

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

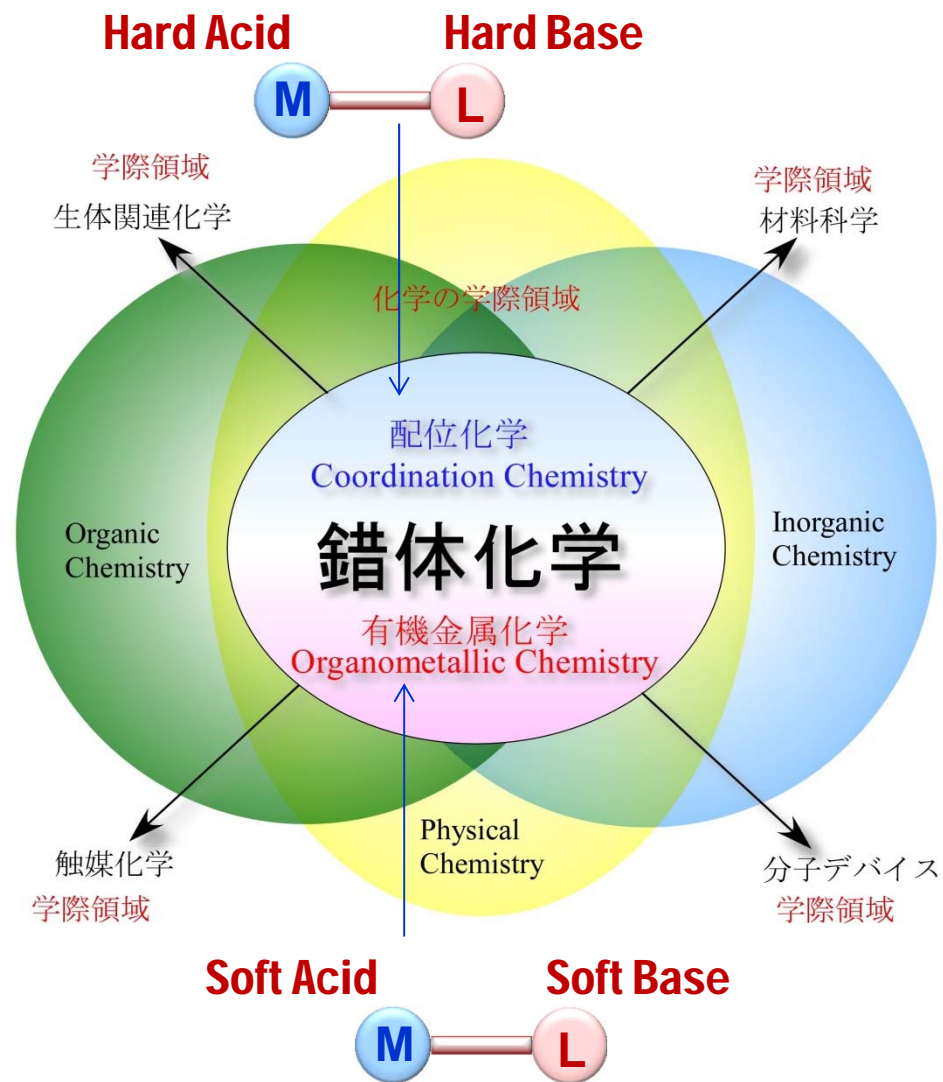
## Organometallic Compounds (Complexes)

## 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。

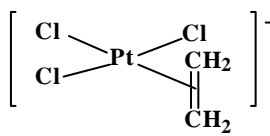
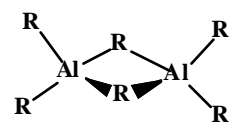
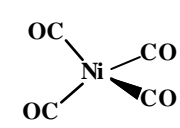
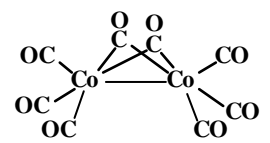


＜最も基本的な定義＞

金属-炭素結合を持つ化合物

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 $\text{ZnEt}_2$ 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 $\text{SiR}_4$ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">             1900 Grignard試薬の発見 <math>\text{R-Mg-X}</math> </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

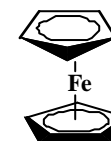
1973 Wilkinson, Fischerノーベル化学賞

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。

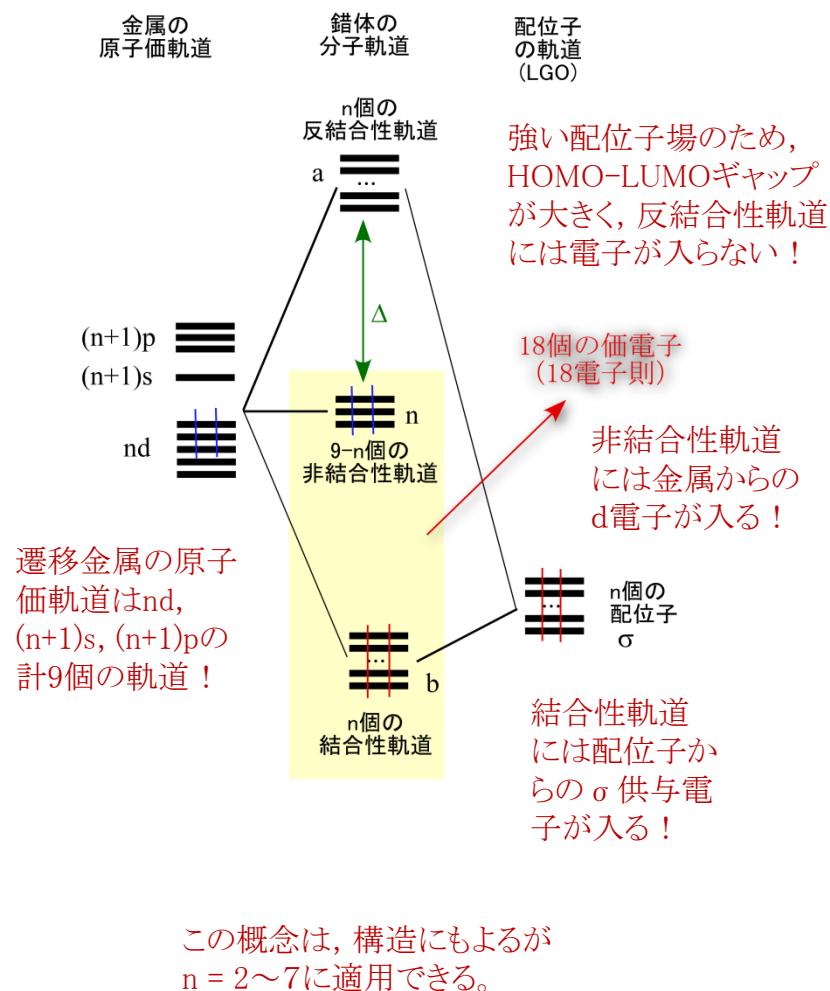
$$\text{錯体の価電子数} = \text{金属の価電子数 (d電子数)} + \text{配位子からの供与電子数}$$

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。

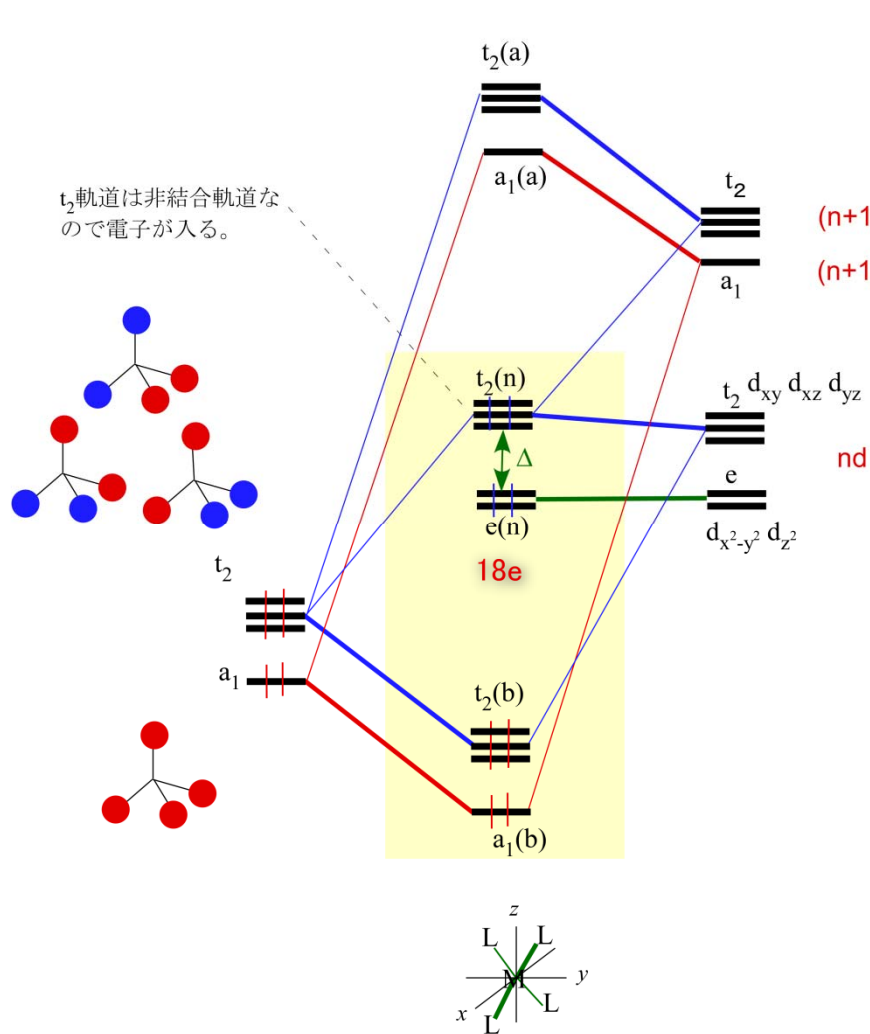
n個の配位子軌道と金属軌道のとの相互作用により、n個の結合性軌道とn個の反結合性軌道ができ、残る9-n個の金属軌道が非結合性軌道となる。ここで、低エネルギー側の9個の軌道が電子で満たされた場合(2 x 9 = 18 電子)、HOMO-LUMOのエネルギー差が大きくなり錯体は安定化する。

\*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)。

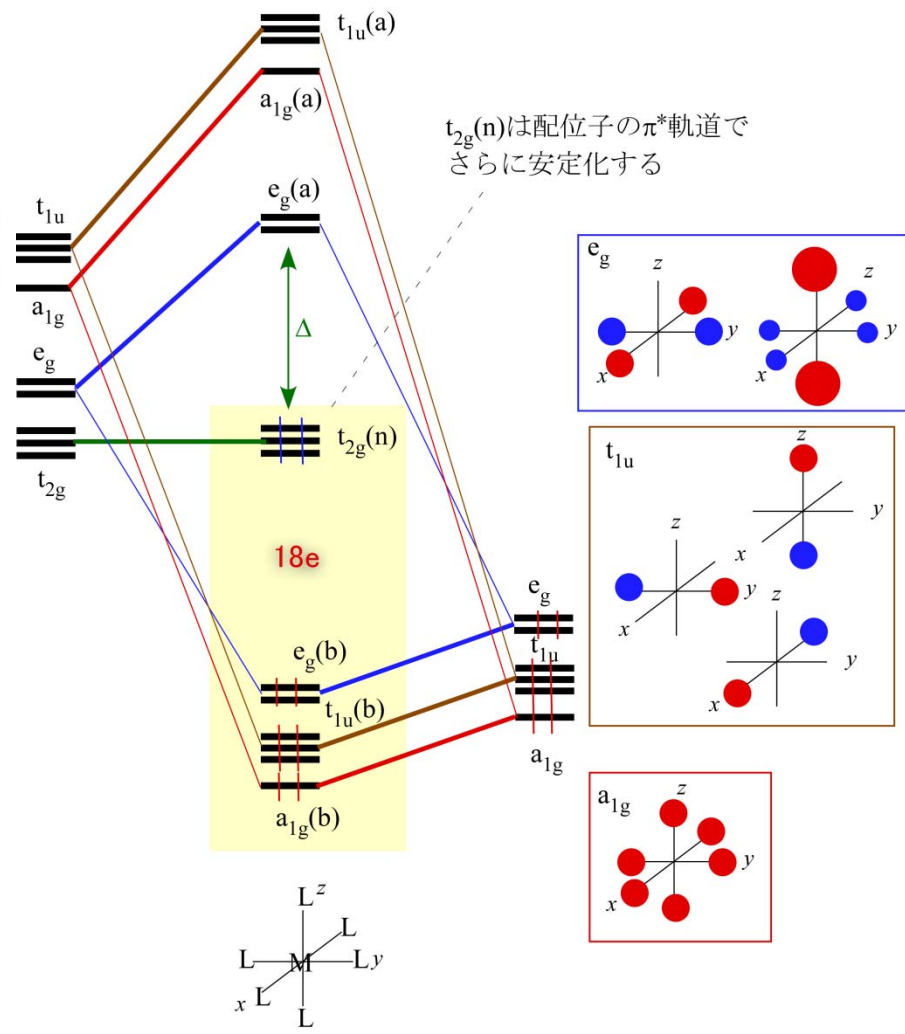
## 18電子則の分子軌道に基づく概念図



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。

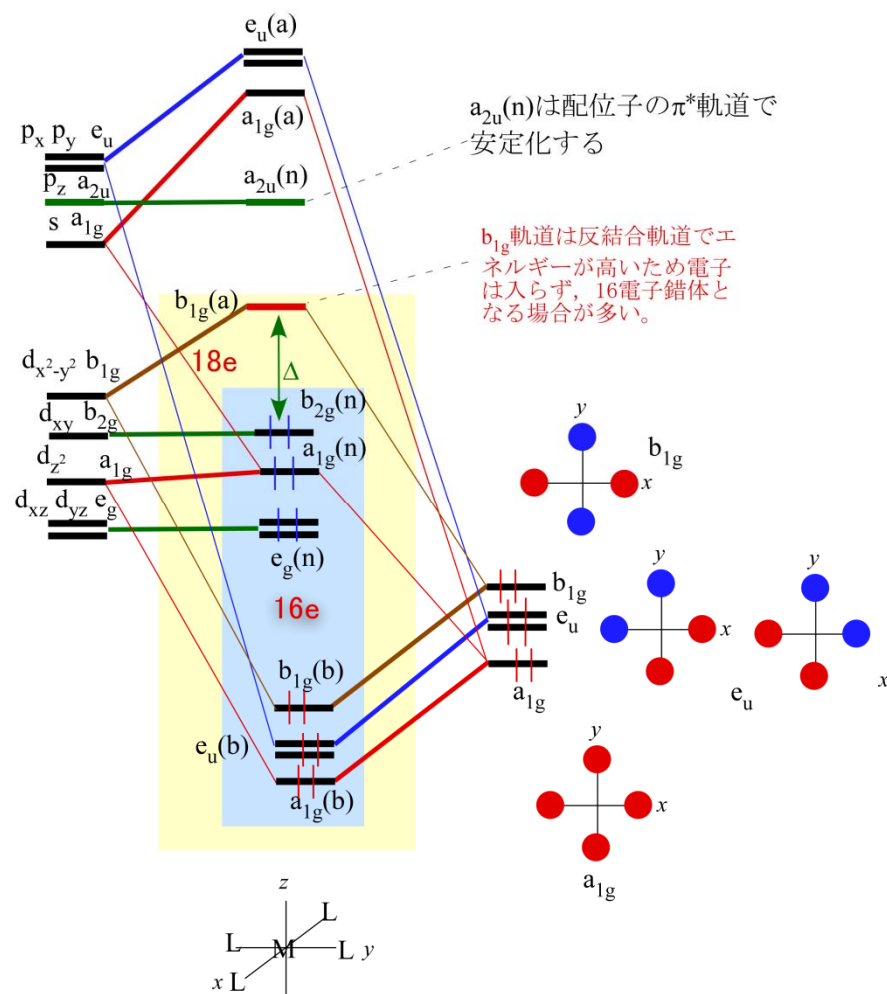


# 18電子則の例外

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d<sup>8</sup>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

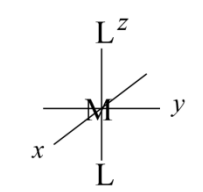
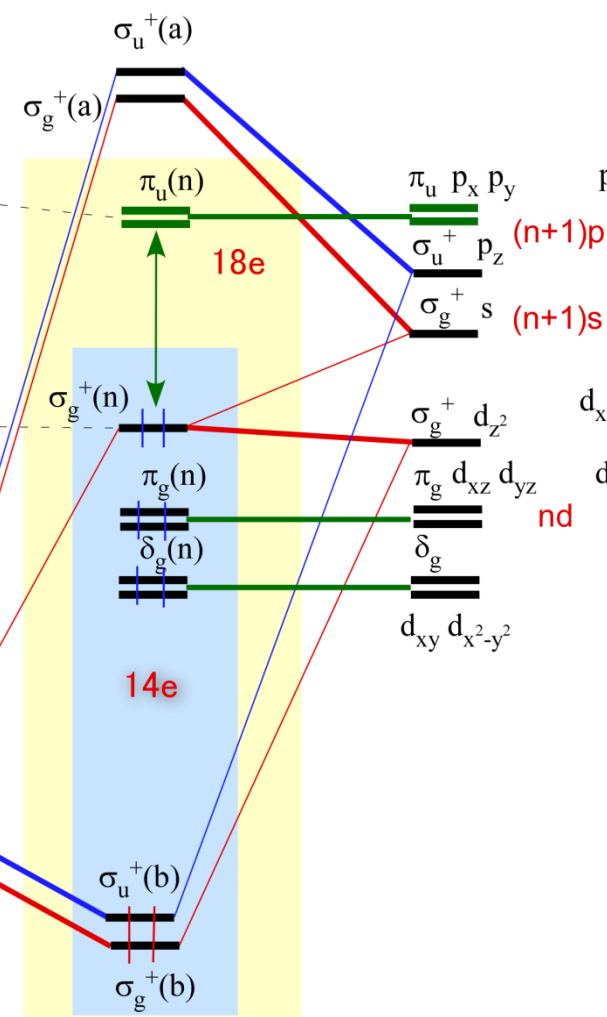
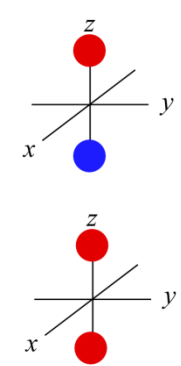


直線型錯体 $ML_2(D_{\infty h})$ の分子軌道

平面三角型錯体 $ML_3(D_{3h})$ の分子軌道

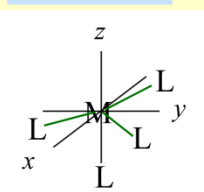
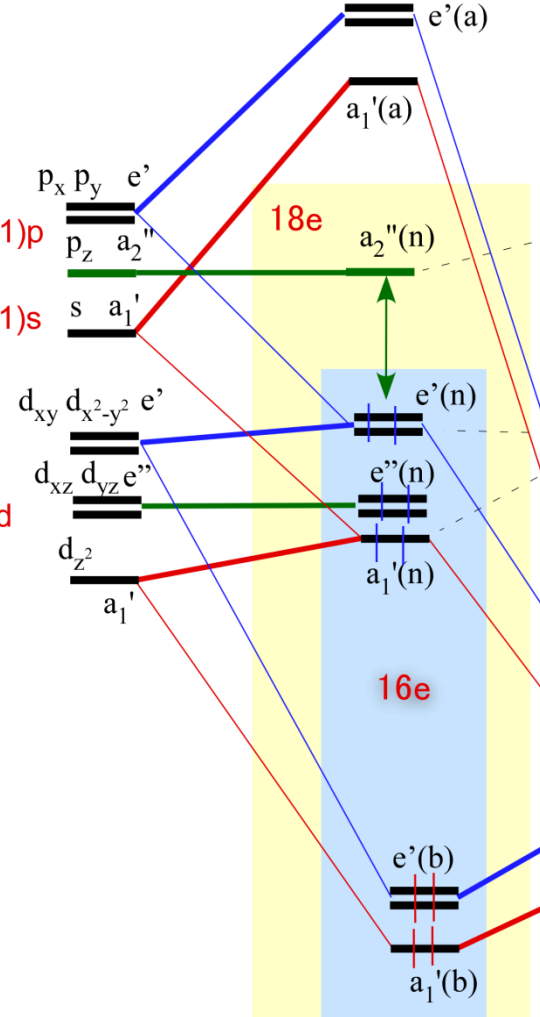
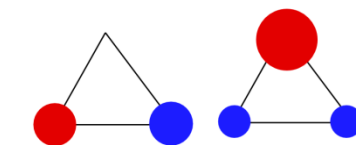
$p_{\pi}$ 軌道は非結合軌道だがエネルギーが高いため電子は入らず、14電子錯体となる場合が多い。

$d_{z^2}$ 軌道は非結合軌道なので電子が入る。



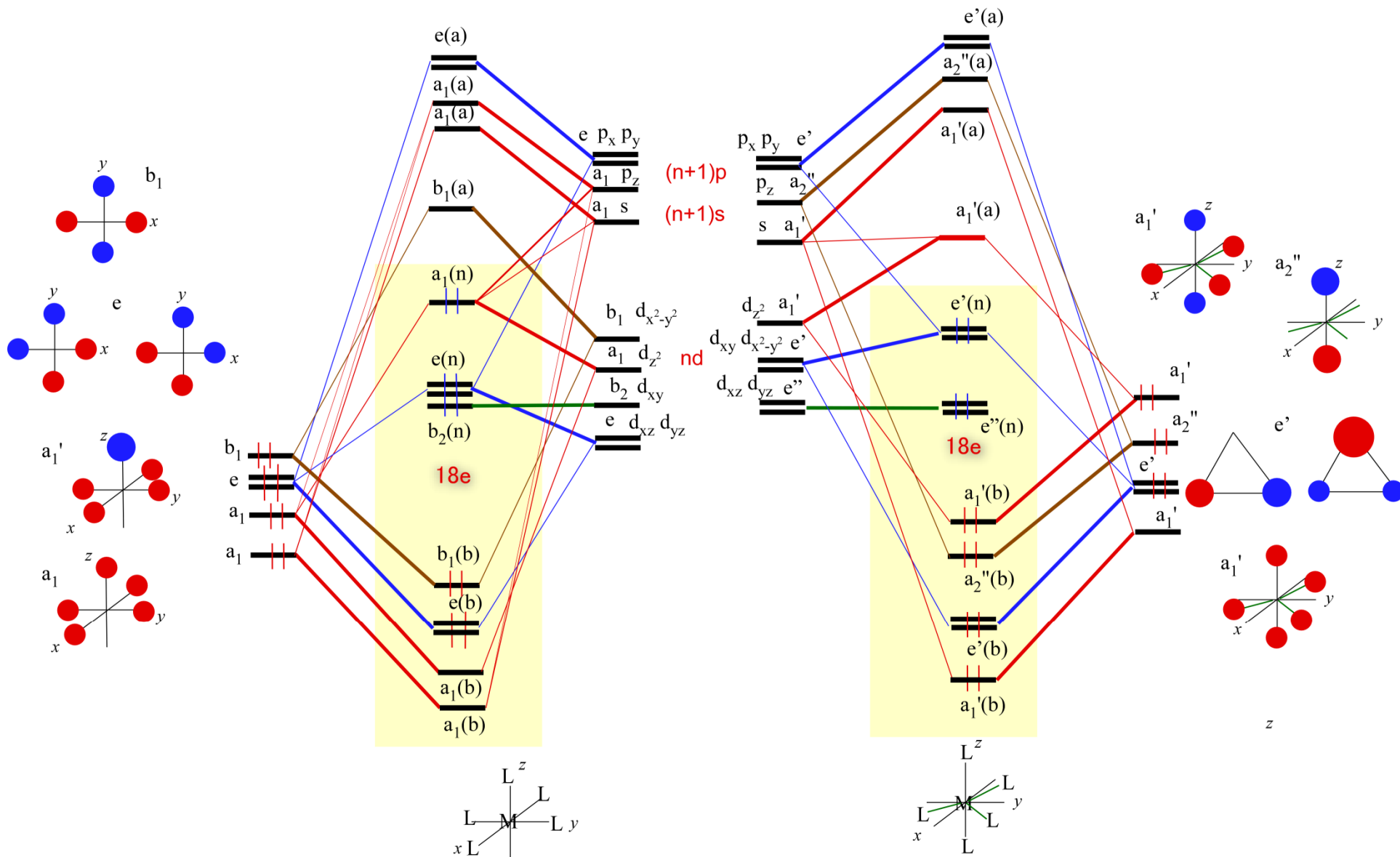
$p_z$ 軌道は非結合軌道だがエネルギーが高いため電子は入らず、16電子錯体となる場合が多い。

$d$ 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



# 価電子数の数え方

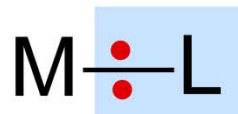
## 配位子

中性で偶数電子供与体



## 錯体

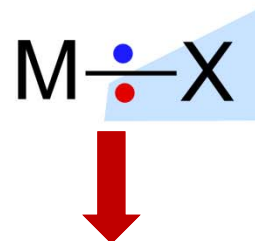
中性で偶数電子供与



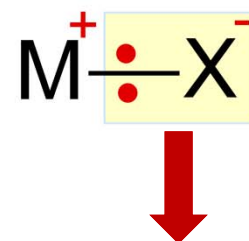
中性で奇数電子供与体



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

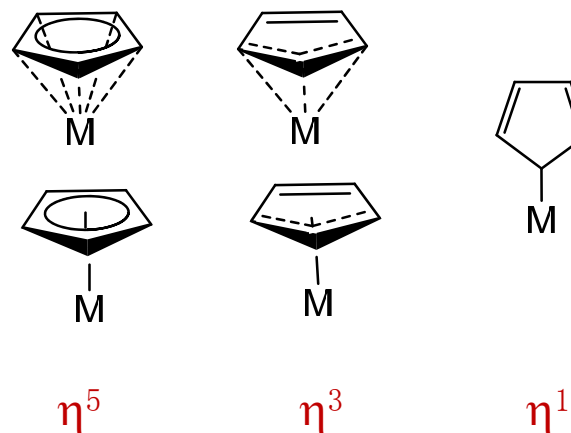
- 金属の酸化数を考慮する
- 配位子を電子対供与体として扱う
- 複雑な錯体(例えば多核錯体)に適用するのは難しい
- イオン結合性を過剰に見積もり、金属の電荷を高く見積もりすぎる

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

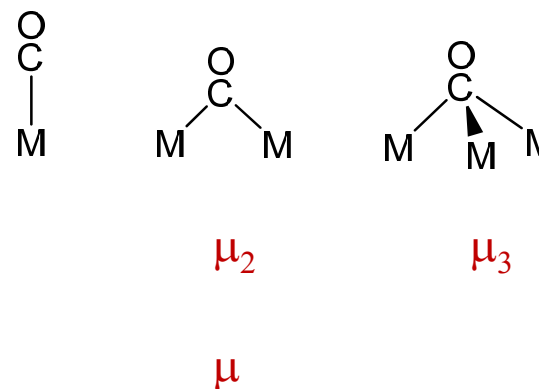
## 多座性 (hapticity)

$\eta^n$  は  $\pi$  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  
( $\kappa^n$  は  $\sigma$  供与性配位子の多座性を示す)



## 架橋 (bridge)

$\mu_n$  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  
( $\mu_2$  は通常  $\mu$  と表記するが多い)



有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式<sup>a,b</sup>

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

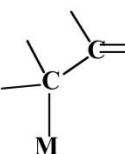
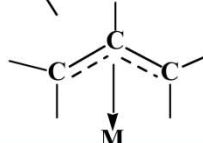



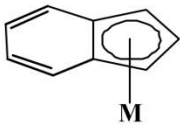
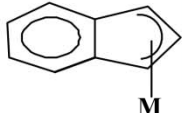
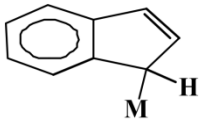
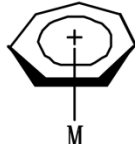
- a) 典型的な配位様式のみを示した。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。  
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。c) 中性で電子対供与体。

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式<sup>a</sup>

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

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<sup>a</sup>


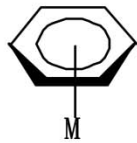

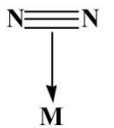
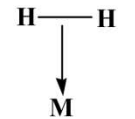
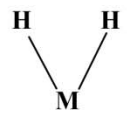
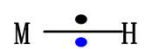
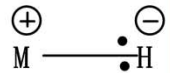
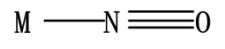
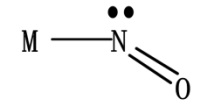
配位子	配位様式	供与電子数 <sup>b</sup> (covalent method (中性))	構造	供与電子数 (ionic method)
$\sigma$ アリル <sup>d</sup> $\sigma$ -allyl	$\eta^1$	1		2 (-1) <sup>d</sup>
$\pi$ アリル <sup>g</sup> $\pi$ -allyl	$\eta^3$	3		4 (-1) <sup>g</sup>
シクロペンタジエニル <sup>i</sup> $C_5H_5$ cyclopentadienyl (Cp)	$\eta^5$	5		6 (-1) <sup>h</sup>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

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。

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<sup>a</sup>

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

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<sup>a</sup>

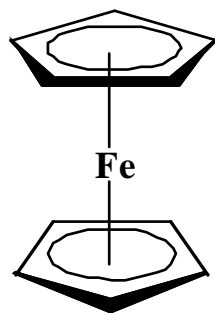
配位子	配位様式	供与電子数 <sup>b</sup> (covalent method (中性))	構造	供与電子数 (ionic method)	
ホスフィン <sup>c</sup> phosphine	$\eta^1$	2	$M \leftarrow PR_3$		
チオール <sup>c</sup> , アルコール <sup>c</sup>	$\eta^1$	2			
アミン <sup>c</sup> , イミン <sup>c</sup>	$\eta^1$	2	$M \leftarrow L$		
チオエーテル <sup>c</sup> , エーテル <sup>c</sup>	$\eta^1$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

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

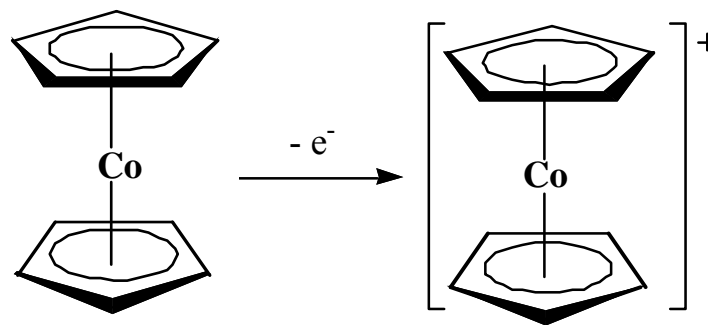
- a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。  
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合2電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合4電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体。 g) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体。 h) モノアニオンとした場合6電子供与体。 i) モノカチオン(+1)とした場合6電子供与体となる。 j) モノカチオン(+1)とした場合2電子供与体。 k) モノカチオン(+1)とした場合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  $8 + 5 \times 2 = 18$



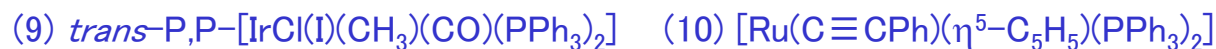
$9 + 5 \times 2 = 19$

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

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

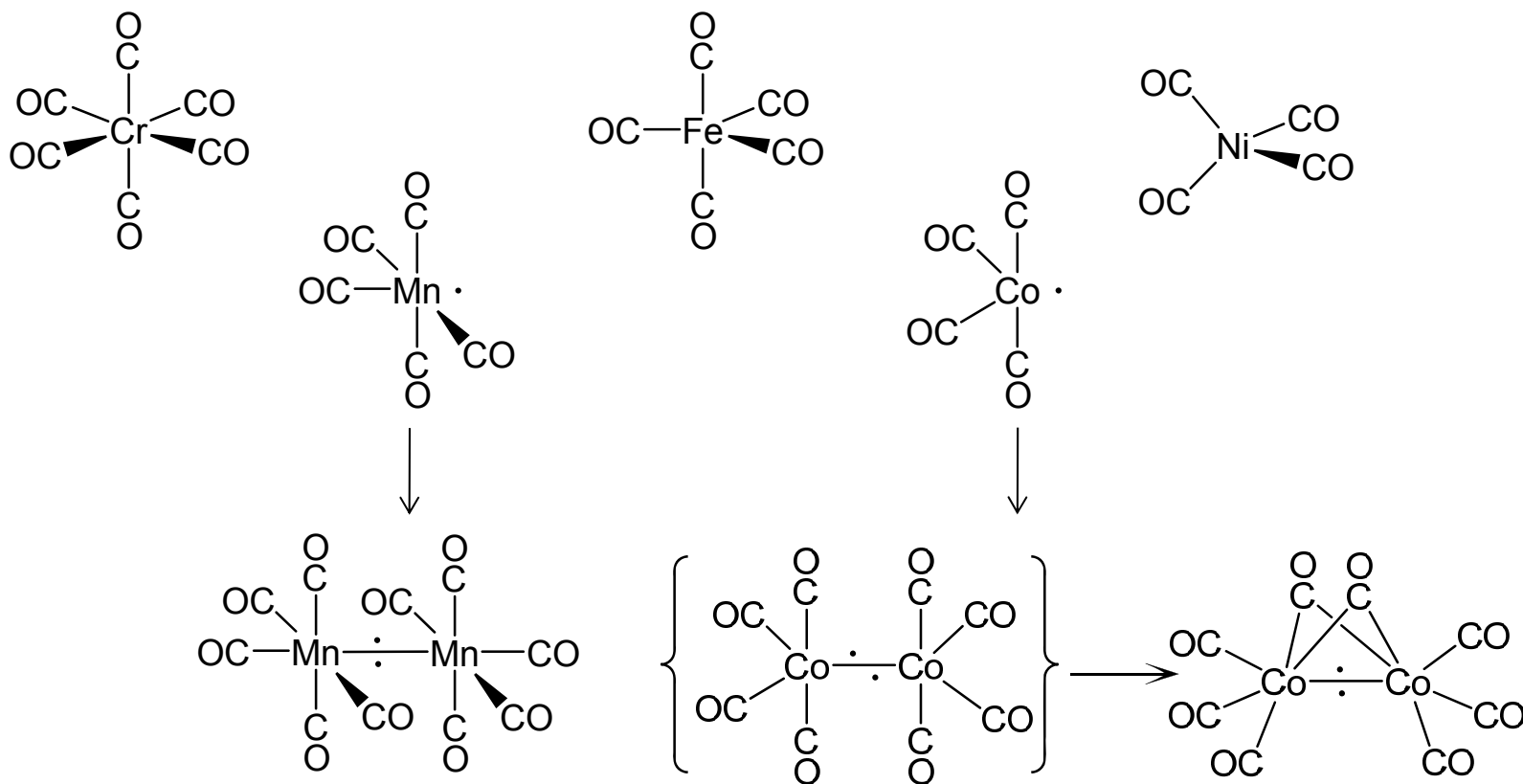


<Covalent method>一つの金属上の電子数を数える場合には、金属および配位子を中性として扱い、錯体が電荷を帯びている場合にはその数を全体に加減する。金属-金属結合がある場合には1個のM-M結合から1電子(相手側の不対電子)が供与される。ある配位子が複数の金属に架橋している場合には、その配位子の供与電子数を金属の数で割ったものを価電子に加える。計算方法はこれに限ったものではないが、Ionic methodのように金属の酸化数や配位子の電荷を特定するやり方は、有機金属錯体ではより作業を複雑にする場合がある。まずはCovalent methodで計算してみよう。

<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<sup>-</sup>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。

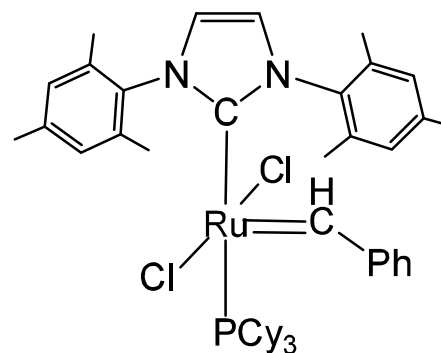
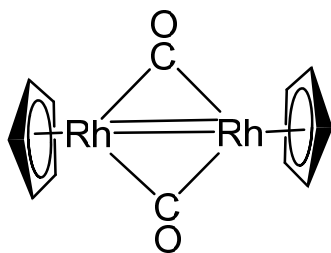
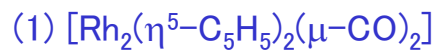
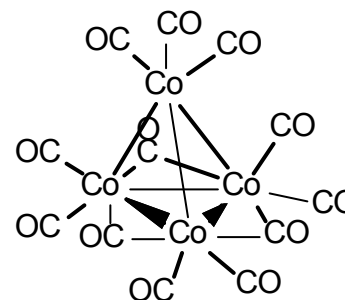
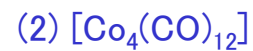
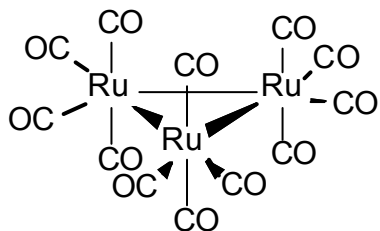
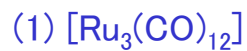
## 問題3

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。



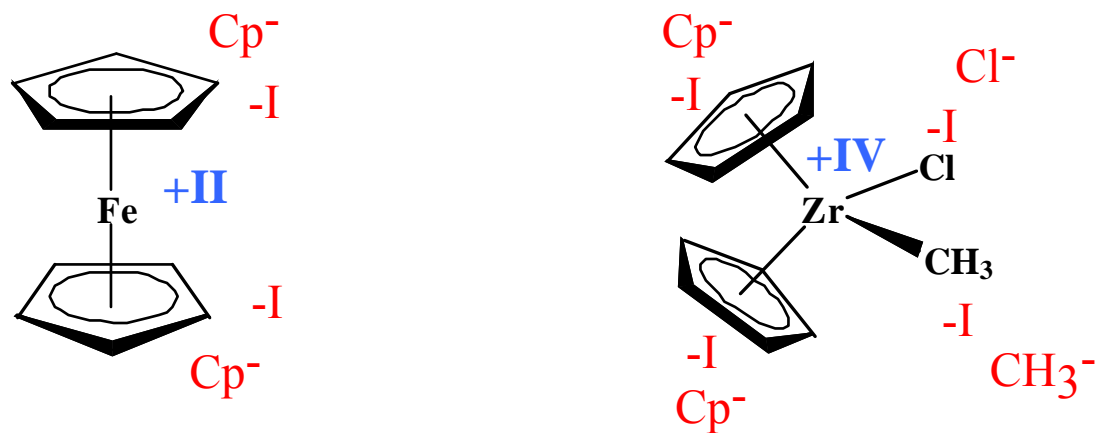
(説明) Cr~Niの金属カルボニル錯体はいずれも18電子則を満足する構造で、金属のd電子が偶数個の場合には単核、奇数個の場合には不対電子を出し合って金属-金属結合をつくり複核構造となる。金属はいずれも0価であるが、金属上の電子がCOの $\pi^*$ 軌道に逆供与されることにより安定化される。金属に対する価電子数を計算するには金属のd電子と配位子からの供与電子数を合計する。金属のd電子数は、その原子番号から最も近い希ガスの原子番号を引くことで導かれる。

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

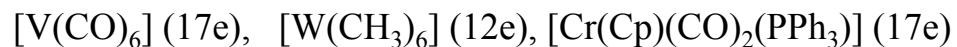
有機金属錯体における金属の酸化数を明記する必要がある場合には、ハロゲン、水素、アルキル、シクロペンタジエニル、インデニルなどの配位子を形式的に-1のアニオンと考え、それに見合う電子を金属から配位子に移すことにより金属の酸化数を決める。(Ionic methodと同様のやり方)



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。

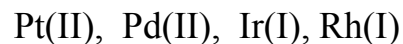
# 18電子則の例外 (結構多いことにもう一度注意)

(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)



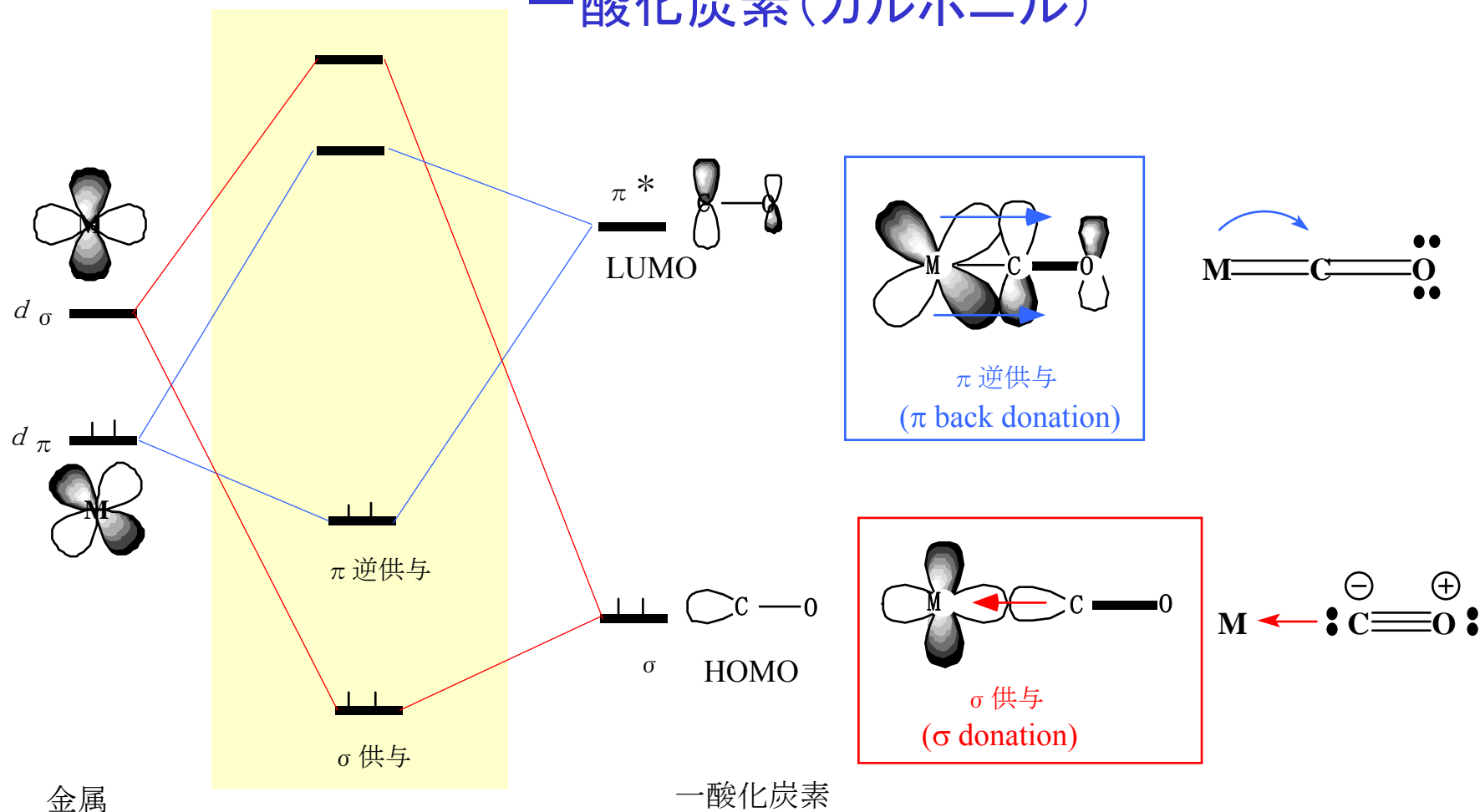
(4) 弱い配位子場で開殻系の (不対d電子を持つ) ウェルナー型錯体



## 3. 基本配位子

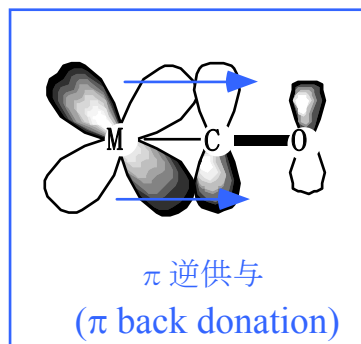
### Representative Ligands

## 一酸化炭素(カルボニル)



COのHOMOは炭素上に張り出した $\sigma$ 軌道であり、LUMOは2個の $\pi^*$ 軌道である。前者は金属の空の $d \sigma$ 軌道と相互作用し $\sigma$ 結合を形成する。重要なのは後者で、金属の占有された $d \pi$ 軌道と相互作用し $\pi$ 結合を形成する。CO  $\pi^*$ 軌道のエネルギーが $d$ 軌道のエネルギーに接近しているためこの $\pi$ 相互作用は大きく、金属からCOへ向けて電子の非局在化が起こる。これを**逆供与結合** (back donation)という。金属-CO結合では、COの $\pi$ 受容体としての性格が支配的であり、金属中心が電子豊富な低酸化状態であるほど逆供与結合が強められる。 **$\sigma$ 供与と $\pi$ 逆供与は互いに相乗効果を及ぼし、一方が強くなれば他方も強くなる。**CO  $\pi^*$ 軌道に電子が流れ込むと、C-O結合長は伸び赤外吸収スペクトルの伸縮振動 ( $\nu_{CO}$ ) が低エネルギー側にシフトする。

## 一酸化炭素(カルボニル)

金属と一酸化炭素の結合では $\pi$ 逆供与が重要 $\pi$  逆供与が大きいほど

M-C結合は強くなる

C-O結合は弱くなる  
(二重結合に近づく) $\pi$  逆供与が小さいほど

M-C結合は弱くなる

C-O結合は強くなる  
(三重結合に近づく)

monodentate		2050-1900 $\text{cm}^{-1}$
$\mu_2$ -CO		1900-1850
$\mu_3$ -CO		1800-1600

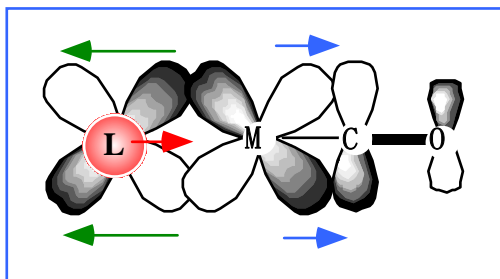
架橋構造に応じて変化

IRの $\nu$  (CO) でわかる

CO	2143 $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750

中心金属の酸化数に応じて変化

## 一酸化炭素(カルボニル)

 $\pi$ トランス影響 $\pi$  trans effect

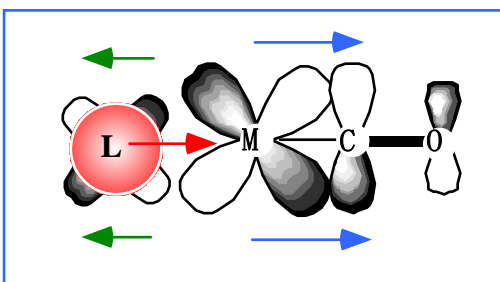
トランス配位子

$\pi$  逆供与大  
 ( $\pi$  受容性 (酸性) 大)  
 <  $\sigma$  供与性小 >

カルボニル配位子

 $\pi$  逆供与小

C-O結合は強くなる  
 M-C結合は弱くなる



$\pi$  逆供与小  
 ( $\pi$  受容性 (酸性) 小)  
 <  $\sigma$  供与性大 >

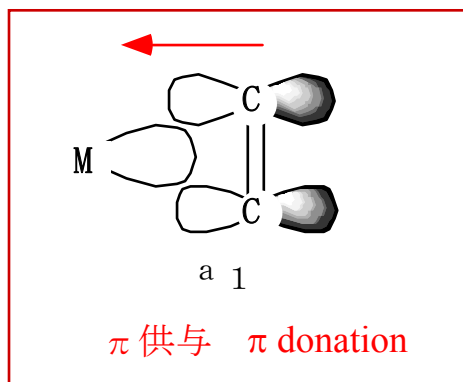
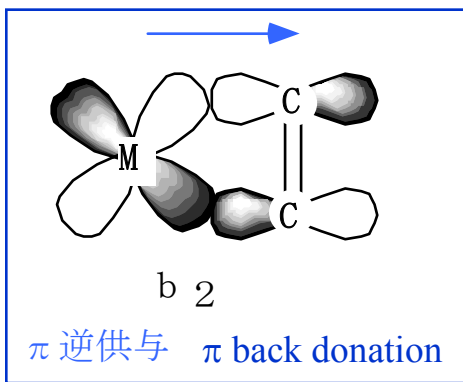
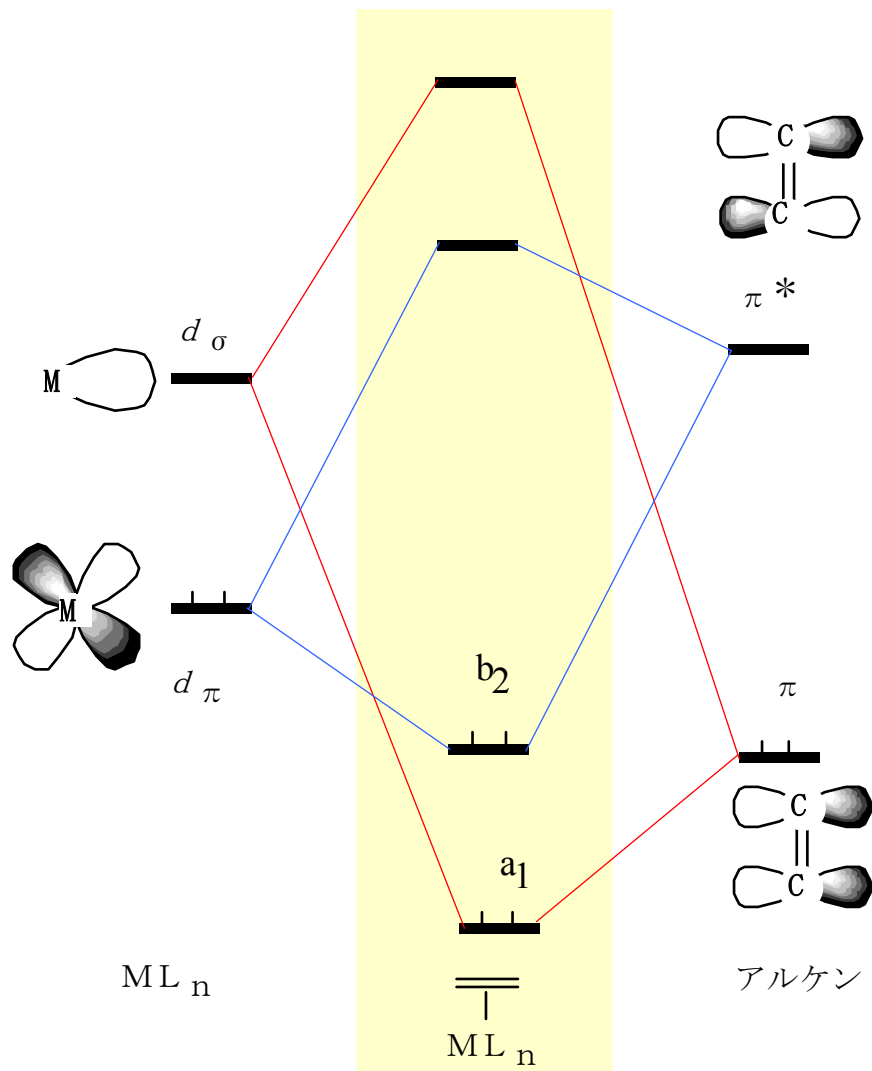
 $\pi$  逆供与大

C-O結合は弱くなる  
 M-C結合は強くなる

IRの  $\nu$  (CO) でわかる $\pi$  受容性の順序
$$\text{NO}^+ > \text{CS} > \text{CO} > \text{RNC} > \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PClR}_2 > \text{P(OR)}_3 > \text{PR}_3 > \text{RCN} > \text{NH}_3$$

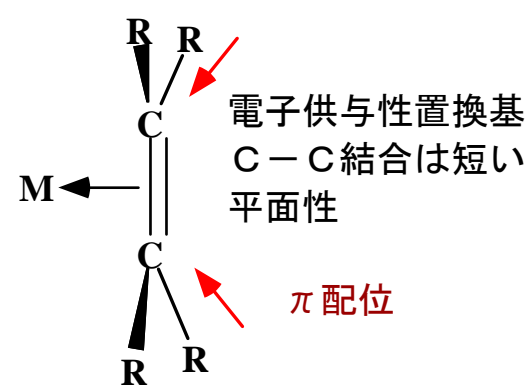
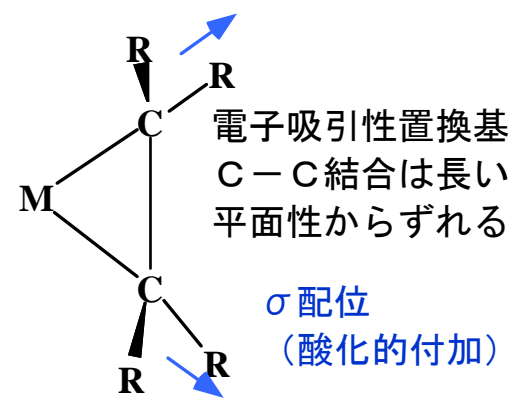
アルケン

Dewar-Chatt-Duncanson Model

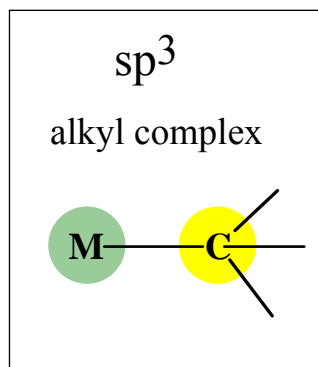


**Synergic Bonding**  
 協同結合で安定化

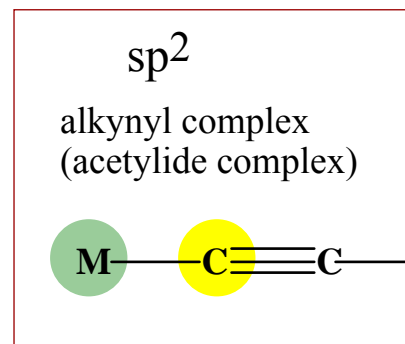
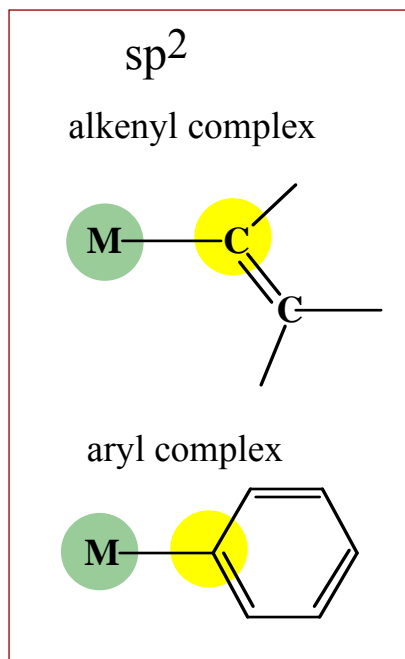
エチレン分子のHOMOである $\pi$ 軌道は金属の $d_{\sigma}$ 軌道と重なり、占有された $\sigma$ 結合性軌道 ( $a_1$ )を作る。また、エチレンのLUMOである $\pi^*$ 軌道は金属の充填された $d_{\pi}$ 軌道と相互作用し $\pi$ 結合性軌道 ( $b_2$ )を作る。(このように金属-アルケン結合は配位子から金属への $\pi$ 電子の供与と金属から配位子への $\pi$ 逆供与によって説明される。これら二つの相互作用も互いに相乗効果があり、両者が強くなれば安定なアルケン錯体ができる。



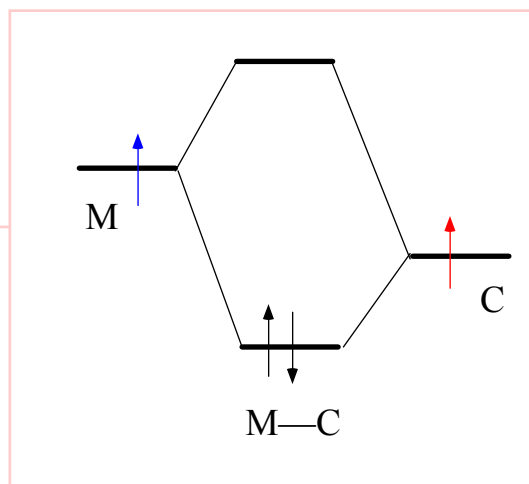
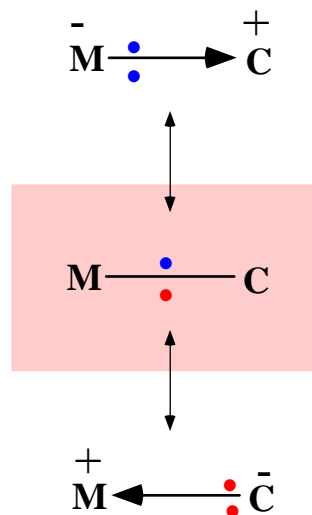
## 金属-炭素の結合



$\beta$  水素のない  
アルキルが安定



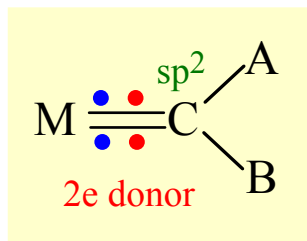
$\pi$  逆供与による  
安定化あり



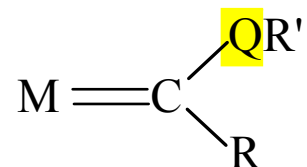
M-C結合エネルギー  
120~350 kJ/mol

C-C結合エネルギー  
347 kJ/mol

## 金属-炭素二重結合



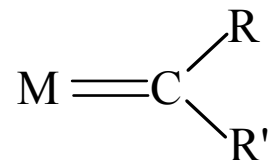
カルベン錯体  
(carbene complex)



QR' = OR, NHR

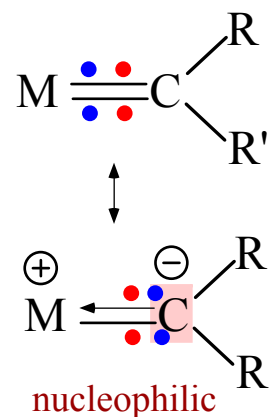
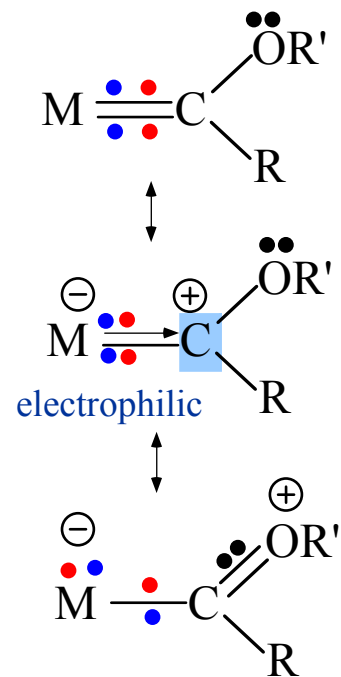
Fischer型カルベン錯体 (1964)

アルキリデン錯体  
(alkylidene complex)



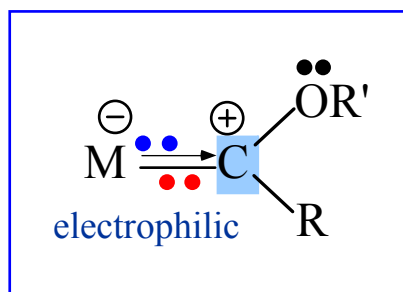
R, R' = R, H

Schrock型カルベン錯体 (1970)



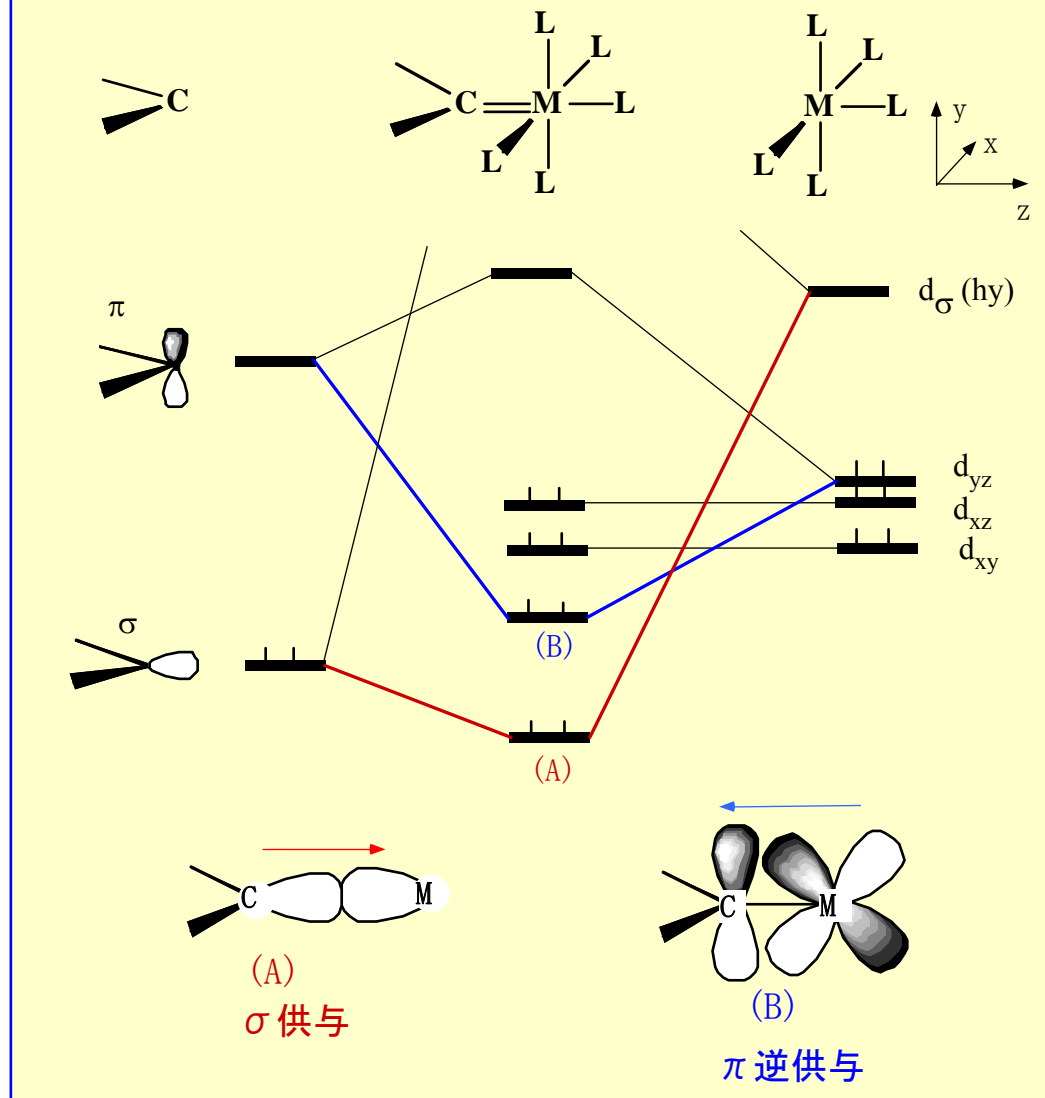
● Fischer型カルベン錯体の電子状態

金属-炭素二重結合



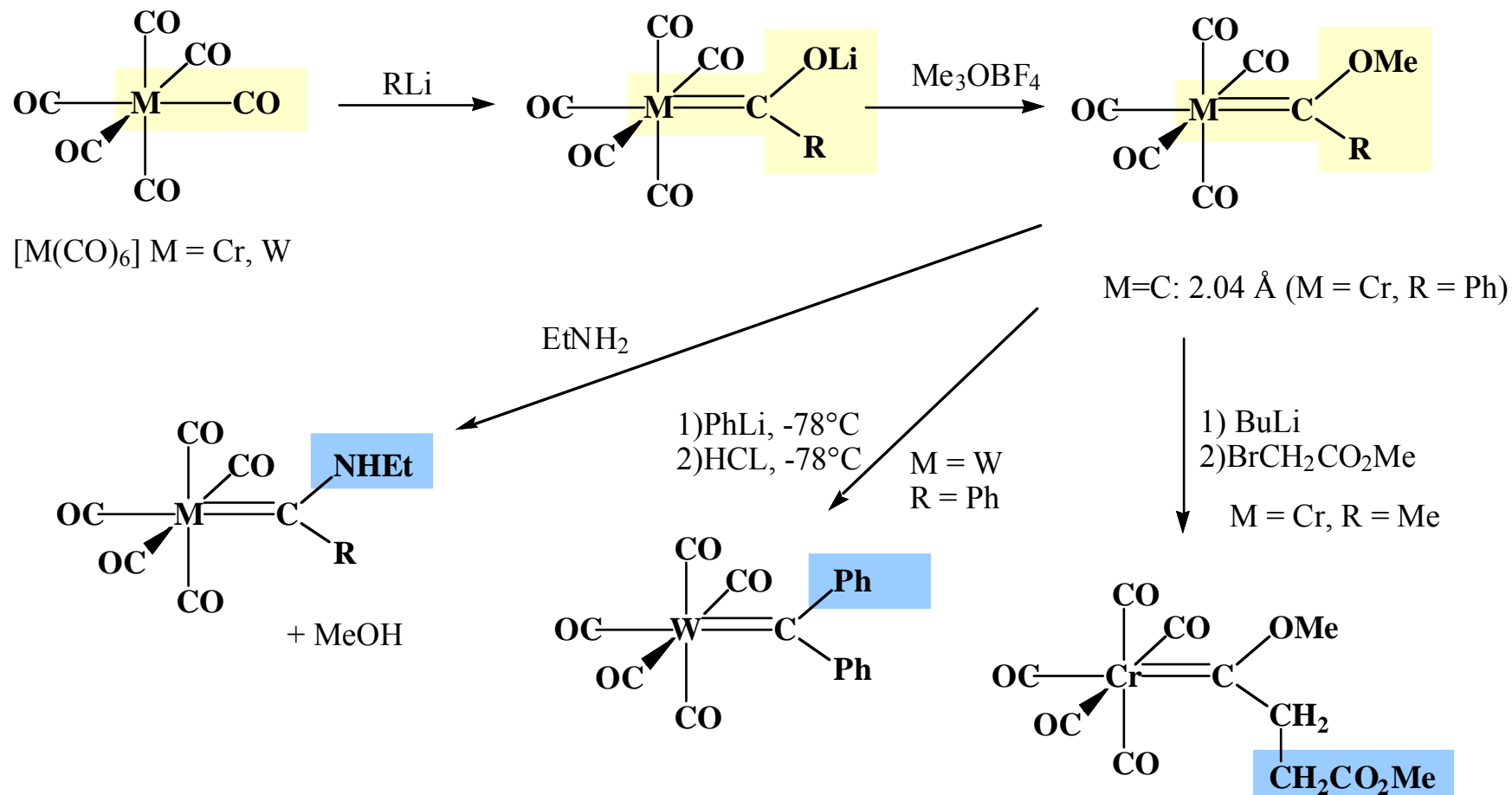
中性 2 電子供与体  
後周期遷移金属  
配位炭素は求電子的

Fischer型カルベン錯体の模式的な分子軌道エネルギー準位図

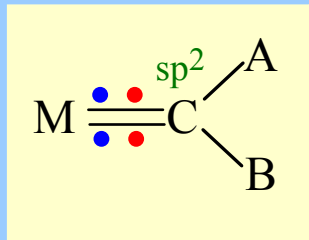
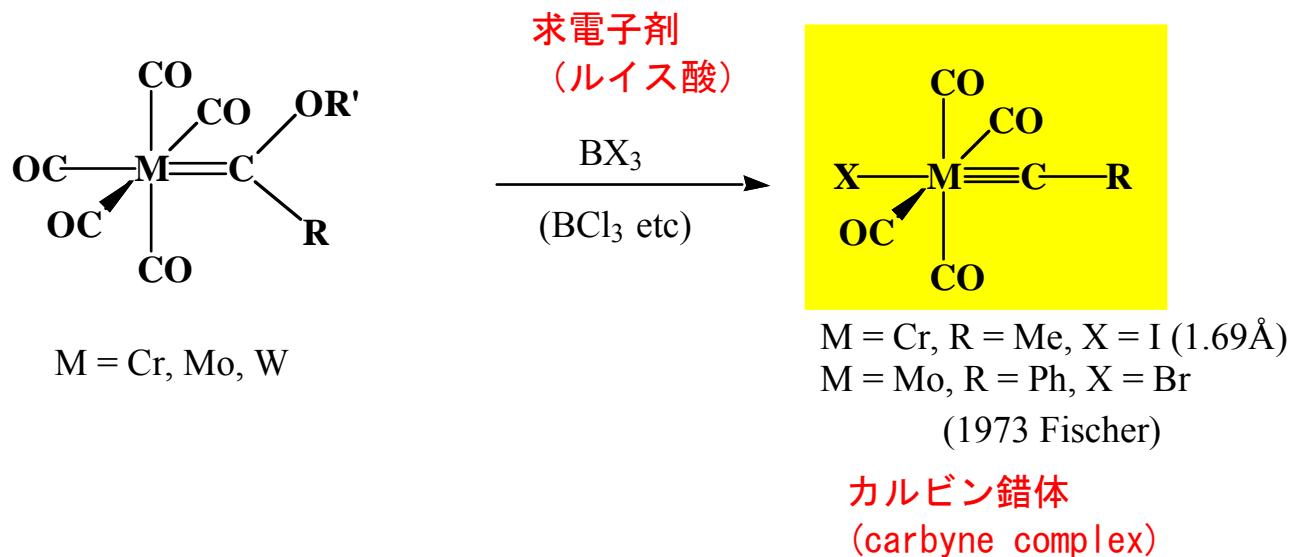




● Fischer型カルベン錯体の合成と反応

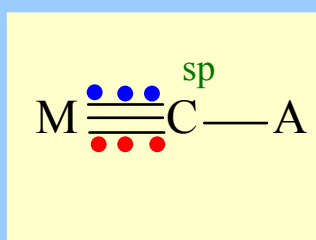


● Fischer型カルベン錯体の反応



2e donor

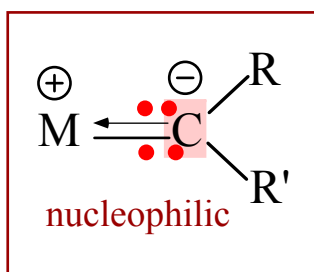
M-C 二重結合 ( $\sigma + \pi$ )



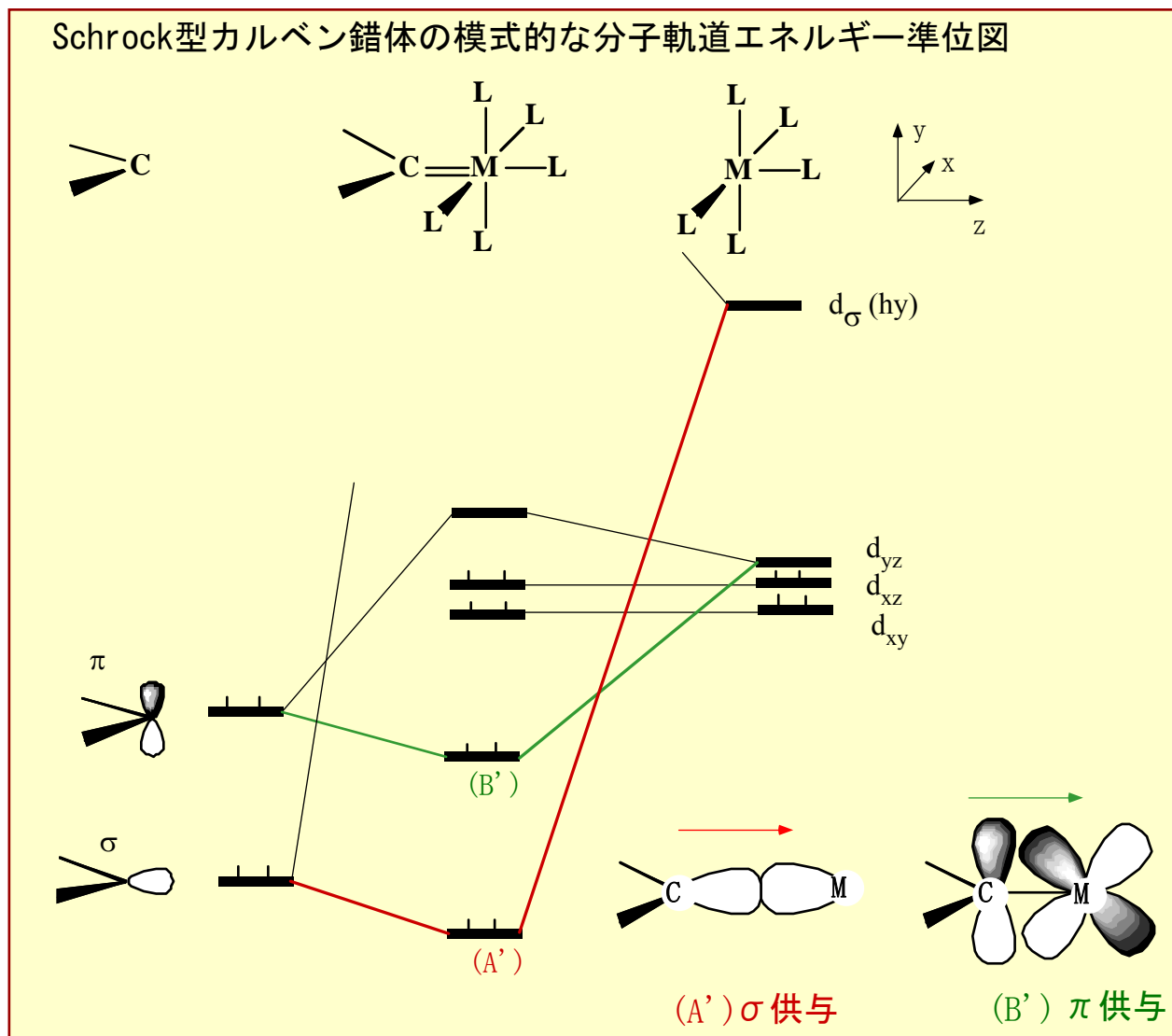
3e donor

M-C 三重結合 ( $\sigma + \pi + \pi$ )

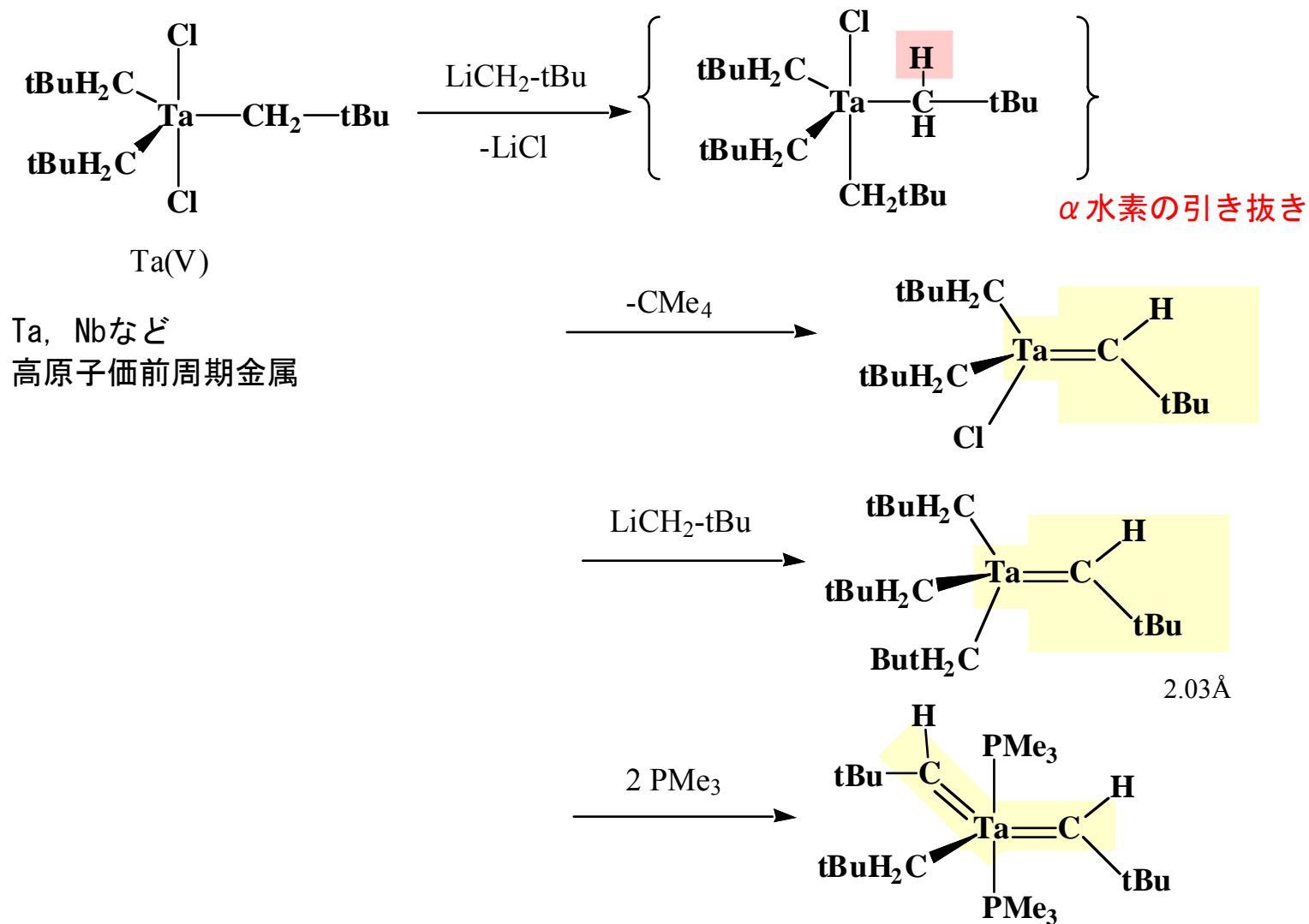
● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の電子構造



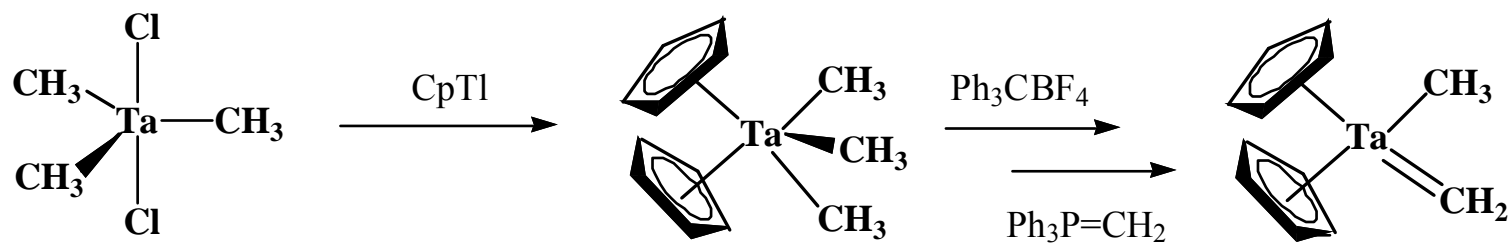
-2アニオン4電子供与体  
前周期遷移金属  
配位炭素は求核的  
(イリドに類似)



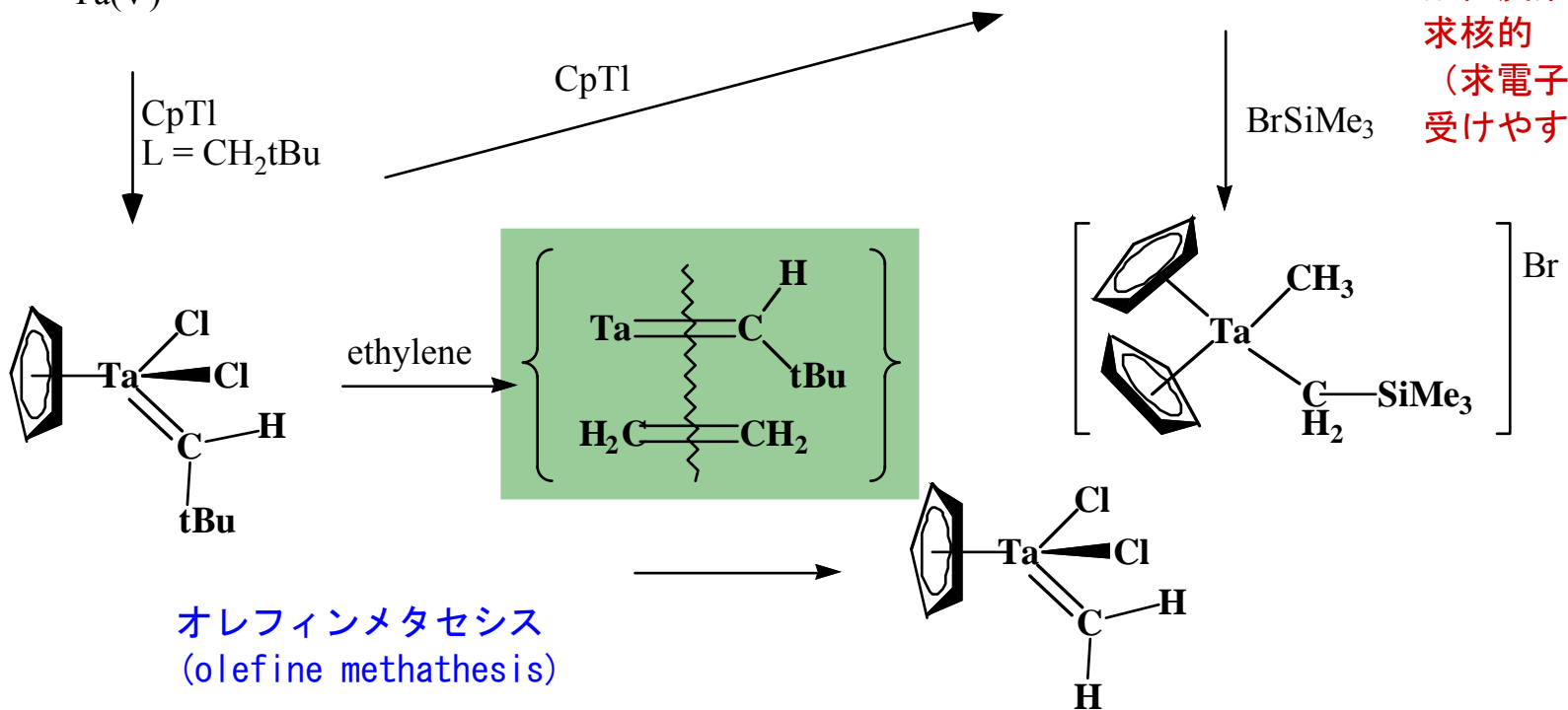
● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の合成と構造



● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の合成と構造



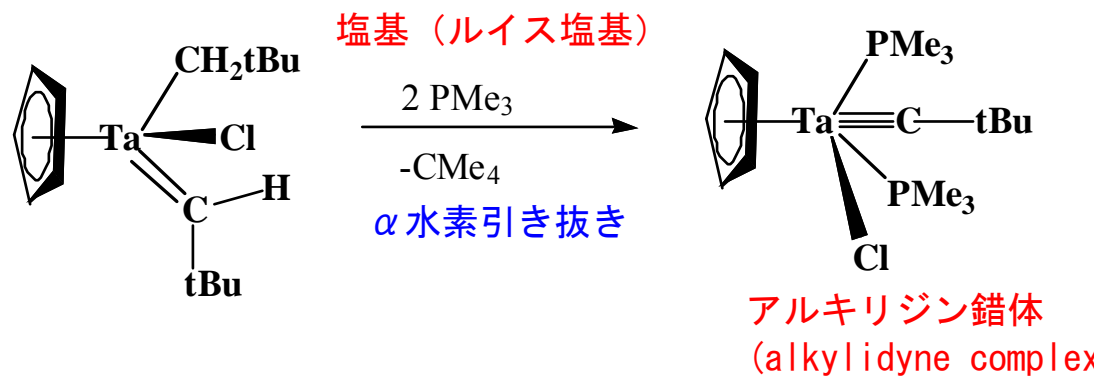
Ta(V)



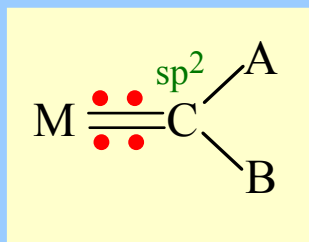
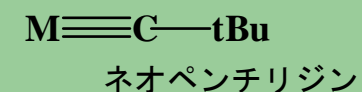
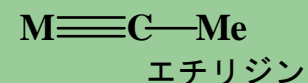
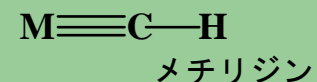
配位炭素は  
求核的  
(求電子攻撃を  
受けやすい)

オレフィンメタセシス  
(olefine methathesis)

● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の反応

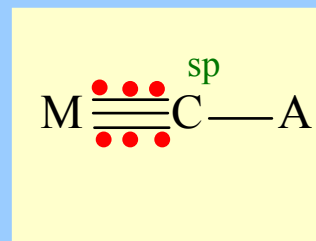


<参考>



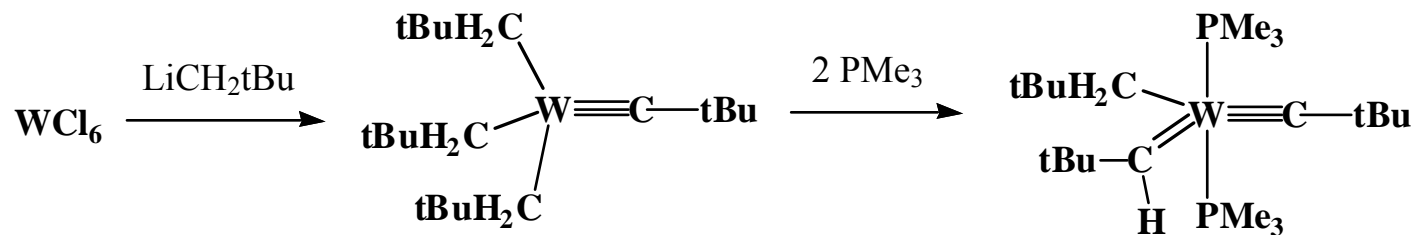
-II anion, 4e donor

M-C二重結合 ( $\sigma + \pi$ )

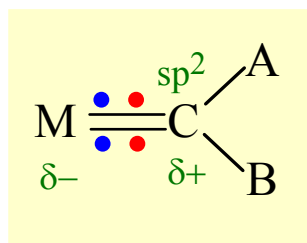


-III anion, 6e donor

M-C三重結合 ( $\sigma + \pi + \pi$ )



## ● 金属-炭素二重, 三重結合まとめ

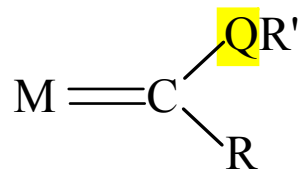


neutral, 2e donor

M-C 二重結合  
( $\sigma + \pi$ )

配位炭素は求電子性

カルベン錯体  
(carbene complex)



QR' = OR, NHR

Fischer型カルベン錯体(1964)

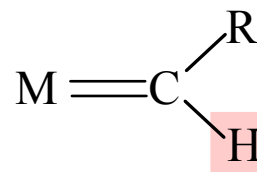
ルイス酸

カルビン錯体  
(carbyne complex)



低原子価, 後周期遷移金属

アルキリデン錯体  
(alkylidene complex)



R, R' = R, H

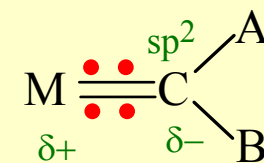
Schrock型カルベン錯体 (1970)

ルイス塩基

アルキリジン錯体  
(alkylidyne complex)



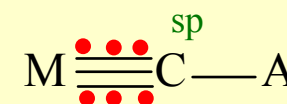
高原子価, 前周期遷移金属



-II anion, 4e donor

M-C 二重結合  
( $\sigma + \pi$ )

配位炭素は求核性



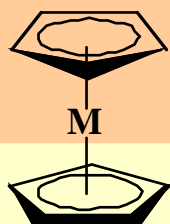
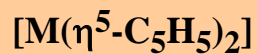
-III anion, 6e donor

M-C 三重結合  
( $\sigma + \pi + \pi$ )

環状ポリエン錯体

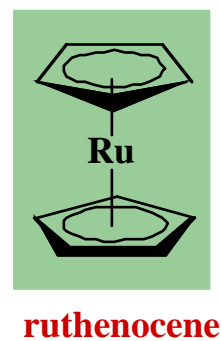
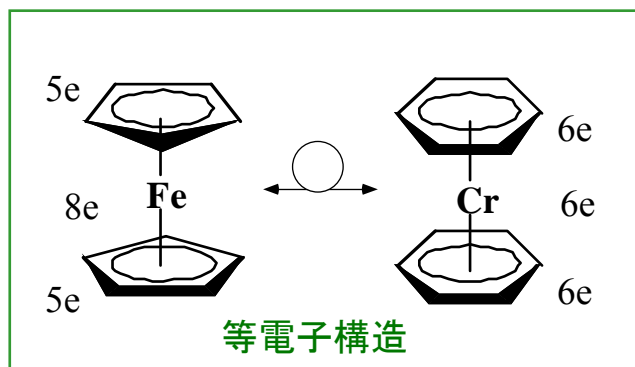
● メタロセン化合物 (metallocene)

サンドイッチ化合物



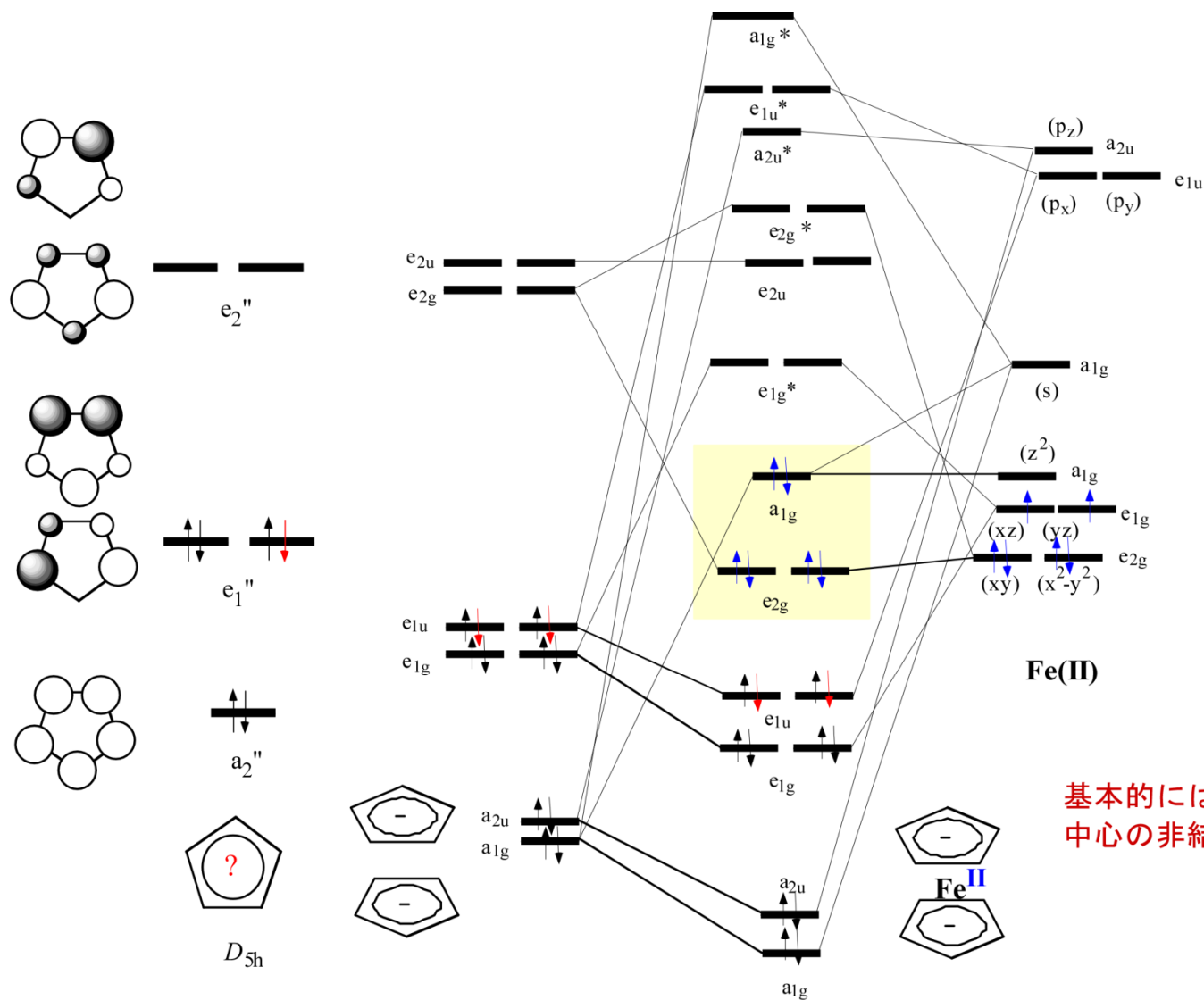
$\eta^5$   
中性で5e供与  
-1で6e供与

V (d5)	VI(d6)	VII(d7)	VIII(d8)	IX(d9)	X (d10)
価電子数 15e	16e	17e	18e	19e	20e
紫	赤	茶	橙	暗紫	暗緑
不對電子数 3	2	5	0	1	2
空気に不安定	空気に不安定	空気に不安定	安定	酸化されやすい	空気に不安定
manganocene	<b>ferrocene</b>	cobaltocene		nickelocene	





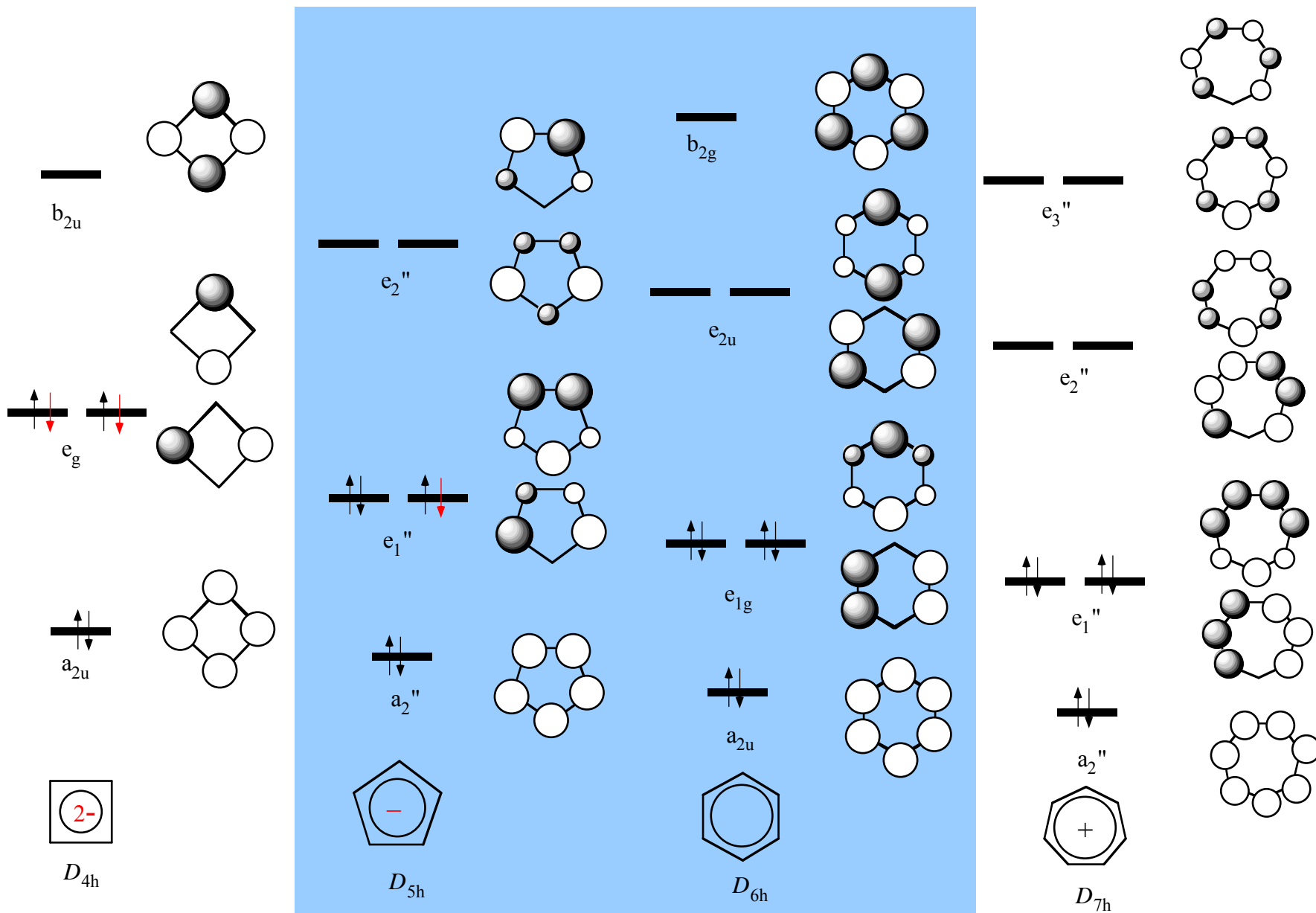
● フェロセンの分子軌道エネルギー準位図 ( $D_{5h}$ )



基本的にはd軌道が  
中心の非結合性軌道

● 6 π 電子供与配位子の分子軌道エネルギー準位

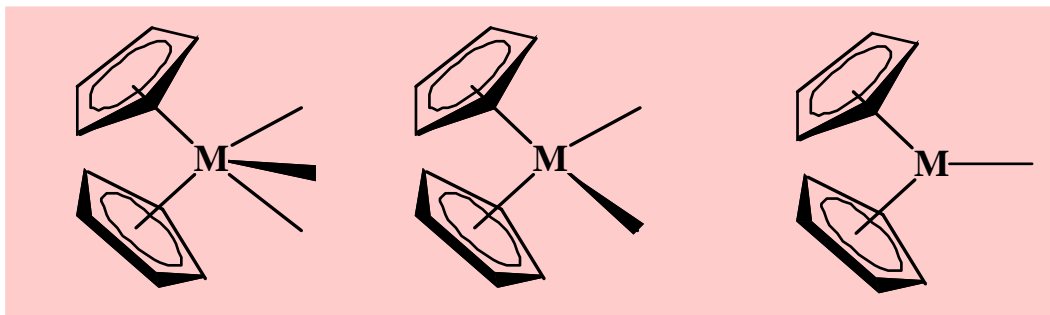
環状ポリエン錯体



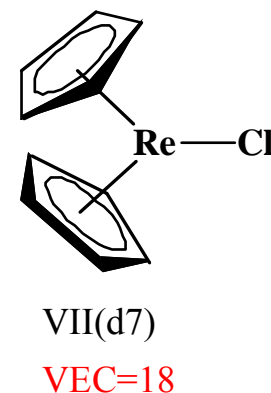
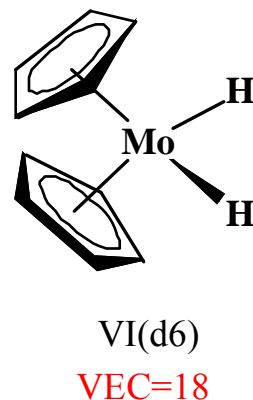
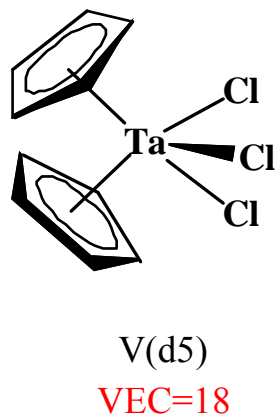
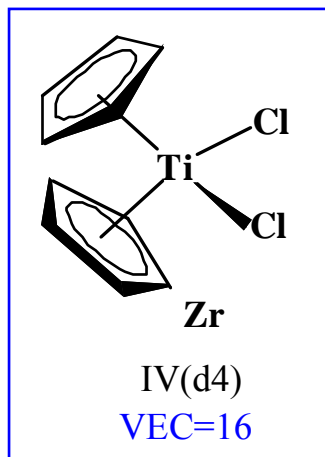
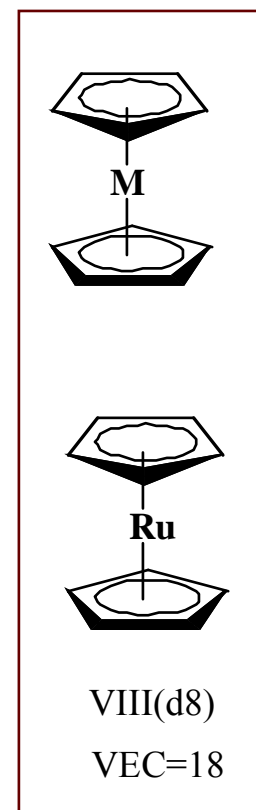
## ● 屈曲メタロセン化合物 (bent metallocene)

## 環状ポリエン錯体

bent metallocene

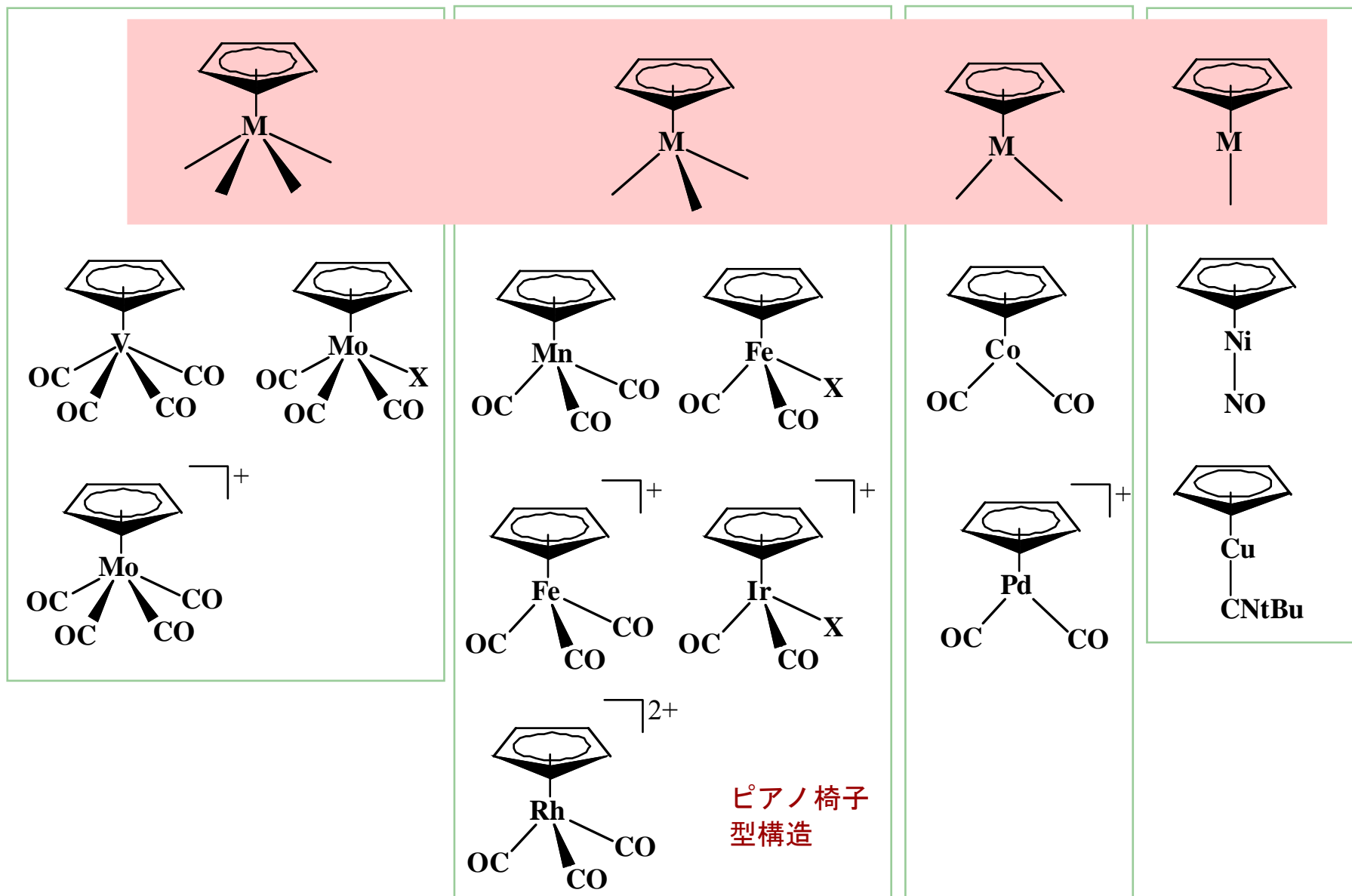


metallocene



● ハーフメタロセン化合物 (half metallocene)  
half metallocenes

## 環状ポリエン錯体

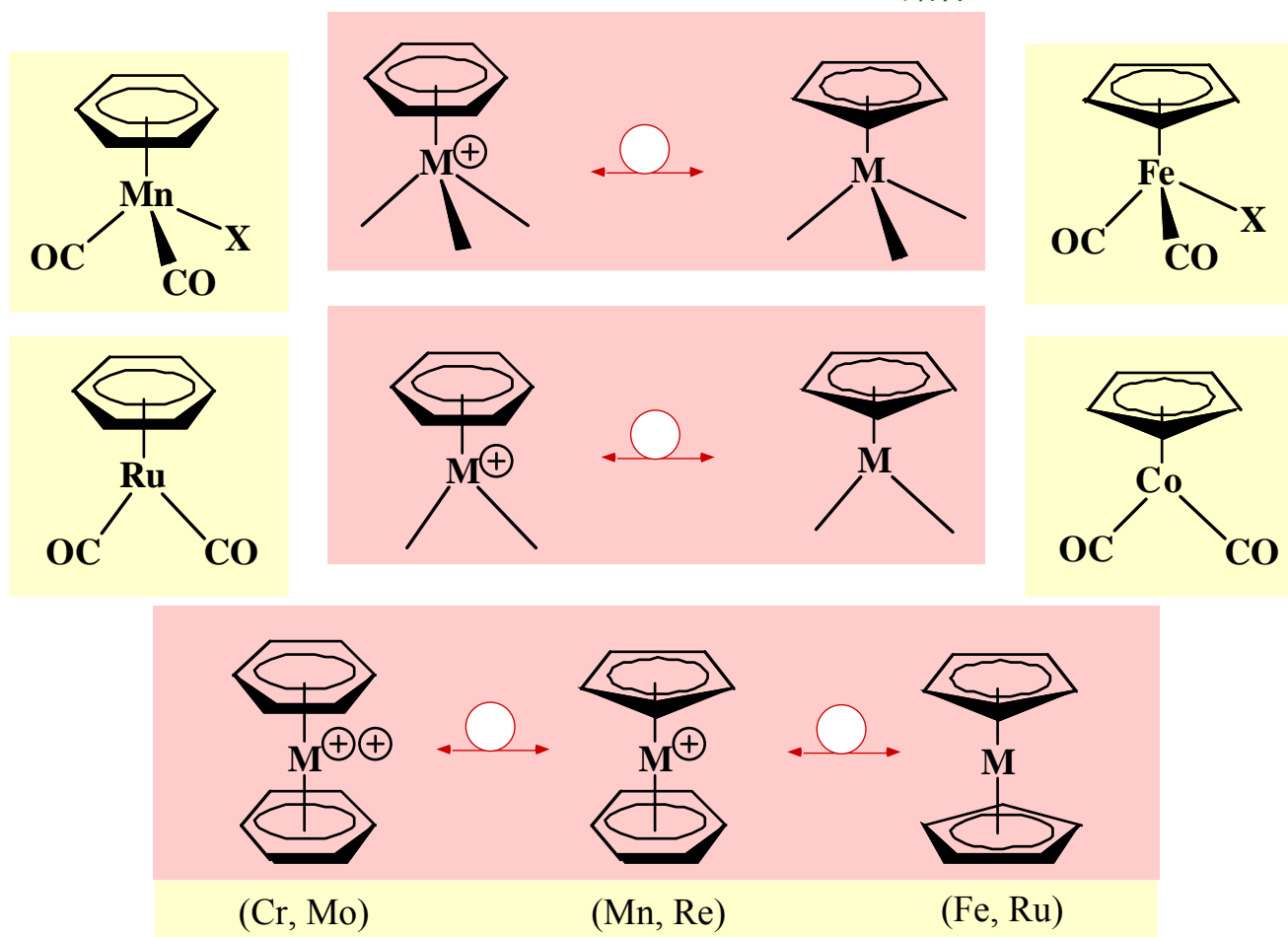


● シクロペンタジエニル錯体とアレーン錯体の関係  
(アイソローバル類似)

Isolobal Analogy: 構造と電子状態 (フロンティア軌道) が類似していること。

アレーン錯体

シクロペンタジエニル錯体

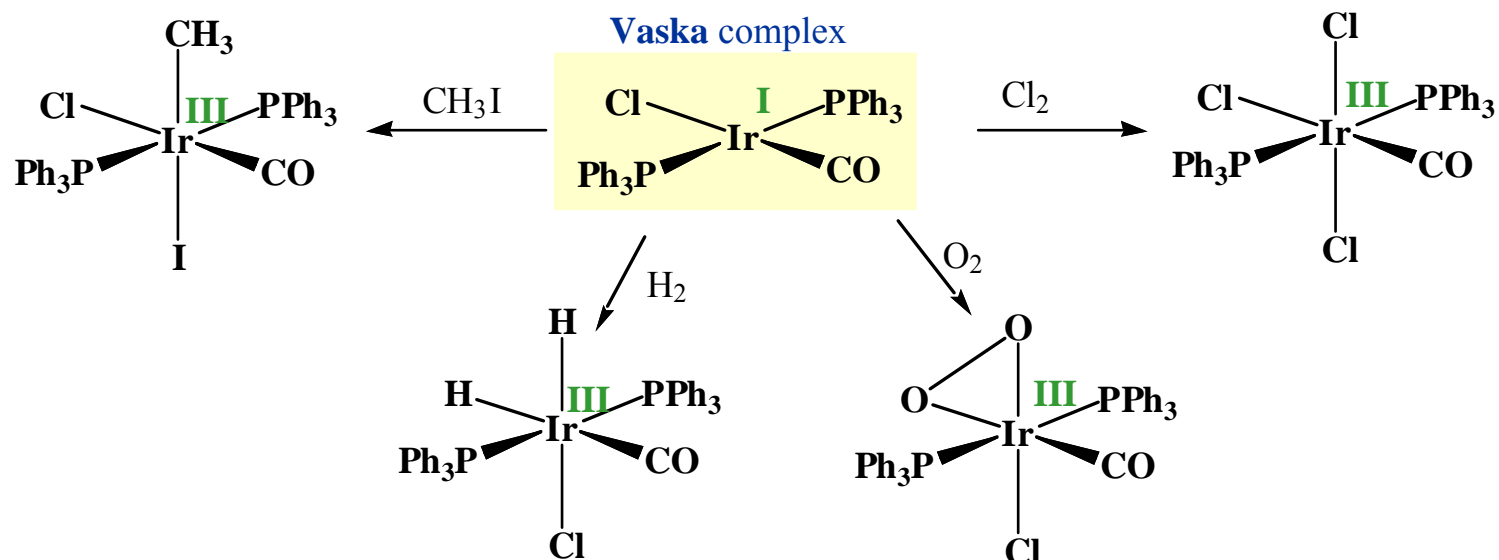
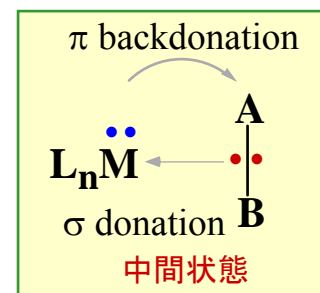
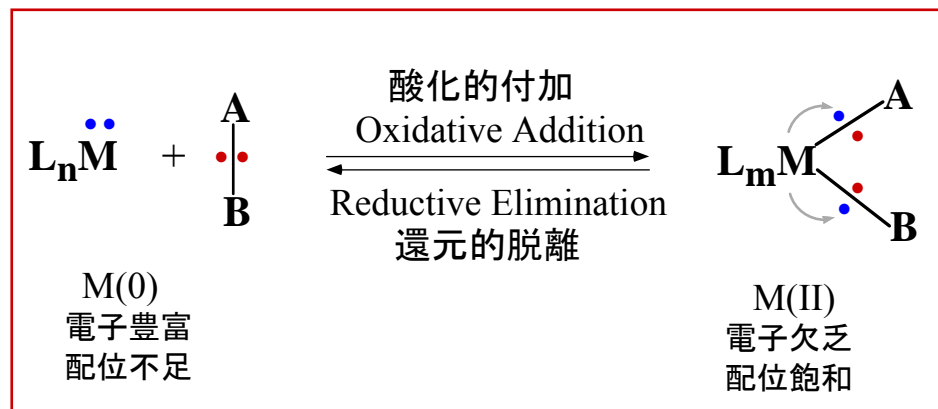


## 4. 基本反応

## Elementary Reactions

## ● 酸化の付加と還元の脱離

### Oxidative Addition & Reductive Elimination



## ● 酸化的付加

酸化的に付加される有機基

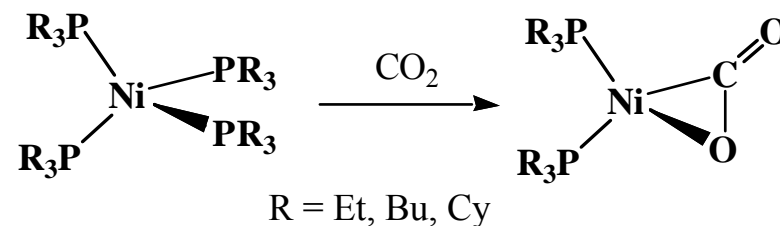
A—A	A—B	A = A	A = B
H <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) RSSR, Ph <sub>3</sub> C-CPh <sub>3</sub> MeC(CN) <sub>3</sub>	HX, HCN, MeCN R-X, RCOX, C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , R-H, Ar-H R <sub>3</sub> SiX, R <sub>3</sub> SiH Ph <sub>3</sub> PAu-Cl, R <sub>3</sub> SnCl	R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> RC≡CR O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> , RNCS, RNCO RN=C=NR', RCON <sub>3</sub> R <sub>2</sub> C=C=O, CS <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> CN, (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO

ハロゲン化アルキルの酸化的付加の傾向

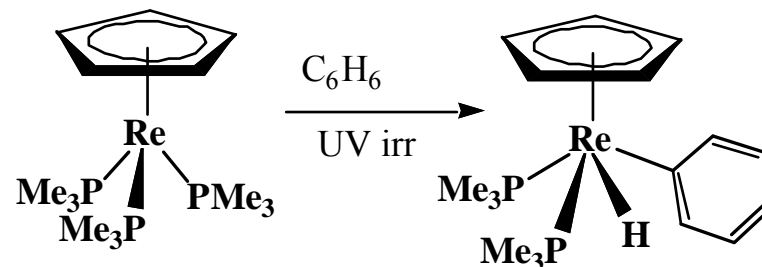
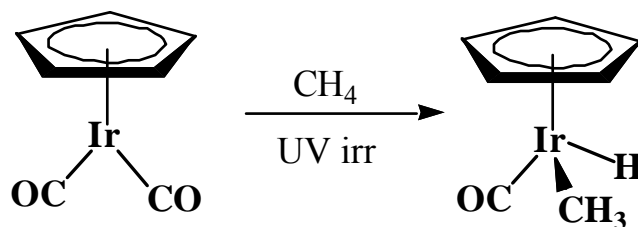
1° Alkyl < 2° Alkyl < 3° Alkyl

F << Cl < Br < I

CO<sub>2</sub> 活性化の例

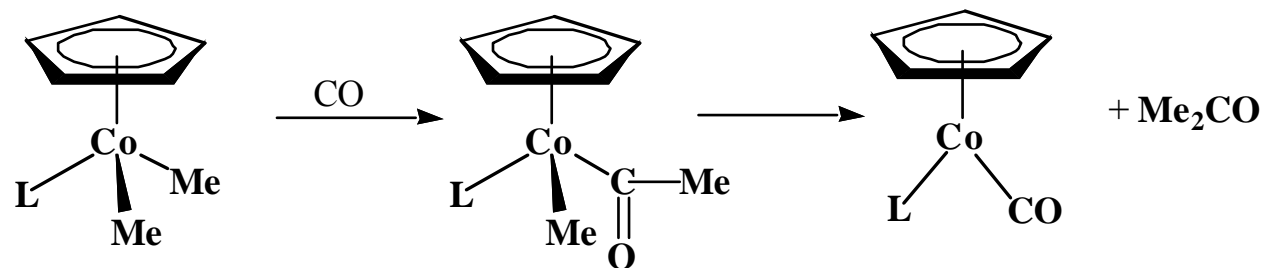
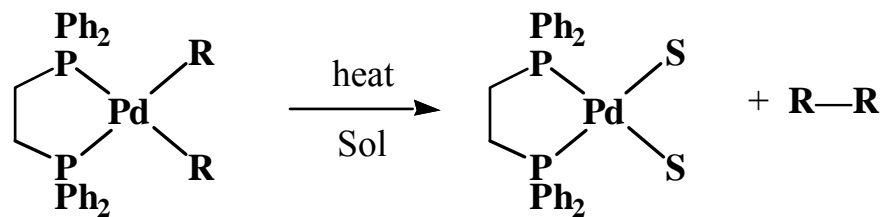
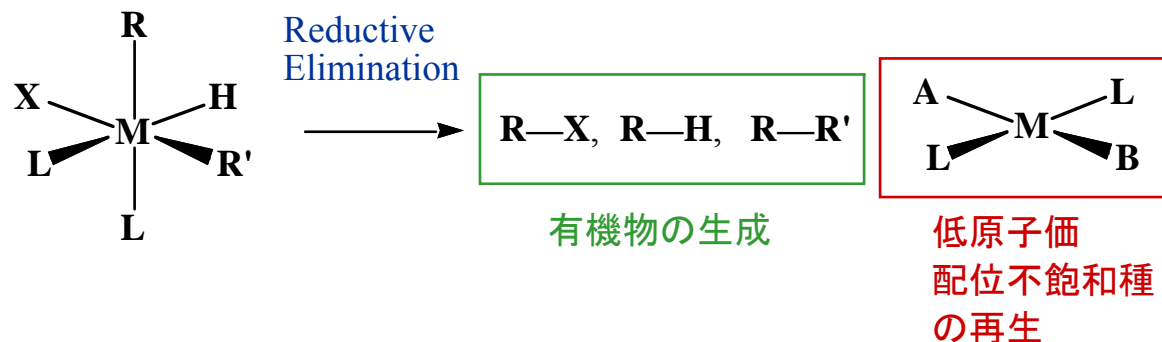


C—H 活性化の例 (C—H Activation)



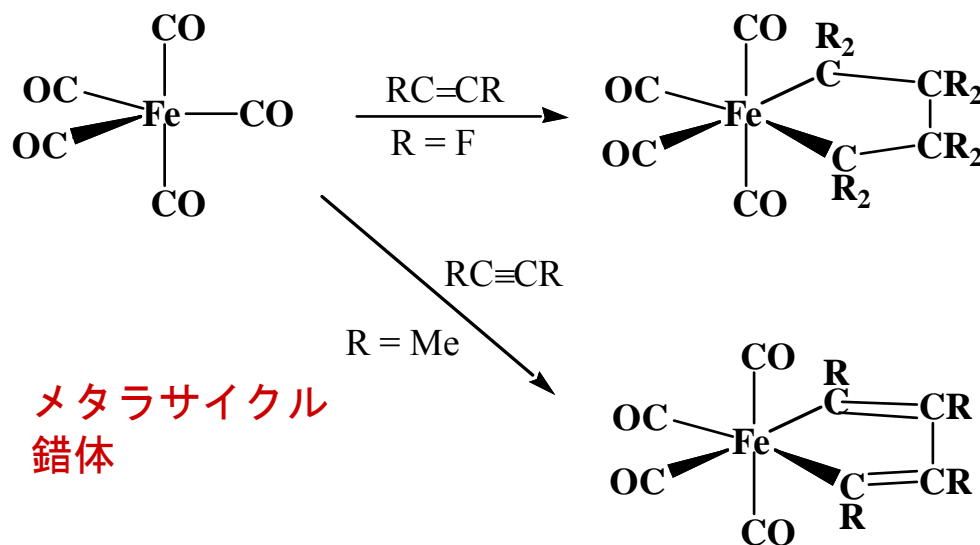
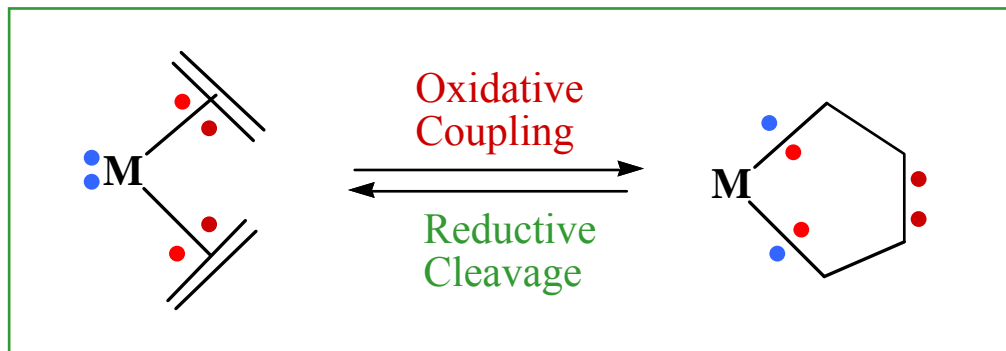


## ● 還元的脱離

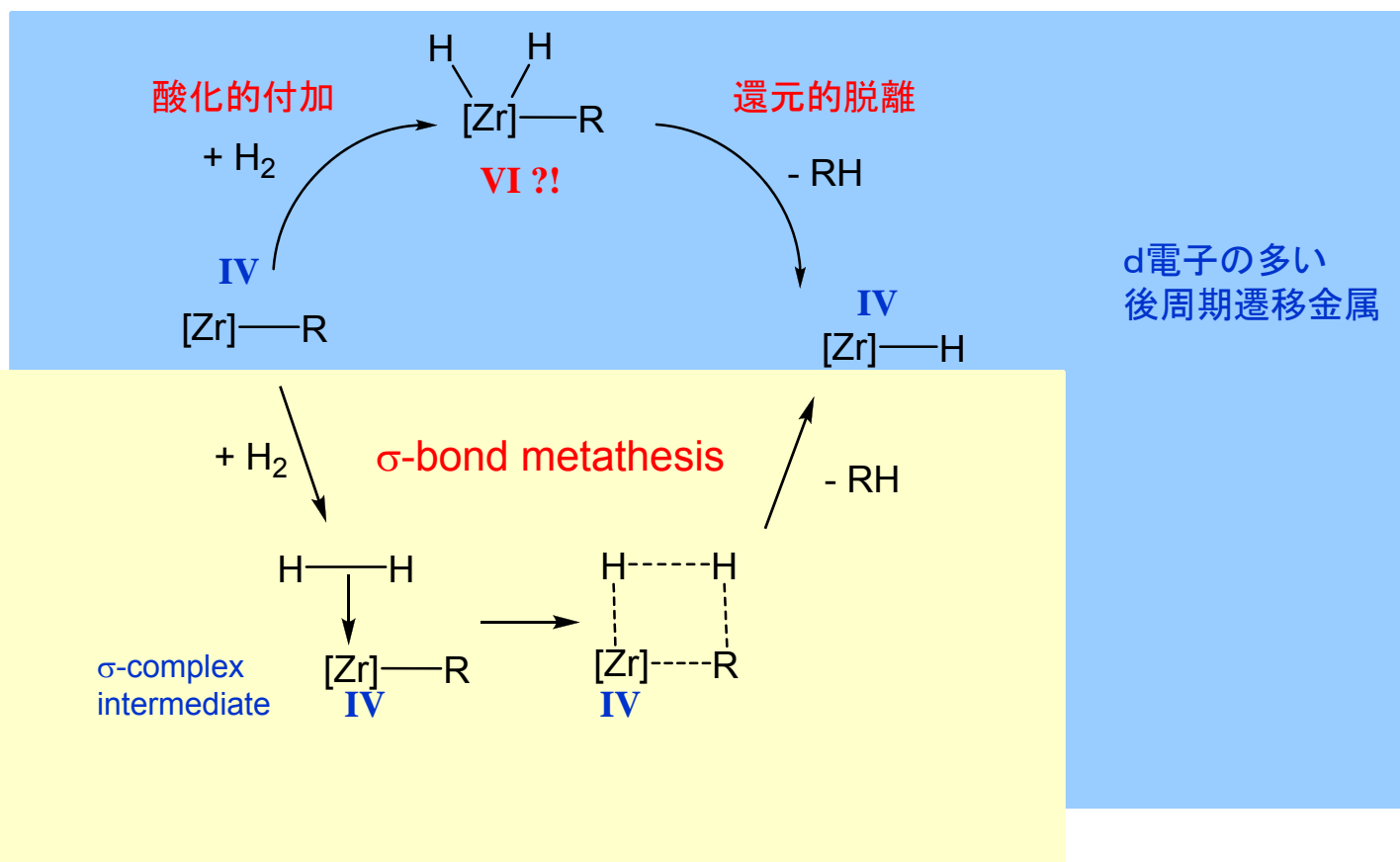
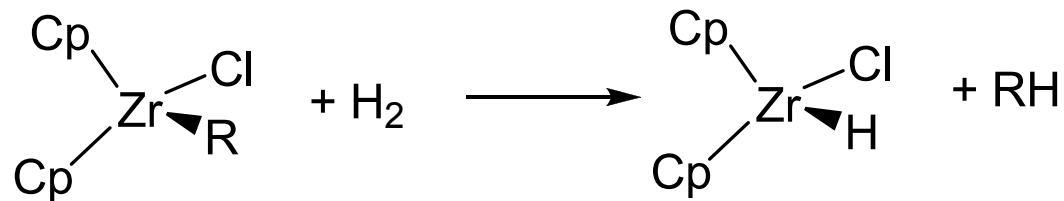


# ● 酸化のカップリングと還元的開裂

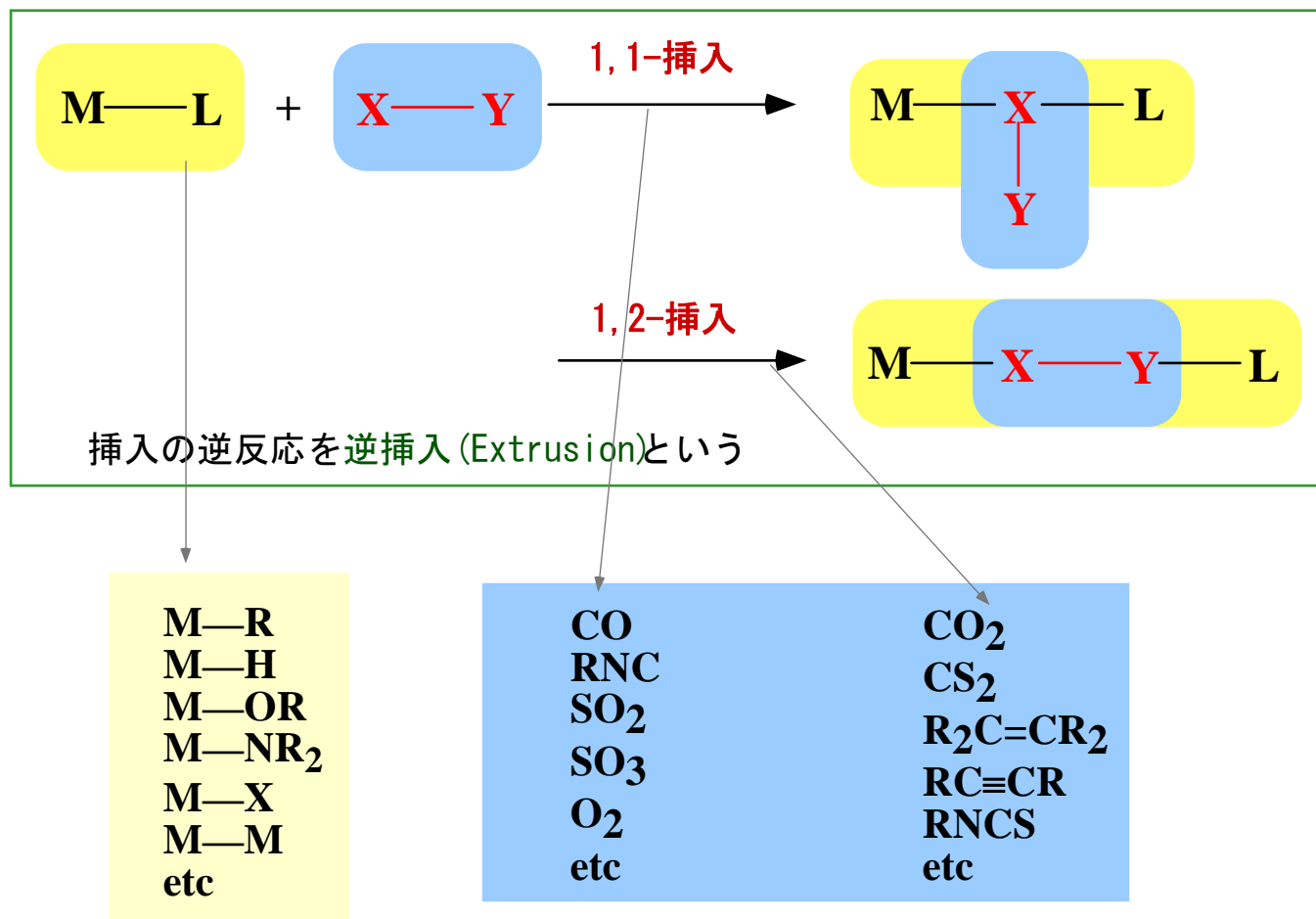
## Oxidative Coupling & Reductive Cleavage



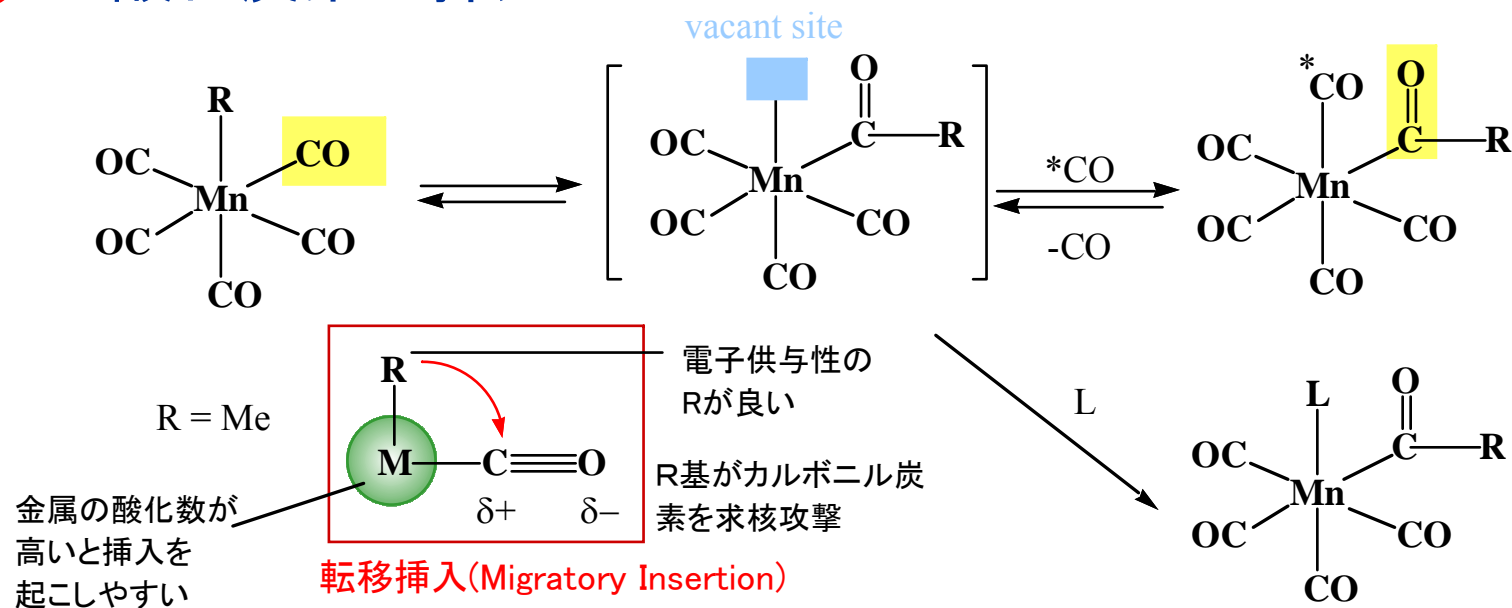
## ● $\sigma$ 結合メタセシス( $\sigma$ -bond metathesis)



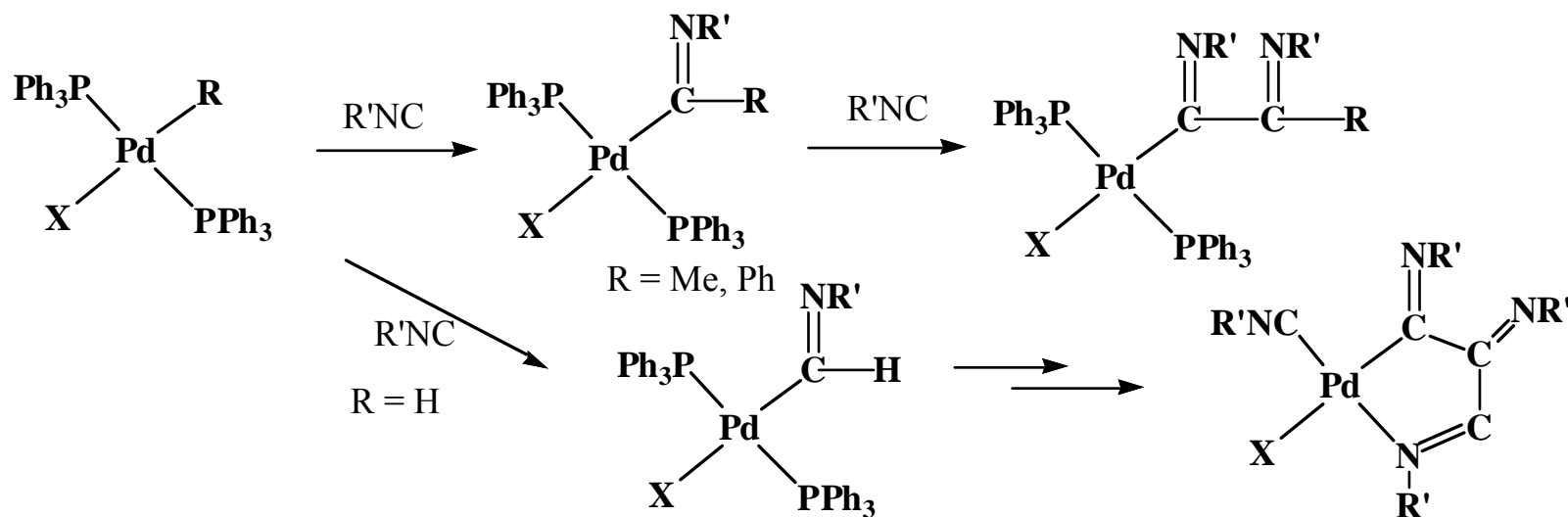
## ● 挿入と逆挿入 Insertion & Extrusion



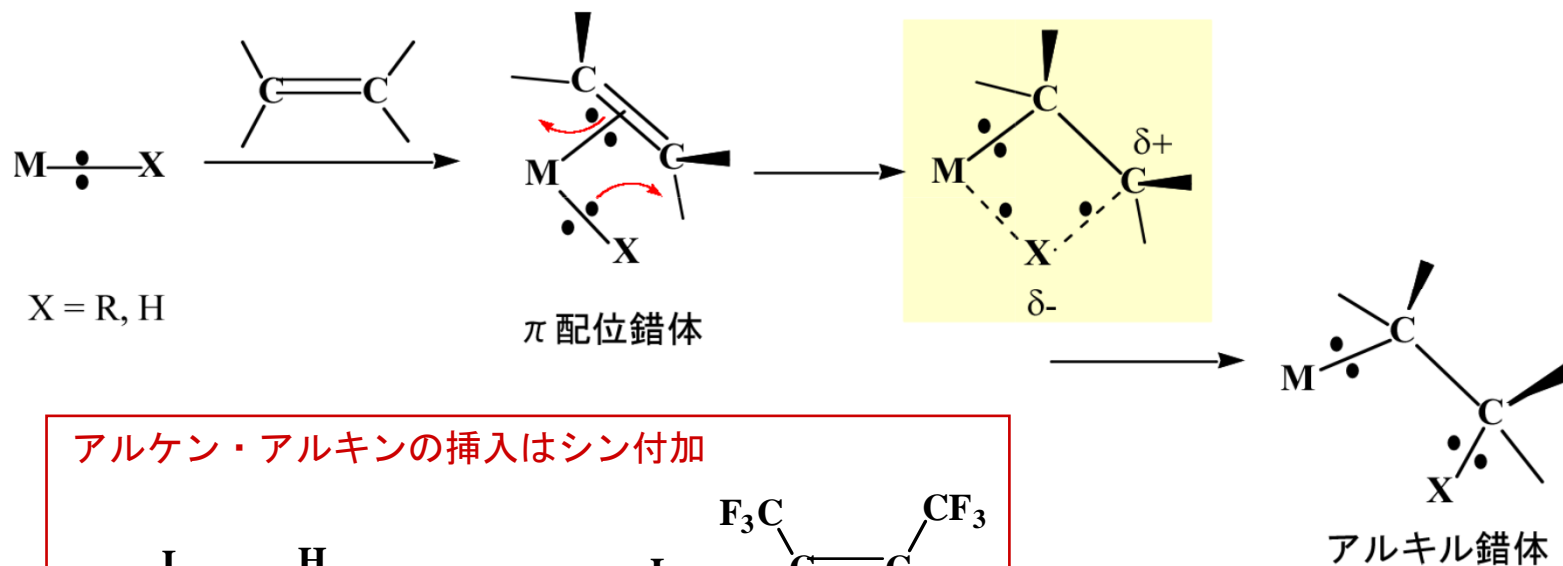
## ● 一酸化炭素の挿入



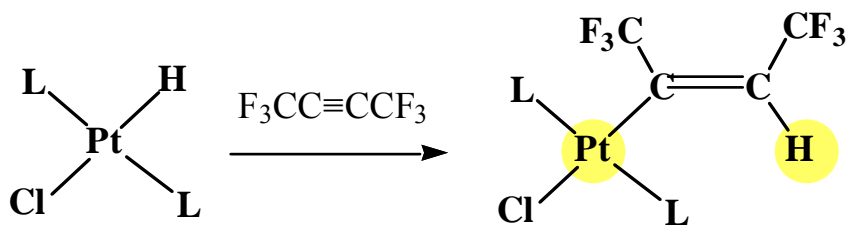
## イソニトリルの多重挿入



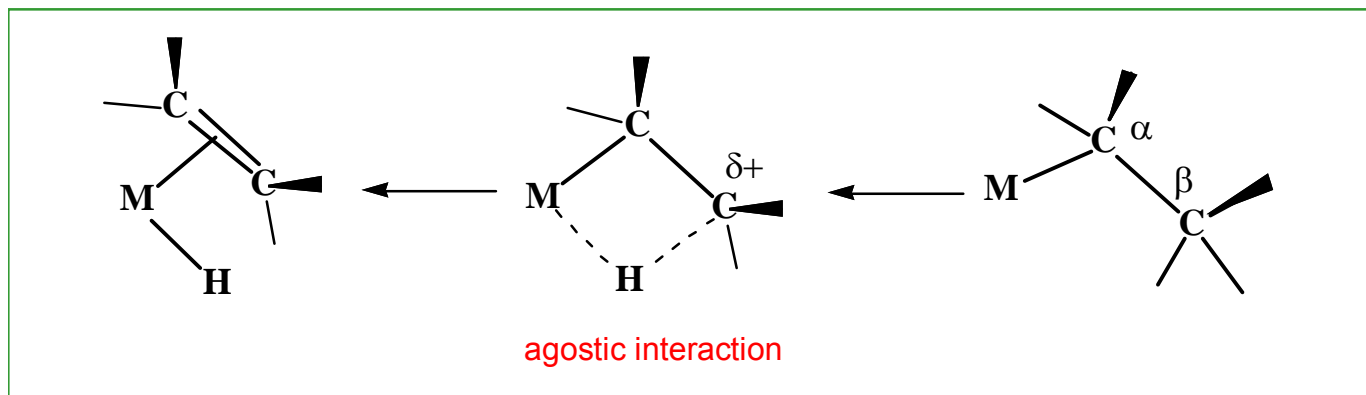
## ● アルケンの挿入



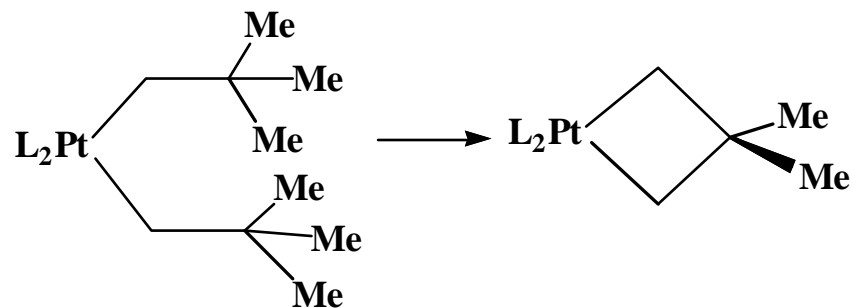
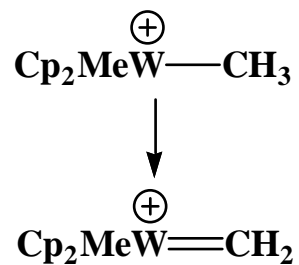
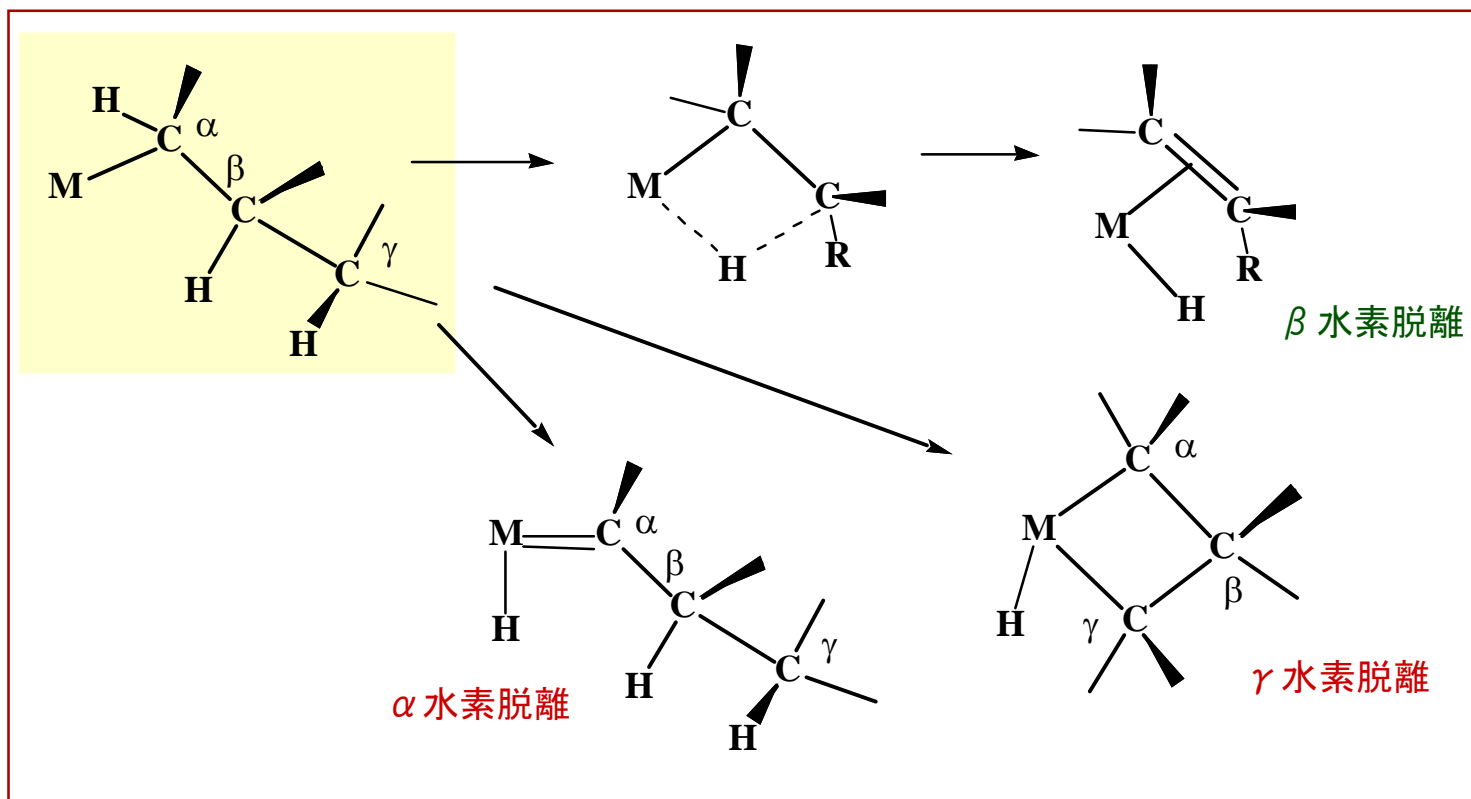
アルケン・アルキンの挿入はシン付加



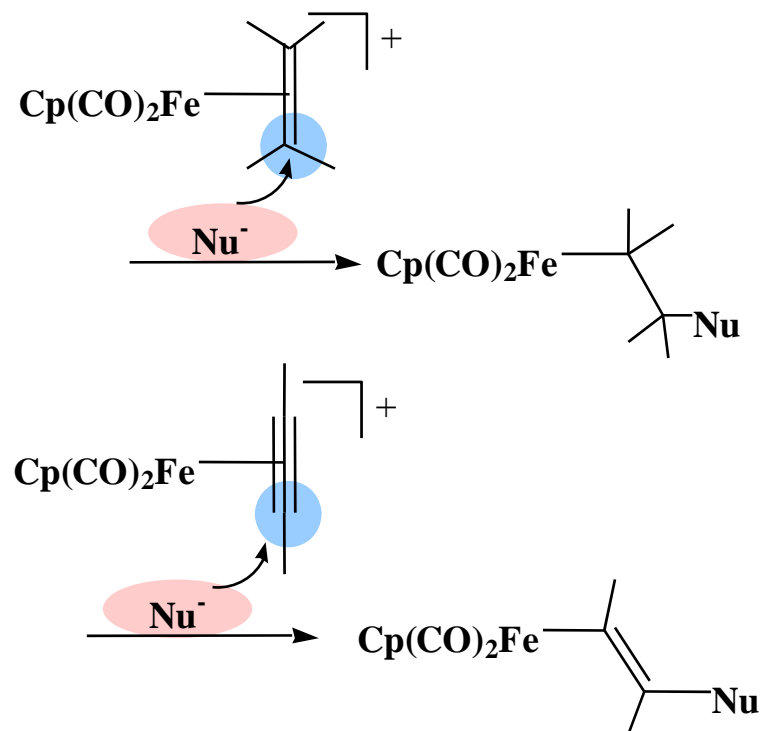
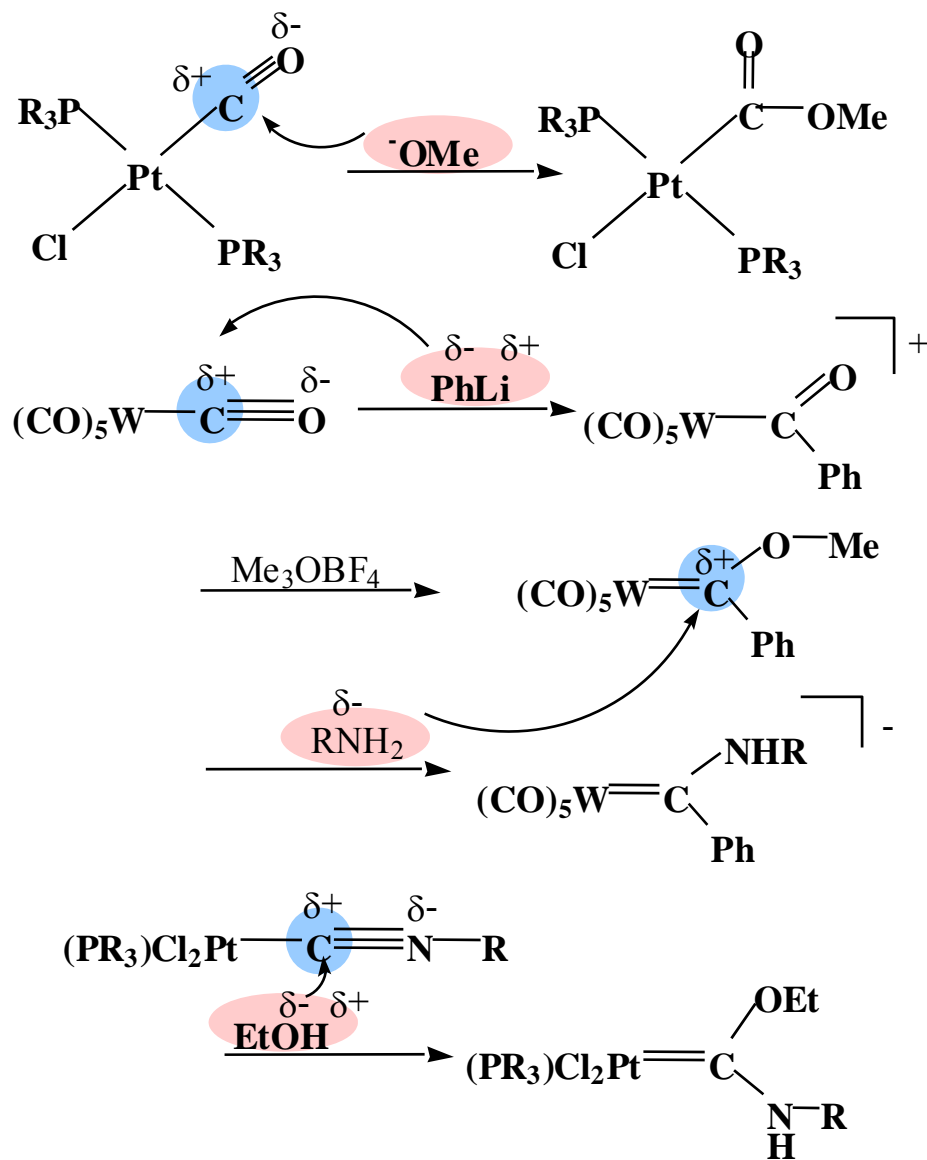
## β 水素脱離 (逆挿入)



## ● 脱離反応 (Elimination)

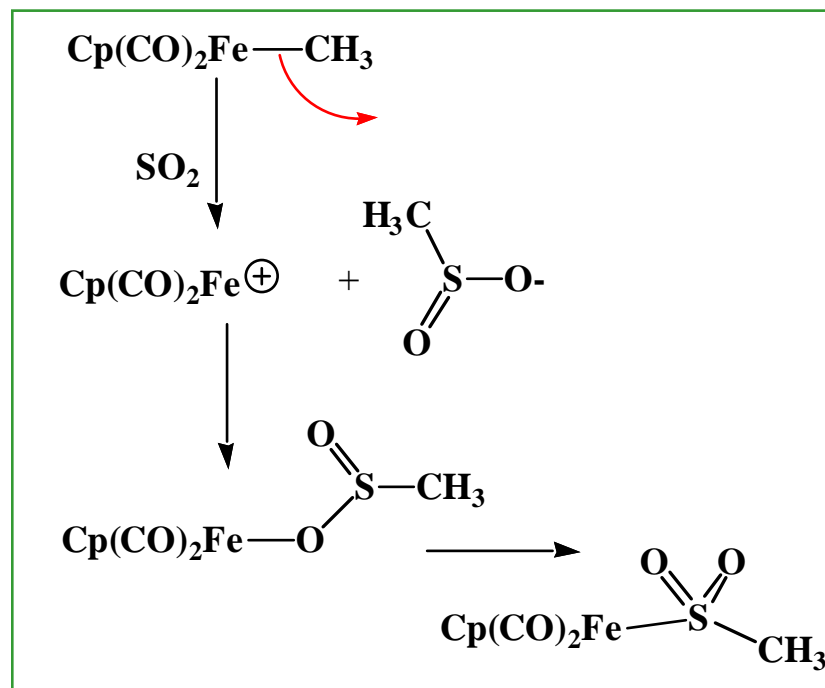
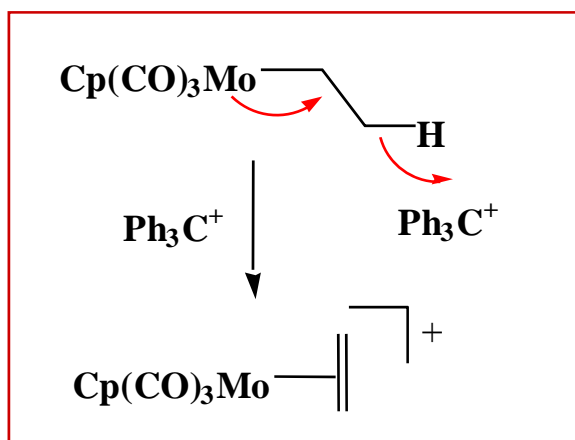
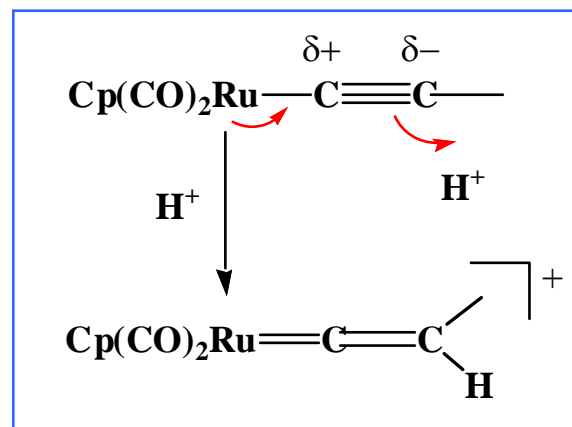
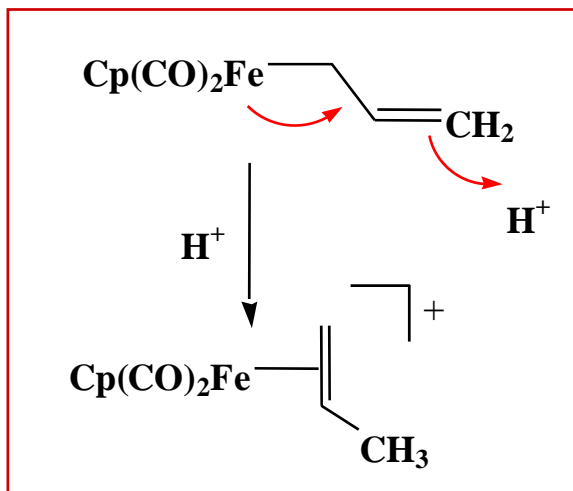


## ● 配位子への求核反応

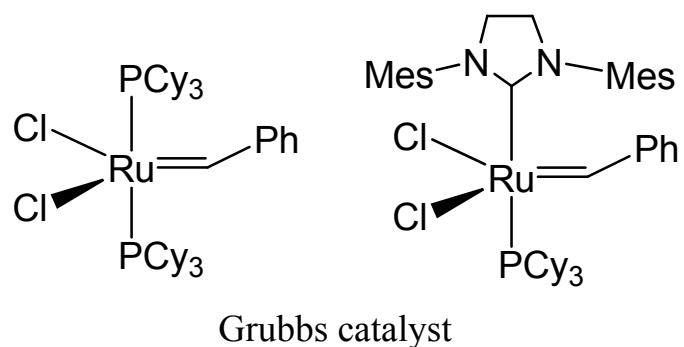
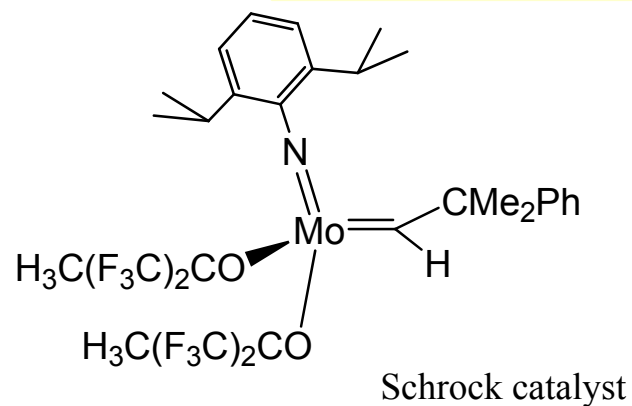
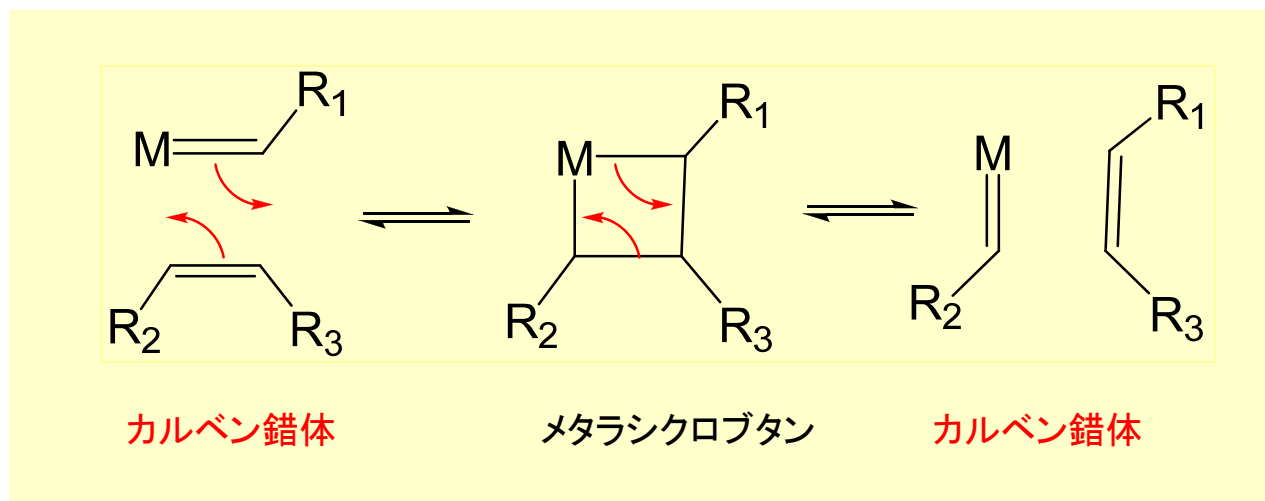




## ● 配位子への求電子反応

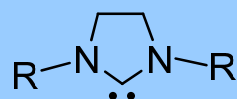


## ● アルケンのメタセシス反応(alkene metathesis)



開環メタセシス重合(ROMP)  
非環式ジエンメタセシス重合  
(ADMET)  
閉環メタセシス(RCM)  
開環メタセシス(ROM)  
交差メタセシス(CM)

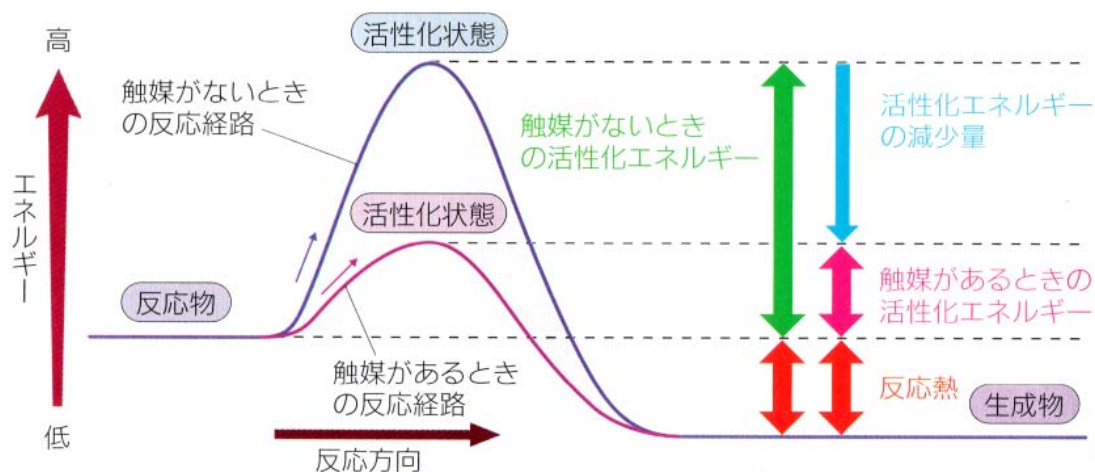
2005年ノーベル化学賞  
Schrock, Grubbs, Chauvin



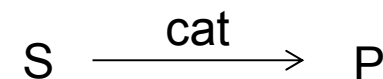
NHC (*N*-heterocyclic carbene)

## 5. 触媒反応

## Catalytic Reactions



触媒は、自分自身は変化せず、活性化エネルギーを下げることで、反応を容易にする

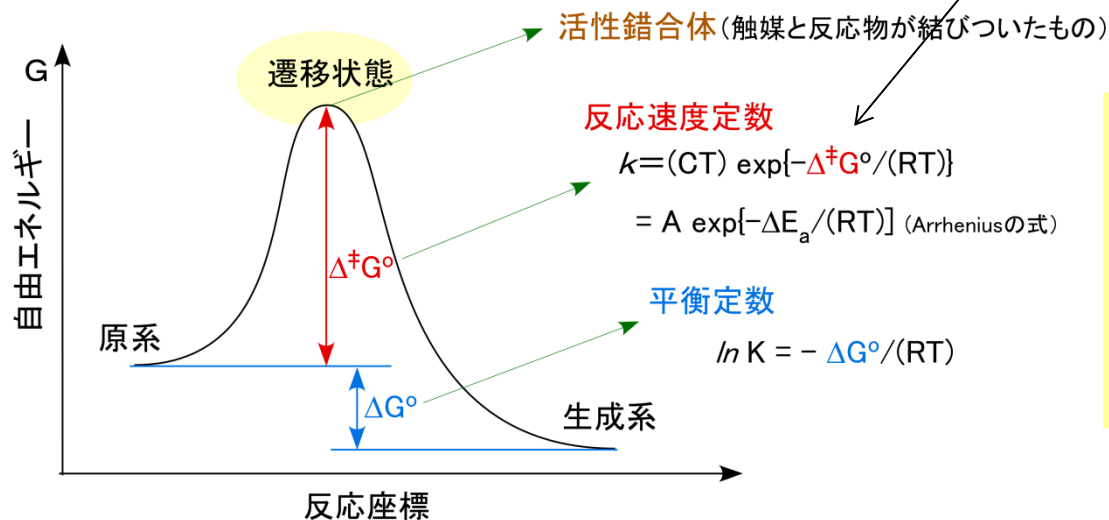


Catalytic Activity: TON

Catalytic Productivity: TOF

Catalytic Cycle

一歩突っ込んだ理解



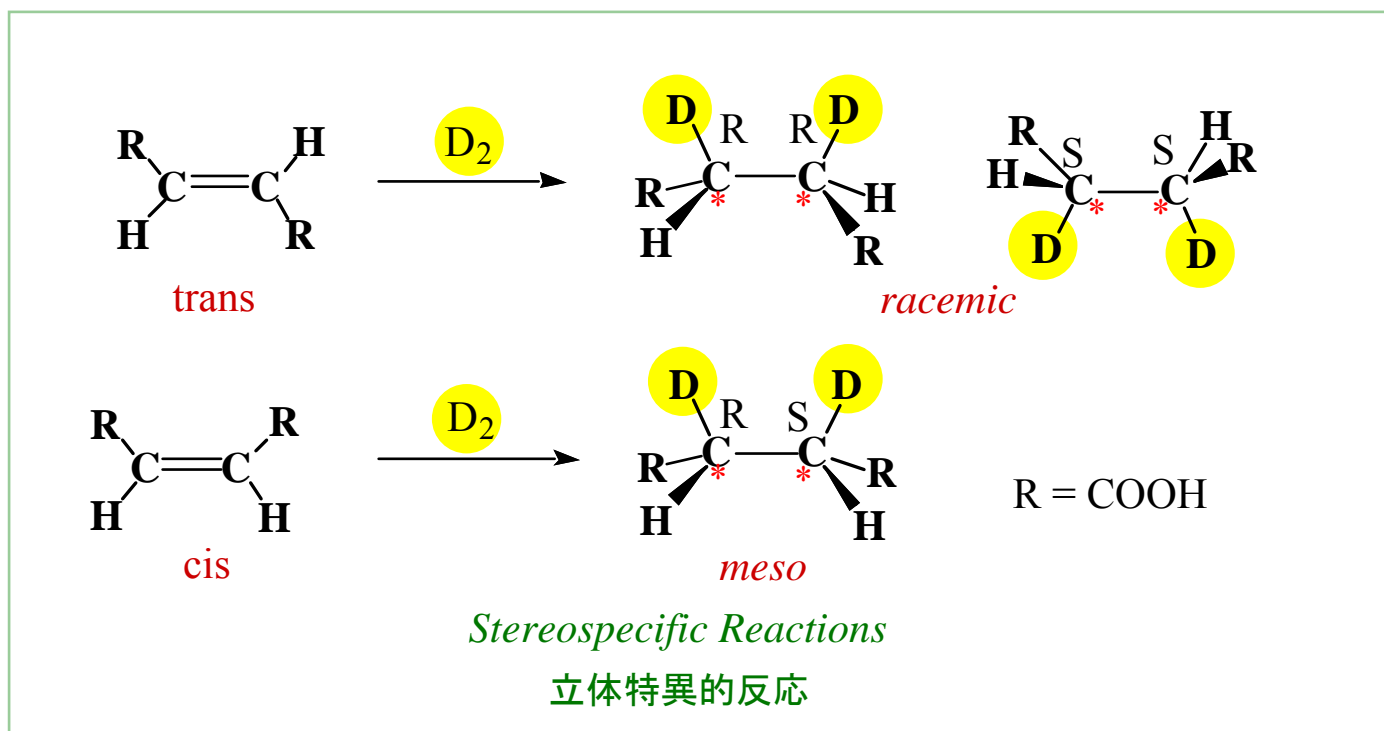
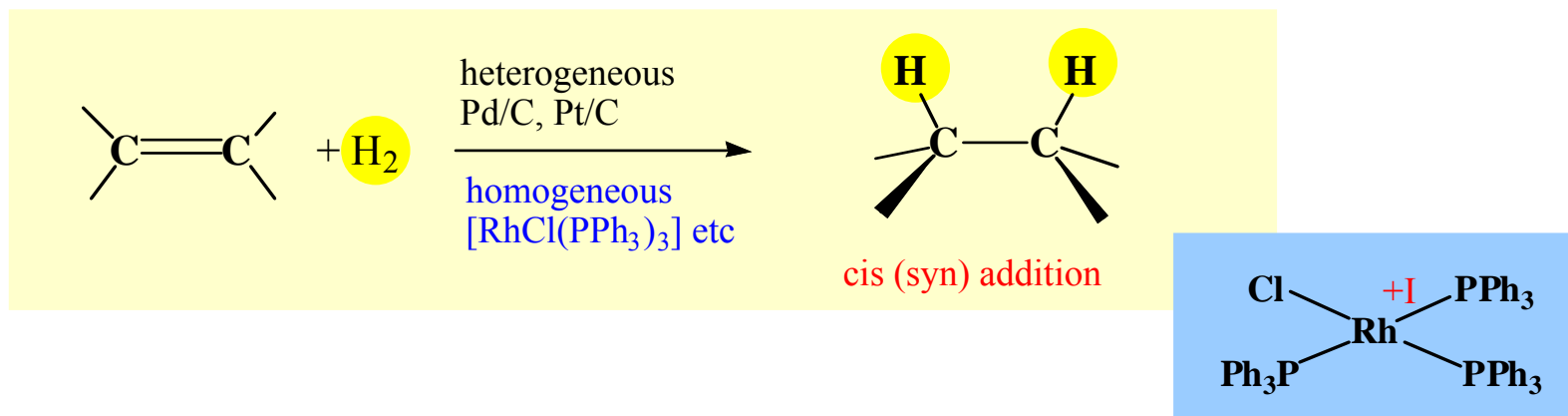
Eyring eq.  $k = (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$

反応速度定数  
 $k = (CT) \exp[-\Delta^\ddagger G^\circ / (RT)]$   
 $= A \exp[-\Delta E_a / (RT)]$  (Arrheniusの式)

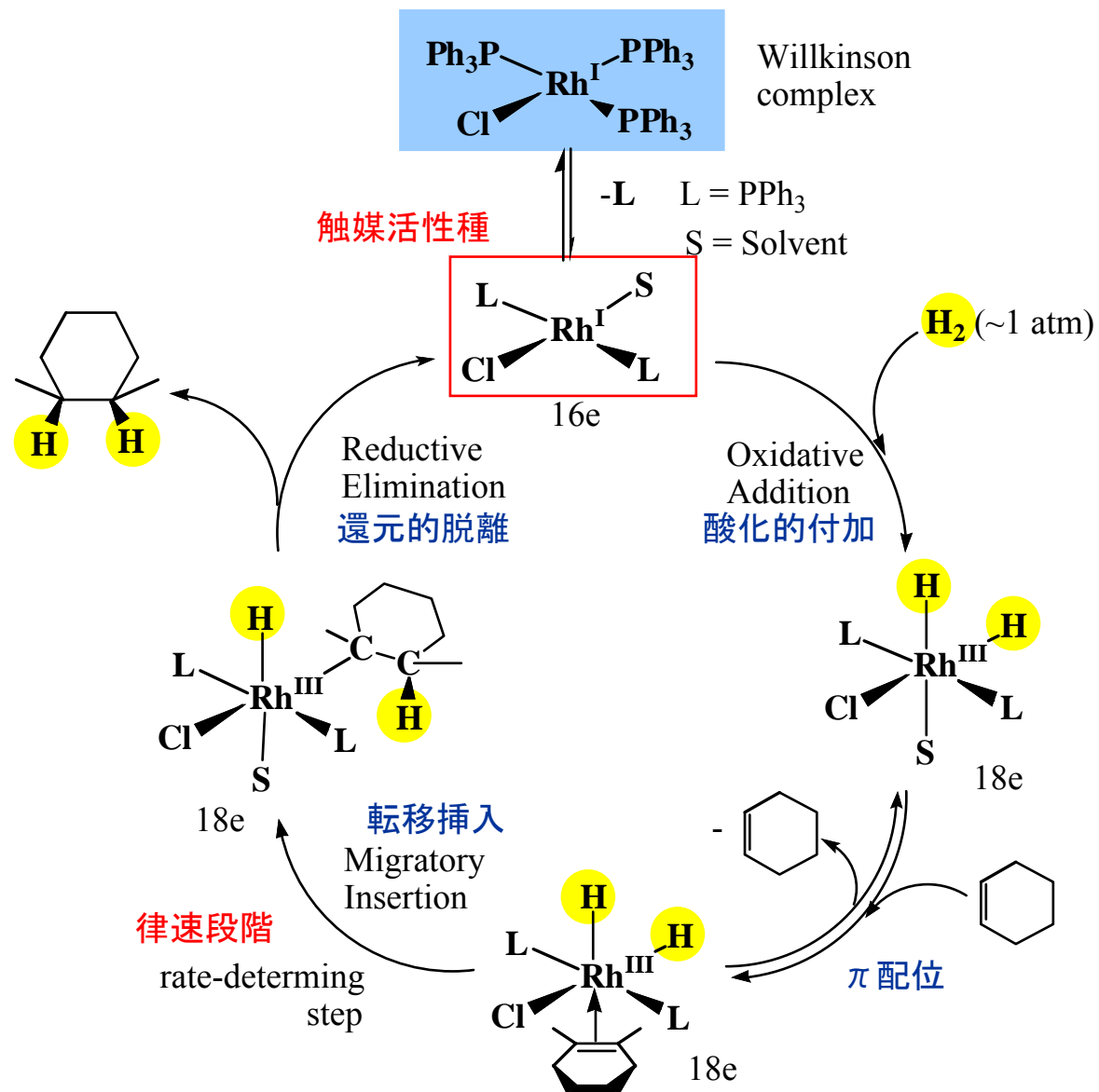
平衡定数  
 $\ln K = -\Delta G^\circ / (RT)$

触媒は、 $\Delta G^\circ$  (反応熱) は変えないが、 $\Delta^\ddagger G^\circ$  (活性化エネルギー) を下げ反応速度を高める。反応の途中では、活性錯合体、中間体などを形成し変化している

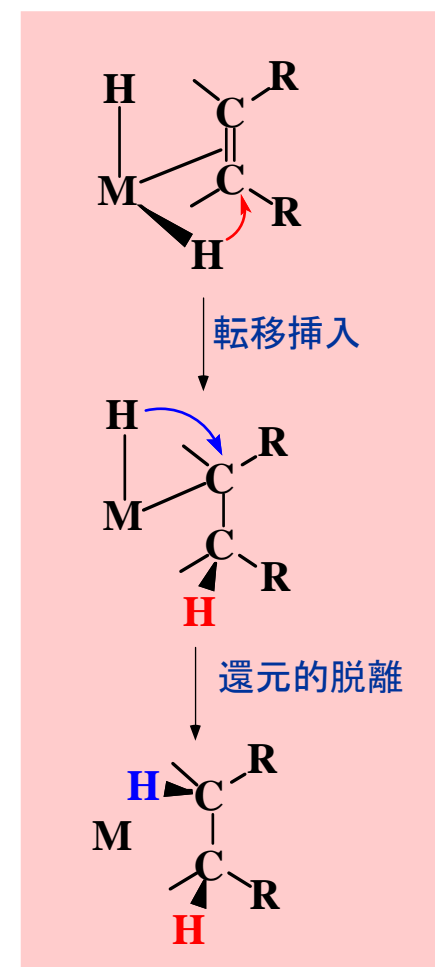
● オレフィンの水素化反応 hydrogenation



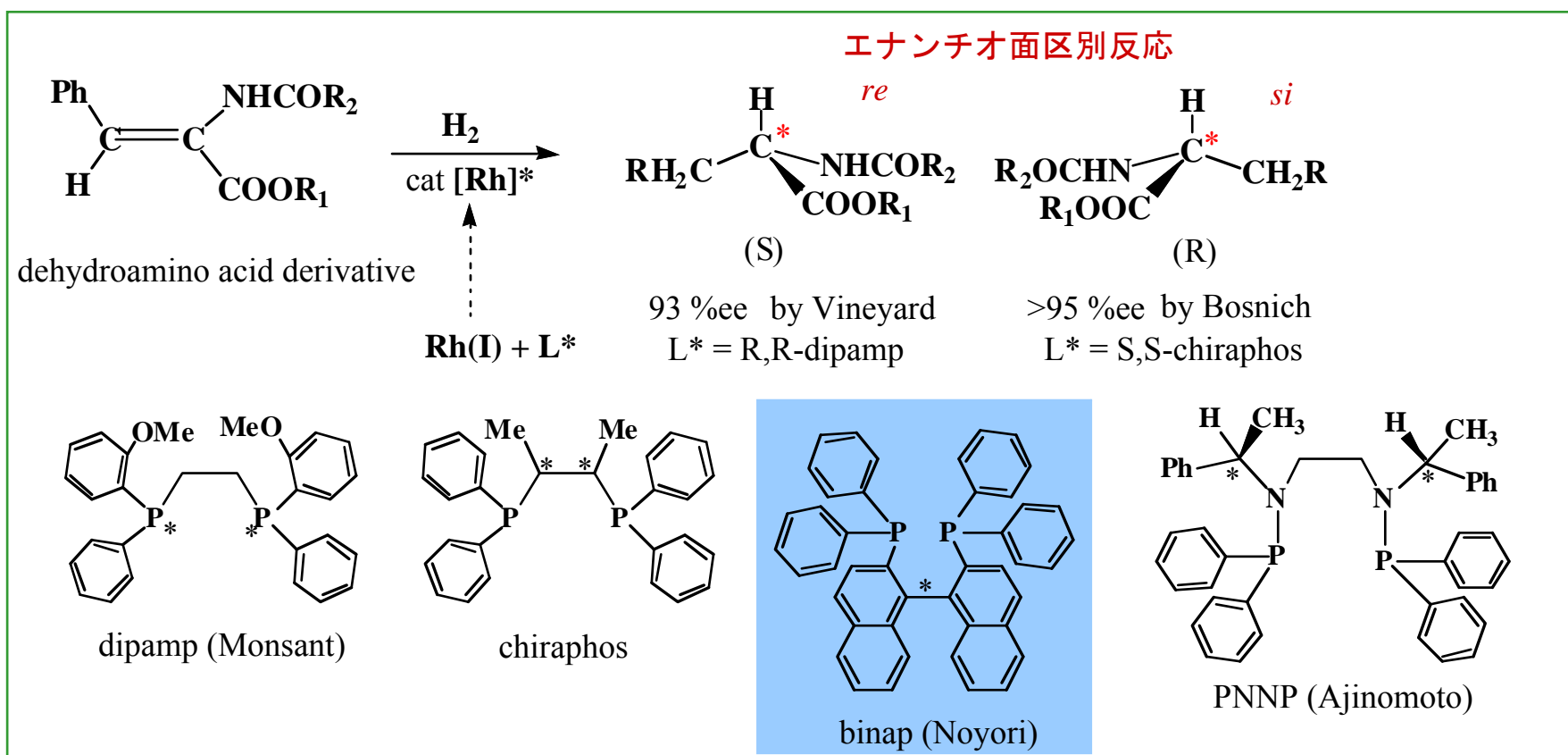
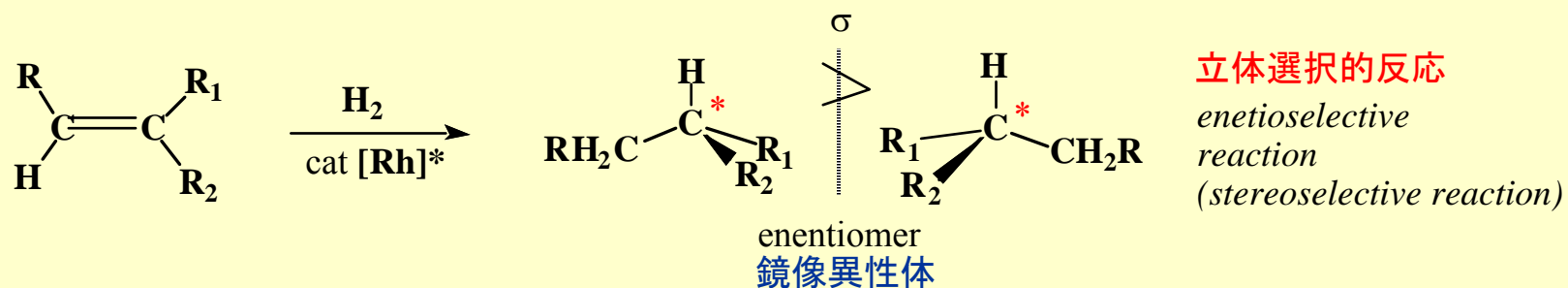
● Willkinson錯体によるオレフィンの水素化の反応機構



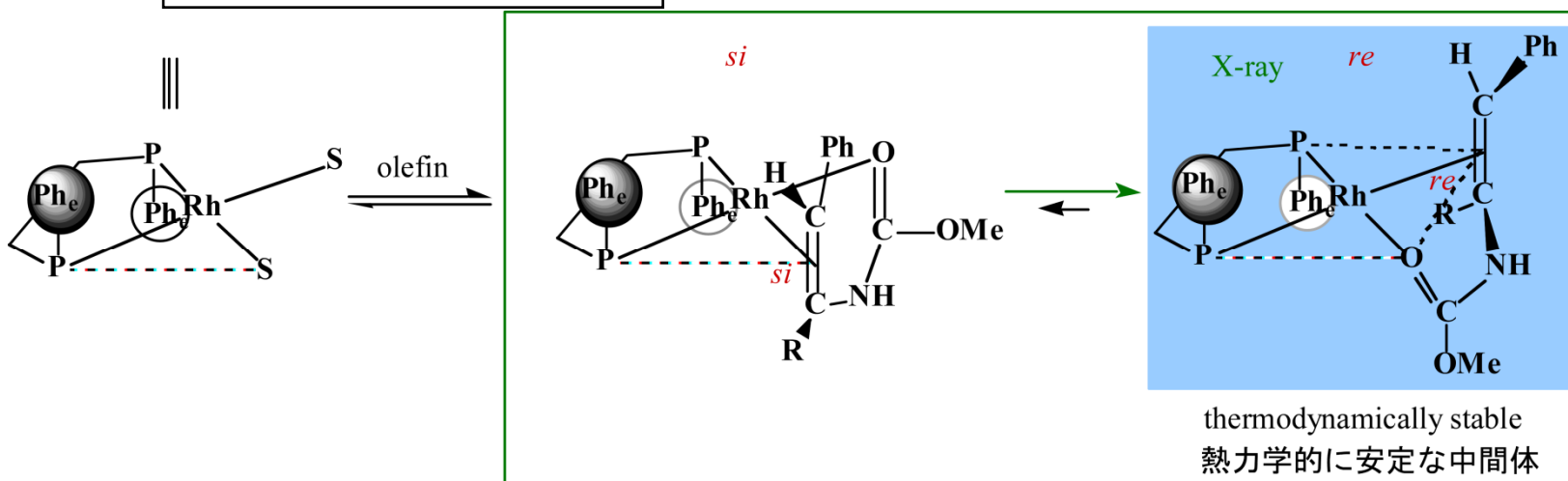
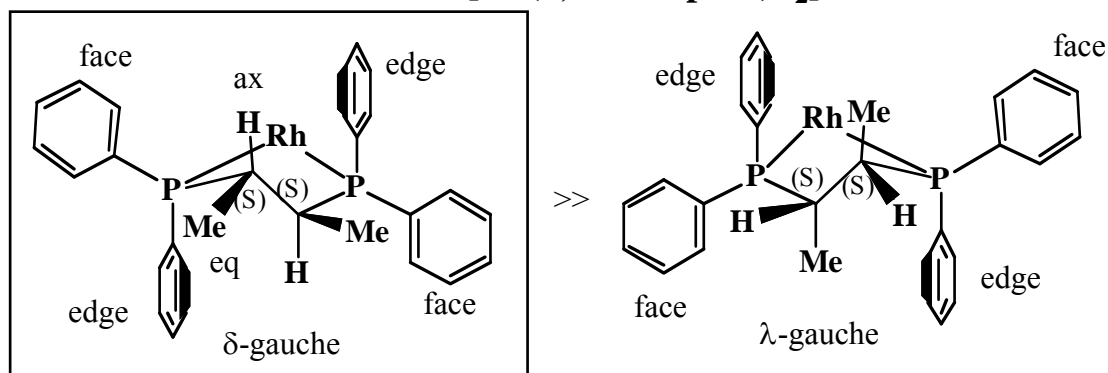
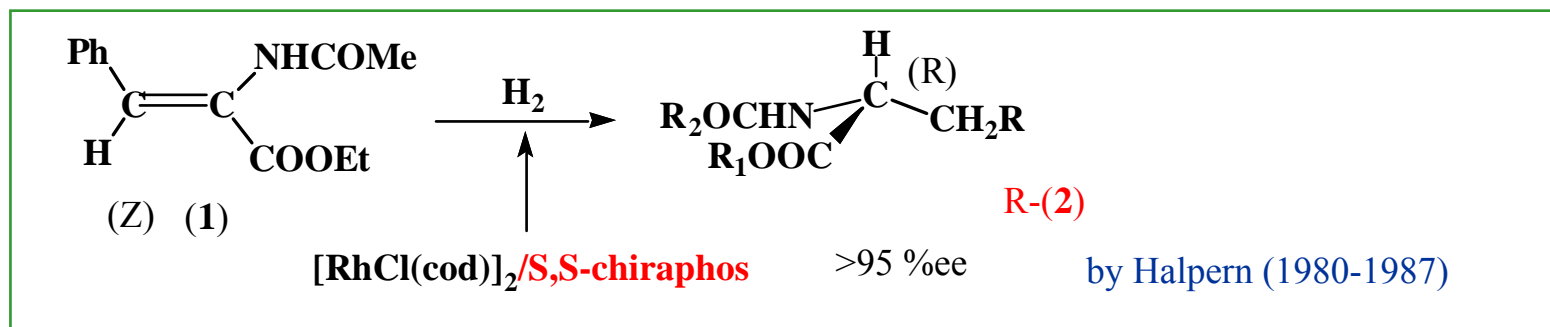
立体特異性発現の機構



## ● オレフィンの不斉水素化反応 Asymmetric Hydrogenation



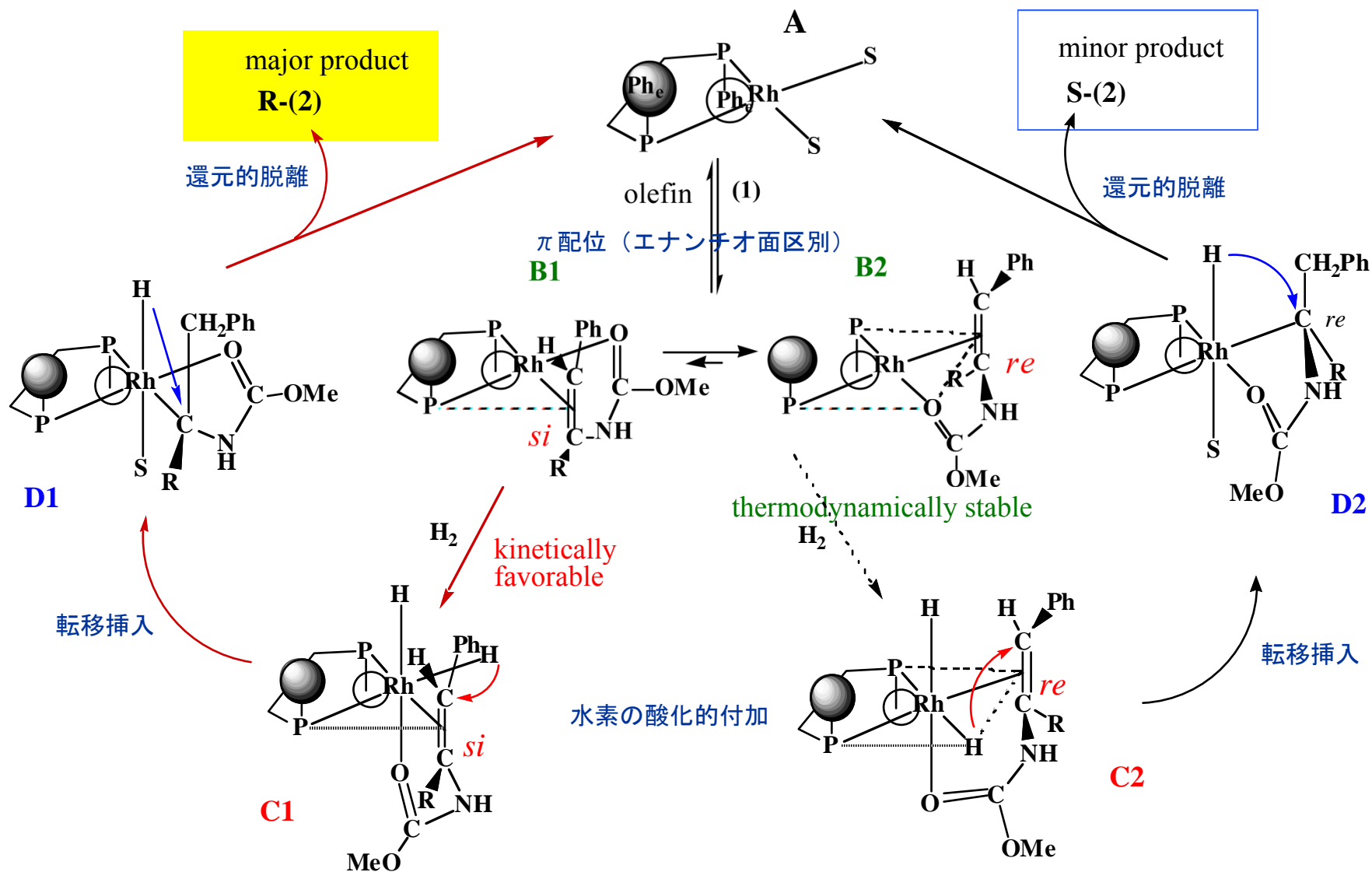
● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構



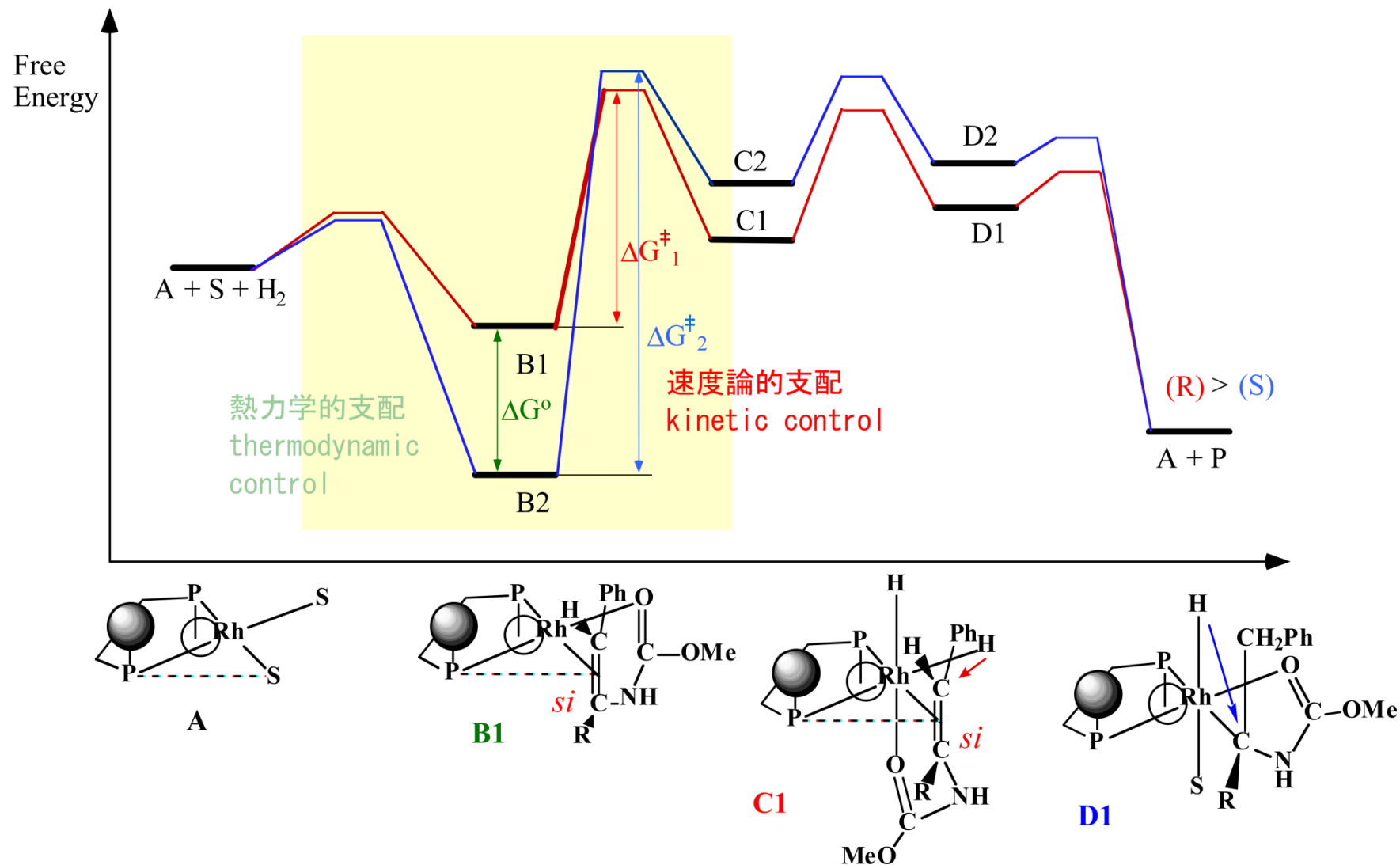


● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構

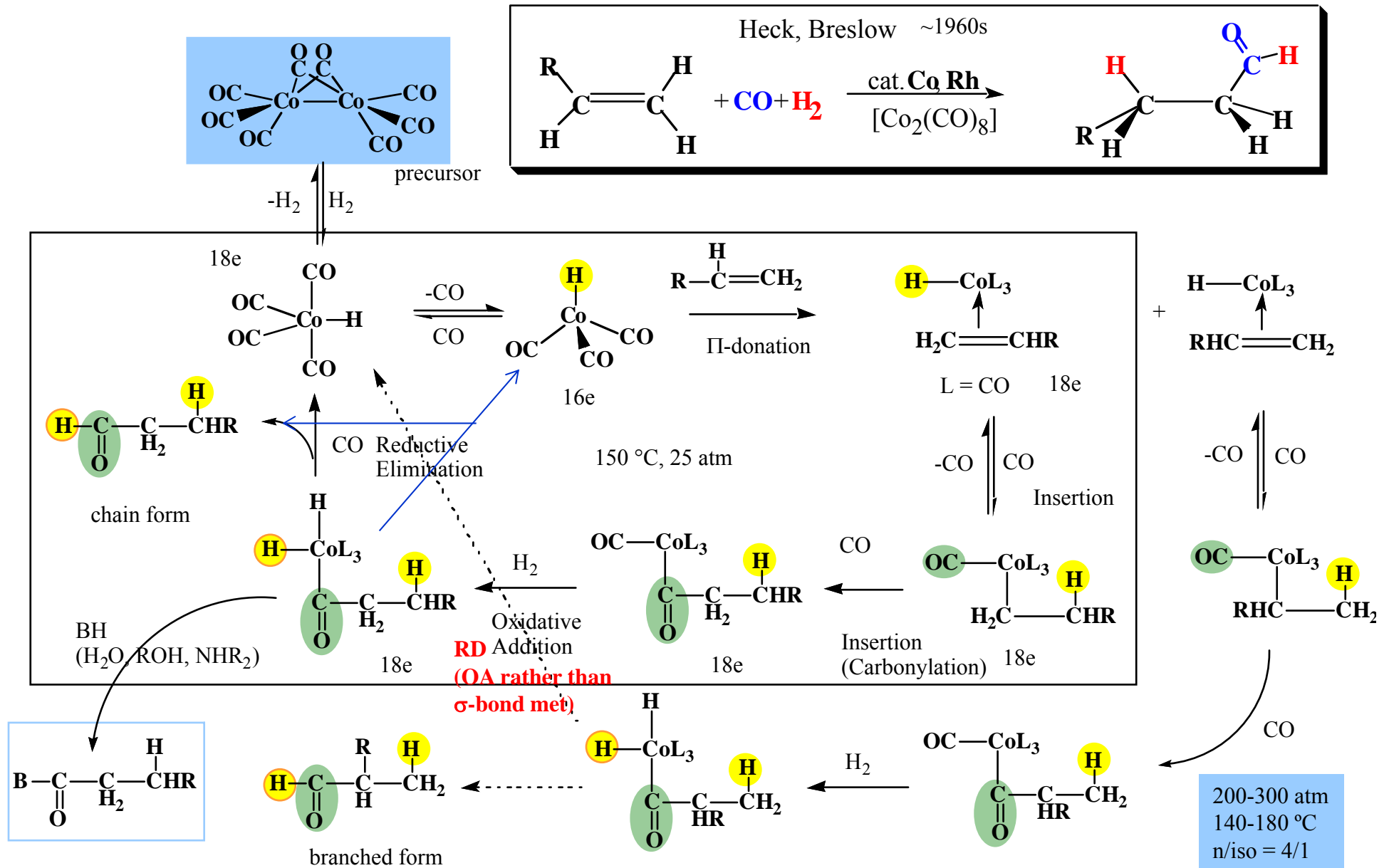
Halpern (1980-1987)



## ● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構

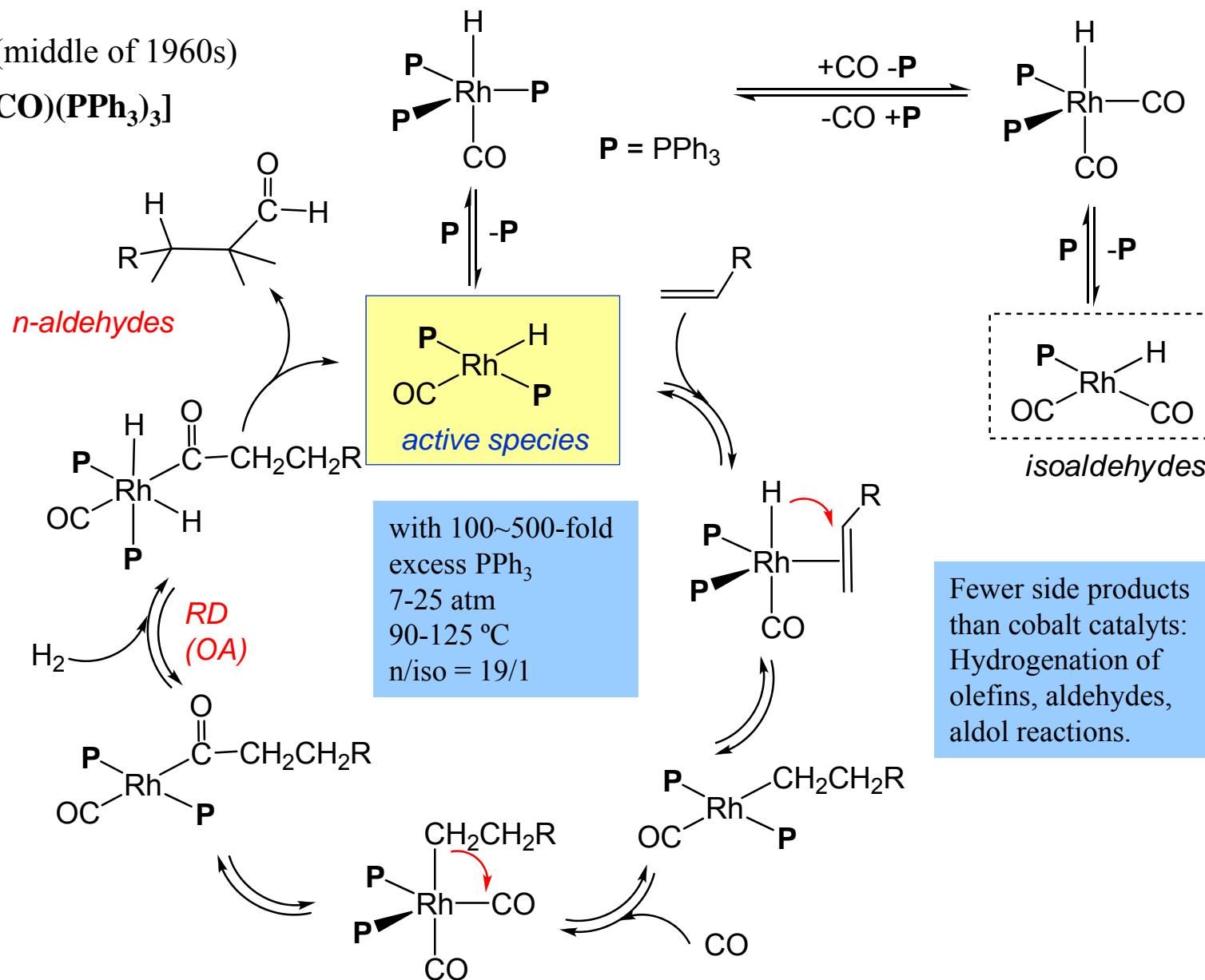


# ● Hydroformylation (hydrocarbonylation, Oxo Reaction)



# ● Hydroformylation (hydrocarbonylation, Oxo Reaction)

Wilkinson (middle of 1960s)

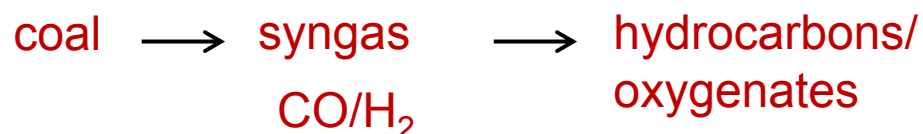


# ● Fischer-Tropsch Synthesis

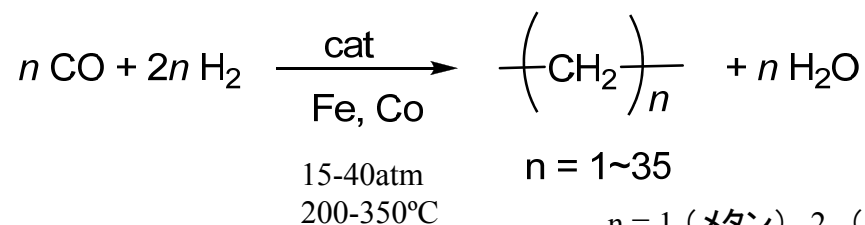
1913 A. Mittasch, C. Schneider (BASF) (Fe)

1922 F. Fischer, H. Tropsch (KWI) (Fe), 1936 (Co)

## Indirect Coal Liquefaction (石炭液化)



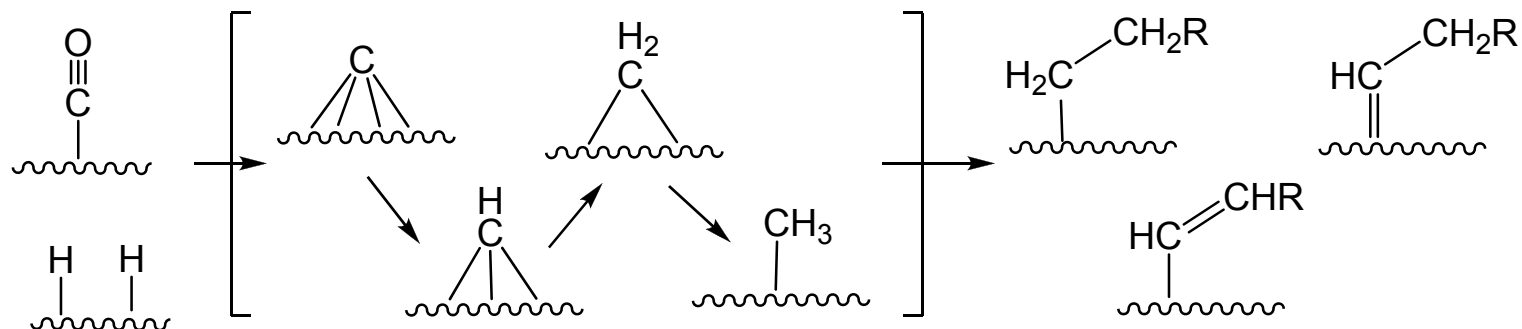
かつて来た道 (第二次世界大戦, 1970年代石油危機), そして21世紀?



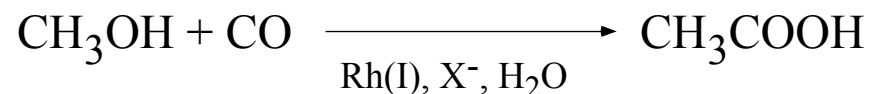
$n = 1 \sim 35$

$n = 1$  (メタン),  $2$  (エタン)  
 $3 \sim 4$  (LNG),  $5 \sim 12$  (ガソリン)  
 $13 \sim 22$  (ディーゼル)  
 $23 \sim 33$  (ろう)

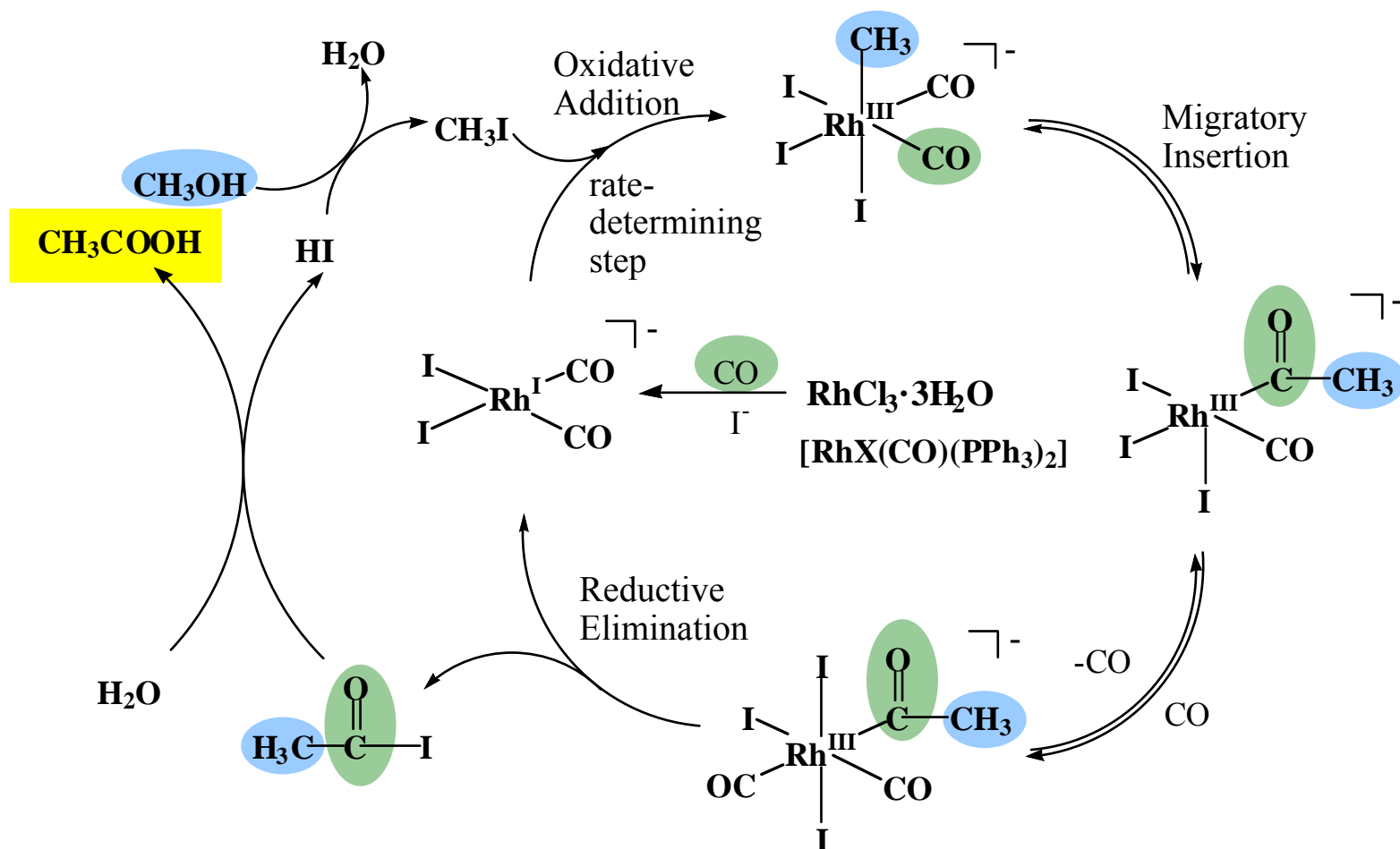
詳細な反応機構はわかっていない!  
 想定される中間体は有機金属錯体として合成されている



## ● Monsanto Process (Synthesis of Acetic Acid)

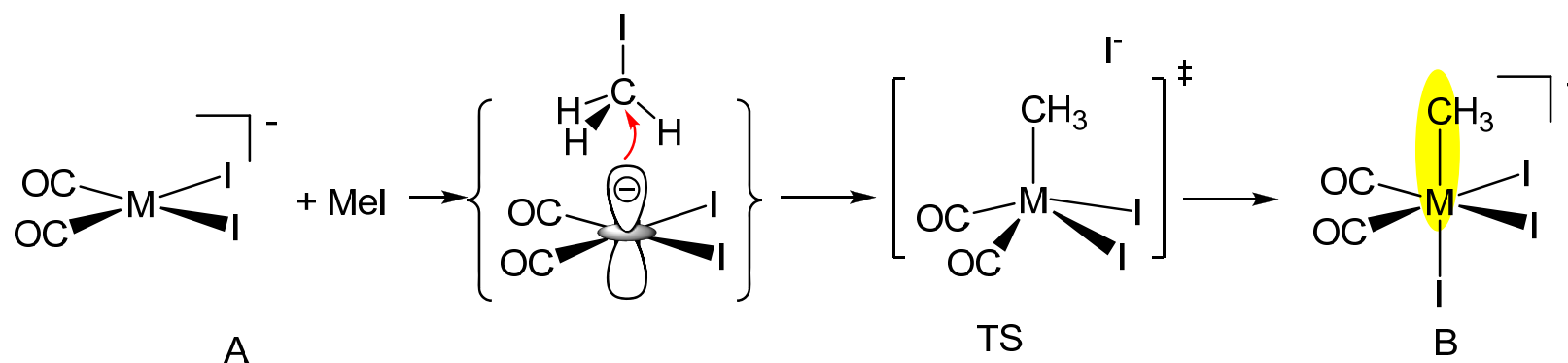


30-60atm  
1970 150-200°C

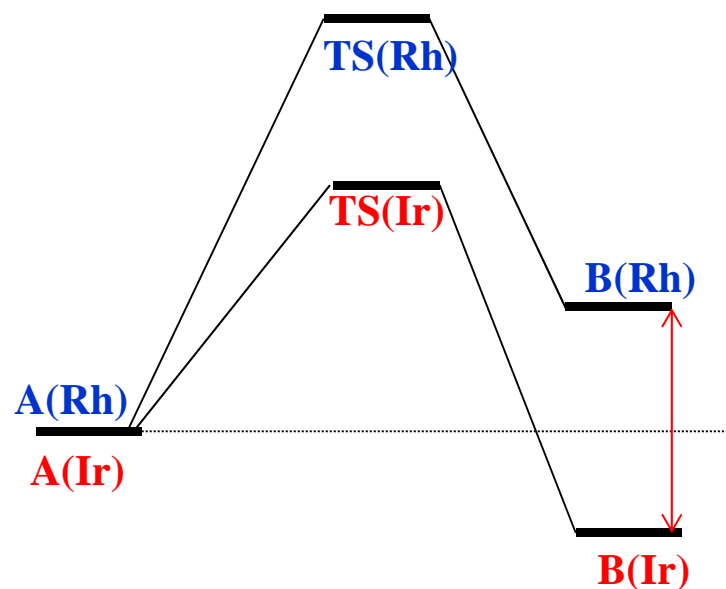


## ● Cativa Process

1995 BP Chemicals Ir catalysts:  $[\text{IrI}_2(\text{CO})_2]^-$   
30-40 atm, 180 °C, side product negligible



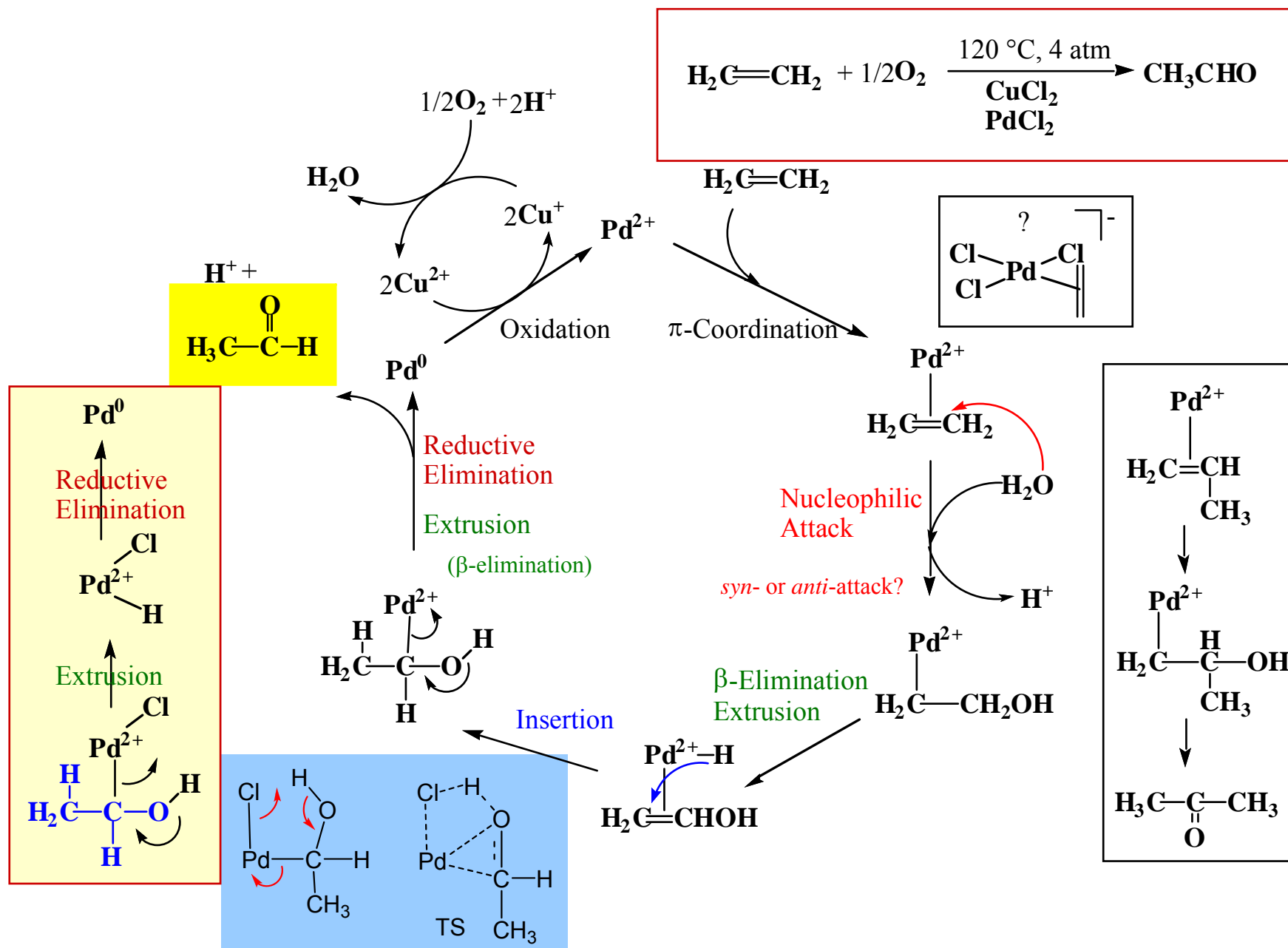
M = Ir, Rh



$k(\text{Ir})/k(\text{Rh}) = 150$  (R = CH<sub>3</sub>)  
Irの方が150~200倍活性

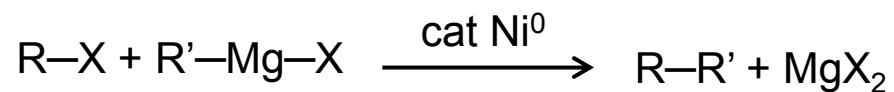
M-C σ結合の  
安定性の違い

# ● Wocher Process (Synthesis of Acetaldehyde)





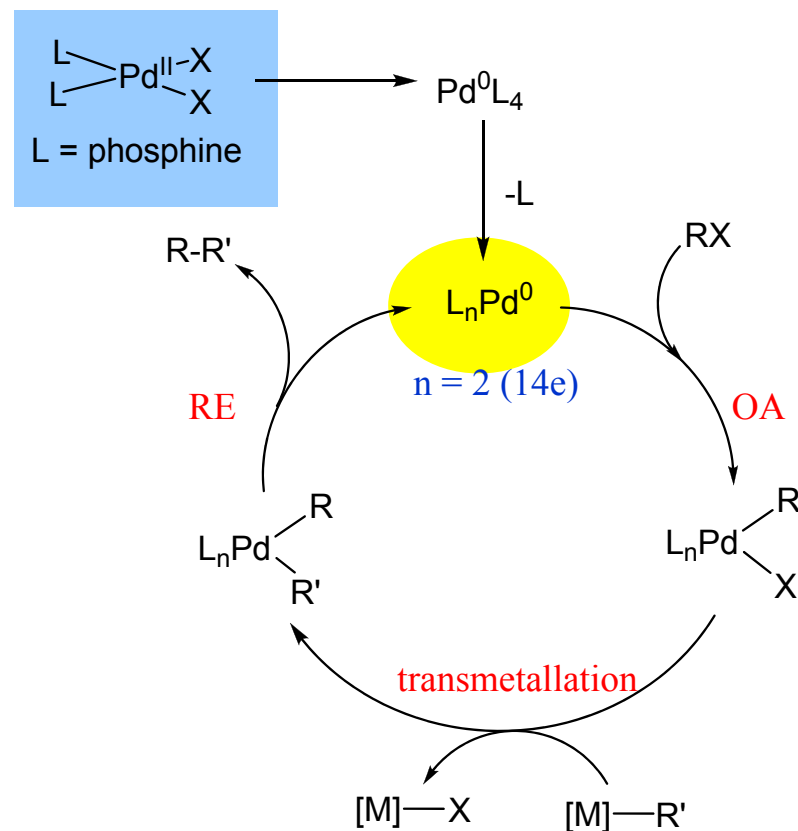
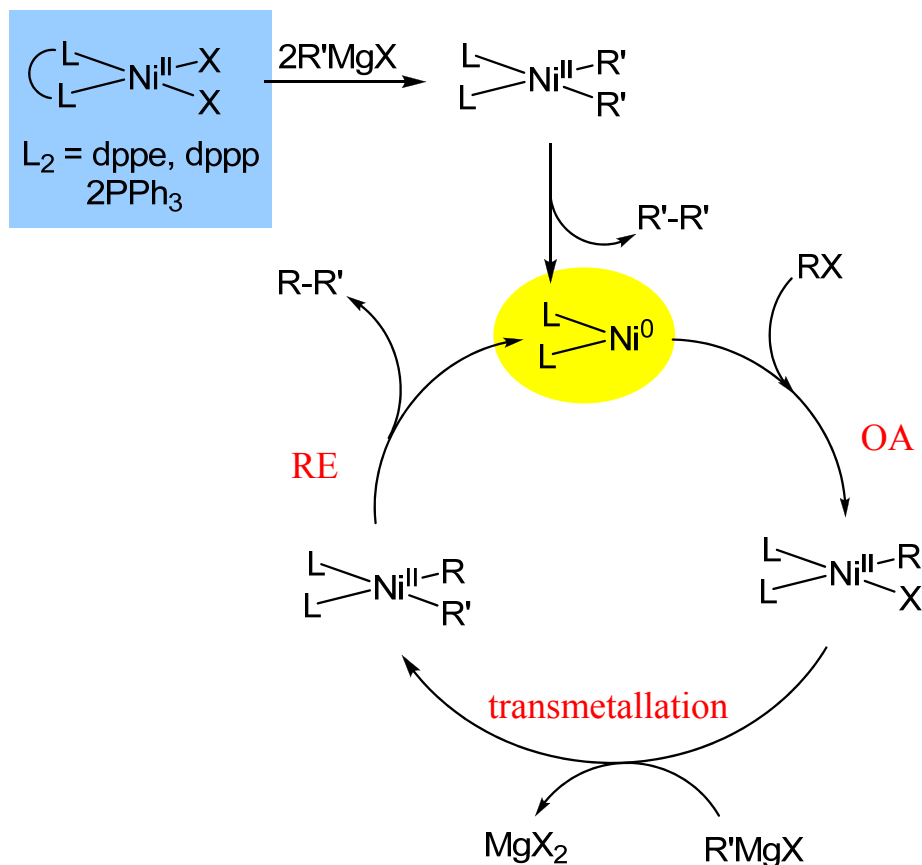
## ● Cross Coupling Reactions (C–C Bond Formation)



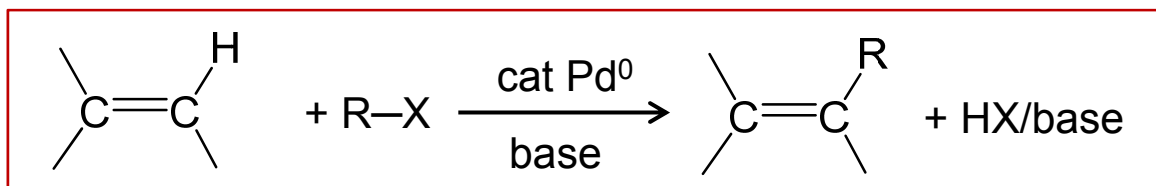
1972 Kumada-Tamao, Corriu  
(Grignard Cross Coupling)



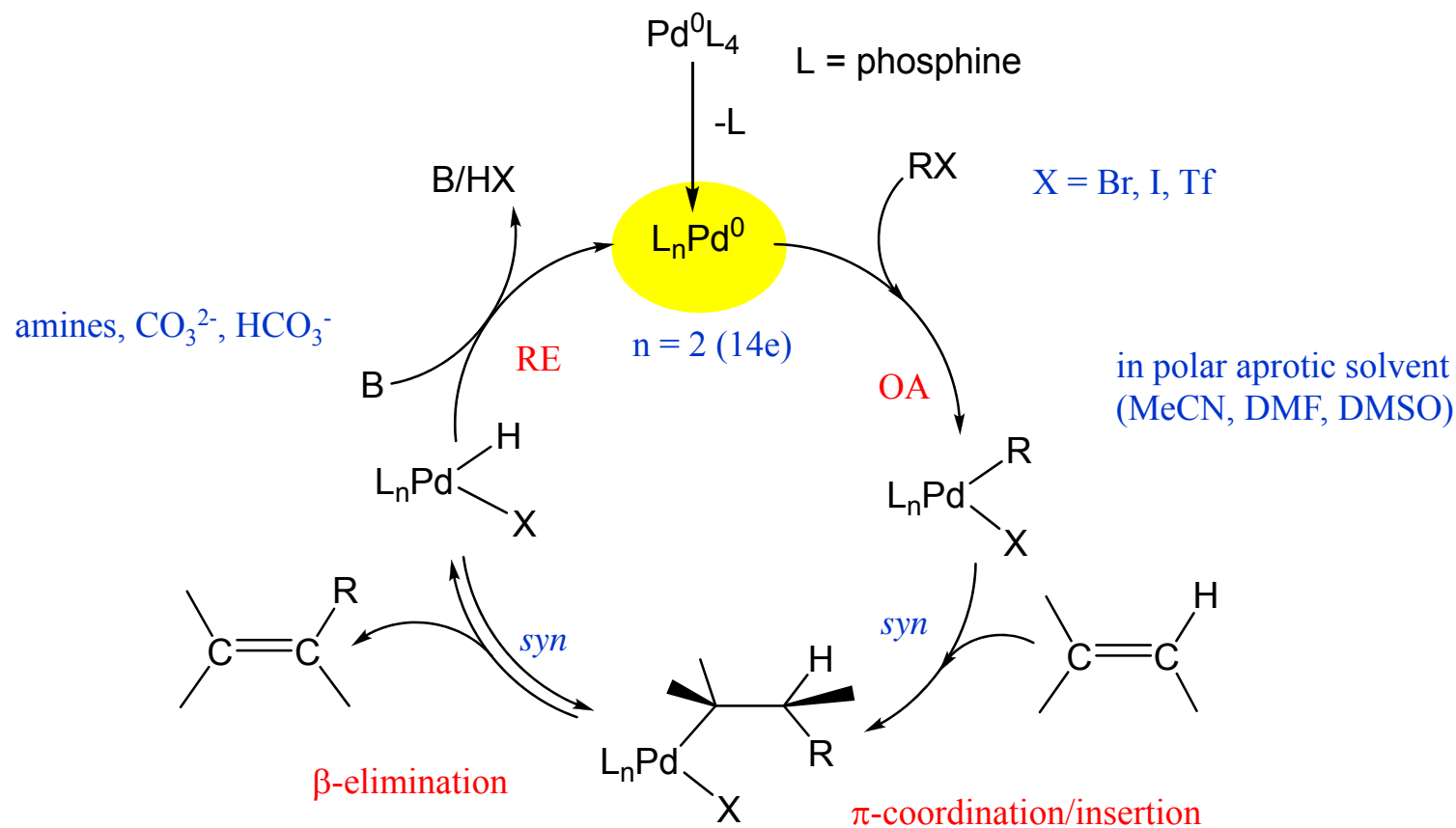
1975 Murahashi **Li**-R'    1975 Sonogashira **Cu**-CCR'  
1976 **Negishi** (2010NP) R'(X)**Zn**-R'  
1979 **Suzuki** (2010NP)-Miyaura (OH)<sub>2</sub>**B**R'/base  
1979 Stille R''<sub>3</sub>**Sn**-R'    1988 Hiyama **Si**-R'



## ● Cross Coupling Reactions (C–C Bond Formation)



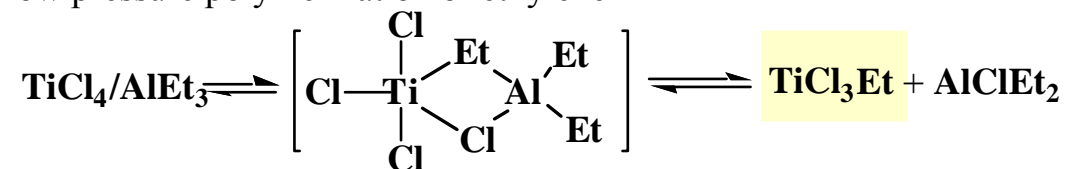
1972 Mizorogi, Heck (2010NP)



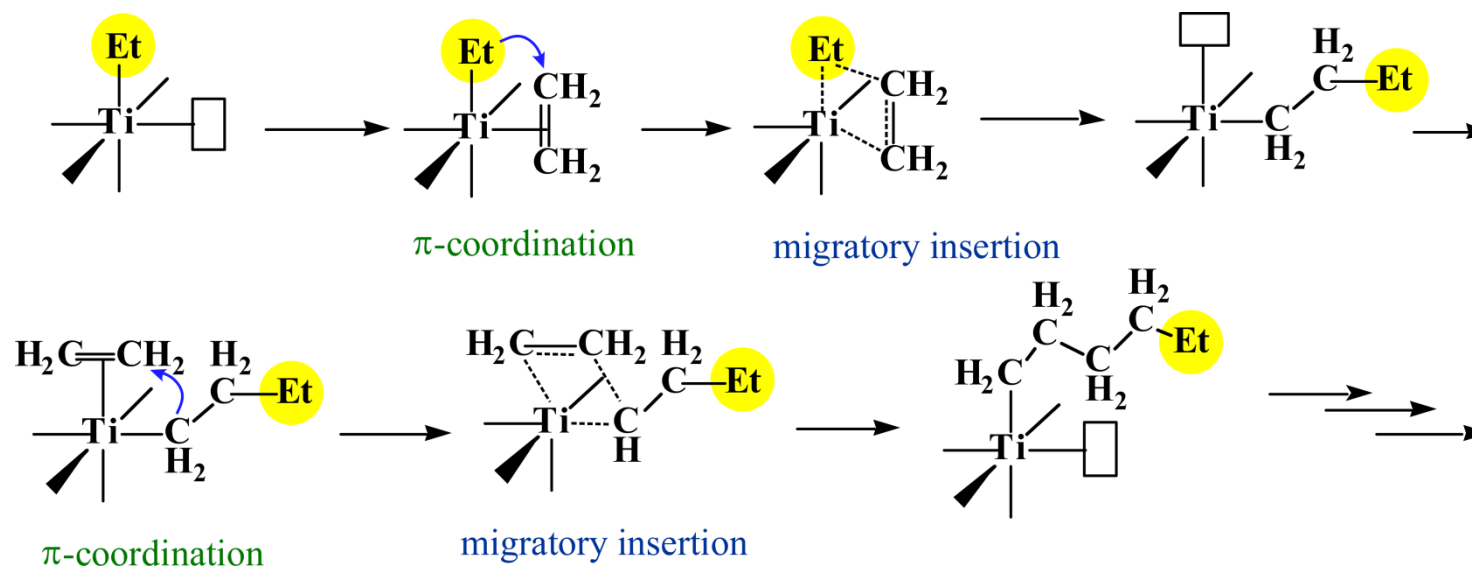
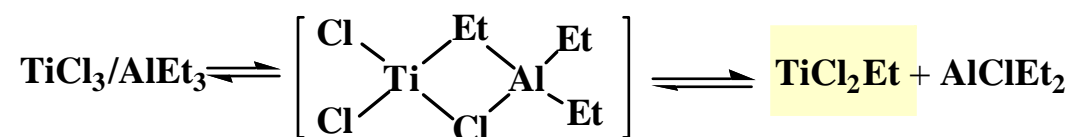
## ● Ziegler-Natta Olefin Polymerization

**Ziegler catalyst** for low pressure polymerization of ethylene

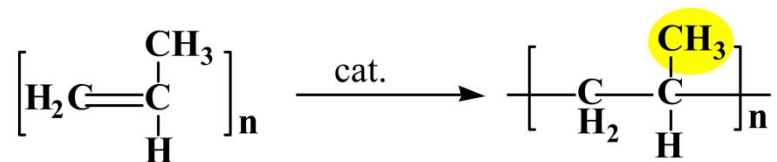
1963 Nobel prize



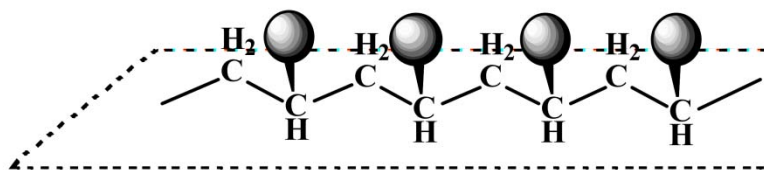
**Natta catalyst** for low pressure polymerization of propylene



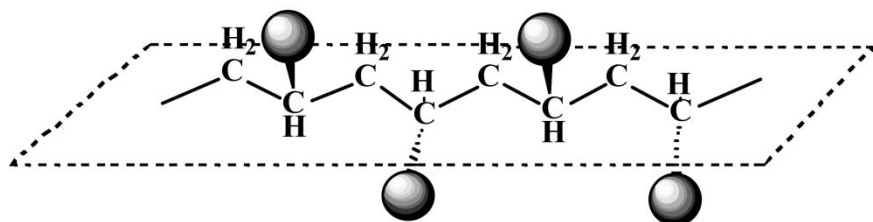
## ● Propylene Polymerization



**Tacticity**



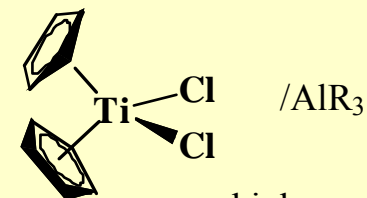
**Isotactic**  
TiCl<sub>3</sub>/AlR<sub>3</sub>



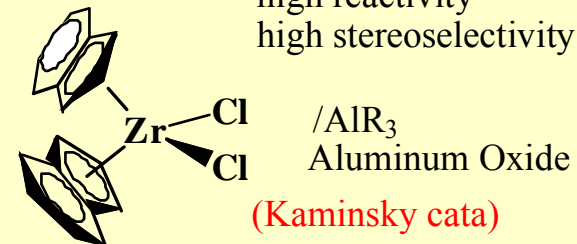
**Syndiotactic**  
VCl<sub>4</sub>/AlClR<sub>2</sub>  
  
(Atactic)

### Metallocene Catalysts

Titanocene



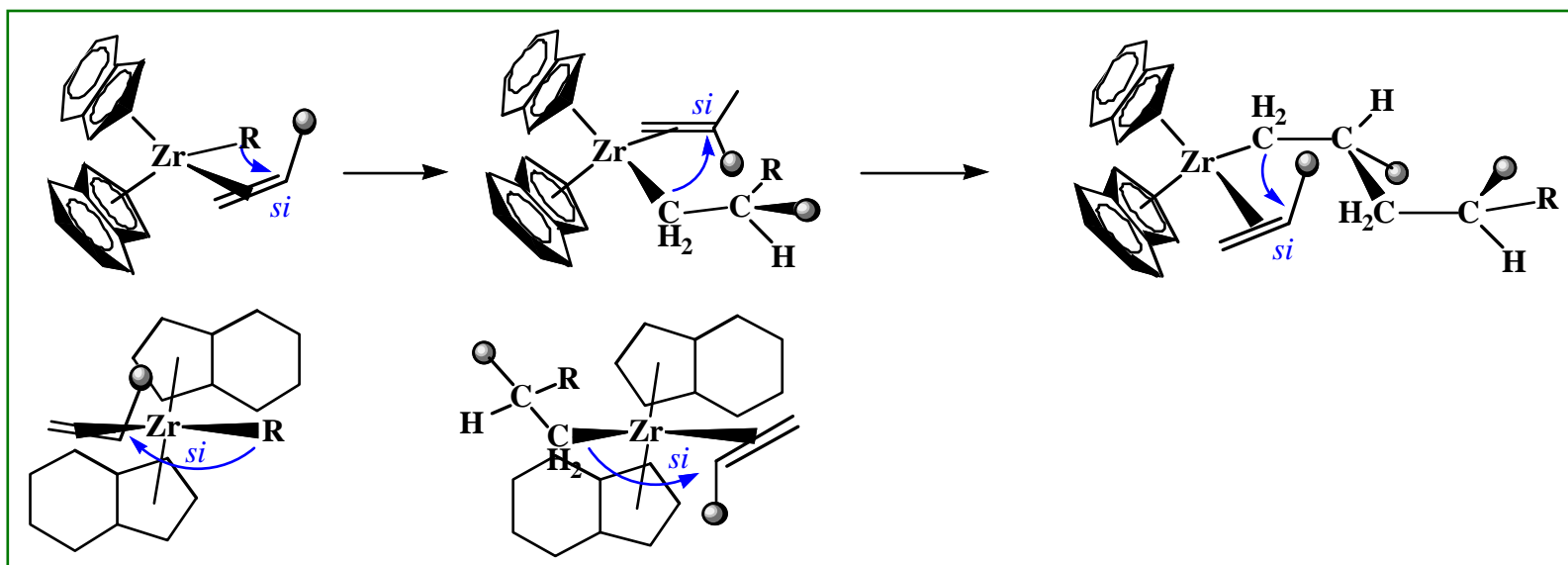
high reactivity  
high stereoselectivity



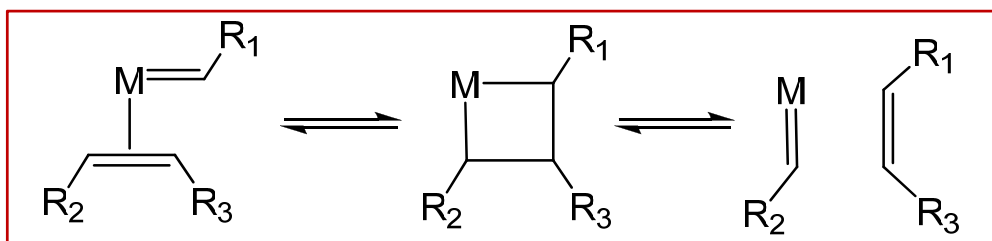
/AlR<sub>3</sub>

Aluminum Oxide

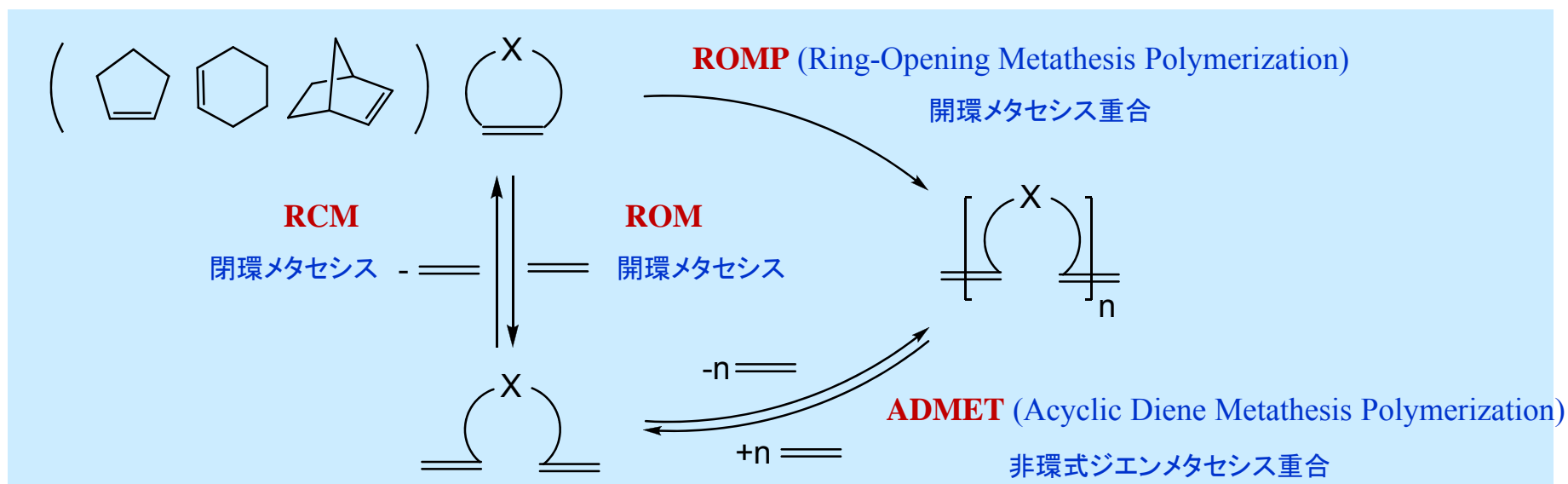
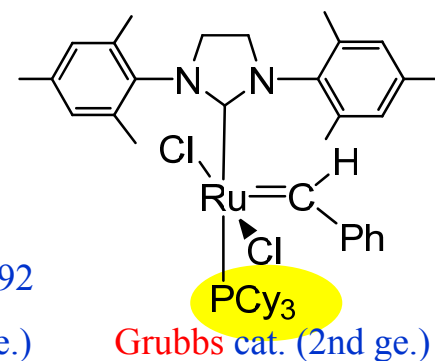
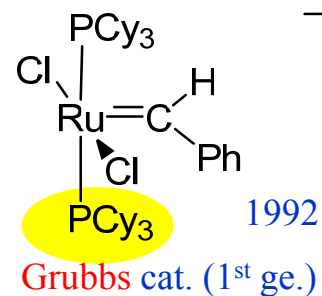
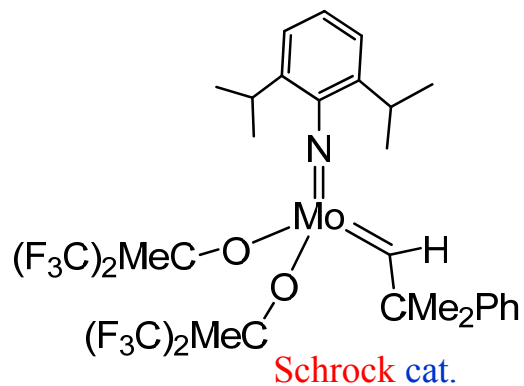
(Kaminsky cata)



# Alkene Metathesis



2005NP



## 6.さらに学習する人は

