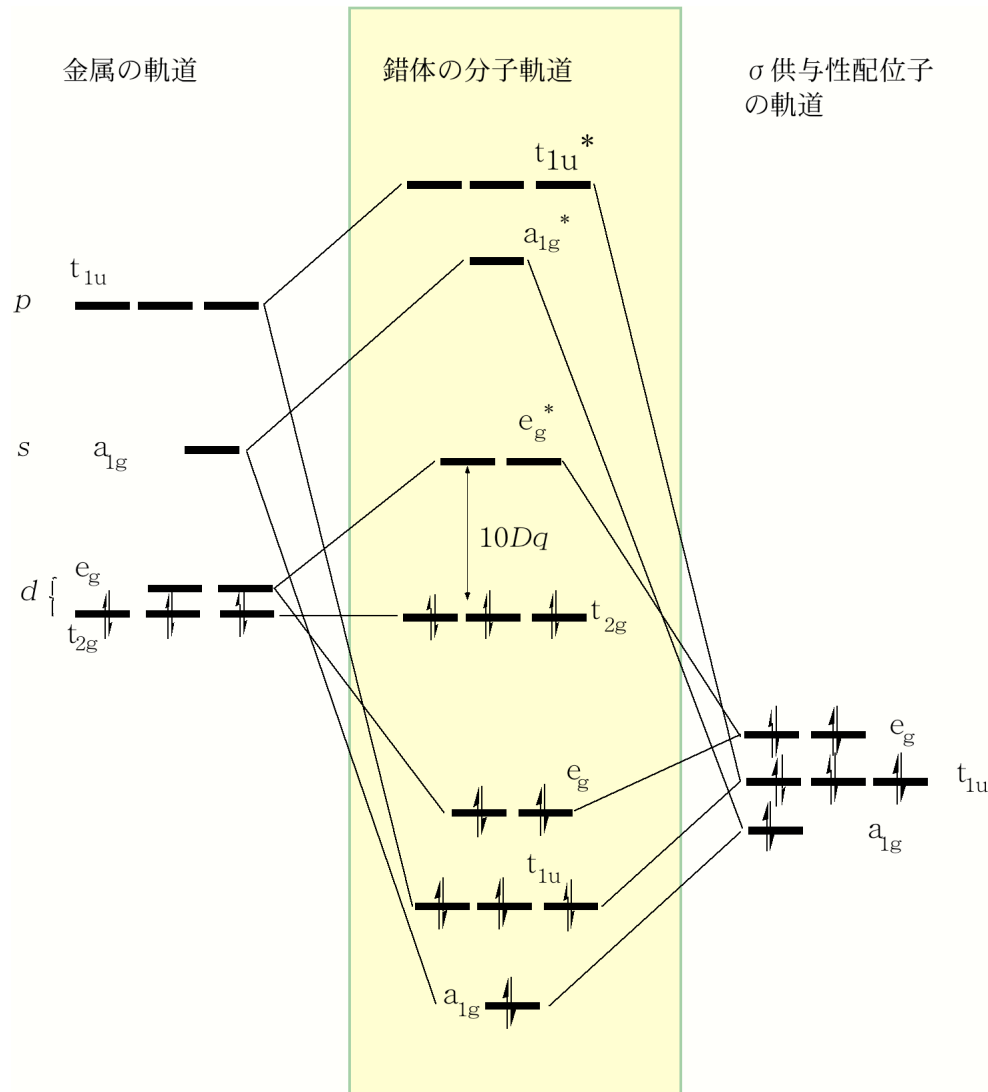
有機金属化合物 (クラスターを含む) の
構造や安定性・反応性を理解し、また、
予測するのに非常に有効である。

基本的有機基とアイソロバルな関係にある有機金属フラグメント(基礎編)

価電子数	$8 - n$	$18 - n$	$16 - n$	$18 - n$	
$n = 1$		 $M = d^7$ (Mn, Re etc)	 $M = d^9$ (Co, Pd, Pt etc)	 $M = d^8$ (Fe, Ru etc)	
$n = 2$		 $M = d^8$ (Fe, Ru etc)	 $M = d^{10}$ (Ni, Pd, Pt)	 $M = d^9$ (Co, Rh etc)	
$n = 3$		 $M = d^9$ (Co, Rh, Ir etc)	 $M = Cu$ etc	 $M = d^{10}$ (Ni etc)	 $M = d^6$ (M = Mo, W etc)

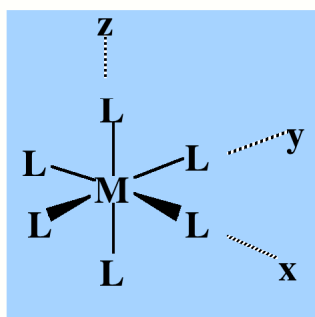
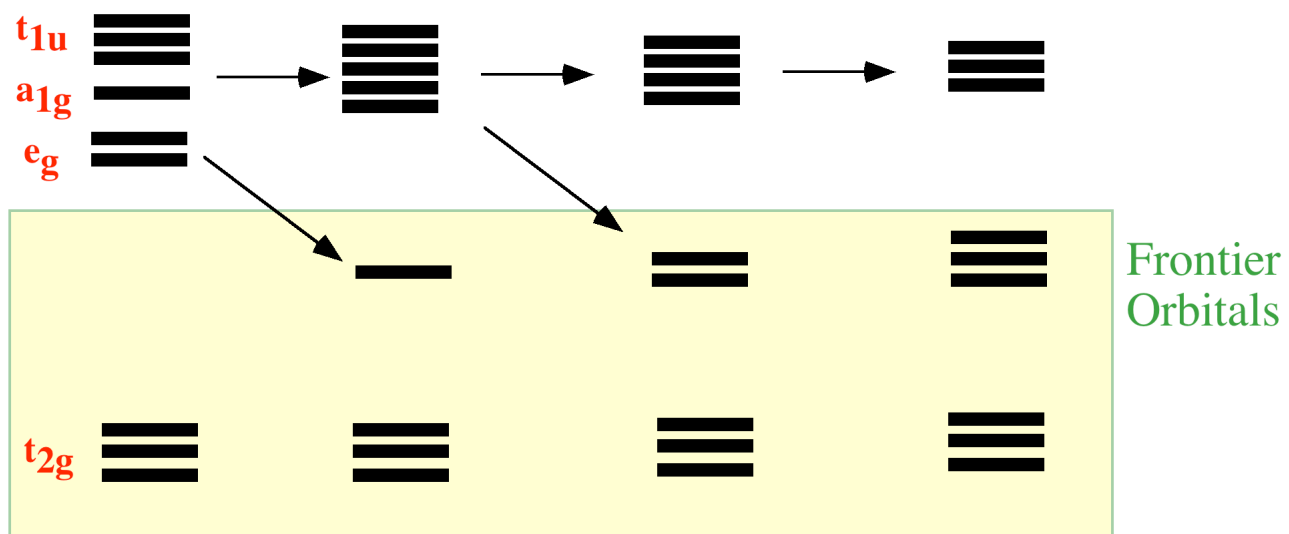
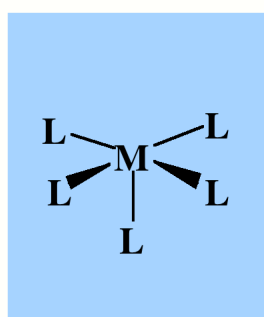
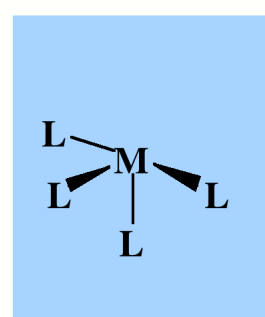
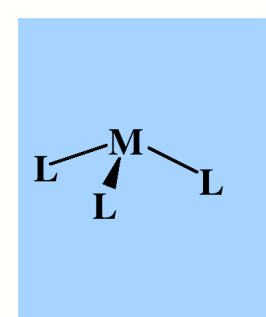
注) M及びCp (5電子供与体) は中性として考える。

正八面体錯体 (O_h 対称)における金属軌道と σ 供与性配位子軌道との相互作用

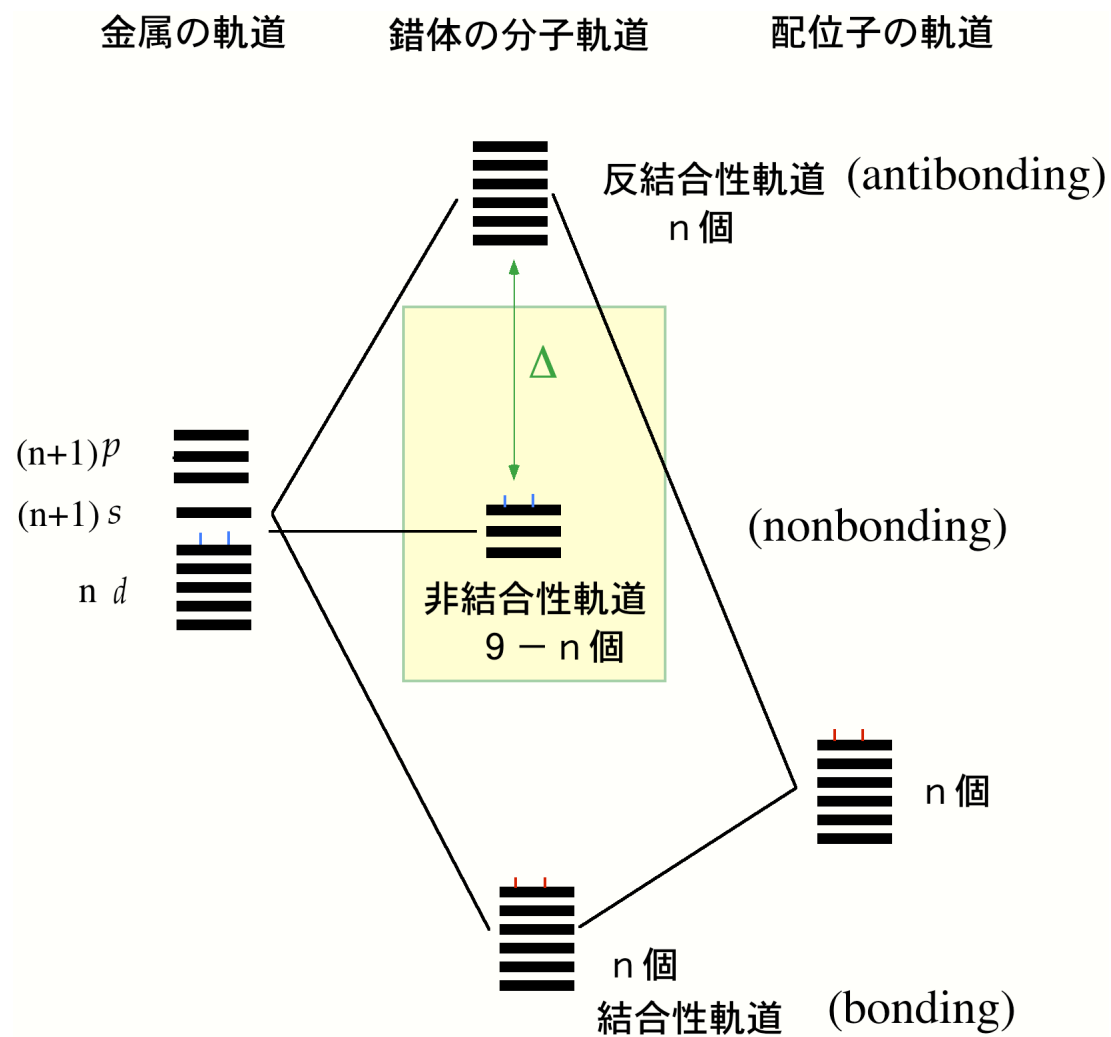


正八面体錯体 (O_h) における金属と配位子の軌道の対称性適合

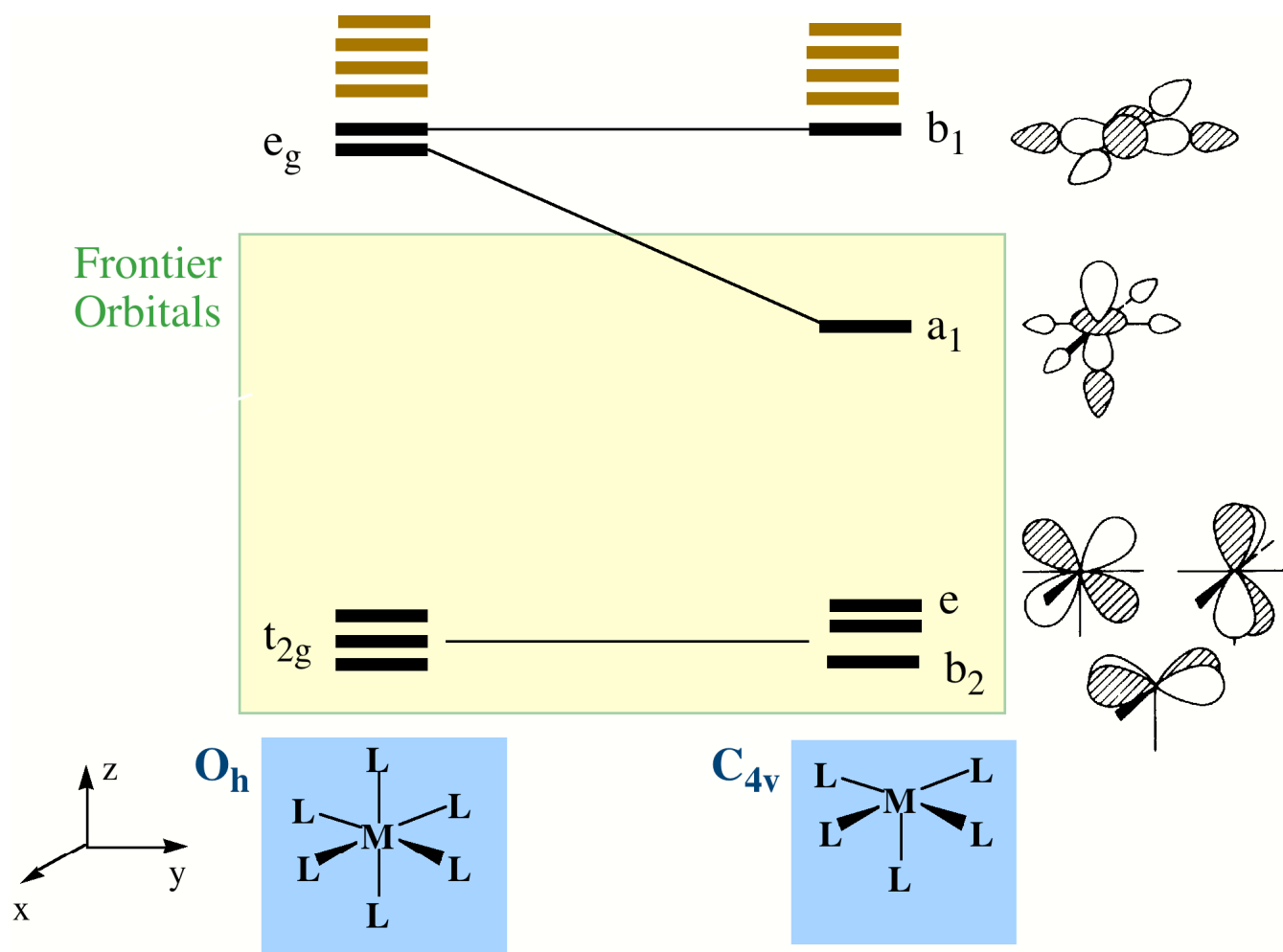
規約表現	金属の軌道	σ 配位子の軌道	π 配位子の軌道
A_{1g}			
T_{1u}			
E_g			
T_{2g}			

Oh ML₆からのフラグメント生成Energy
DiagramO_hC_{4v}C_{2v}C_{3v}

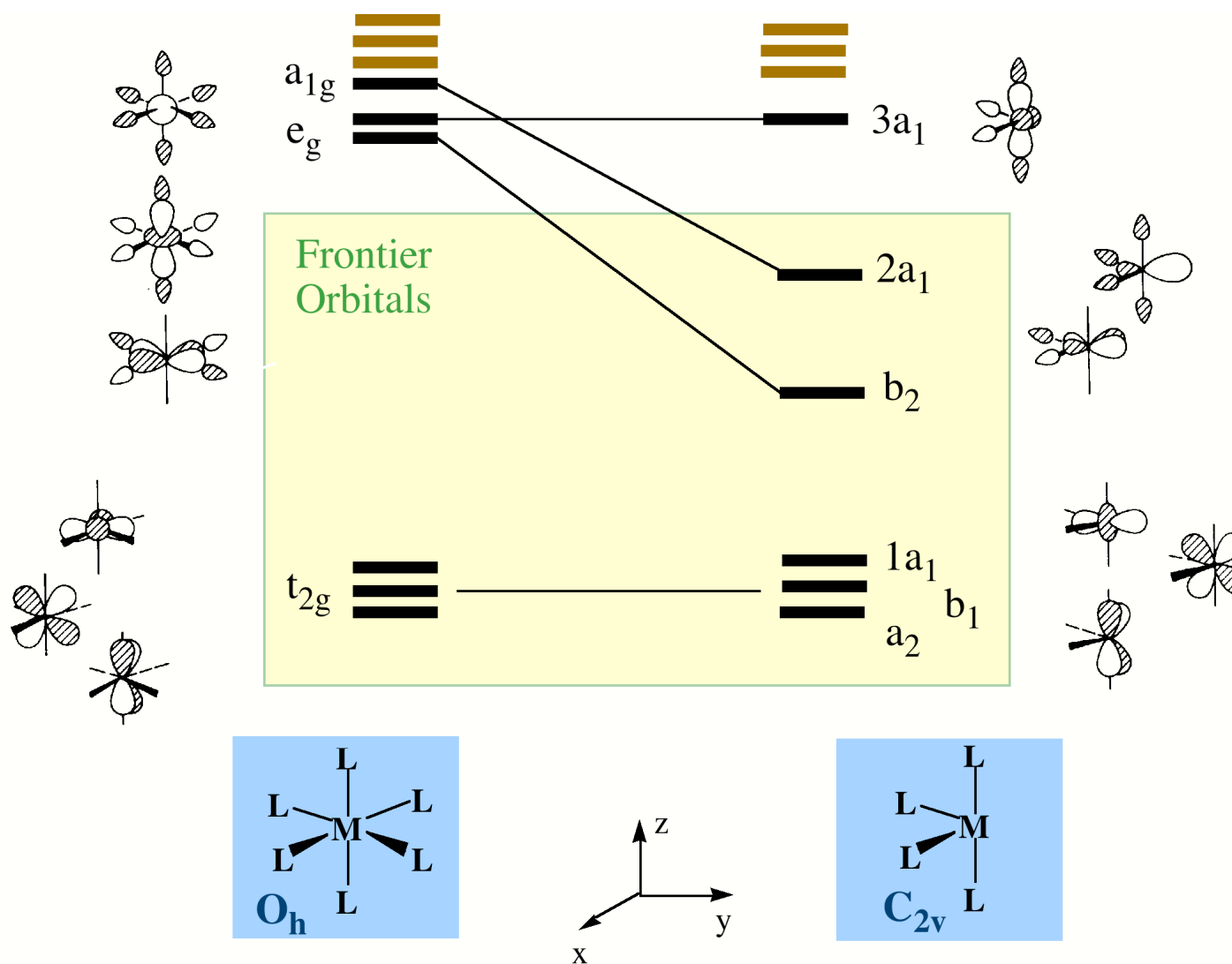
18電子則の概念図



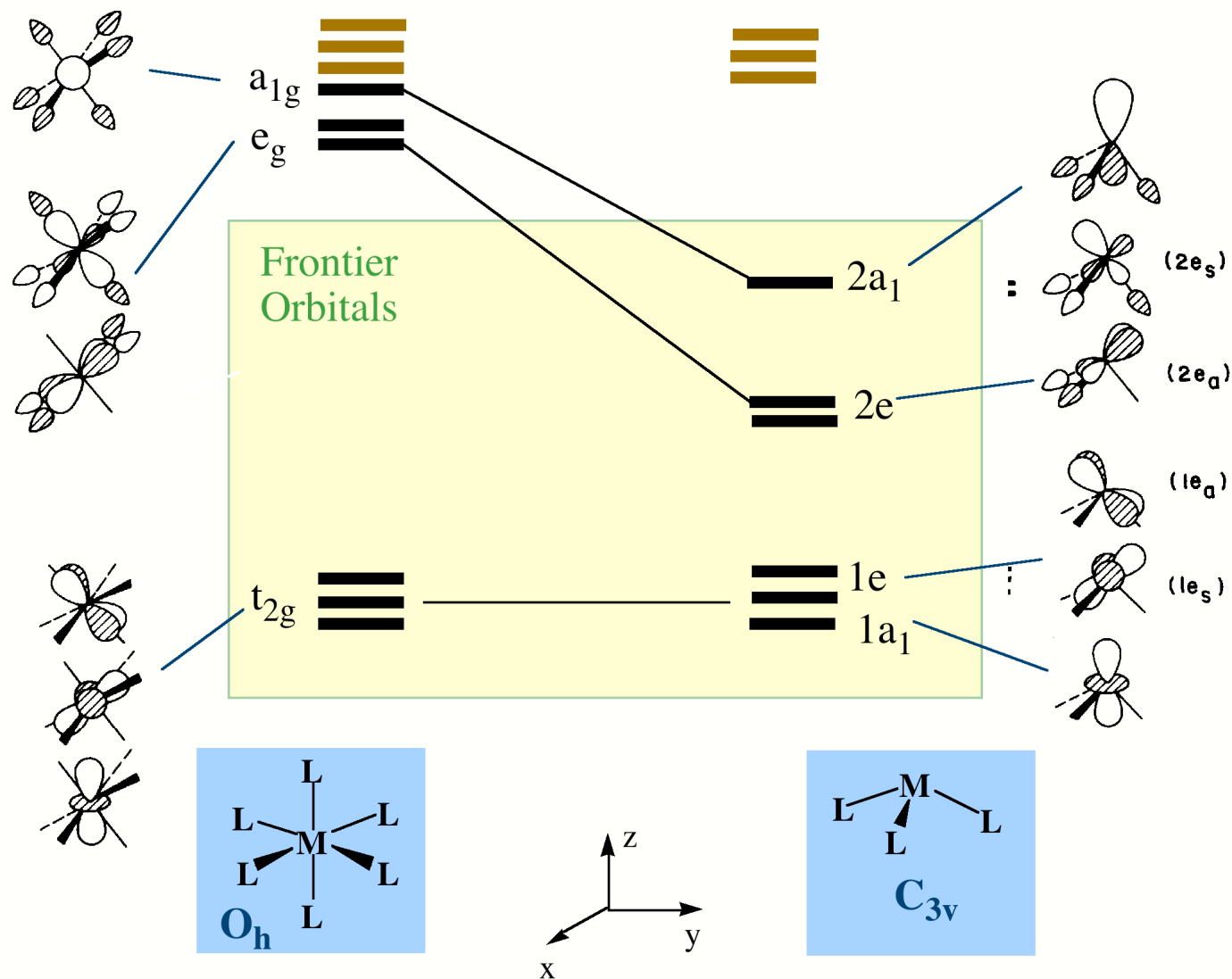
Orbital Correlation Diagram between ML₆ (O_h) and ML₅ (C_{4v}) Fragment



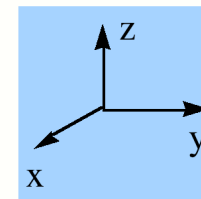
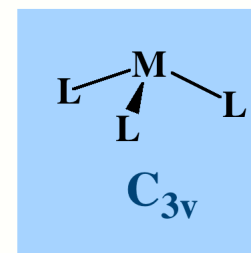
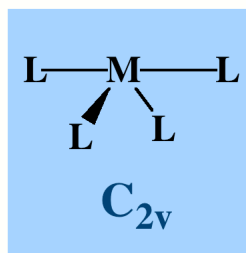
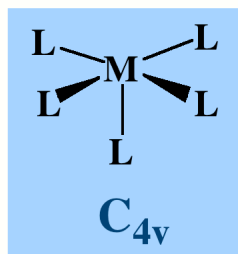
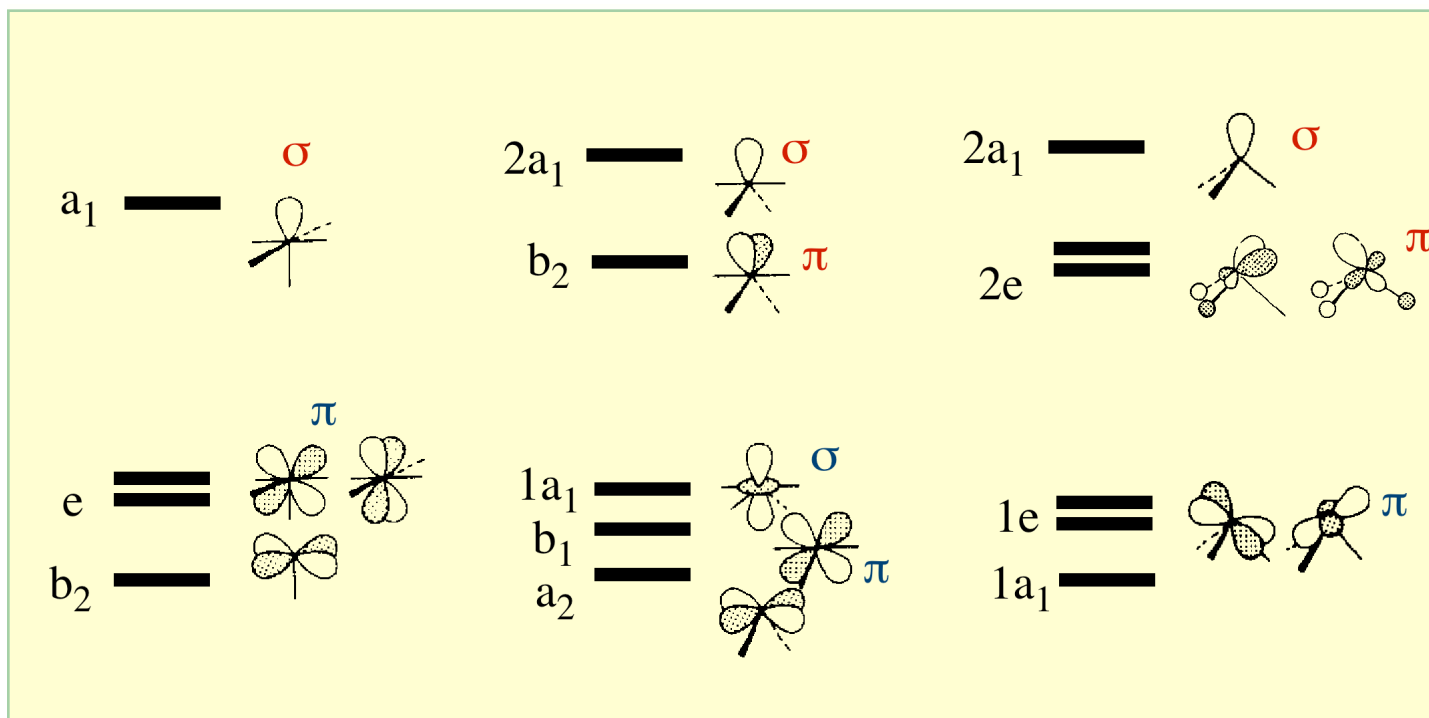
Orbital Correlation Diagram between ML₆ (O_h) and ML₄ (C_{2v}) Fragment

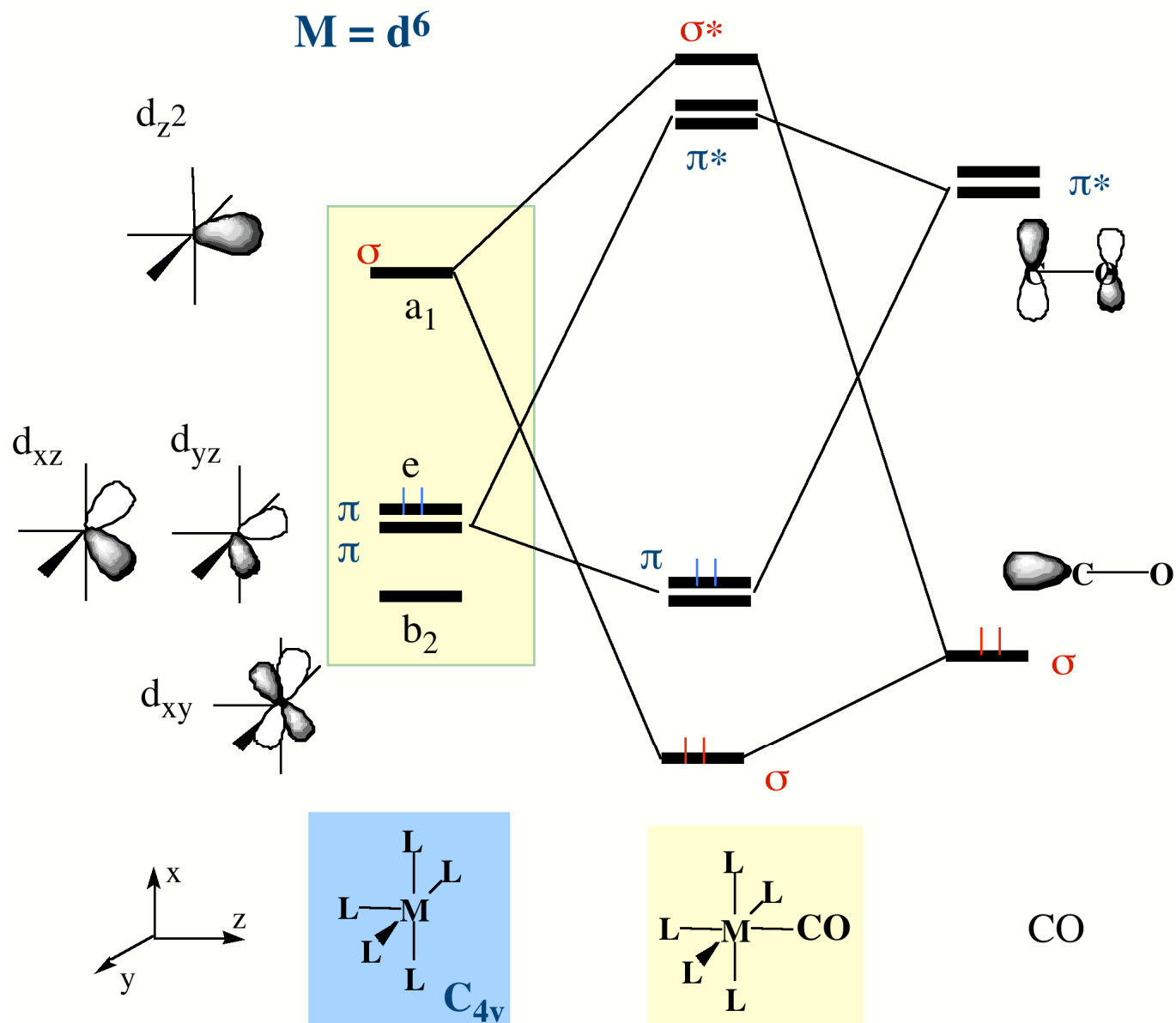


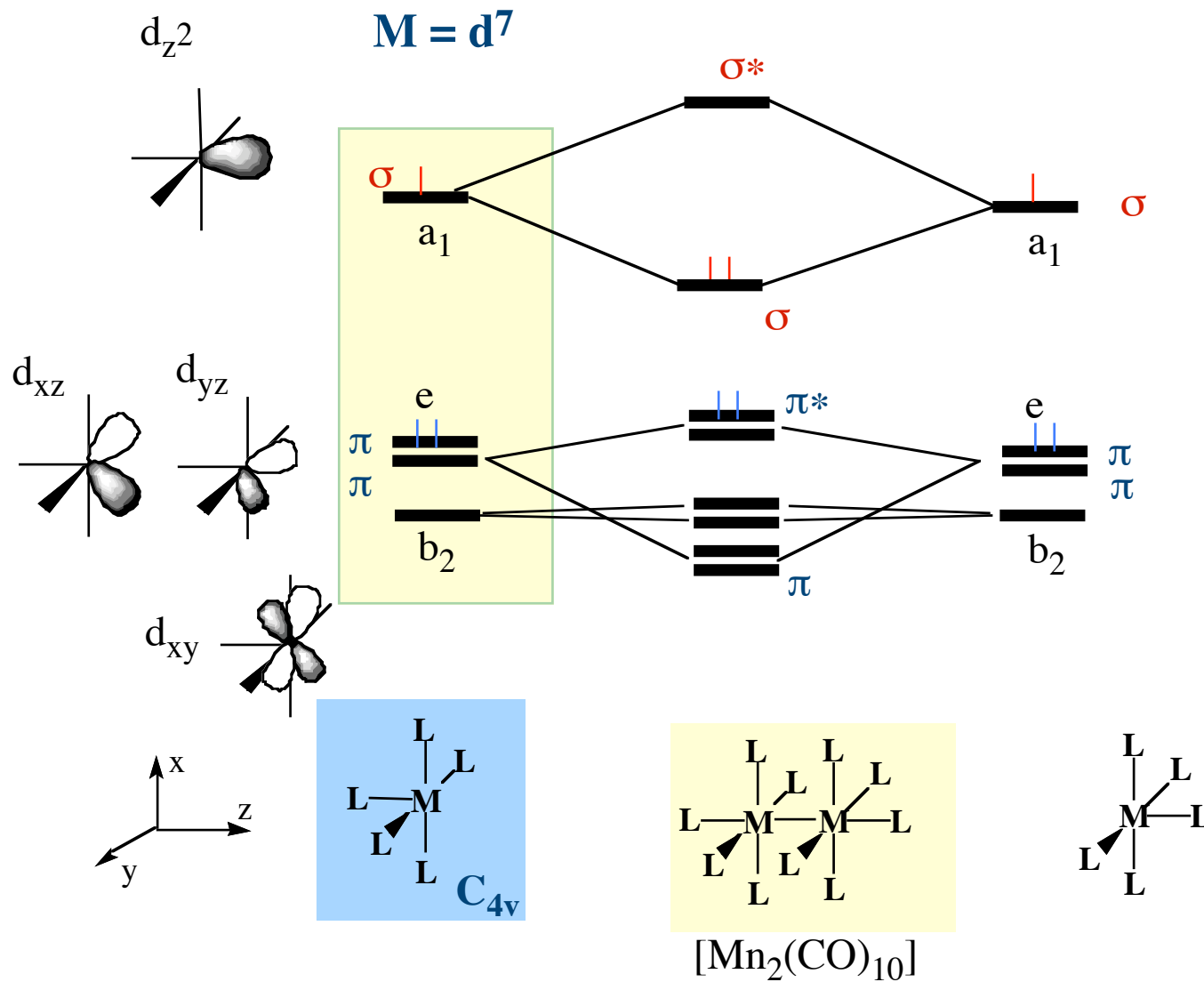
Orbital Correlation Diagram between ML₆ (O_h) and ML₃ (C_{3v}) Fragment

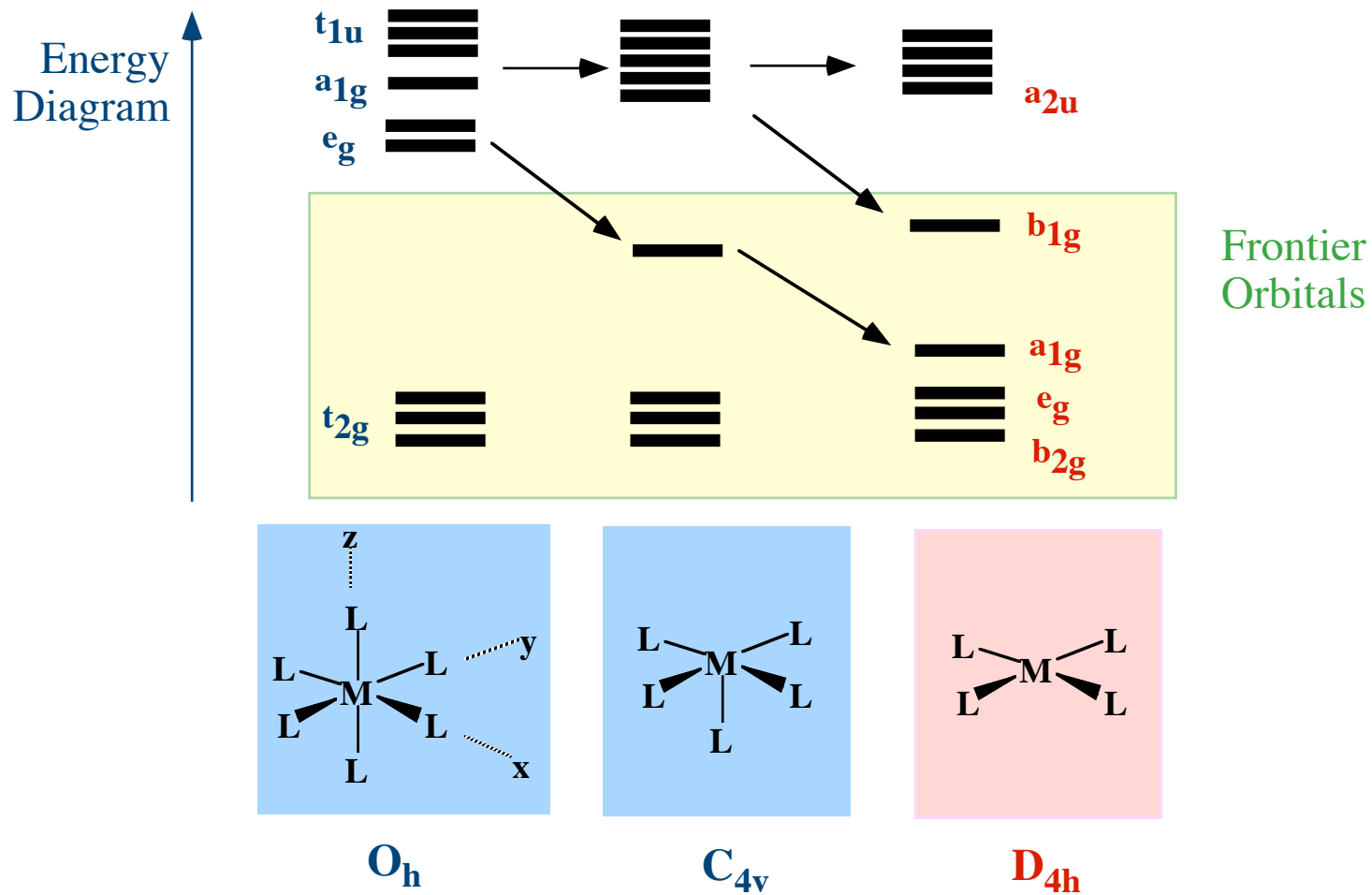


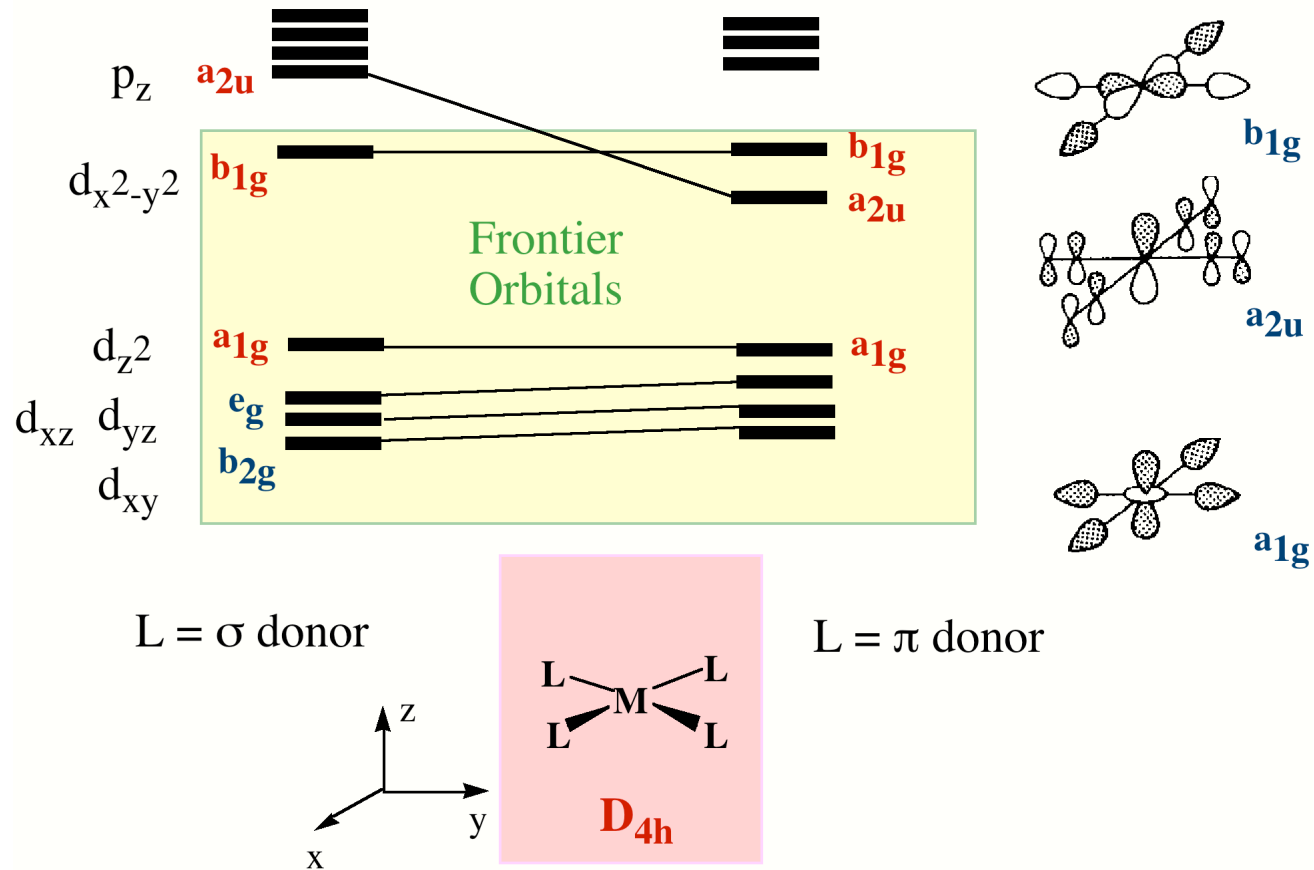
Frontier Orbitals of ML_5 , ML_4 , and ML_3 Fragments

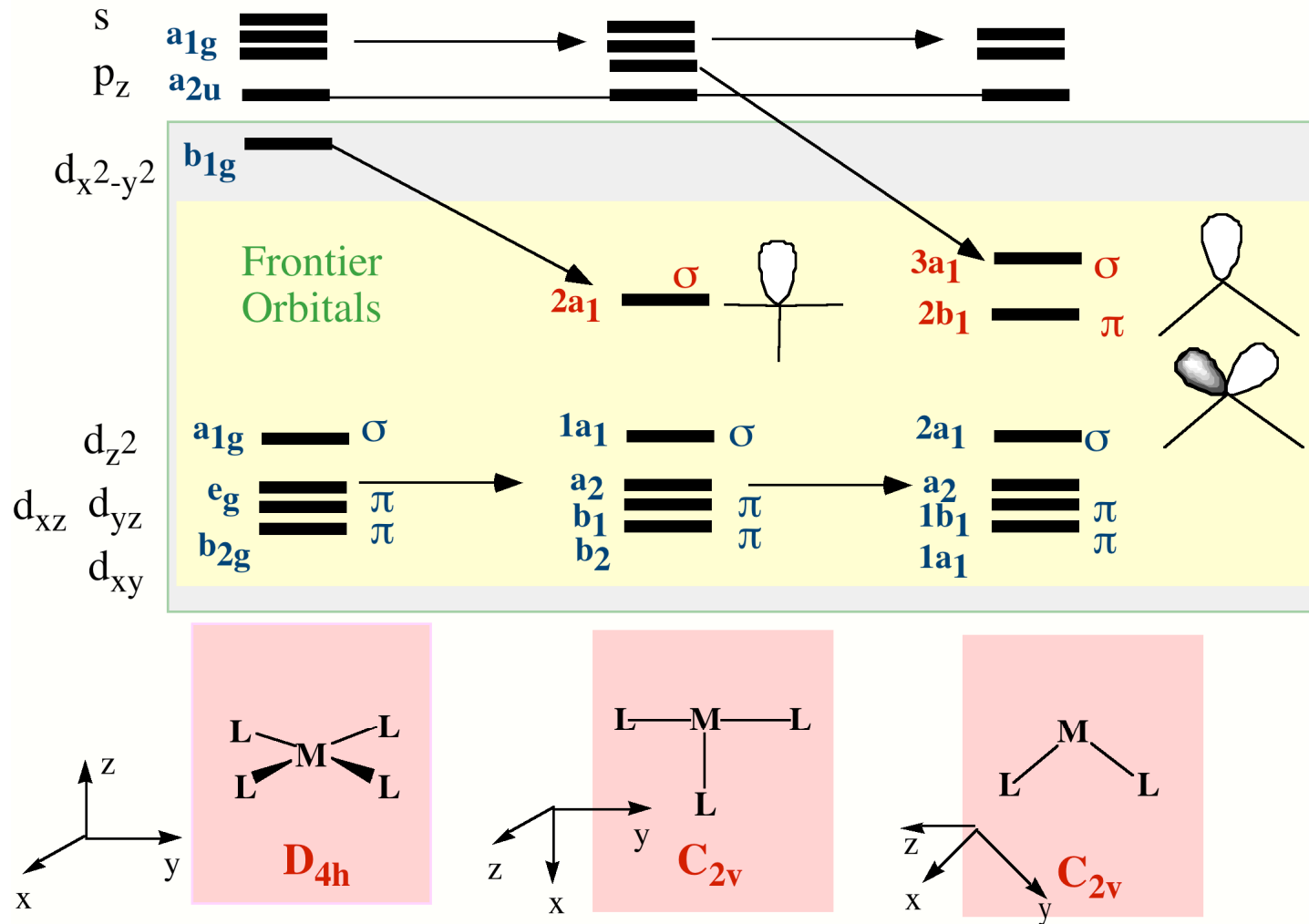


Interaction Diagram between ML₅ Fragment with CO

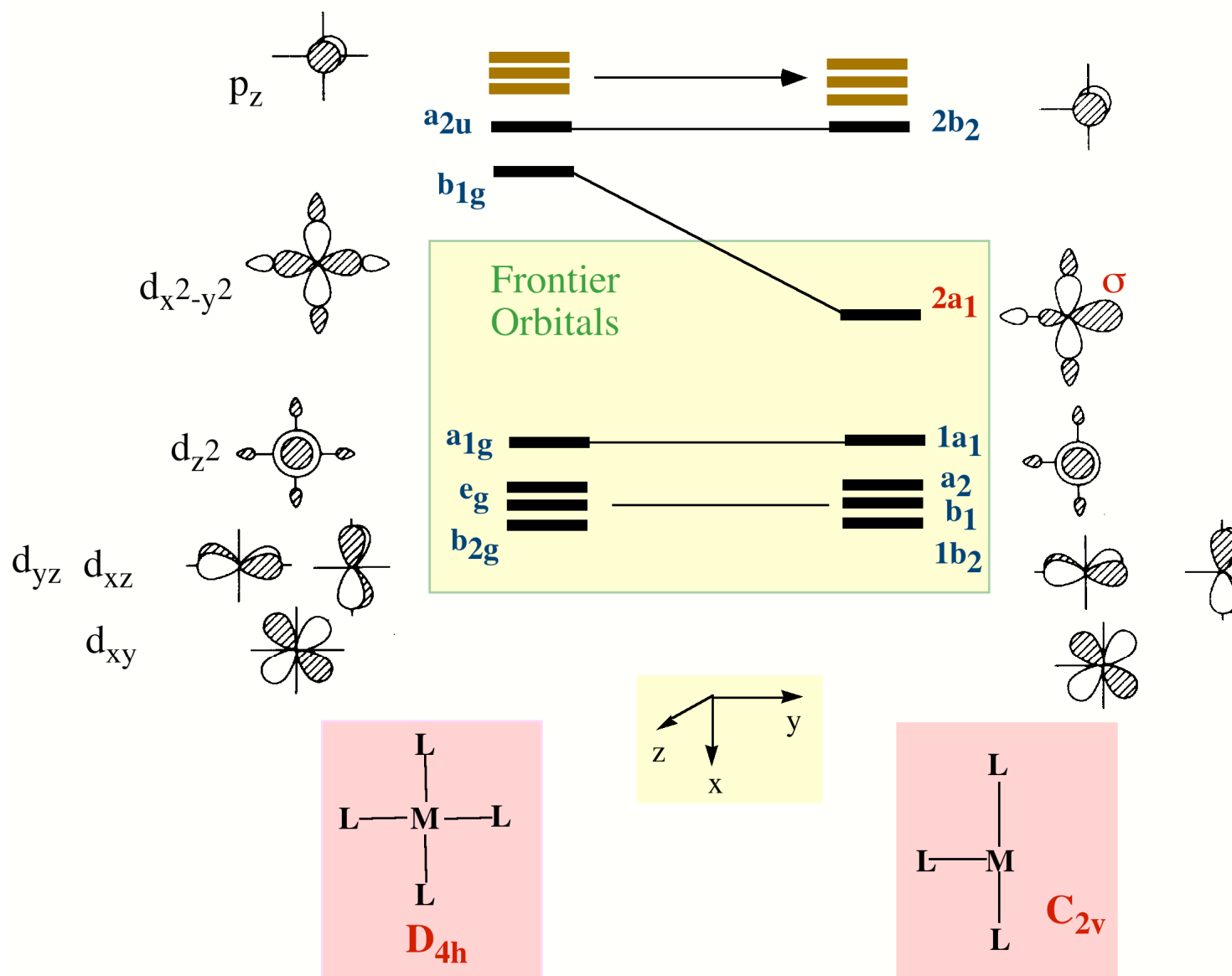
Interaction Diagram between two ML_5 Fragments

Oh ML₆からのML₄フラグメント生成

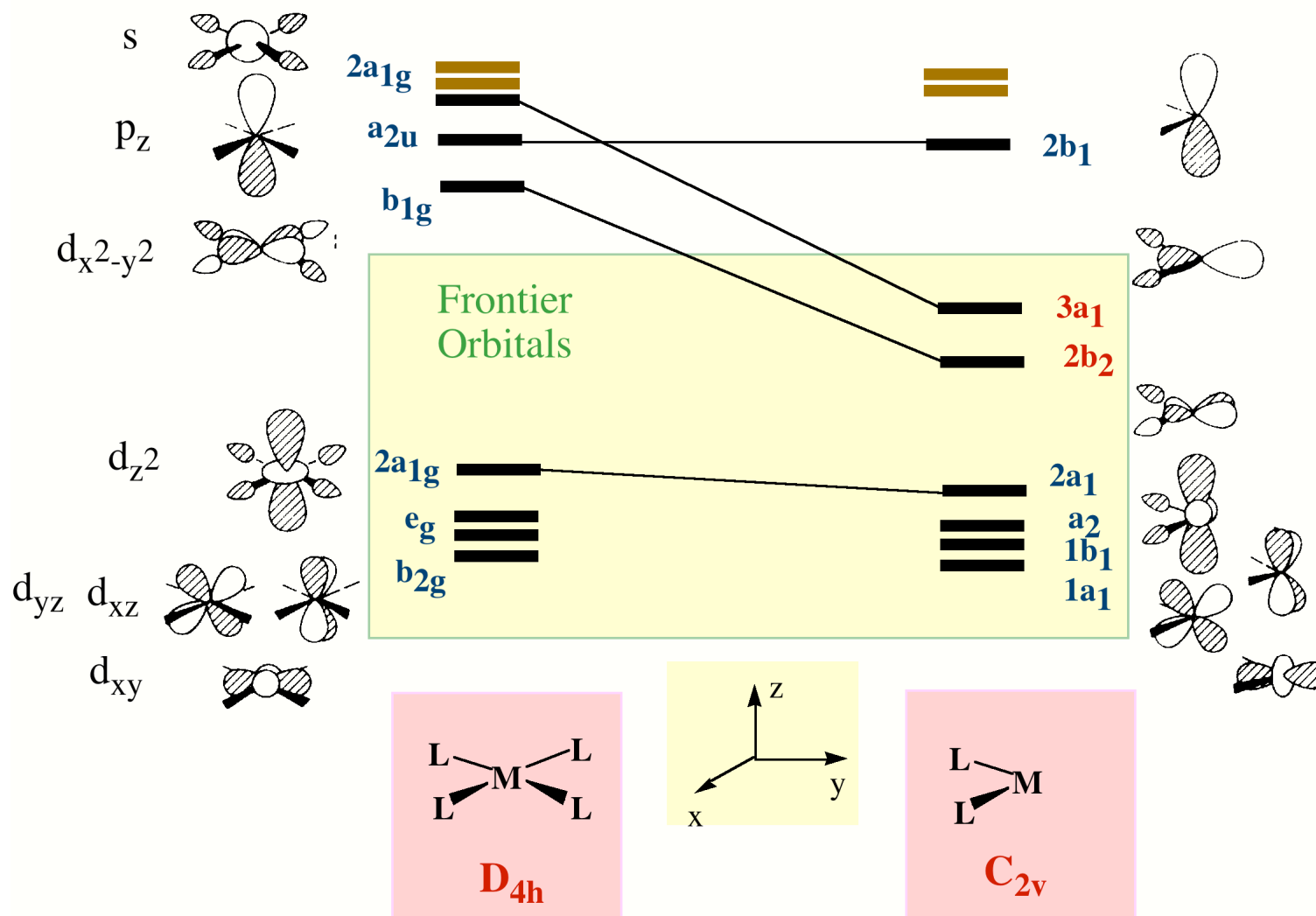
D_{4h} ML₄フラグメント

D_{4h} ML₄フラグメントからML₃,ML₂フラグメントの生成

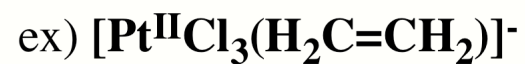
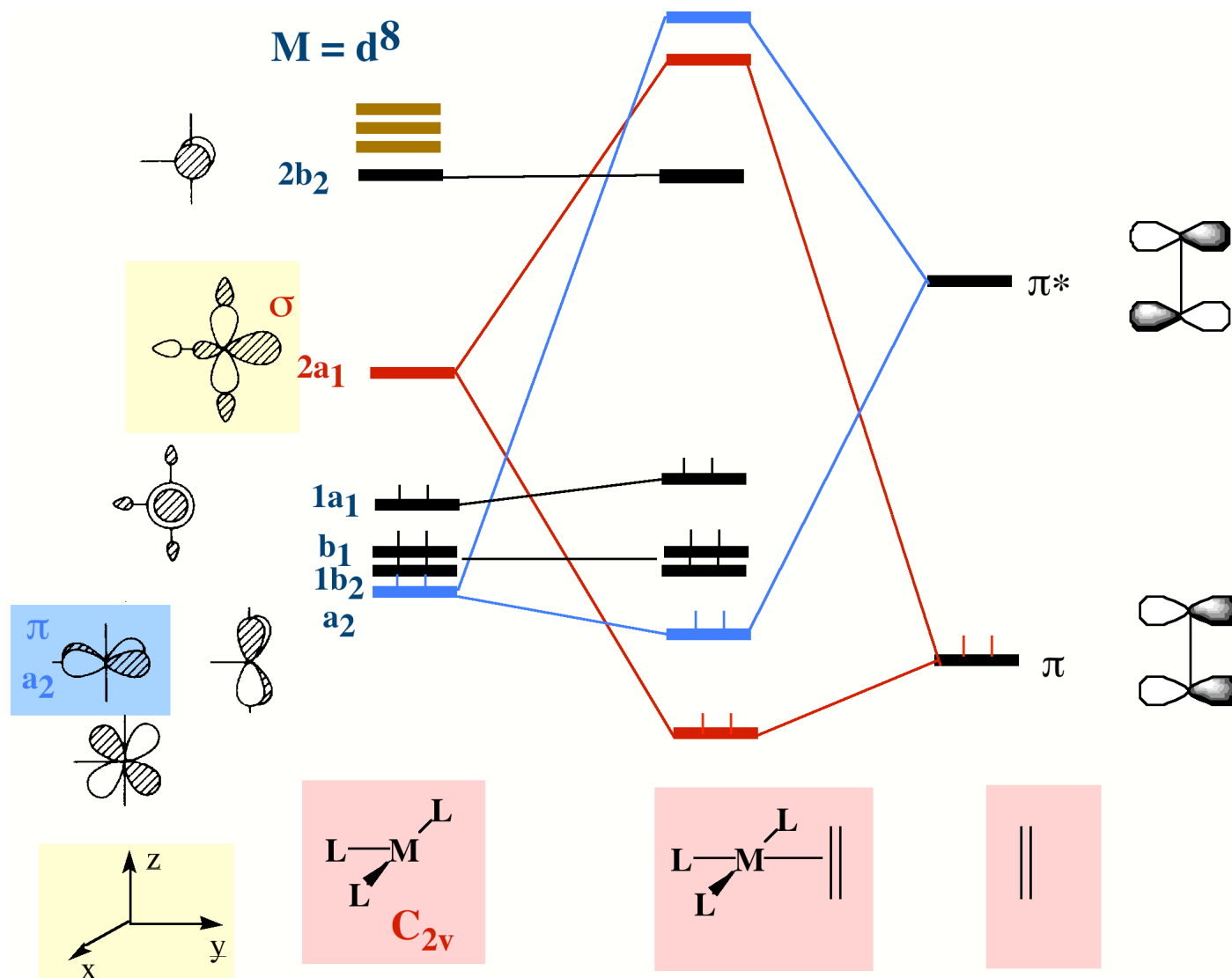
Orbital Correlation Diagram between ML₄ (D_{4h}) and ML₃ (C_{2v}) Fragment



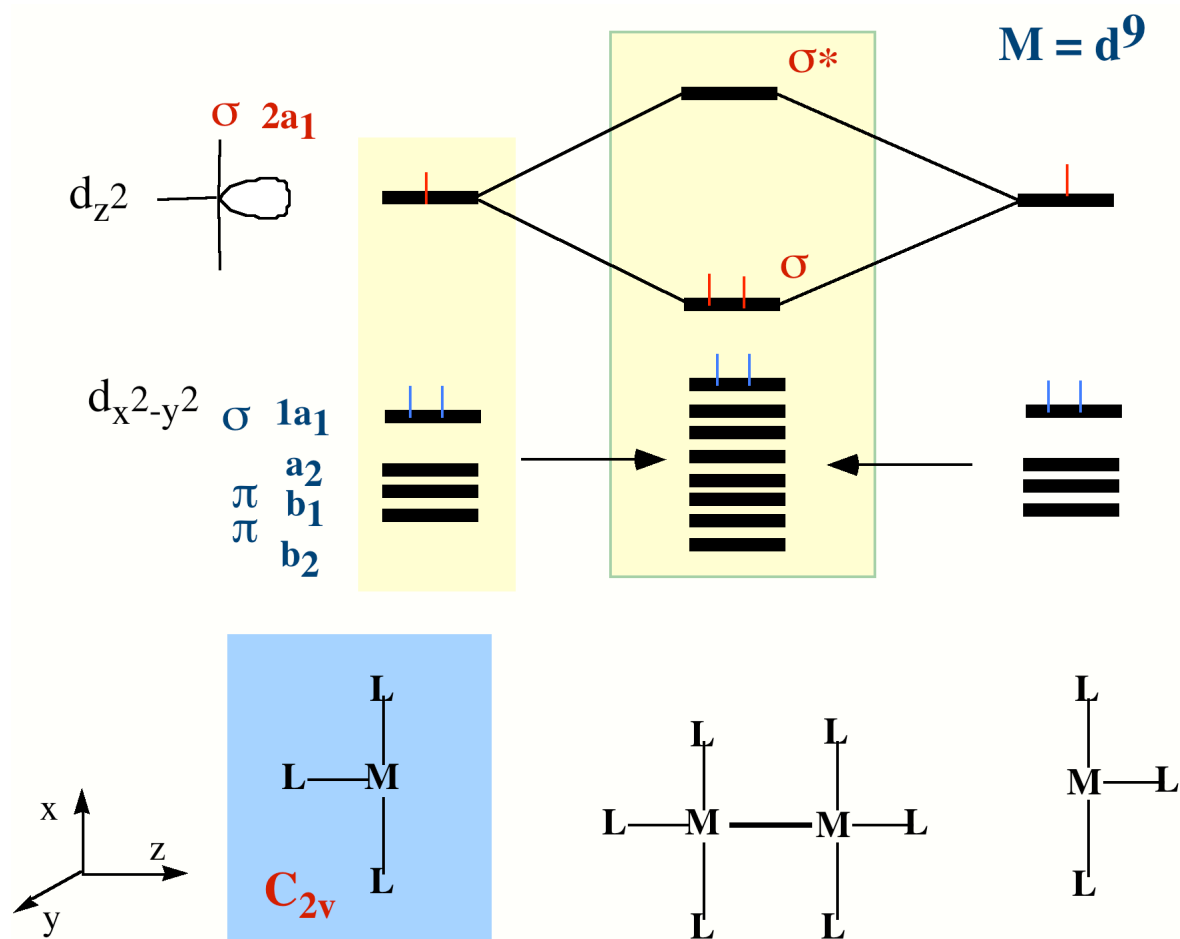
Orbital Correlation Diagram between ML₄ (D_{4h}) and ML₂ (C_{2v}) Fragment



Interaction Diagram between ML₃ (C_{2v}) Fragment and olefin

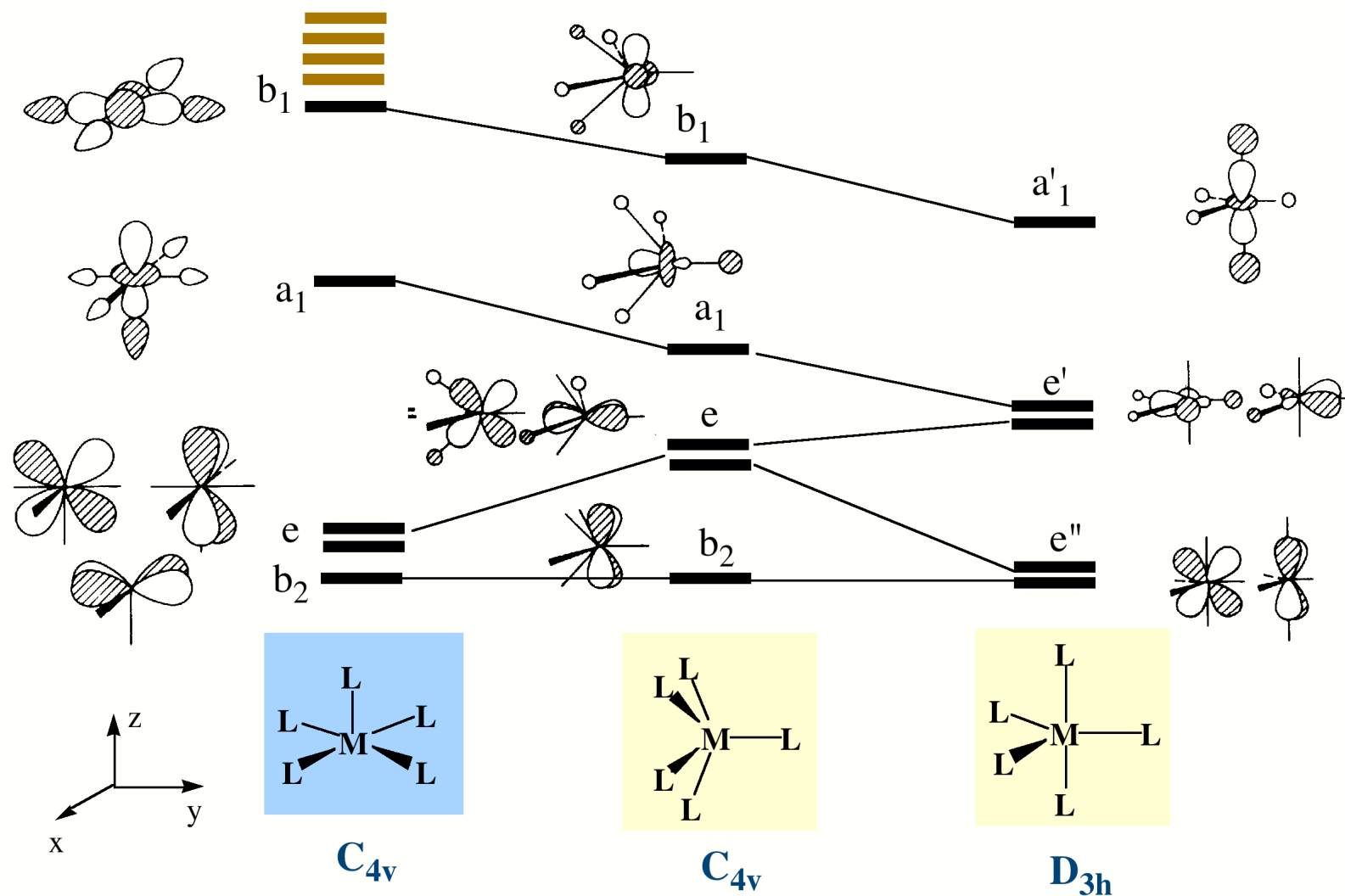


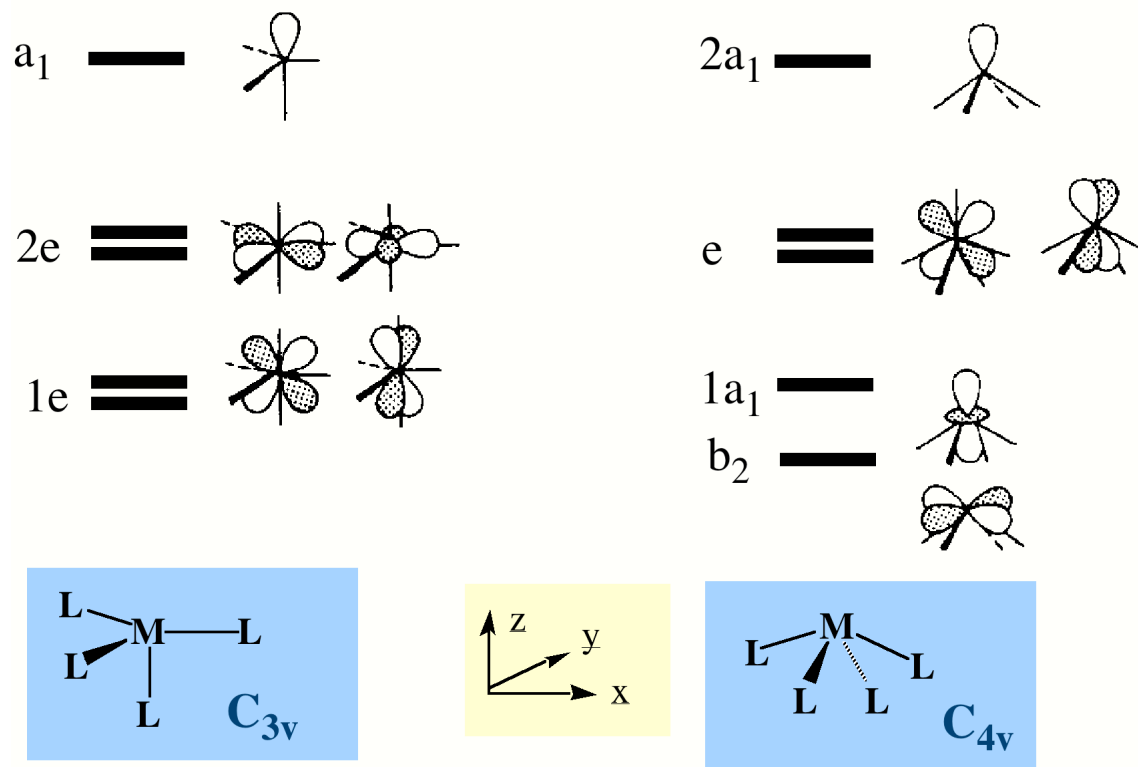
C_{2v} ML_3 から L_3M-ML_3 の生成



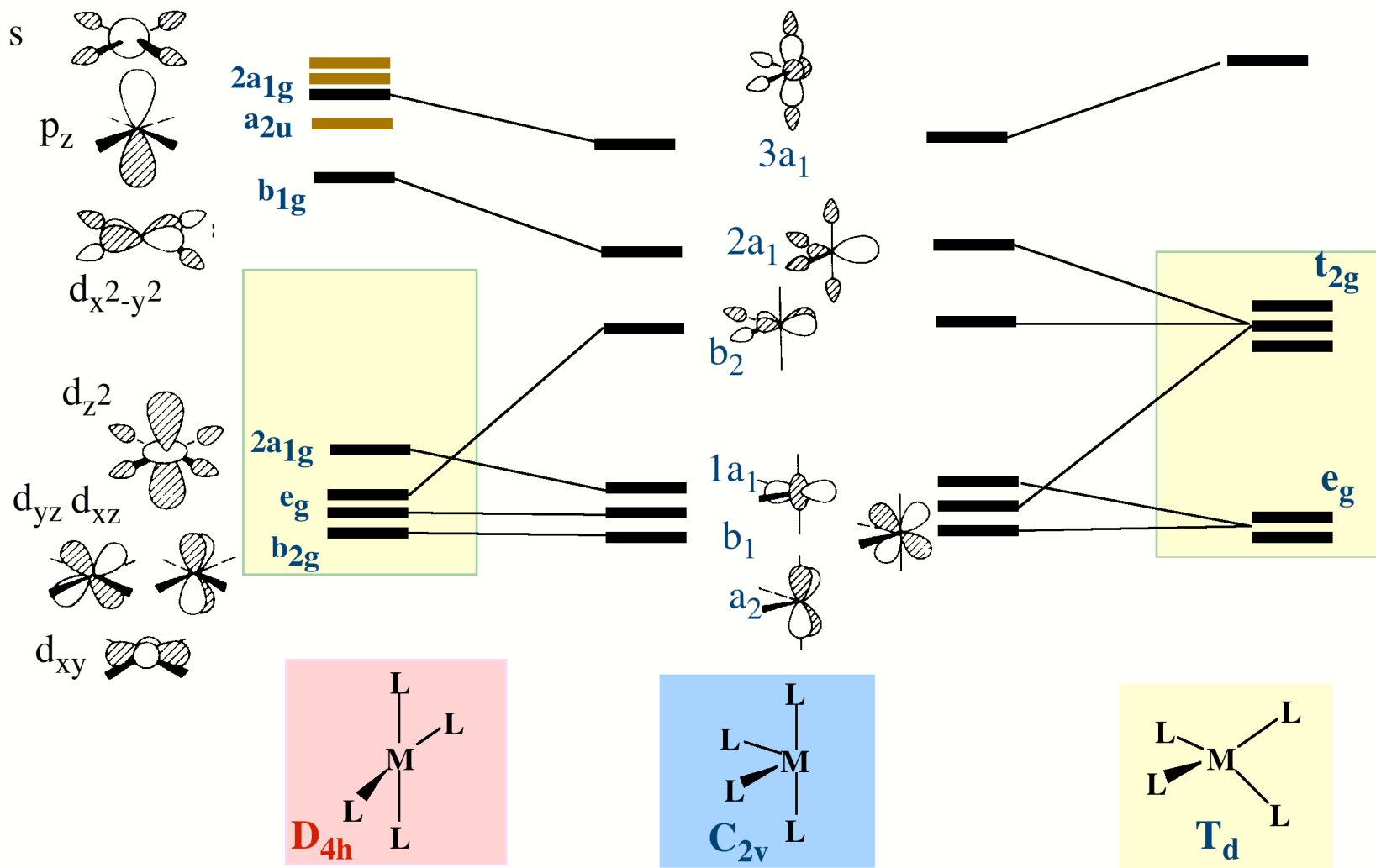
ex) $M = Pt(I), Pd(I), L = CO, RNC$

Relation between Five-Coordinate Complexes: ML₅ (sp C_{4v}) and ML₅ (tb D_{3h})

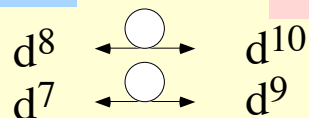
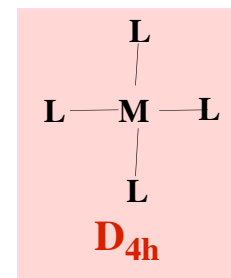
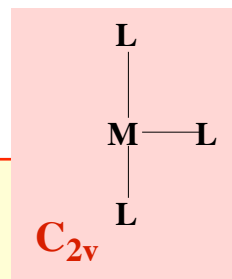
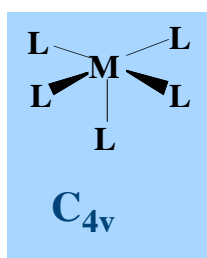
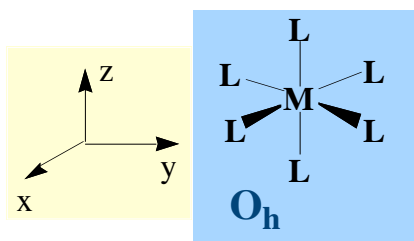
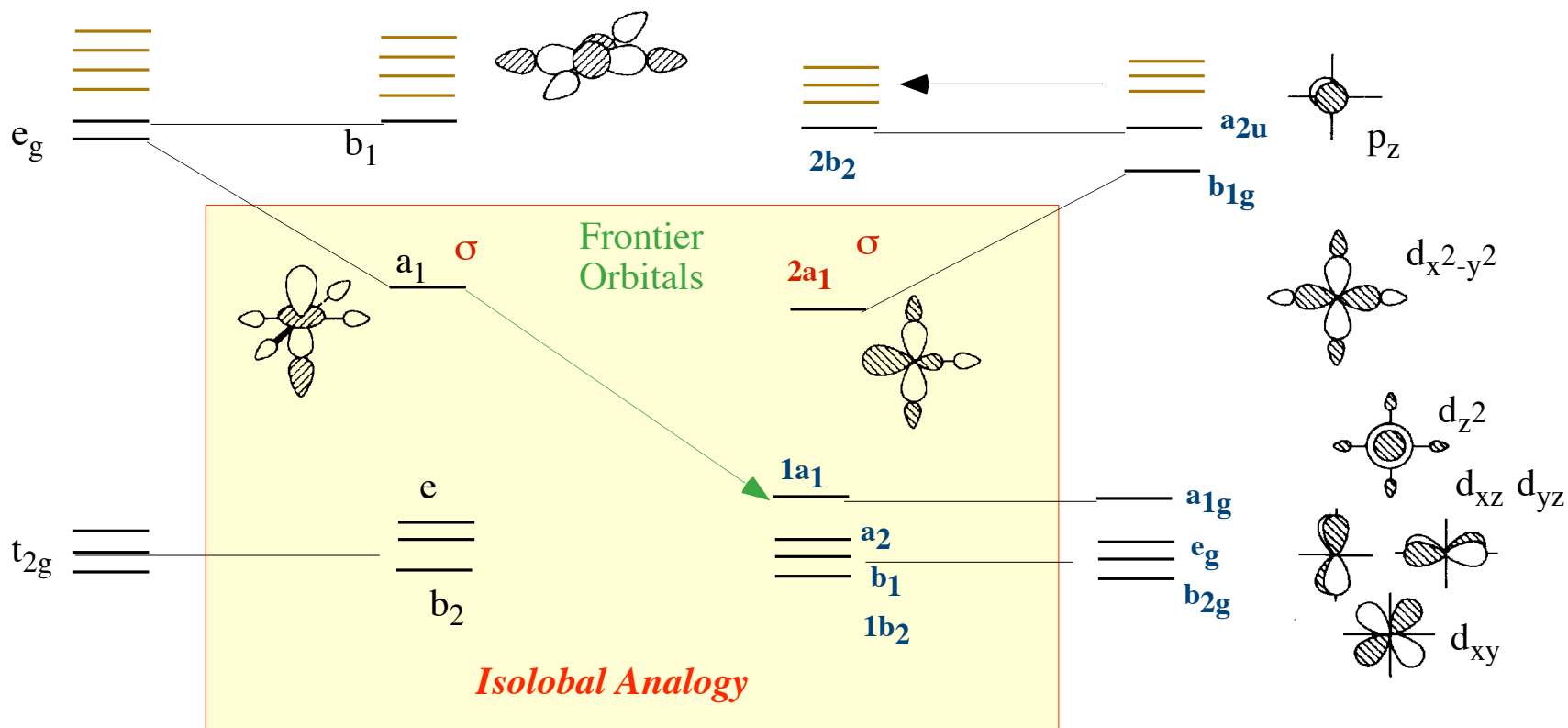


C_{3v}およびC_{4v} ML₄フラグメントのフロンティア軌道

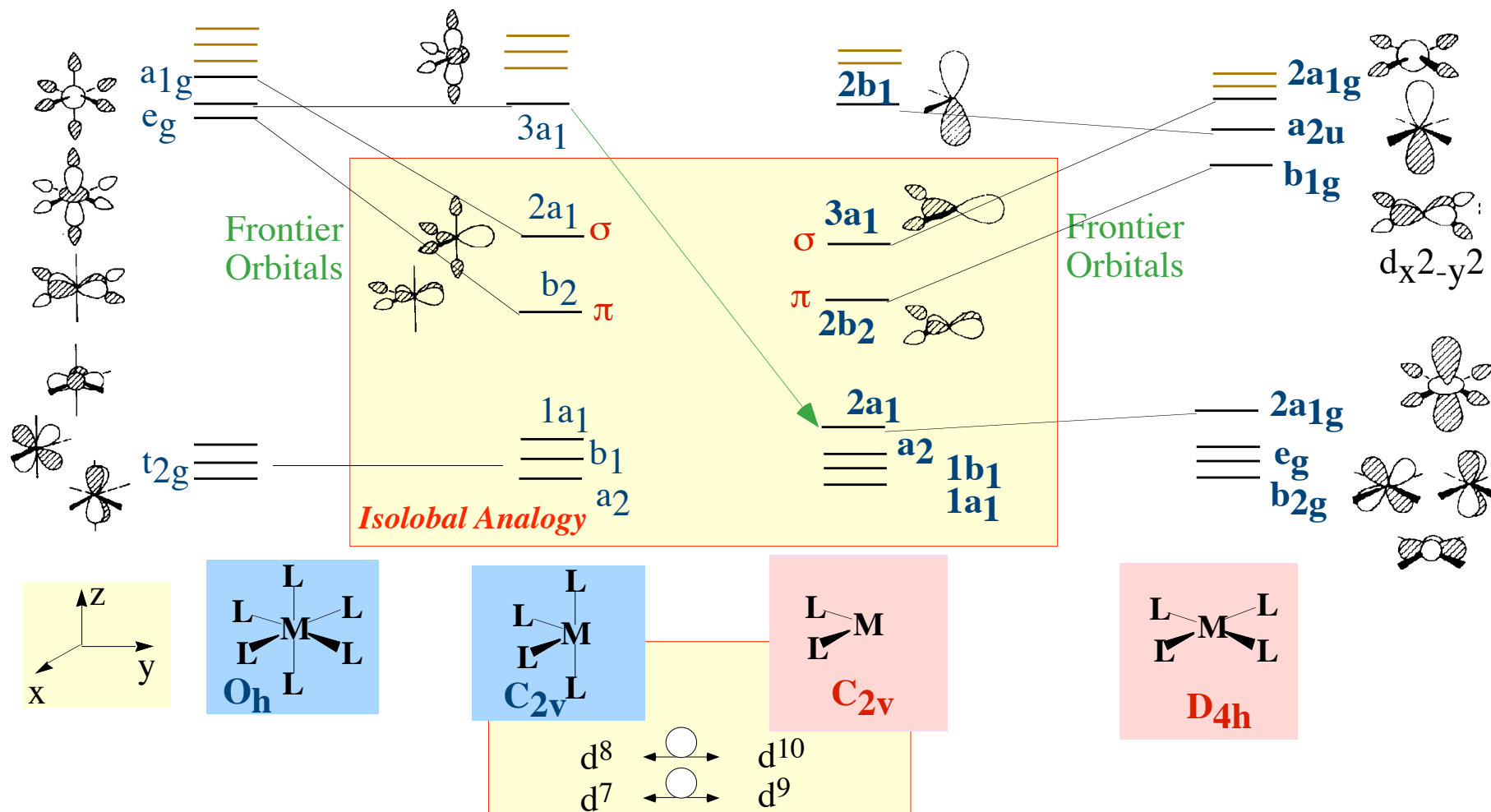
Relation between Four-Coordinate Complexes: ML₄ (p D_{4h}) and ML₄ (th T_d)



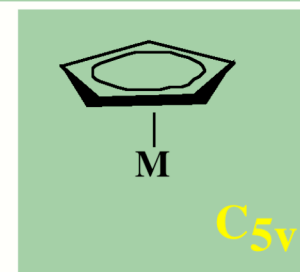
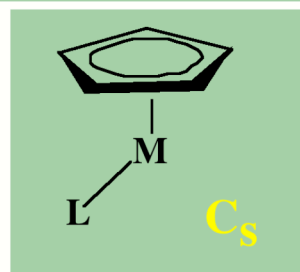
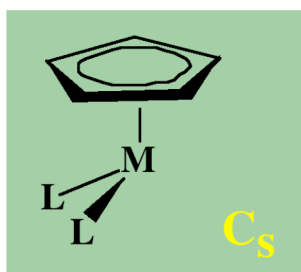
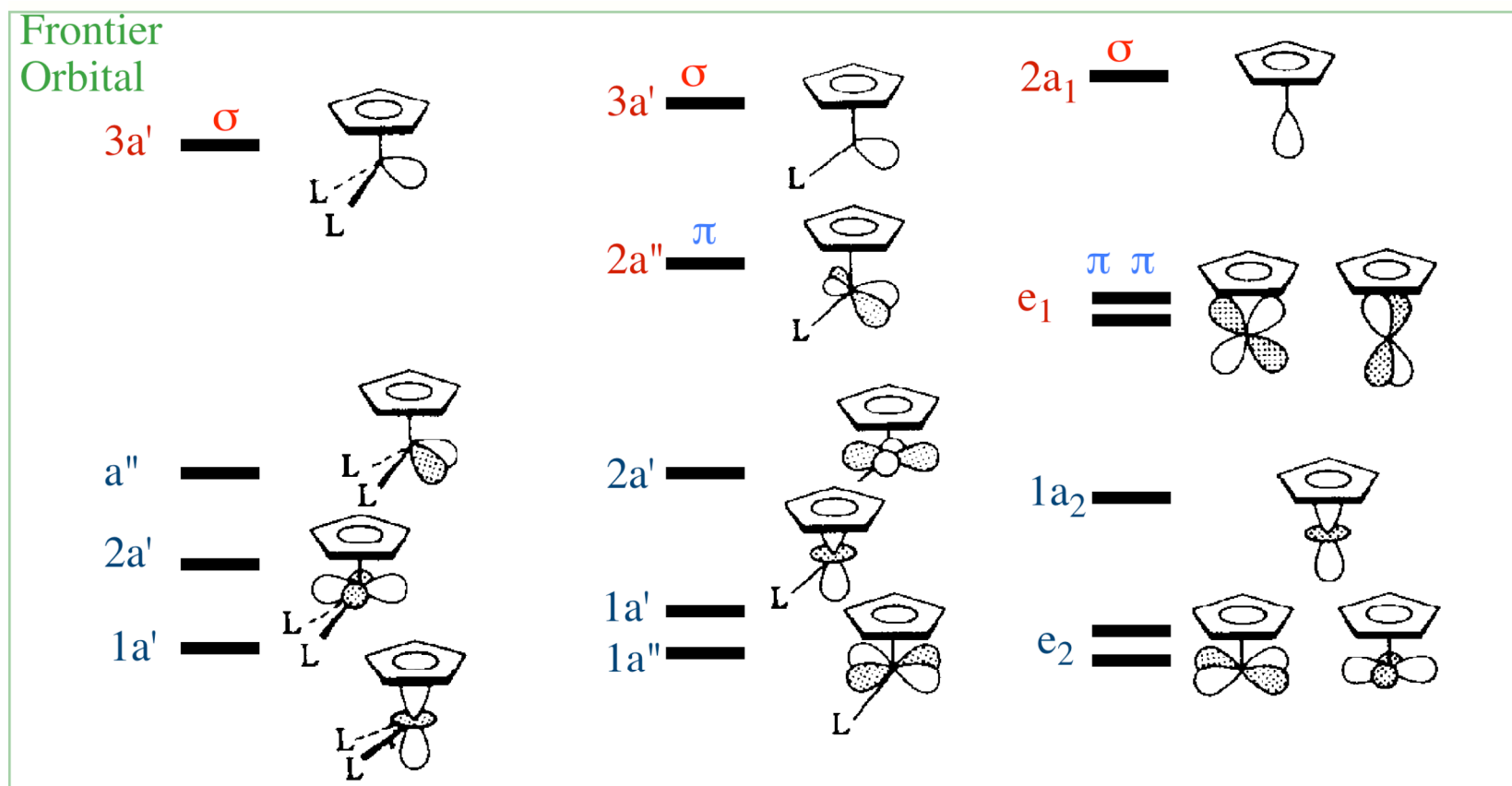
Isolobal Analogy between ML₅ (C_{4v}) and ML₃ (C_{2v}) Fragments



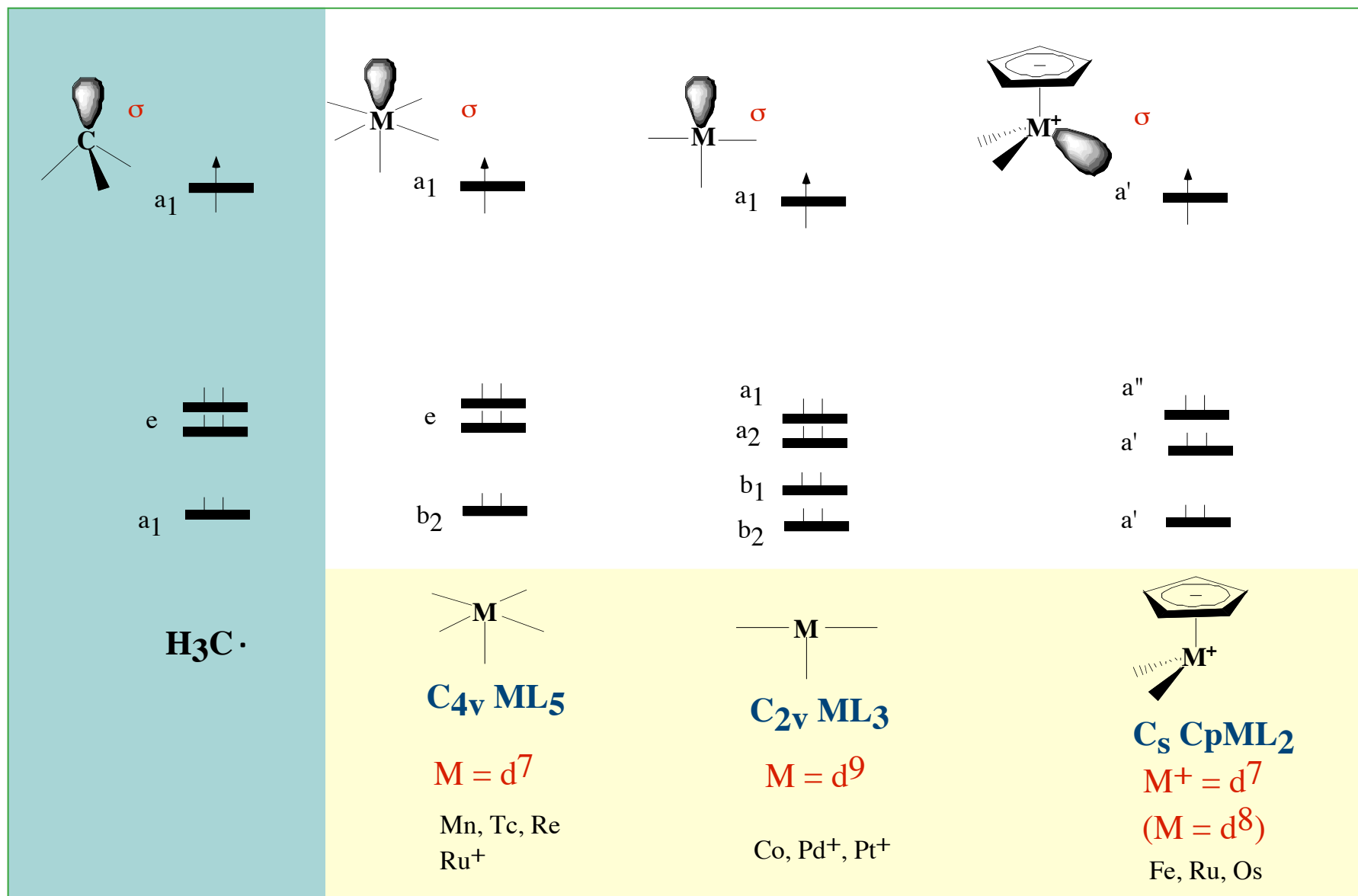
Isolobal Analogy between ML₄ (C_{2v}) and ML₂ (C_{2v}) Fragments



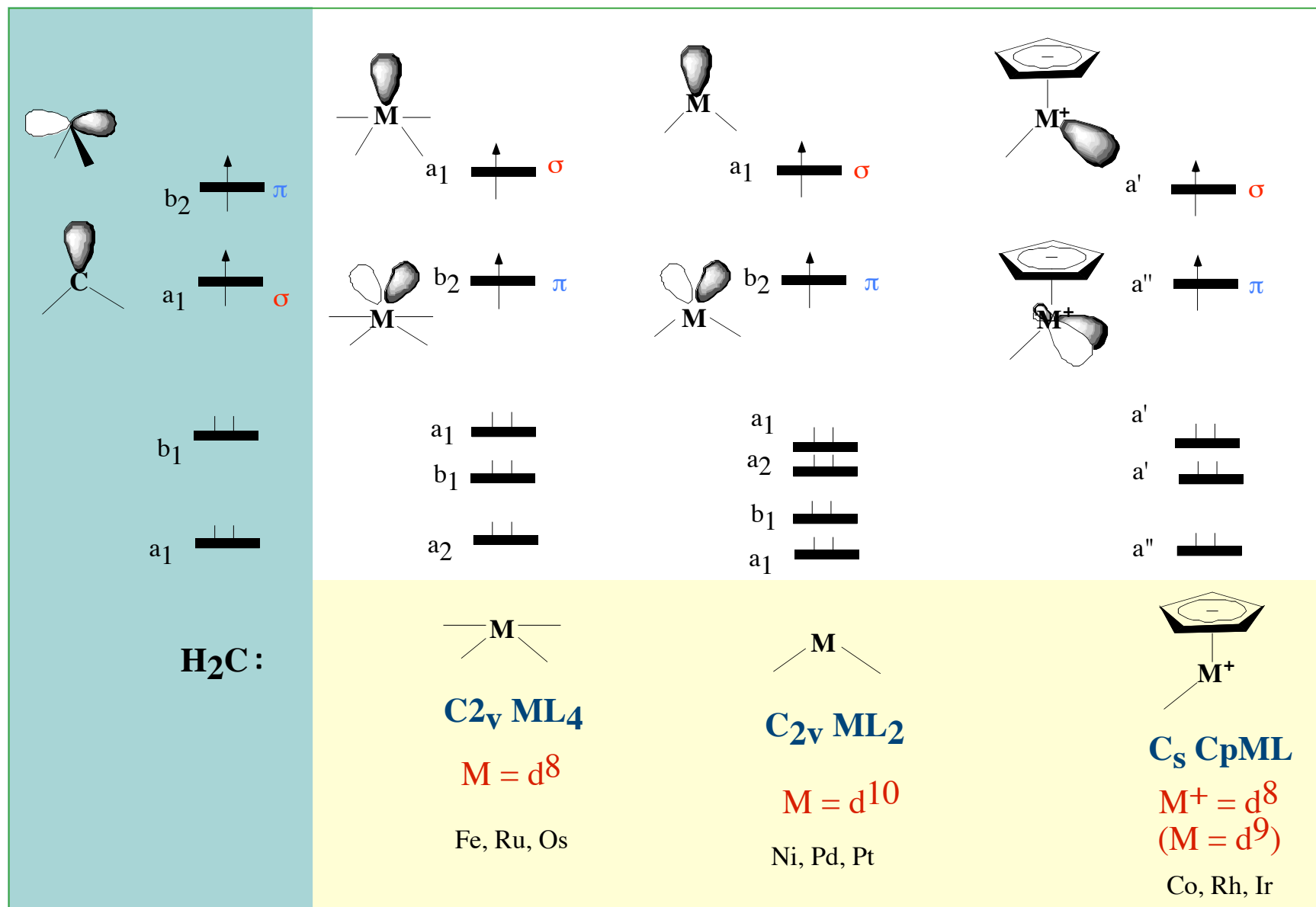
Frontier Orbitals of CpML_n (n = 0,1,2) Fragments



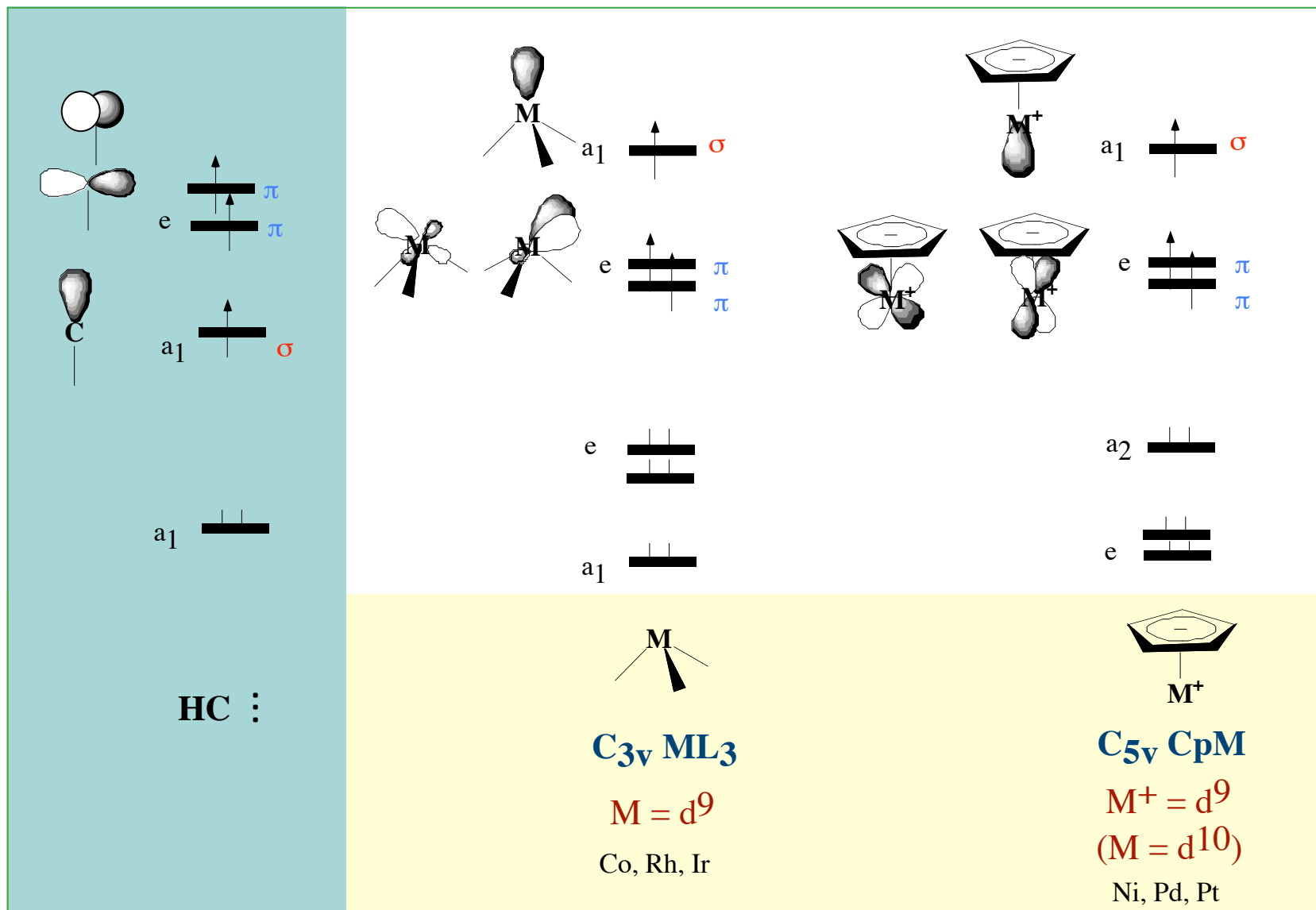
Isolobal Metal Fragments with $\cdot\text{CH}_3$ Unit



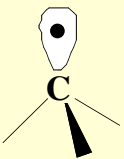
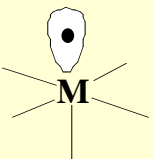
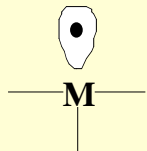
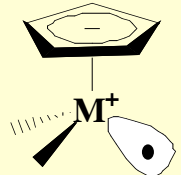
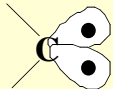
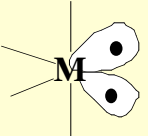
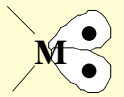
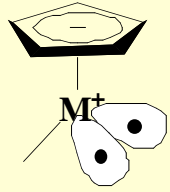
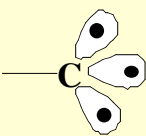
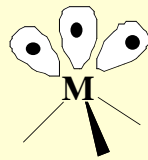
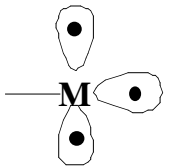
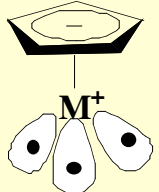
Isolobal Metal Fragments with :CH₂ Unit



Isolobal Metal Fragments with CH Unit

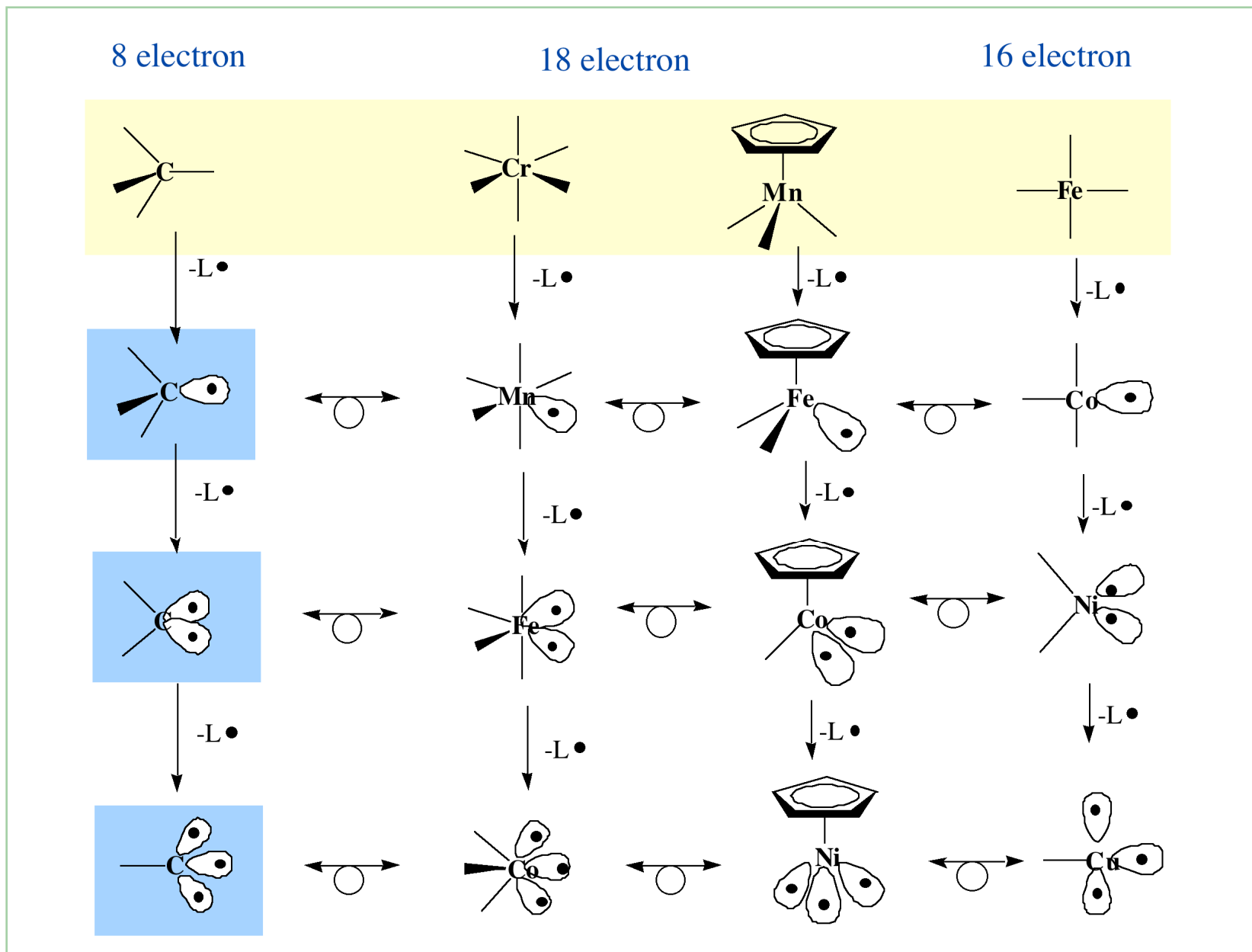


Isolobal Metal and Organic Fragments (Summary)

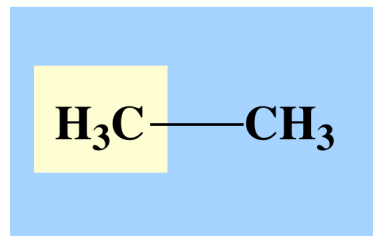
valence elec.	8-n	18-n		16-n	18-n
		N = 6		N = 4	
n = 1	CH₃ 	d⁷-ML₅ 	d ¹ -ML ₈ (N = 9) d ³ -ML ₇ (N = 8) d ⁵ -ML ₆ (N = 7) d ⁹ -ML ₄ (N = 5)	d⁹-ML₃ 	d⁸-CpML₂ 
n = 2	CH₂ 	d⁸-ML₄ 	d ² -ML ₇ (N = 9) d ⁴ -ML ₆ (N = 8) d ⁶ -ML ₅ (N = 7) d ¹⁰ -ML ₃ (N = 5)	d¹⁰-ML₂ 	d⁹-CpML 
n = 3	CH 	d⁹-ML₃ 	d ³ -ML ₆ (N = 9) d ⁵ -ML ₅ (N = 8) d ⁷ -ML ₄ (N = 7)	d¹⁰_s¹-ML 	d¹⁰-CpM 

N = Potential Coordination Number

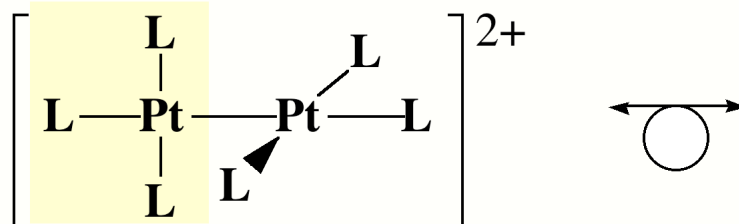
Isolobal Analogy (Summary)



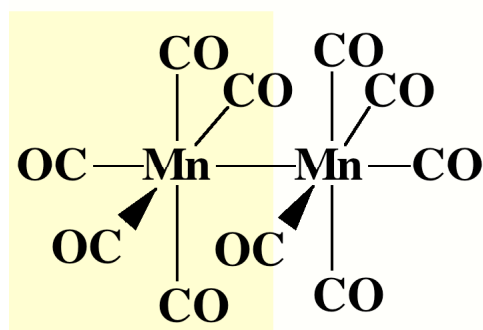
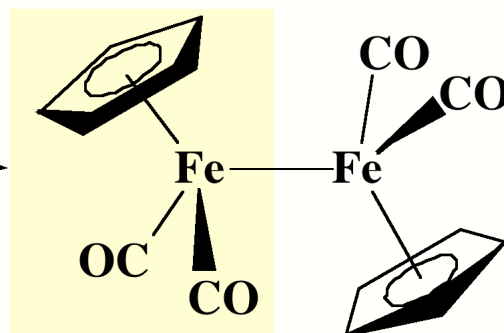
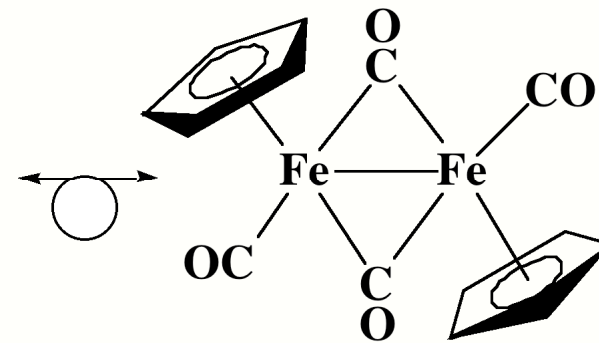
Examples of Isolobal Analogy with $\bullet\text{CH}_3$ Fragment

 $\bullet\text{CH}_3$ 

ethane

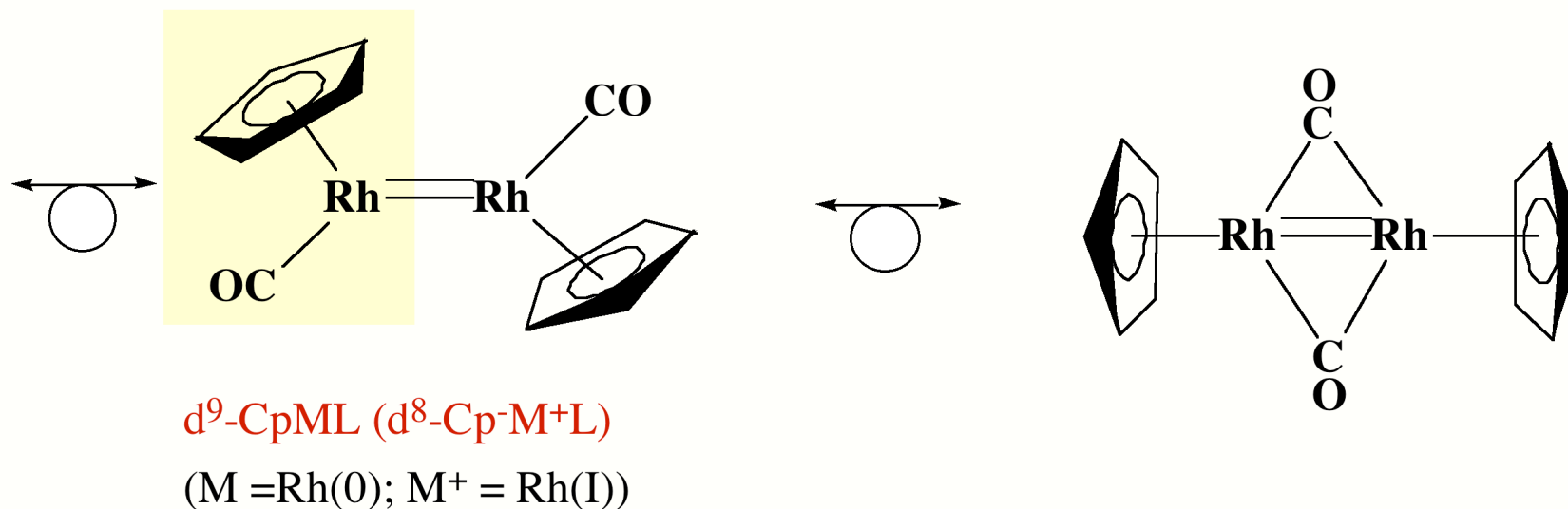
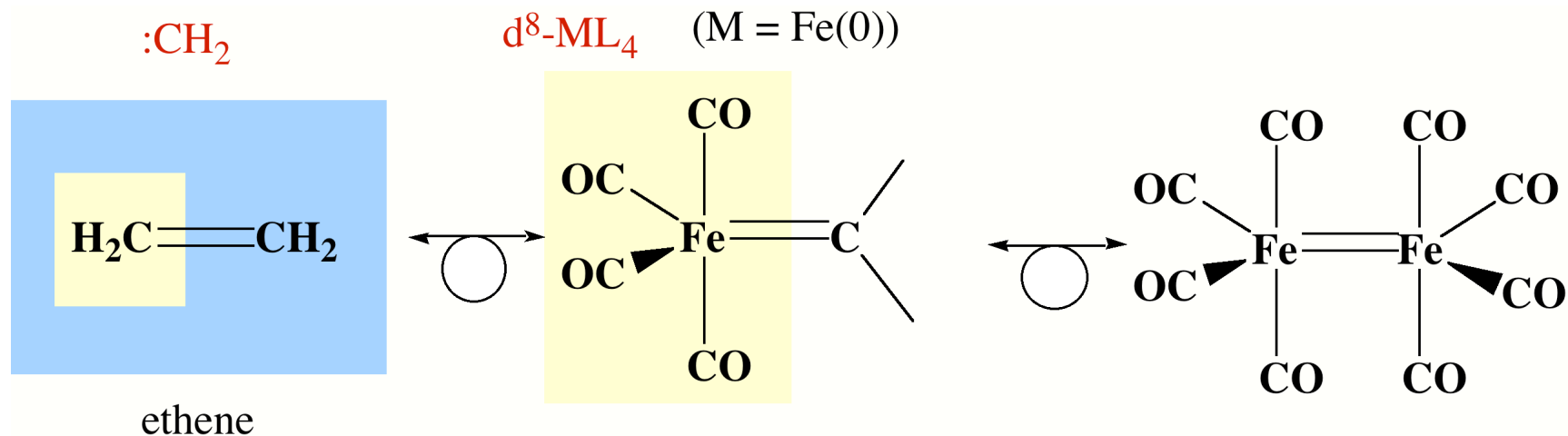
 $d^9\text{-ML}_3$ (M = Pt(I))

L = CNR

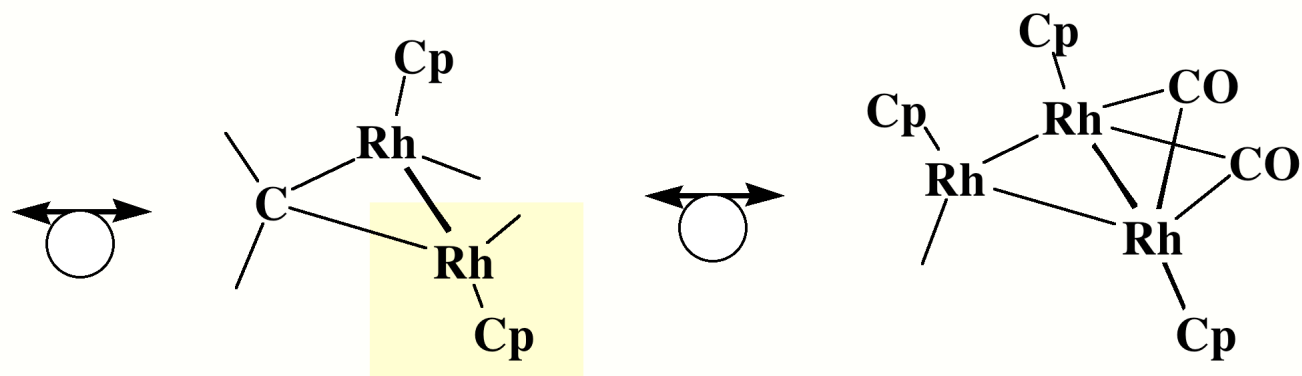
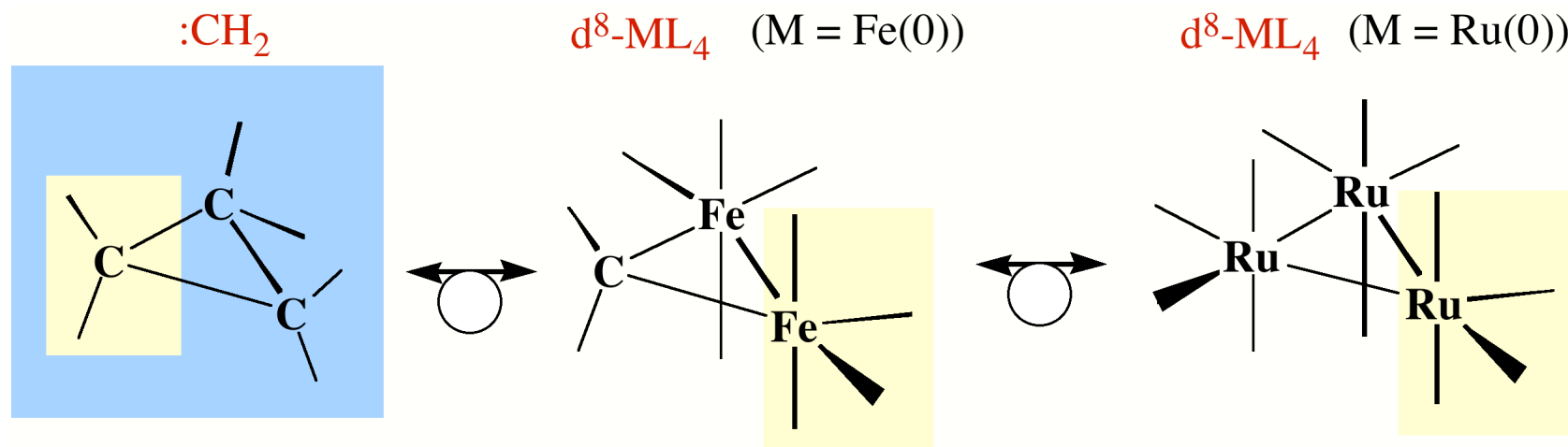
 $d^7\text{-ML}_5$ (M = Mn(0)) $d^8\text{-CpML}_2$ ($d^7\text{-Cp-M}^+\text{L}$)
(M = Fe(0); M^+ = Fe(I))

isolated complex

Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



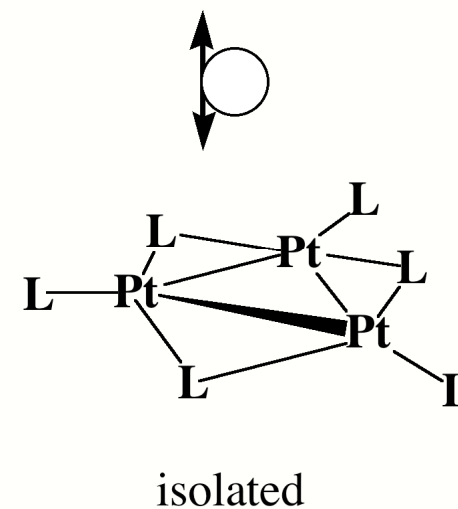
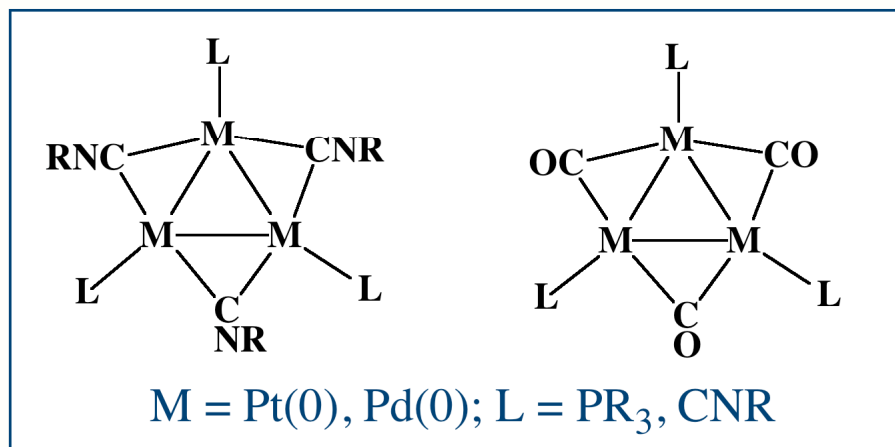
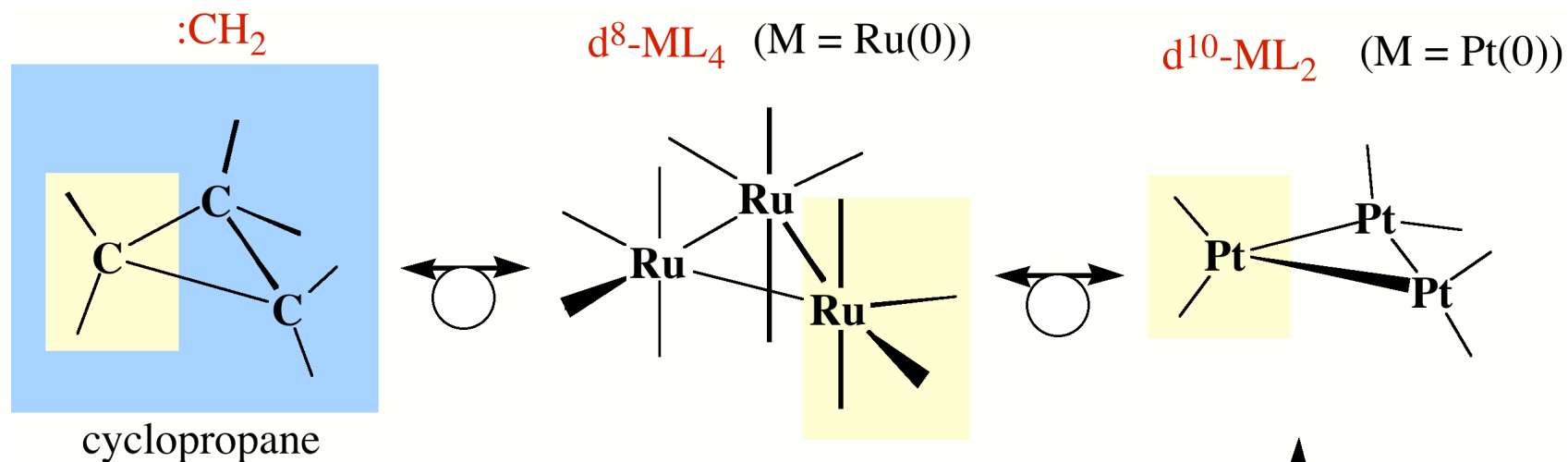
Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



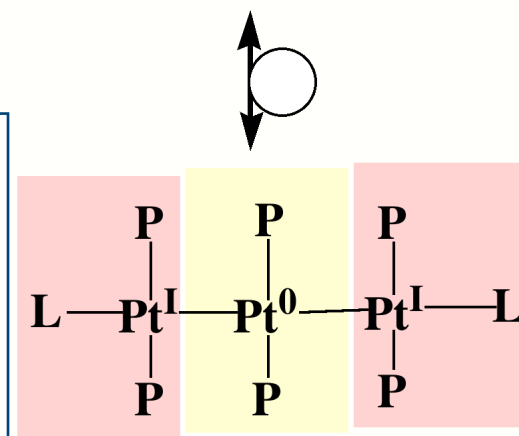
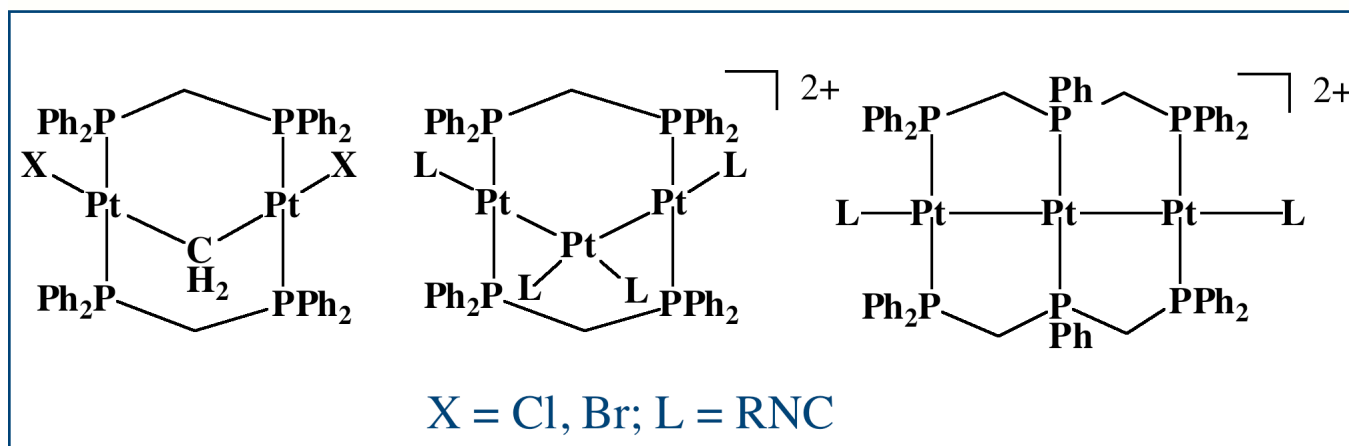
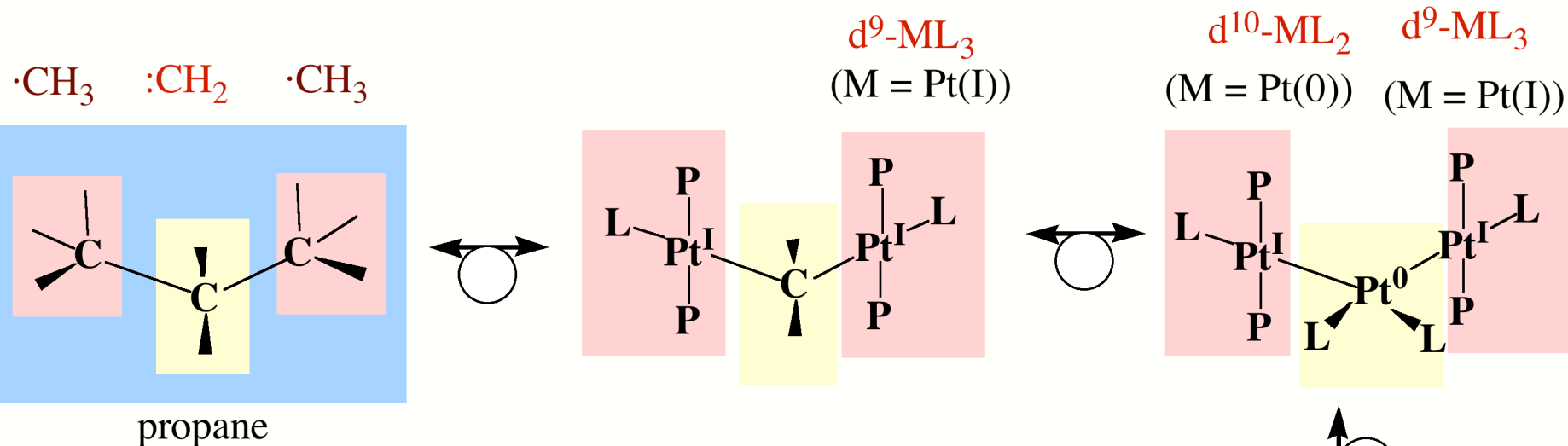
$d^9\text{-CpML}$ ($d^8\text{-Cp-M}^+\text{L}$)
(M = Rh(0); M^+ = Rh(I))

$d^9\text{-CpML}$ ($d^8\text{-Cp-M}^+\text{L}$)
(M = Rh(0); M^+ = Rh(I))

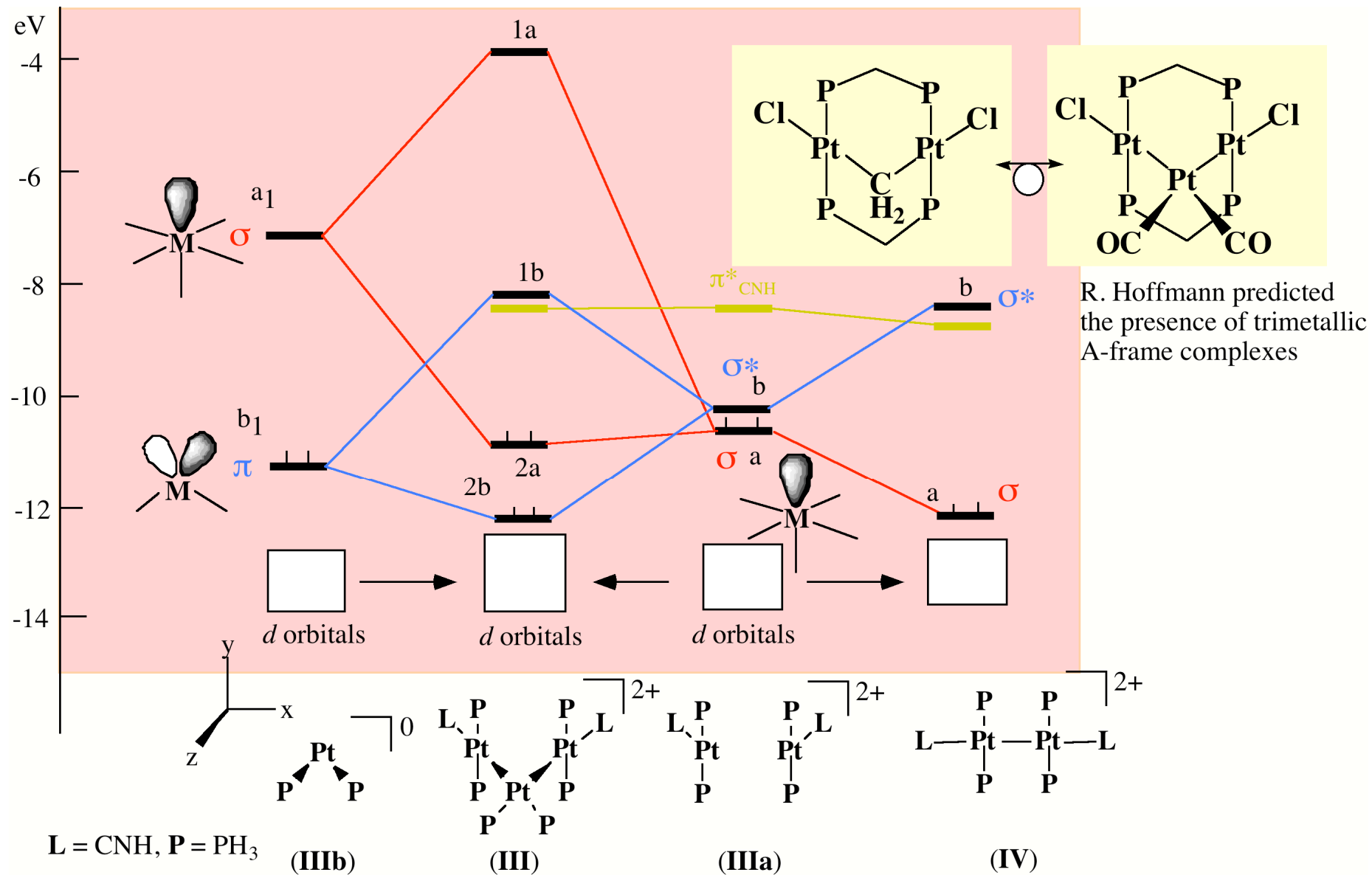
Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



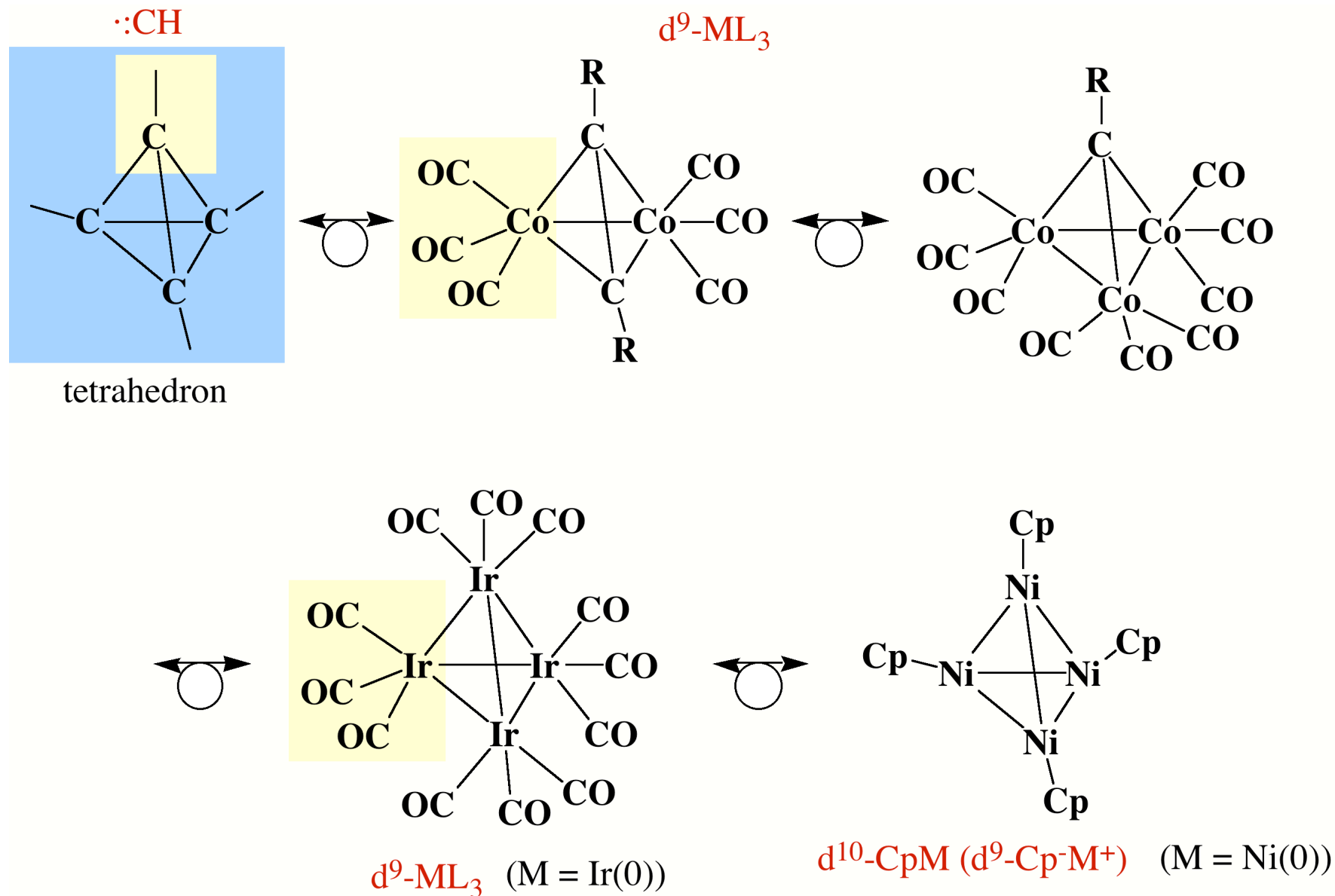
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{CH}_3$ and $:\text{CH}_2$ Fragments



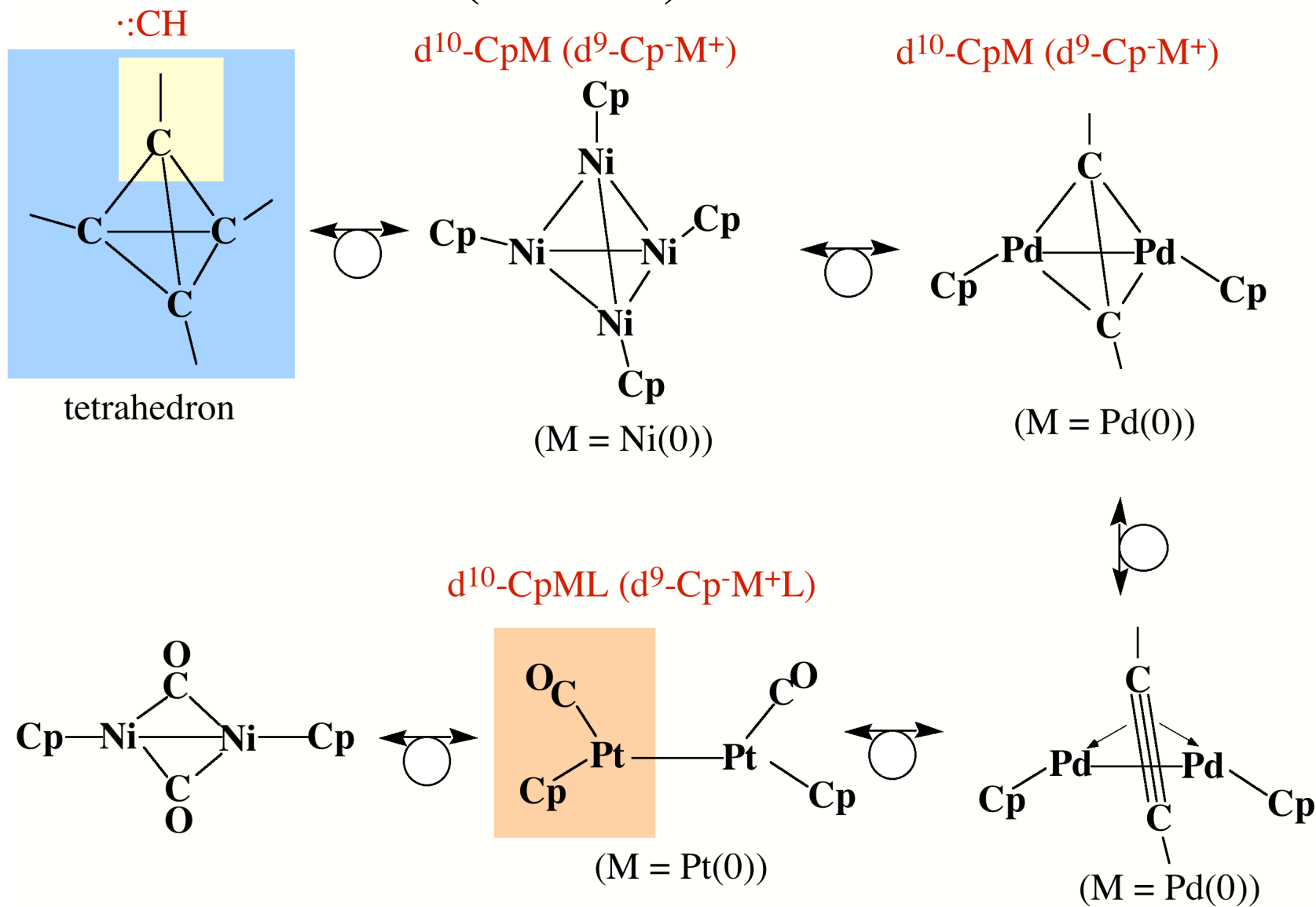
Trimetallic A-frame Complex Predicted by Hoffmann



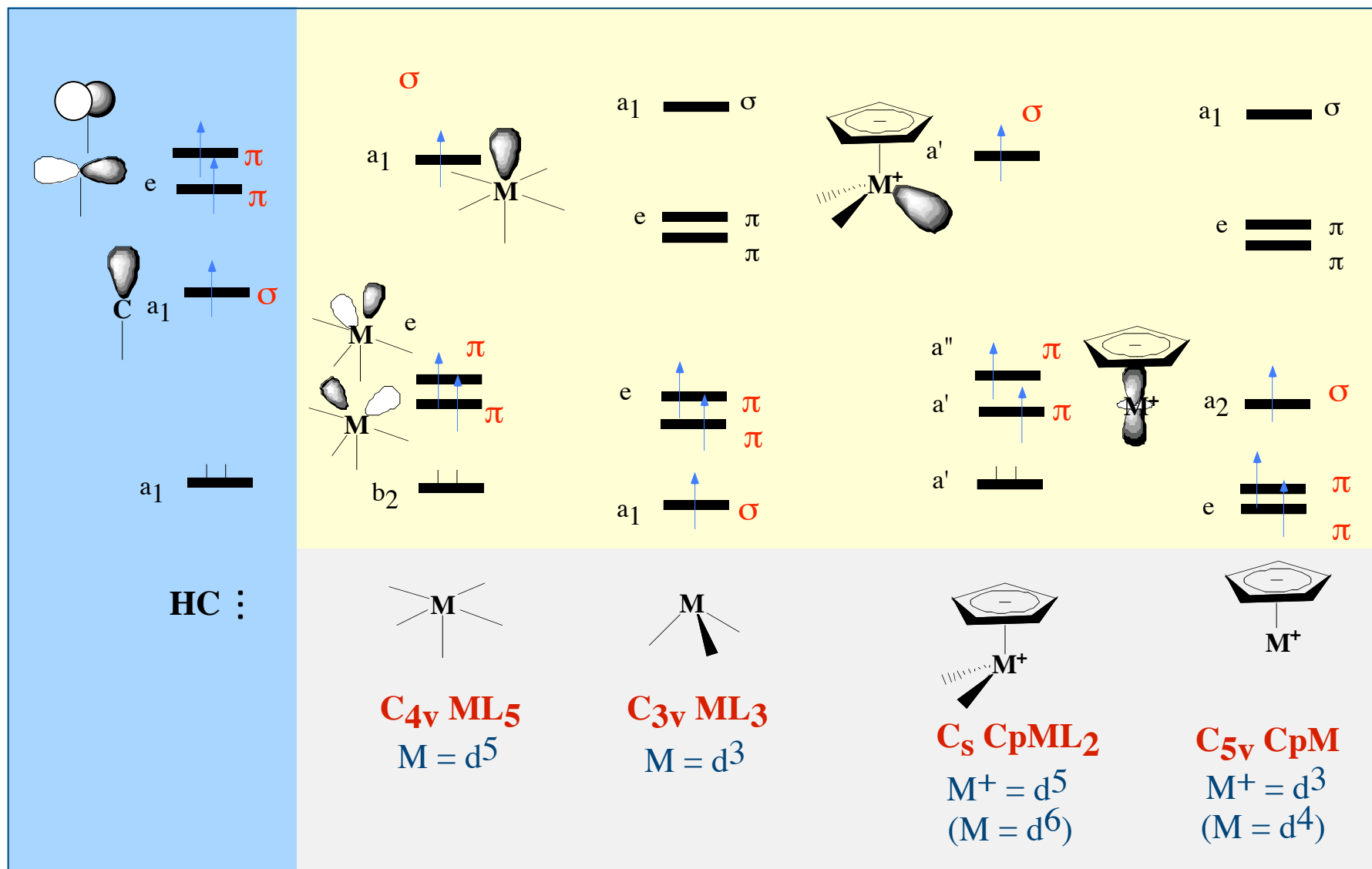
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{:CH}$ Fragment



Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{:CH}$ Fragment (continue)



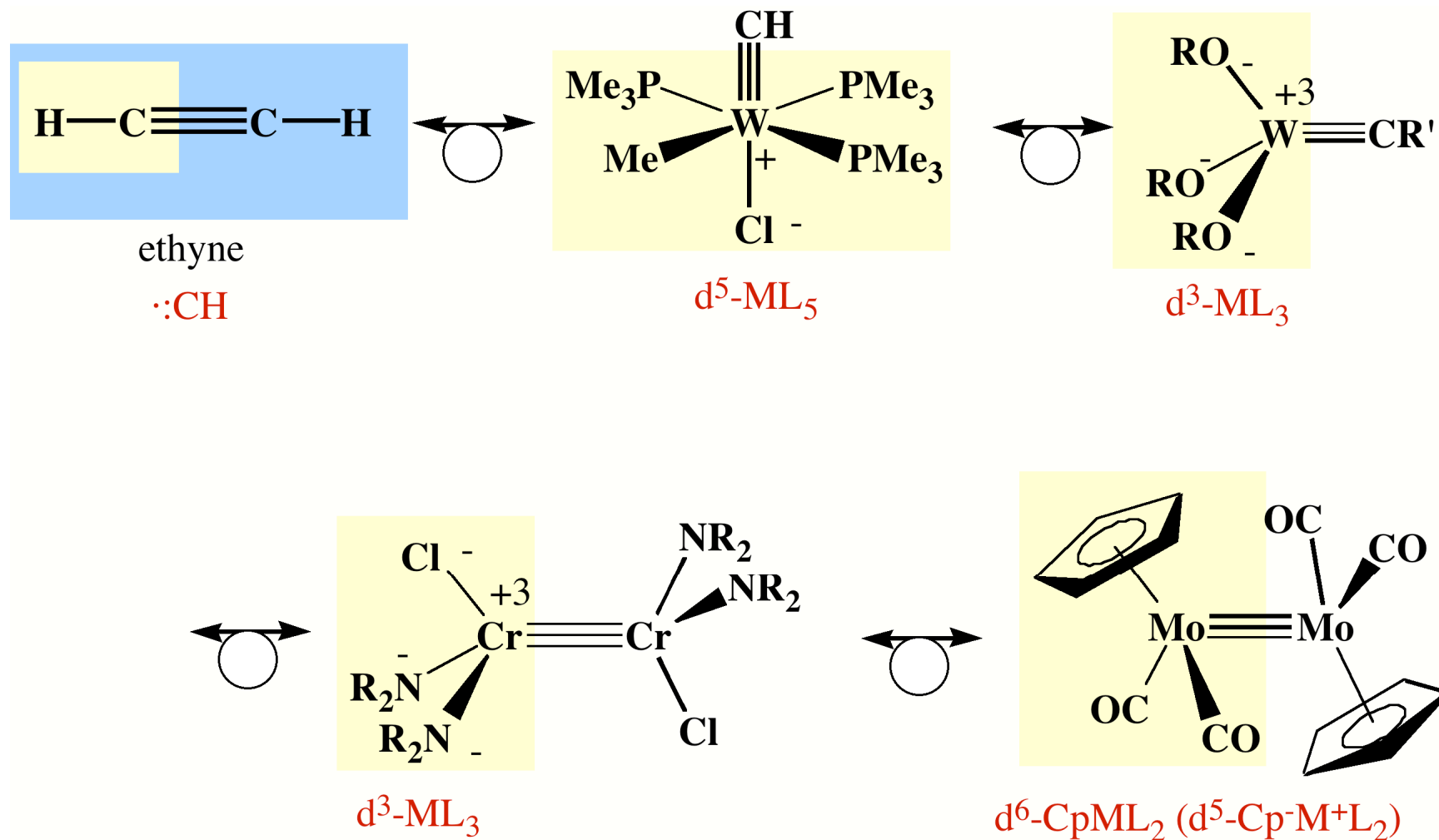
Isolobal Metal Fragments with CH Unit (high spin configuration)



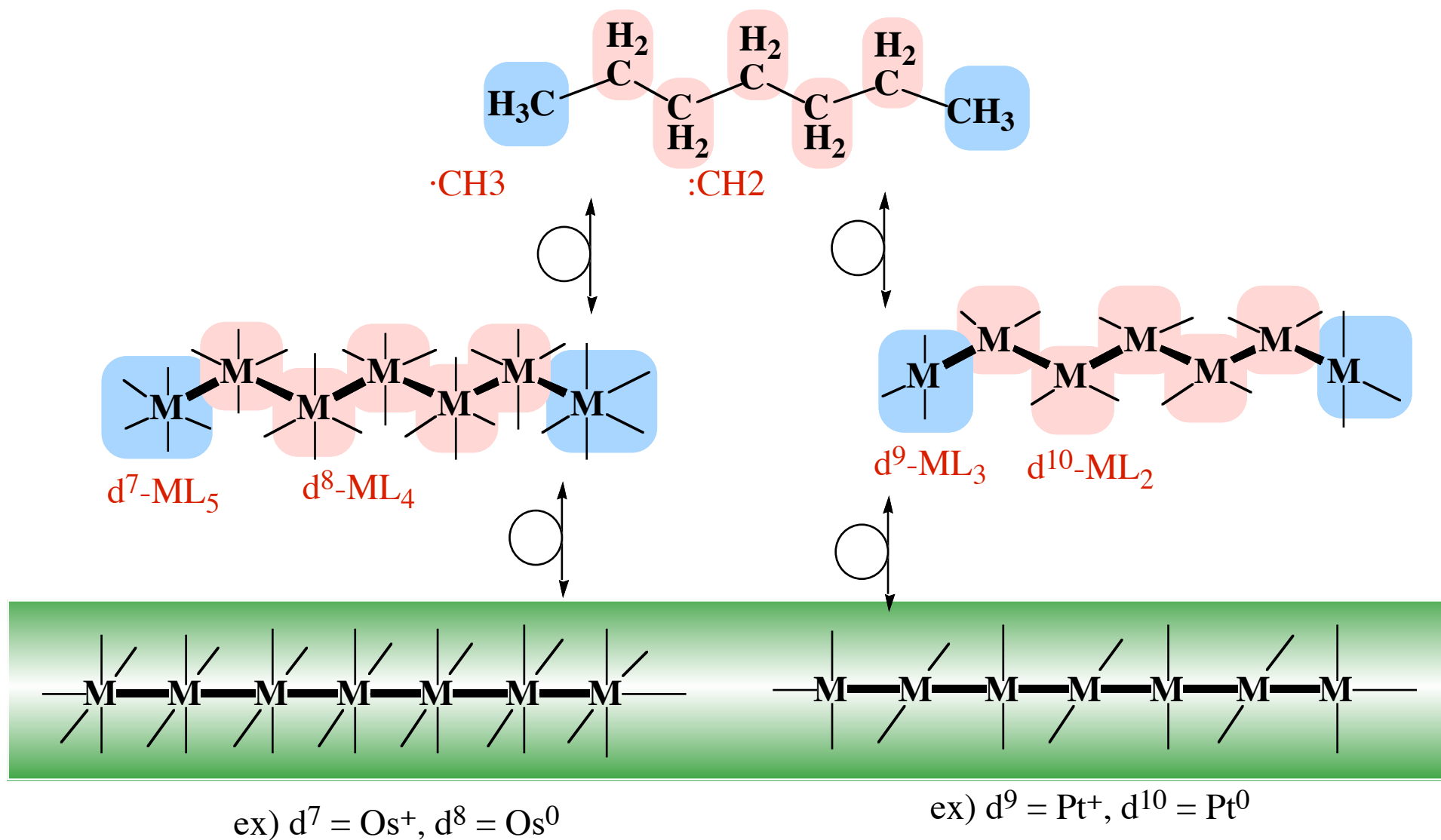
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{:CH}$ Fragment

High Spin Configuration

Could be applied to Early Transition Metal Complexes



Try to Predict!!



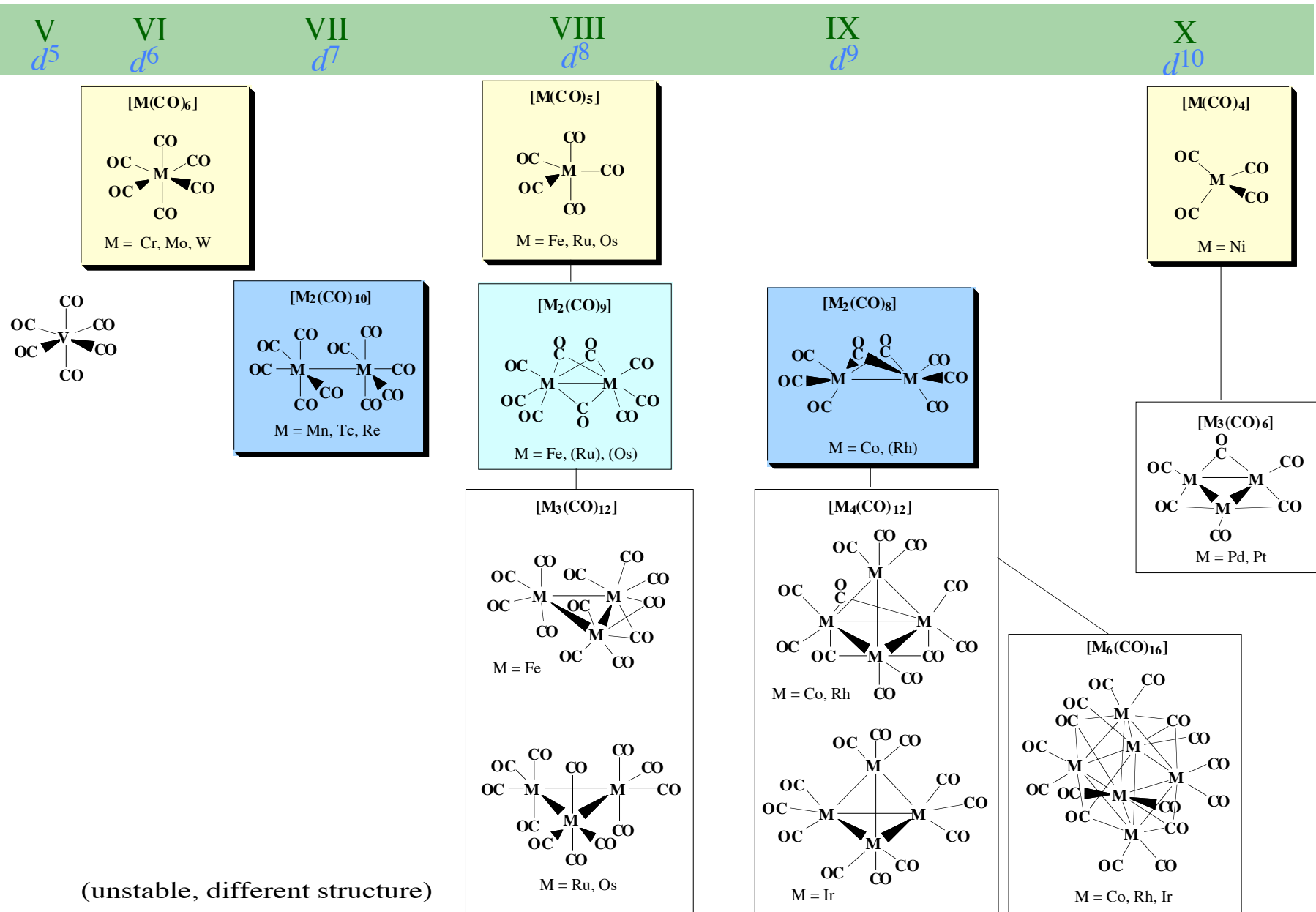
多核有機金属錯体の化学

クラスター骨格電子

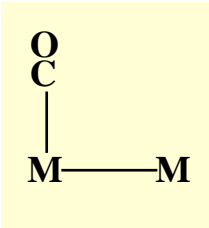
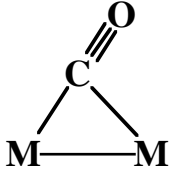
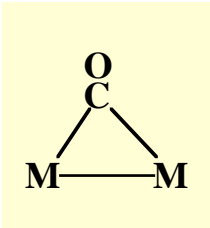
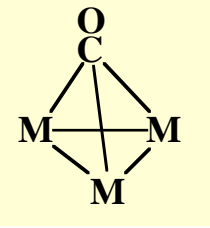
Cluster Valence Electrons

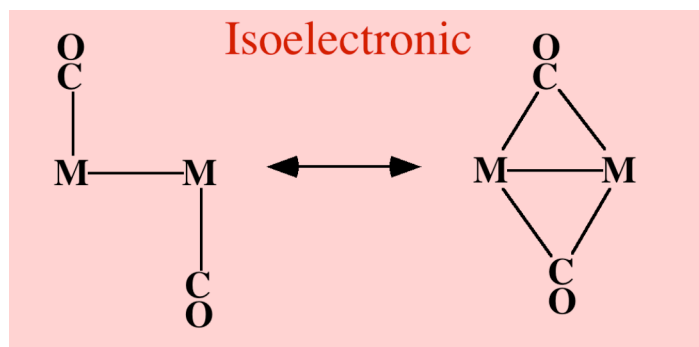
**For Basic and Systematic Understanding of
Transition Metal Carbonyl Clusters**

Homoleptic Zero-Valent Transition Metal Carbonyl Complexes

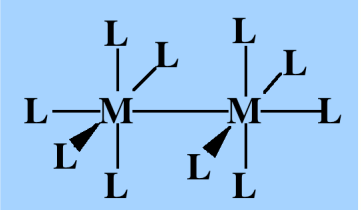
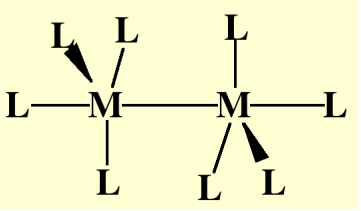
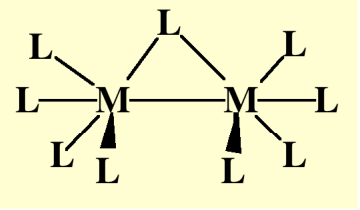
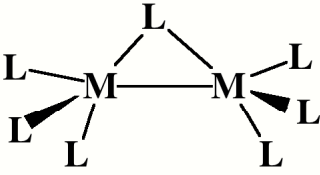
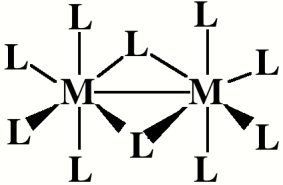
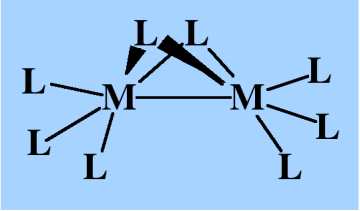
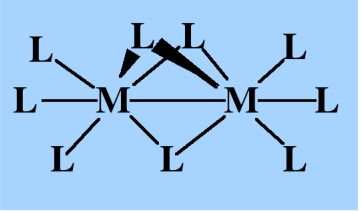
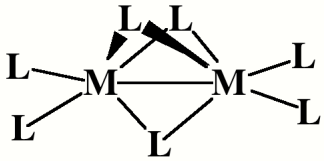


Coordination Modes of Carbonyl Ligand in Metal Clusters

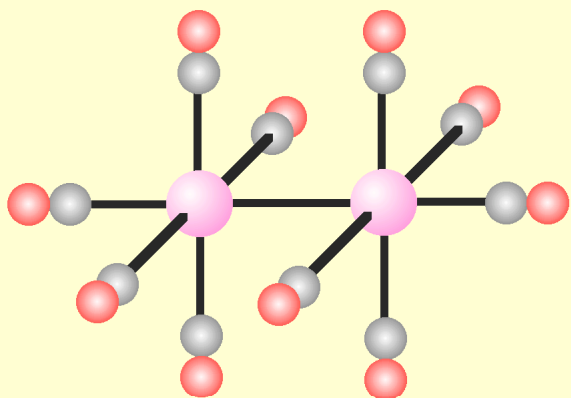
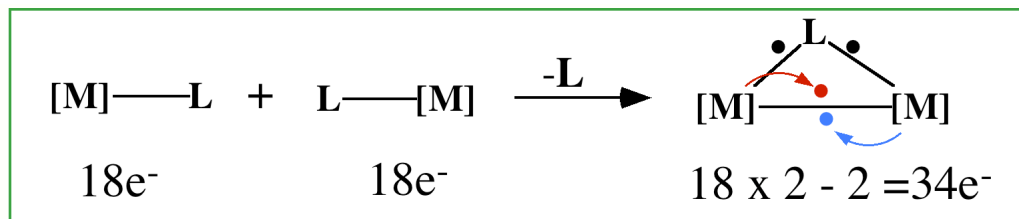
	terminal carbonyl	semi-bridging carbonyl	bridging carbonyl	triple-bridging carbonyl
				
ν_{CO} in cm^{-1}	2125 ~1850		1850 ~1750	1790 ~1620



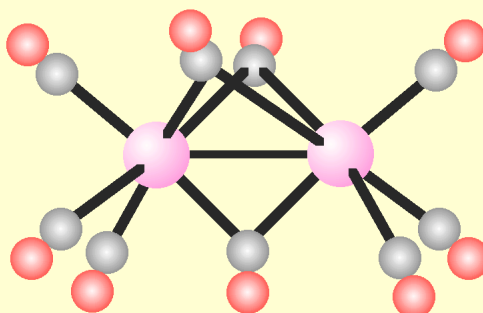
Metal-Metal Bonded Dinuclear Carbonyl Complexes with 34 Cluster Valence Electrons CVE = 34

	d^7 [M ₂ L ₁₀]	d^8 [M ₂ L ₉]	d^9 [M ₂ L ₈]	d^{10} [M ₂ L ₇]
0(μ-CO)				
1(μ-CO)				
2(μ-CO)				
3(μ-CO)				

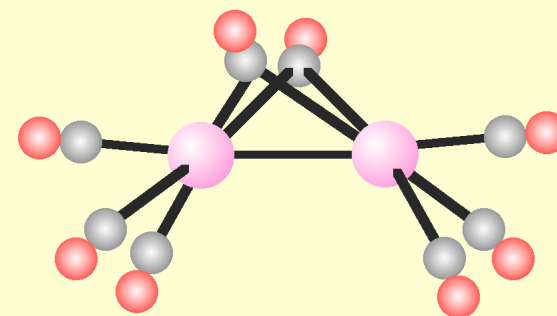
Stable Metal-Metal Bonded Carbonyl Complexes with CVE 34


 $[\text{M}_2\text{L}_{10}] \text{ (M = } d^7\text{)}$

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] \text{ (Mn(0))}$
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] \text{ (Re(0))}$
 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}]^{2+} \text{ (Ru(I))}$
 $[\text{Os}_2(\text{CO})_{10}]^{2+} \text{ (Os(I))}$


 $[\text{M}_2\text{L}_9] \text{ (M = } d^8\text{)}$

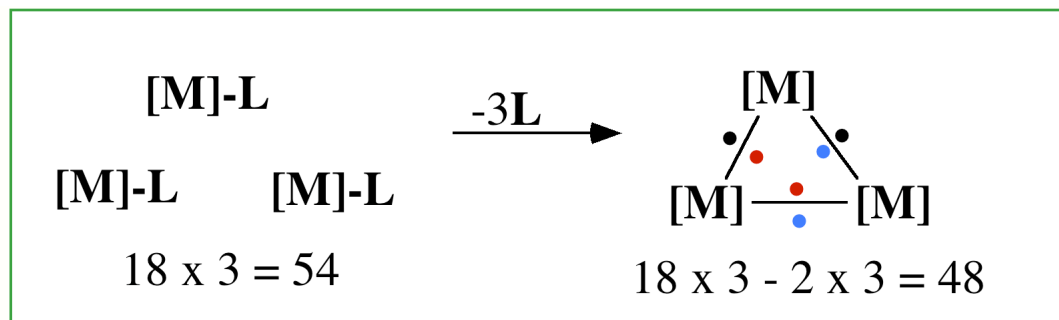
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9] \text{ (Fe(0))}$


 $[\text{M}_2\text{L}_8] \text{ (M = } d^9\text{)}$

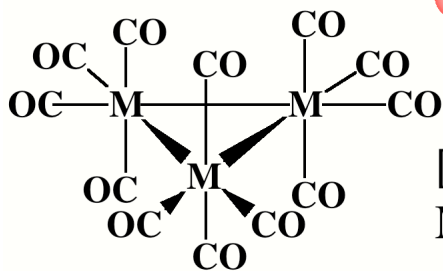
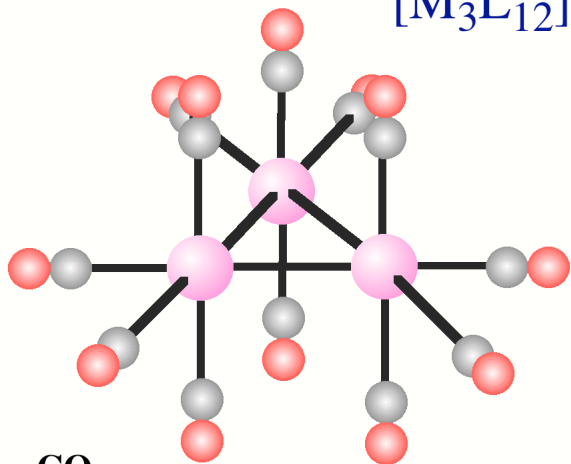
$[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \text{ (Co(0))}$
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-} \text{ (Fe(-I))}$
 $([\text{Rh}_2(\text{CO})_8] \text{ (Rh(0))})$

Metal-Metal Bonded Trinuclear Carbonyl Clusters with CVE 48

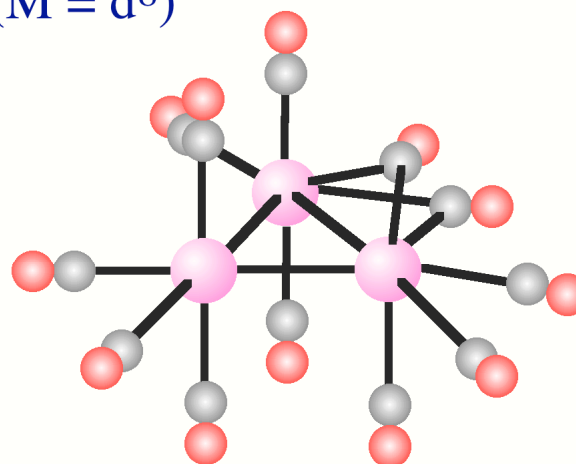
CVE = 48



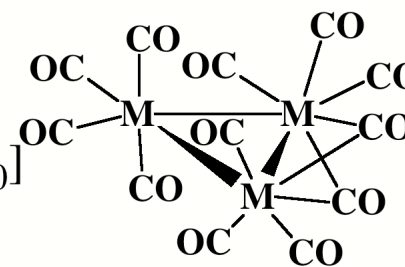
$[M_3L_{12}]$ (M = d^8)



$[M_3(CO)_{12}]$
M = Ru(0), Os(0)



$[M_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$
M = Fe(0)



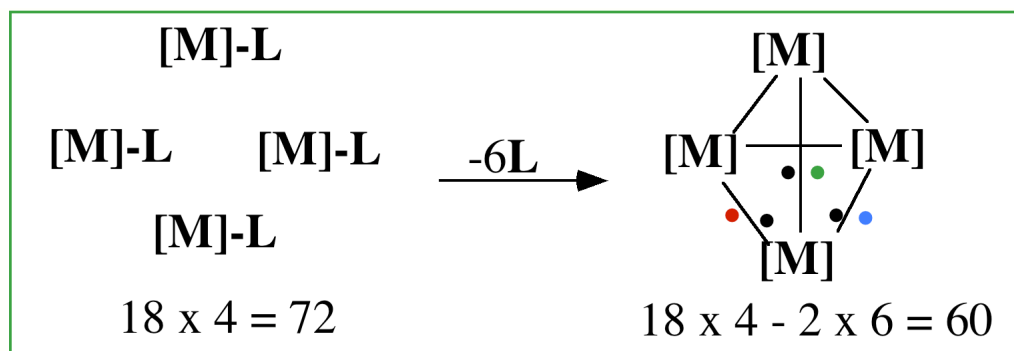
~~$[M_3L_{15}]$ (M = d^6)~~

$[M_3L_{12}]$ (M = d^8)

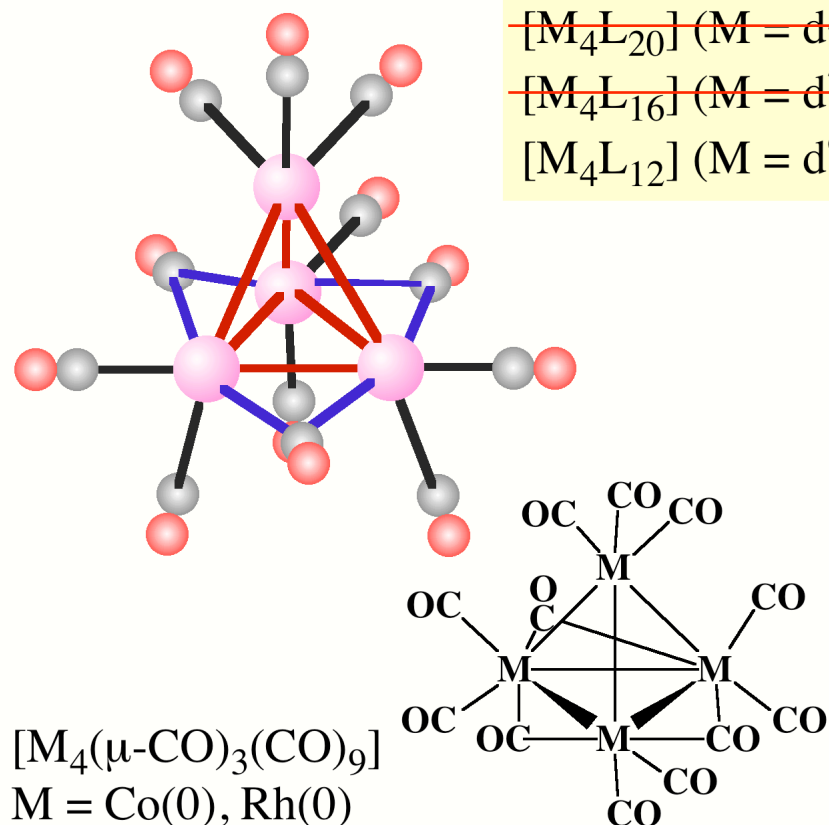
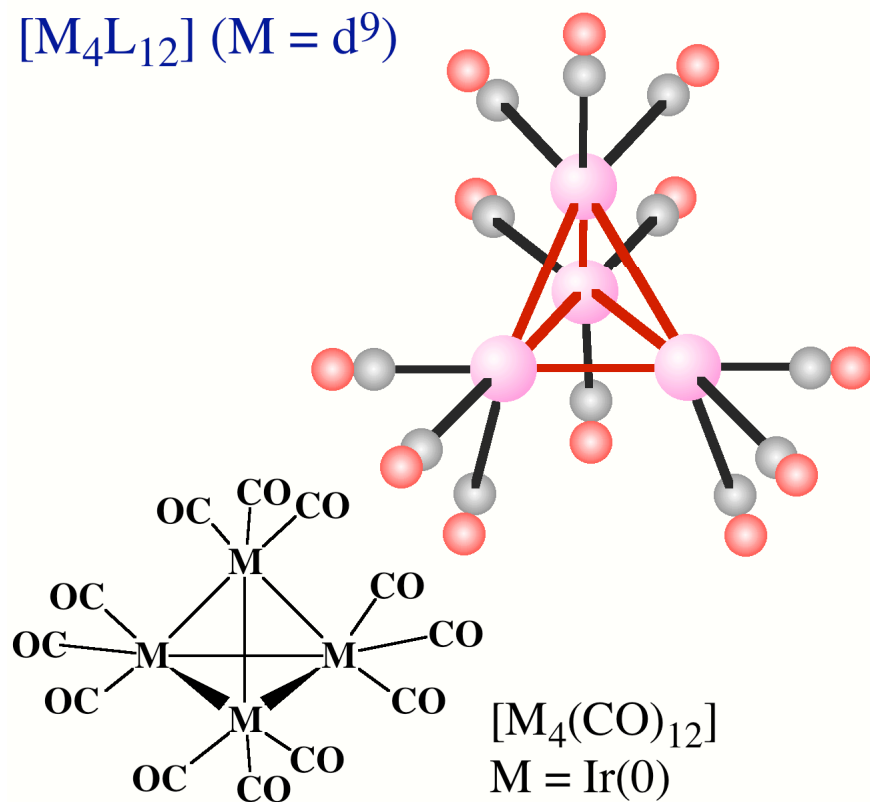
~~$[M_3L_9]$ (M = d^{10})~~

Metal-Metal Bonded Tetranuclear Carbonyl Clusters with CVE 60

CVE = 60



$[M_4L_{12}]$ ($M = d^9$)



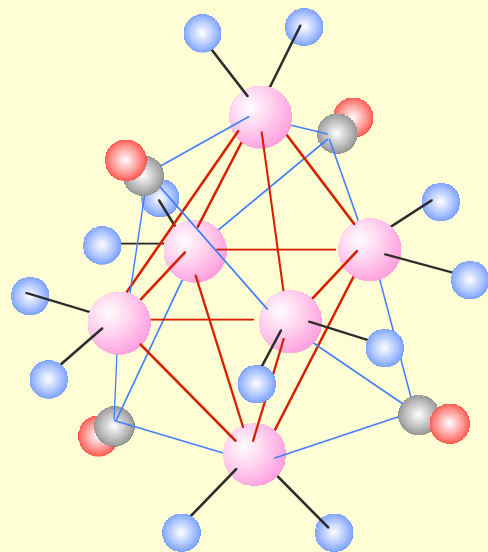
~~$[M_4L_{20}]$ ($M = d^5$)~~

~~$[M_4L_{16}]$ ($M = d^7$)~~

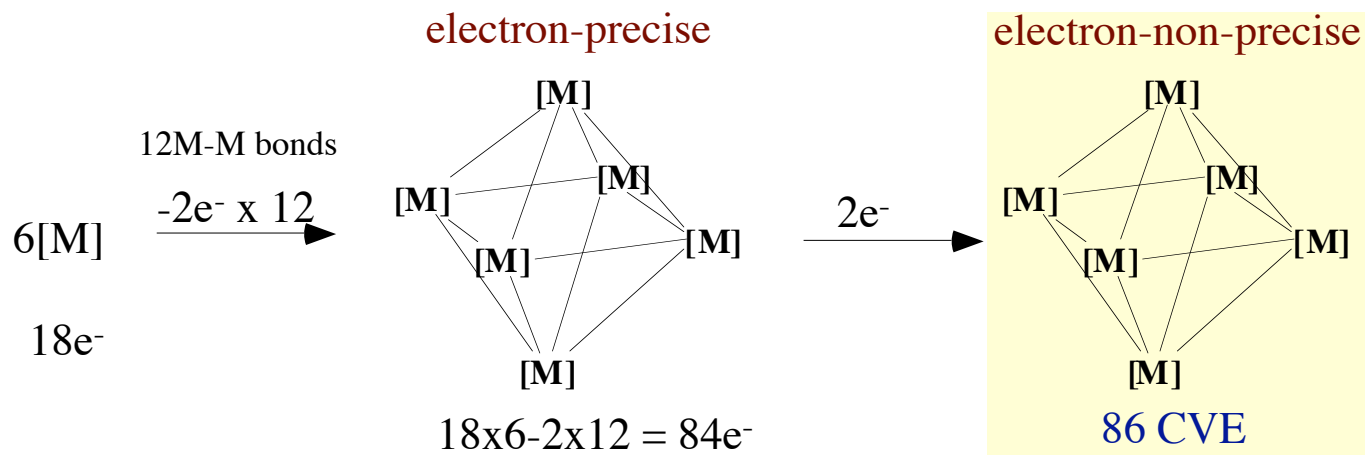
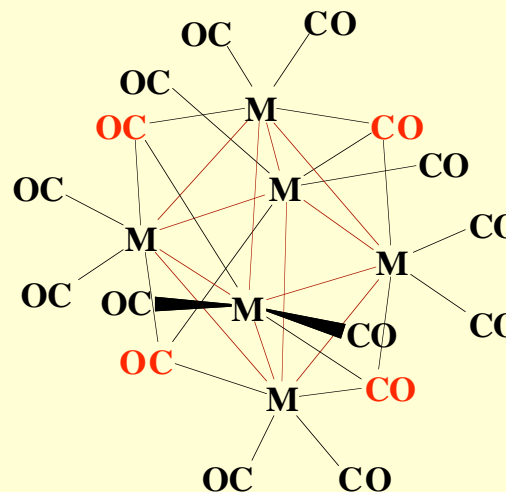
$[M_4L_{12}]$ ($M = d^9$)

Metal-Metal Bonded Hexanuclear Carbonyl Complexes with CVE 86

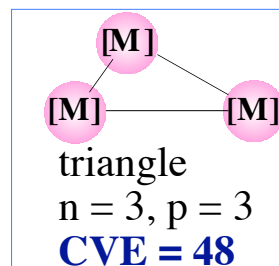
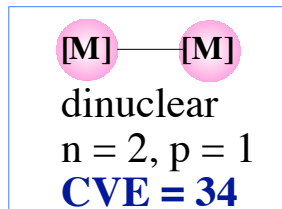
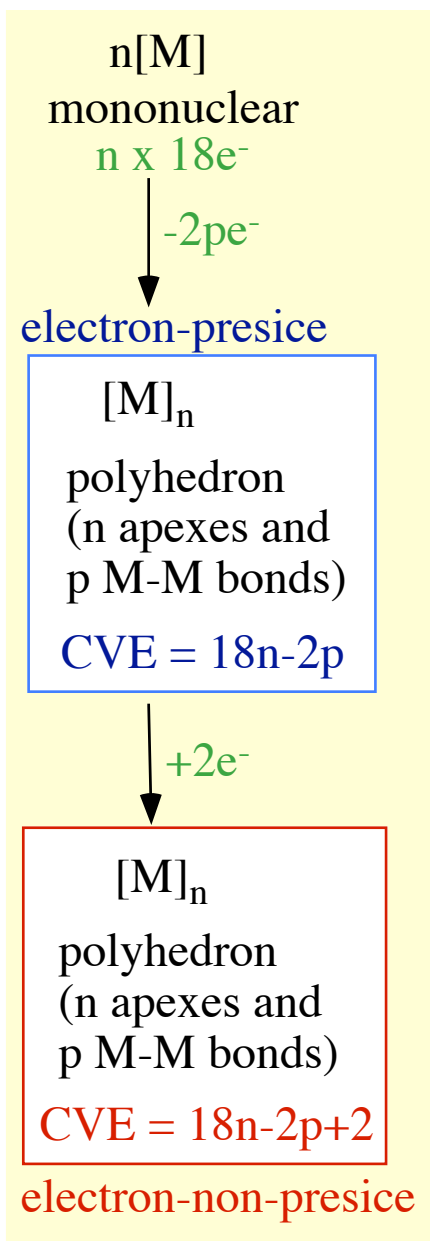
CVE 86 $[\text{M}_6(\text{CO})_{16}]$ (M = Co, Rh, Ir (d^9))



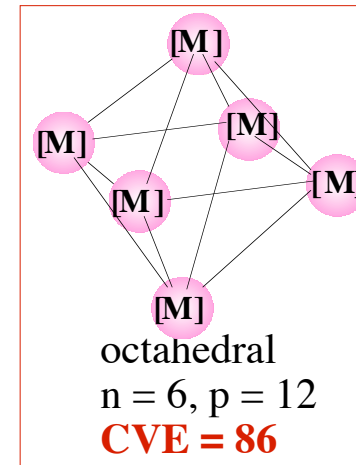
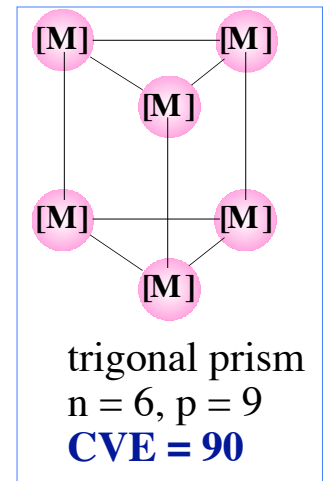
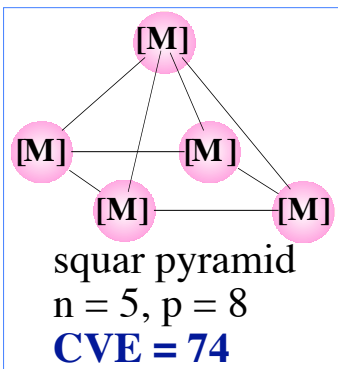
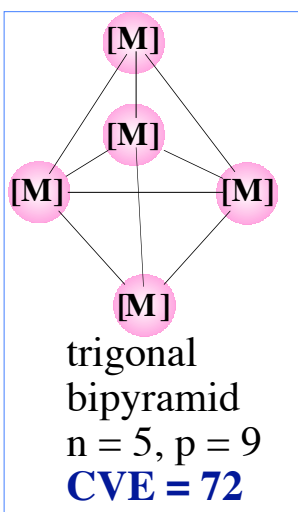
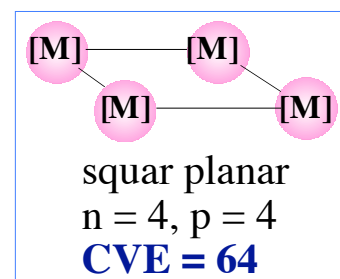
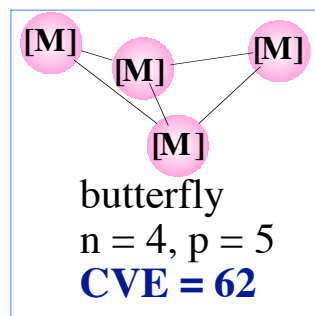
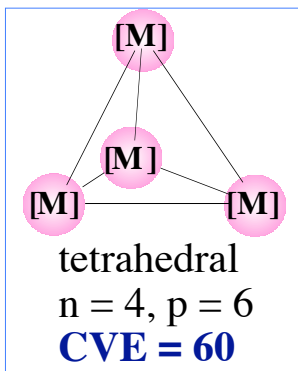
● terminal CO ●● bridging CO



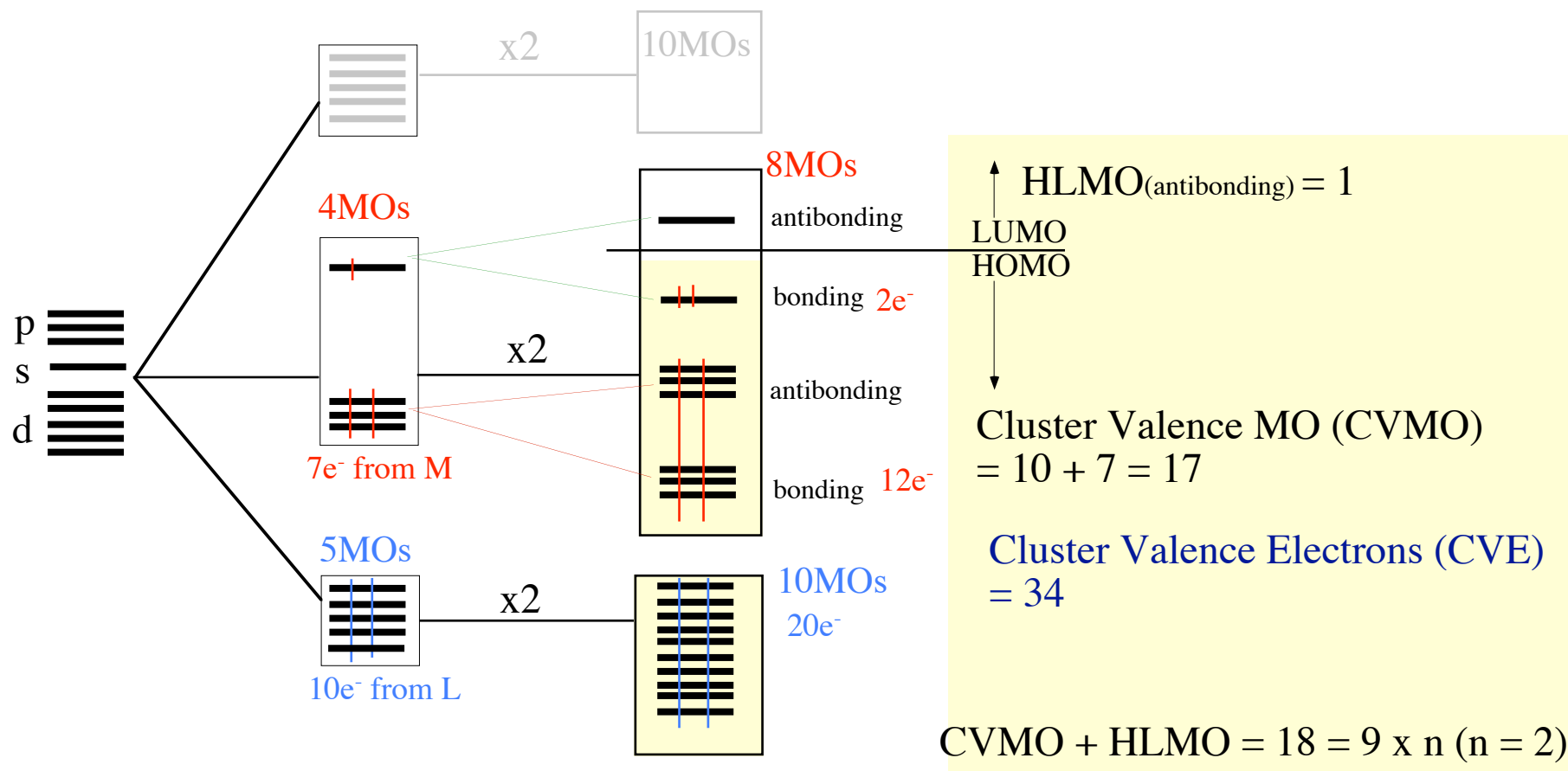
Cluster Valence Electrons (CVE) for Metal-Metal Bonded Multinuclear Complexes



$CVE = 18V - 2E$
 $V = \text{number of apexes}$
 $E = \text{number of edges}$



MO Diagram for Dinuclear $[M_2L_{10}]$ Cluster from Two ML_5 Fragments

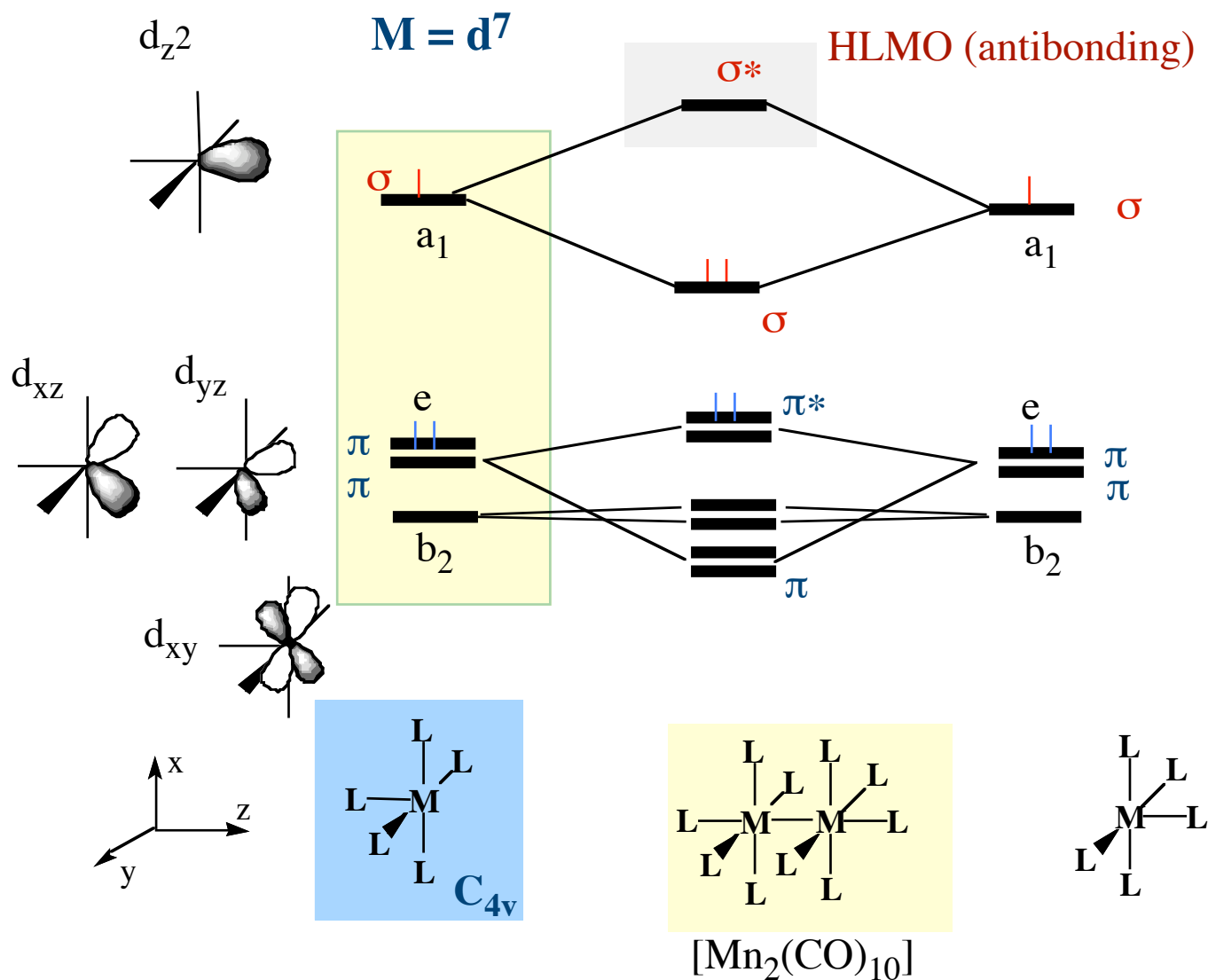


M

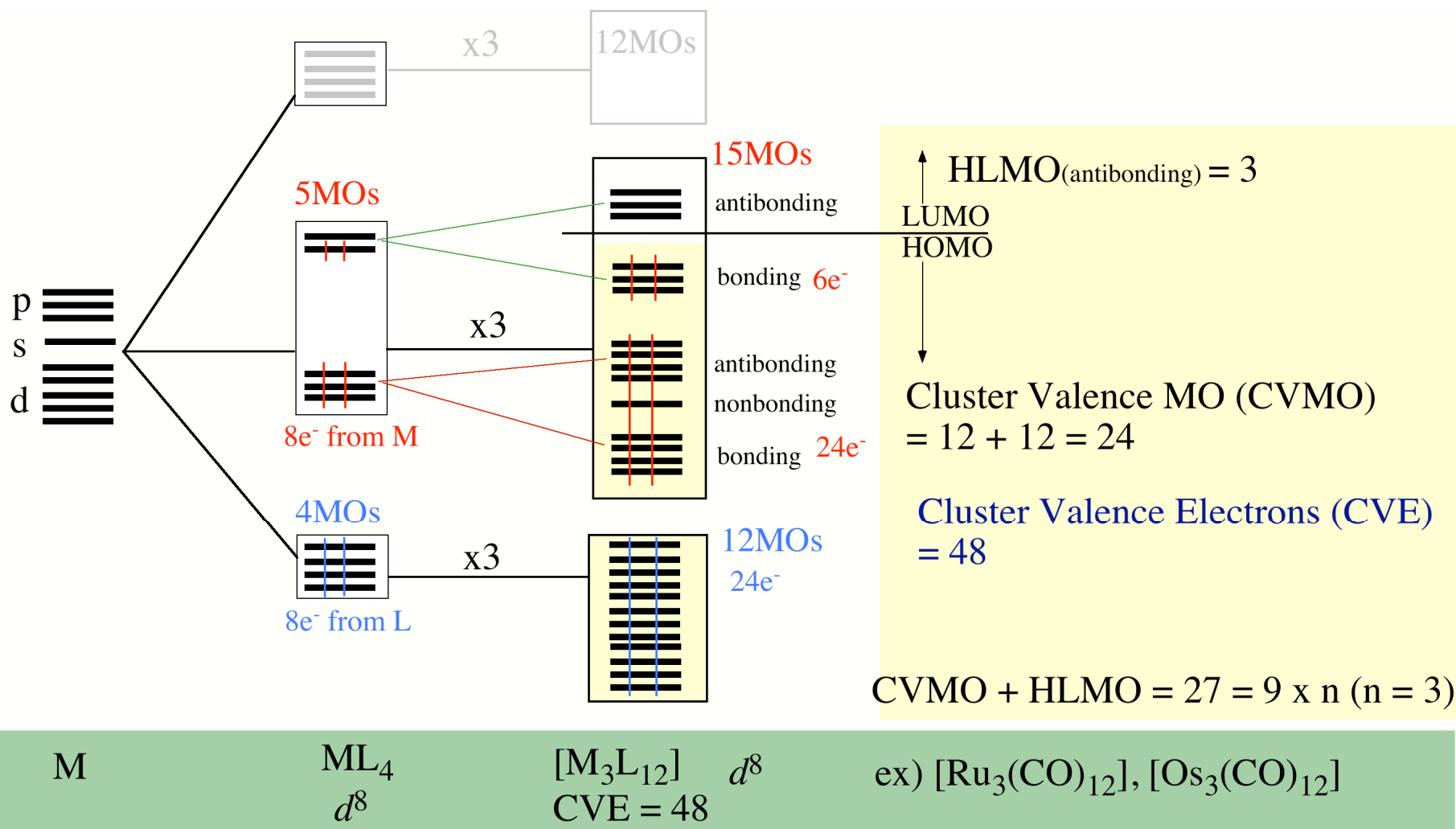
 ML_5
 d^7
 $[M_2L_{10}]$
 d^7
 CVE = 34

 ex) $[Mn_3(CO)_{10}]$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$

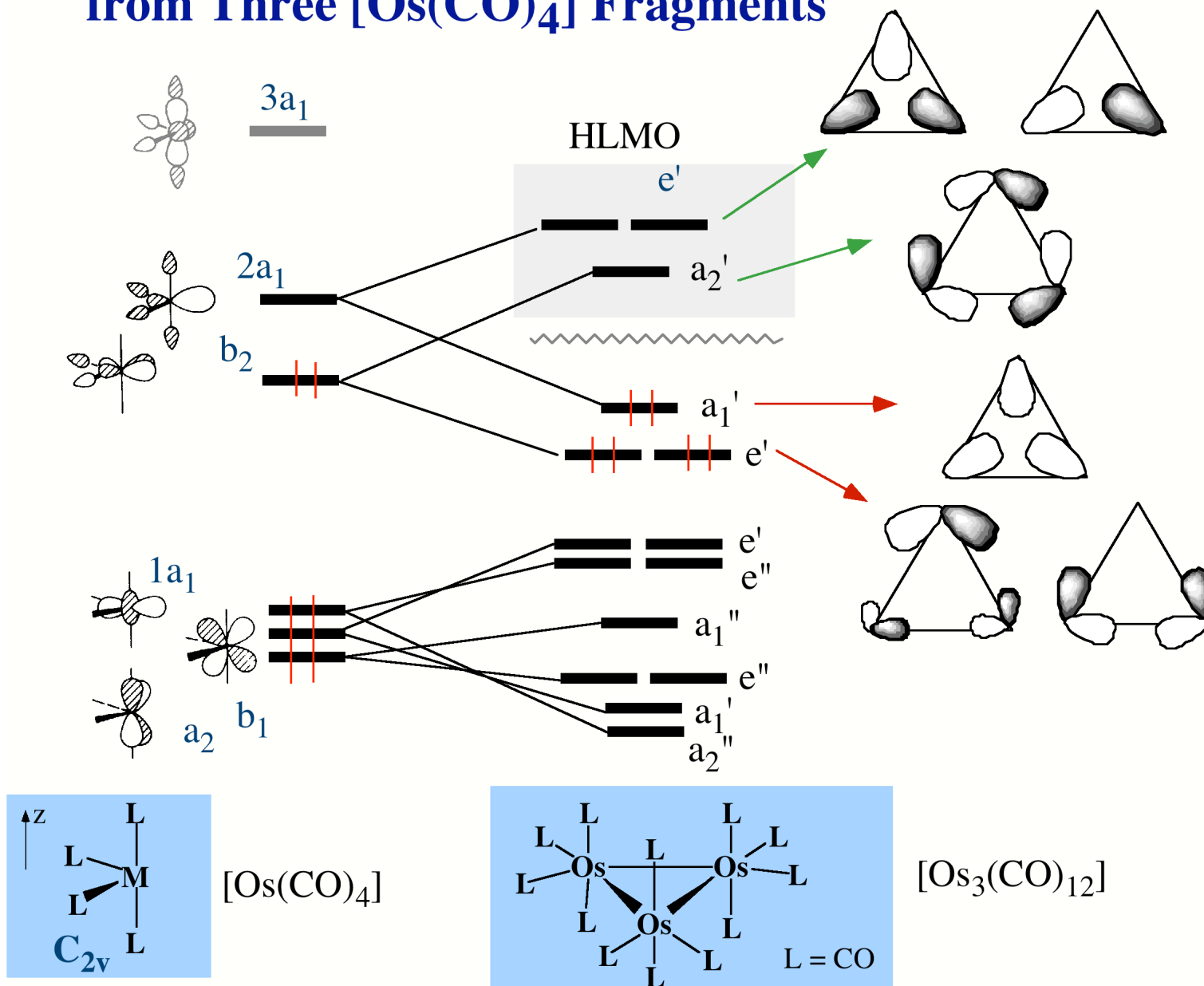
MO Interaction Diagram of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ from Two $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ Fragments



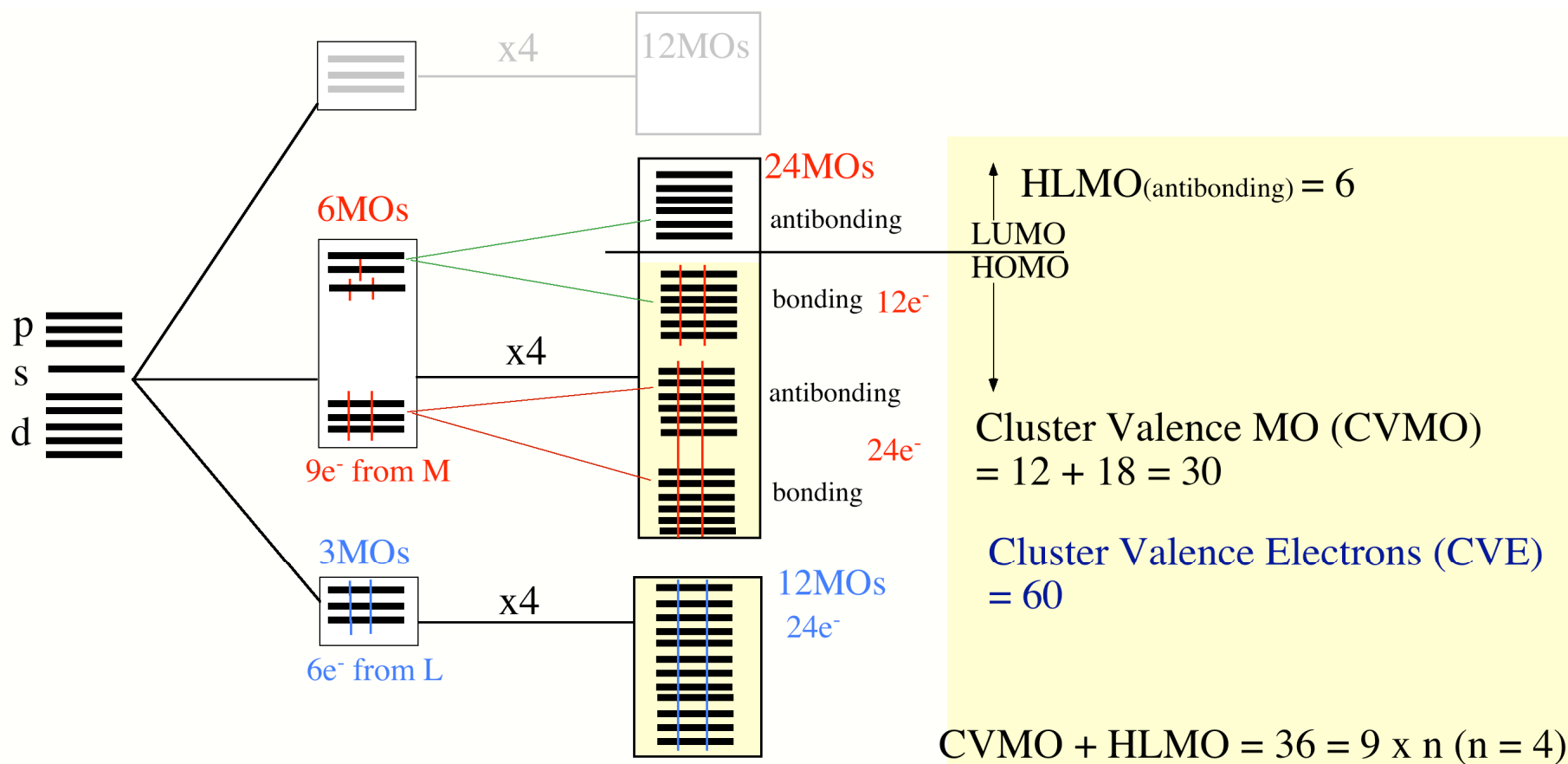
MO Diagram for Triangular $[M_3L_{12}]$ Cluster from Three ML_4 Fragments



MO Interaction Diagram of $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ from Three $[\text{Os}(\text{CO})_4]$ Fragments



MO Diagram for Triangular $[M_4L_{12}]$ Cluster from Four ML_3 Fragments

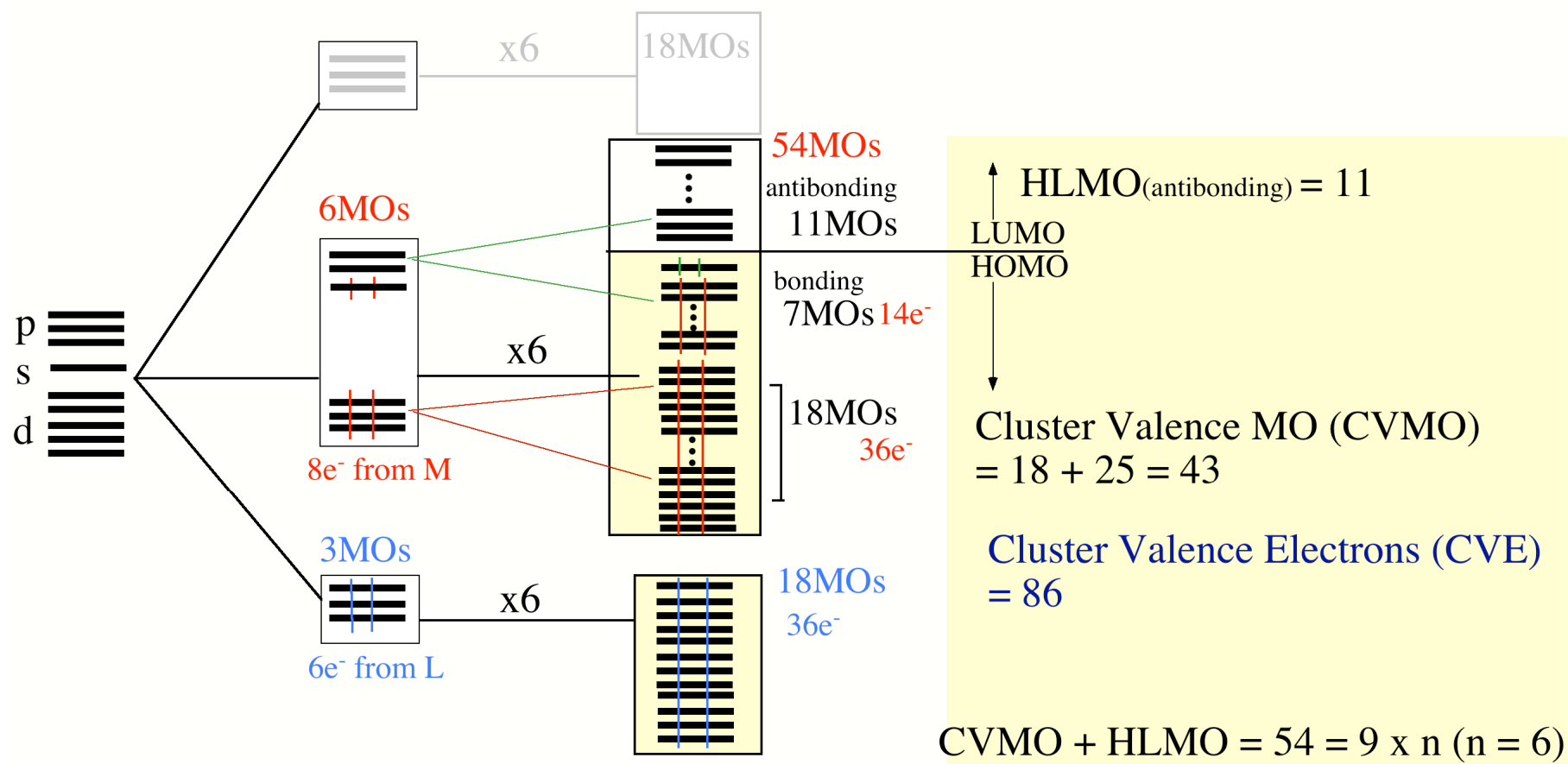


M

 ML_3
 d^9
 $[M_4L_{12}]$
 d^9
 CVE = 60
ex) $[Ir_4(CO)_{12}]$

MO Diagram for Triangular $[M_6L_{18}]$ Cluster from Four ML_3 Fragments

CVE = 86 NOT Electron-Precise



M

 ML_3
 d^8
 $[M_6L_{18}]$
 d^9
 CVE = 86
ex) $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach (PEC)

Wade-Mingos Rule

structure	CVE	CVMO's	examples	BH clusters
<i>closo</i> deltahedra	$14n + 2$	$7n + 1$	$[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$, $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$4n + 2$ ($n \geq 5$) $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$
<i>nido</i> deltahedra	$14n + 4$	$7n + 2$	$[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{16}]$, $[\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$	$4n + 4$ ($n \geq 4$) B_nH_{n+4}
<i>arachno</i> deltahedra	$14n + 6$	$7n + 3$	$[\text{Fe}_4\text{H}(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{Ni}_8\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$	$4n + 6$ ($n \geq 4$) B_nH_{n+6}
electron-precise polyhedra	$15n$ ($n \geq 4$)		$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$5n$ (n even 4) C_nH_n , P_4
cyclic cluster	$16n$	$8n$	$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$	$6n$ ($n \geq 3$) C_nH_{2n} , S_n
linear	$16n + 2$	$8n + 1$	$[\text{Os}_3(\text{CO})_{14}]^{2+}$	


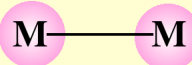
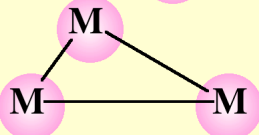

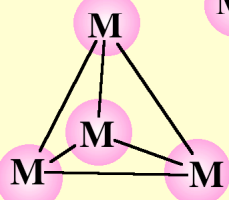
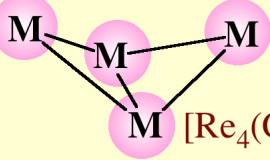
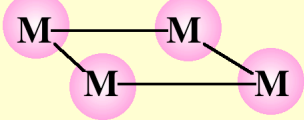
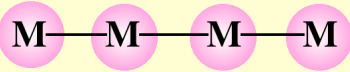
CVE = cluster valence electrons (PEC number), CVMO's = number of cluster valence MO's, n = number of vertices

including many exceptions, in particular, when n is small.

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach Organometallic Chemistry

Wade-Mingos-Lauher Rule

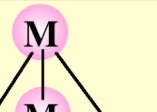
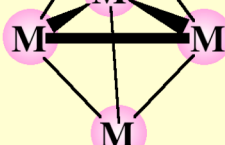
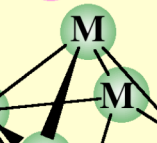
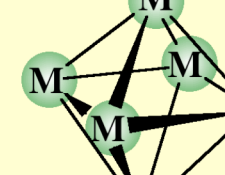
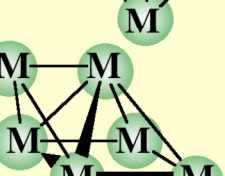
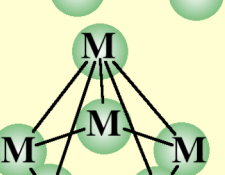
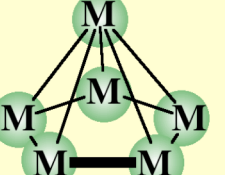
based on MO calculations by J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5305

geometry	n	9n	HLMO	CVMO	CVE	examples
monomer	1	9	0	9	18	 18 electron rule
dimer	2	18	1	17	34	 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$
triangle	3	27	3	24	48	 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$
linear trimer	3	27	2	25	50	 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{14}]^{2+}$
tetrahedron	4	36	6	30	60	 $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{4-}$
butterfly	4	36	5	31	62	 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$, $[\text{HReOs}_3(\text{CO})_{15}]$
square plane	4	36	4	32	64	 $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$, $[\text{ReOs}_3(\text{CO})_{16}]^-$
linear tetramer	4	36	3	33	66	

n = number of vertices (metals), 9n = number of atomic orbitals, HLMO = number of high lying antibonding MO's, CVE = cluster valence electrons (PEC number), CVMO's = number of cluster valence MO's,
 The blue colored CVE indicate electron-precise.

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach (PEC)

Wade-Mingos-Lauher Rule (continue)

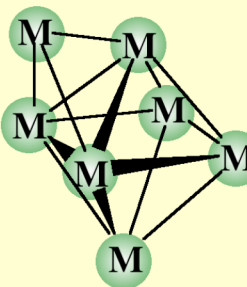
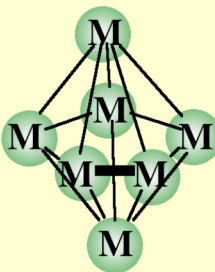
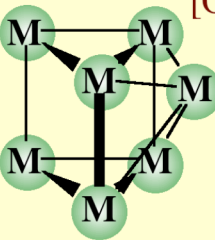
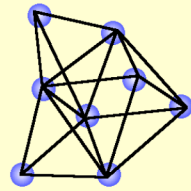
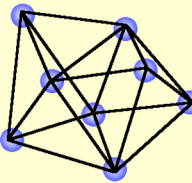
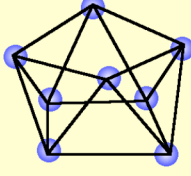
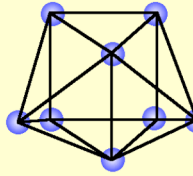
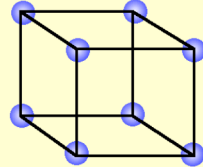
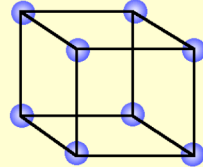
geometry	n	9n	HLMO	CVMO	CVE	examples
trigonal bipyramid <i>closo</i>	5	45	9	36	72	 [Os ₅ (CO) ₁₆]
square pyramid	5	45	8	37	74	 [Fe ₅ C(CO) ₁₅]
octahedron <i>closo</i>	6	54	11	43	86	 [Ru ₆ C(CO) ₁₇], [Os ₆ (CO) ₁₈] ²⁻
bicapped tetrahedra	6	54	12	42	84	 [Os ₆ (CO) ₁₈]
capped square pyramid	6	54	11	43	86	 [Os ₆ (CO) ₁₈ H ₂]
edge shared bitetrahedron	6	54	11	43	86	 [Os ₄ (CO) ₁₂ H ₂ (AuPPh ₃) ₂]
pentagonal pyramid	6	54	10	44	88	
trigonal prism	6	54	9	45	90	 [Ru ₆ C(CO) ₁₅] ²⁻ , [Co ₆ N(CO) ₁₅] ⁻

n = number of vertices (metals), 9n = number of atomic orbitals, HLMO = number of high lying antibonding MO's, CVE = cluster valence electrons (PEC number), CVMO's = number of cluster valence MO's,

The blue colored CVE indicate electron-precise. The red colored CVE indicate electron-non-precise.

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach (PEC)

Wade-Mingos-Lauher Rule (continue)

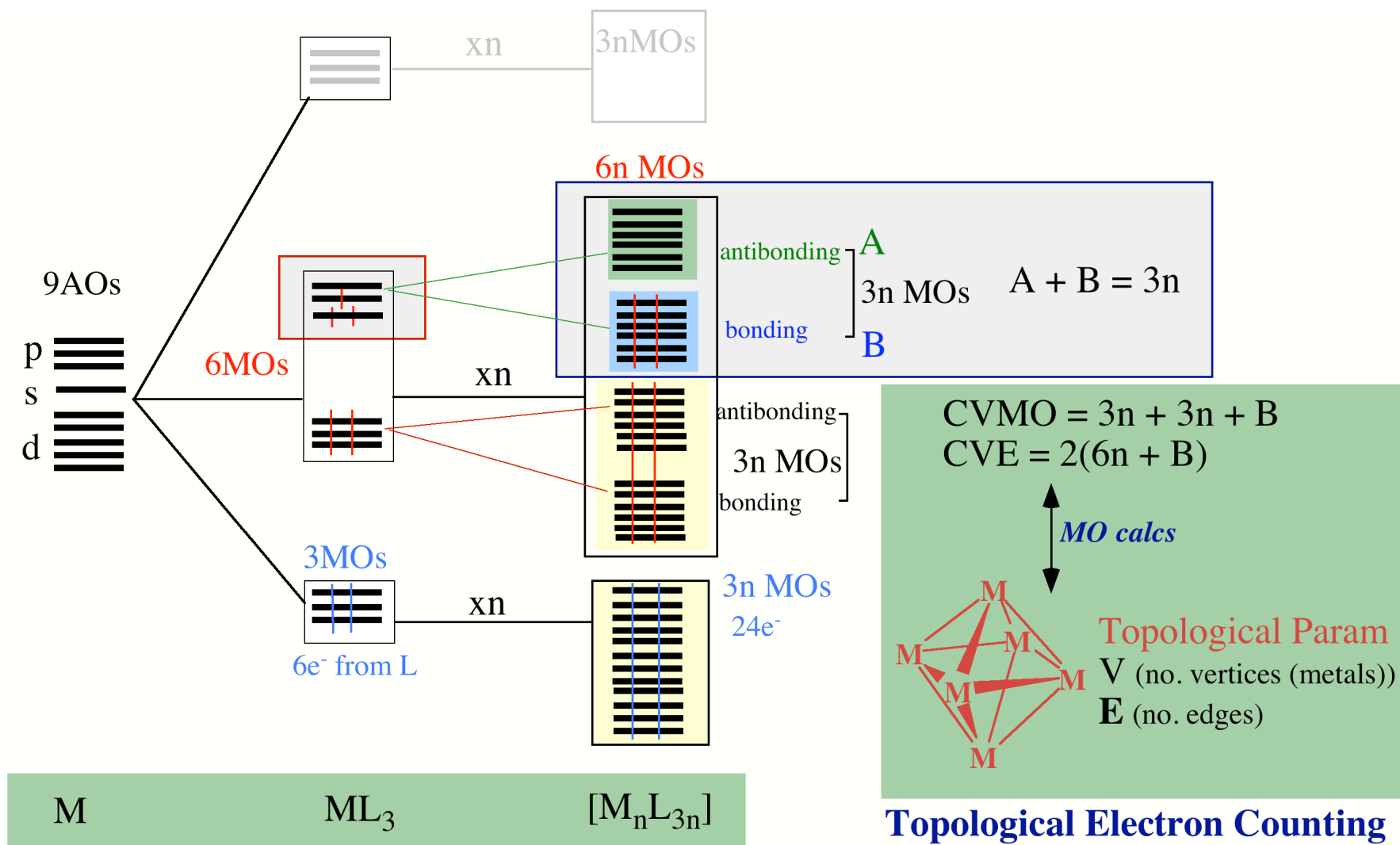
geometry	n	9n	HLMO	CVMO	CVE	examples
capped octahedron	7	63	14	49	98	   $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$
pentagonal pyramid	7	63	14	49	98	
capped trigonal prism	7	63	12	51	102	
bicapped octahedron	8	72	17	55	110	  $[\text{Os}_8(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Re}_8\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$
triangular dodecahedron	8	72	16	56	112	
square antiprism	8	72	15	57	114	  $[\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$
bicapped trigonal prism	8	72	15	57	114	 $[\text{Cu}_2\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})_2]$
cube	8	72	12	60	120	 $[\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh})_6]$

n = number of vertices (metals), 9n = number of atomic orbitals, HLMO = number of high lying antibonding MO's, CVE = cluster valence electrons (PEC number), CVMO's = number of cluster valence MO's,

The blue colored CVE indicate electron-precise. The red colored CVE indicate electron-non-precise.

Topological Electron Counting (TEC) Theory

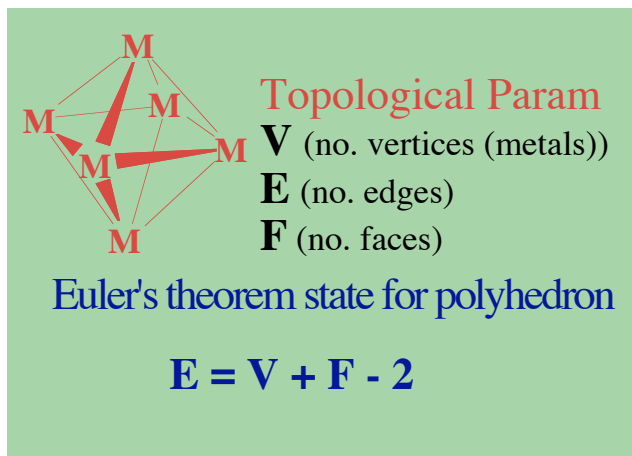
B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1627



Topological Electron Counting (TEC) Theory by B. K. Teo

Topological Electron Counting (TEC) Theory

B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1627



For electron-precise cluster

$$N(\text{CVE}) = 18V - 2E$$

$$\begin{aligned} \text{CVMO} &= N/2 \\ &= 9V - E \end{aligned}$$

A: antibonding MOs

B: bonding MO's

$$A = E$$

$$B = 3V - E$$

$$A + B = 3V$$

For non electron-precise cluster

$$N(\text{CVE}) = 18V - 2E + 2X$$

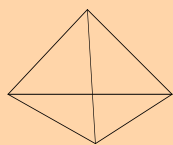
$$\begin{aligned} \text{CVMO} &= N/2 \\ &= 9V - E + X \\ &= 8V - F + 2 + X \end{aligned}$$

X = no. extra electron pairs

$$A = E - X = V + F - 2 - X$$

$$B = 3V - A = 2V - F + 2 + X$$

$$A + B = 3V$$



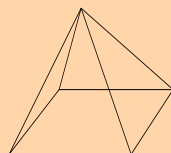
V 4

A 6 t_2
 t_1

B 6 e
 $a_1 + t_2$

E 6

X 0



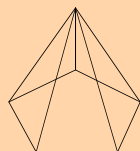
5

$b_2 + a_1$
 $2b_1 + 2e$

7 e
 $2a_1 + e + a_2$

8

0



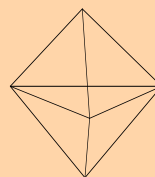
6

10 $a_2 + a_1$
 $2e_2 + 2e_1$

8 e
 $2a_1 + e_1 + e_2$

10

0 (= E-A)



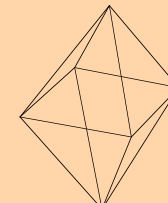
V 5

A 9 $a_1' + a_2'' + e'$
 $a_2' + e''$
 e'

B 6 e''
 $a_1' + a_2'' + e'$

E 9

X 0



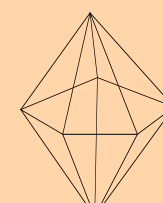
6

11 $t_{1u} + e_g$
 t_{1g}
 $a_{2g} + t_{1u}$

7 t_{2g}
 $a_{1g} + t_{1u}$

12

1



7

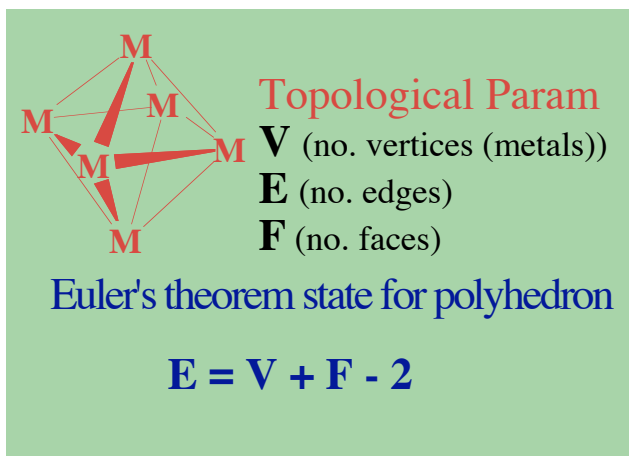
13 $e_2' + a_1' + a_2''$
 $2e_1' + e_1'' + a_2'$
 e_2''

8 $e_1'' + e_2'$
 $a_1' + e_1' + a_2''$

15

2

Topological Electron Counting (TEC) Theory



$$N(\text{CVE}) = 18V - 2E + 2X$$

$$\text{CVMO} = N/2$$

$$= 9V - E + X$$

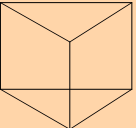
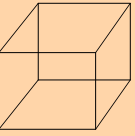
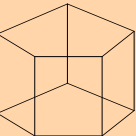
$$= 8V - F + 2 + X$$

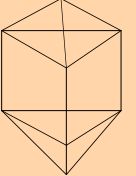
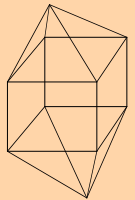
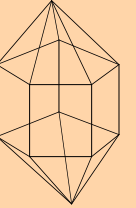
X = no. extra electron pairs

$$A = E - X = V + F - 2 - X$$

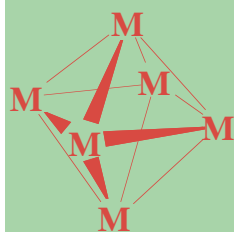
$$B = 3V - A = 2V - F + 2 + X$$

$$A + B = 3V$$

			
V	6	8	10
A	9 $2e'' + e' + a_2''$ $a_2' + a_1''$	12 $e_u + t_{2g} + a_{2u}$ $t_{1g} + t_{1u}$	15 $e_2'' + a_2''$ $a_1'' + 2e_1''$ $2e_2'' + a_2' + e_1$
B	9 e' $2a_1' + a_2''$ $+e' + e''$	12 $t_{2u} + t_{2g}$ $a_{1g} + t_{1u} + e_g$	15 $e_2'' + 2e_2'$ $e_1'' + 2e_1'$ $2a_1' + a_2''$
E	9	12	15
X	0	0	0

			
V	8	10	12
A	15 $2a_2'' + a_1'$ $a_2' + a_1''$ $2e' + 3e''$	18 $a_{1g} + b_{2g}$ $2a_{2u} + 2b_{1u} + a_{1u}$ $3e_g + 2e_u + a_{2g}$	21 $e_2' + a_1'$ $2a_2'' + a_2' + a_1''$ $3e_1'' + 2e_1' + 2e_2''$
B	9 $e'' + 2e'$ $2a_1' + a_2$	12 $b_{2u} + b_{2g}$ $b_{1g} + e_g$	15 $e_2'' + e_2'$ $e_1'' + e_2'$
E	15	20	25
X	0	2	4

Topological Electron Counting (TEC) Theory



Topological Param

V (no. vertices (metals))

E (no. edges)

F (no. faces)

Euler's theorem state for polyhedron

$$E = V + F - 2$$

$$N(\text{CVE}) = 18V - 2E + 2X$$

$$\text{CVMO} = N/2$$

$$= 9V - E + X$$

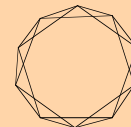
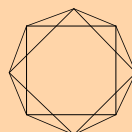
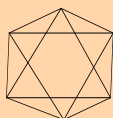
$$= 8V - F + 2 + X$$

X = no. extra electron pairs

$$A = E - X = V + F - 2 - X$$

$$B = 3V - A = 2V - F + 2 + X$$

$$A + B = 3V$$



V 6

A 11

$t_{1u} + e_g$
 t_{1g}
 $a_{2g} + t_{1u}$

B 7

t_{2g}
 $a_{1g} + t_{1u}$

E 12

X 1

V 8

A 13

$e_1 + b_2$
 $2e_3 + a_2$
 $b_1 + 2e_2$

B 11

e_1
 $e_3 + e_2$
 $2a_1 + b_2 + e_1$

E 16

X 3

V 10

A 17

$a_{2g} + a_{1u} + a_{2u}$
 $e_{1u} + 2e_{1g}$
 $2e_{2u} + 2e_{2g}$

B 13

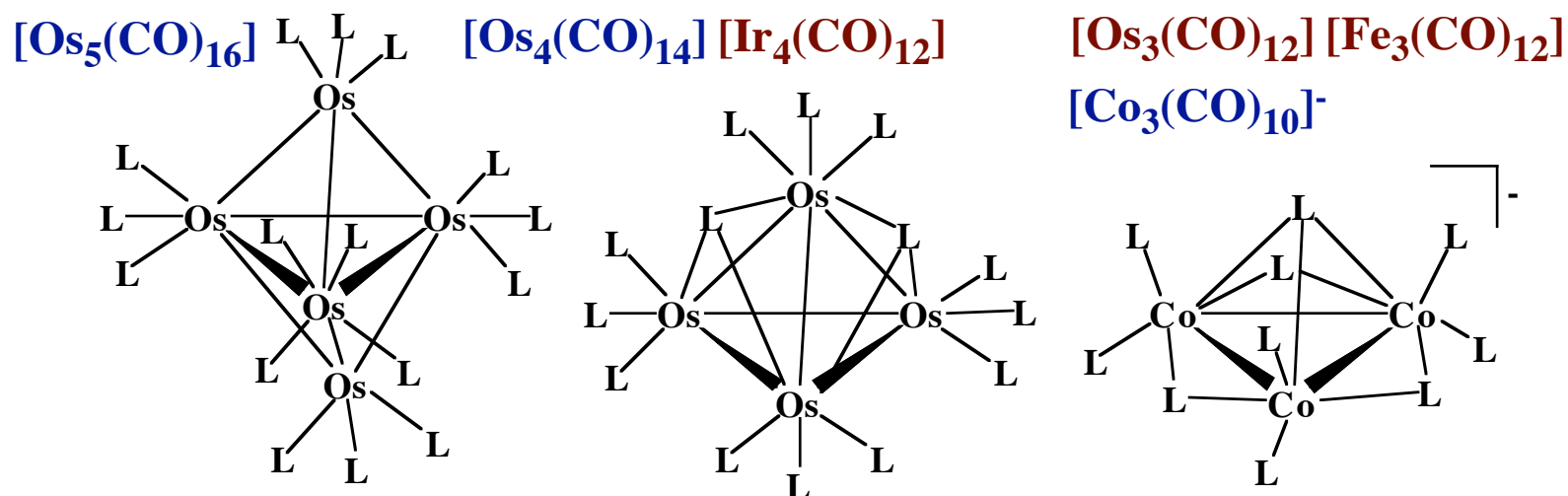
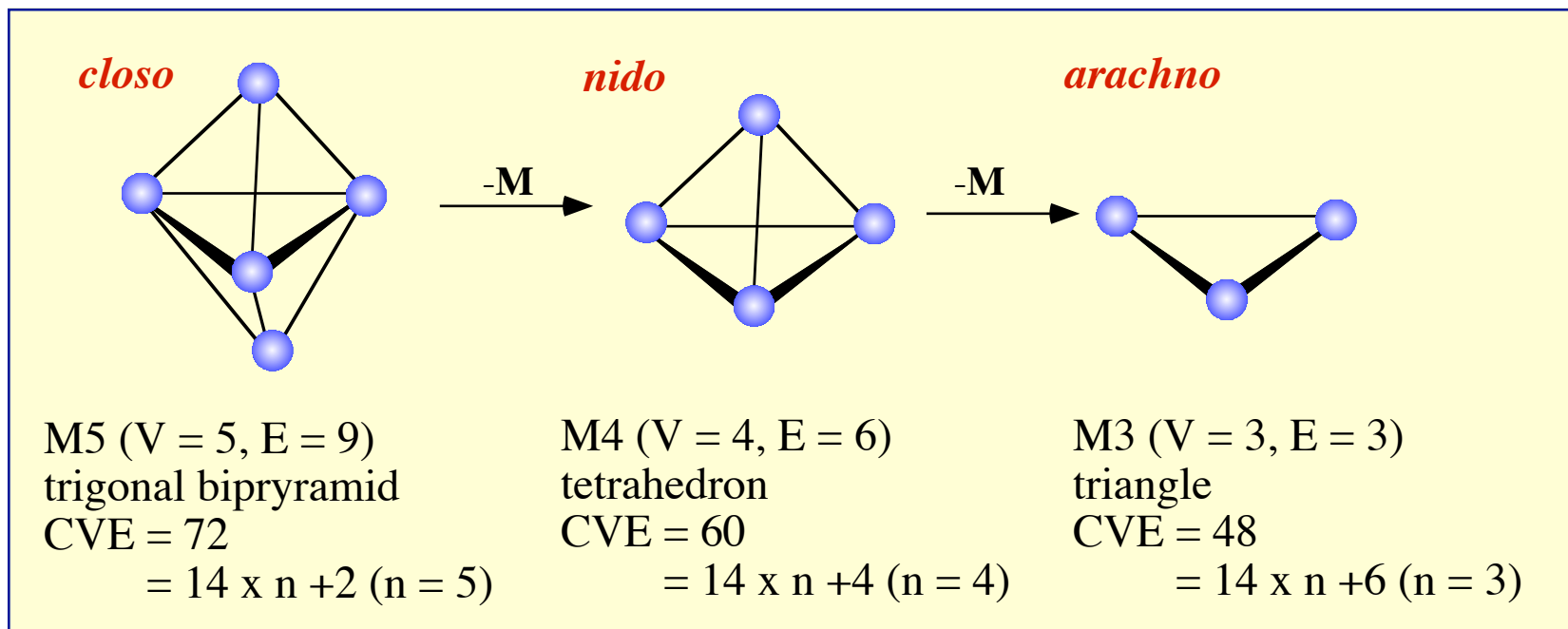
e_{2u}
 $e_{2g} + e_{1g}$

E 20

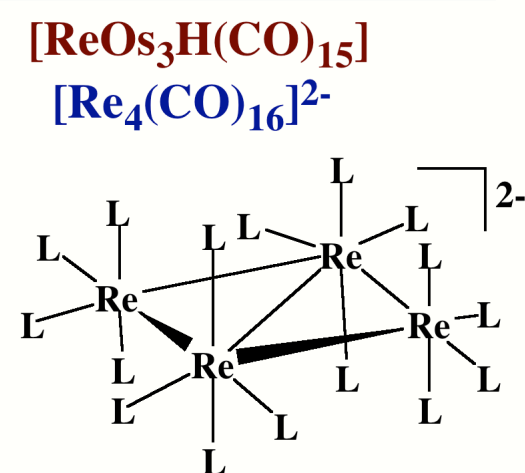
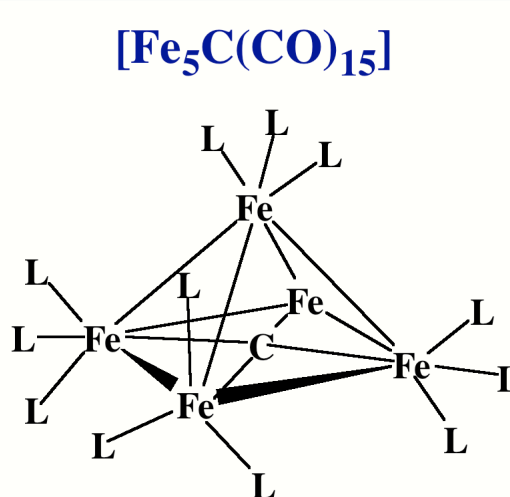
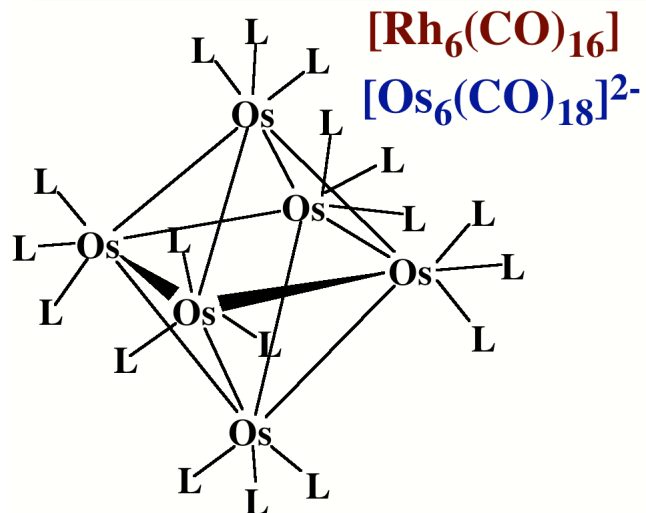
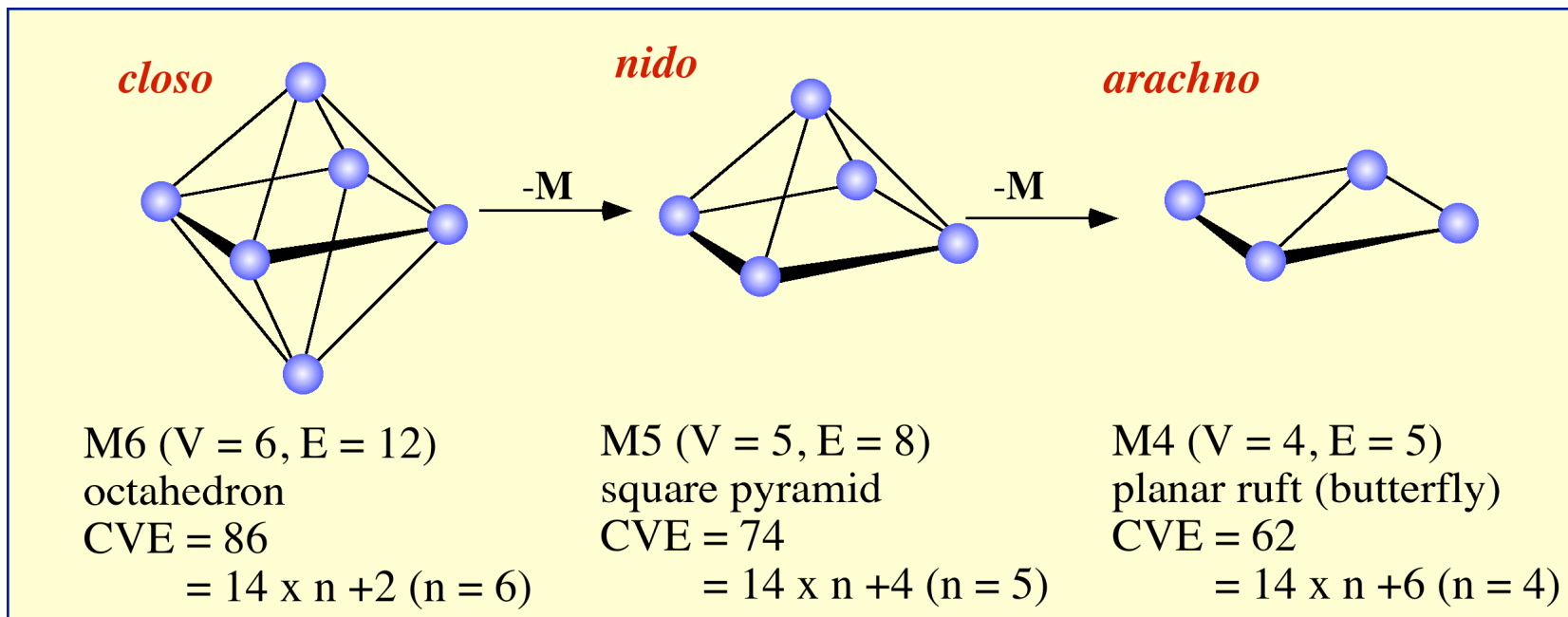
X 3

$2a_{1g} + a_{2u} + 2e_{1u}$

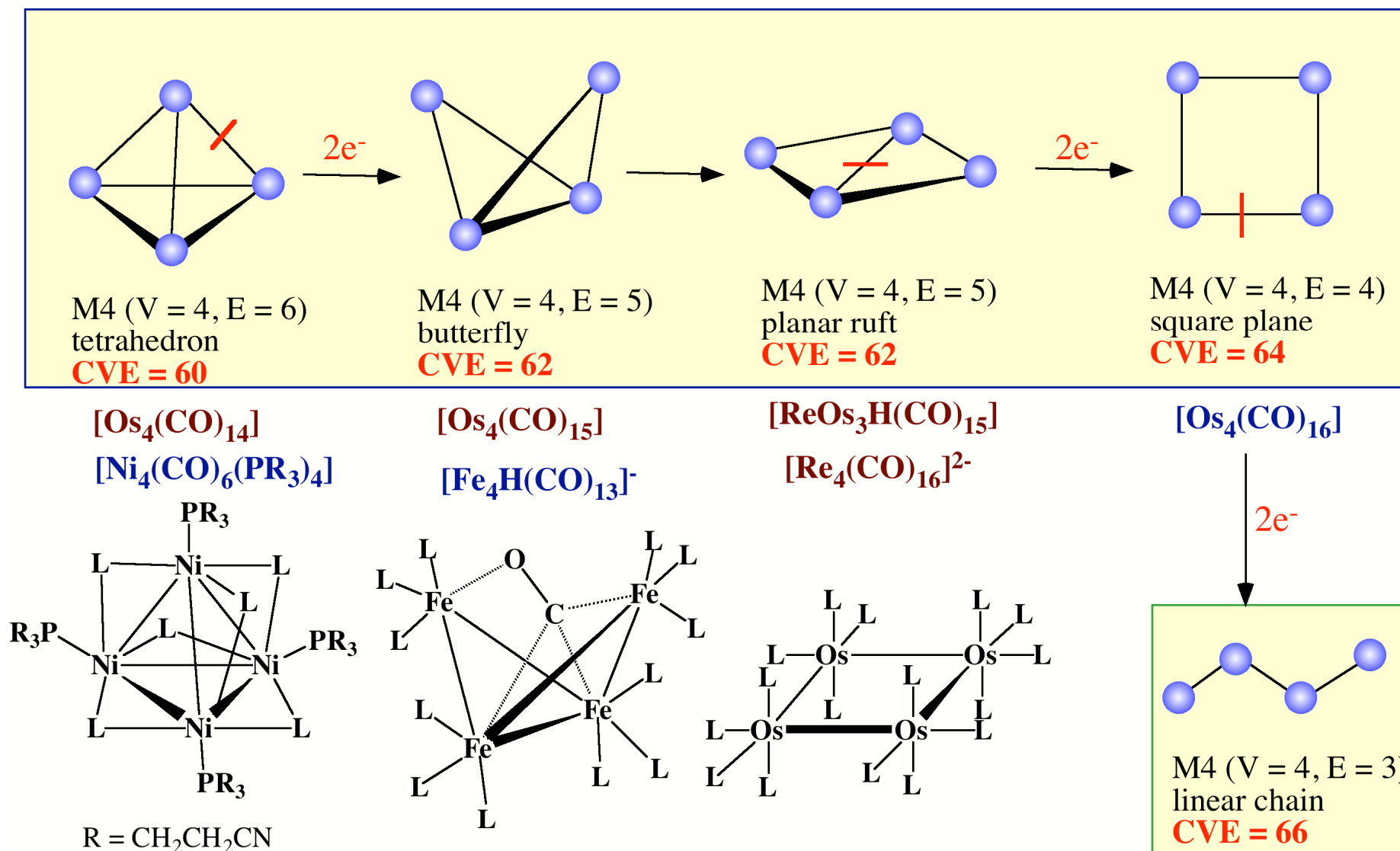
<Example1> PEC & TEC Rules

Closo-Nido-Arachno

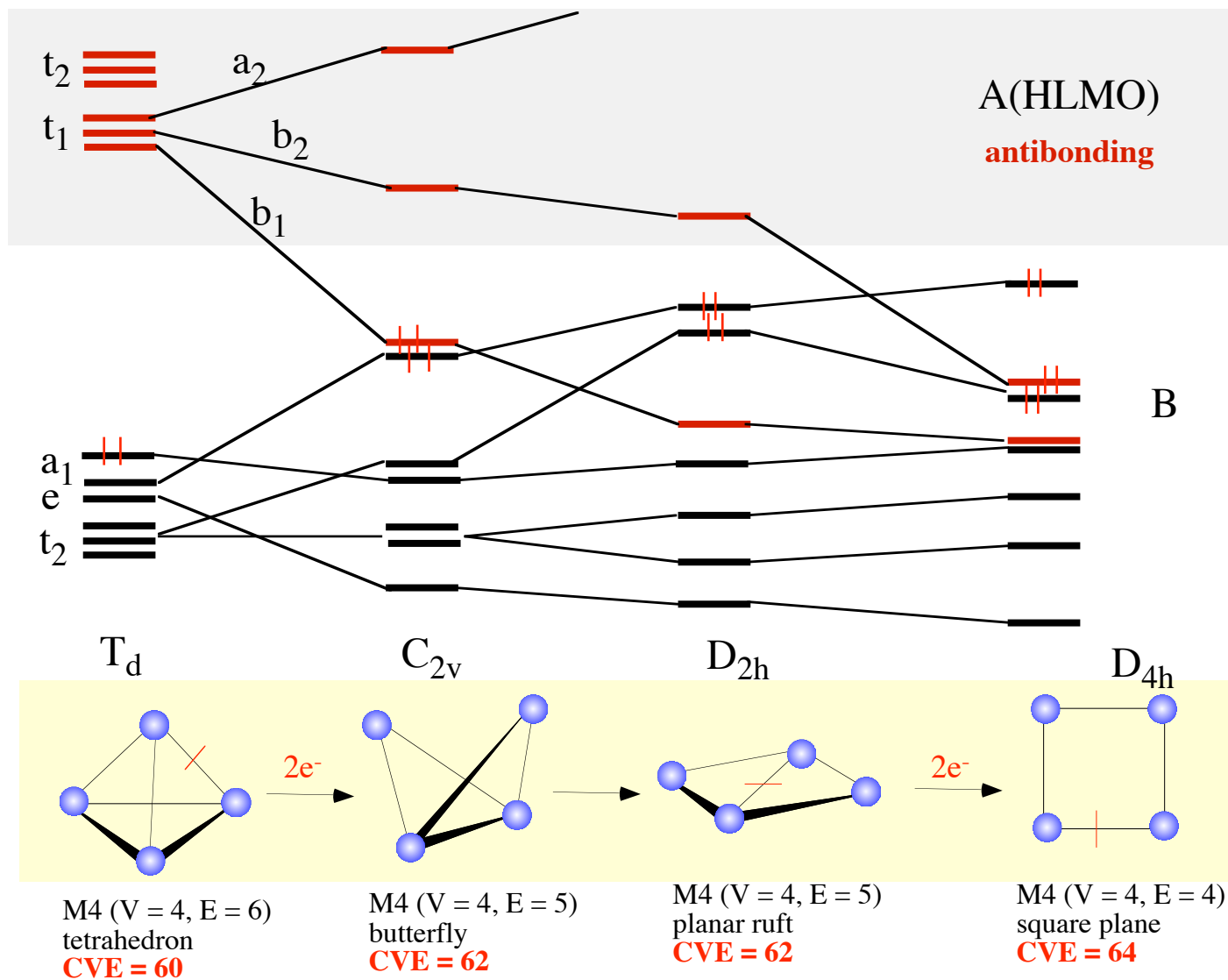
<Example2> PEC & TEC Rules

Closo-Nido-Arachno

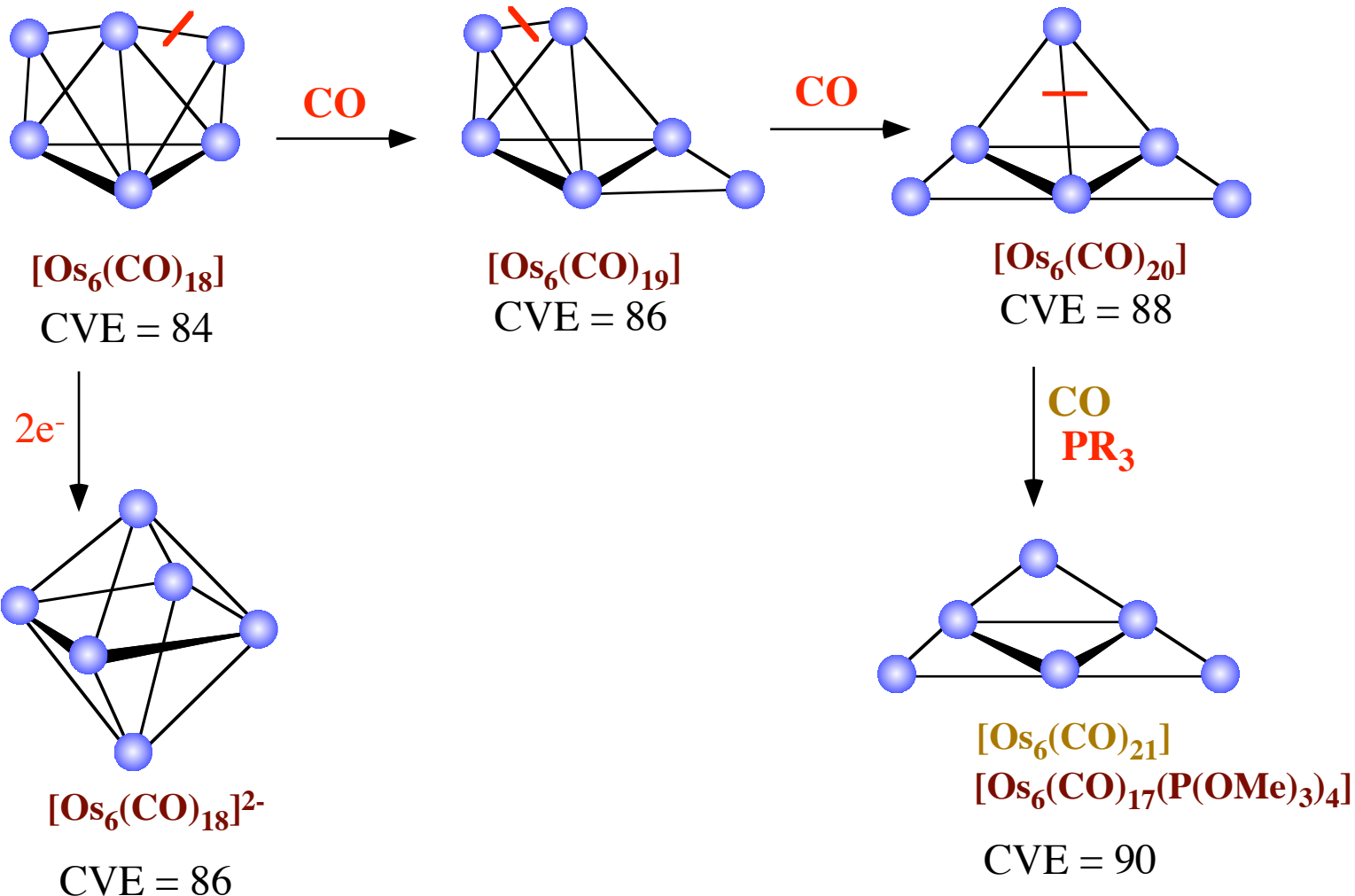
<Example3> PEC & TEC Rules

Cleavage of Metal-Metal Bond by 2 Electron Reduction

Correlation Diagram of Tetranuclear Cluster MO's (A+B)

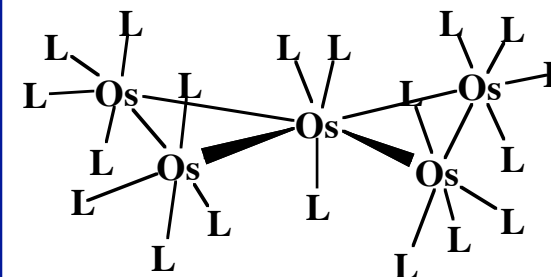
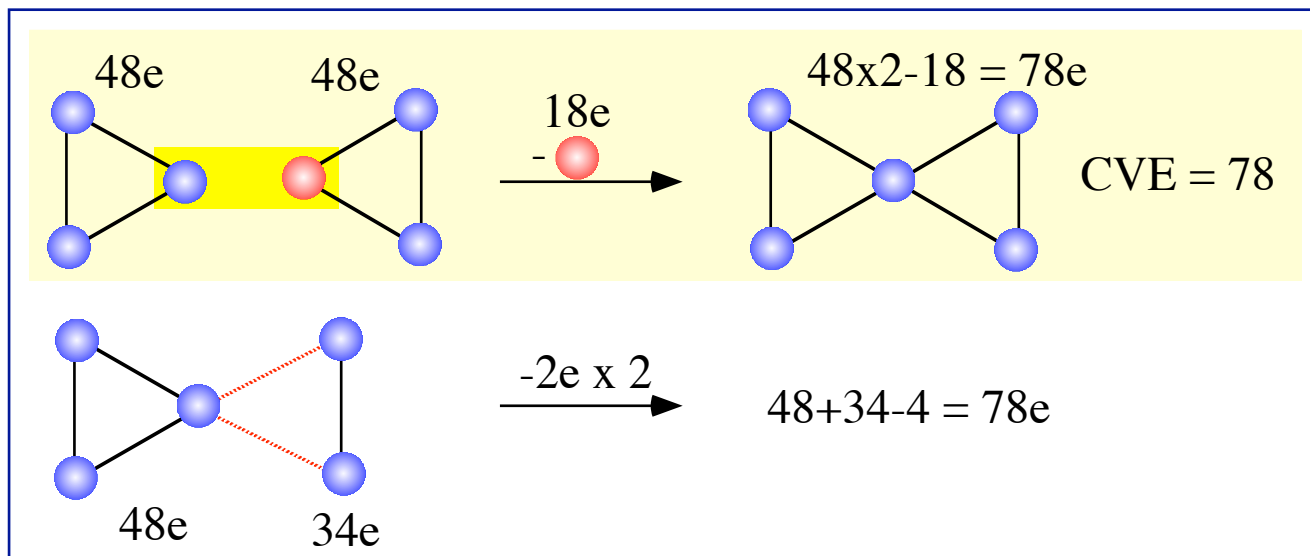
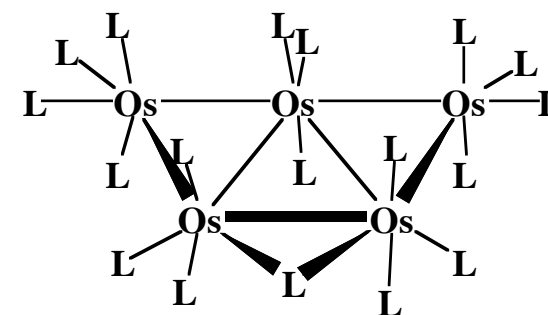
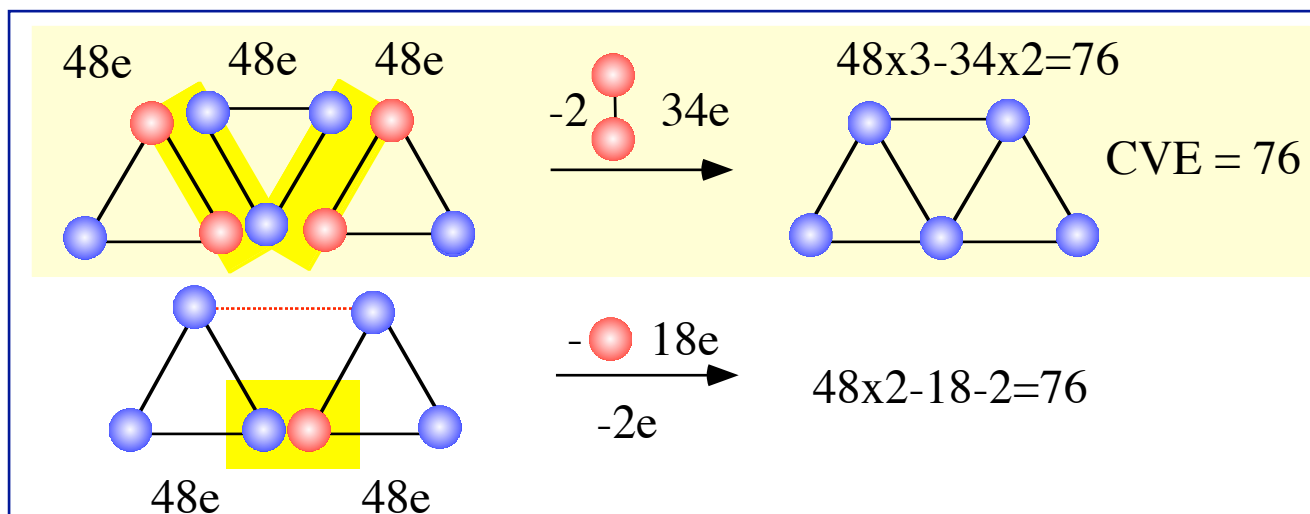


<Example4> PEC & TEC Rules

*Cleavage of Metal-Metal Bond by 2 Electron Reduction*Answer $[\text{Os}_6(\text{CO})_m]$ 

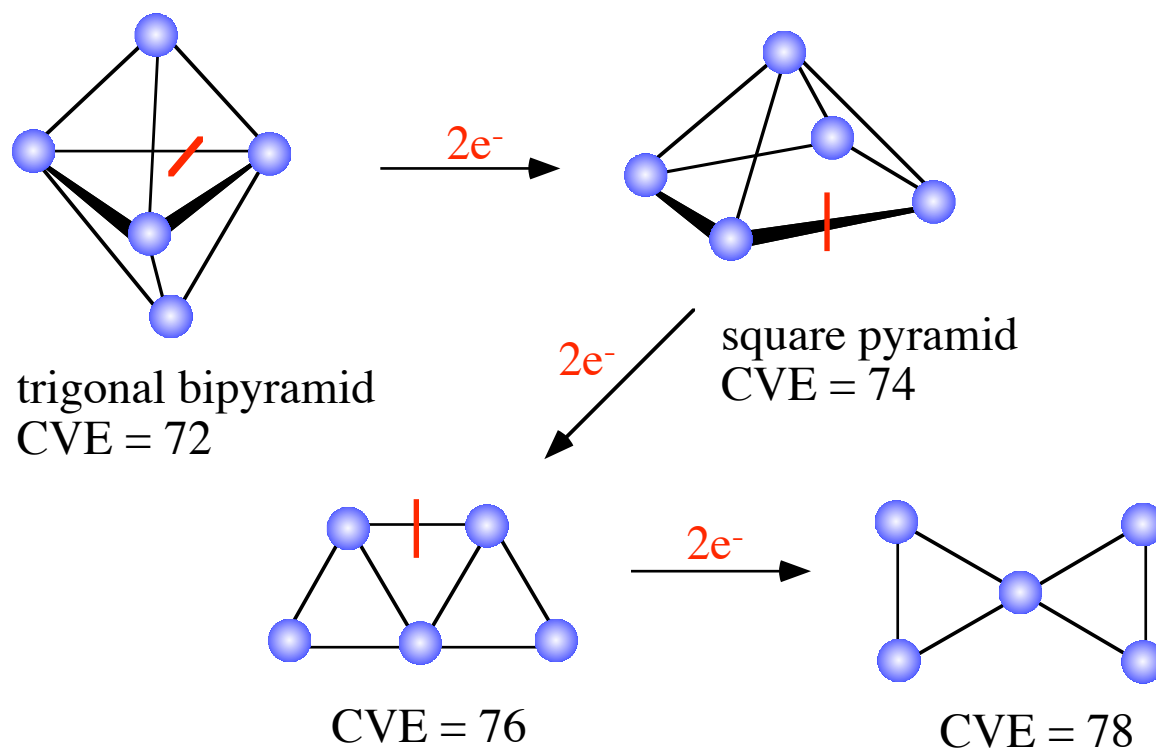
<Example5> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 1

 $[\text{Os}_5(\text{CO})_{19}]$  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{18}]$

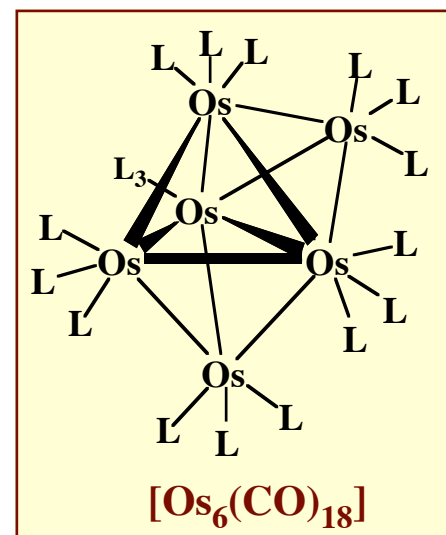
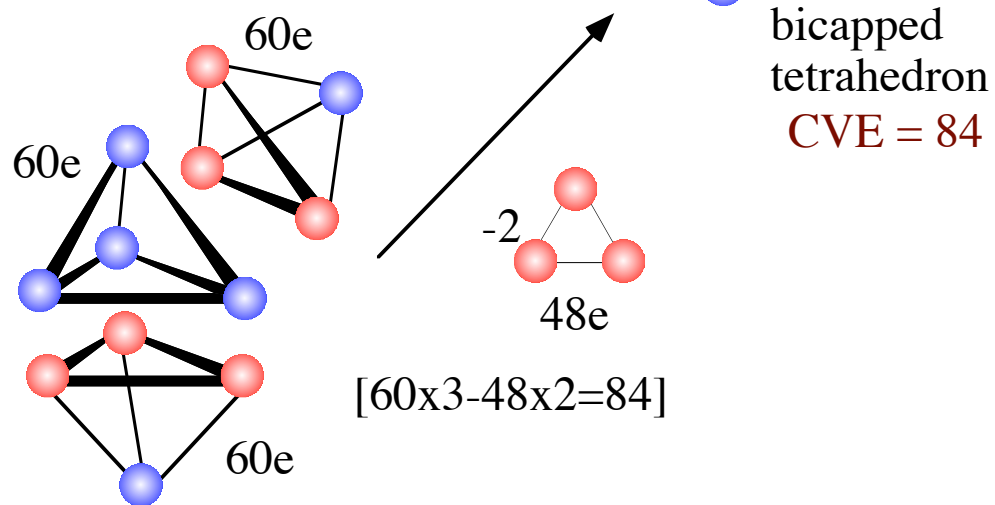
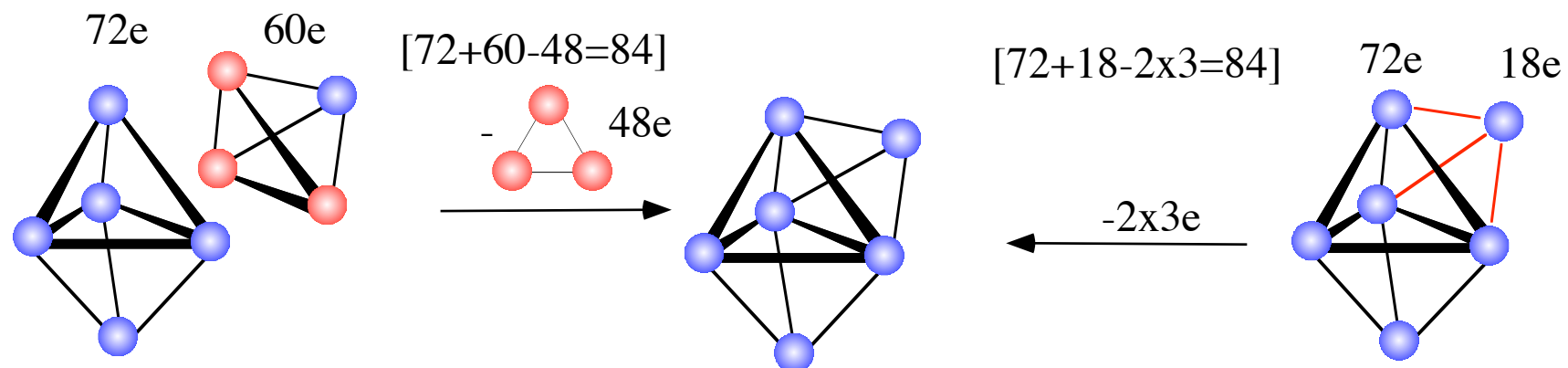
<Example5> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 1

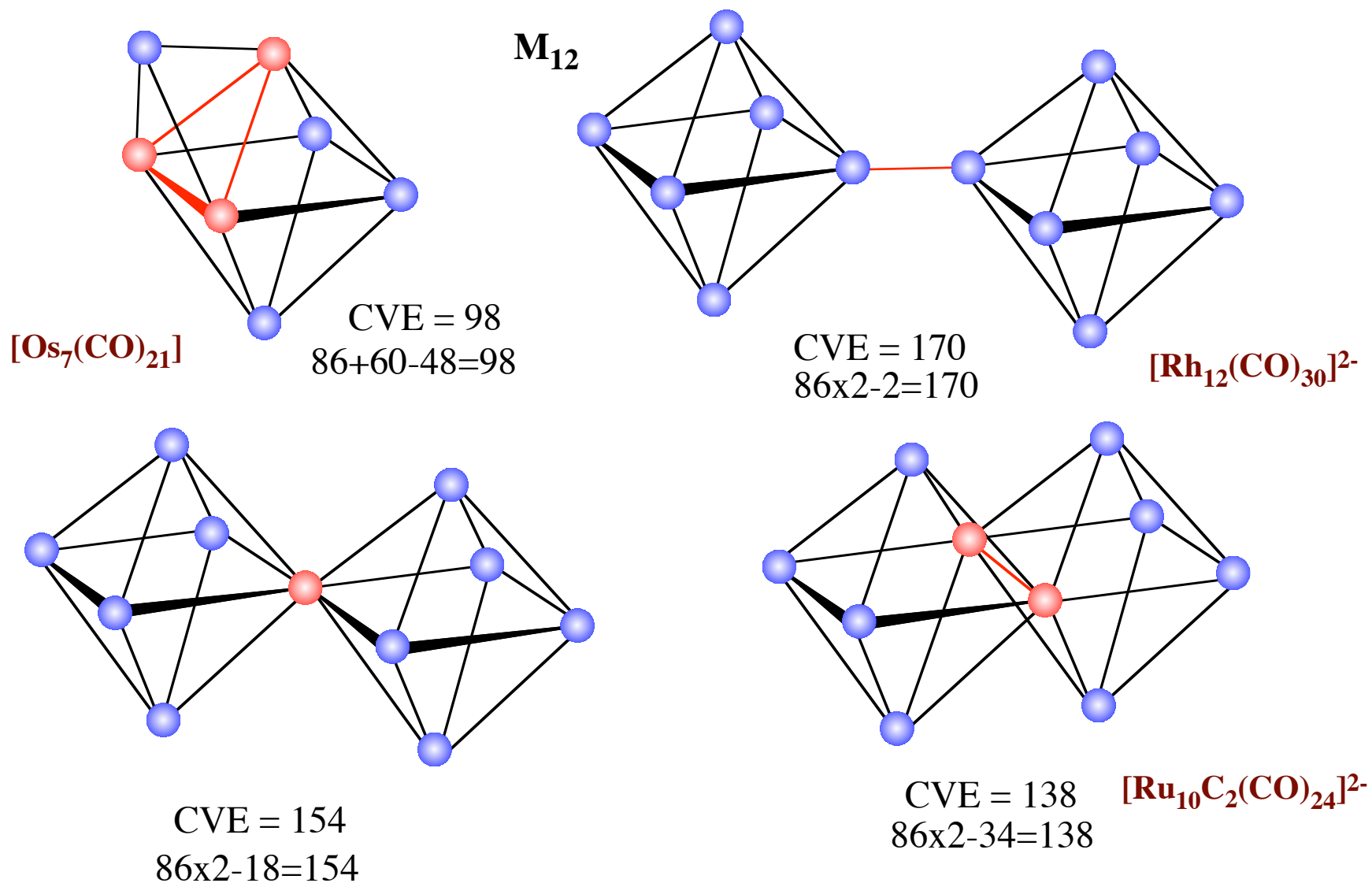


<Example 6> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 2

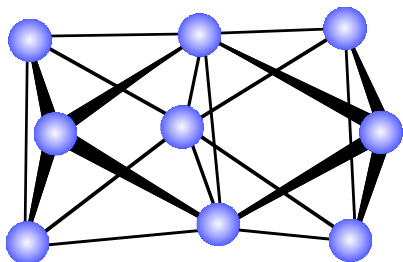
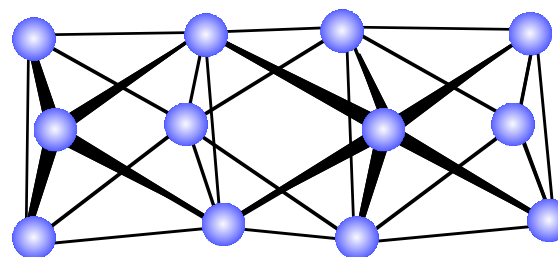


<Example 7> PEC & TEC Rules Condensed Clusters 3



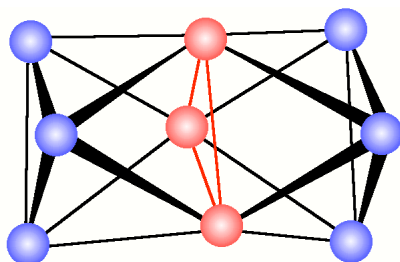
<Example 8> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 4

 M_9  M_{12} 

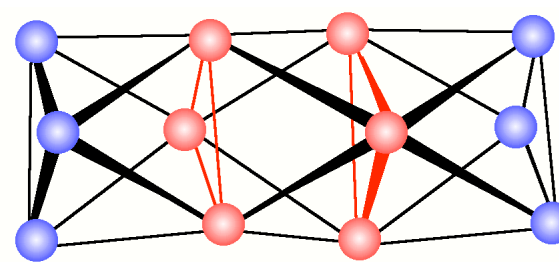
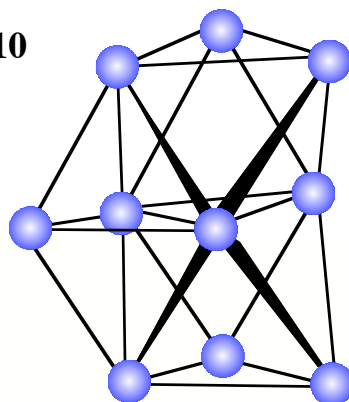
$$\text{CVE} = 124$$

$$86 \times 2 - 48 = 124$$



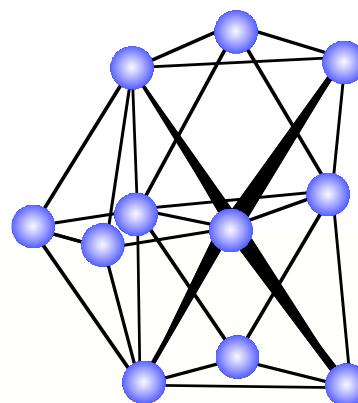
$$\text{CVE} = 162$$

$$86 \times 3 - 48 \times 2 = 162$$

 M_{10} 

$$\text{CVE} = 134$$

$$86 \times 2 + 72 - 48 - 62 = 134$$

 M_{11} 

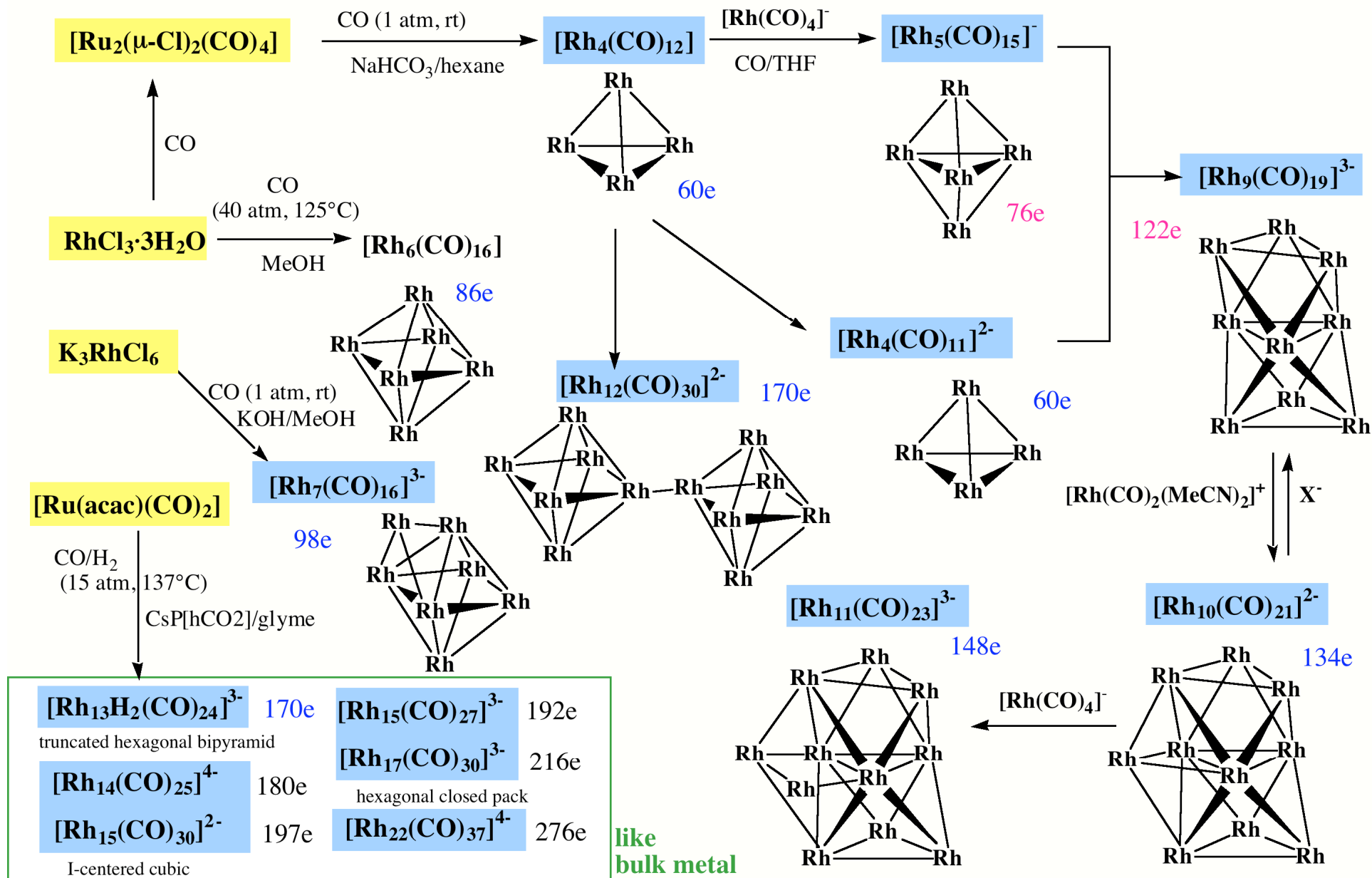
$$\text{CVE} = 148$$

$$86 \times 3 - 48 - 62 = 148$$



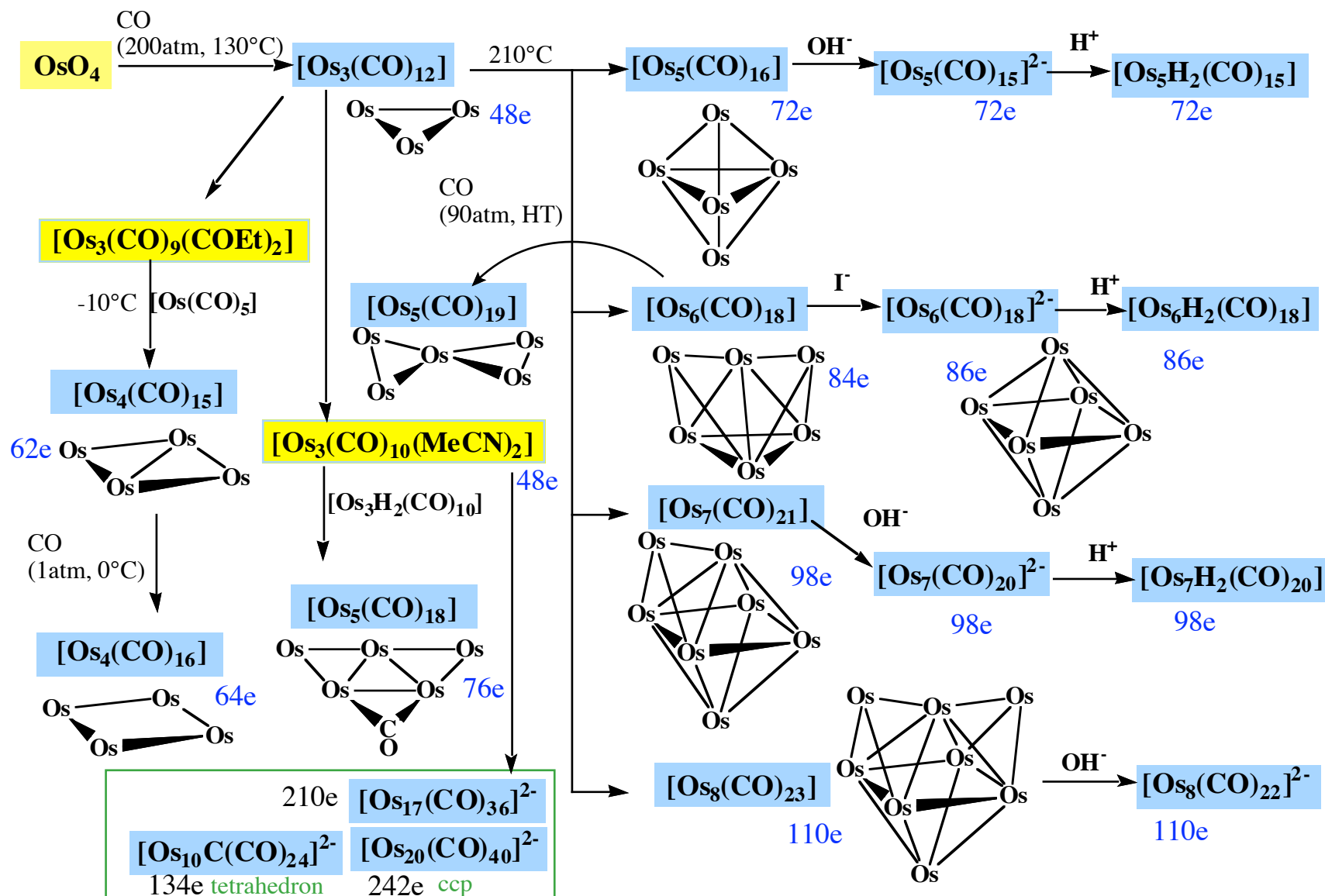
<Example 9> PEC & TEC Rules

Syntheses of Rh Clusters






<Example 10> PEC & TEC Rules

Syntheses of Os Clusters

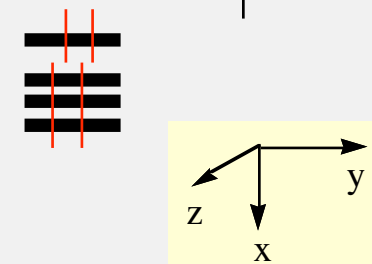
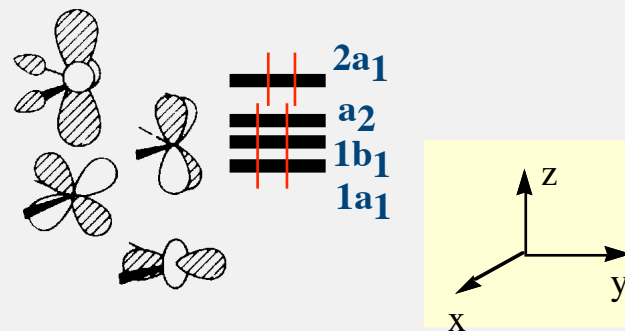
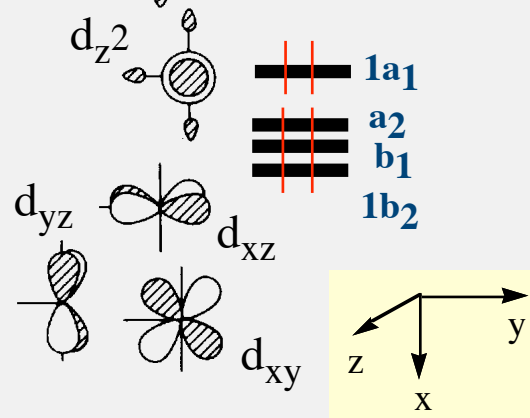
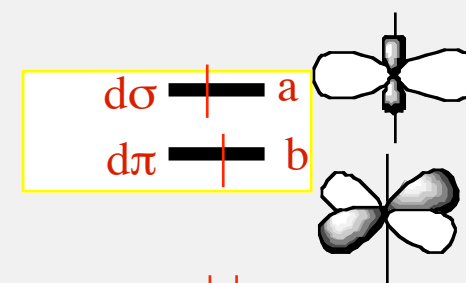
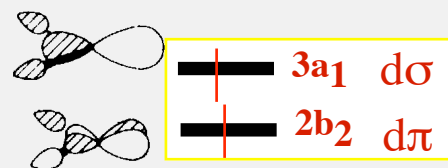
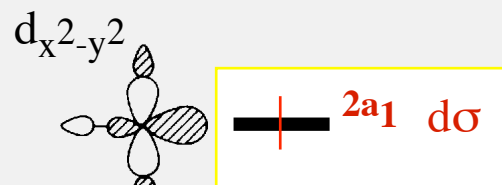
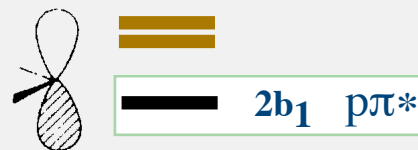
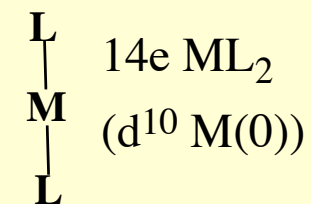
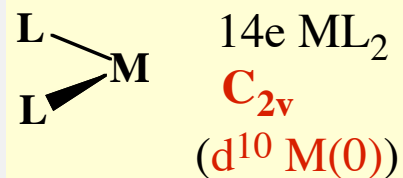
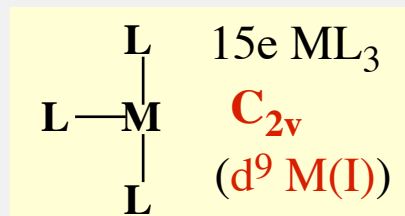
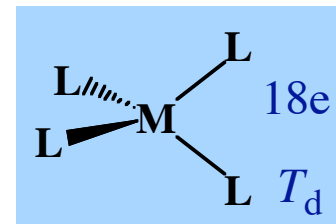
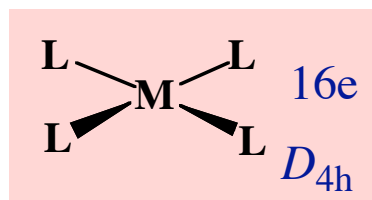


PEC & TEC Rules

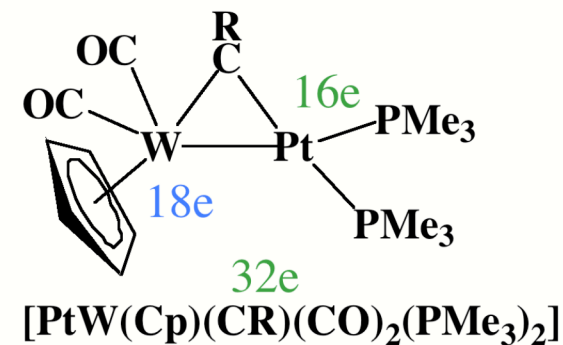
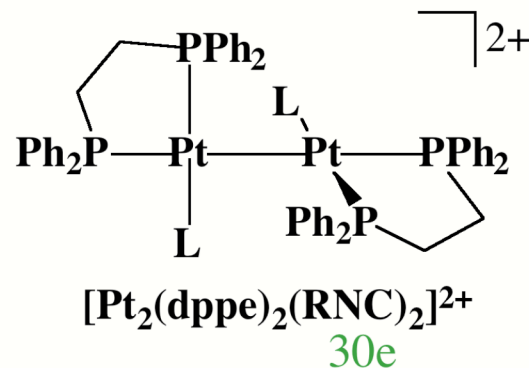
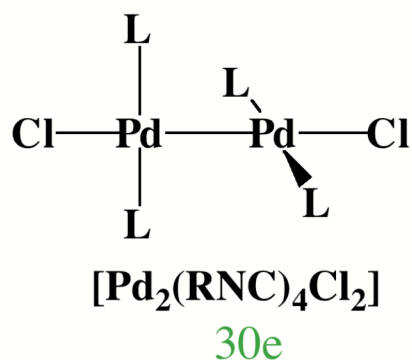
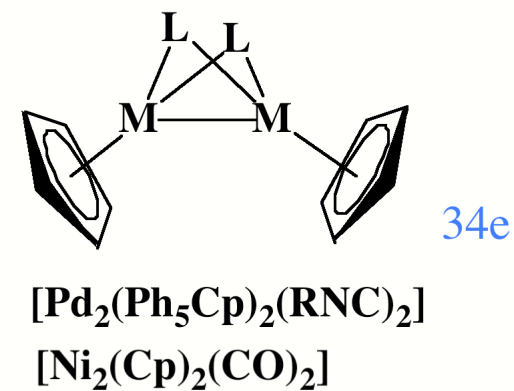
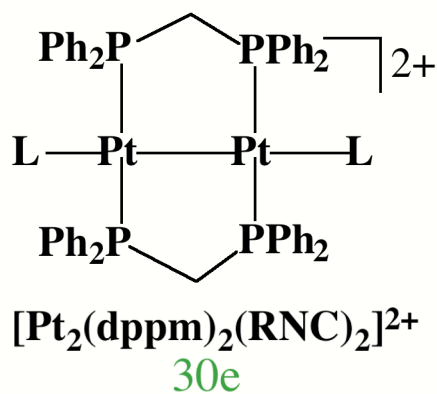
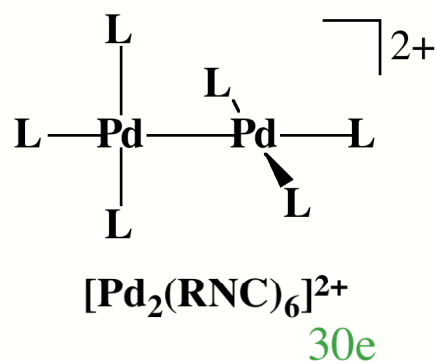
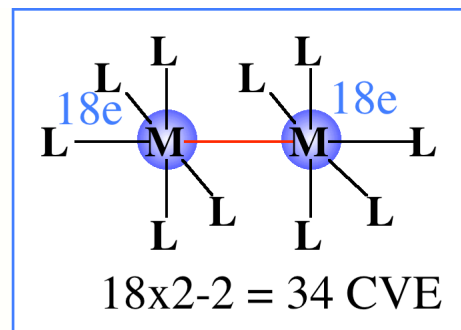
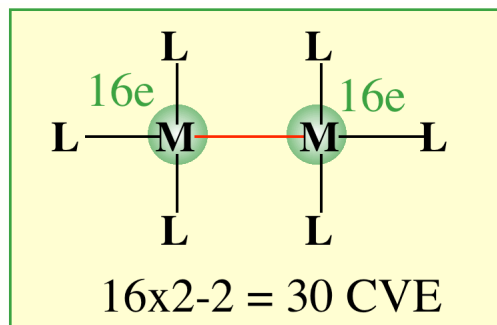
Be Careful for

-  Exceptions of electron-deficient clusters with bulky ligands and of electron-rich clusters with partially broken metal-metal bonds.
-  Group 10 metal (Pt, Pd, Ni) clusters which are stable even with 16 valence electrons for each metal centers.
-  Early transition metal clusters with π donor ligands which likely lead to weak ligand fields and metal-metal multiple bonds.

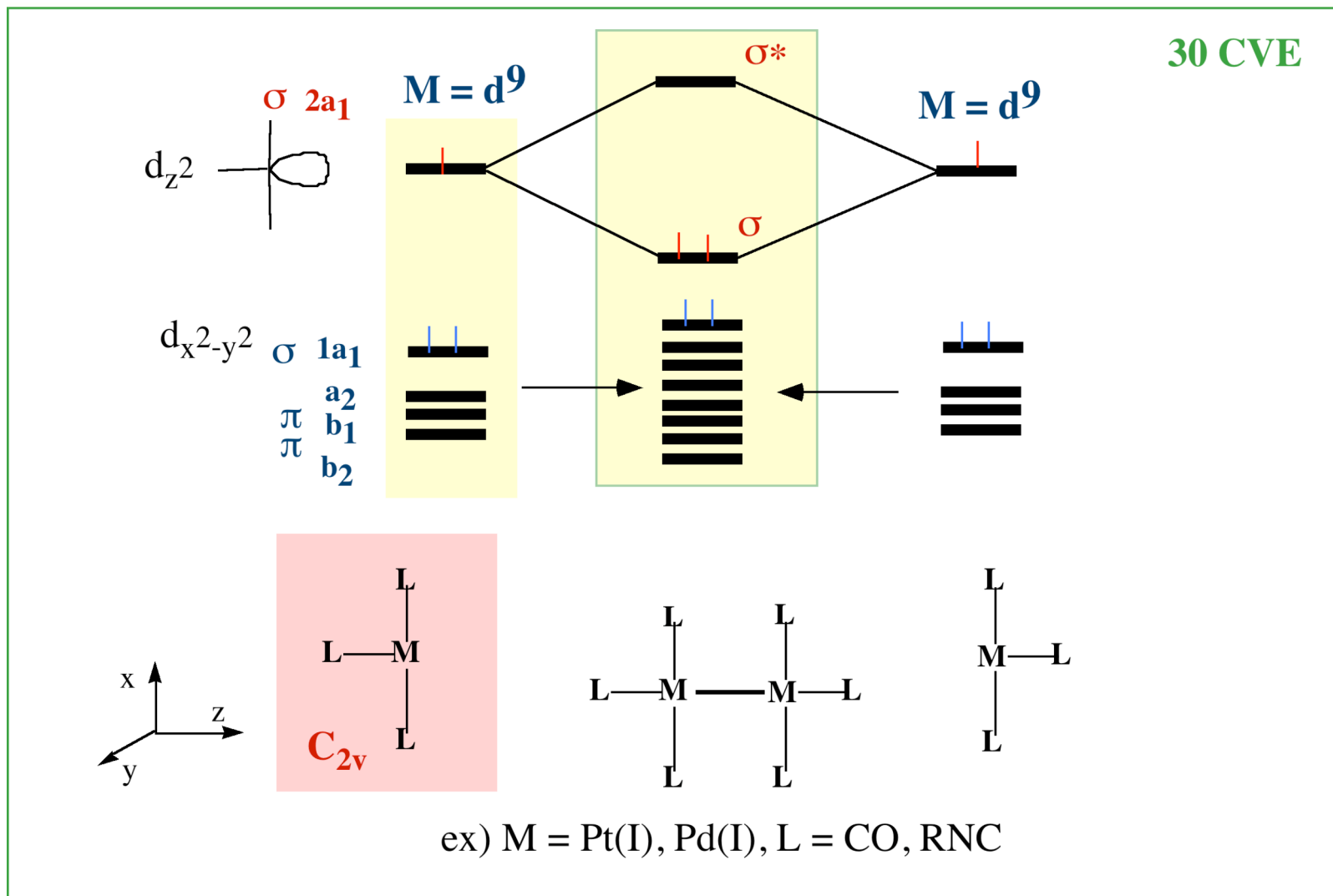
ML₃ and ML₂ Fragments from Square Planar ML₄ (16e⁻)



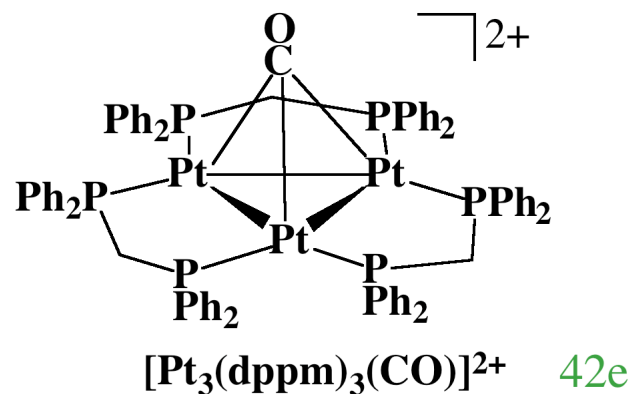
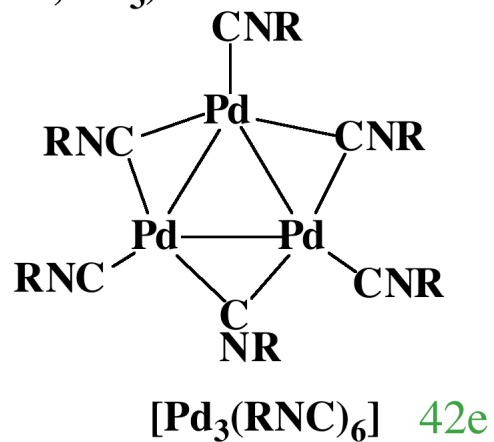
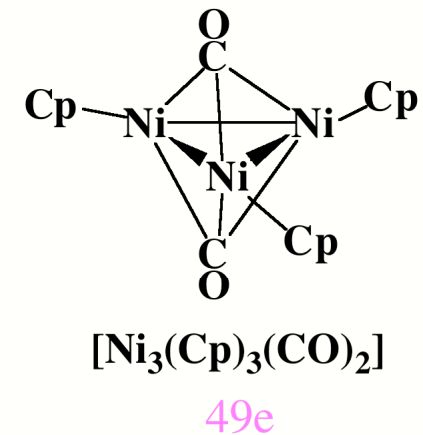
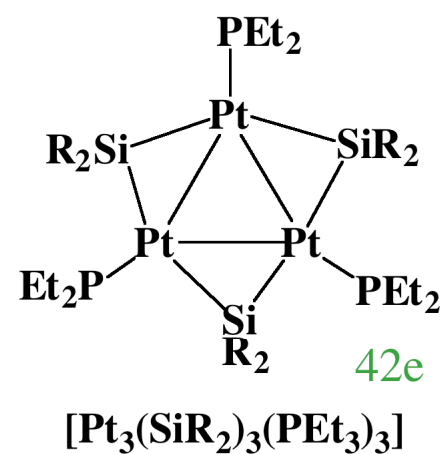
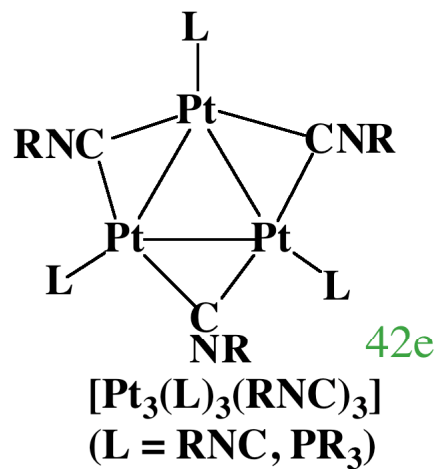
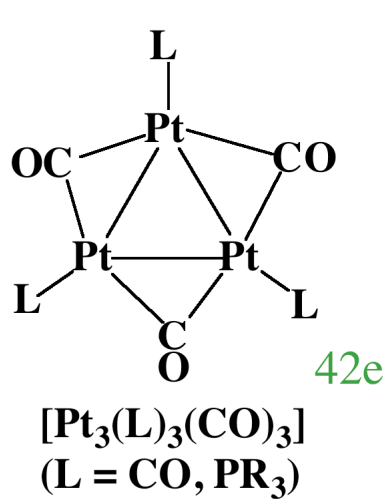
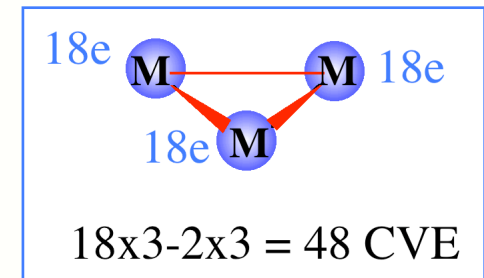
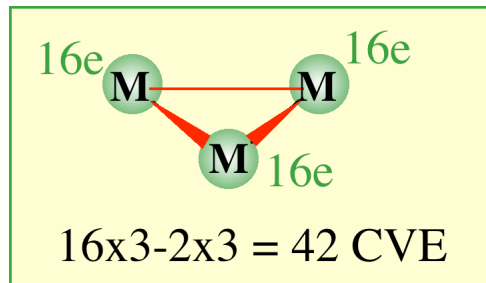
Dinuclear Complexes of Group 10 Metals with 30 CVE



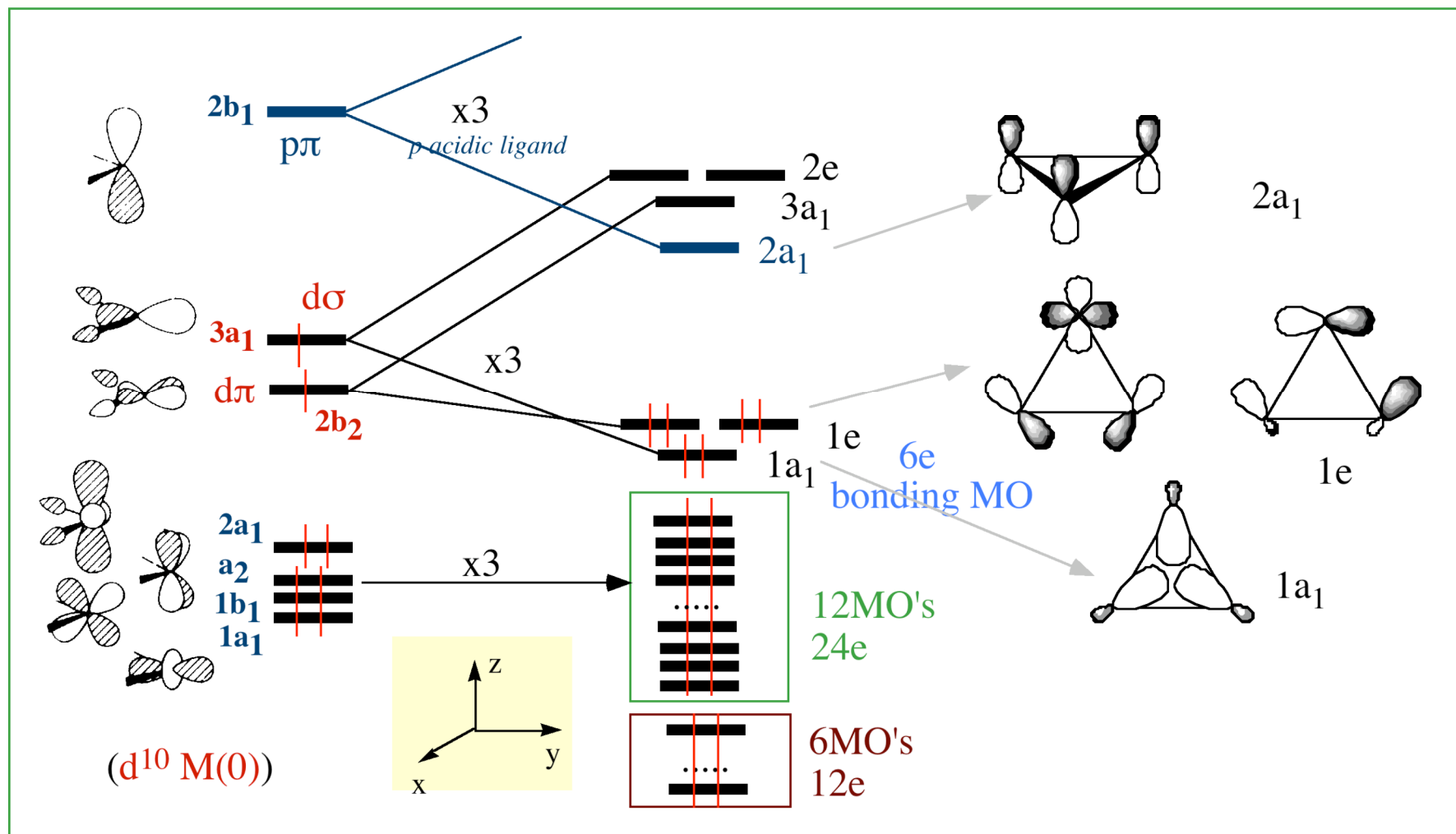
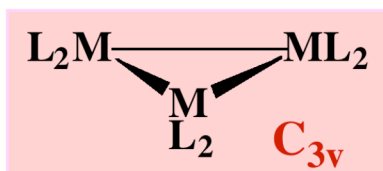
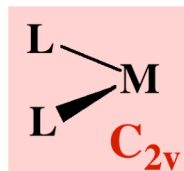
MO Diagram from $[M_2L_6]$ ($M = Pt(I), Pd(I)$) from $d^9 ML_3$ Fragments ($15e^-$)



Trinuclear Complexes of Group 10 Metals with 42 CVE

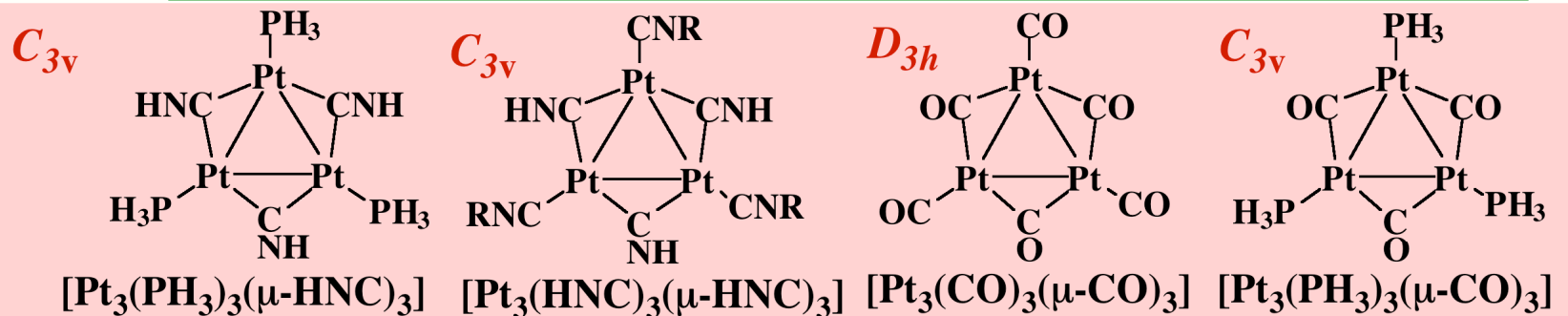
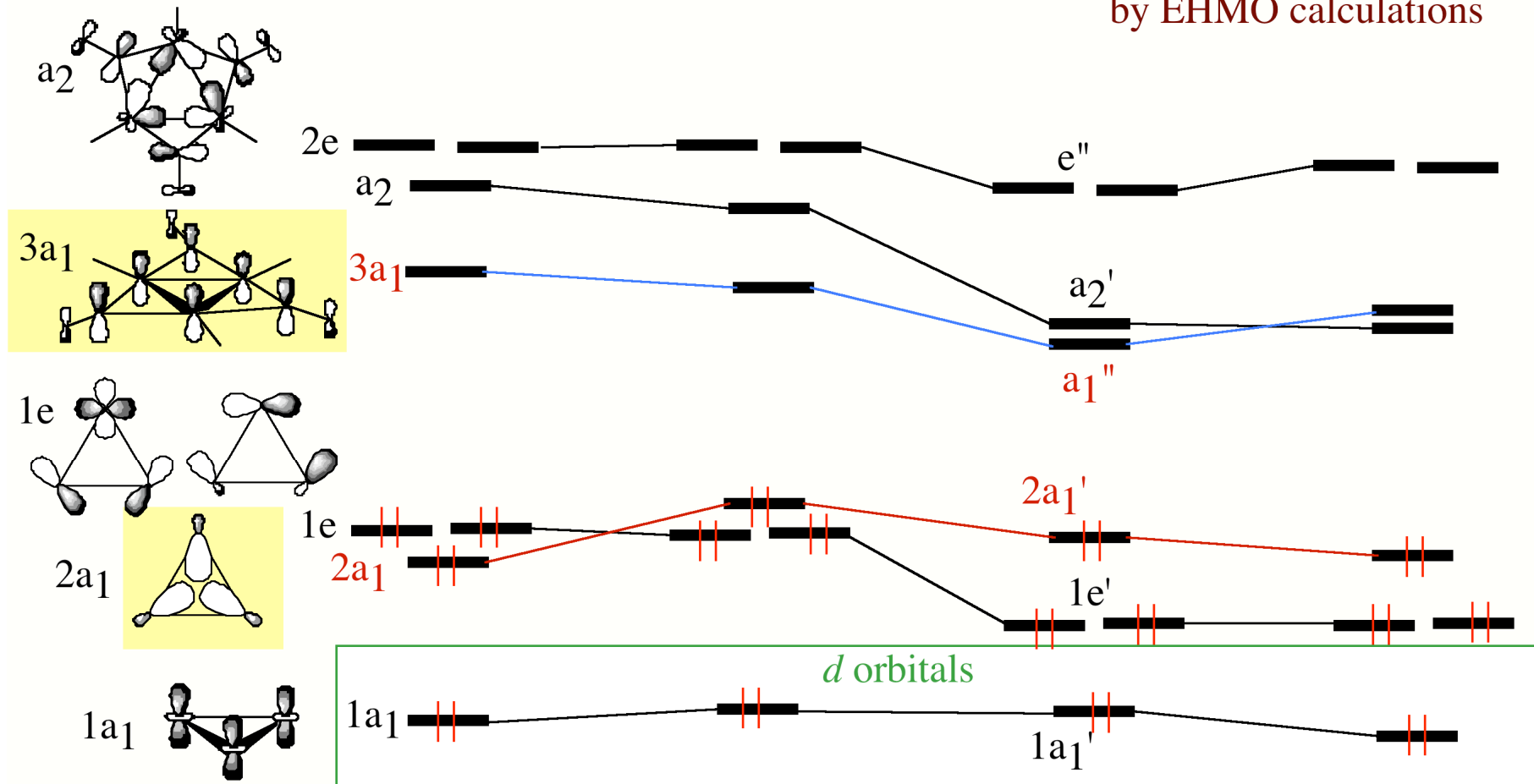


MO Diagram of $[M_3L_6]$ Group 10 Cluster with 42 CVE

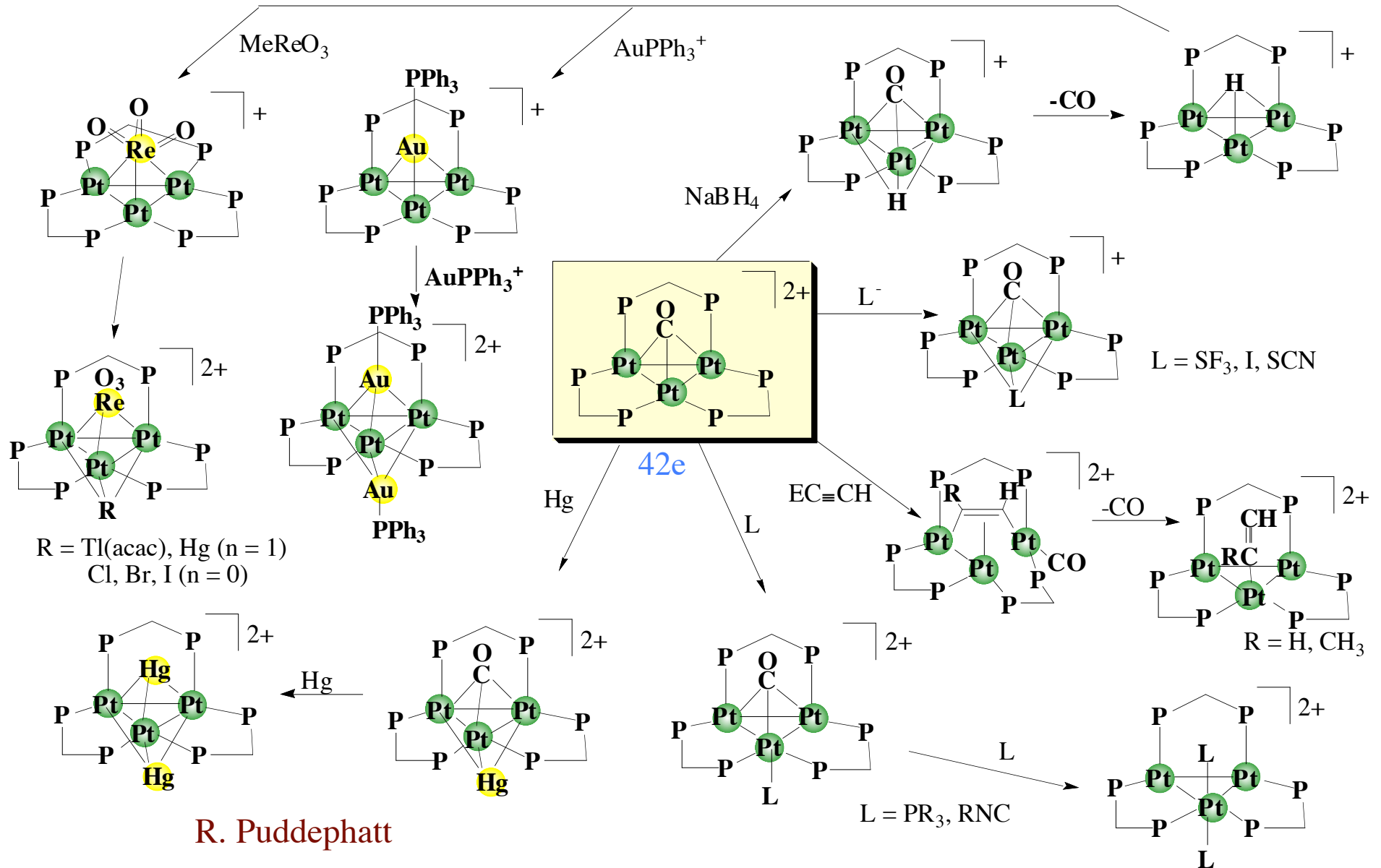


Frontier Orbitals of $[\text{Pt}_3\text{L}_6]$ Trigonal Clusters with 42 CVE

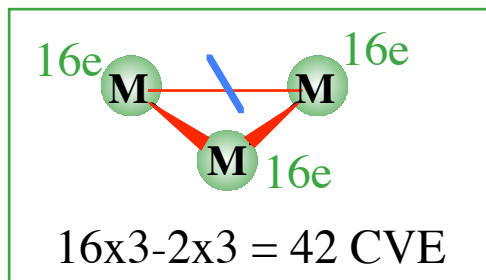
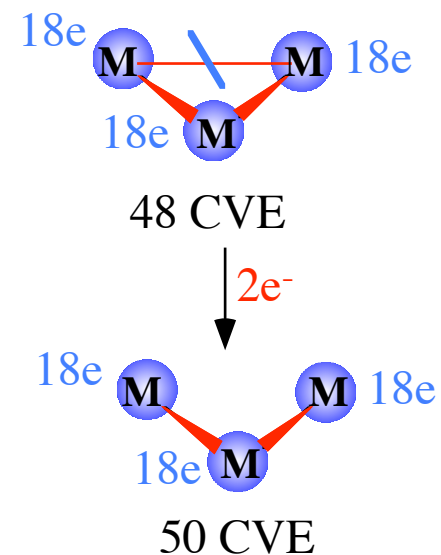
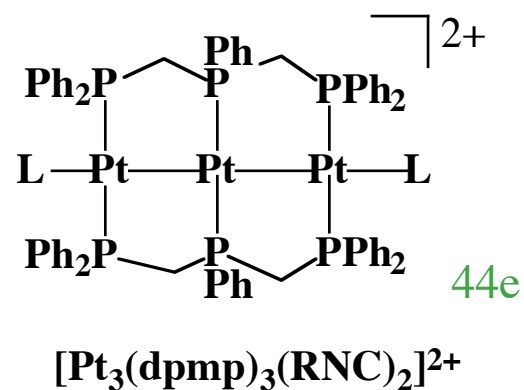
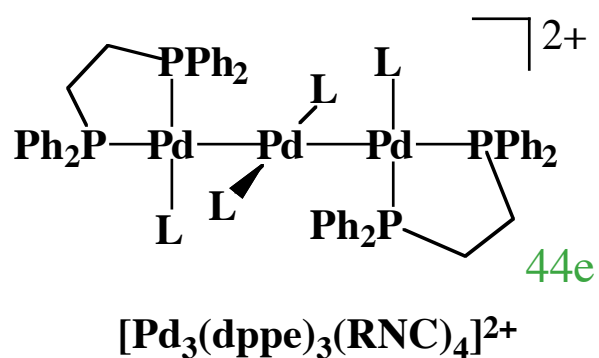
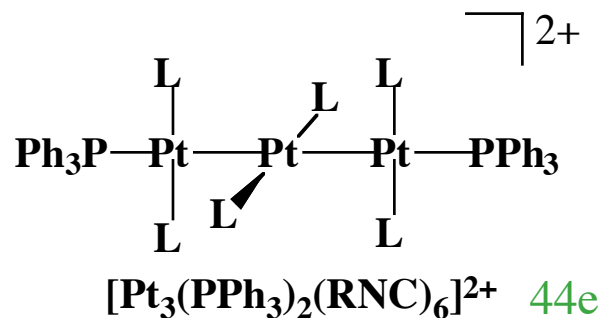
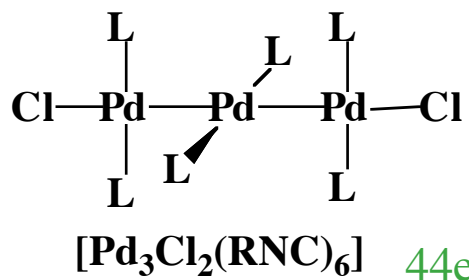
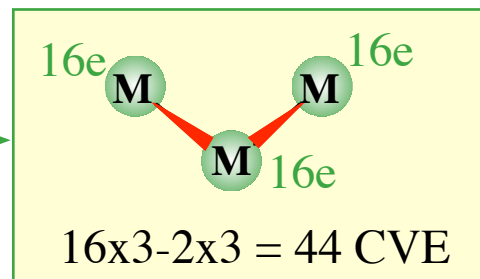
by EHMO calculations

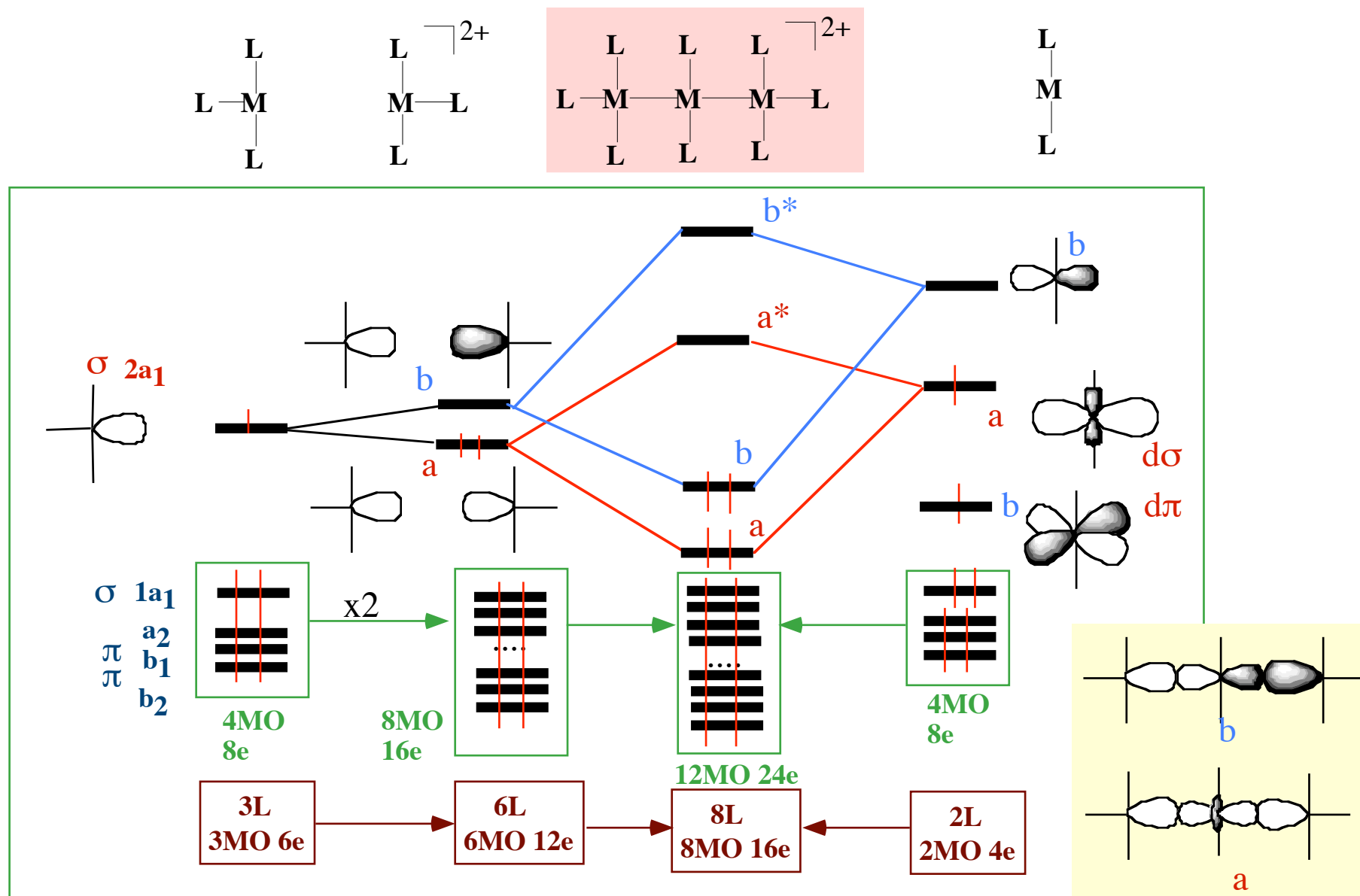


Reactions of $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ with Small Organic Molecules and Metal Units

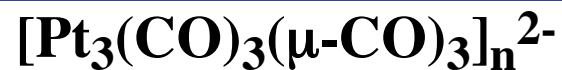


Linear Chain $[M_3L_8]$ Group 10 Clusters with 44 CVE

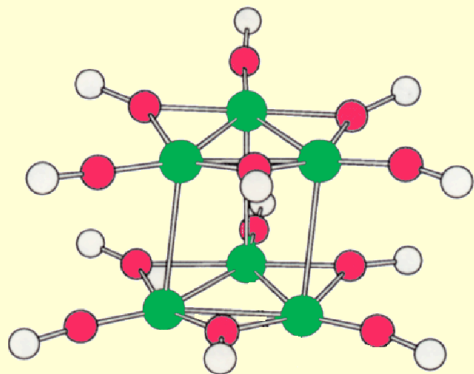
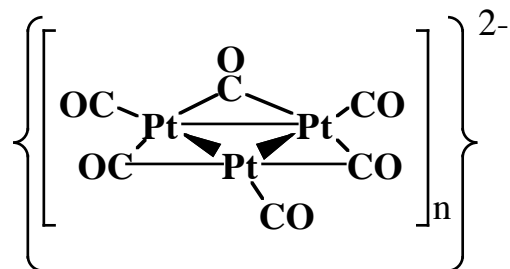
 $2e^-$ 

MO Diagram from $[M_3L_8]$ Group 10 Clusters with CVE = 44

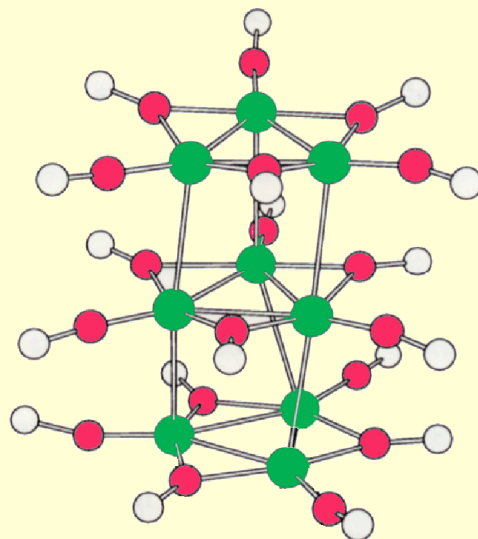
Platinum Carbonyl Anion Clusters Formulated as



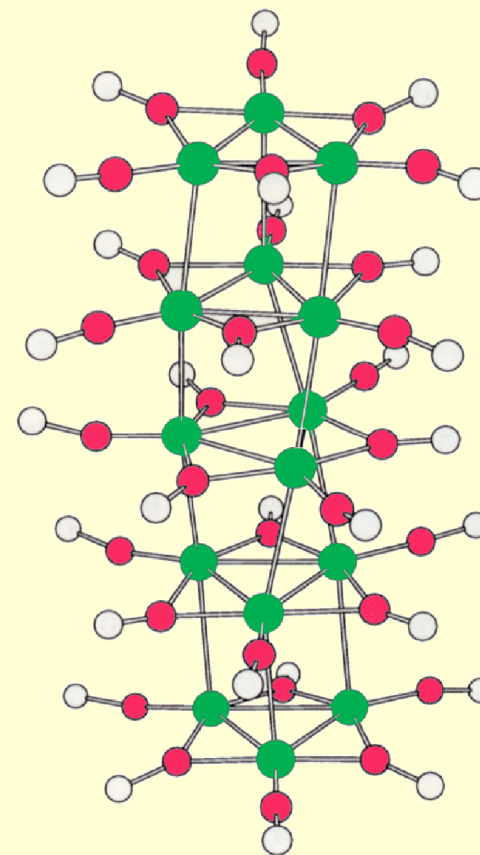
$n = 2$ (86e), 3 (128e), 4 (170e), 5 (212e), 6 (254e), 10 (422e)



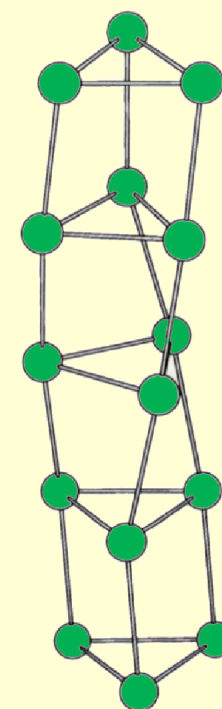
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_2^{2-}$
CVE = 86



$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_3^{2-}$
CVE = 128



$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_5^{2-}$
CVE = 212



(4) 一次元を指向した 金属クラスターの化学

ナノスケールでの物質創り

ミクロ領域

Bottom Up Strategy

メゾ領域

高効率
省エネルギー
省スペース
環境調和

マクロ領域

Top Down Strategy

原子 分子

0.1 nm

1 nm

10 nm

100 nm

Mb
チップ

1 μm

CD

10 μm

厚膜

100 μm

導線
ガラス
ファイバー

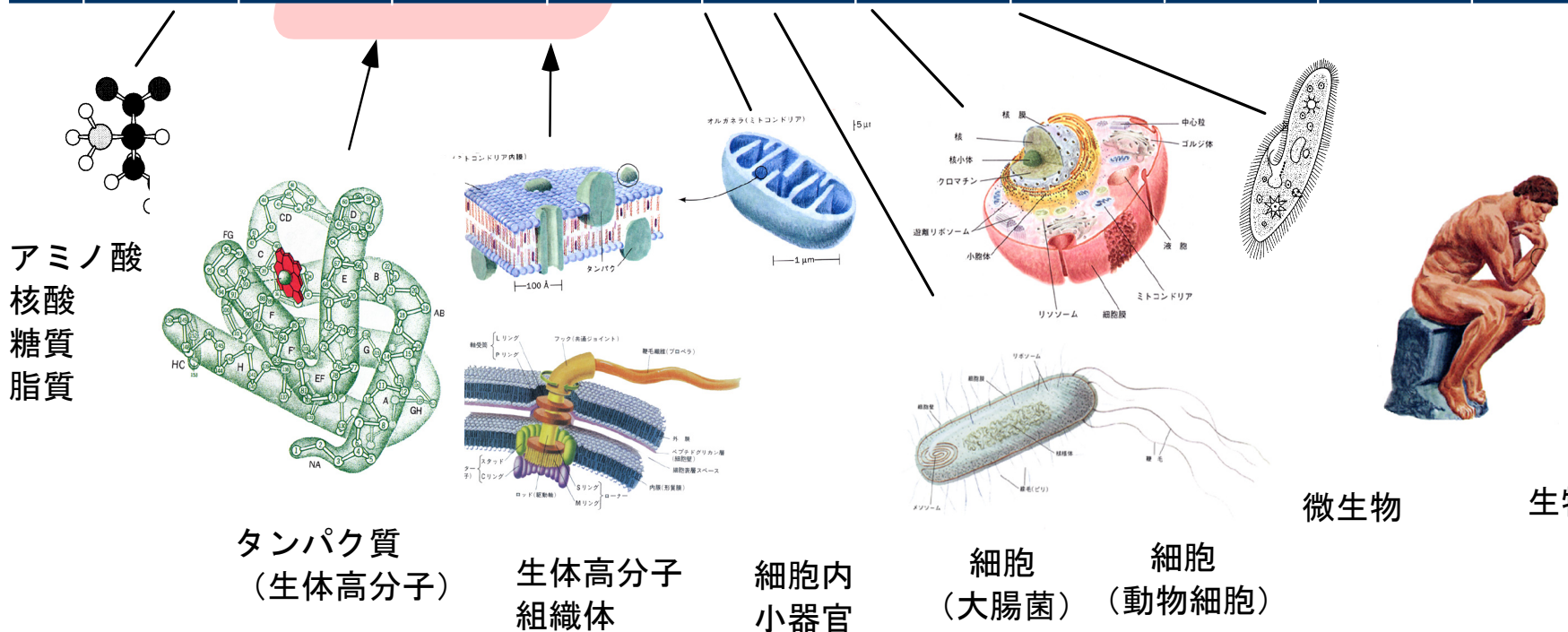
1 mm

ネジ

1 cm

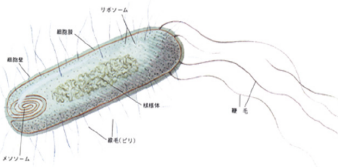
工具
機械
機器

0.1 m

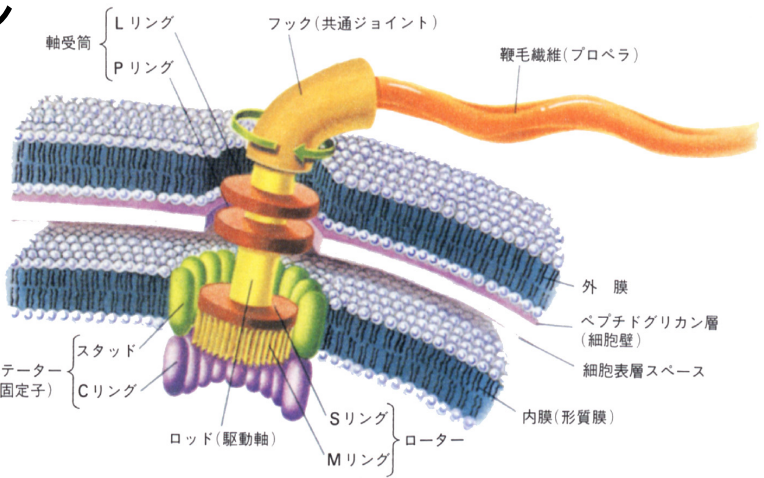


ナノスケールの生体システム

ナノマシン

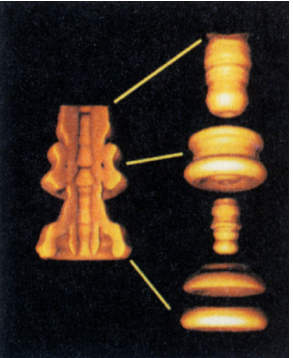


グラム陽性菌
鞭毛の構造



軸受筒 { Lリング, Pリング }
フック(共通ジョイント)
鞭毛繊維(プロペラ)
外膜
ペプチドグリカン層(細胞壁)
細胞表層スペース
内膜(形質膜)
ステーター(固定子) { スタッド, Cリング }
ロッド(駆動軸)
Mリング
Sリング
ローター

電子顕微鏡写真 イメージ再構成



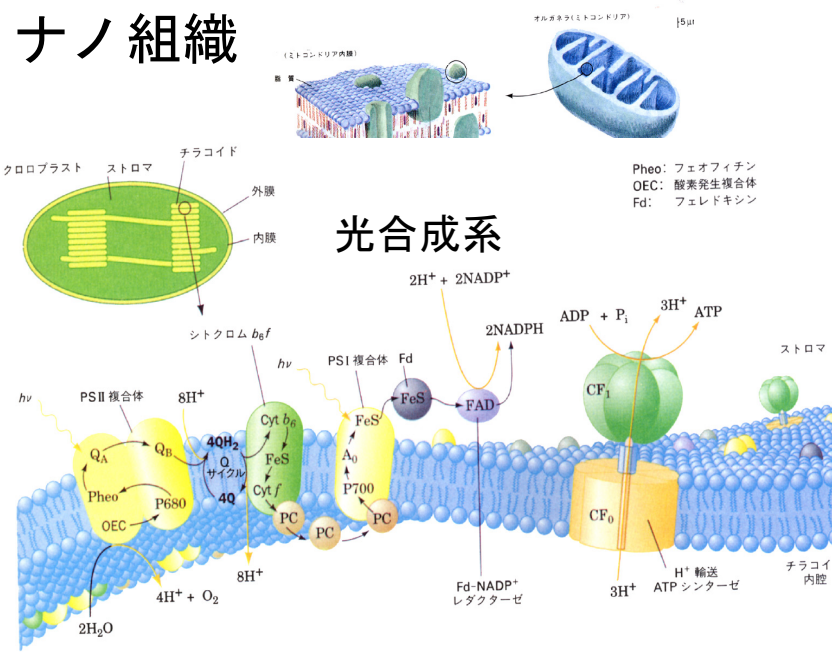
ナノ工場



電子顕微鏡写真
イメージ再構成

リボソームタンパク質合成

ナノ組織



クロロプラスト ストroma 外膜 内膜
チラコイド
シトクロム *b₆f*
PSII 複合体
PSI 複合体
F_d
CF₁
CF₀
H⁺ 輸送 ATP シンターゼ

光合成系

2H⁺ + 2NADP⁺ → 2NADPH
ADP + P_i → 3H⁺ ATP

レダクターゼ

レオニナ(ミトコンドリア) [5μm]

Phco: フェオフィチン
OEC: 酸素発生複合体
Fd: フェレドキシン

分子機械の設計と合成

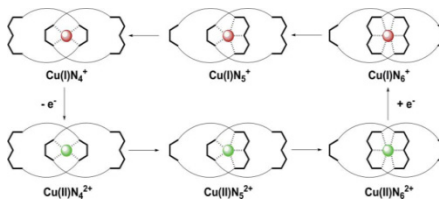
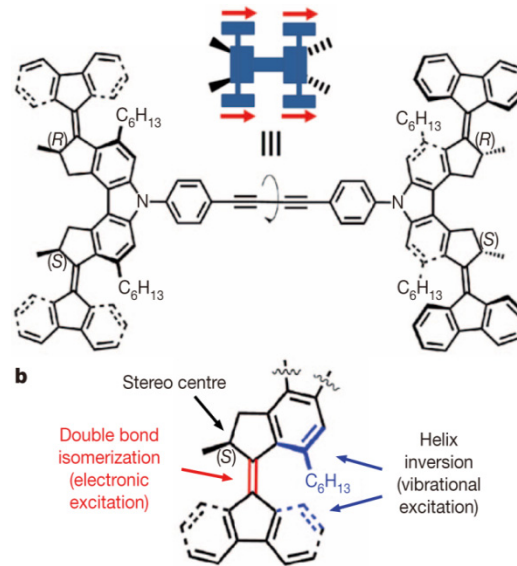
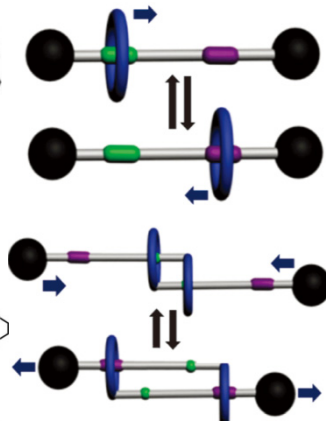
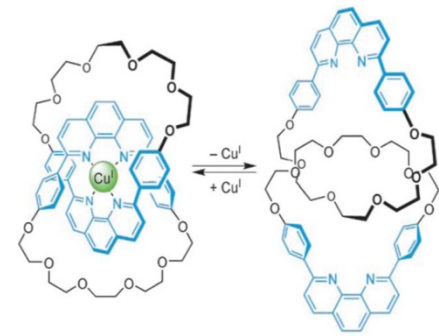
The 2016 Nobel Prize in Chemistry

ナノマシン

Genesis of the Nanomachines

nanocars

Dalton Trans. 2010

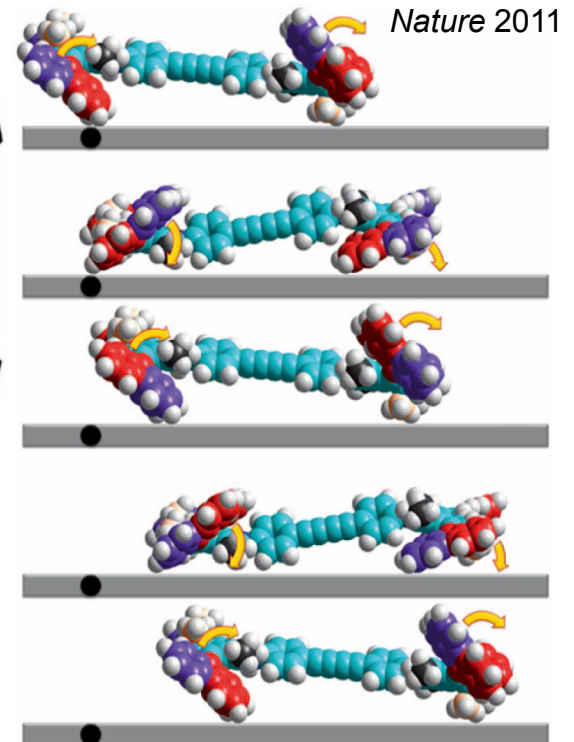


Chem. Soc. Rev. 2012

catenanes

rotaxanes

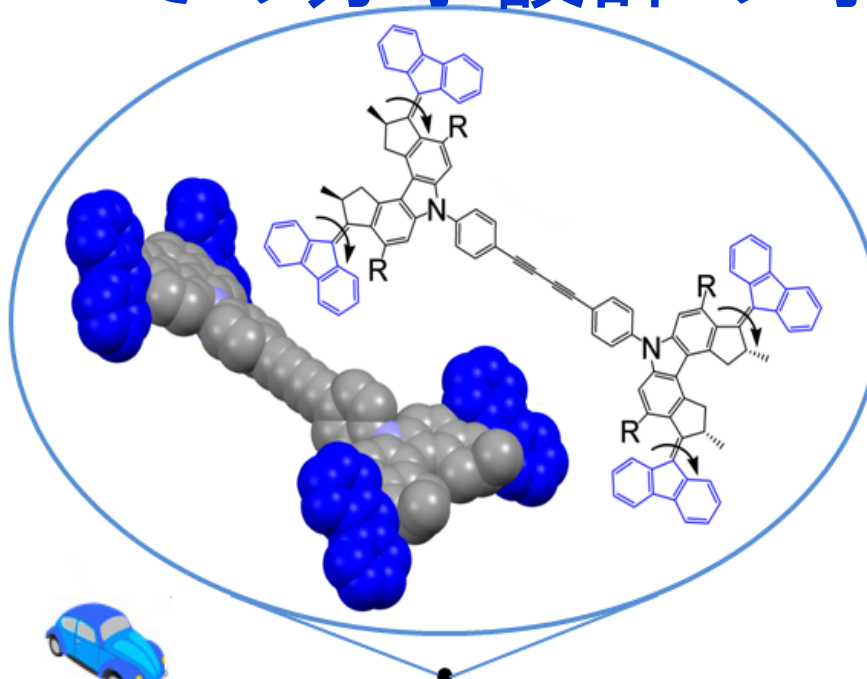
Prof. Jean-Pierre Sauvage Prof. Sir J. Fraser Stoddart



Prof. Ben L. Feringa

ナノオーダーでの分子設計の可能性

ボトムアップ型の分子合成
巨大分子合成
複雑・未解明
困難
.....



省エネルギー
省資源
省スペース
高密度
高速
高機能
さらに.....



F1カー



ミニカー

分子カー
分子機械



マクロ

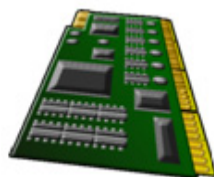
ナノ(メゾ)

ミクロ

真空管

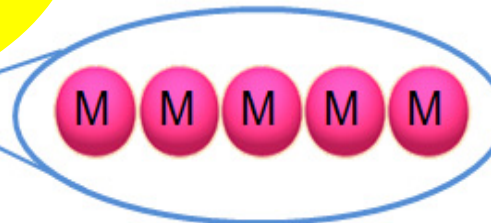


集積回路



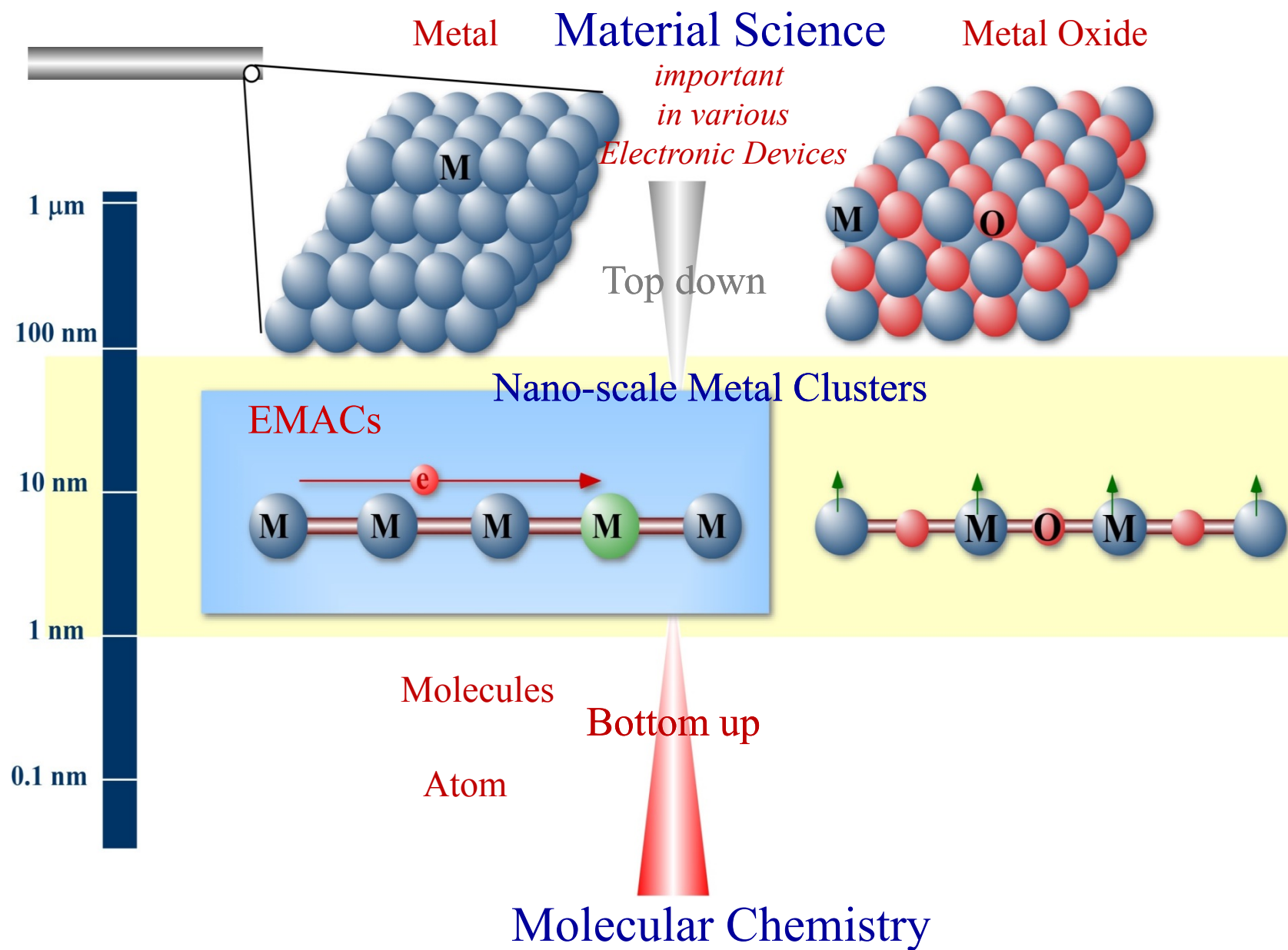
分子回路
分子素子

分子ワイヤー(分子性金属鎖)



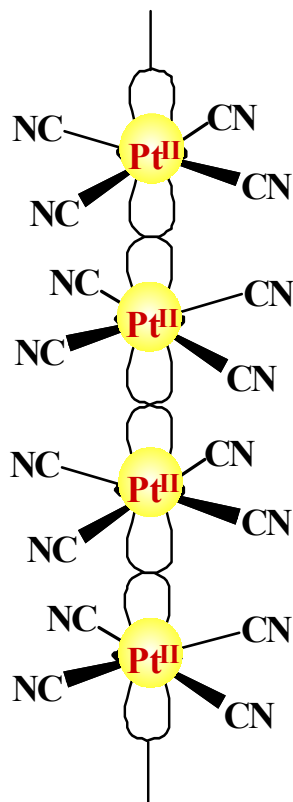
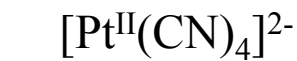
構造規制された金属クラスター

Bottom Up Strategy in Metal Cluster Chemistry

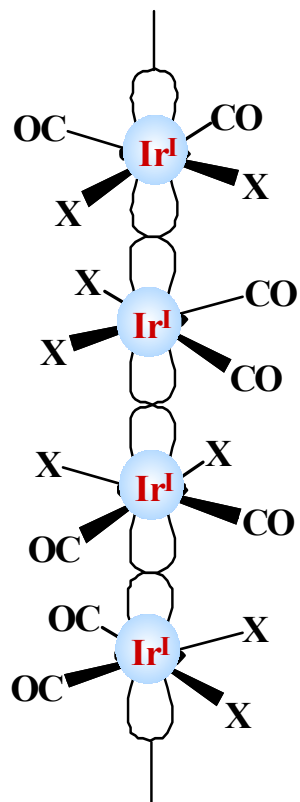


1D Metal Chains in Solid State Crystals

d^8

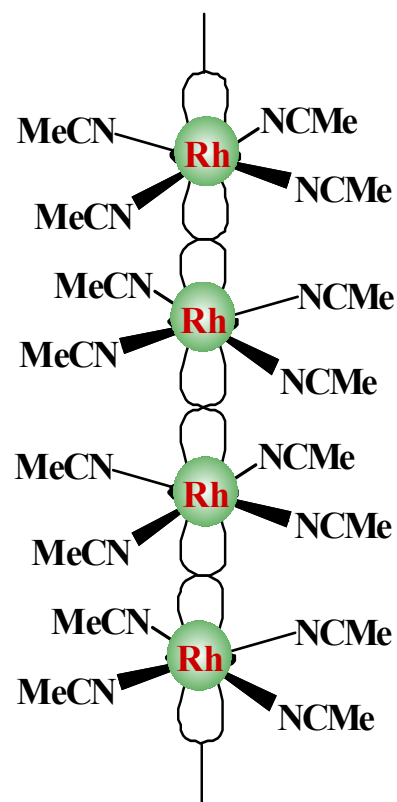


Krogmann salts
 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{X}_{0.3}$



$\text{M}_{0.5-0.62}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2]$

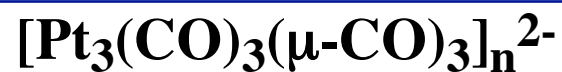
J. S. Miller, *Prog. Inorg. Chem.*,
 1976, 20, 8001.



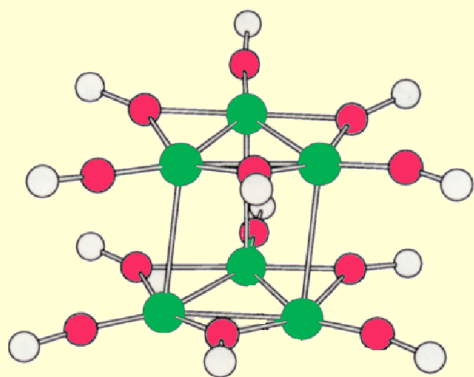
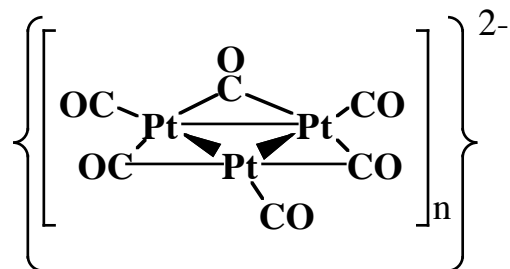
$[\text{Rh}^{\text{I,II}}_2(\text{MeCN})_{10}]^{3+}$

K. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*,
 1999, 121, 8005.

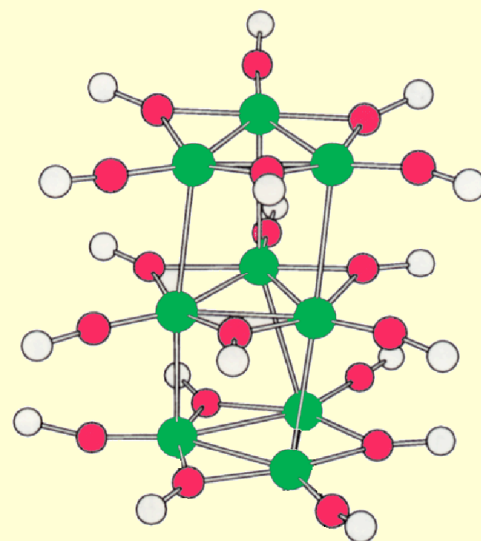
Platinum Carbonyl Anion Clusters Formulated as



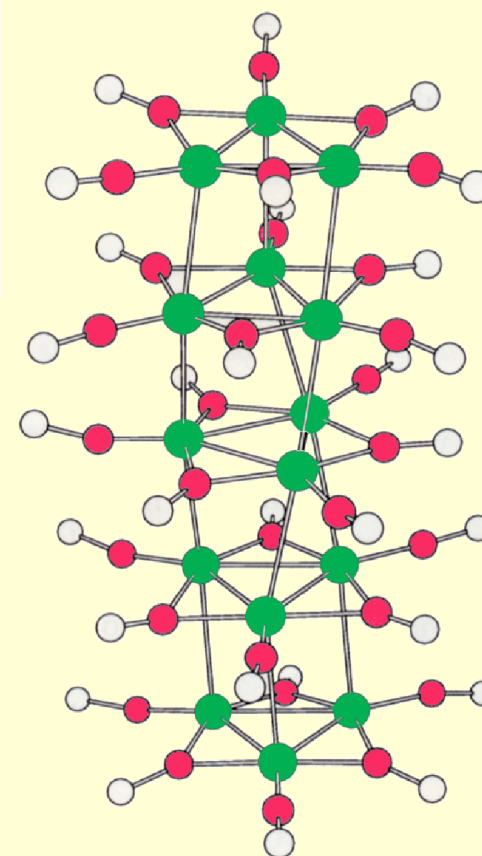
$n = 2$ (86e), 3 (128e), 4 (170e), 5 (212e), 6 (254e), 10 (422e)



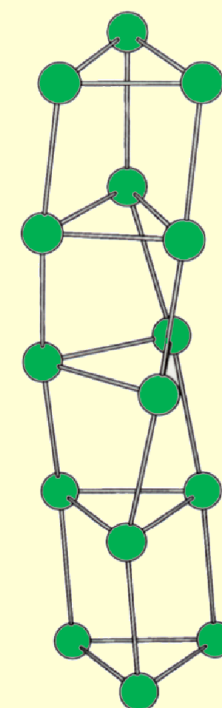
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_2^{2-}$
CVE = 86

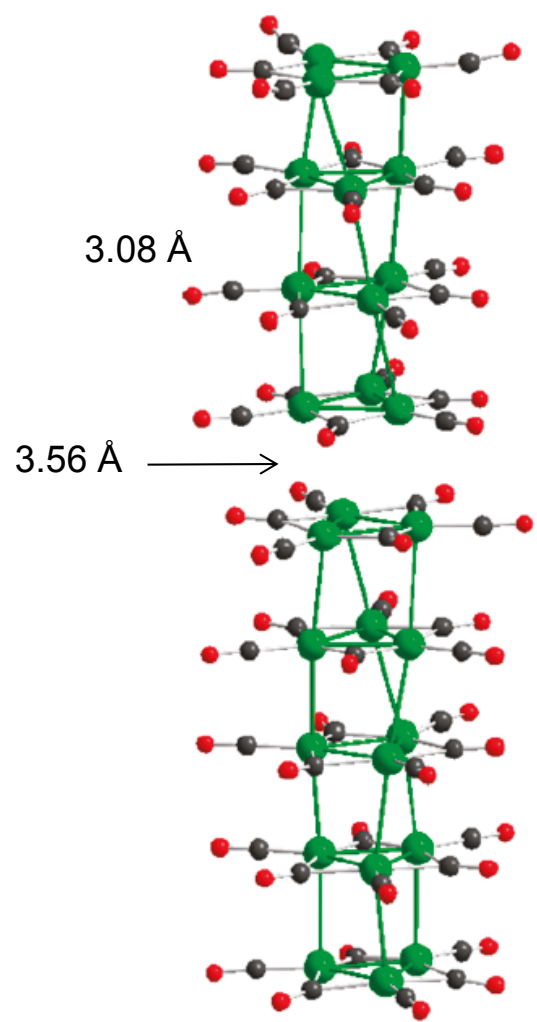


$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_3^{2-}$
CVE = 128

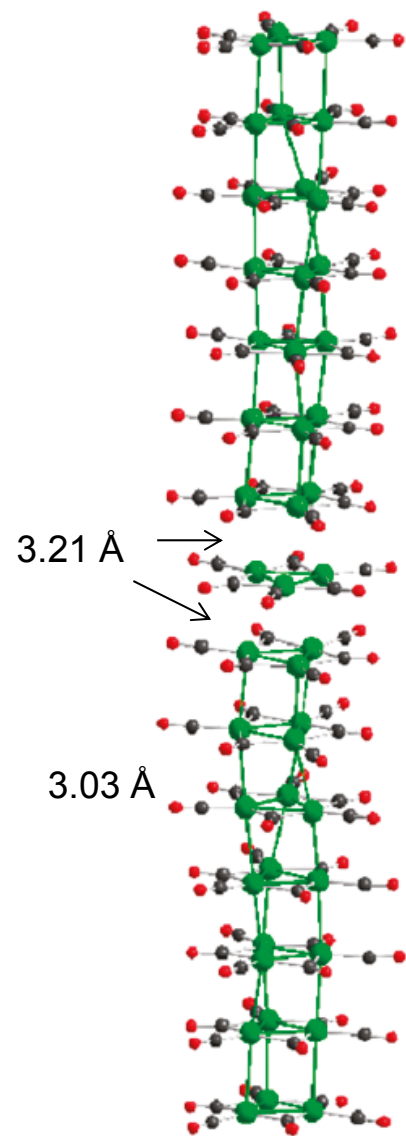


$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_5^{2-}$
CVE = 212

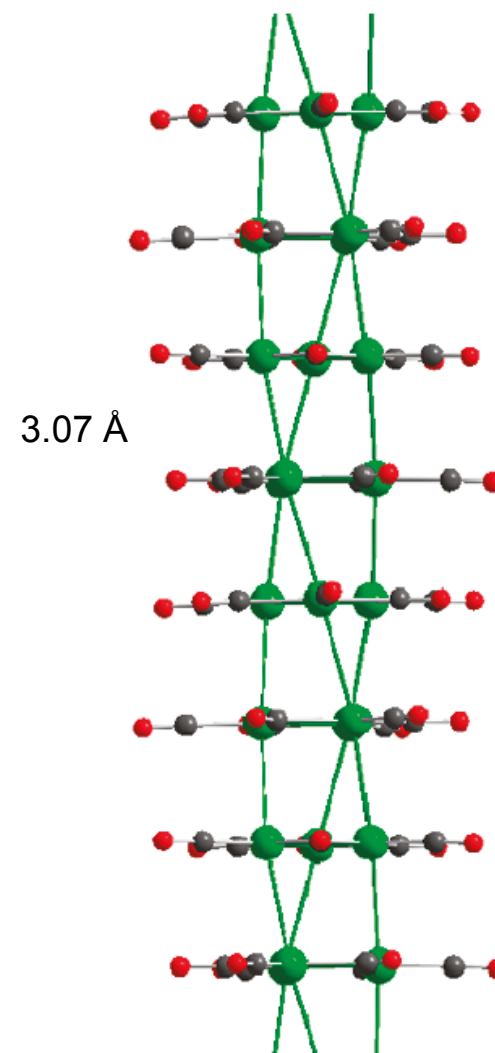




$n = 5$



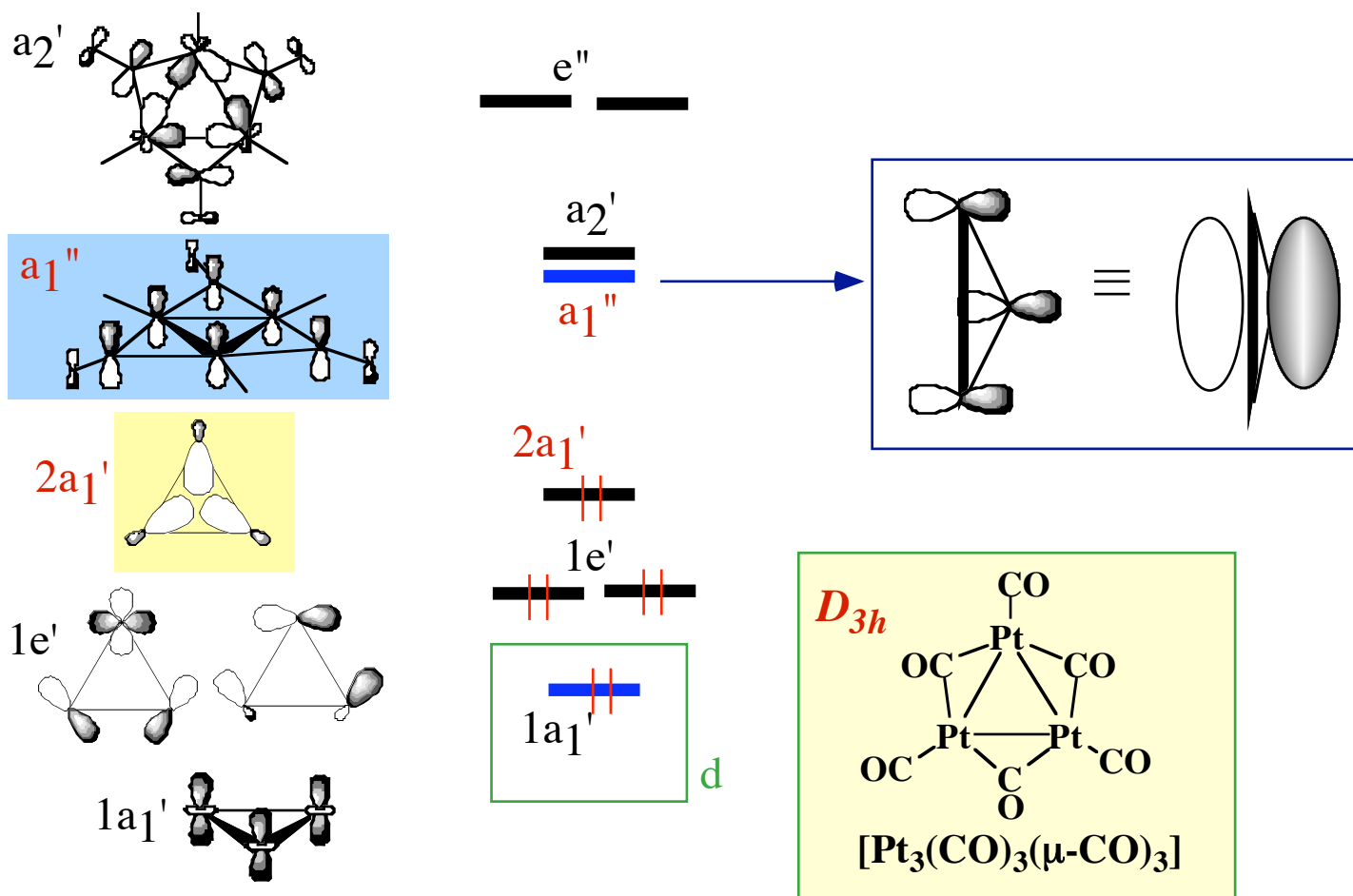
$n = 8$



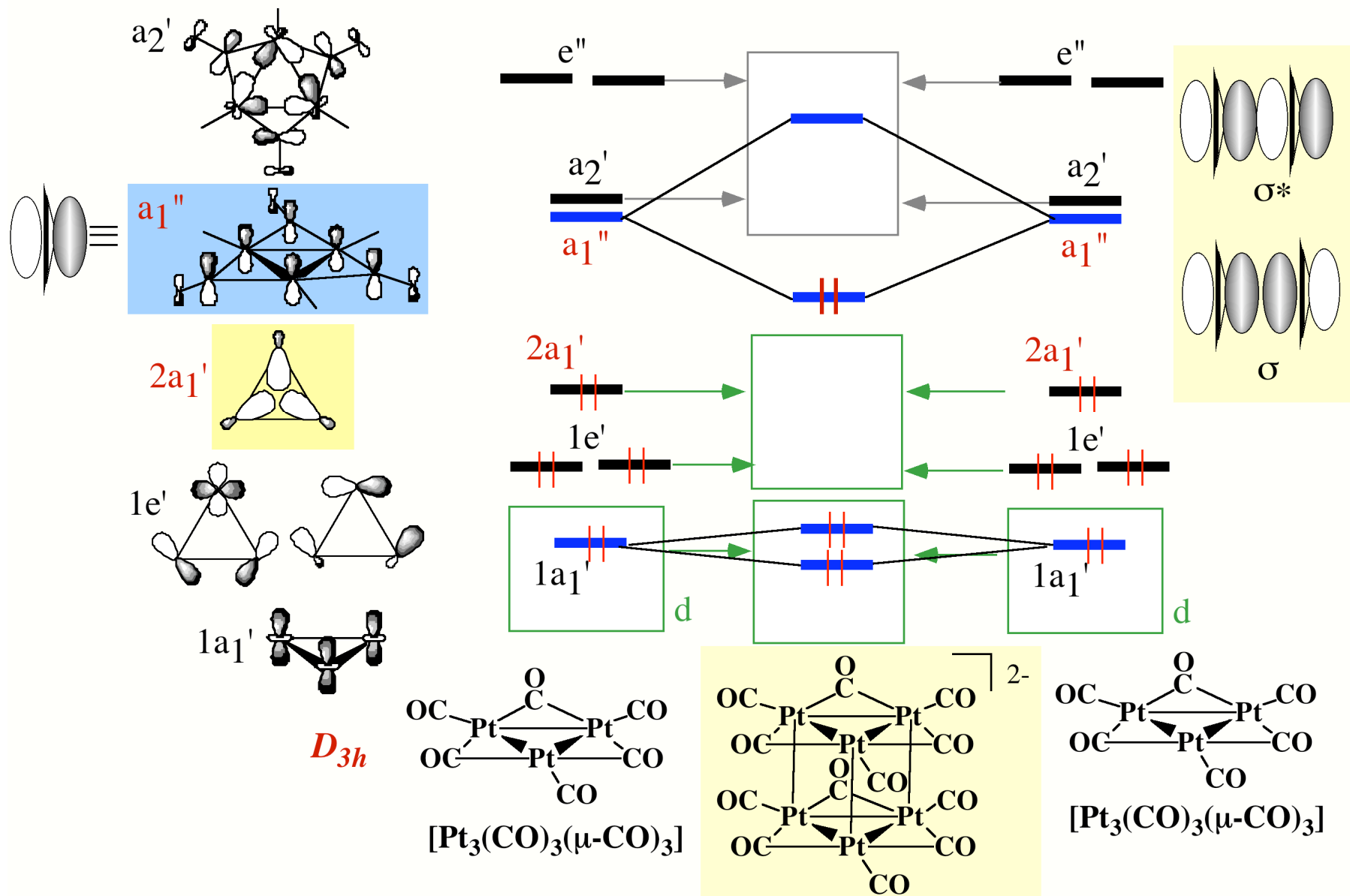
$n = 8$



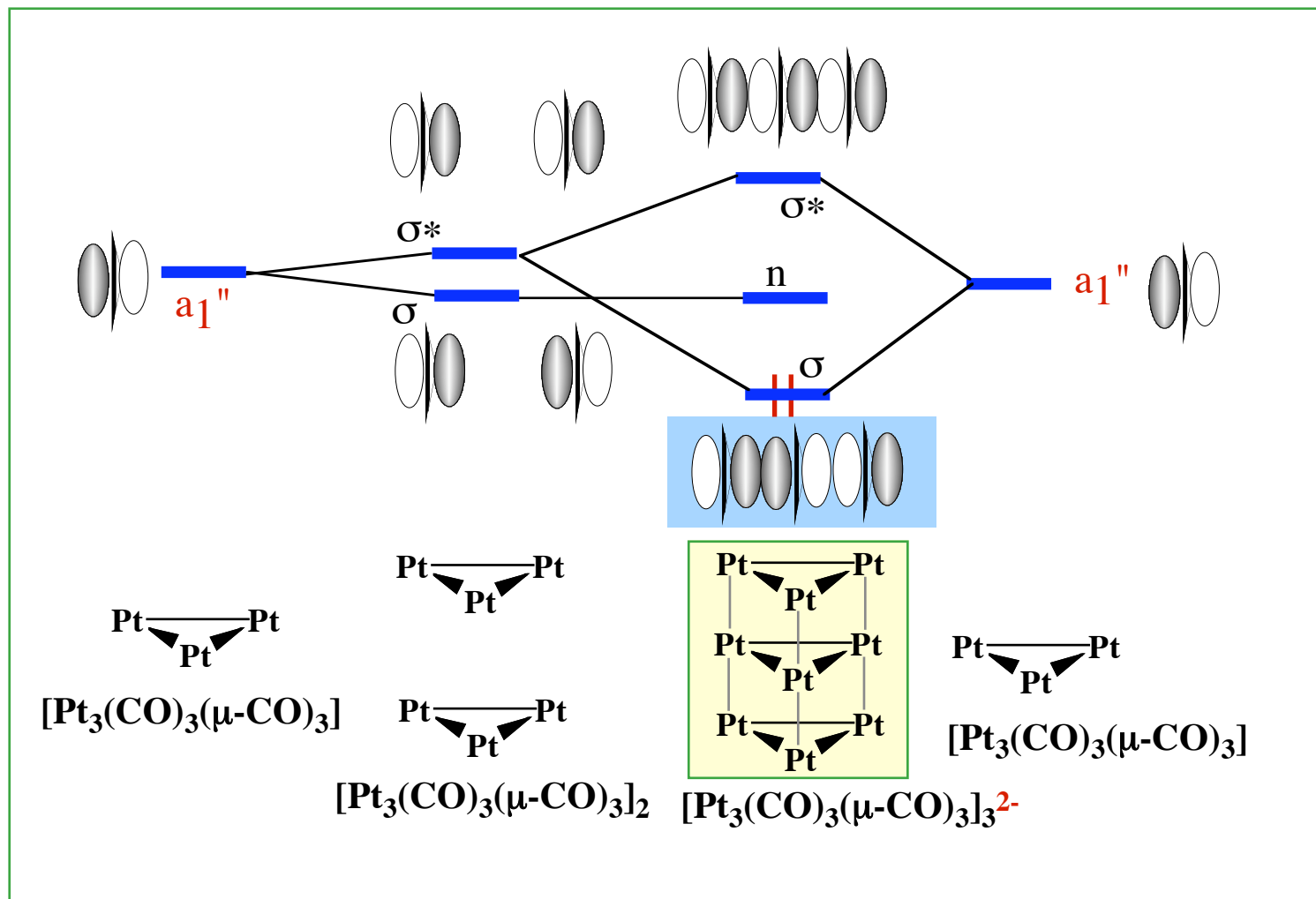
Frontier Orbitals of $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]$ Unit



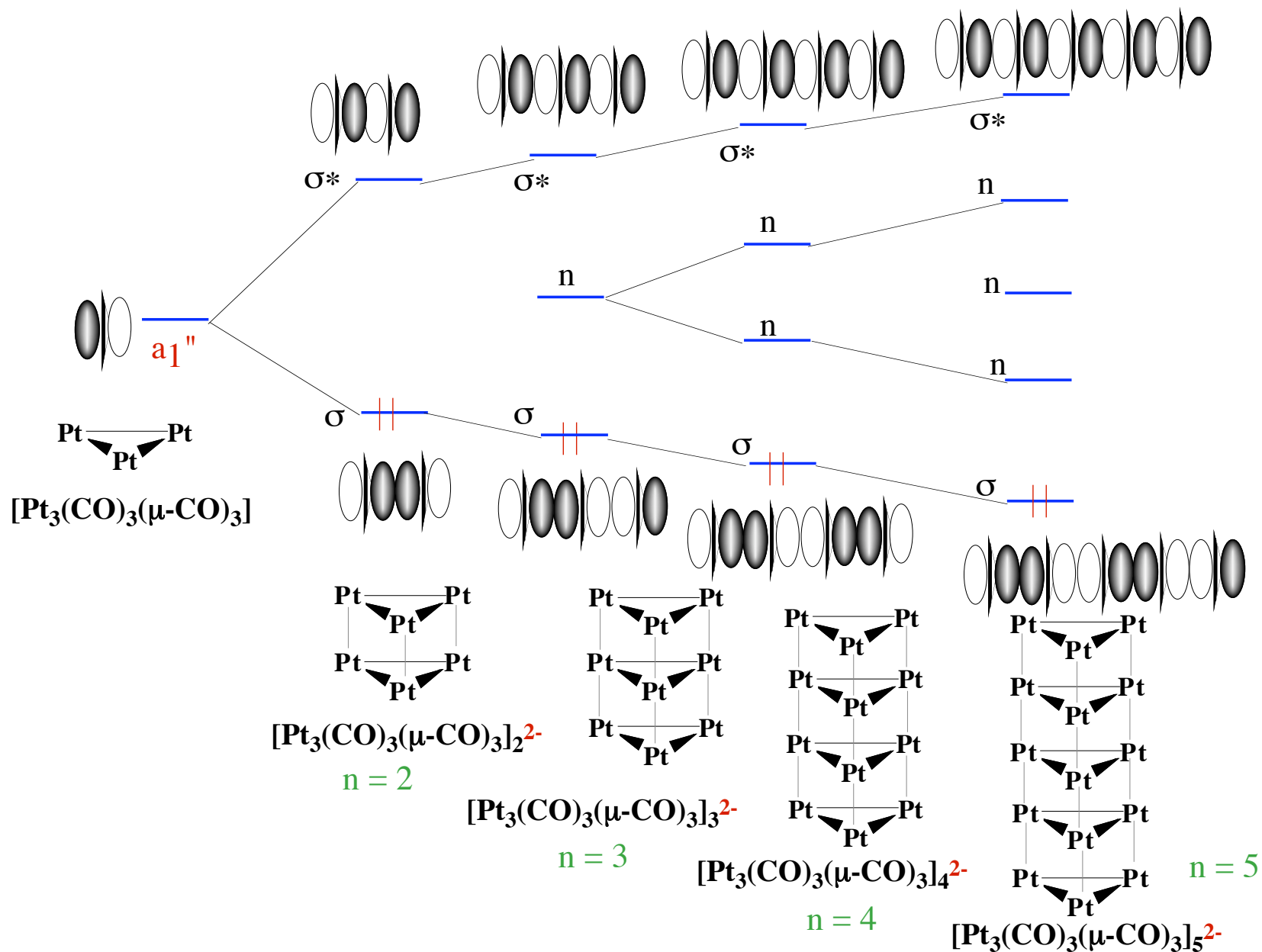
MO Diagram of $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_2^{2-}$ Cluster



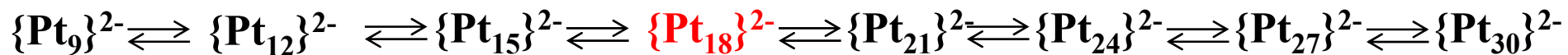
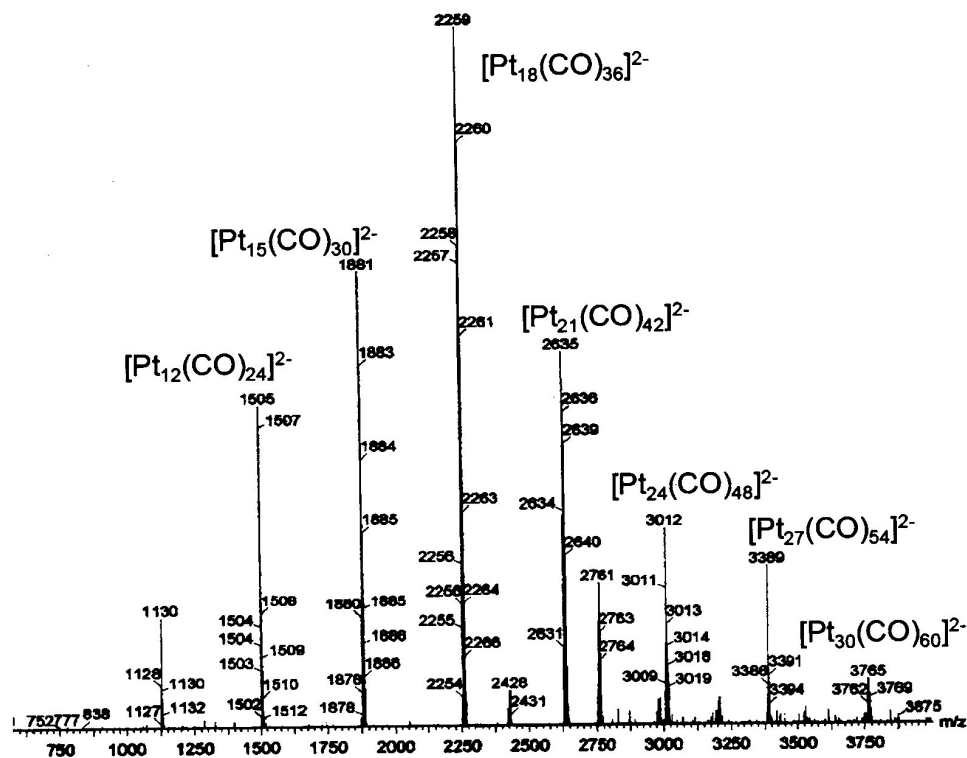
MO Diagram of $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_3^{2-}$ Cluster



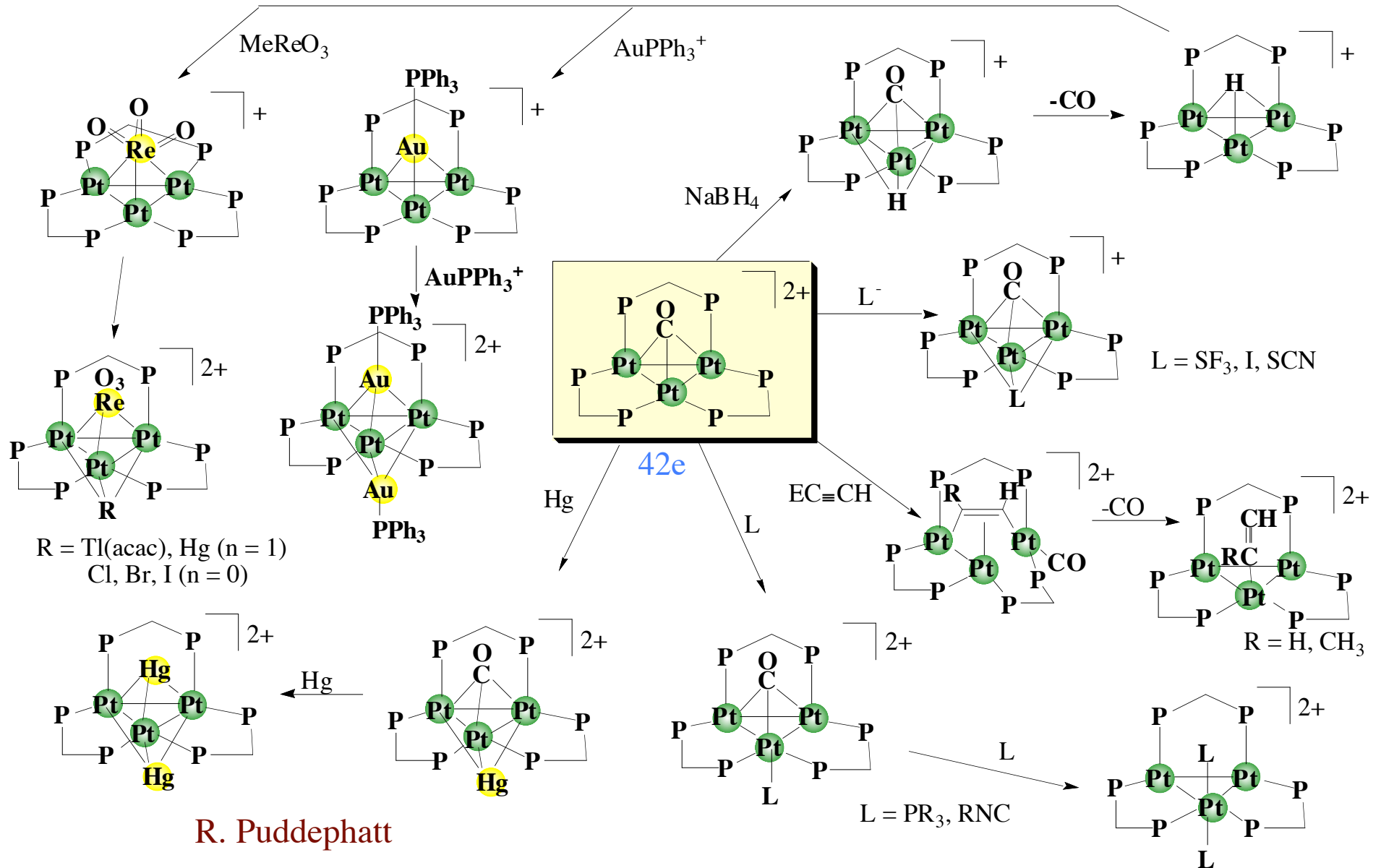
MO Diagram of $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_n^{2-}$ Cluster



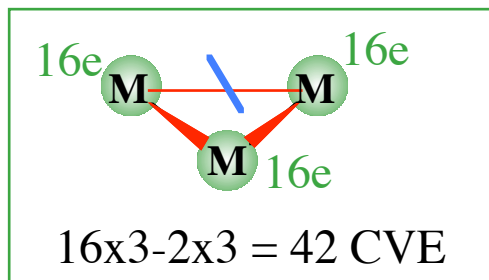
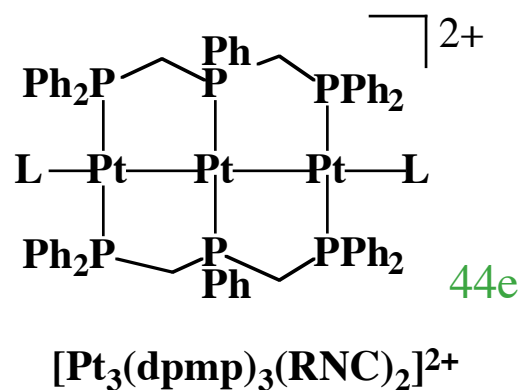
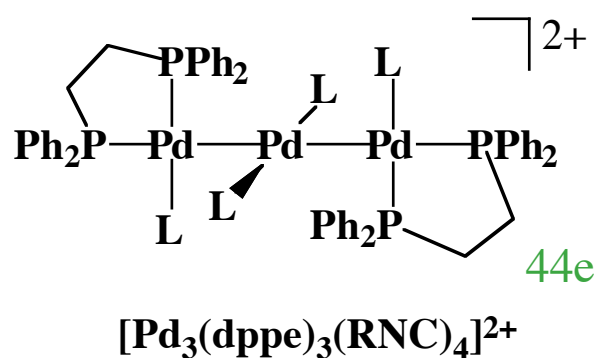
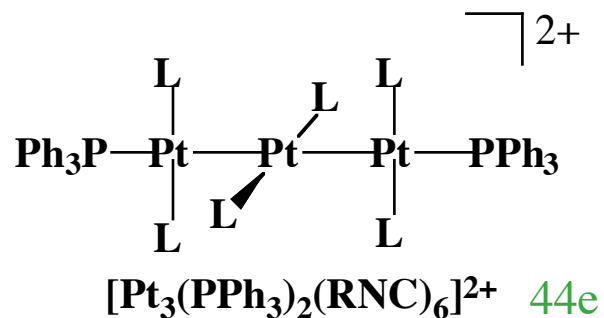
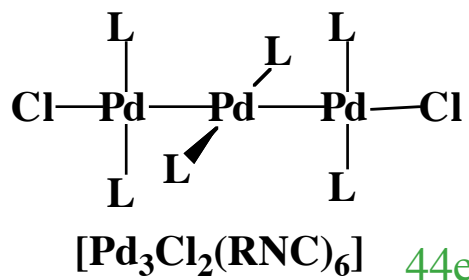
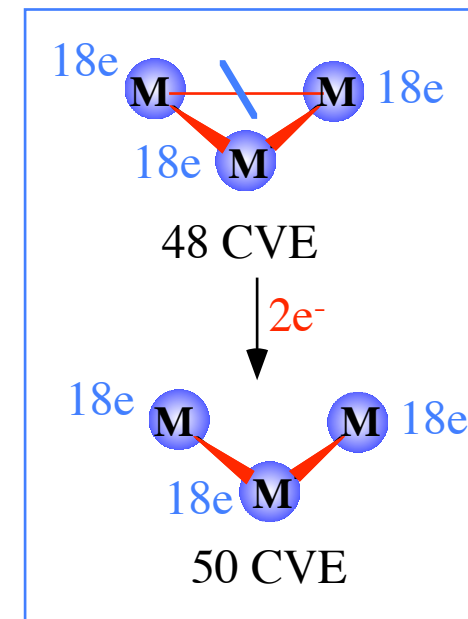
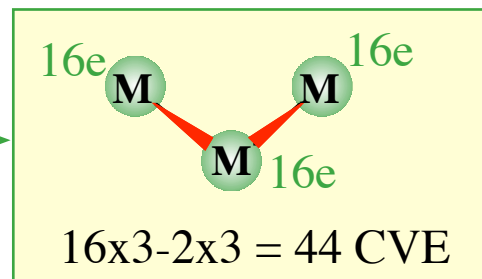
ESI-MS spectrum of $[\text{MBu}_4]_2[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]$ in acetone.



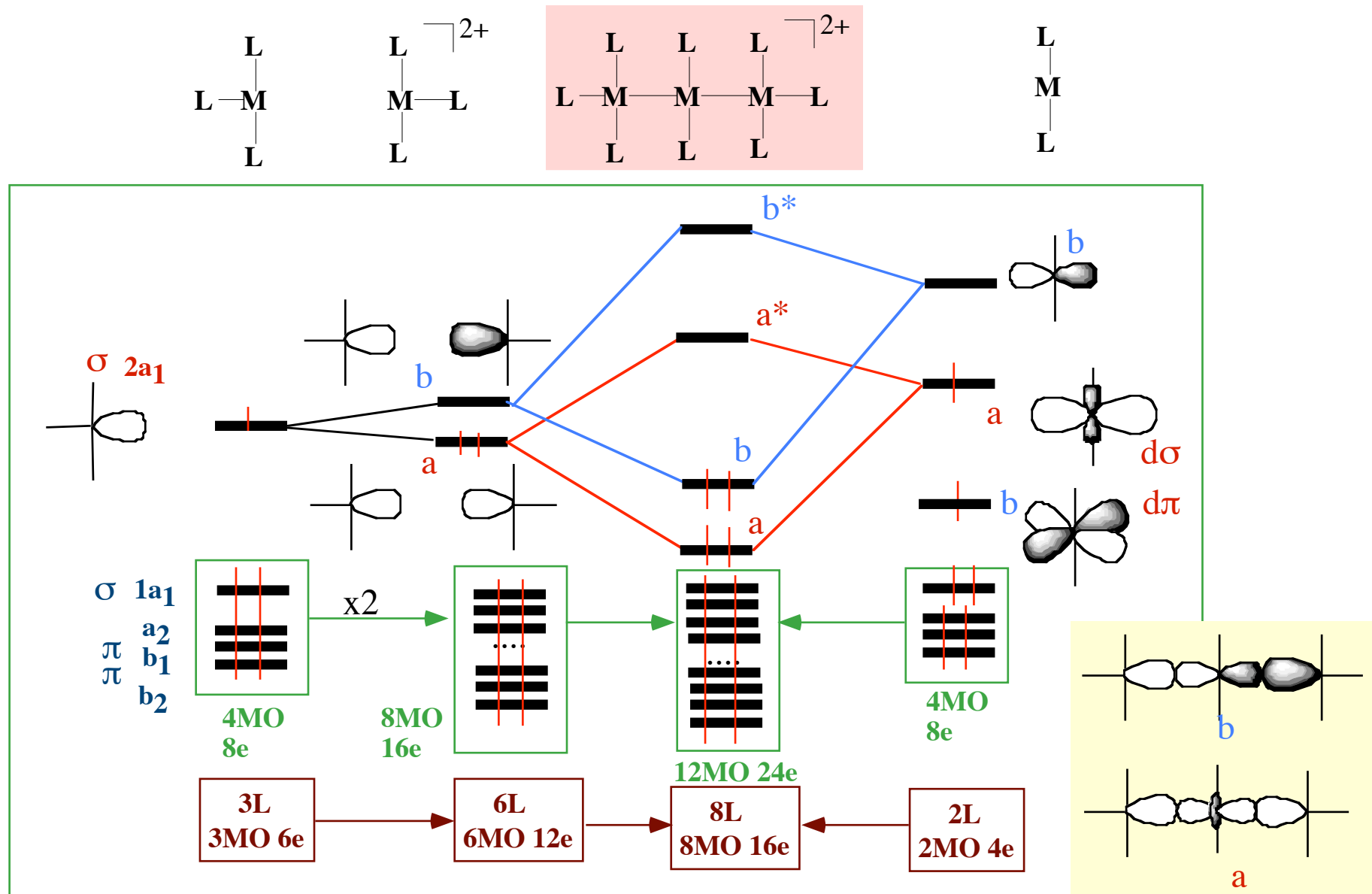
Reactions of $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ with Small Organic Molecules and Metal Units



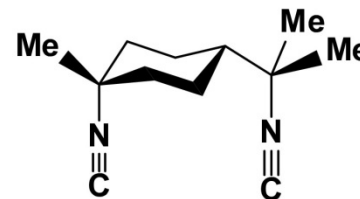
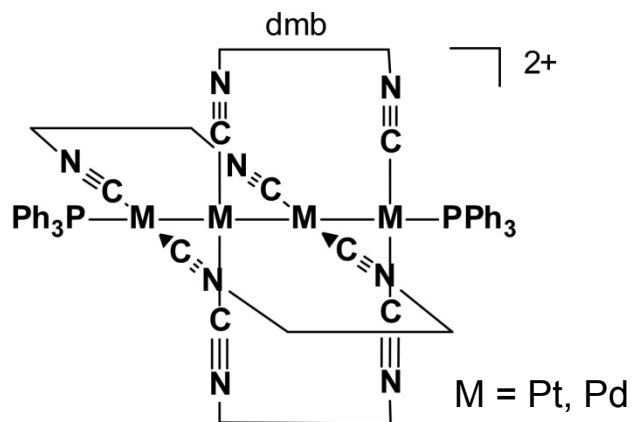
Linear Chain $[M_3L_8]$ Group 10 Clusters with 44 CVE

 $2e^-$ 

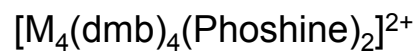
MO Diagram from $[M_3L_8]$ Group 10 Clusters with CVE = 44



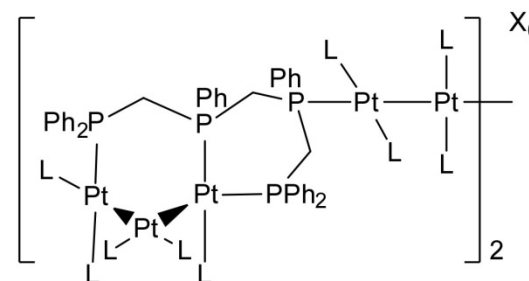
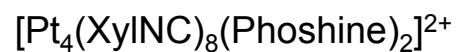
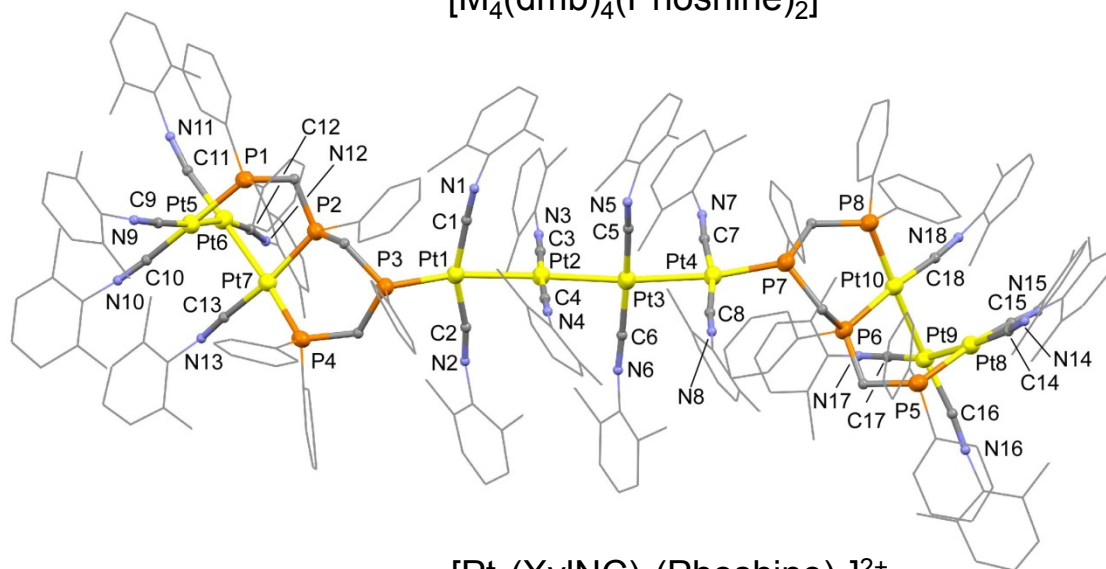
Linear Chain $[M_4L_{10}]$ Group 10 Clusters with 58 CVE



dmb = 1,9-dicyano-*p*-menthan



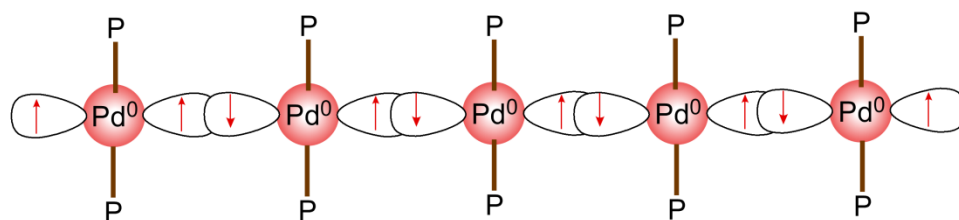
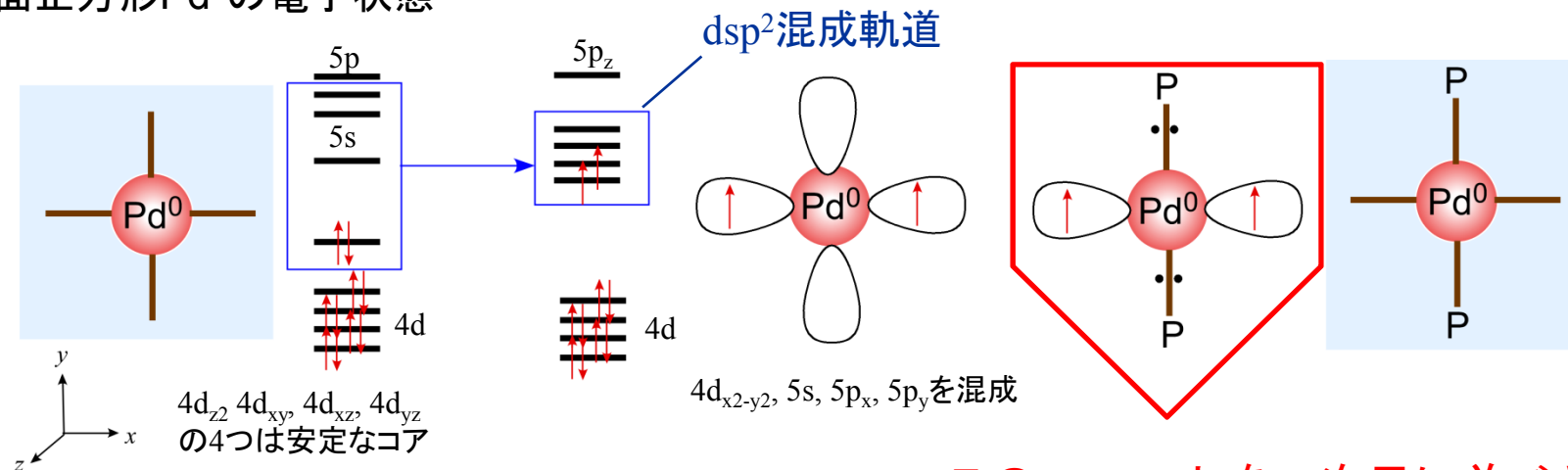
P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* 1999.



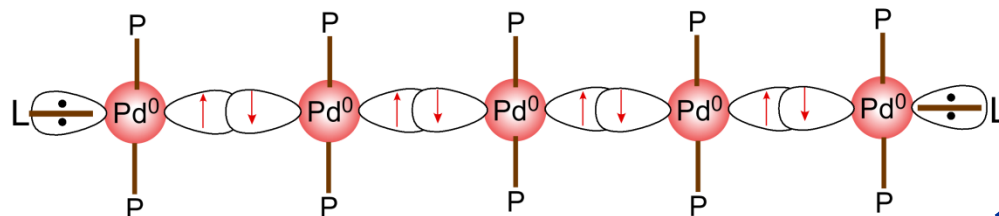
T. Tanase, *J. Organomet. Chem.* 2018.

Pd原子はなぜ一次元につながるのか <VB法>

平面正方形Pd⁰の電子状態

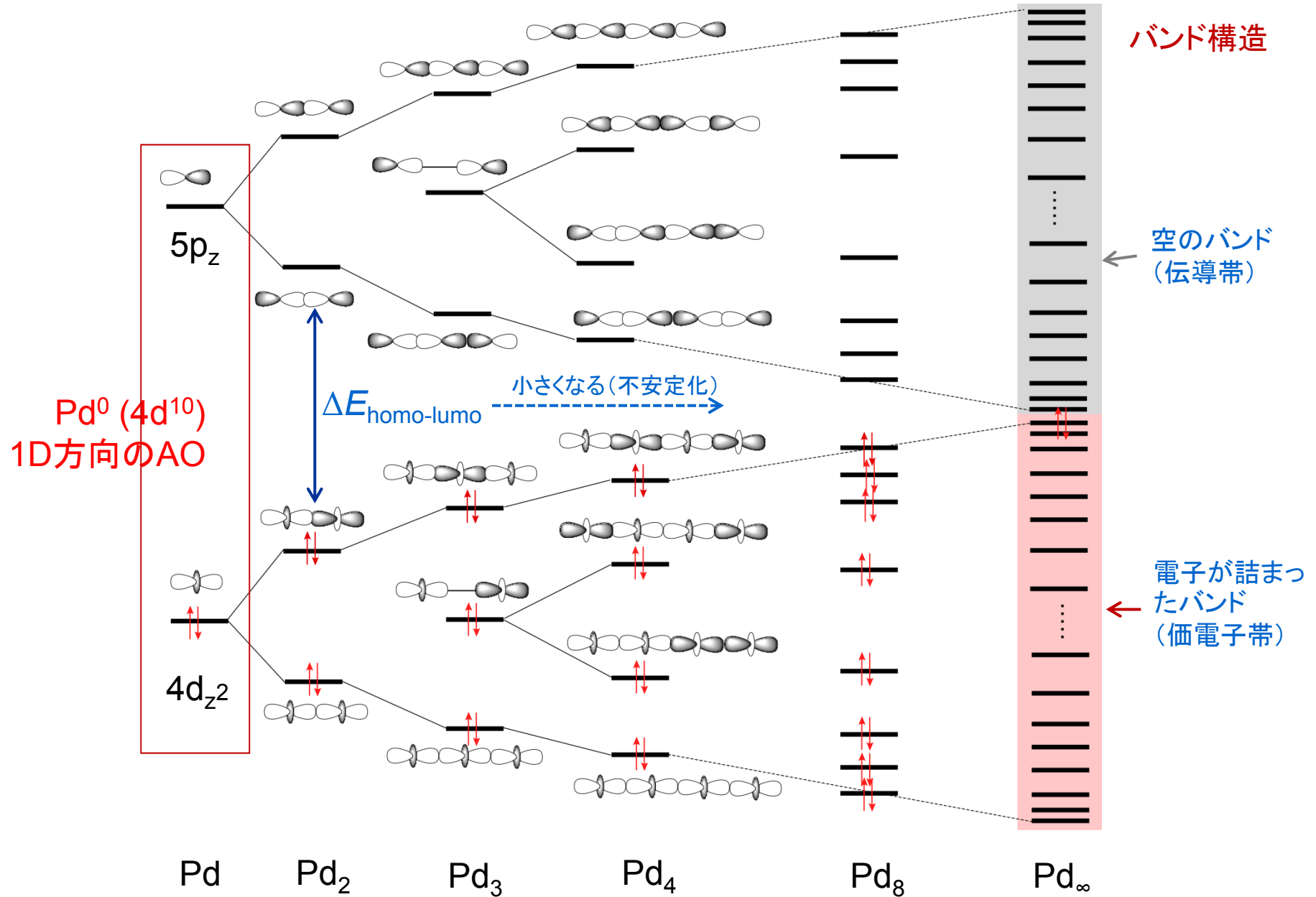


↓ 2電子酸化



分子性の金属鎖になる

Pd原子はなぜ一次元につながらないのか <MO法>



Murahashi's Pd Chains

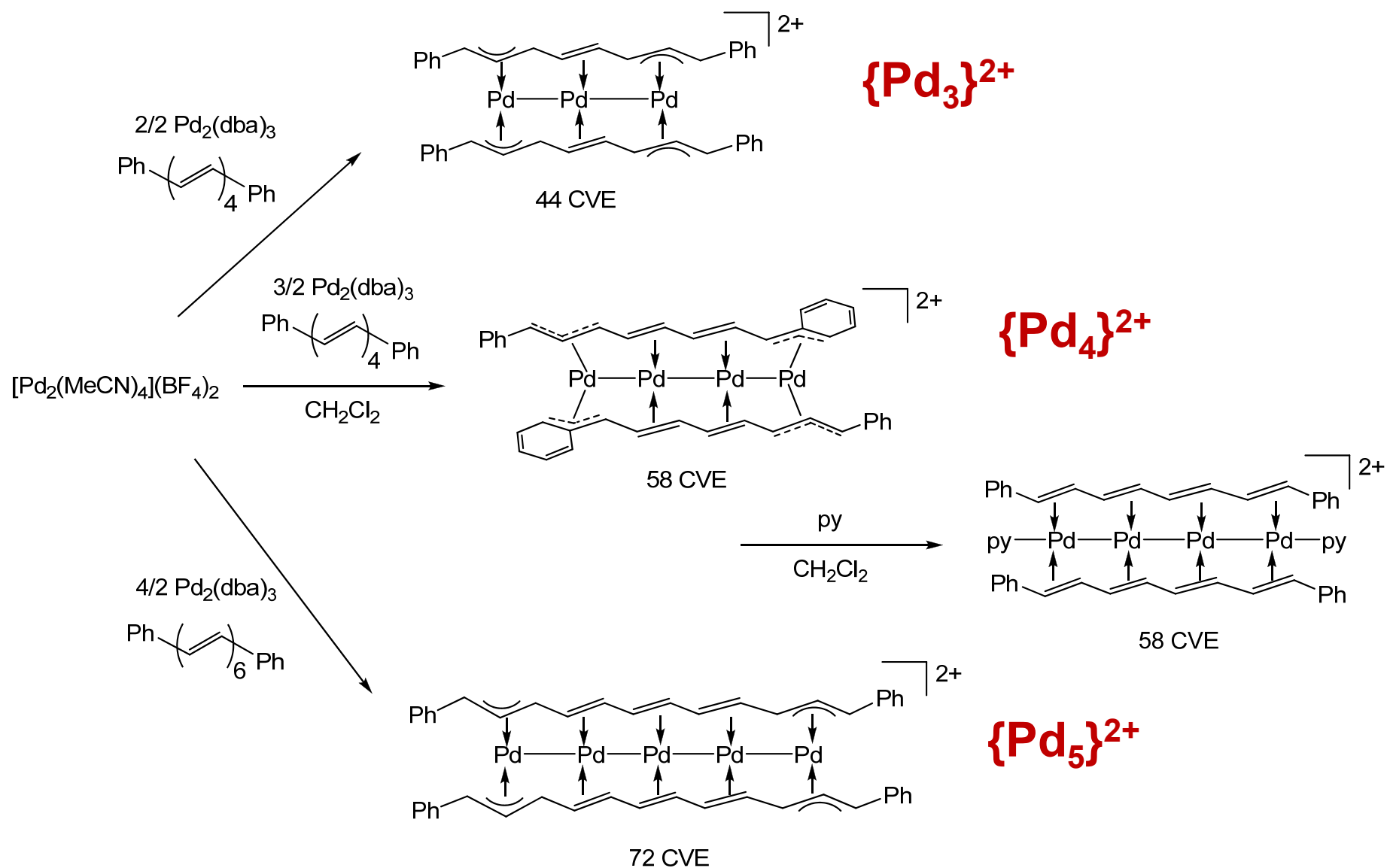
π -Sandwiched Chain

H. Kurosawa, T. Murahashi, K. Yamamoto (Osaka Univ., TIT)

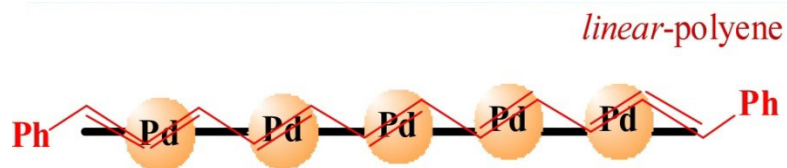
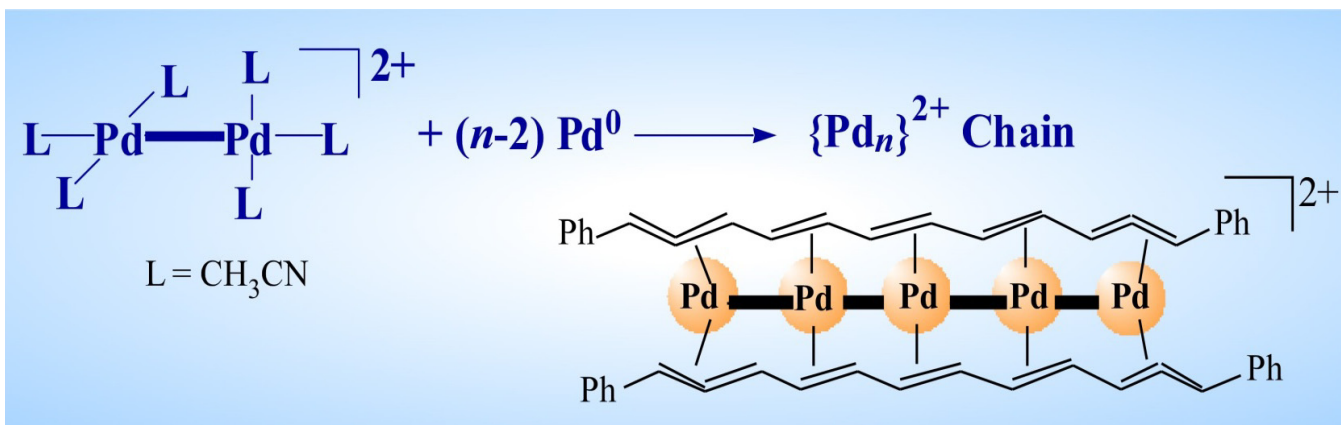
J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 10660

Nat. Commun. 2015, 6, 6742/ncomms7742, etc.

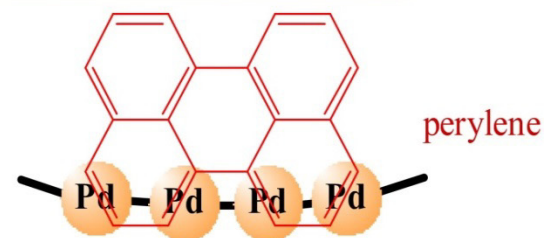
1D Sandwich Pd Clusters by Murahashi & Kurosawa



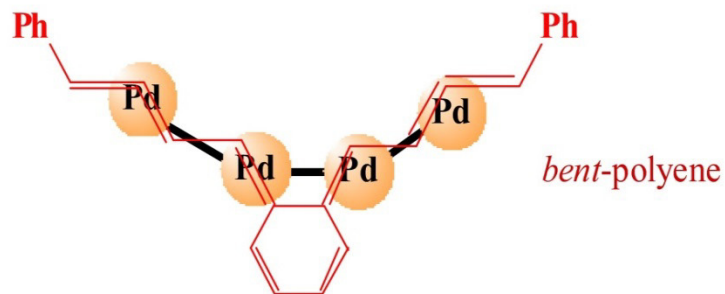
1D and 2D Sandwich Pd Clusters by Murahashi & Kurosawa



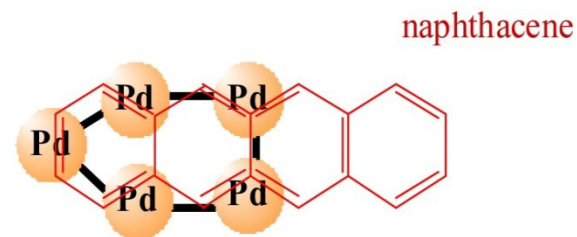
J. Am. Chem. Soc., **1999**, *121*, 10660.



J. Am. Chem. Soc., **2003**, *125*, 8436.



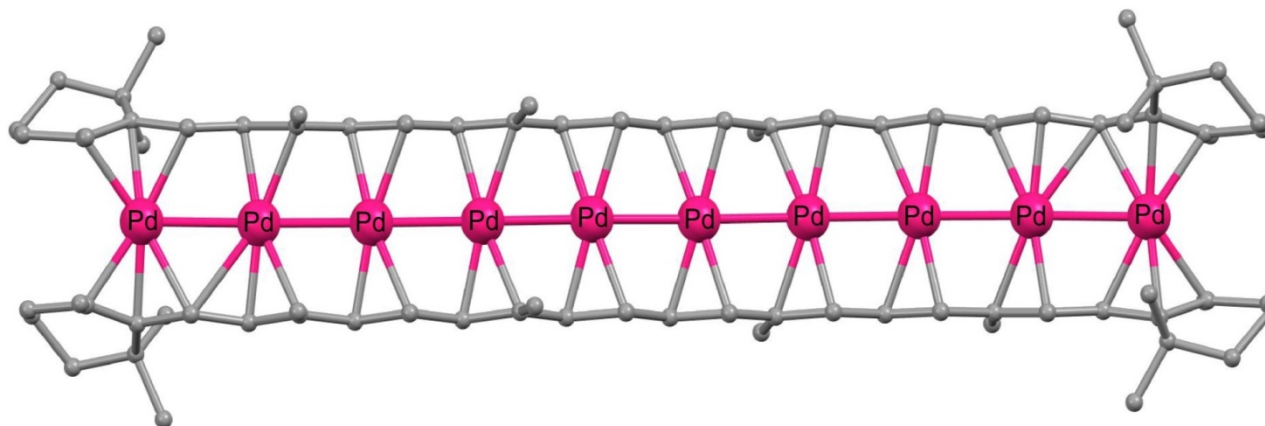
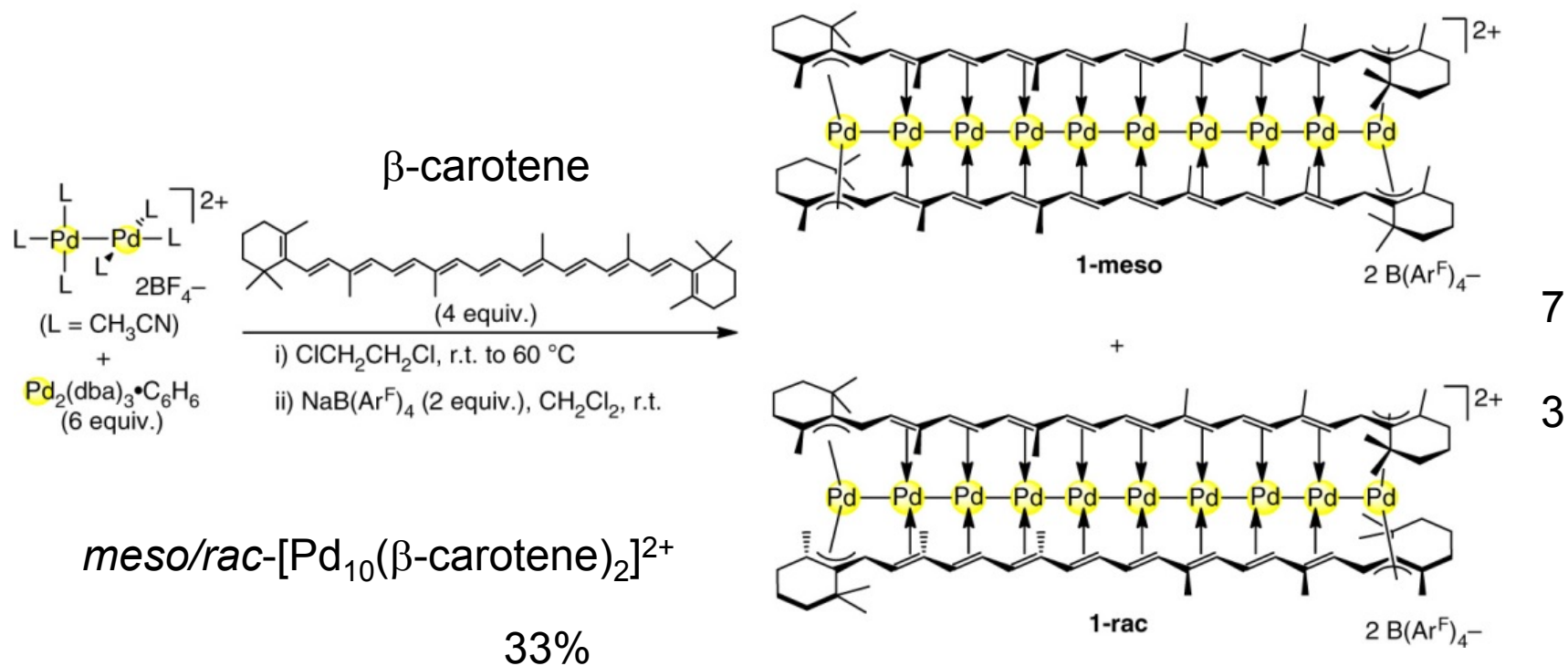
Angew. Chem. Int. Ed., **2006**, *45*, 5799.



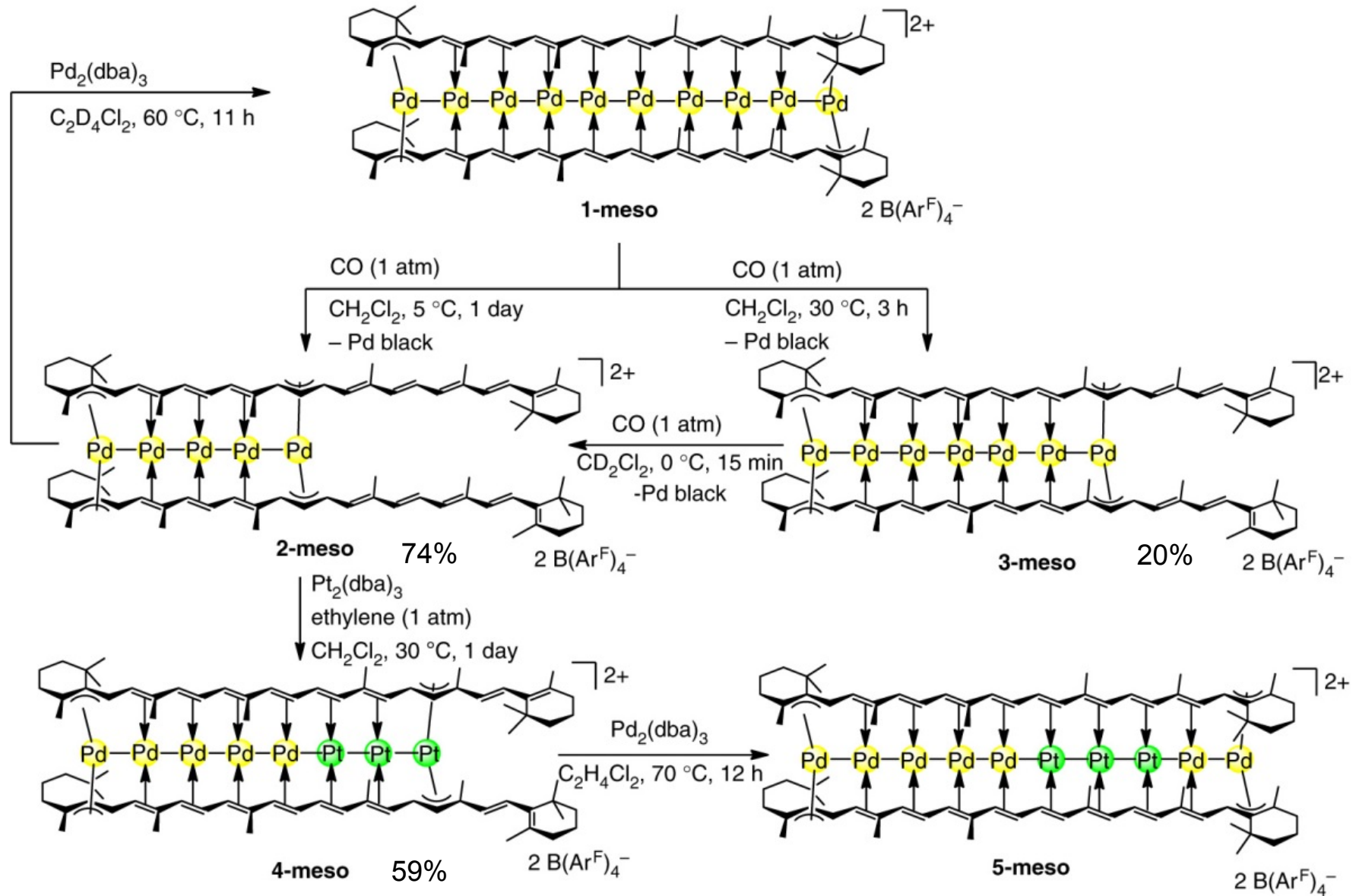
Science., **2006**, *313*, 1104.

Flexible Palladium Chains

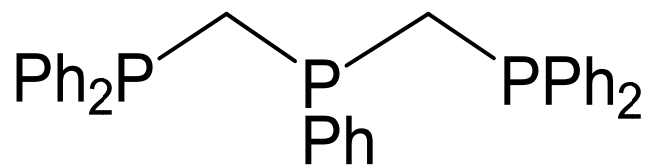
Pd₁₀ Wires Stabilized by β-Carotene



Pd₅Pt₃Pt₂ Mixed-Metal Wires

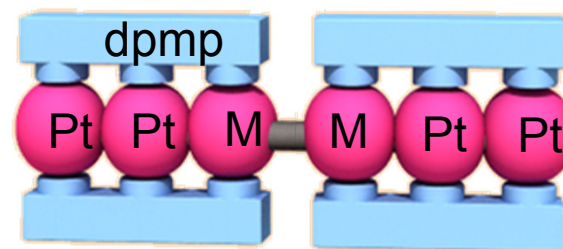


Our Group's Metal Chains with Polyphosphines

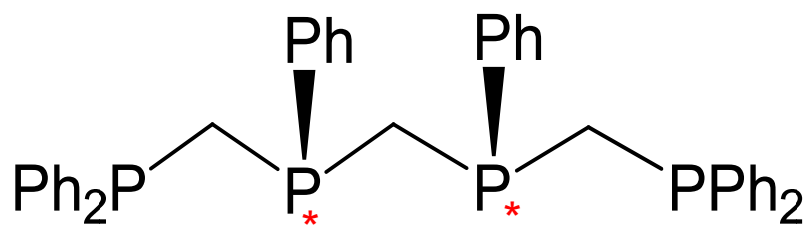


dpmp

(bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine)

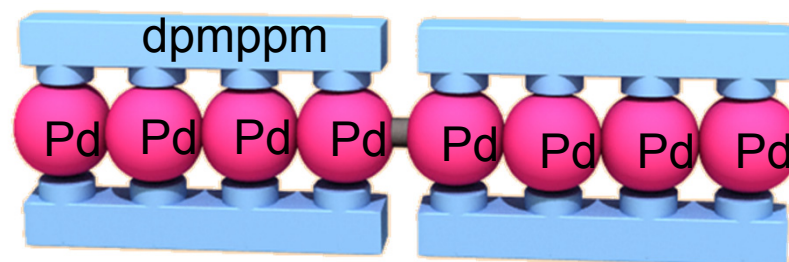


Pt_6 , $Pt_2Pd_2Pt_2$ chains



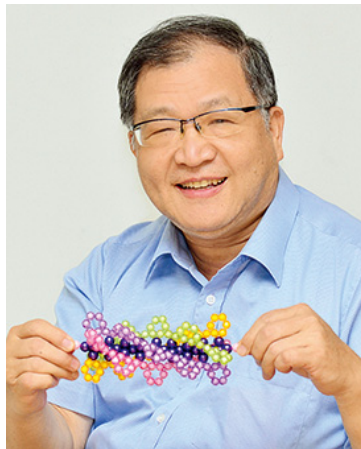
meso, *rac*-dpmppm

(bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methane)



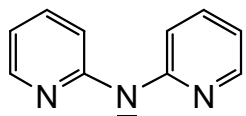
Pd_8 chains

Peng's Extended Metal Atom Chains (EMACS)

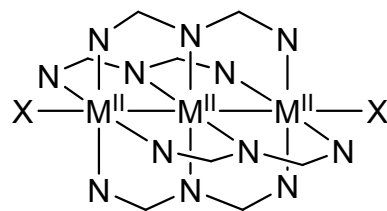


Prof. S.-M. Peng (National Taiwan Univ.)

Peng's Extended Metal Atomic Chains (EMACs)

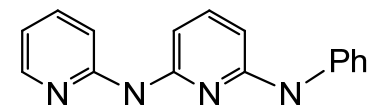


dpa⁻ ($n = 0$)

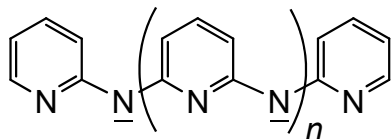


M = Ni, Co, Cr, Cu, Ru, Rh; X = Cl, Br, CN, N₃, NCS

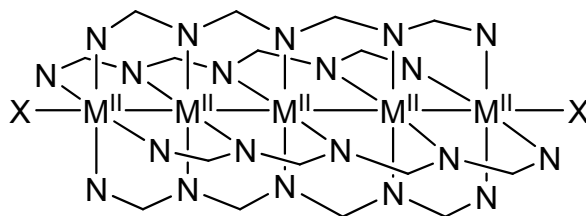
Also by F. A. Cotton



phdpda

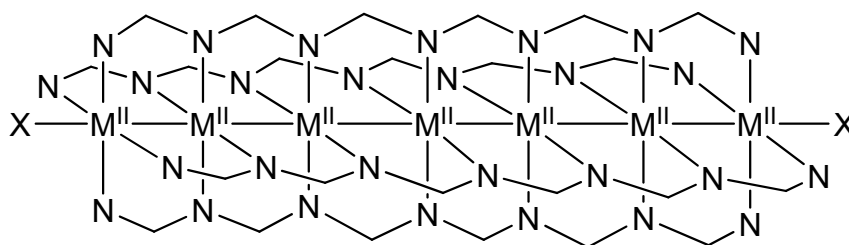


tpda²⁻ ($n = 1$)



M = Ni, Co, Cr; X = Cl, CN, N₃, NCS

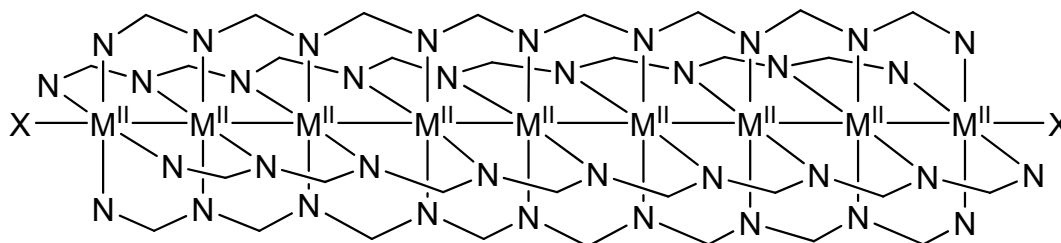
tepra³⁻ ($n = 2$)



M = Ni, Cr; X = Cl, NCS

J. Am. Chem. Soc. 1999

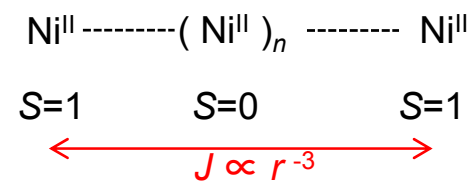
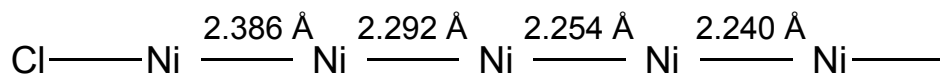
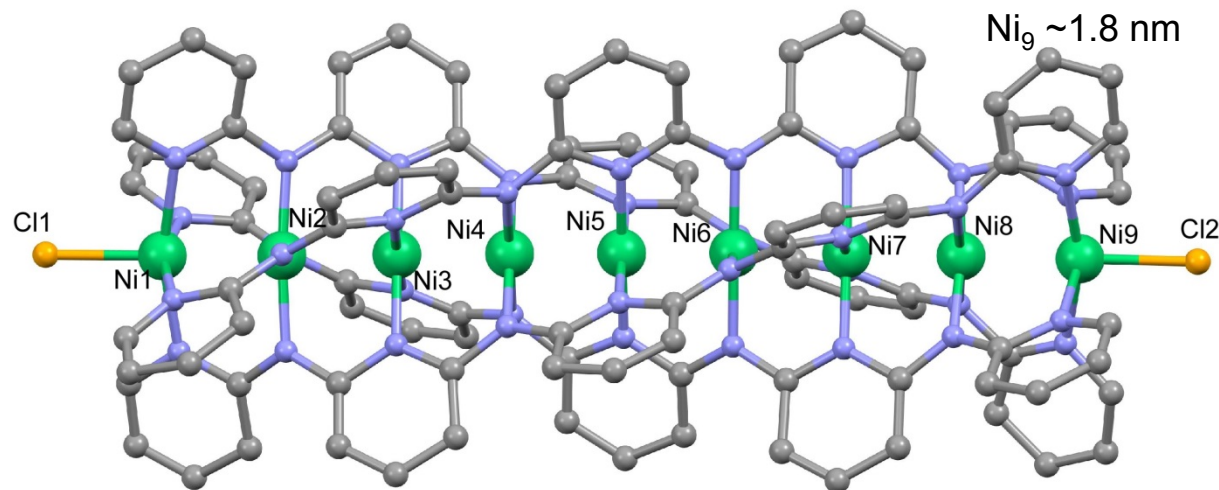
peppta⁴⁻ ($n = 3$)



M = Ni; X = Cl, NCS

J. Mag. Mag. Mat. 2000

Peng's Extended Metal Atomic Chains (EMACs)

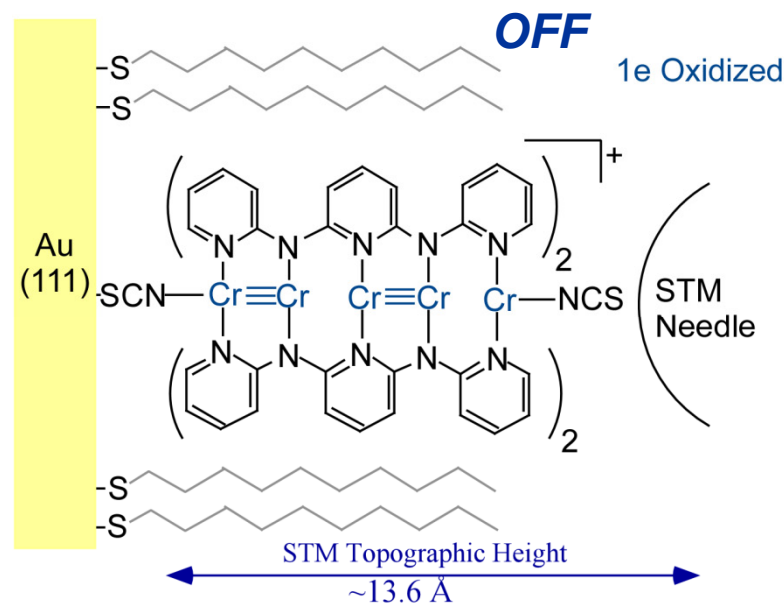
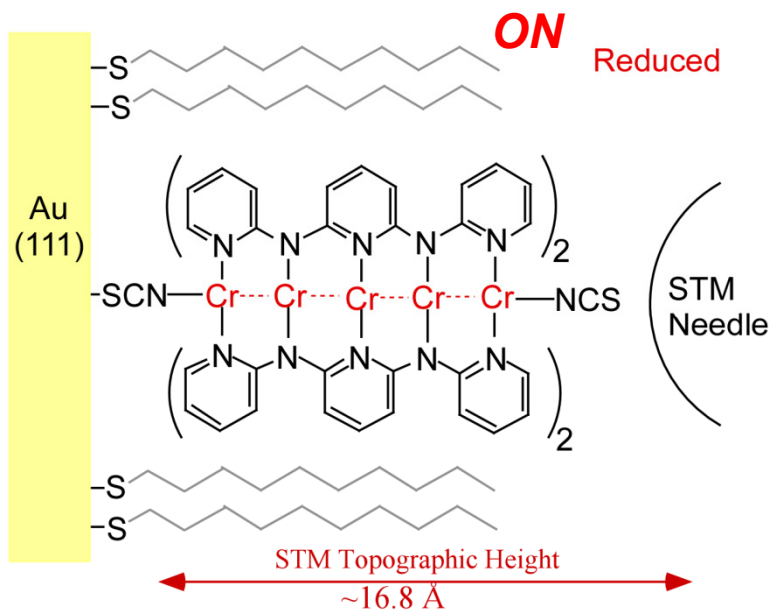


$$\text{Ni}_3 (n = 1) \quad J_{13} = -99 \text{ cm}^{-1}$$

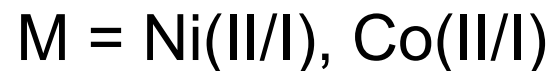
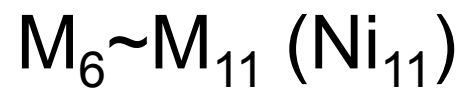
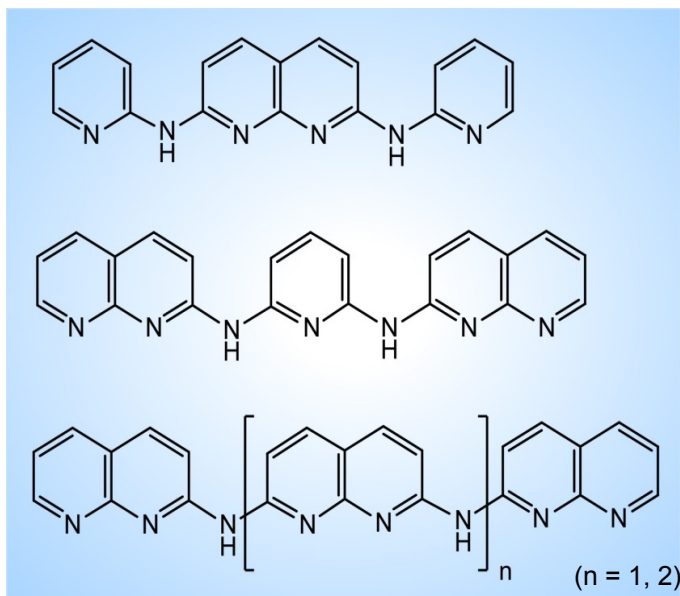
$$\text{Ni}_5 (n = 3) \quad J_{15} = -8.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Ni}_7 (n = 5) \quad J_{17} = -3.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Ni}_9 (n = 7) \quad J_{19} = -1.7 \text{ cm}^{-1}$$



Peng's Extended Metal Atomic Chains (EMACs)



Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2045

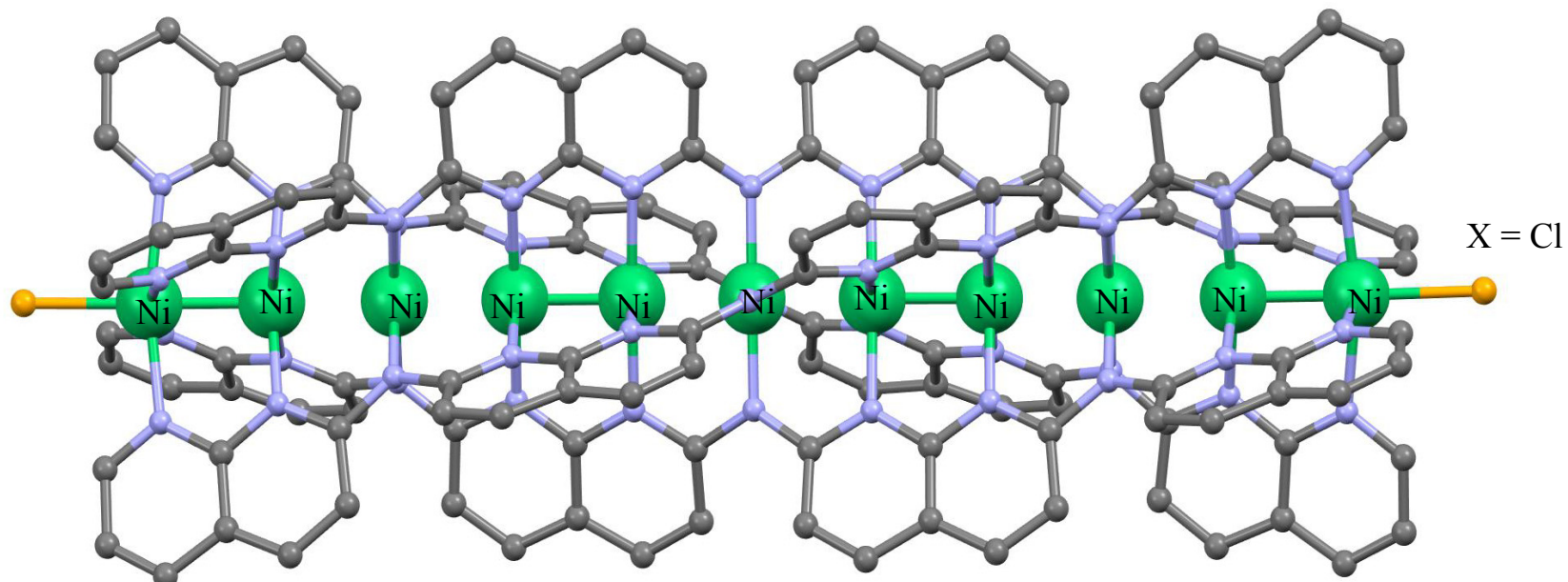
Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 2025

Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 4290

Inorg. Chem. Commun. 2007, 10, 983

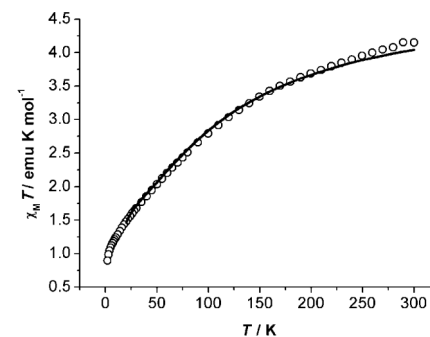
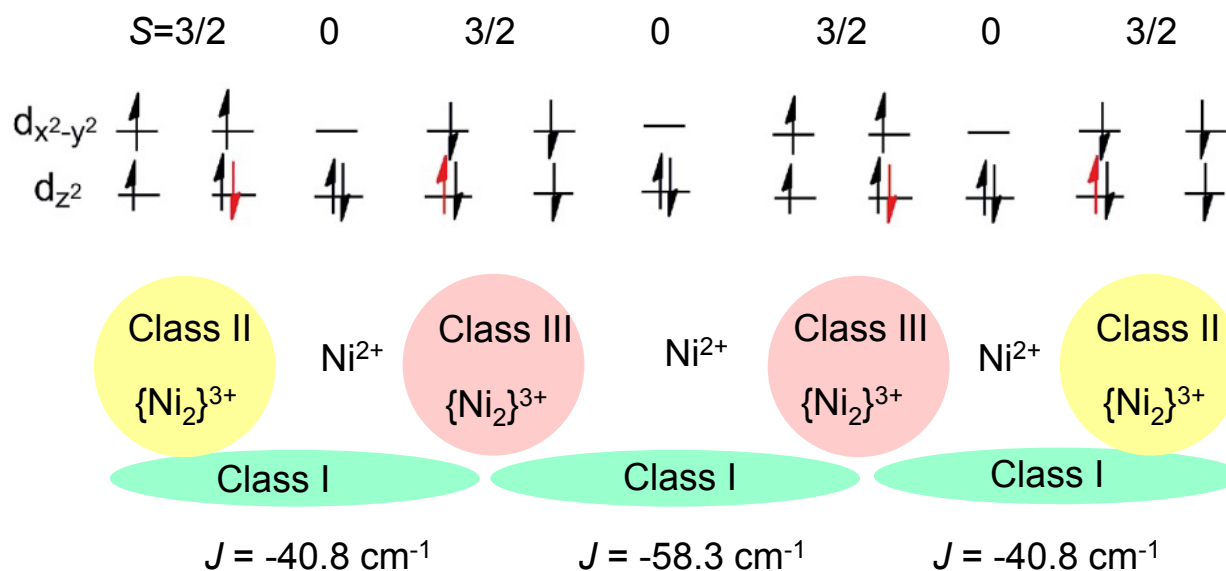
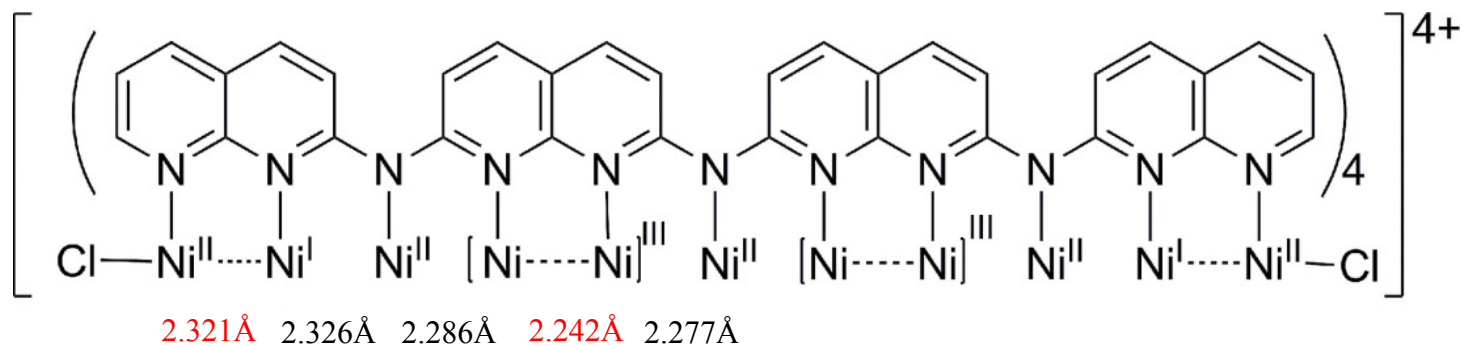
Dalton Trans. 2006, 3249

Dalton Trans. 2006, 2016

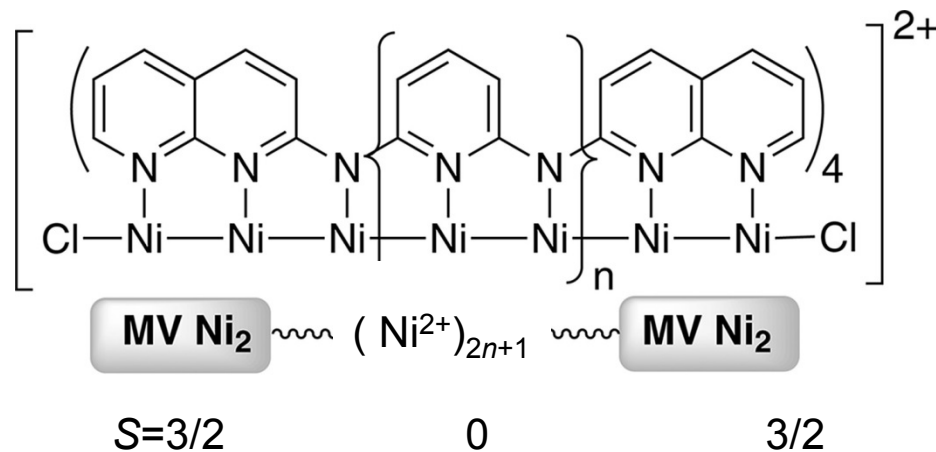


Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2045

Mixed-Valence Oligonickel Strings

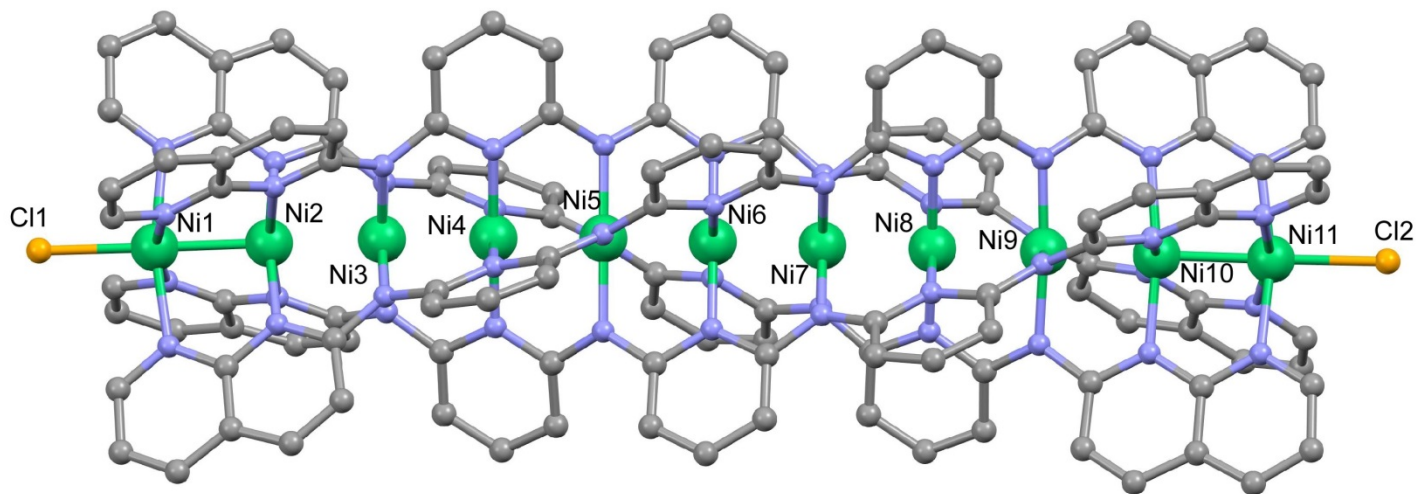


Mixed-Valence Oligonickel Strings



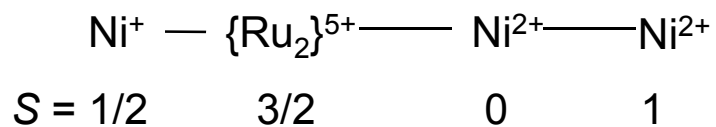
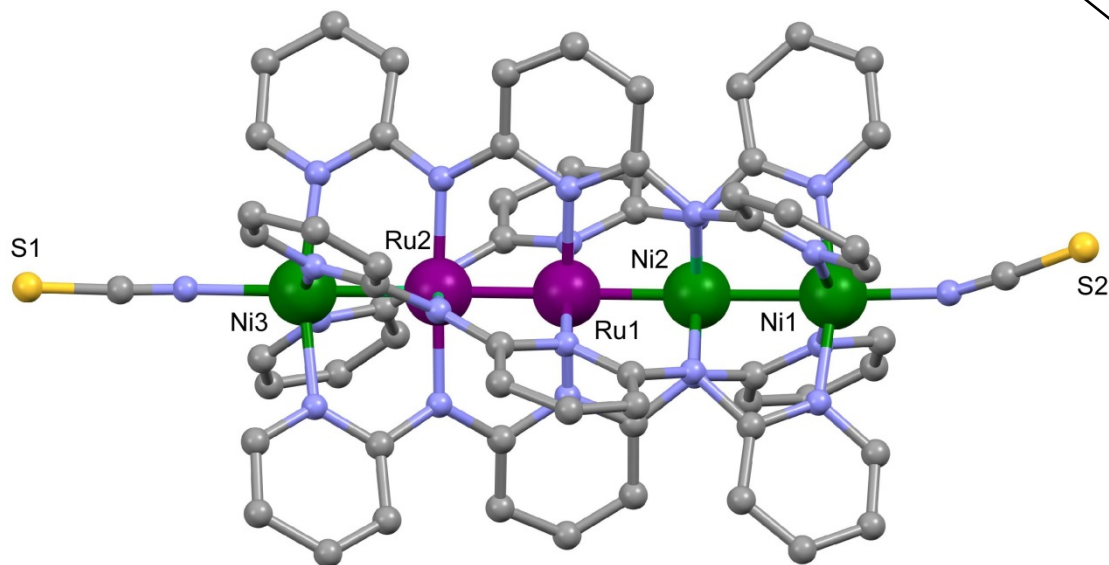
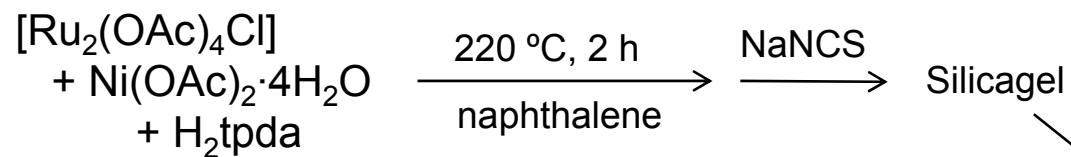
Chem. Eur. J. 2007, 13, 8667
Dalton Trans. 2010, 39, 3890

$n = 0$: [Ni ₅ (bna) ₄ Cl ₂] ²⁺	-34 cm ⁻¹
$n = 1$: [Ni ₇ (bnapy) ₄ Cl ₂] ²⁺	-13.2 cm ⁻¹
$n = 2$: [Ni ₉ (bnapya) ₄ Cl ₂] ²⁺	-1.5 cm ⁻¹
$n = 3$: [Ni ₁₁ (bnatpya) ₄ Cl ₂] ²⁺	-0.93 cm ⁻¹



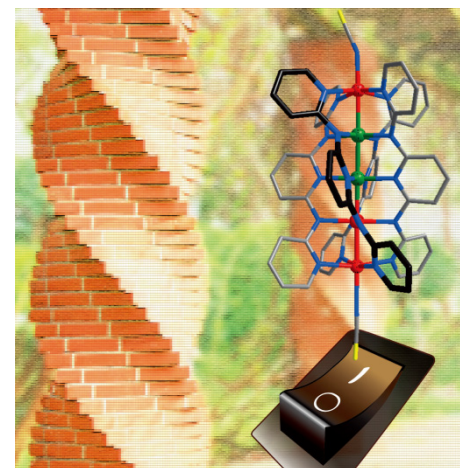
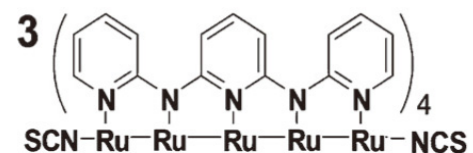
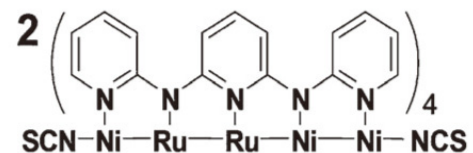
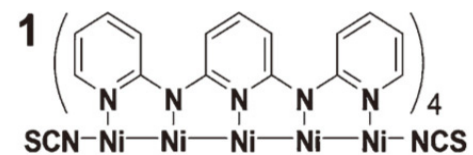
Chem. Commun. 2017, 53, 4673

Heteronuclear Metal Strings



Single-Molecular Conductance

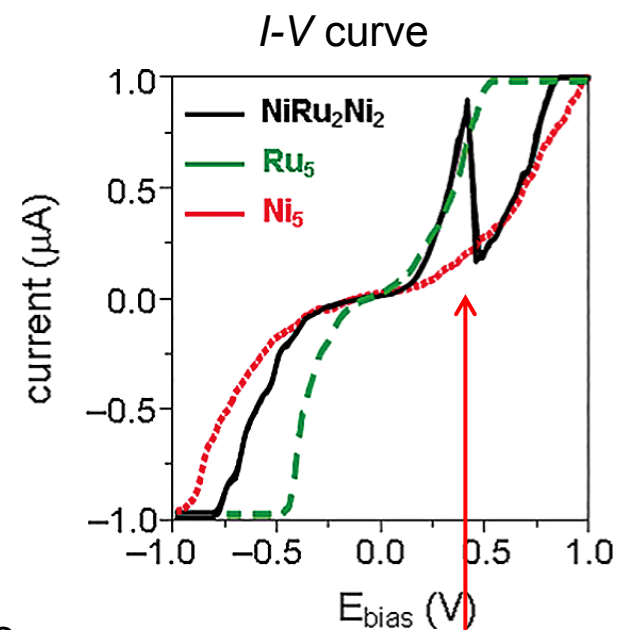
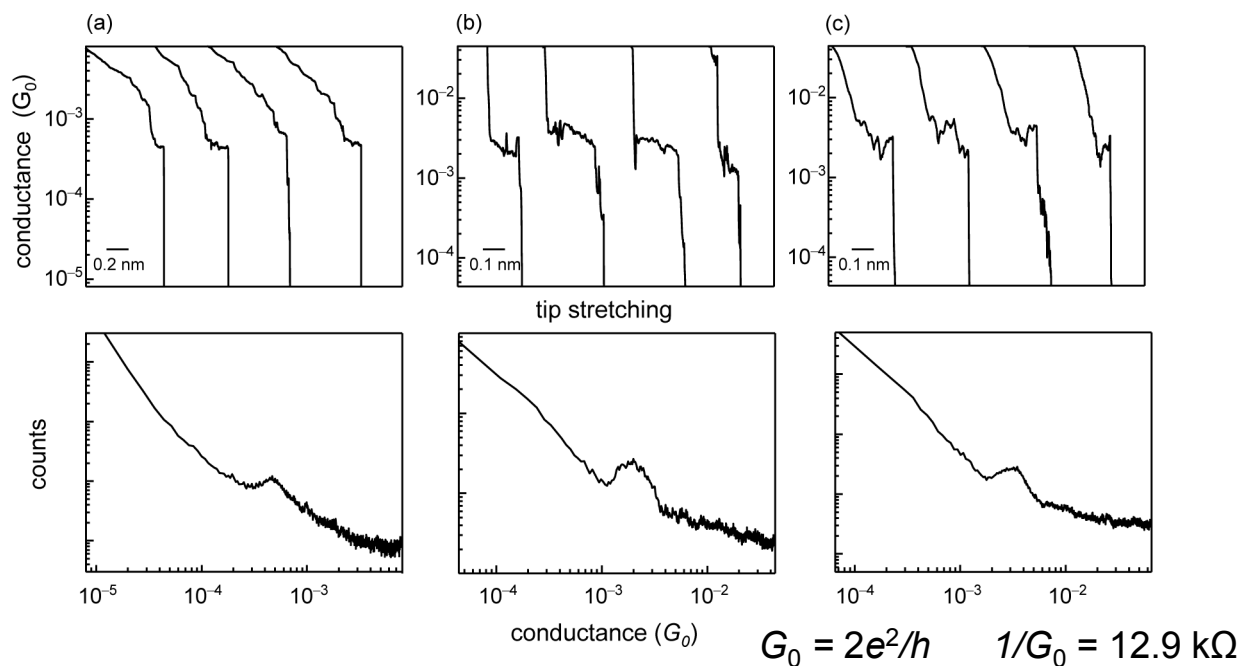
Measured by STM-BJ method



Chem. Eur. J. 2014, 20, 526

Heteronuclear Metal Strings

Single-Molecular Conductance Measured by STM-BJ method



Negative
Differential
Resistance
(NDR)

	resistance	HOMO-LUMO gap
Ni_5	23.3 M Ω	3.03 eV
NiRu_2Ni_2	6.3 M Ω	1.21 eV
Ru_5	4.2 M Ω	1.07 eV