

有機金属化学

Organometallic Chemistry

Tomoaki Tanase
Nara Women's University

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など分極の少ないソフトな配位子(HSAB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。有機金属化学では、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挙に明らかとなり、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。最近ではこの分野からの出題も多く、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。

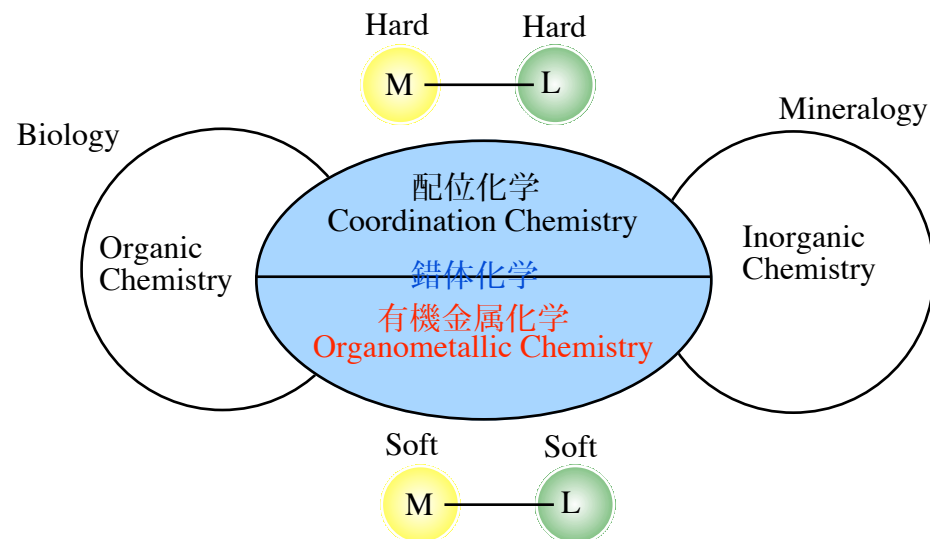
<最も基本的な定義>

金属-炭素結合を持つ化合物

有機金属化合物 Organometallic Compounds

有機金属錯体 Organometallic Complexes

<学問分野としての位置付け>



金属-炭素結合の多様性

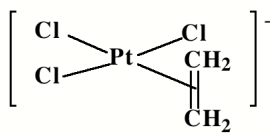

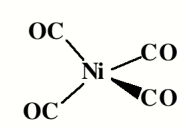
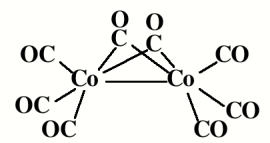
1族												13族	14族	15族	16族	17族	18族
H 2.1	2族										B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1	Ne	
Li 1.0	Be 1.5											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.4	Cl 2.9	Ar
Na 1.0	Mg 1.3	3族	4族	5族	6族	7族	8族	9族	10族	11族	12族	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.8	Kr
K 0.9	Ca 1.1	Sc 1.2	Ti 1.3	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.7	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.8	Zn 1.7	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.0	I 2.2	Xe
Rb 0.9	Sr 1.0	Y 1.1	Zr 1.2	Nb 1.3	Mo 1.3	Tc 1.4	Ru 1.4	Rh 1.5	Pd 1.4	Ag 1.4	Cd 1.5	Tl 1.5	Pb 1.6	Bi 1.7	Po 1.8	At 2.0	Rn
Cs 0.9	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.2	Ta 1.4	W 1.4	Re 1.5	Os 1.5	Ir 1.6	Pt 1.5	Au 1.4	Hg 1.5						
Fr 0.9	Ra 0.9	Ac** 1.0	*:ランタノイド 1.0~1.2 **:アクチノイド 1.0~1.2														
典型金属		遷移金属										典型金属			(半金属)	非金属元素	
イオン性結合		共有結合 (一中心~多中心)										一中心6結合					

有機金属化学年表 <山本明夫著『有機金属化学』裳華房より>

1827	Zeise 塩の発見 (W.C. Zeise)		
1837	最初の有機ヒ素化合物 cacodyl (テトラメチルジアルシン) 合成		
1848	アルキル亜鉛の発見 (E. Frankland)		
1859	最初の有機アルミニウム化合物合成 (W. Hallwachs; A. Schaferik; A. Cahours)		
1863	最初の有機ケイ素化合物合成 (C. Friedel, J.M. Crafts)		
<1869>	Mendeleev 周期表を発表		
1890	Ni(CO) ₄ 合成 (L. Mond ほか)		
<1893>	A. Werner 八面体構造, 平面四角形構造の仮説を提案		
1900	Grignard 試薬の発見 (V. Grignard); (Barbier, 1899)		
1907	最初のアルキル白金錯体合成 (W. J. Pope, S. J. Peachey)		
1917	有機アルカリ化合物の合成 (W. Schlenk, J. Holtz)		
1919	Hein 錯体の発見 (F. Hein) (後に π -アレーン-クロム錯体と判明 M. Tsutsui, H. H. Zeiss, 1954)		
1921	四エチル鉛の発見 (T. Midgeley, T. A. Boyd)		
1925	Fischer-Tropsch 法発見		
1930	有機リチウム直接合成法発見 (K. Ziegler, H. Colonius) ブタジエン錯体 Fe(C ₄ H ₆)(CO) ₃ 発見 (H. Reihlen)		
1938	Oxo 法発見 (Roelen) Kharasch 反応の発見 (Kharasch) 銀-オレフィン錯体発見		
1938~1945	Reppe 合成発展		
1939	ロジウム触媒による均一水素化反応発見 (M. Iguchi) (S. Winstein, H. J. Lucas)		
1944	有機ケイ素化合物直接合成法発見 (E. G. Rochow)		
1951	Ferrocene の発見 (T. J. Kealey, P. L. Pauson) (S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremain, 1952) オレフィン-金属 π 結合理論提案 (M. J. S. Dewar, 1951; J. Chatt, L. A. Duncanson, 1953)		
1952	最初のフェニル-チタン化合物合成 (D. F. Herman, W. K. Nelson)		
1953	Ziegler 触媒発見 (K. Ziegler ほか) 欠電子結合理論提案 (G. H. Lewis, R. E. Rundle)		
1954	Wittig 反応発見 (G. Wittig)		
1955	錯体の fluxional な性質発見 (P. S. Piper, G. Wilkinson)		
1956	ヒドロホウ素化発見 (H. C. Brown)		
1957	ヒドロケイ素化発見 (J. L. Speier ほか) Wacker 法発見 (J. Smidt)		
1958	ブタジエン低重合反応発見 (G. Wilke)		
1961	Vaska 錯体 IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ 発見 (L. Vaska) ビタミン B ₁₂ の構造解析 (D. Crowfoot-Hodgkin)		
1963	第1回有機金属国際会議開催 (米国, Cincinnati) J. Organometal. Chem. 発刊		
1964	遷移金属による窒素固定発見 (M. E. Vol'pin) カルベン錯体発見 (E. O. Fischer) オレフィンメタセシス反応発見 (R. L. Banks)		
1965	Wilkinson 錯体 RhCl(PPh ₃) ₃ 発見 (G. Wilkinson, R. S. Coffey) 最初の N ₂ 配位錯体発見 (A. D. Allen, C. V. Senoff)		

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  $K[PtCl_3(CH_2CH_2)]$	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  $AlR_3 (R = Me, Et)$			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  $[Ni(CO)_4]$		1869 Mendeleevの周期表
		1925 Fischer-Tropsh反応の発見 1938 Roelen オキシ法 (オレフィンのヒドロホルミル化)  $[Co_2(CO)_8]$	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. Naturforsch 1952, 1954

Wilkinson, Fischerノーベル化学賞

1956 ヒドロホウ素化反応

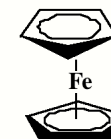
1957 ヒドロケイ素化反応

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

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

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

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

1980 R. West

Si-Si二重結合化合物の合成

2章 有機金属化合物の一般原理

有機金属化合物を理解するための基本的一般原理について説明する

- 1) 基本的有機配位子
- 2) 18電子則
- 3) 練習問題
- 4) 金属の形式酸化数

2-1有機配位子

有機金属化合物によくみられる典型的な有機配位子とその配位様式を表2-1に示す。 η^n は配位子の多座性 (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。たとえば、シクロペンタジエニル配位子 (C_5H_5) の場合、 η^5 (ペンタハプト)型では5電子供与配位子として、 η^3 (トリハプト)型では3電子供与体として、また、 η^1 (モノハプト)型ではアルキル配位子と同様に1電子供与体として働く。供与電子数(配位子から金属に供与される形式的な電子数)は、配位子が中性であるとした場合の数を表2-1に示した。 $\eta^5-C_5H_5$ は中性で5電子供与体であるが、 $\eta^5-C_5H_5^-$ アニオンと考えると6電子供与体となり、分子軌道を考えて場合この方が適切と考えられる。また、アルキル配位子を中性とした場合(M-Lの共有結合性が大きい場合)は1電子供与体となるが、アルキルアニオン(R^-)と考えた場合(M-Lのイオン結合性が大きい場合)には2電子供与体となる。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。錯体の価電子数を計算する場合などには、配位子からの供与電子数が問題となるが、その場合には形式的に配位子を中性とするやり方を薦める。

〈表2-1〉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	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	$M \leftarrow C \equiv N - R$

The diagram illustrates the resonance structures for metal carbonyl and isocyanide complexes. For the carbonyl complex, the first structure shows a dative bond from the carbon lone pair to the metal, with a formal negative charge on carbon and a formal positive charge on oxygen. The second structure shows a triple bond between C and O, with a lone pair on oxygen. The third structure shows a double bond between C and O, with two lone pairs on oxygen. For the isocyanide complex, the first structure shows a dative bond from the carbon lone pair to the metal, with a formal negative charge on carbon and a formal positive charge on nitrogen. The second structure shows a triple bond between C and N, with a lone pair on nitrogen. The third structure shows a double bond between C and N, with two lone pairs on nitrogen.

a) 典型的な配位様式のみを記した。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よくみられるものも示した。

b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。c) 錯体中で中性。

〈表 2 - 1〉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	構造
メチル ^d methyl	η^1	1	$M-CH_3$
アルキル ^d alkyl	$M^{\ominus} \rightarrow R^{\oplus} \leftrightarrow M \cdot \cdot R \leftrightarrow M^{\oplus} \leftarrow \cdot \cdot R^{\ominus}$		
アルキリデン ^e alkylidene (カルベン carbene)	η^1	2	$M=C(R)R'$
アルキリジン ^f alkylidyne (カルビン carbyne)	η^1	3	$M \equiv C-R$
ビニル ^d vinyl	η^1	1	$M-C=C$
ビニリデン vinylidene	η^1	2	$M=C=C$
アルケン ^c alkene	η^2	2	$M-C=C$
アルキン ^c alkine	η^2 ($\mu_2-\eta^2, \eta^2$)	2 4)	$M-C \equiv C$ $M-C \equiv C-M$

a) 典型的な配位様式のみを記した。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よくみられるものも示した。

b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) 金属の酸化数を考える場合モノアニオン(-1)と考える。モノアニオンとした場合2電子供与体となる。 e) 置換基にヘテロ原子を含まない場合ジアニオン(-2)4電子供与体となる。

f) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体、トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体となる。

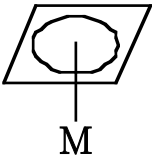
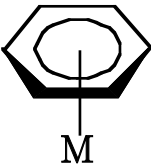
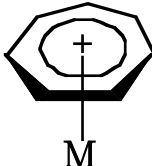
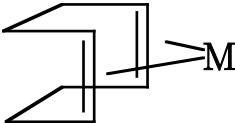
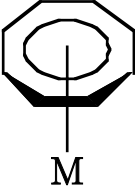
＜表 2 - 1＞有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

配位子	配位様式	供与電子数 ^b	構造
σ アリル ^d σ -allyl	η^1	1	
π アリル ^g π -allyl	η^3	3	
シクロペンタジエニル ⁱ C_5H_5 cyclopentadienyl (Cp)	η^5	5	
	(η^3)	3)	
	(η^1)	1)	
インデニル ⁱ C_7H_9 indenyl	η^5	5	
	(η^3)	3)	
	(η^1)	1)	

b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。

i) モノアニオン(-1)とした場合 6 電子供与体となる。

〈表 2-1〉有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式

配位子	配位様式	供与電子数 ^b	構造 ^a
シクロブタジエン ^h cyclobutadiene C ₄ H ₄	η^4	4	
ベンゼン ^c C ₆ H ₆ benzene	η^6	6	
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 (カチオンとして)	6	
シクロオクタジエン ^c C ₈ H ₁₂ cyclooctadiene (cod)	η^4 (η^2)	4 2)	
シクロオクタテトラエン ^j C ₈ H ₈ cyclooctatetraene (cot)	η^8 (η^6) (η^4) (η^2)	8 6) 4) 2)	

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。 j) η^8 の場合は錯体中でアニオン(-2)となる。

〈表 2 - 1〉有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式

配位子	配位様式	供与電子数 ^b	構造 ^a
水素分子 H ₂ dihydrogen	η^2	2	
水素 H (ヒドリド H ⁻ として)	η^1 η^1	1 2	<p>Non-Classical Classical</p> <p>proton hydride</p>
ハロゲン X (ハライド X ⁻ として)		末端 1, 架橋 3 末端 2, 架橋 4)	<p>chloride</p>
一酸化窒素 ^k NO (ニトロシル)	η^1 (直線) η^1 (屈曲)	3 1	

a) 典型的な配位様式のみを記した。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と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) 金属の酸化数を考える場合モノアニオン(-1)と考える。モノアニオンとした場合2電子供与体となる。e) 置換基にヘテロ原子を含まない場合ジアニオン(-2)4電子供与体となる。f) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体、トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体となる。g) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体となる。h) ジアニオン(-2)とした場合6電子供与体となる。i) モノアニオン(-1)とした場合6電子供与体となる。j) η^8 の場合は錯体中でアニオン(-2)となる。

k) 錯体中で、直線型はNO⁺ (COと等電子構造)、屈曲型はNO⁻と考える。

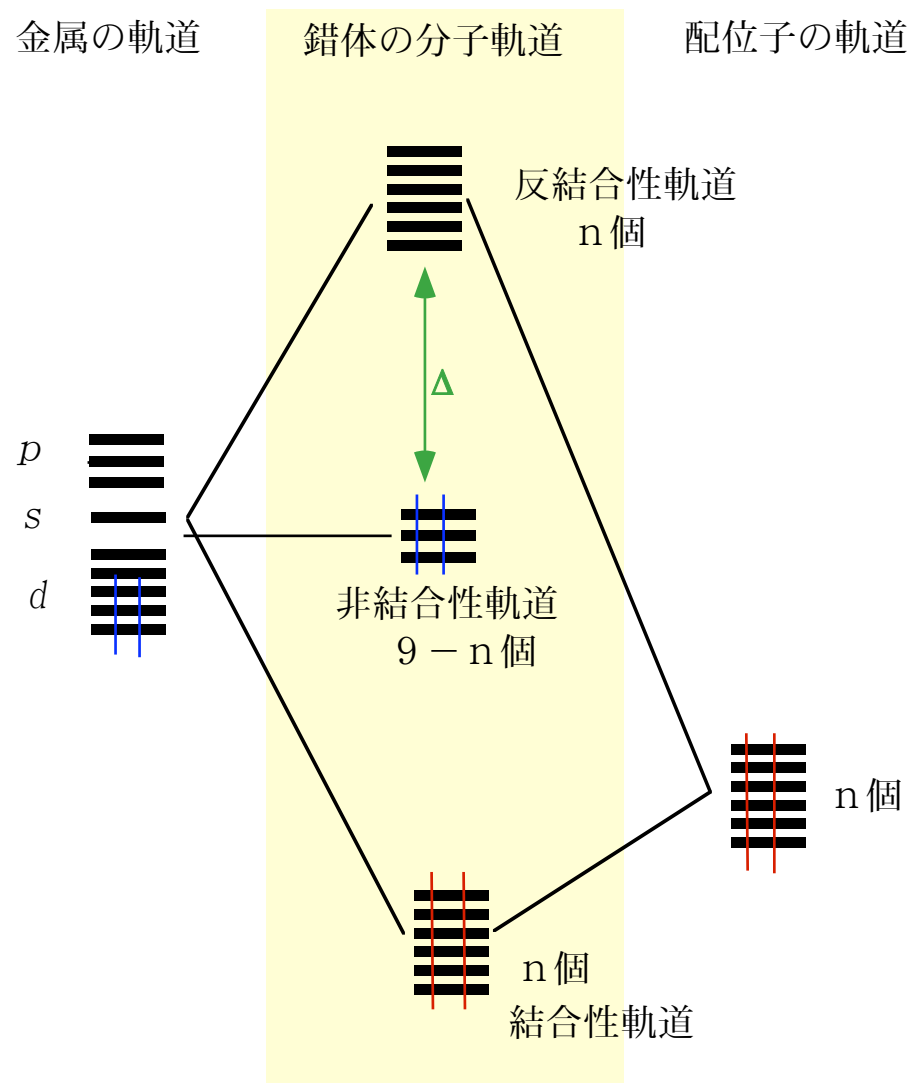
18電子則(有効原子番号則)

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。dブロックの錯体に対しては一応に成立するものではなく例外も多い(3~4族の金属錯体では18に満たない場合が多く、また、 d^8 の9、10族金属錯体の場合には16となる場合が多い)。** fブロック有機金属錯体に対しては適応できない。なお、18電子則に対する分子軌道を用いた概念図2-2をに示す。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($2 \times 9 = 18$ 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。

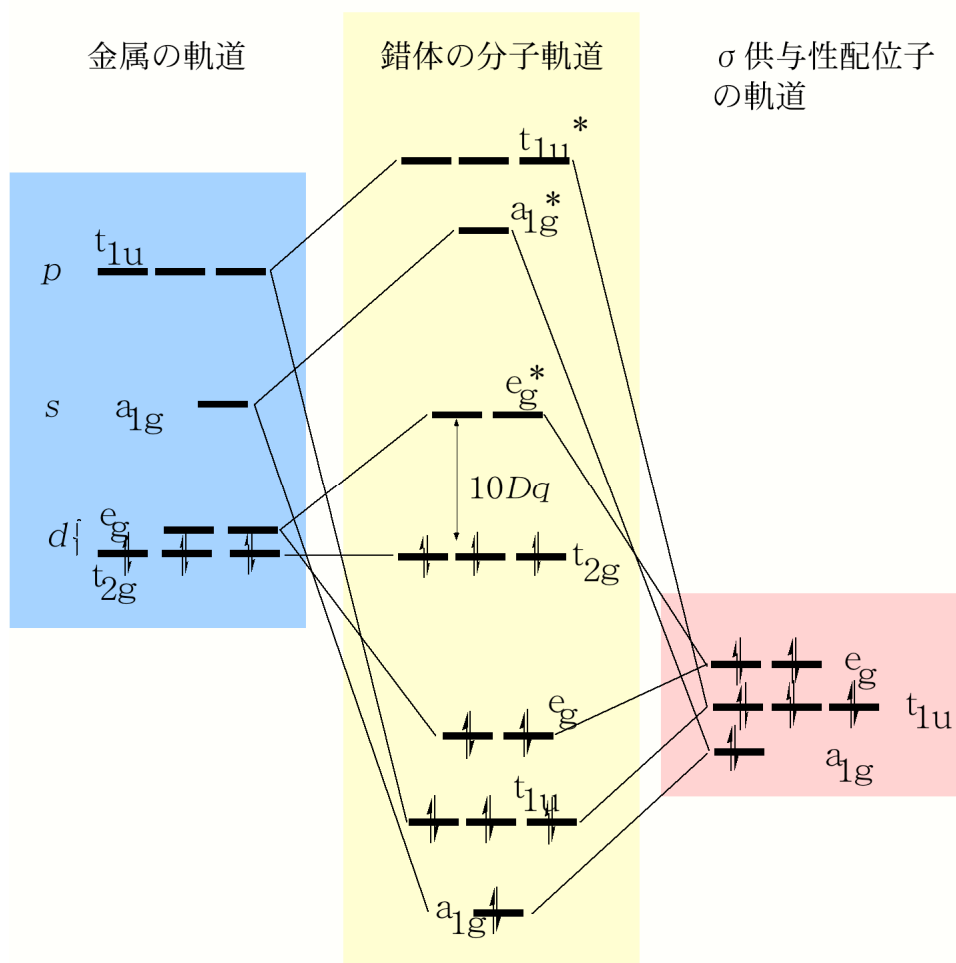
*金属の全電子数と配位子から供与される電子数を合計したものを有効原子番号(EAN)といい、これが希ガスの原子番号に等しいとき錯体は安定となる。

** 18電子則の例外も多く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。また、9、10族のd8金属の場合、平面正方形錯体を作るため16電子となる場合が多い。

<図2-1> 18電子則の概念図



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

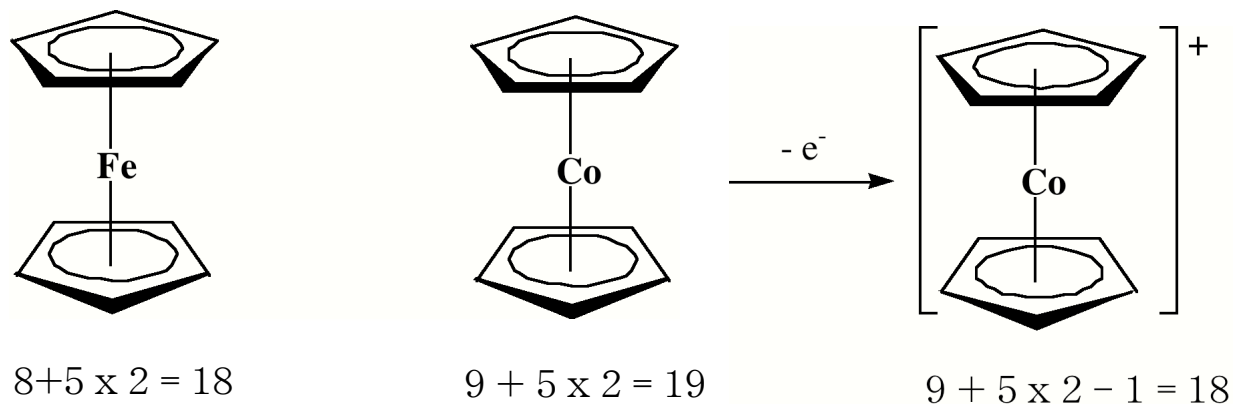


正八面体錯体 (O_h) における金属と配位子の軌道の対称性適合

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}			

問題1

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



$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ はフェロセン、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ はコバルトセンと呼ばれるサンドイッチ錯体である。錯体の総価電子数を考える。配位子および金属を形式的に全て中性とすると（こうすると混乱が生じにくい）、フェロセンの場合 $8 (\text{Fe}) + 5 (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \times 2 = 18$ 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 $9 (\text{Co}) + 5 (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \times 2 = 19$ 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（Fe(II), Co(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 次に掲げる化合物またはイオンについて各々の構造、有効原子番号(EAN)及び錯体の価電子数(VEC), 磁性について考察せよ。

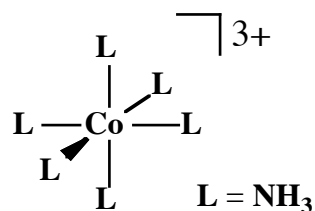


(ポイント) 一つの金属上の電子数を数える場合には、金属および配位子を中性として扱い、錯体が電荷を帯びている場合にはその数を全体に加減する。金属-金属結合がある場合には1個のM-M結合から1電子(相手側の不対電子)が供与される。ある配位子が複数の金属に架橋している場合には、その配位子の供与電子数を金属の数で割ったものを価電子に加える。計算方法はこれに限ったものではないが、ウェルナー型錯体のように金属の酸化数や配位子の電荷を特定するやり方は、有機金属錯体ではより作業を複雑にする場合がある。



$$\text{EAN} = 27 (\text{Co}) + 2 \times 6 (\text{NH}_3) - 3 (\text{電荷}) = 36$$

$$\text{VEC} = 9 + 2 \times 6 - 3 = 18 \quad \text{反磁性}$$

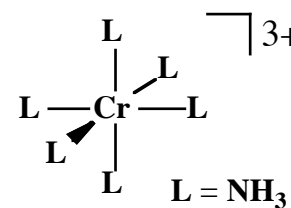


18電子則を満足

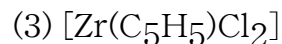


$$\text{EAN} = 24 (\text{Cr}) + 2 \times 6 (\text{NH}_3) - 3 (\text{電荷}) = 33$$

$$\text{VEC} = 6 + 2 \times 6 - 3 = 15 \quad \text{常磁性}$$

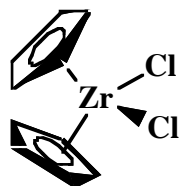


18電子則例外
(ウェルナー型錯体)

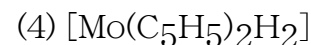


$$\text{EAN} = 40 (\text{Zr}) + 5 \times 2 (\text{C}_5\text{H}_5) + 1 \times 2 (\text{Cl}) = 52$$

$$\text{VEC} = 4 + 5 \times 2 + 1 \times 2 = 16 \quad \text{反磁性}$$

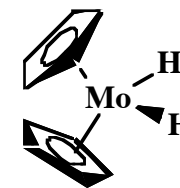


18電子則例外
(前周期遷移金属)



$$\text{EAN} = 42 (\text{Mo}) + 5 \times 2 (\text{C}_5\text{H}_5) + 1 \times 2 (\text{H}) = 54$$

$$\text{VEC} = 6 + 5 \times 2 + 1 \times 2 = 18 \quad \text{反磁性}$$



18電子則を満足

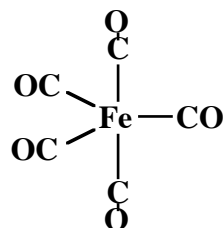
問題3 次に掲げる化合物またはイオンについて各々の構造、有効原子番号(EAN)及び錯体の価電子数(VEC), 磁性について考察せよ。



(5) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

$$\text{EAN} = 26 (\text{Fe}) + 2 \times 5 (\text{CO}) = 36$$

$$\text{VEC} = 8 + 2 \times 5 = 18 \quad \text{反磁性}$$



18電子則を満足

(6) $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NO}]$

$$\text{EAN} = 28 (\text{Ni}) + 5 \times 1 (\text{C}_5\text{H}_5) + 3 (\text{NO}) = 36$$

$$\text{VEC} = 10 + 5 + 3 = 18 \quad \text{反磁性}$$

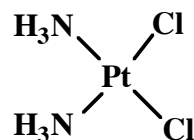


18電子則を満足

(7) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

$$\text{EAN} = 78 (\text{Pt}) + 2 \times 2 (\text{NH}_3) + 1 \times 2 (\text{Cl}) = 84$$

$$\text{VEC} = 10 + 2 \times 2 + 1 \times 2 = 16 \quad \text{反磁性}$$

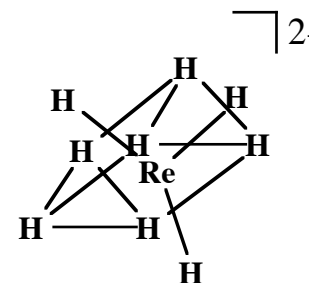


18電子則例外
(平面4配位錯体(d8))

(8) $[\text{ReH}_9]^{2-}$

$$\text{EAN} = 75 (\text{Re}) + 1 \times 9 (\text{H}) + 2 (\text{電荷}) = 86$$

$$\text{VEC} = 7 + 9 + 2 = 18 \quad \text{反磁性}$$

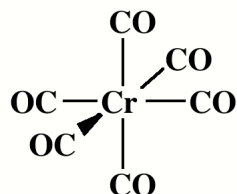


18電子則を満足

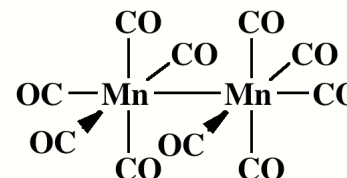
問題4

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。

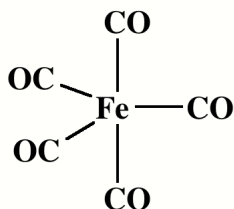
$$[\text{Cr}(\text{CO})_6] \quad 6(\text{Cr}) + 2 \times 6(\text{CO}) = 18$$



$$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] \quad 7(\text{Mn}) + 2 \times 5(\text{CO}) + 1(\text{M-M}) = 18$$



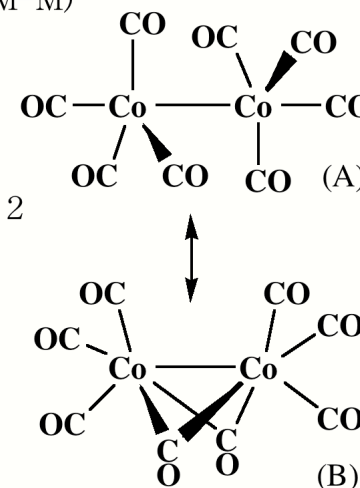
$$[\text{Fe}(\text{CO})_5] \quad 8(\text{Fe}) + 2 \times 5(\text{CO}) = 18$$



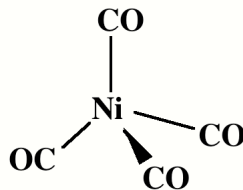
$$[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \quad 9(\text{Co}) + 2 \times 4(\text{CO}) + 1(\text{M-M}) = 18$$

異性体A,Bが存在する = 18

$$9(\text{Co}) + 2 \times 3(\text{CO}) + 1 \times 2(\text{架橋CO}) + 1(\text{M-M}) = 18$$

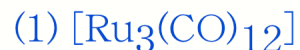


$$[\text{Ni}(\text{CO})_4] \quad 10(\text{Ni}) + 2 \times 4(\text{CO}) = 18$$

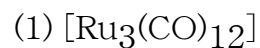
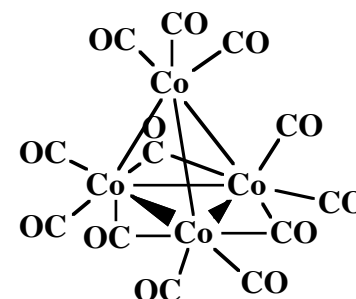
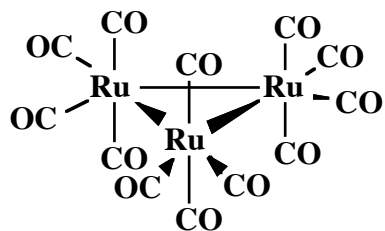


(説明) (a) Cr~Niの金属カルボニル錯体はいずれも18電子則を満足する構造で、金属のd電子が偶数個の場合には単核、奇数個の場合には不対電子を出し合って金属-金属結合をつくり複核構造となる。金属はいずれも0価であるが、金属上の電子がCOの π^* 軌道に逆供与されることにより安定化される。金属に対する価電子数を計算するには金属のd電子と配位子からの供与電子数を合計する(EANとほぼ同様の手法)。金属のd電子数は、その原子番号から最も近い希ガスの原子番号を引くことで導かれる。

問題5 次に掲げる化合物またはイオンについて各々の構造、有効原子番号(EAN)及び錯体の価電子数(VEC), 磁性について考察せよ。

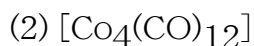


(ポイント) 一つの金属上の電子数を数える場合には、金属および配位子を中性として扱い、錯体が電荷を帯びている場合にはその数を全体に加減する。金属-金属結合がある場合には1個のM-M結合から1電子(相手側の不対電子)が供与される。ある配位子が複数の金属に架橋している場合には、その配位子の供与電子数を金属の数で割ったものを価電子に加える。計算方法はこれに限ったものではないが、ウェルナー型錯体のように金属の酸化数や配位子の電荷を特定するやり方は、有機金属錯体ではより作業を複雑にする場合がある。



$$\text{EAN} = 44 (\text{Ru}) + 2 \times 4 (\text{CO}) + 1 \times 2 (\text{Ru-Ru}) = 54$$

$$\text{VEC} = 8 + 2 \times 4 + 1 \times 2 = 18 \quad \text{反磁性}$$



$$\begin{aligned} \text{底面のCoのEAN} &= 27 (\text{Co}) + 2 \times 2 (\text{CO}) + 1 \times 2 (\mu\text{-CO}) \\ &\quad + 1 \times 3 (\text{Co-Co}) = 36 \end{aligned}$$

$$\text{VEC} = 9 + 2 \times 2 + 1 \times 2 + 1 \times 3 = 18 \quad \text{反磁性}$$

$$\text{頂点のCoのEAN} = 27 (\text{Co}) + 2 \times 3 (\text{CO})$$

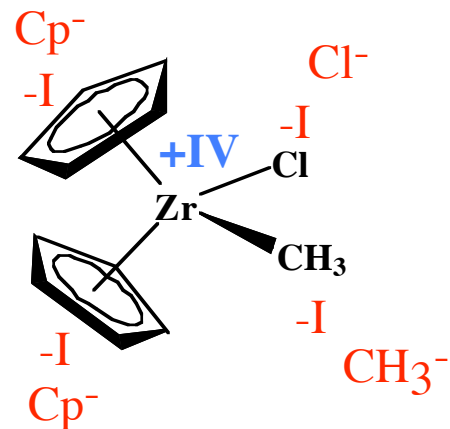
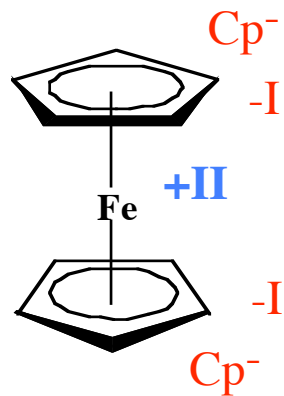
$$+ 1 \times 3 (\text{Co-Co}) = 36$$

$$\text{VEC} = 9 + 2 \times 3 + 1 \times 3 = 18 \quad \text{反磁性}$$

金属の酸化数および配位子の形式電荷について

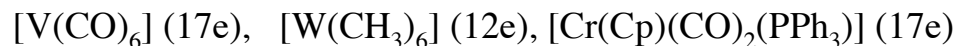
有機金属錯体における金属の酸化数を明記する必要がある場合には、ハロゲン、水素、アルキル、シクロペンタジエニル、インデニルなどの配位子を形式的に-1のアニオンと考え、それに見合う電子を金属から配位子に移すことにより金属の酸化数を決める。

$\eta^8\text{-cot}$ の場合は-2のアニオンとする。しかしながら、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。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。



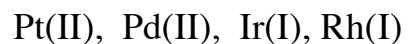
18電子則の例外(結構多いことに注意)

(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

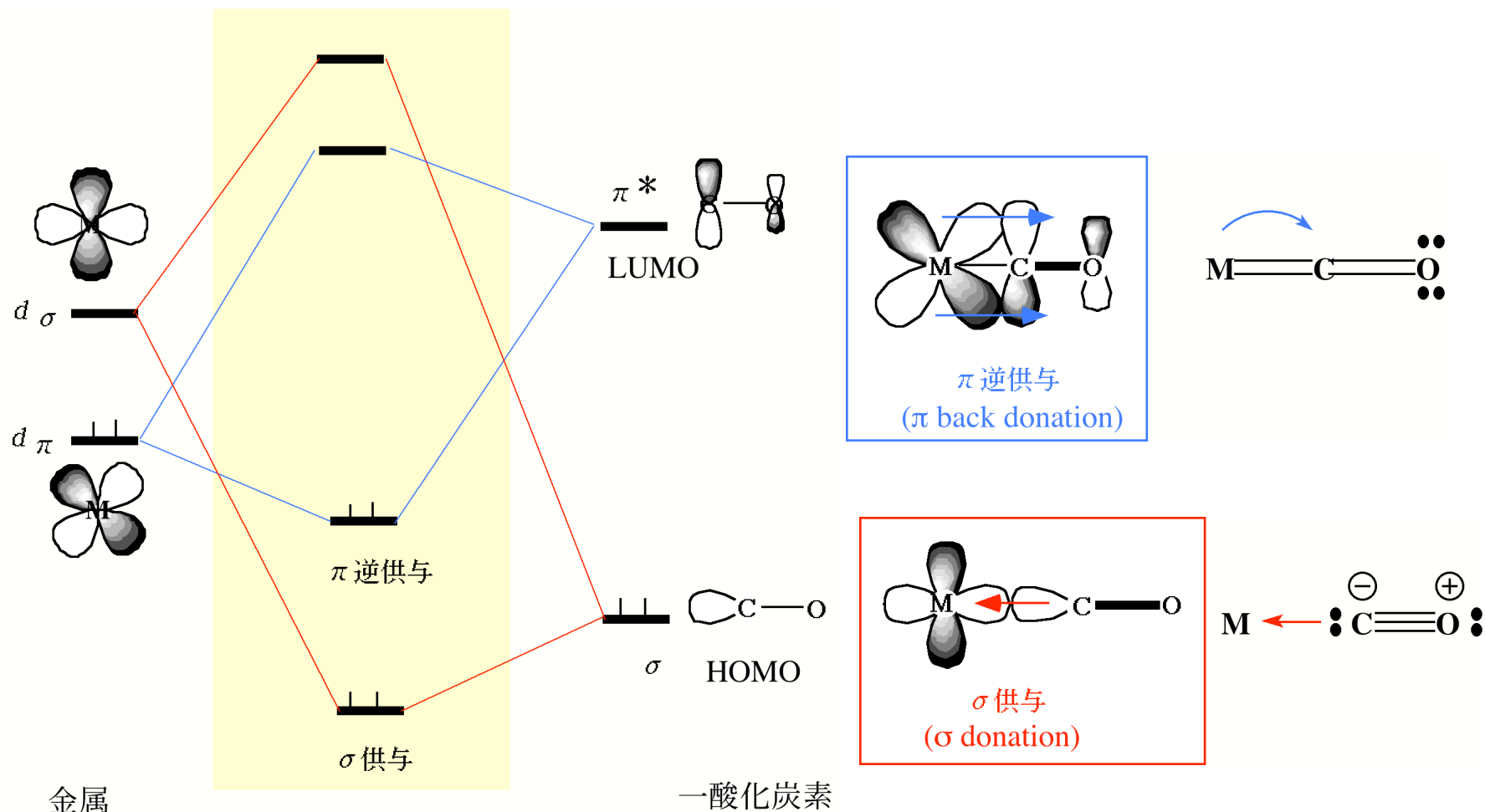
3章 有機金属化合物

基本的有機金属化合物の構造,合成法,反応性などについて,金属-炭素結合の様式別に紹介する

- 1)カルボニル錯体
- 2)アルケン,アルキン錯体
- 3)金属-炭素 σ 結合を持つ錯体
- 4)金属-炭素多重結合を持つ錯体
- 5)環状ポリエン錯体

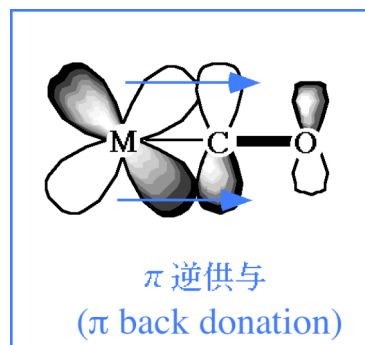
金属と一酸化炭素の結合(簡単な分子軌道ダイアグラムによる理解)

金属カルボニル錯体



COのHOMOは炭素上に張り出した σ 軌道であり、LUMOは2個の π^* 軌道である。前者は金属の空の $d \sigma$ 軌道と相互作用し σ 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 π 結合を形成する。CO π^* 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 π 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 π 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。 **σ 供与と π 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 π^* 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 (ν_{CO}) が低エネルギー側にシフトする。

金属と一酸化炭素の結合では π 逆供与が重要



π 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)

π 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)

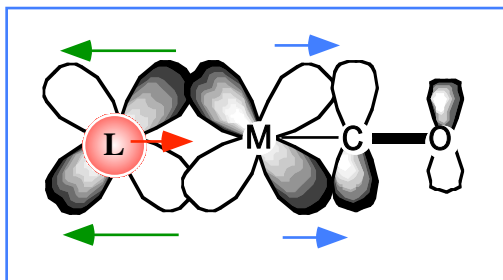
monodentate		2050-1900 cm^{-1}
μ^2 -CO		1900-1850
μ^3 -CO		1800-1600

架橋構造に応じて変化

IRの $\nu(\text{CO})$ でわかる

CO	2143 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

π トランス効果 π trans effect

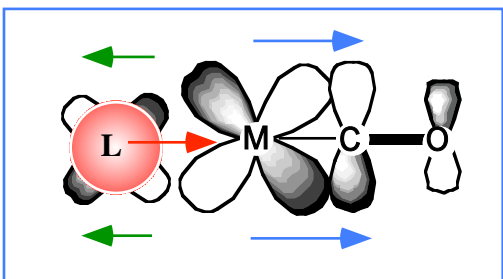
トランス配位子

π 逆供与大
 (π 受容性 (酸性) 大)
 $\langle \sigma$ 供与性小 \rangle

カルボニル配位子

 π 逆供与小

C-O結合は強くなる
 M-C結合は弱くなる



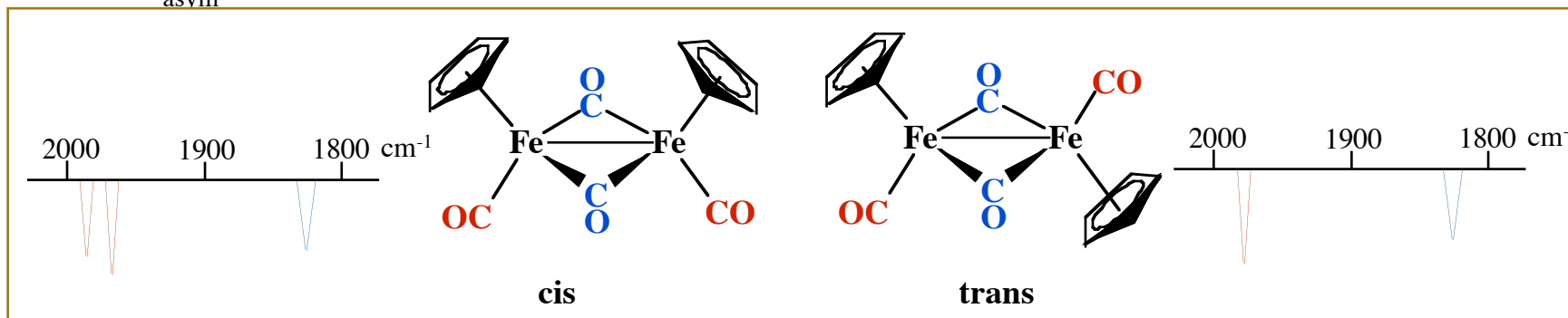
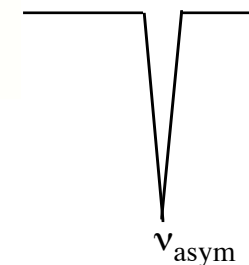
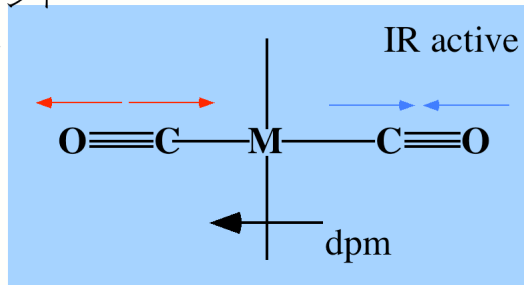
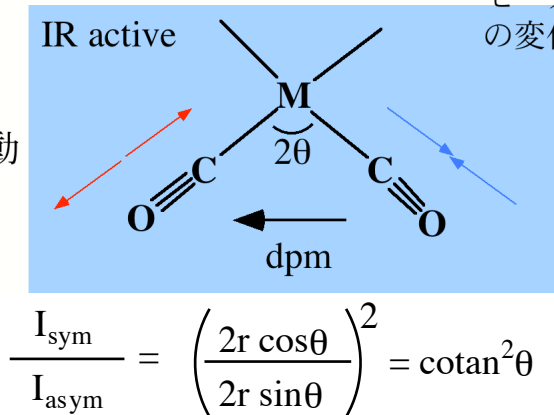
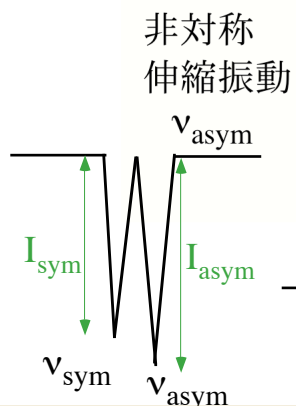
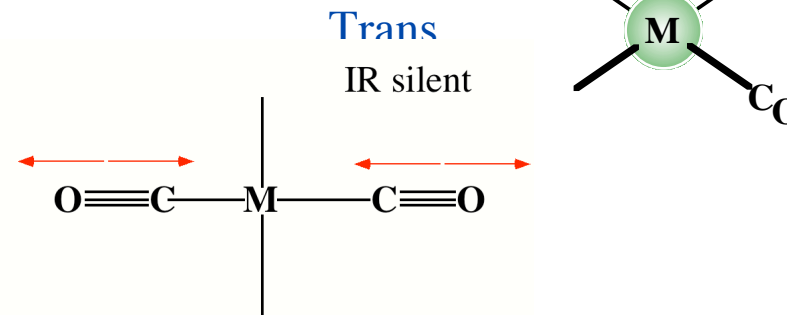
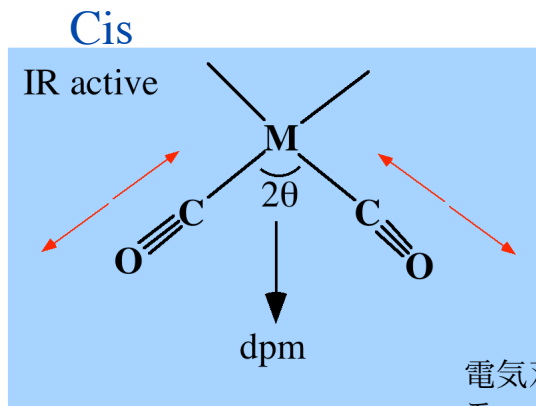
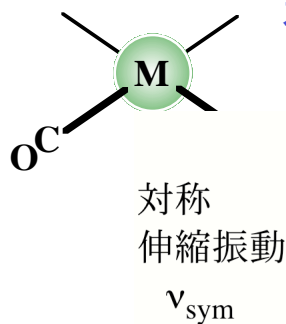
π 逆供与小
 (π 受容性 (酸性) 小)
 $\langle \sigma$ 供与性大 \rangle

 π 逆供与大

C-O結合は弱くなる
 M-C結合は強くなる

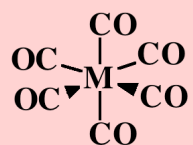
IRの ν (CO)でわかる π 受容性の順序
$$\text{NO}^+ > \text{CS} > \text{CO} > \text{RNC} > \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PClR}_2 > \text{P(OR)}_3 > \text{PR}_3 > \text{RCN} > \text{NH}_3$$

カルボニル錯体のCO伸縮振動から錯体の幾何構造を推定する

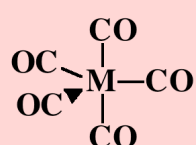


Homoleptic Zero-Valent Transition Metal Carbonyl Complexes

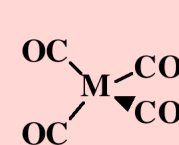
金属カルボニル錯体

Group 5 (d^5), Group 6 (d^6)Group 7 (d^7)Group 8 (d^8)Group 9 (d^9)Group 10 (d^{10})

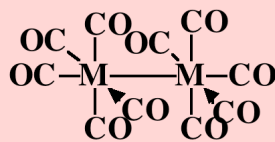
M = V, Cr, Mo, W



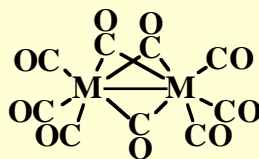
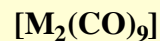
M = Fe, Ru, Os



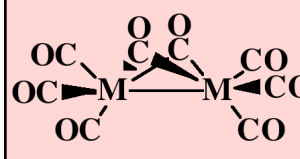
M = Ni



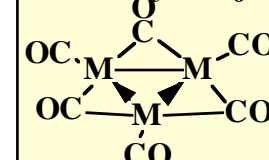
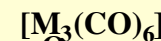
M = Mn, Tc, Re



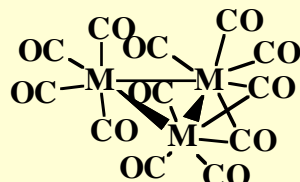
M = Fe, (Ru), (Os)



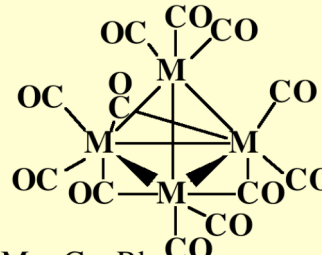
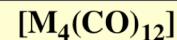
M = Co, (Rh)



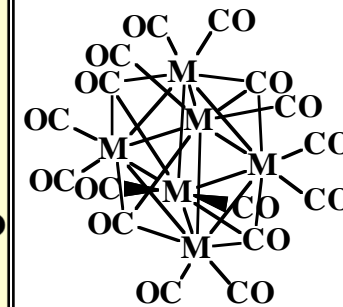
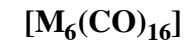
M = Pd, Pt



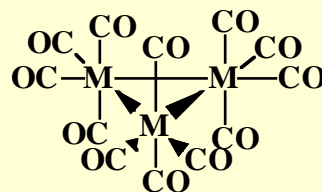
M = Fe



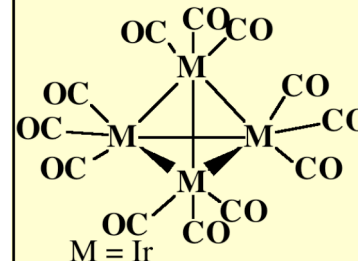
M = Co, Rh



M = Co, Rh, Ir

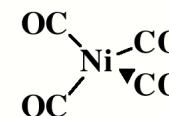
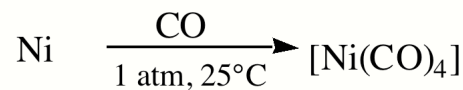
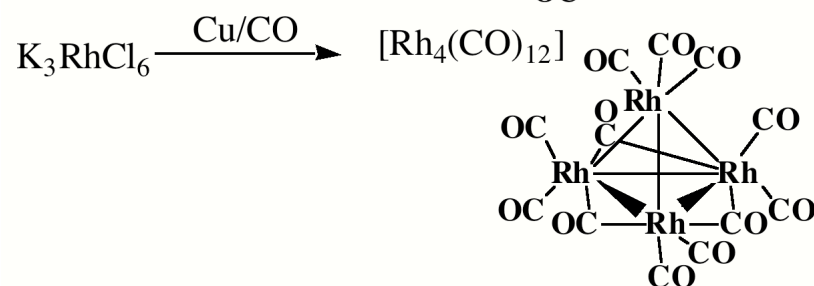
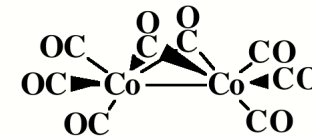
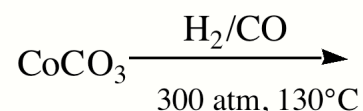
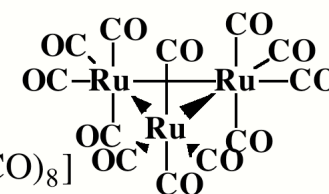
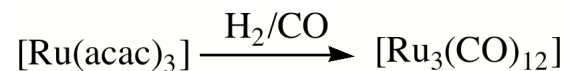
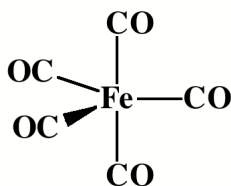
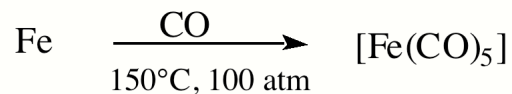
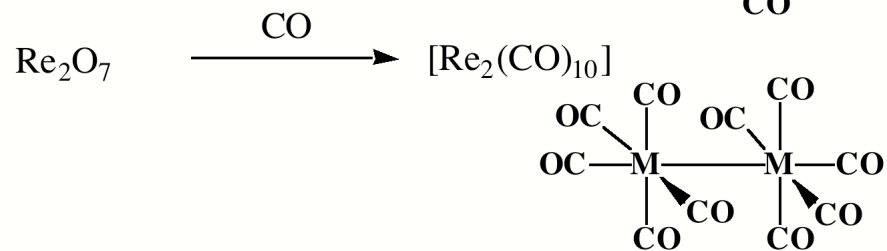
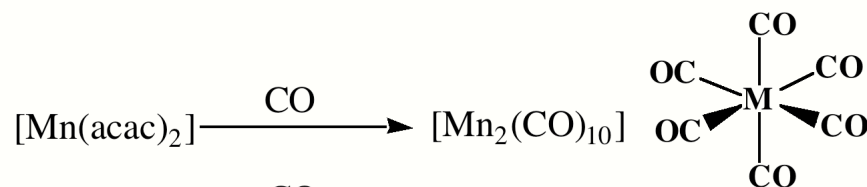
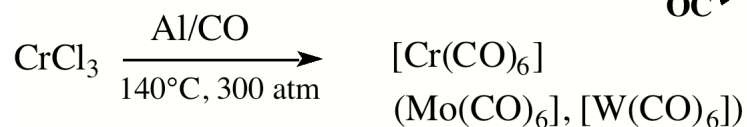
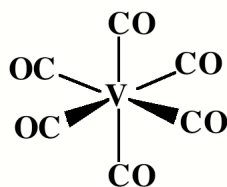
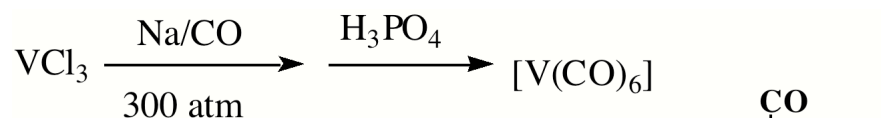


M = Ru, Os

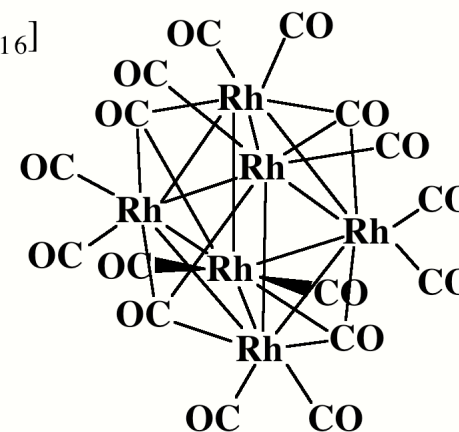
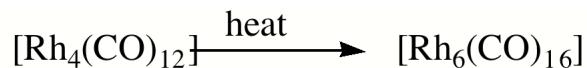
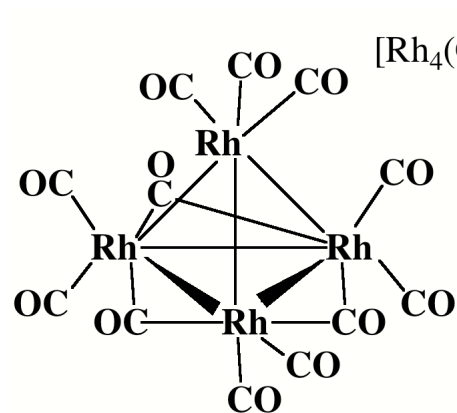
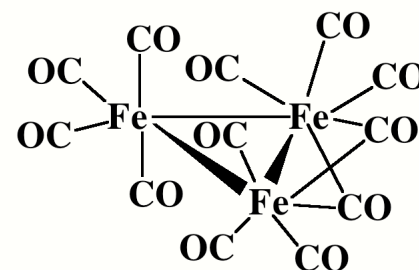
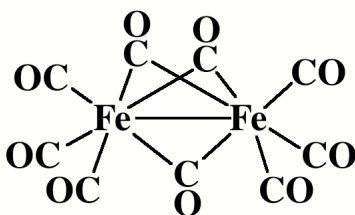
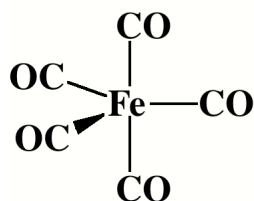


M = Ir

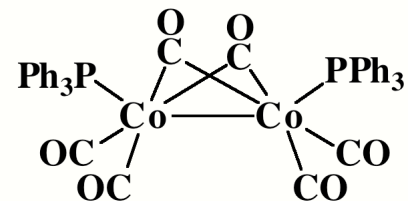
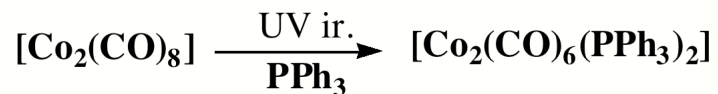
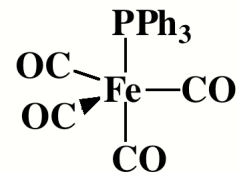
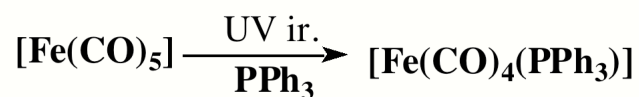
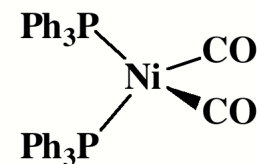
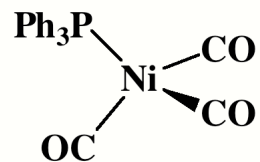
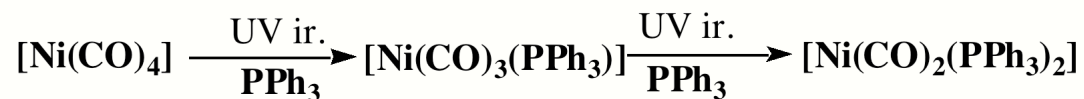
Preparations of Transition Metal Carbonyl Complexes

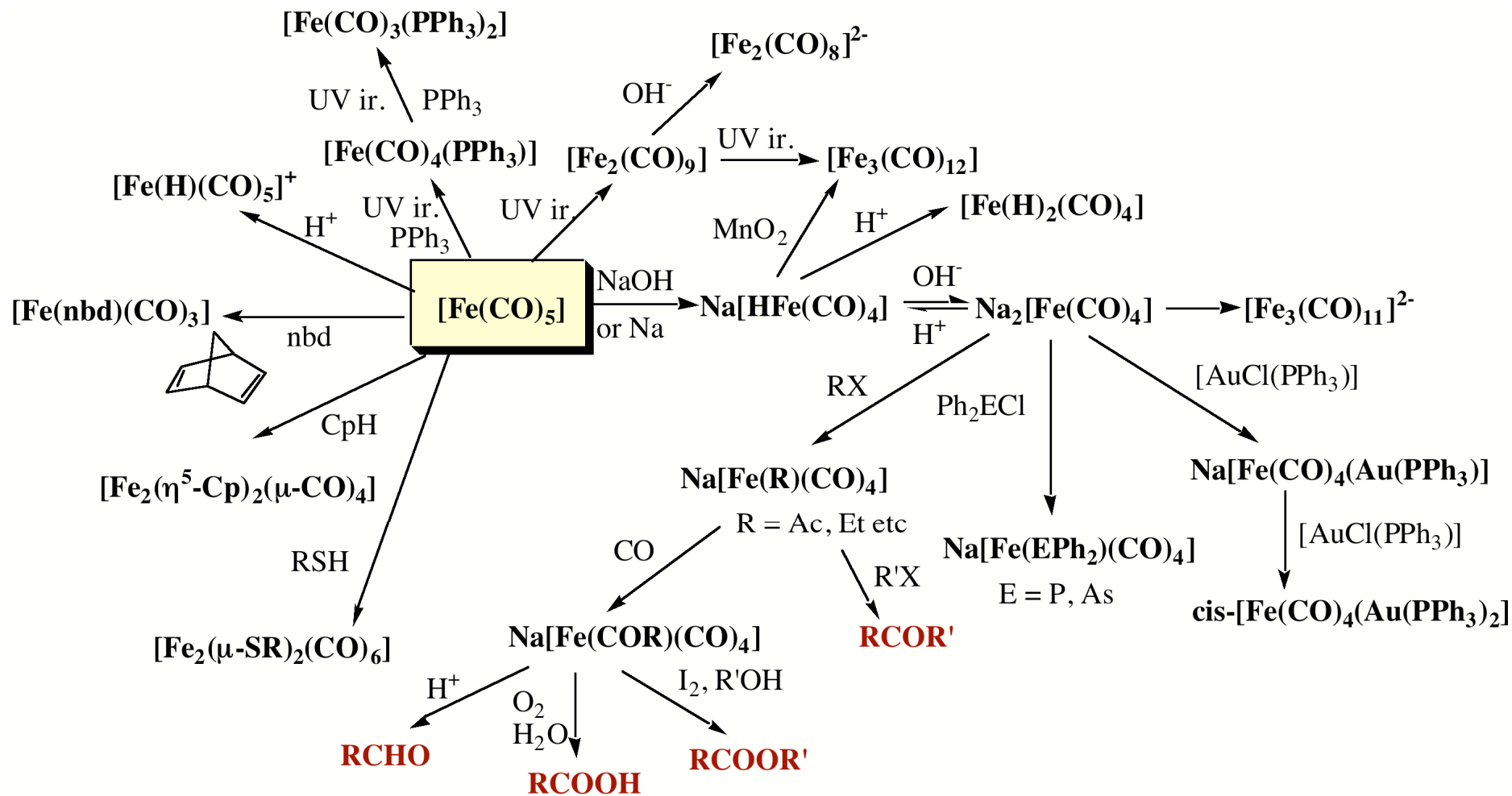
 Reductive Carbonylation
Metal Salts + CO + Reductants (H₂, Na, Al, RMgX, AlR₃, LiAlH₄, CO)

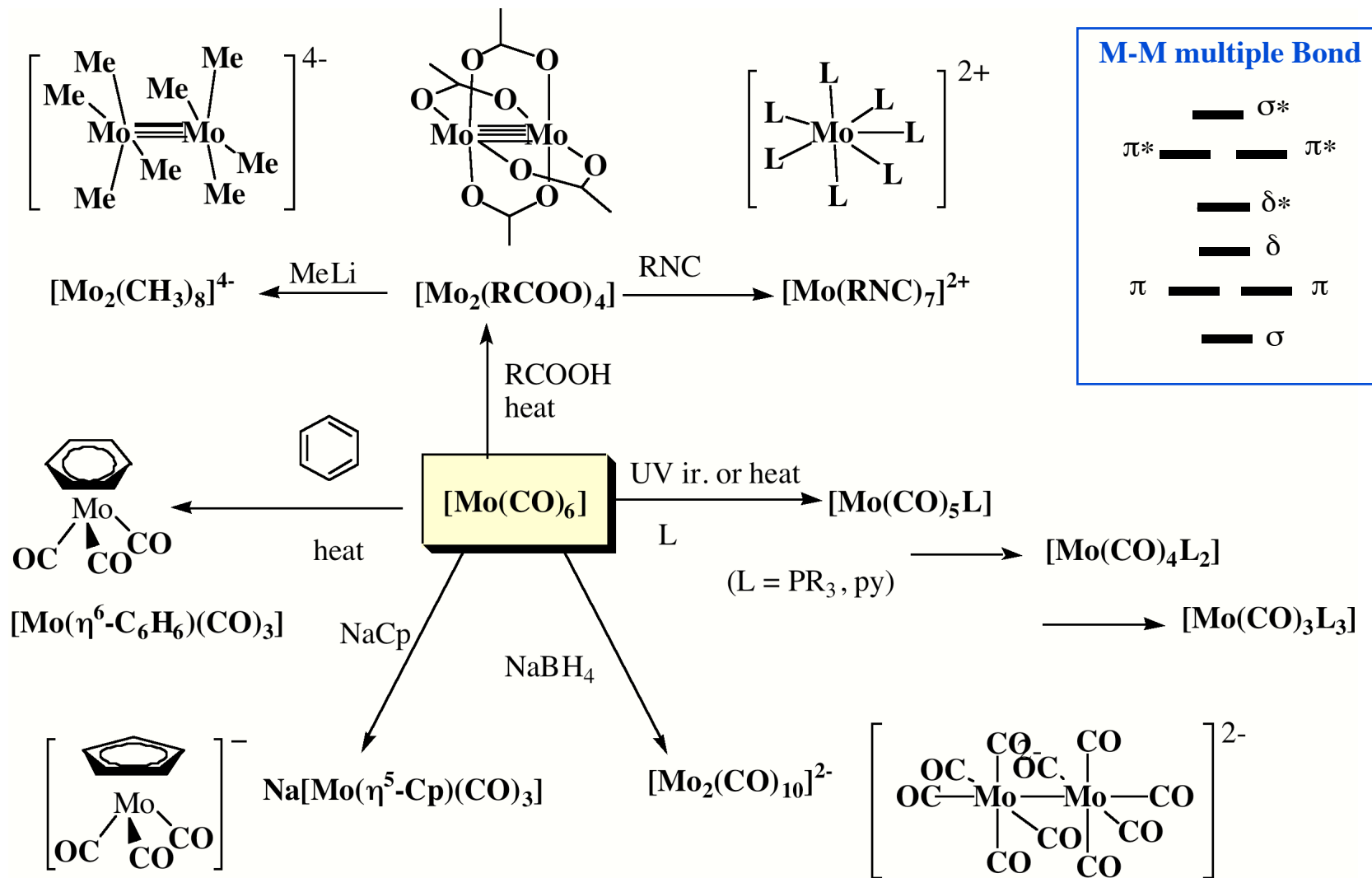
 Dissociation of CO by UV irr. or heating



 **Ligand Exchange Reaction UV irr. or heating in the presence of L**

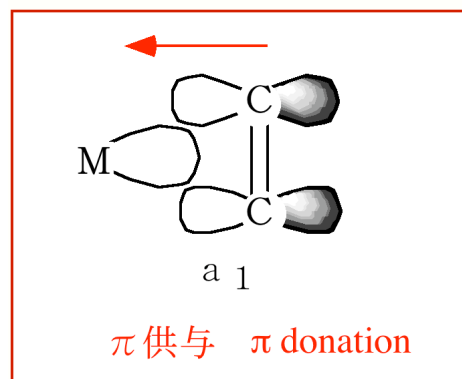
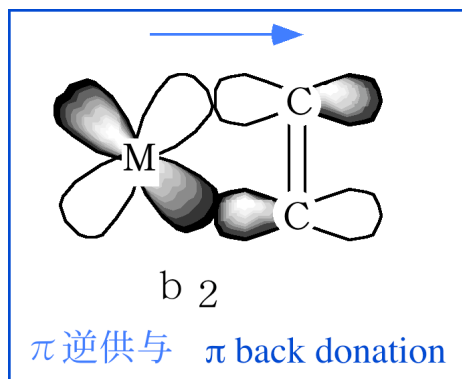
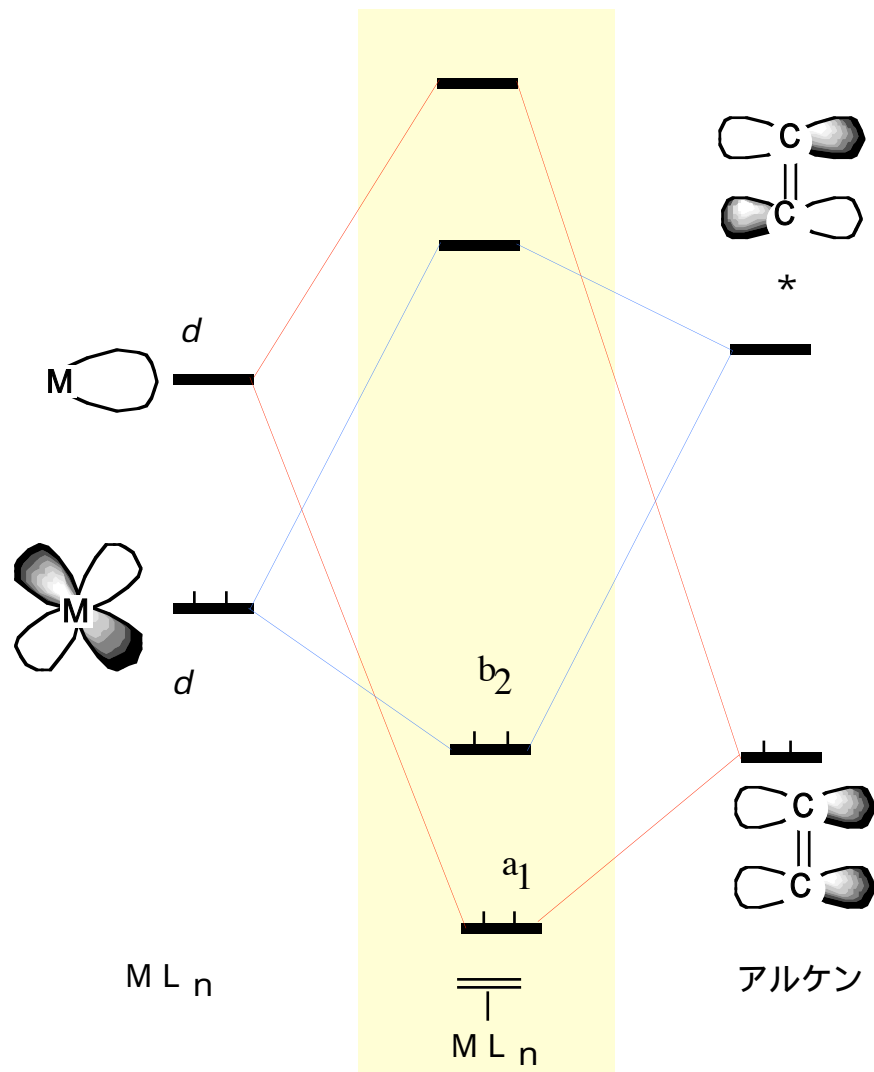


Reactions of $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 

Reactions of $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 

金属-アルケン結合の模式的分子軌道

Dewar-Chatt-Duncanson Model

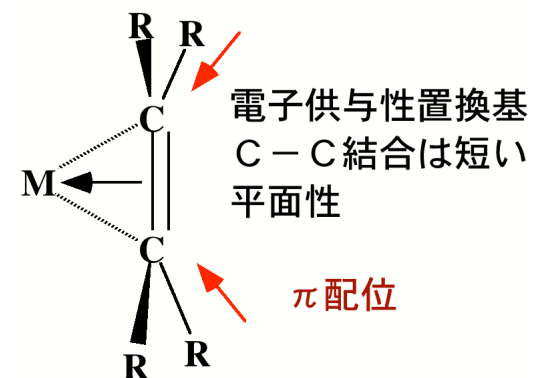
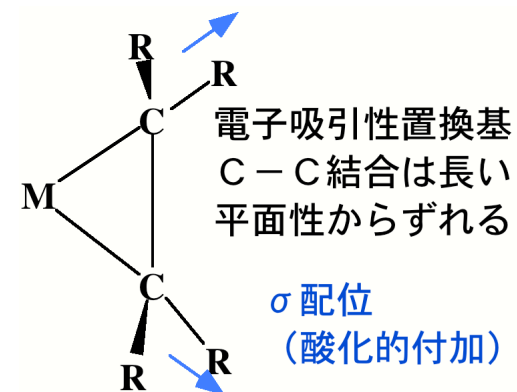


Synergic Bonding
 協同結合で安定化

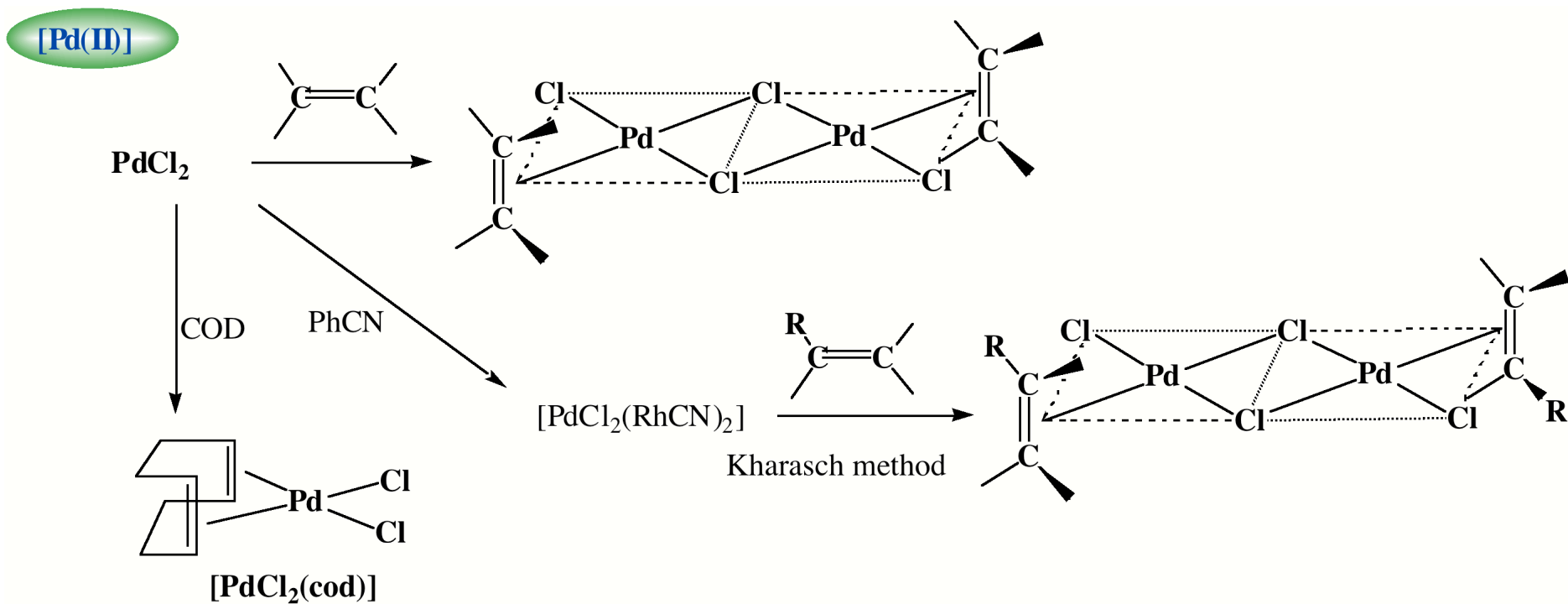
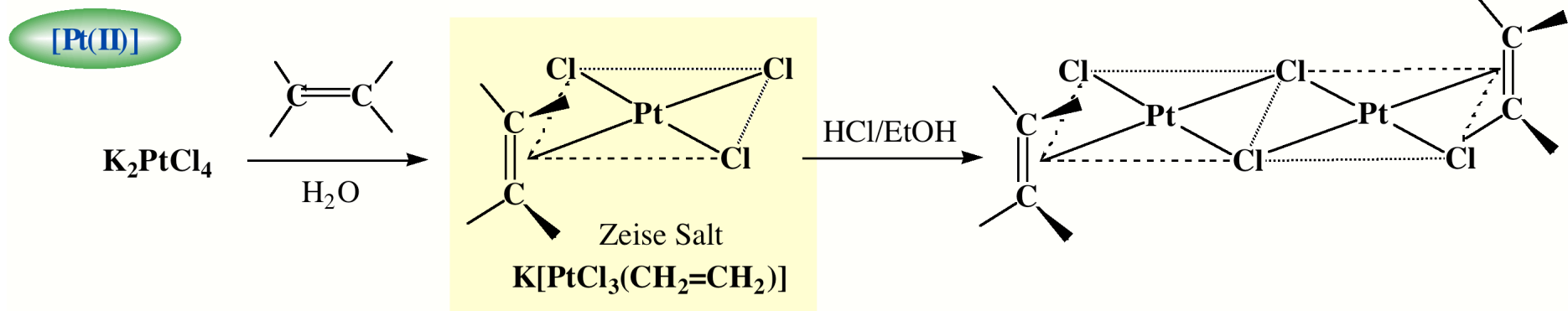
エチレン分子のHOMOである π 軌道は金属の $d\sigma$ 軌道と重なり、占有された σ 結合性軌道 (a_1) を作る。また、エチレンのLUMOである π^* 軌道は金属の充填された $d\pi$ 軌道と相互作用し π 結合性軌道 (b_2) を作る。(このように金属-アルケン結合は配位子から金属への π 電子の供与と金属から配位子への π 逆供与によって説明される。これら二つの相互作用も互いに相乗効果があり、両者が強くなれば安定なアルケン錯体が出る。

3有機金属化合物

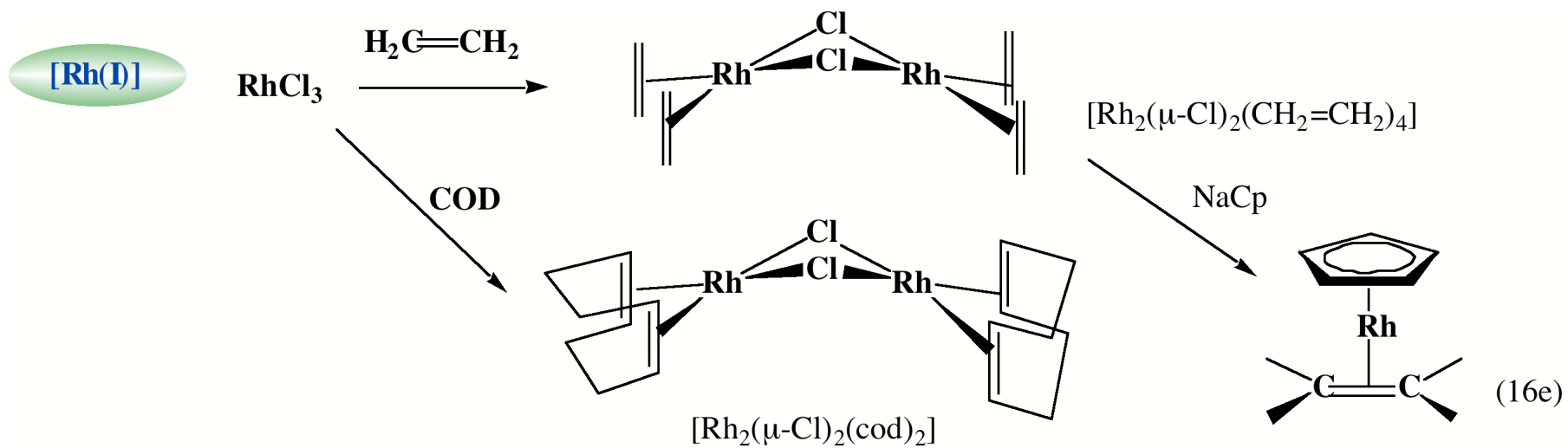
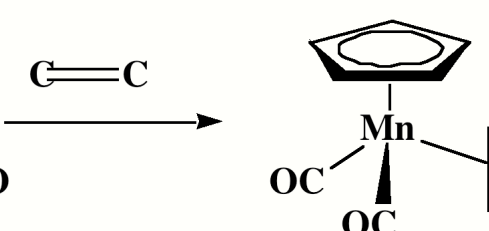
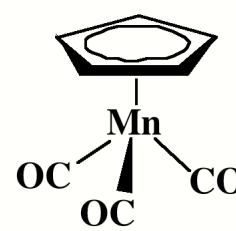
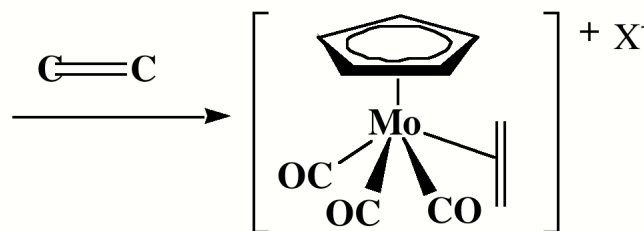
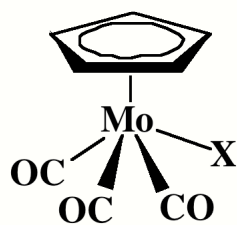
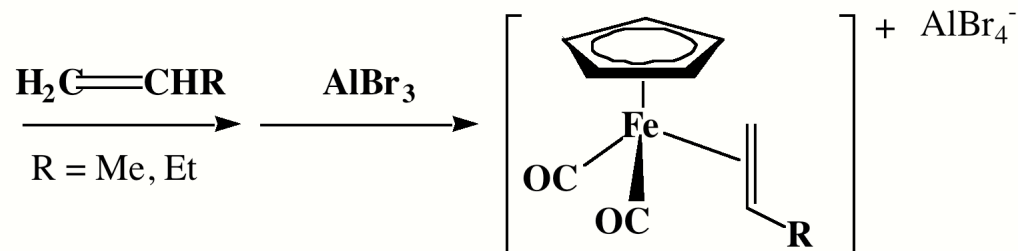
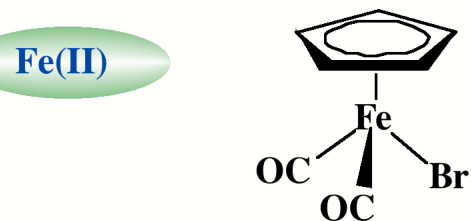
金属アルケン錯体



● 高原子価オレフィン錯体

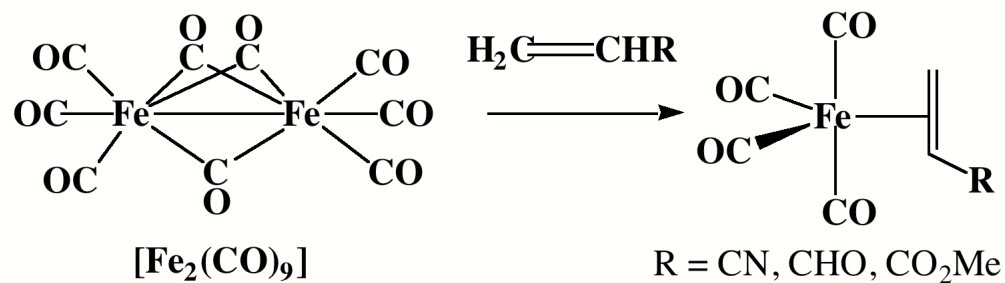


 高原子価オレフィン錯体

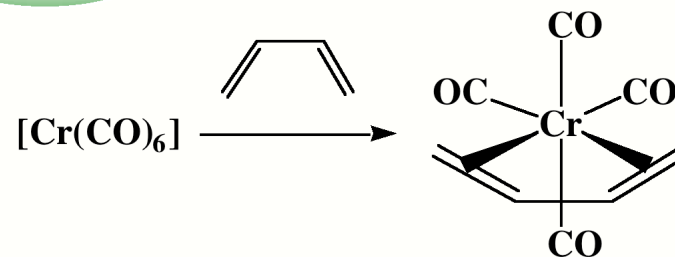
**Mo(II)****Mn(I)**

● 0価オレフィン錯体

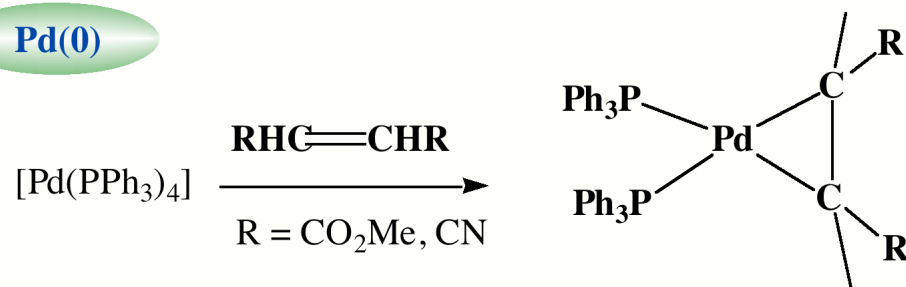
Fe(0)



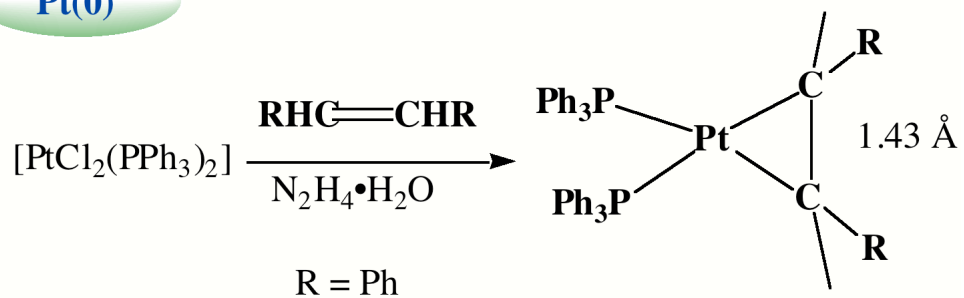
Cr(0)



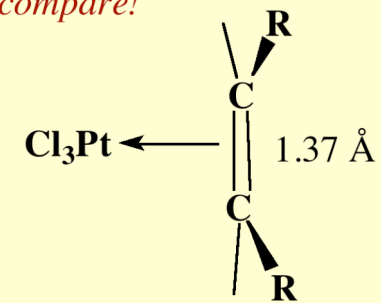
Pd(0)



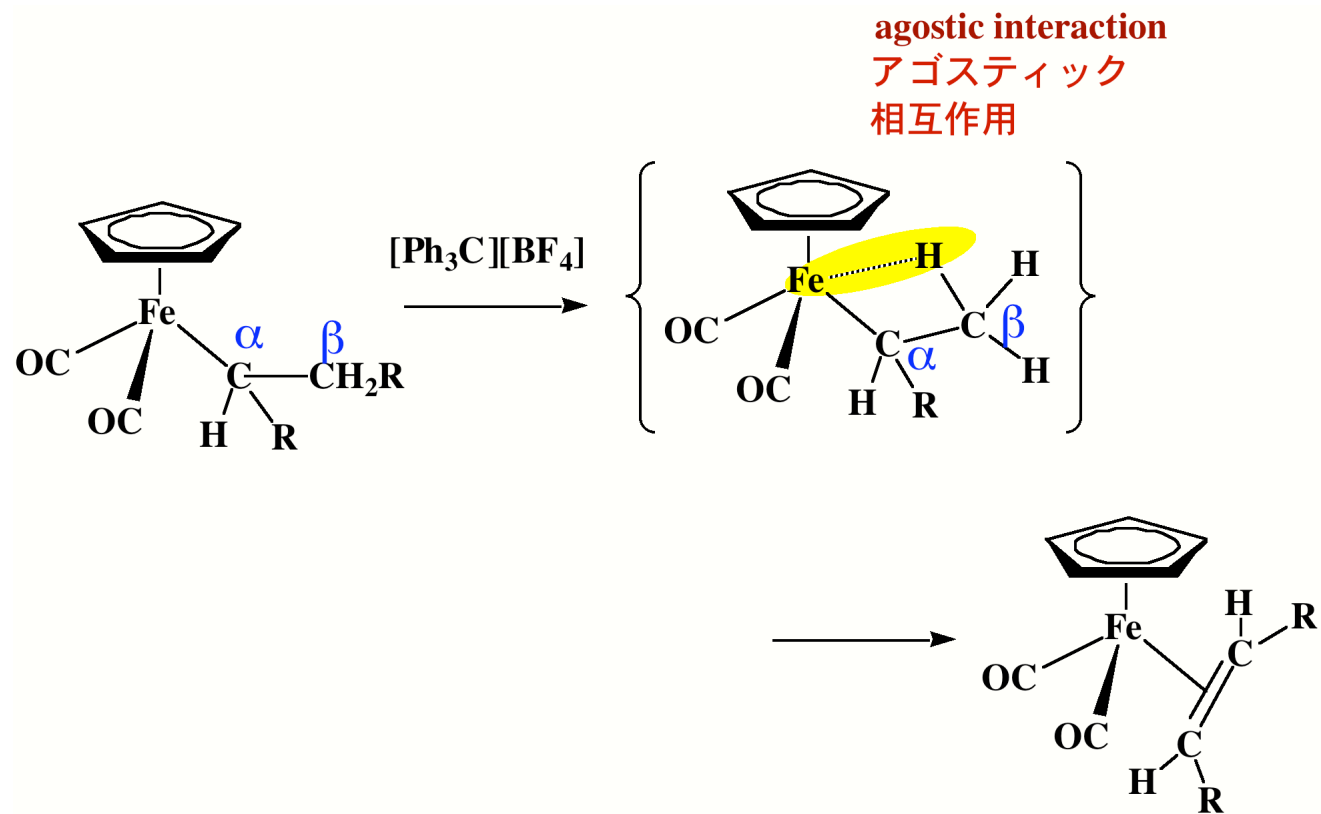
Pt(0)



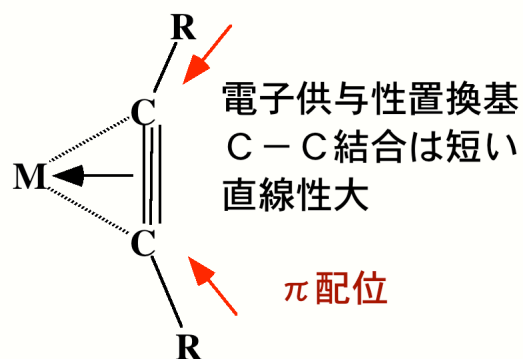
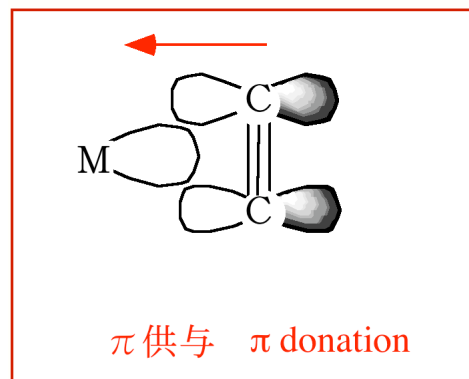
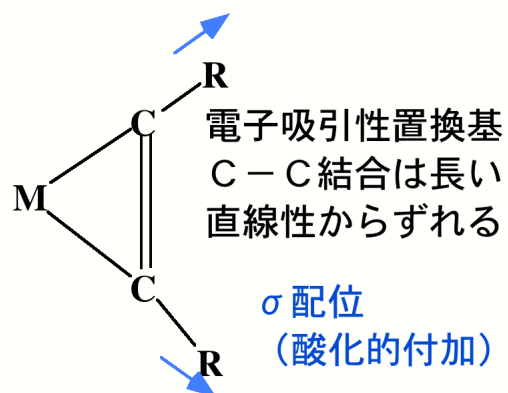
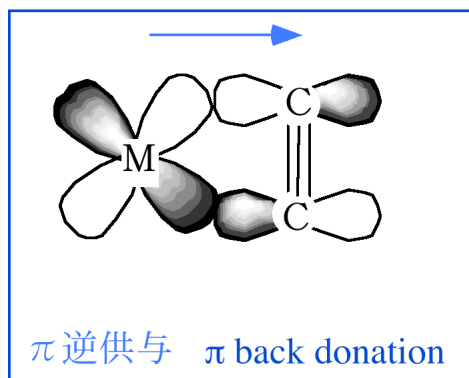
compare!



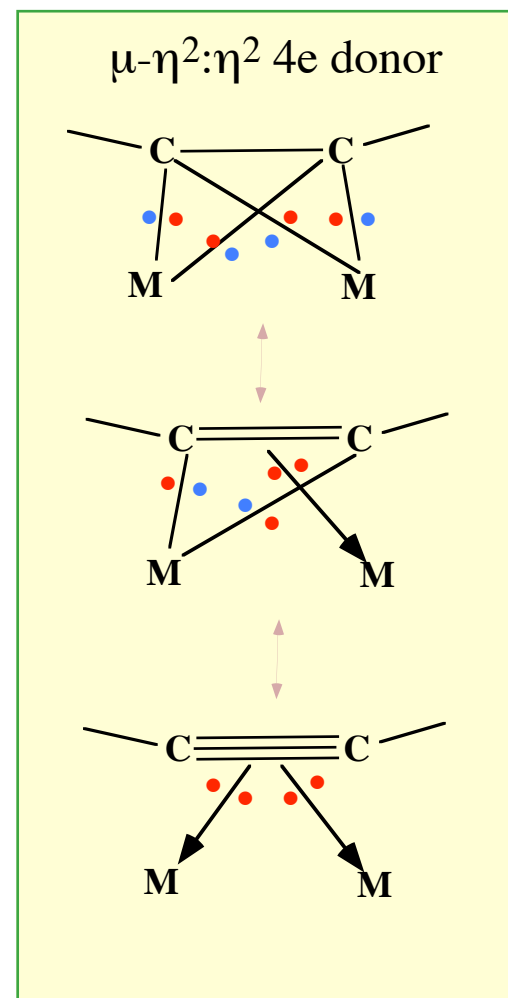
Pt(II)

● π アルケン錯体への別ルート β 水素脱離

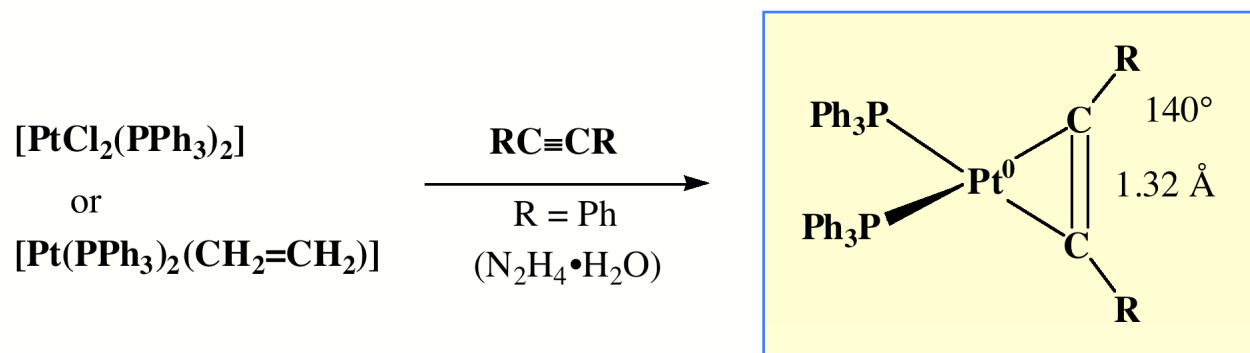
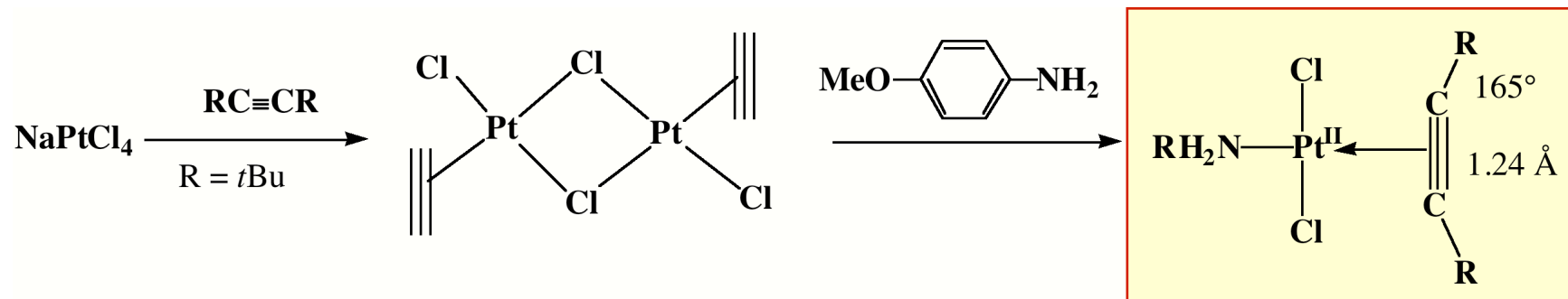
アルキン錯体の結合様式（基本的にはアルケンと同じ）

 η^2 2e donor

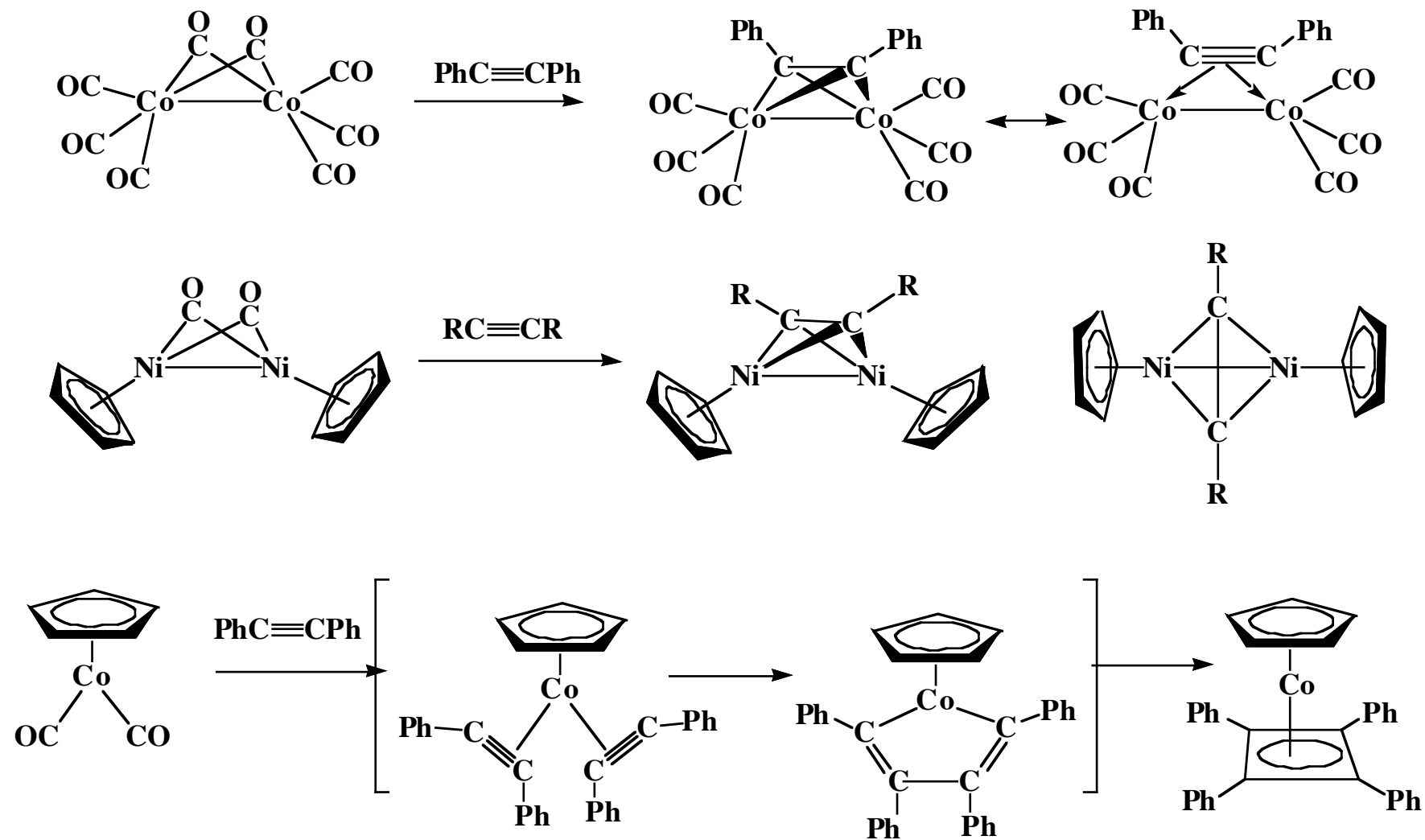
Synergic Bonding
協同結合で安定化

 μ - $\eta^2:\eta^2$ 4e donor

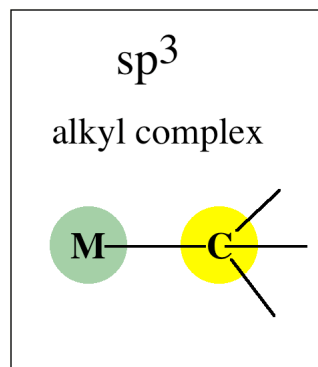
● アルキン錯体



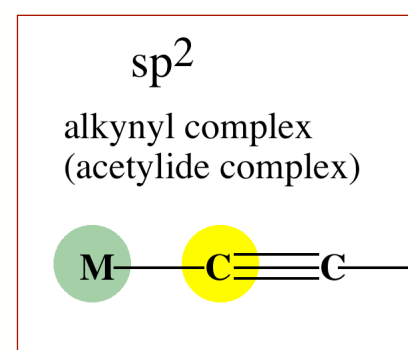
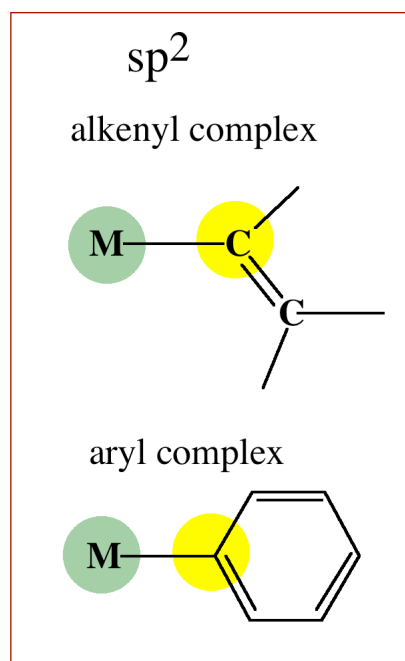
● アルキン錯体



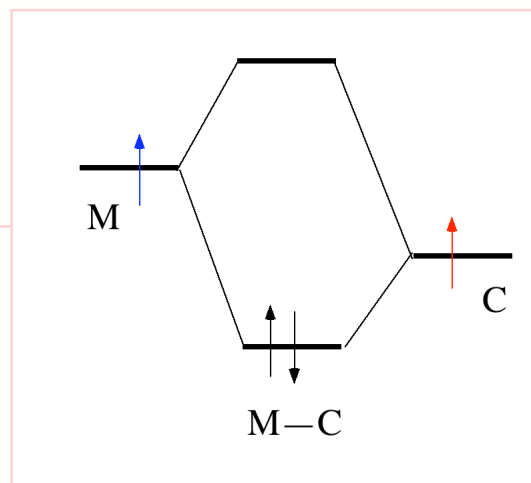
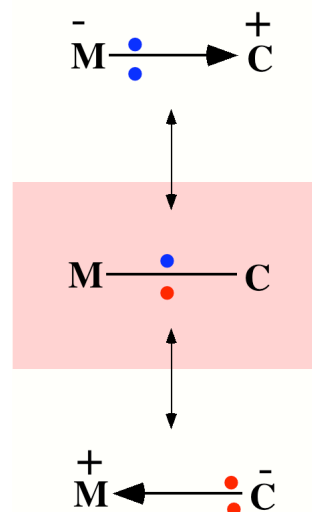
● 金属-炭素σ結合を持つ錯体の分類



β水素のない
アルキルが安定



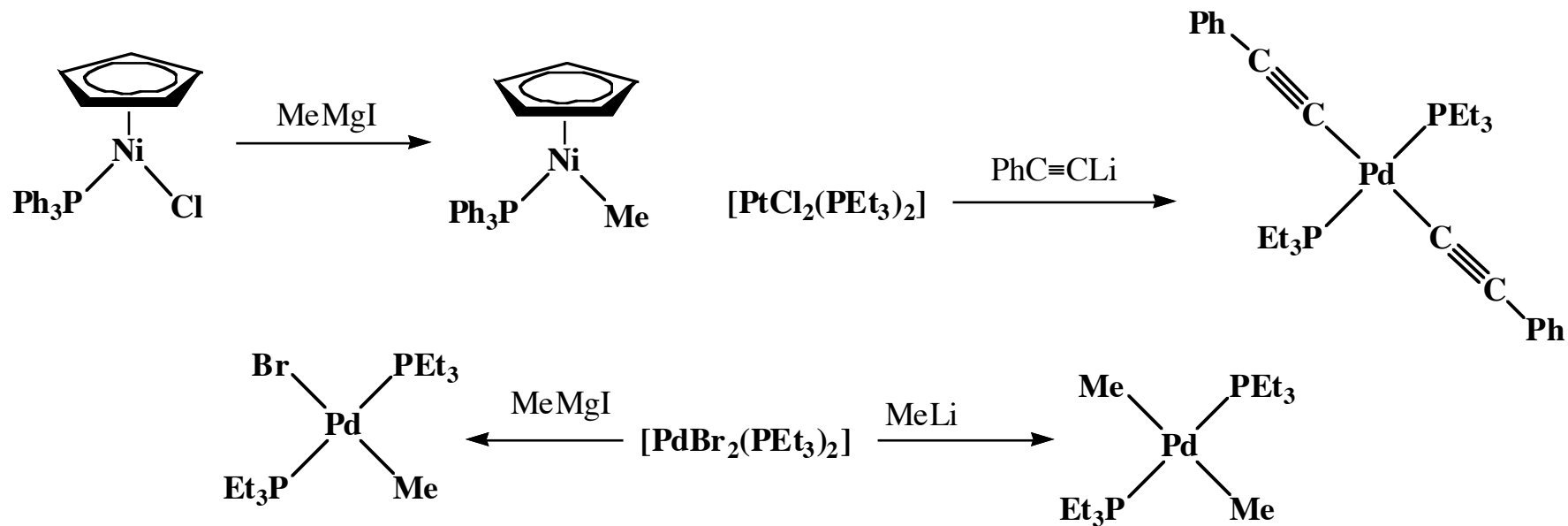
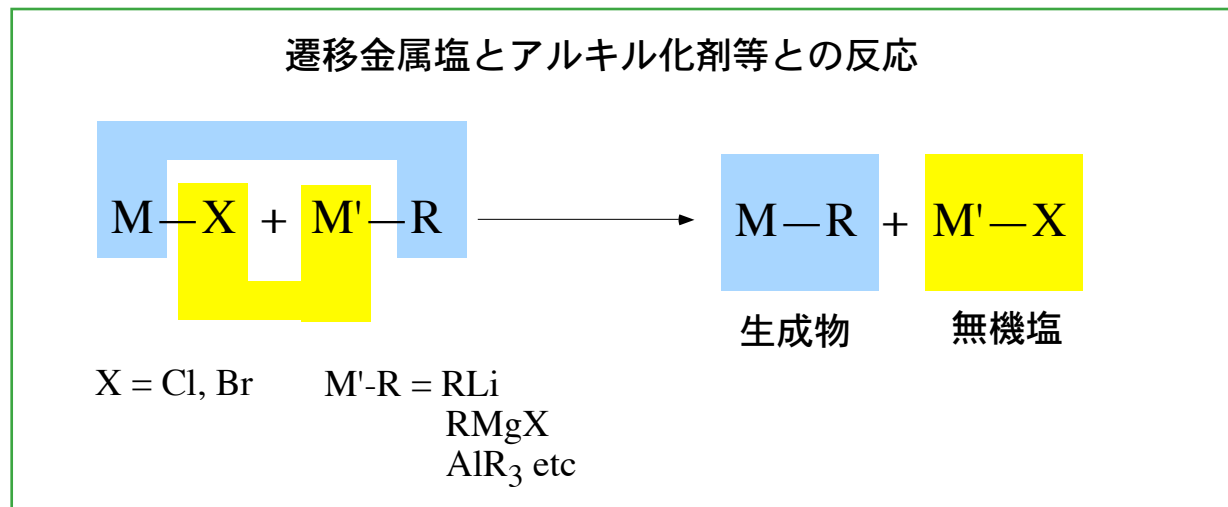
π逆供与による
安定化あり



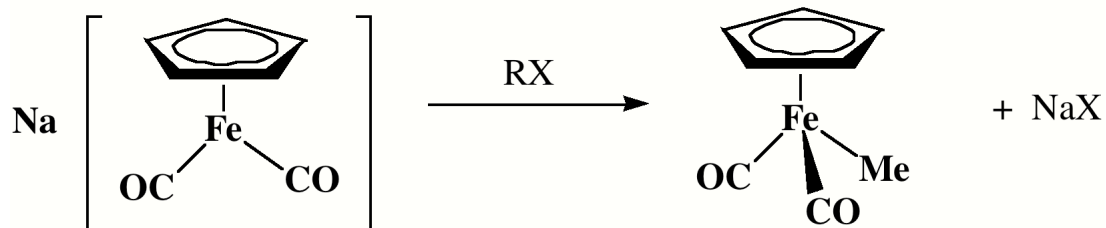
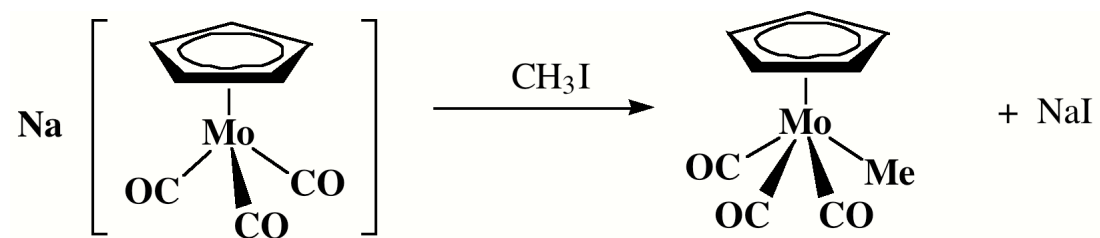
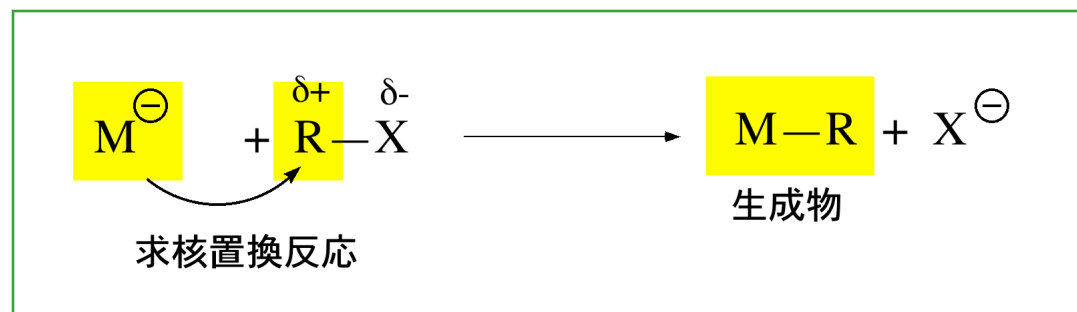
M-C結合エネルギー
120~350 kJ/mol

C-C結合エネルギー
347 kJ/mol

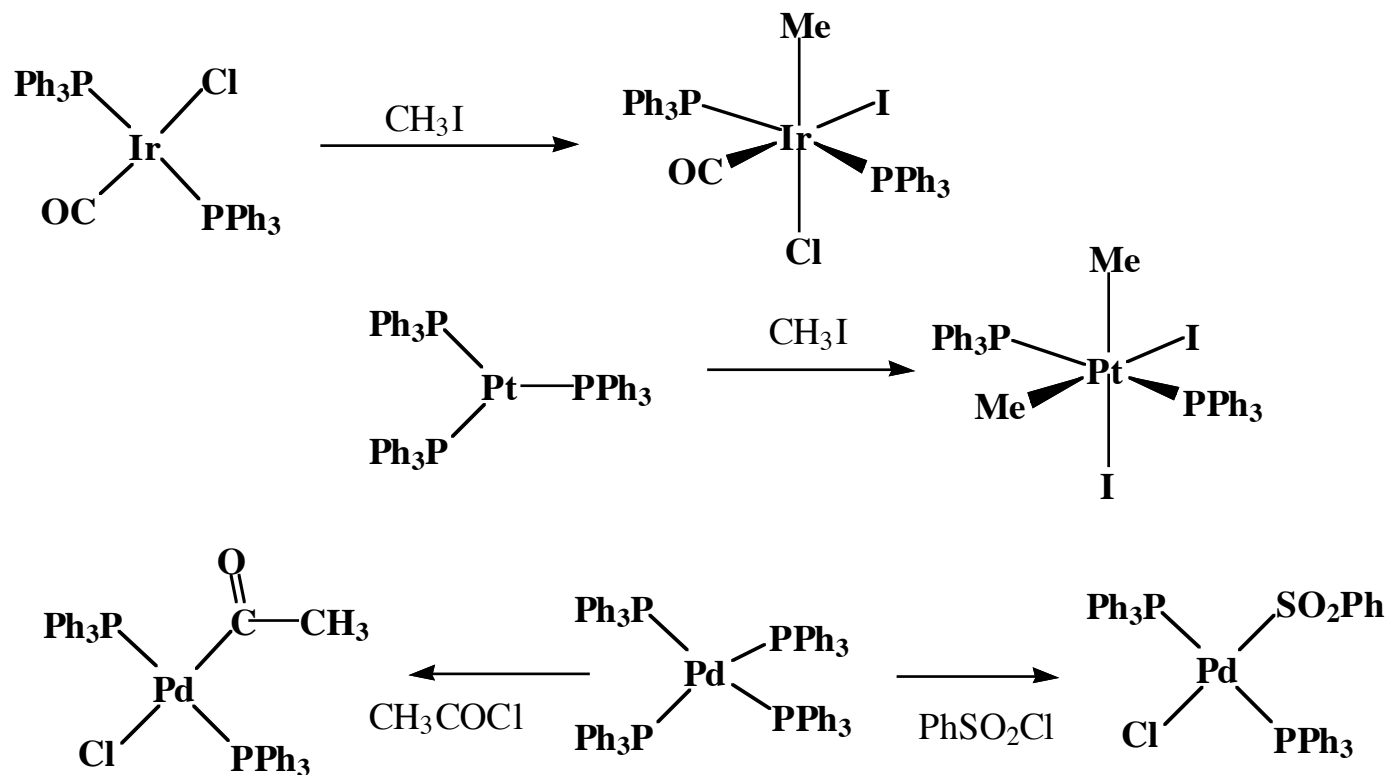
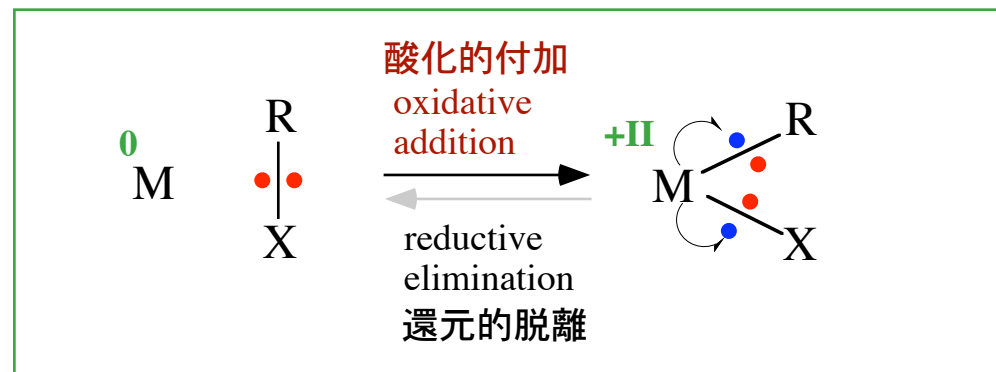
● <合成法 1> トランスメタル化反応(transmetallation)



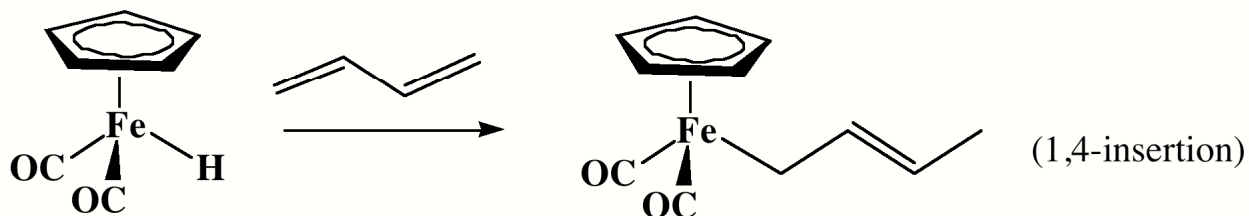
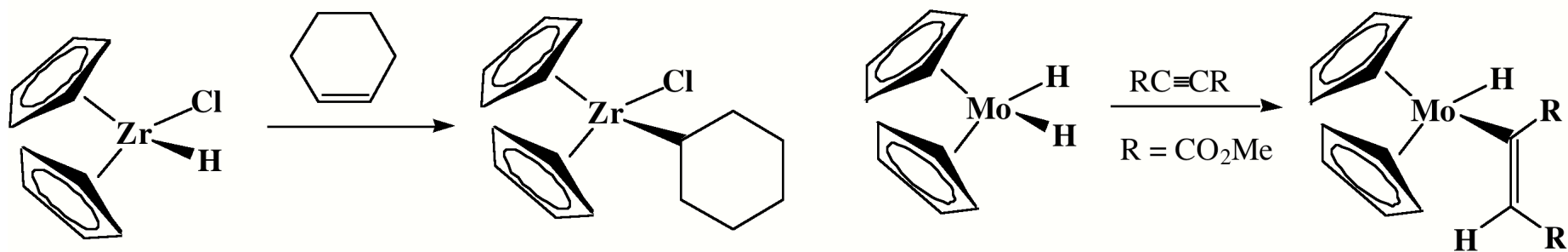
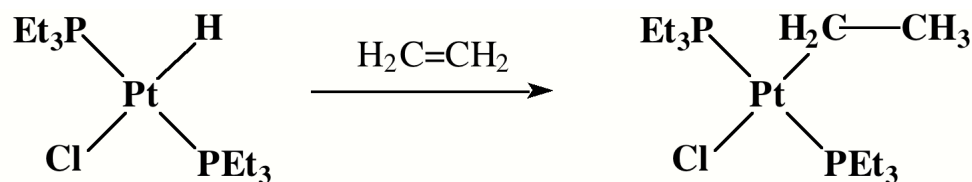
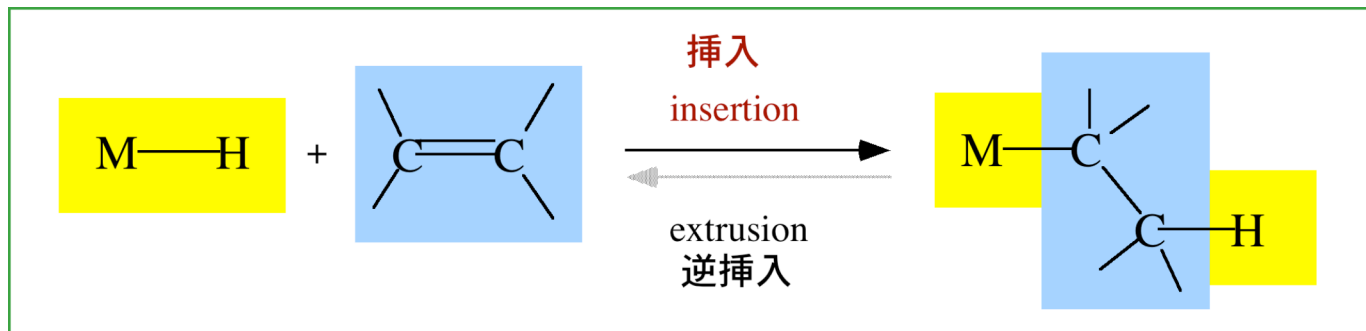
● <合成法 2> アニオン錯体とハロゲン化アルキルとの反応



● <合成法 3> ハロゲン化アルキル, アリールの酸化的付加

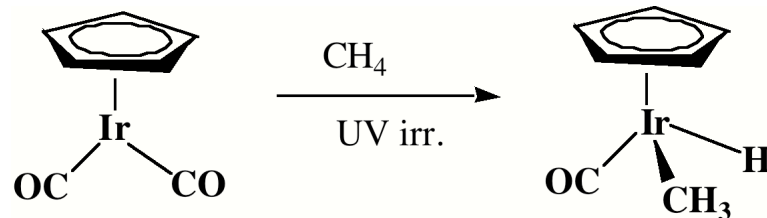
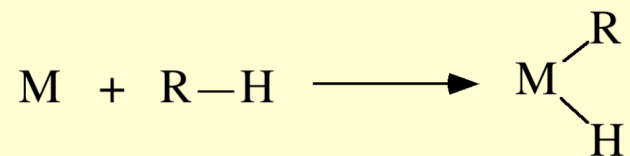


● <合成法 4> 金属ヒドリドへのオレフィン, アセチレンの挿入

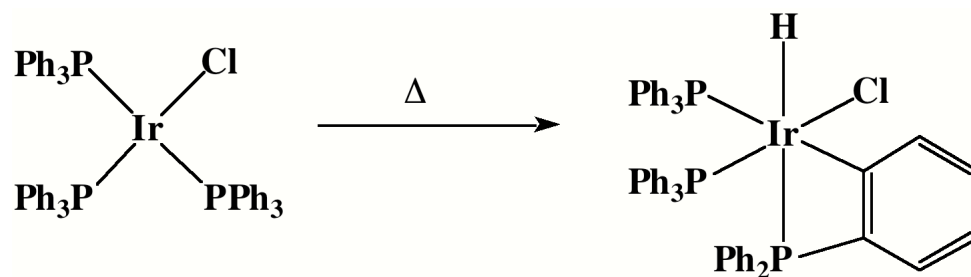


● <合成法 5> C-H結合の酸化的付加

C-H activation (C-H活性化)



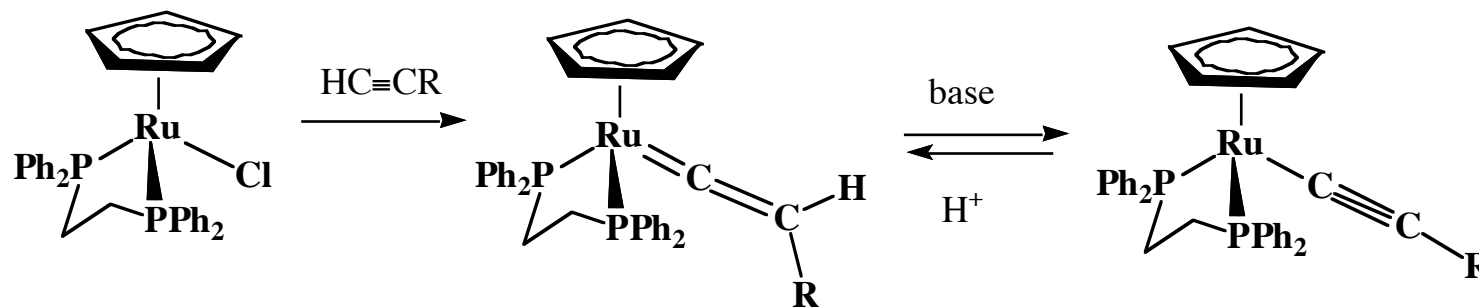
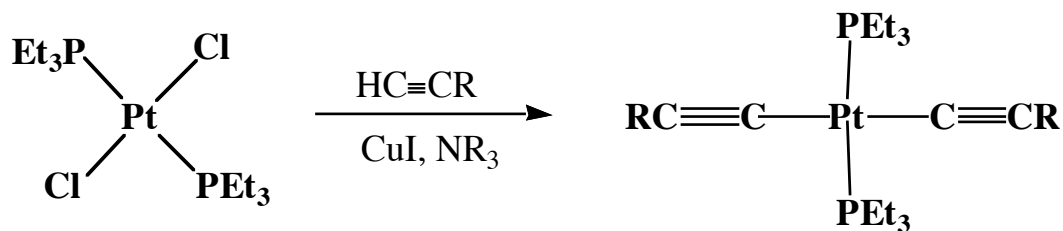
メタンの
C-H活性化



オルトメタ
レーション

● <合成法 6> 末端アセチレンからの直接合成

反応が容易なためC-H活性化とは言わない!

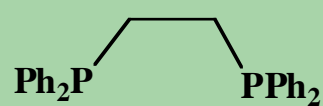


(参考) 二座ホスフィン

bis(diphenylphosphino)alkane



dppm



dppe



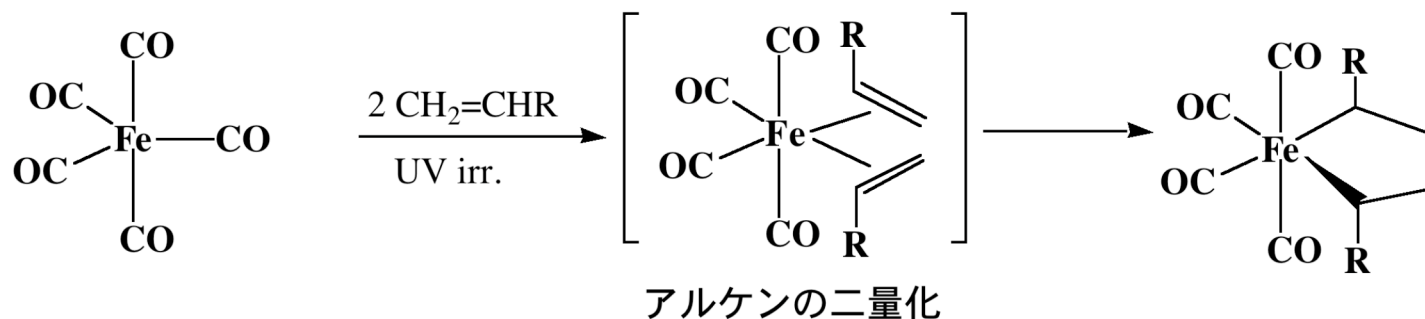
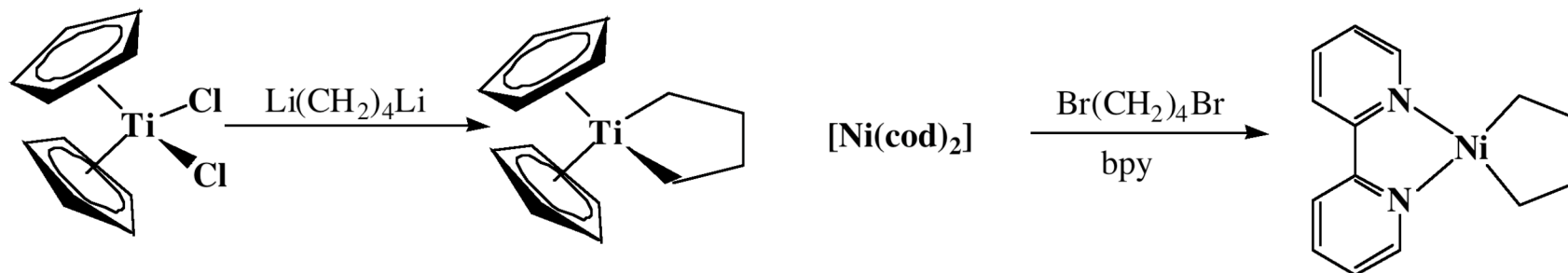
dppp



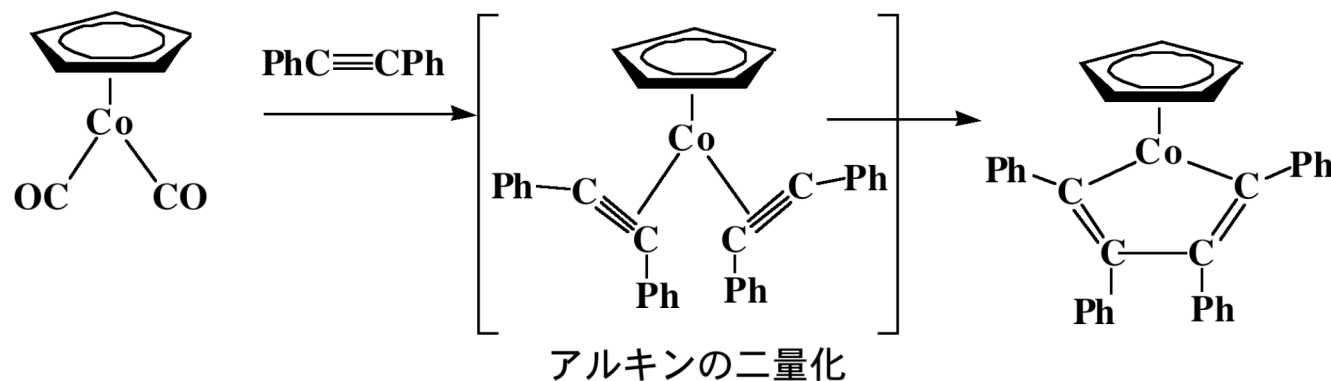
dppb

● メタラサイクル (metallacycle) 化合物

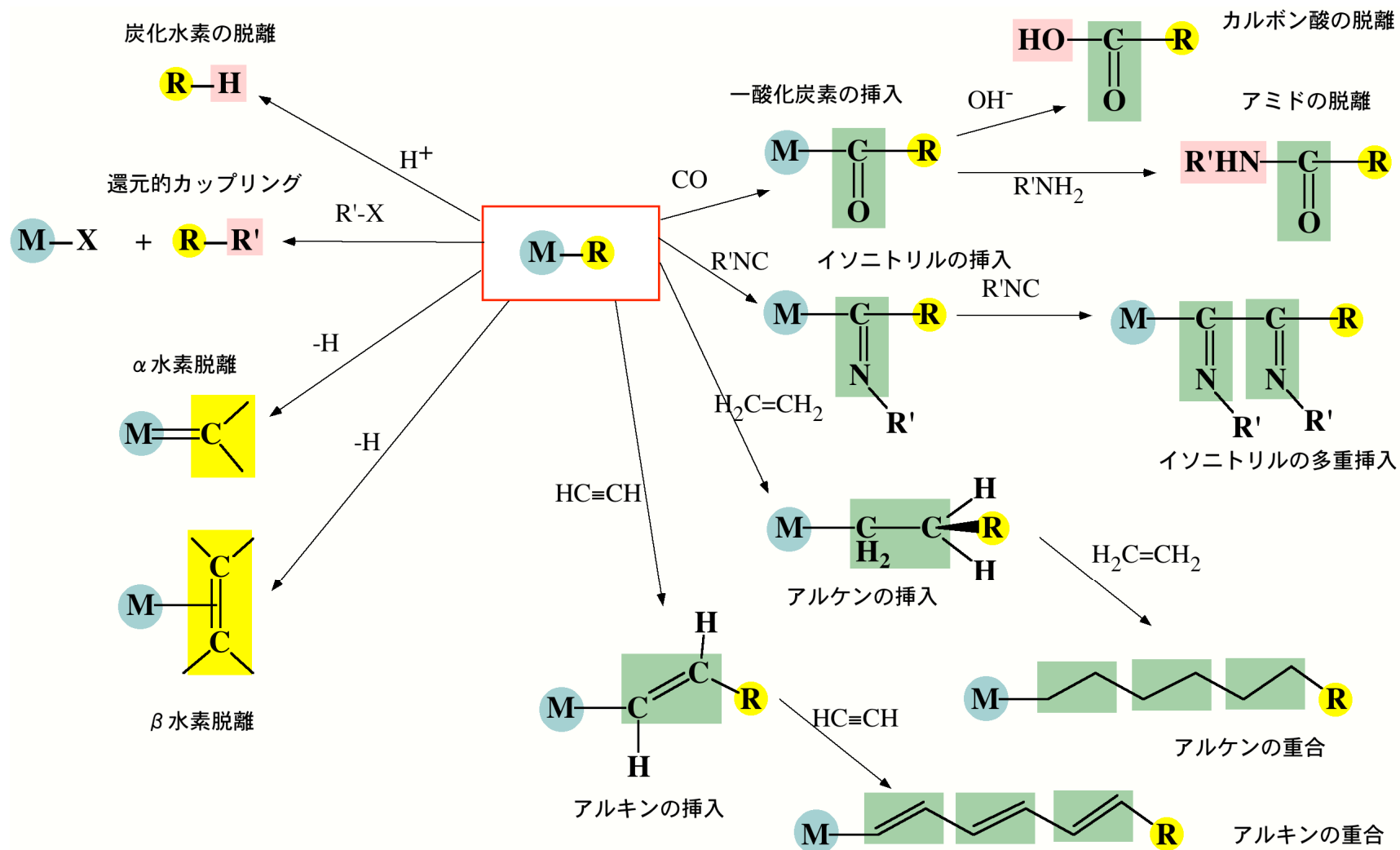
メタラシクロアルカン



メタラシクロアルカジエン

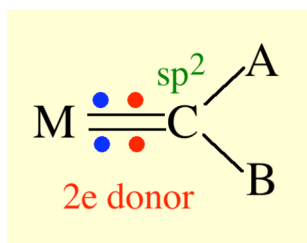


● アルキル錯体の反応

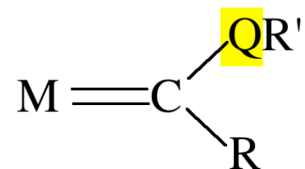


金属-炭素二重結合を持つ錯体

金属-炭素多重結合持つ錯体



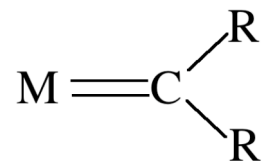
カルベン錯体
(carbene complex)



$QR' = OR, NHR$

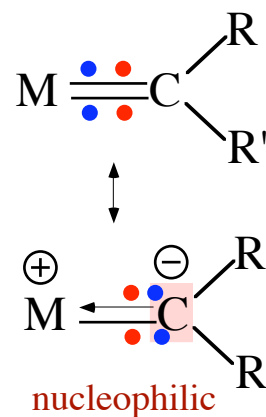
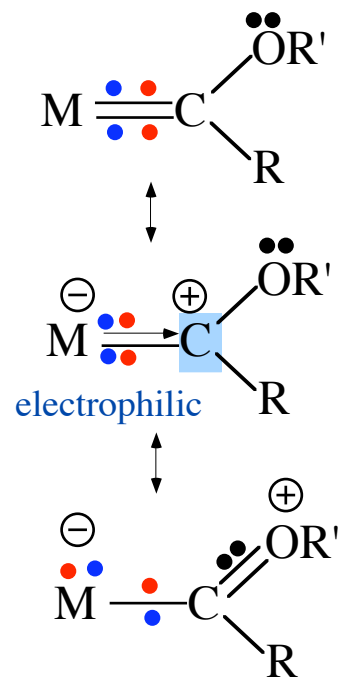
Fischer型カルベン錯体(1964)

アルキリデン錯体
(alkylidene complex)

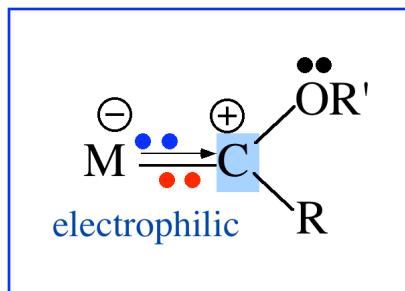


$R, R' = R, H$

Schrock型カルベン錯体(1970)

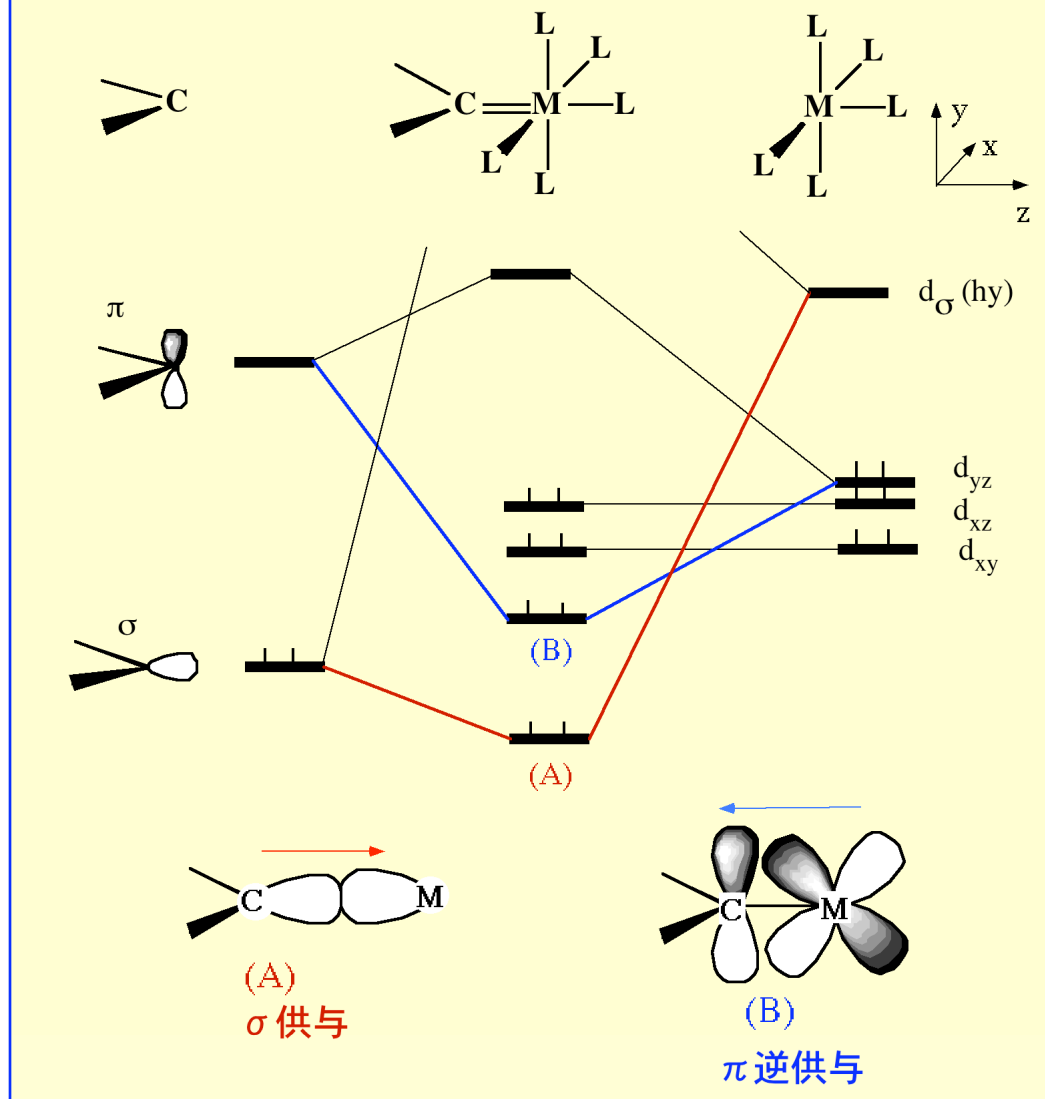


● Fischer型カルベン錯体の電子構造



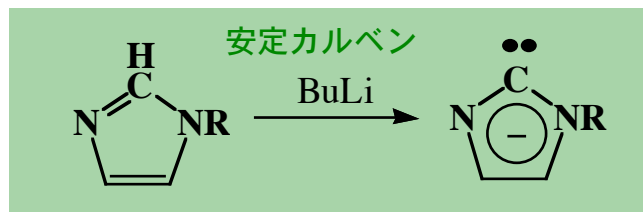
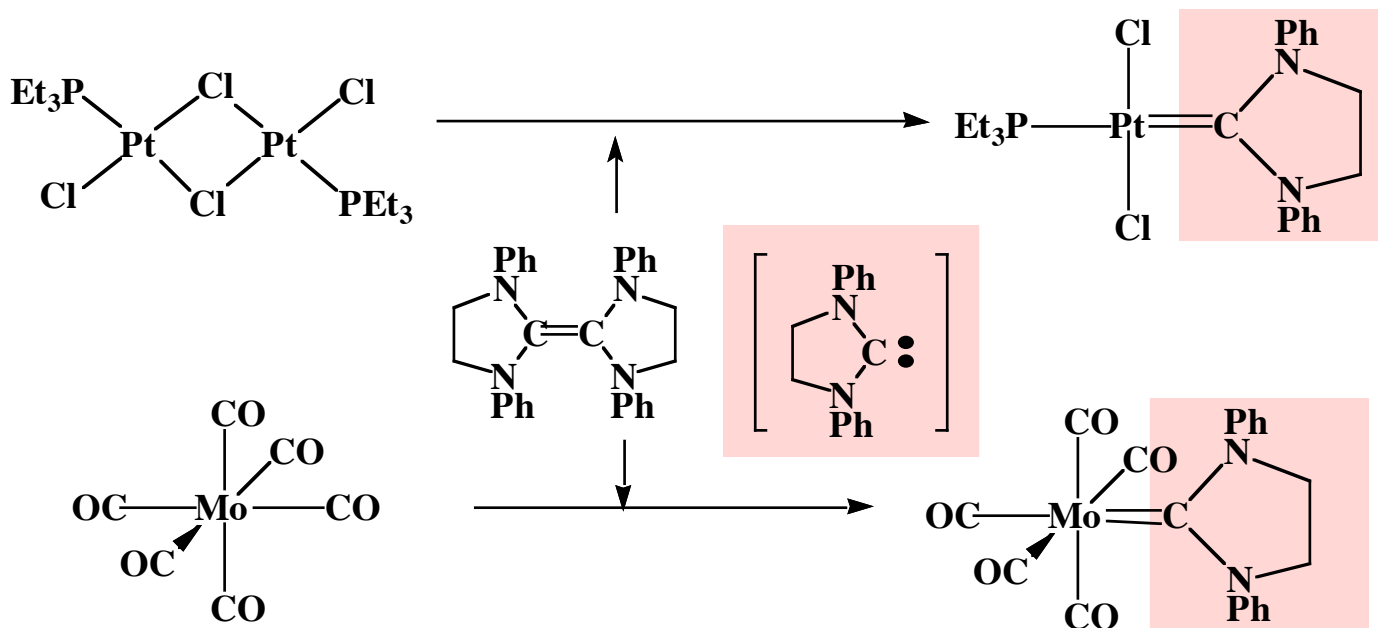
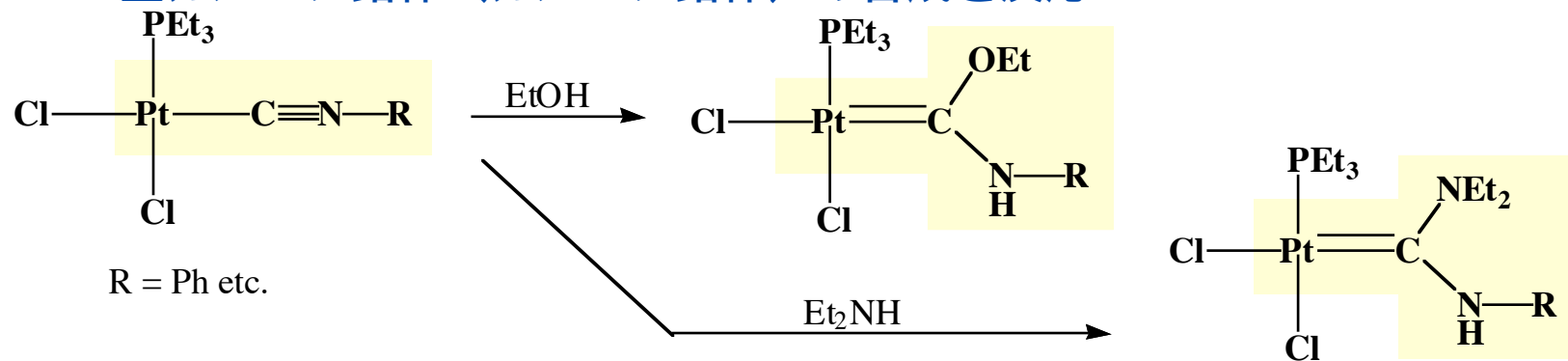
中性 2 電子供与体
後周期遷移金属
配位炭素は求電子的

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

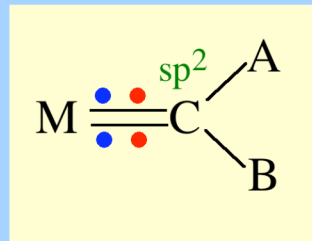
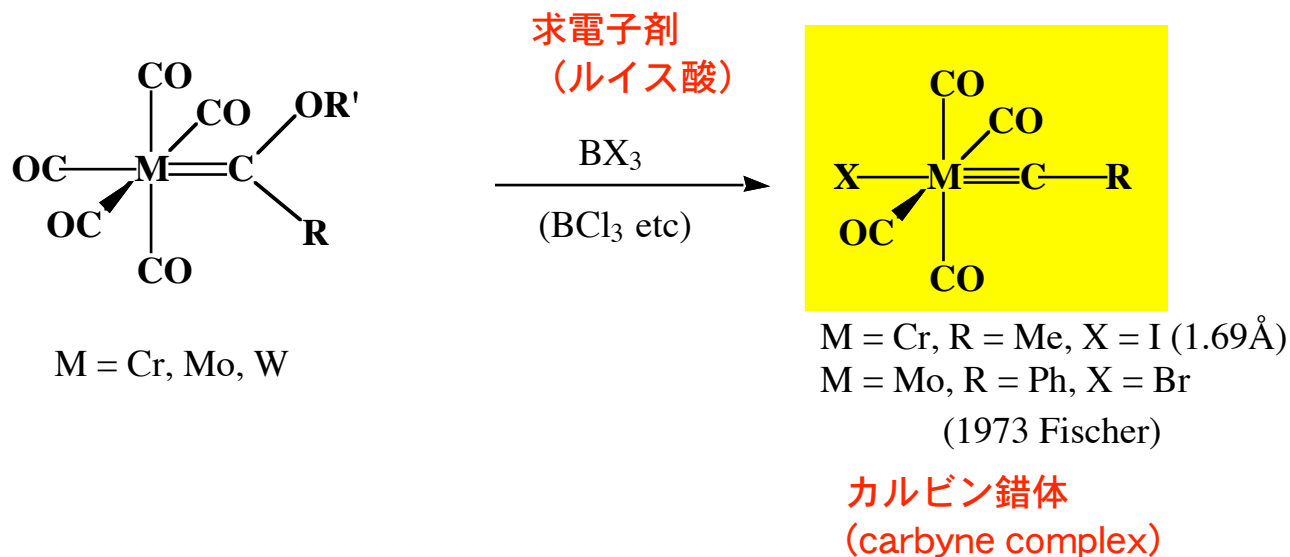


金属-炭素多重結合を持つ錯体

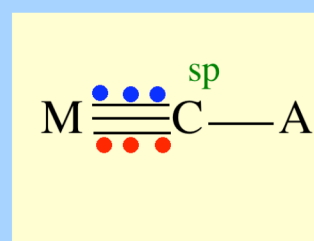
● Fischer型カルベン錯体（カルベン錯体）の合成と反応



● Fischer型カルベン錯体（カルベン錯体）の合成と反応

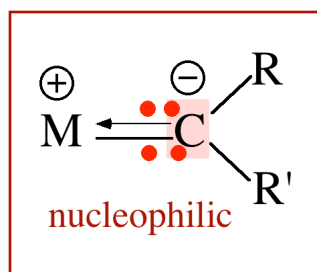


M - C 二重結合 ($\sigma + \pi$)

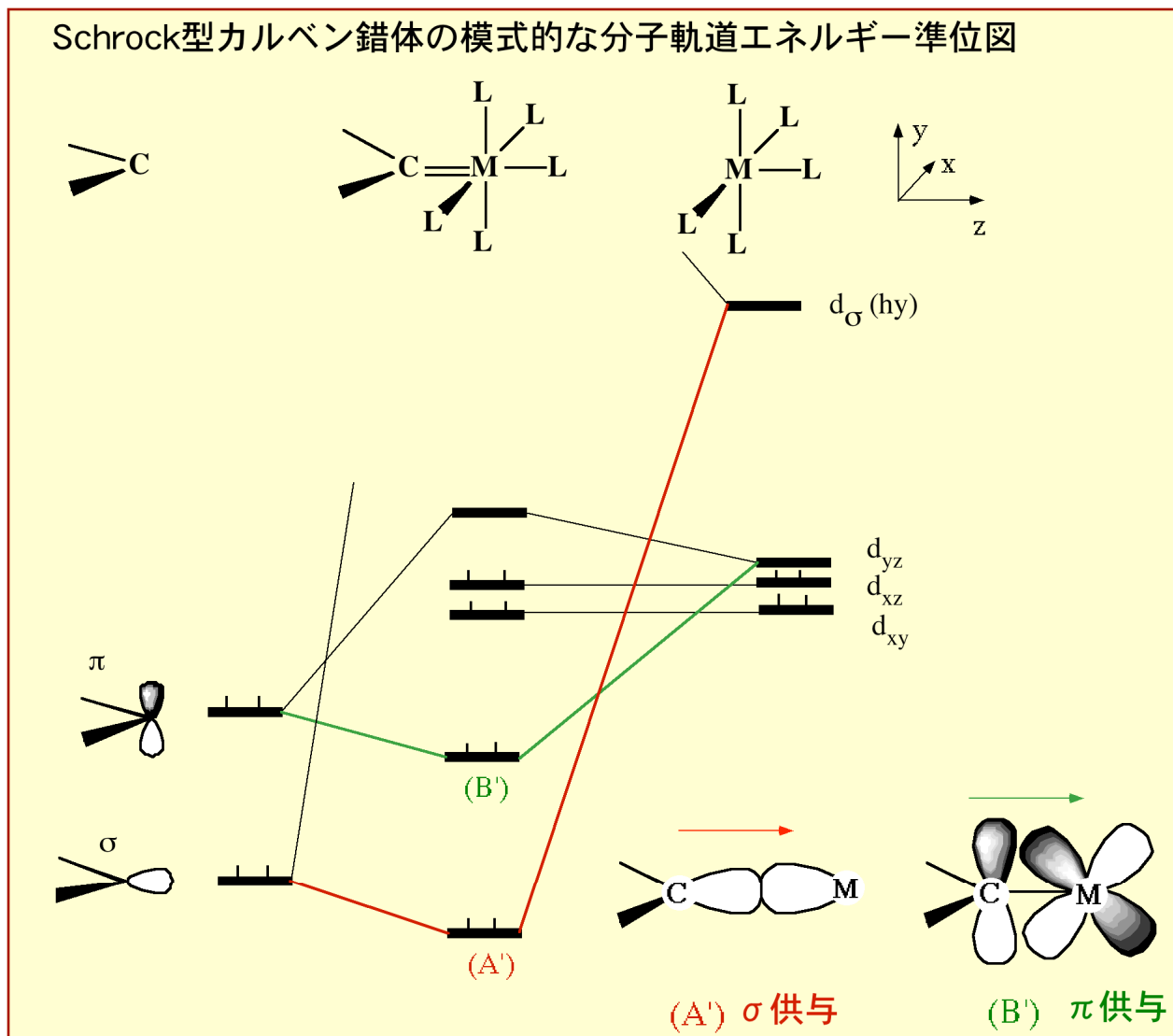


M - C 三重結合 ($\sigma + \pi + \pi$)

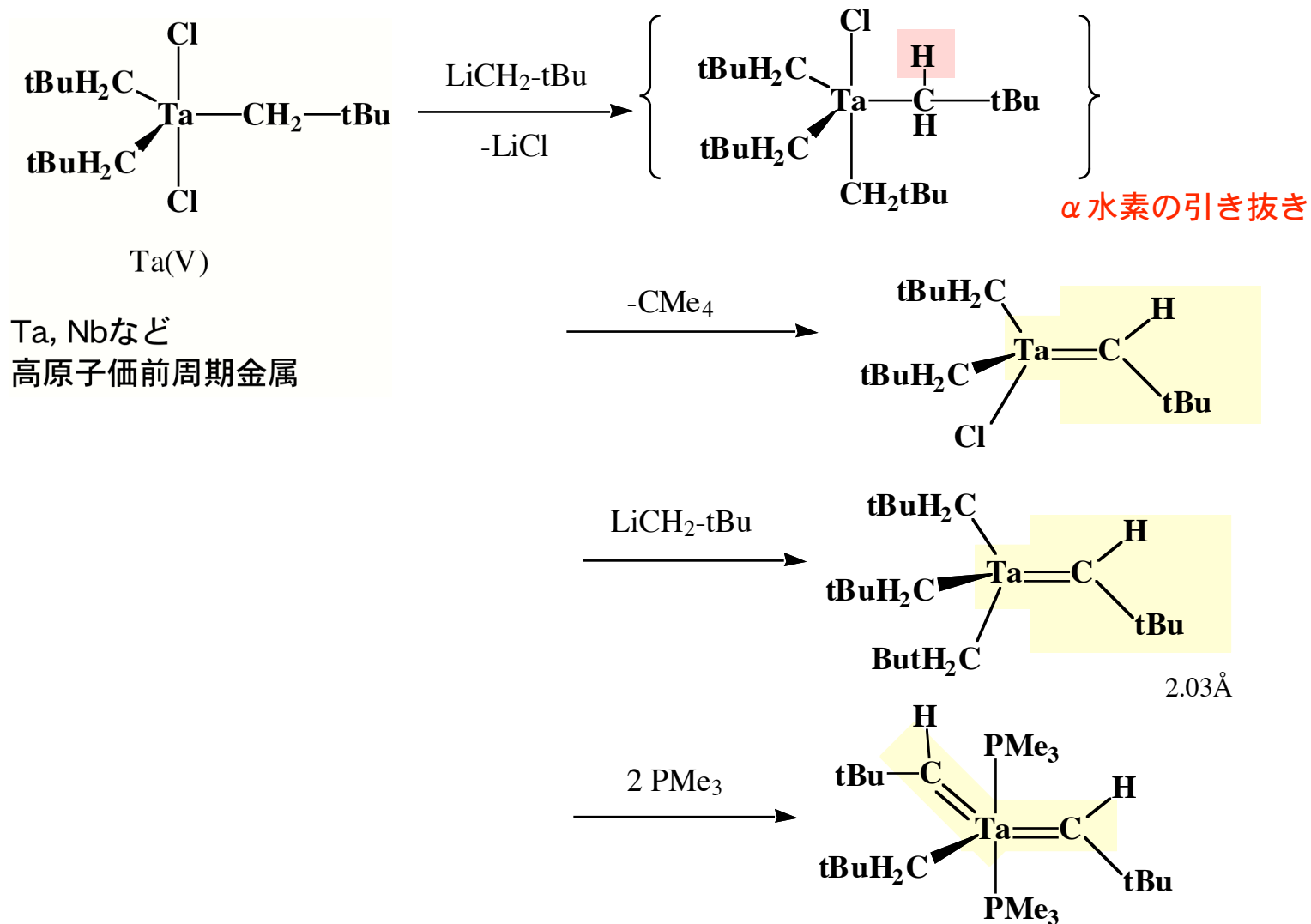
● Schrock型カルベン錯体の電子構造



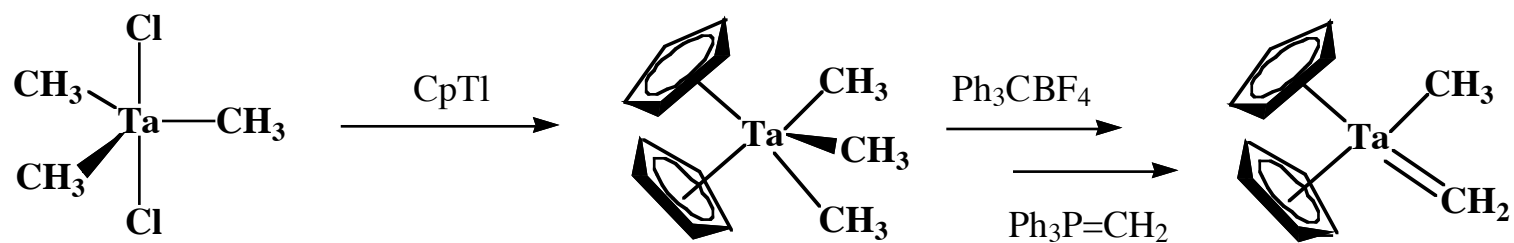
-2アニオン 4 電子供与体
前周期遷移金属
配位炭素は求核的
(イリドに類似)



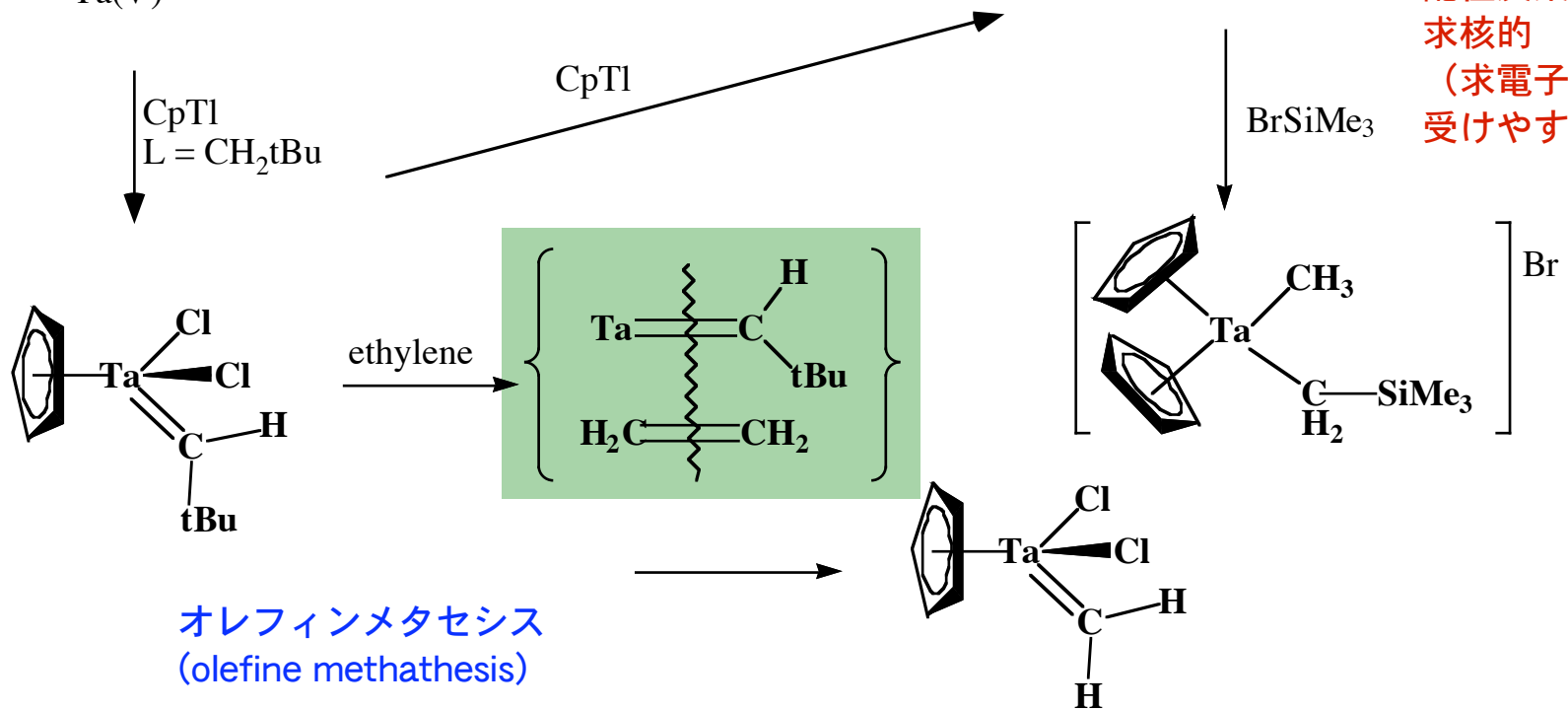
● Schrock型カルベン錯体（アルキリデン錯体）の合成と構造



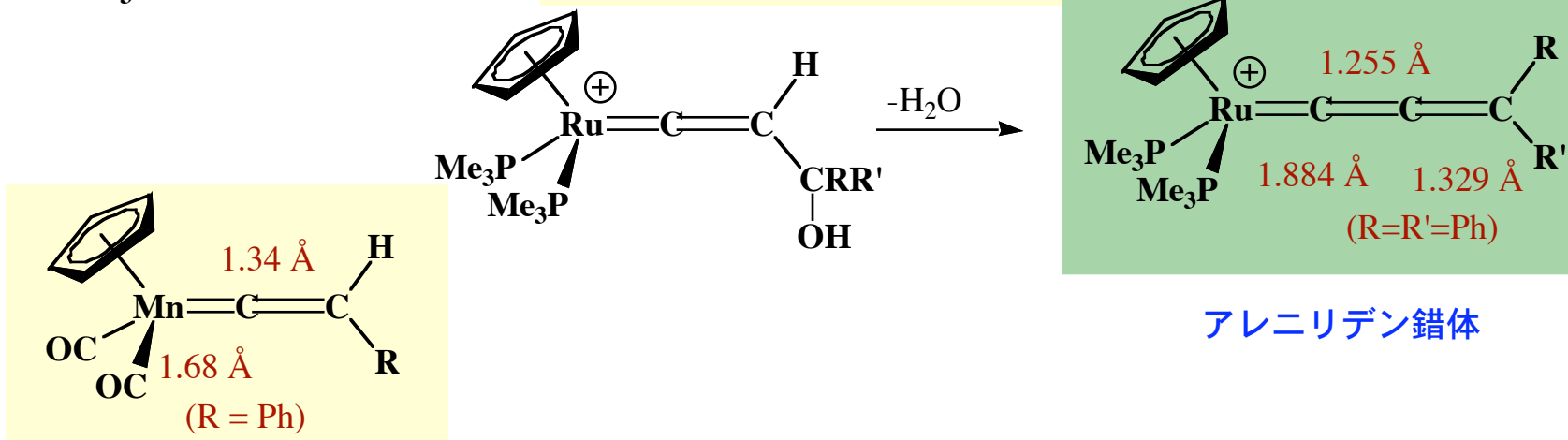
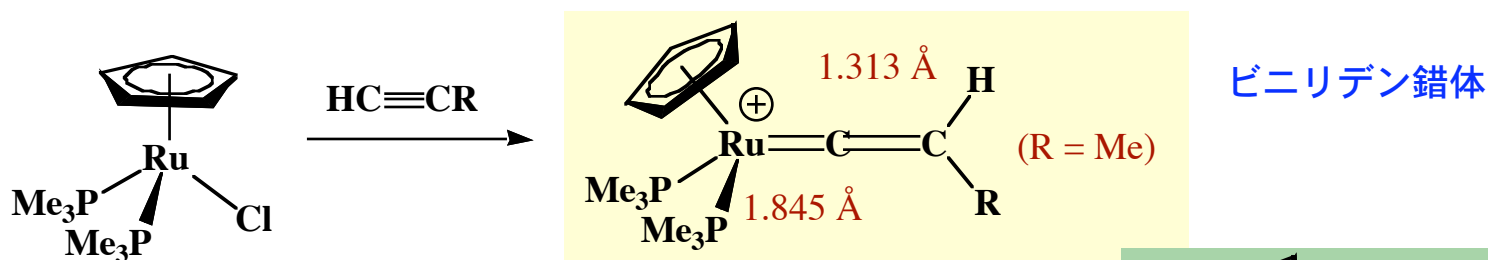
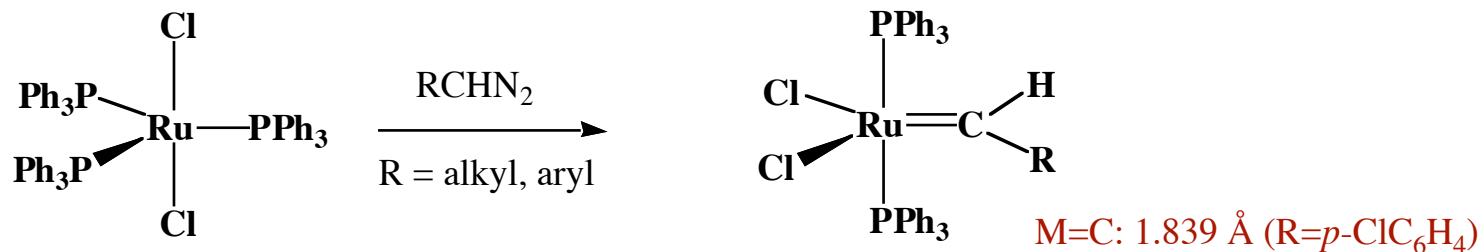
● Schrock型カルベン錯体（アルキリデン錯体）の合成と構造



Ta(V)

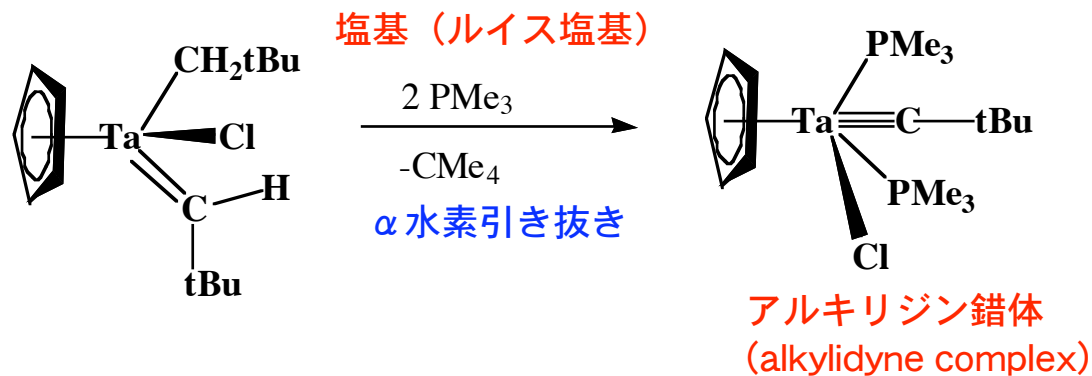


● アルキリデン・ビニリデン・アレニリデン錯体の合成と構造

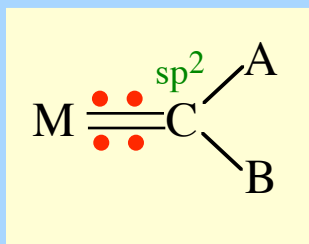
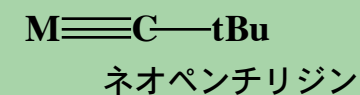
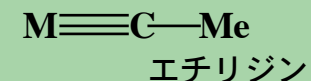
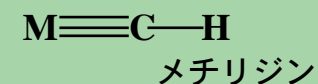


金属-炭素多重結合持つ錯体

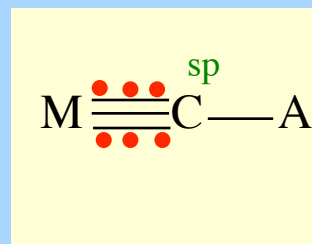
● Schrock型カルベン錯体（アルキリデン錯体）の合成と構造



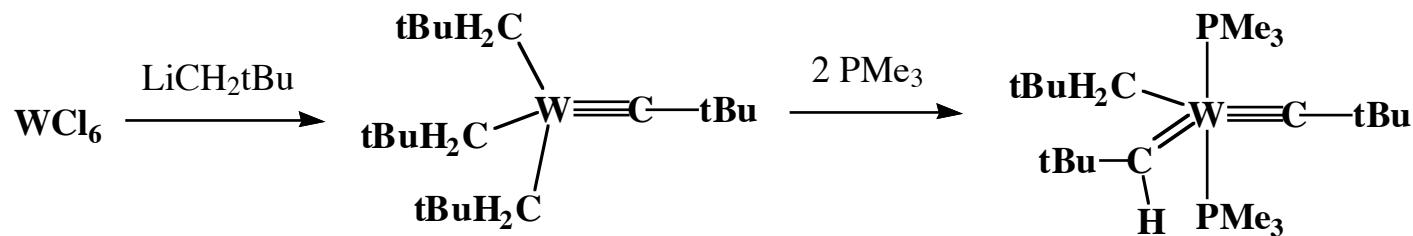
<参考>



-II anion, 4e donor

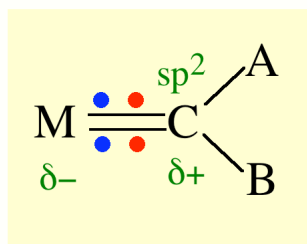
M-C二重結合 ($\sigma + \pi$)

-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

金属-炭素多重結合持つ錯体

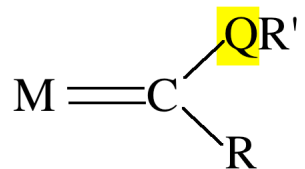


neutral, 2e donor

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)

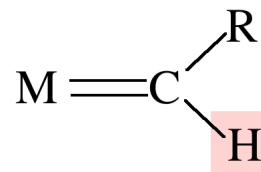
ルイス酸

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

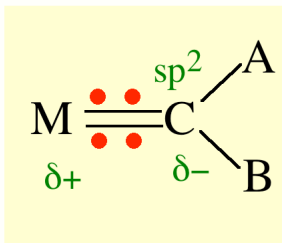
Schrock型カルベン錯体(1970)

ルイス塩基

アルキリジン錯体
(alkylidyne complex)



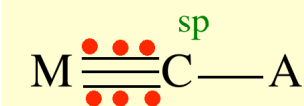
高原子価, 前周期遷移金属



-II anion, 4e donor

M-C 二重結合
($\sigma + \pi$)

配位炭素は求核性

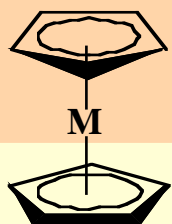
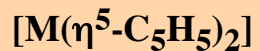


-III anion, 6e donor

M-C 三重結合
($\sigma + \pi + \pi$)

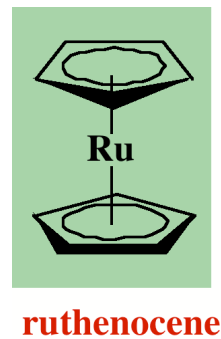
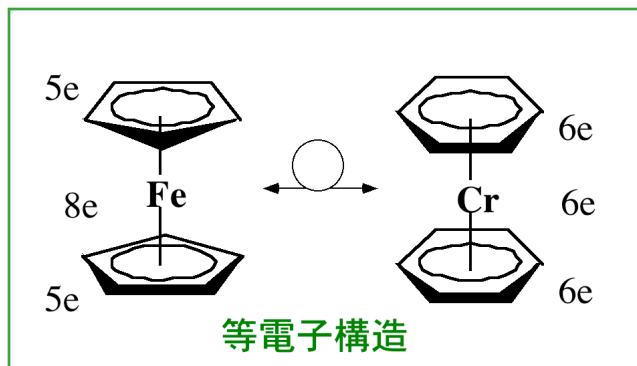
● メタロセン化合物(metallocene)

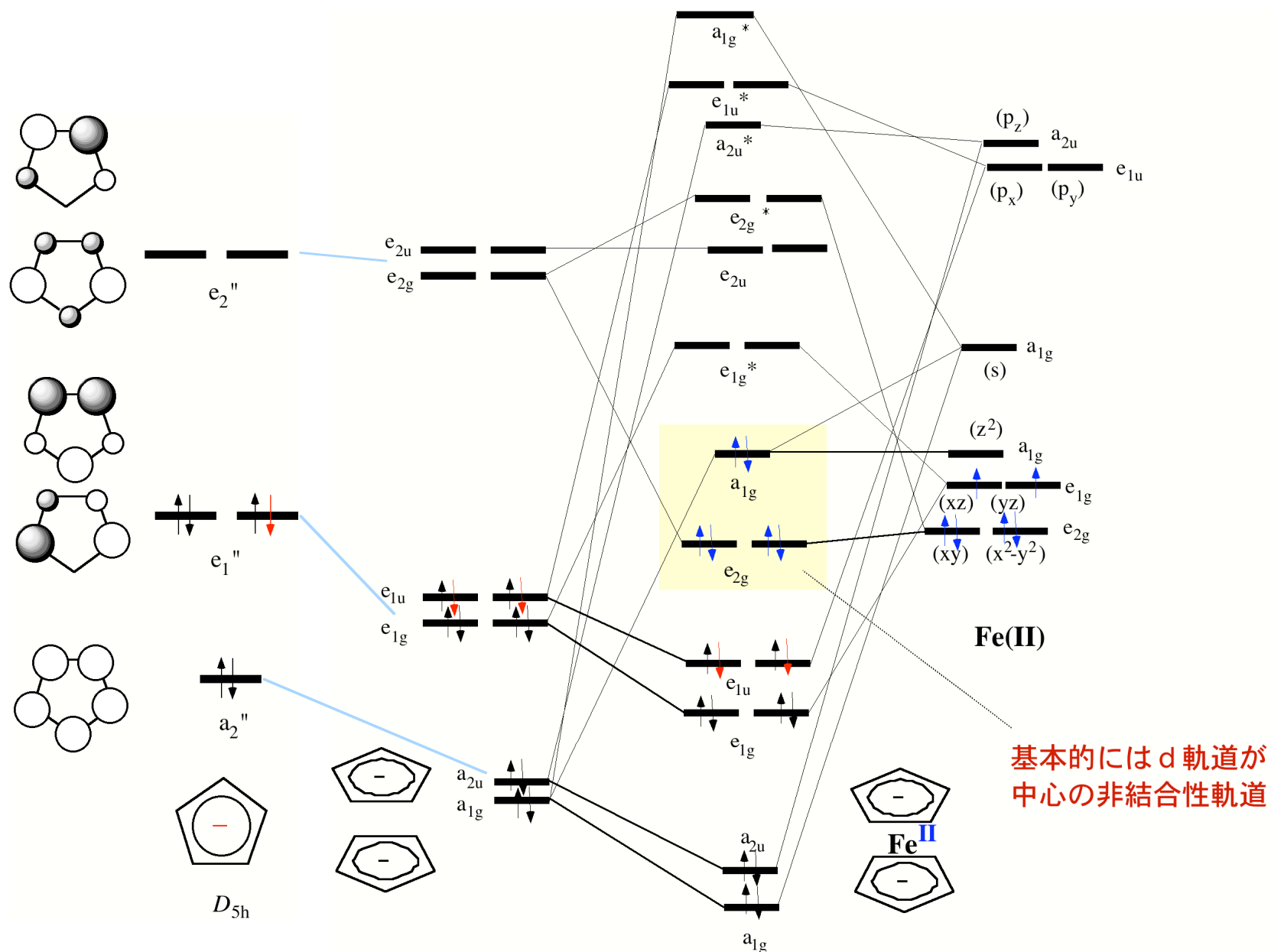
サンドイッチ化合物



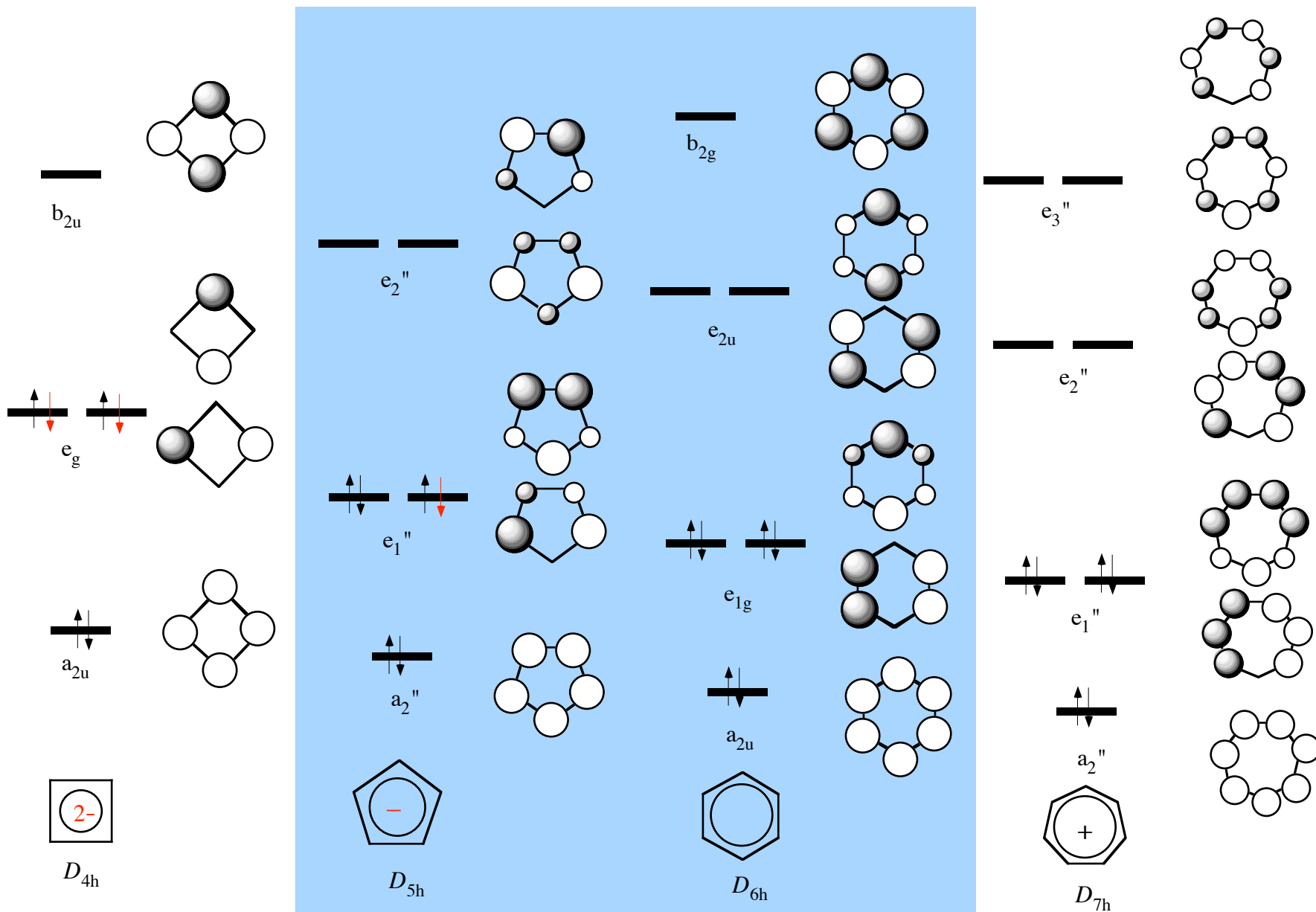
η^5
中性で5e供与
-1で6e供与

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	ferrocene	cobaltocene	nickelocene

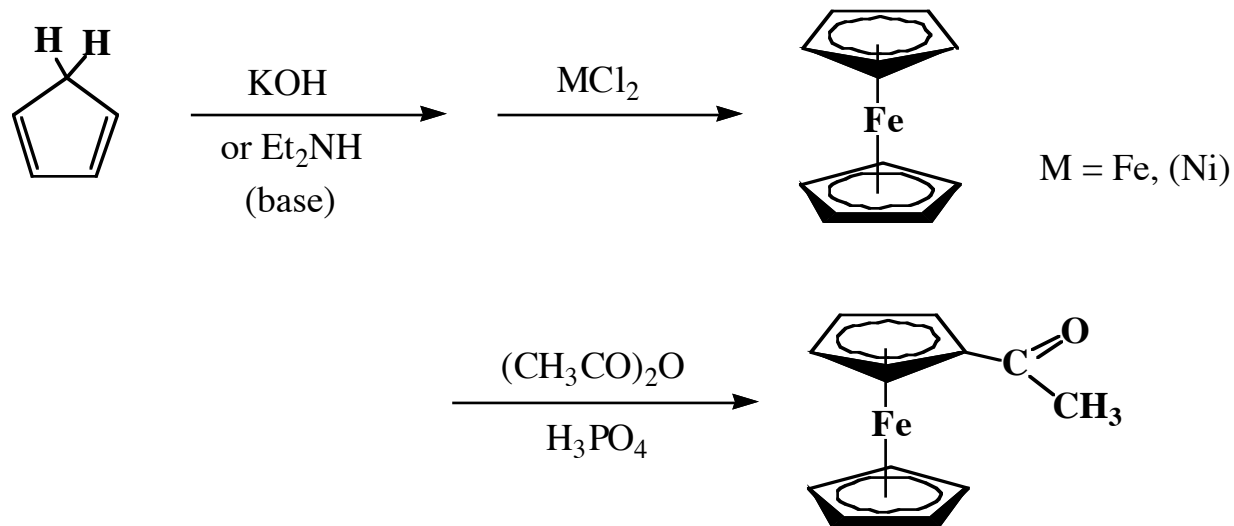
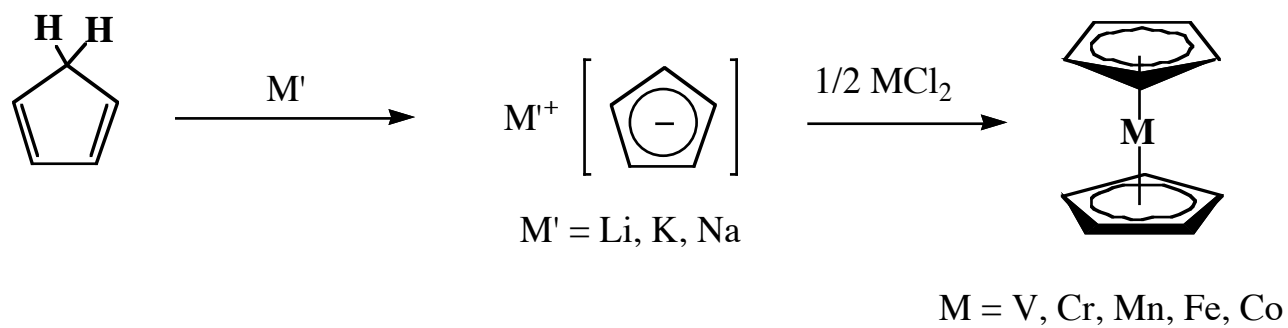


● フェロセンの分子軌道エネルギー準位図 (D_{5h})

● 6 π 電子供与配位子の分子軌道エネルギー準位

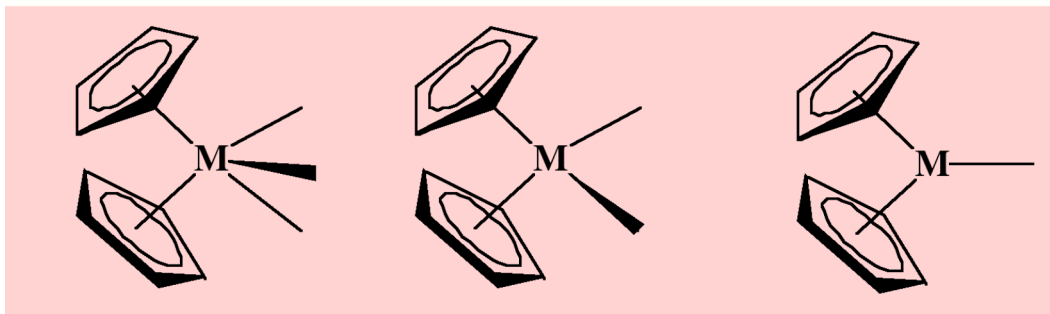


● メタロセン化合物の合成

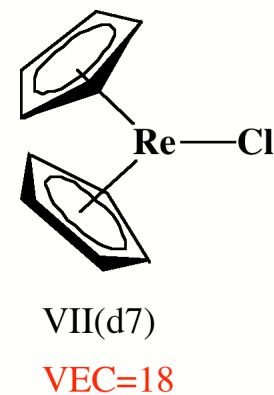
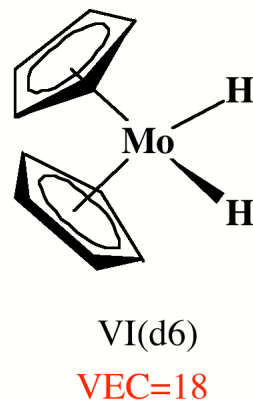
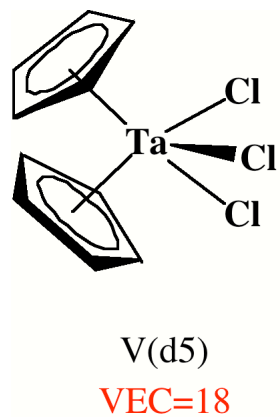
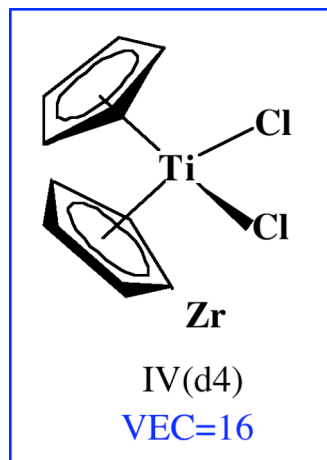
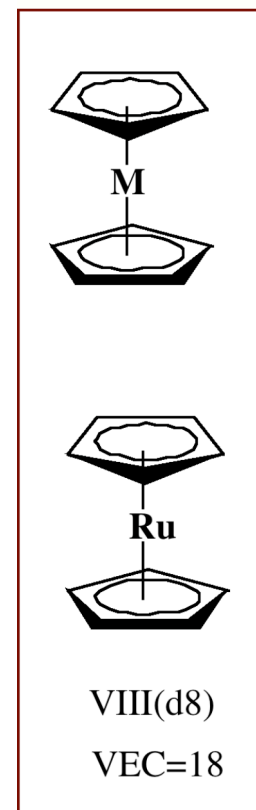


● 屈曲メタロセン化合物(bent metallocene)

bent metallocene



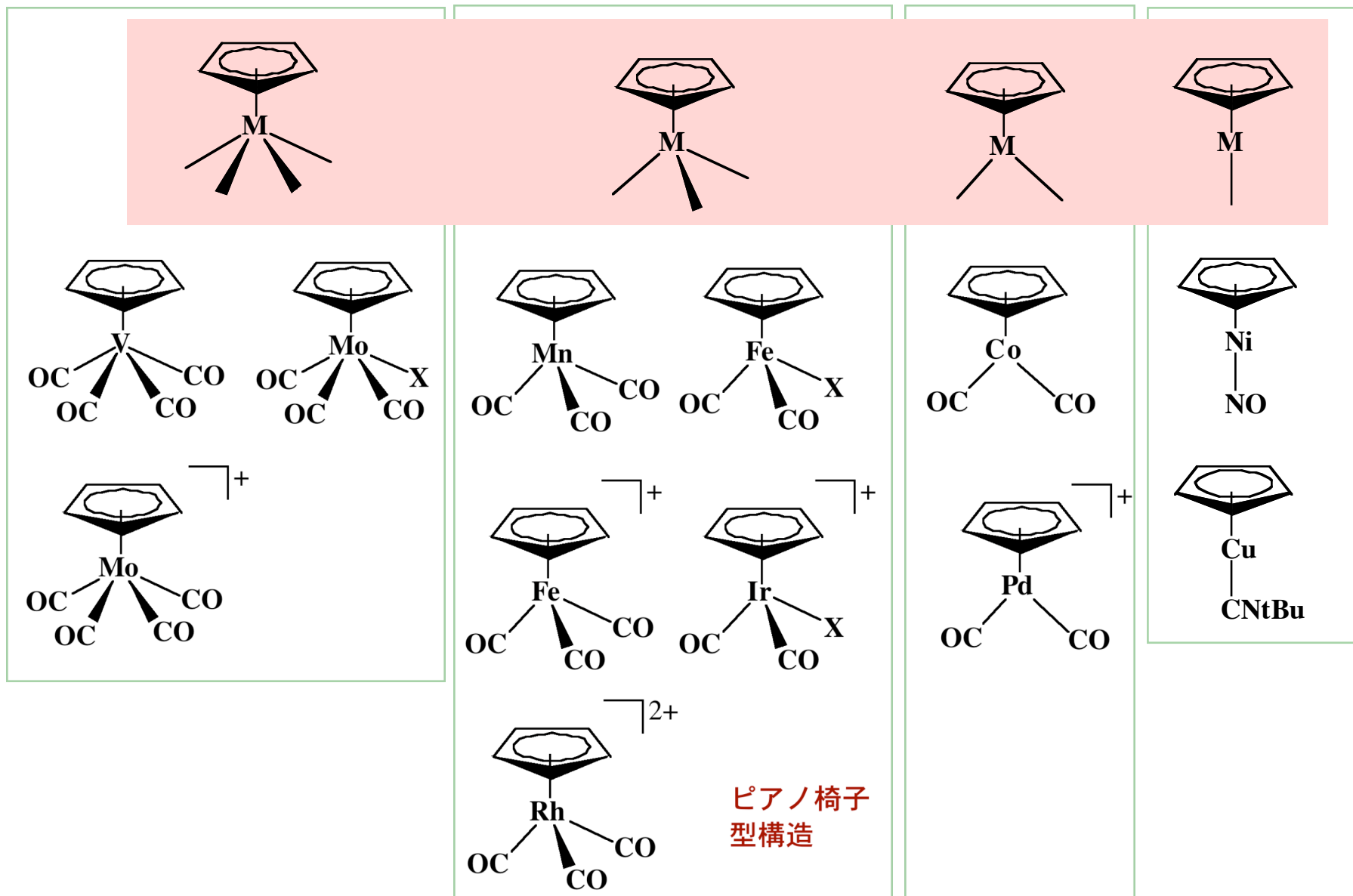
metallocene



VIII(d8)
VEC=18

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

環状ポリエン錯体

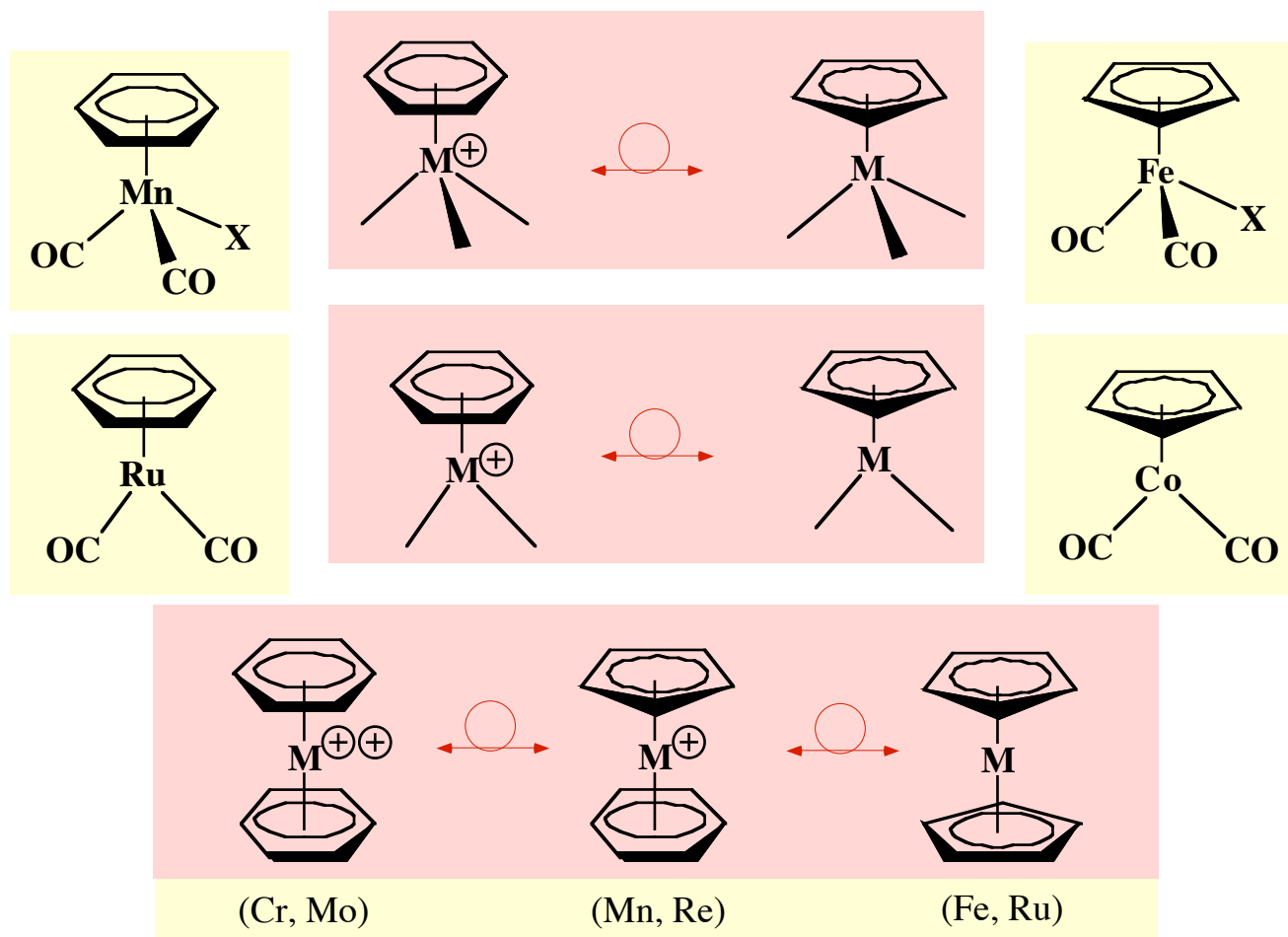


● シクロペンタジエニル錯体とアレーン錯体の関係
(アイソローバル類似)

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。

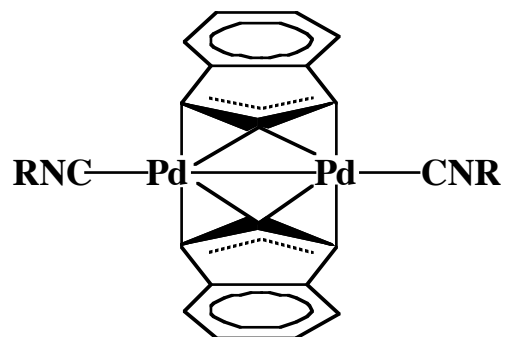
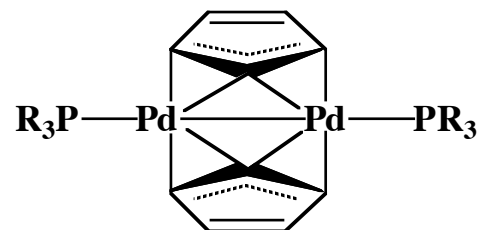
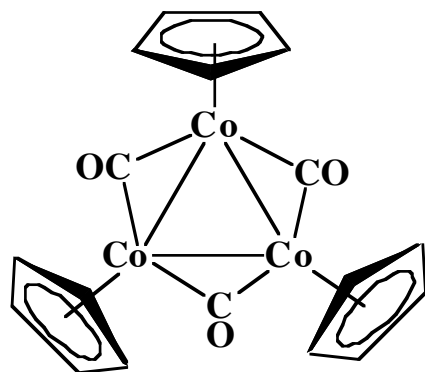
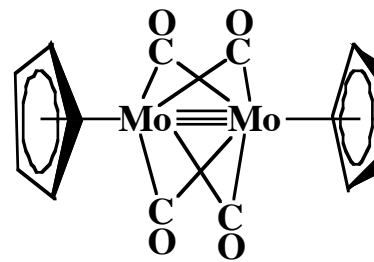
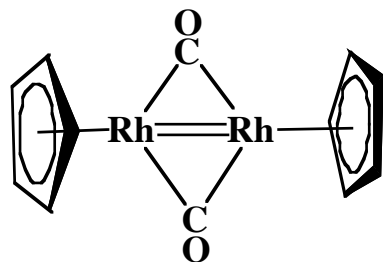
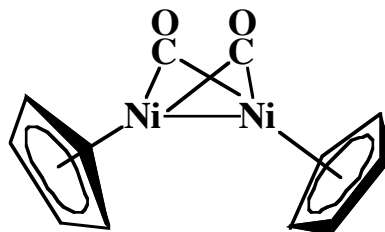
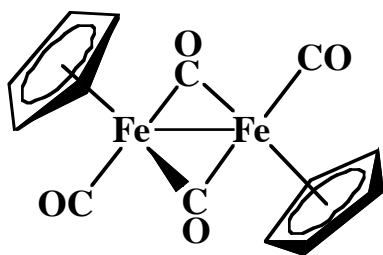
アレーン錯体

シクロペンタジエニル錯体



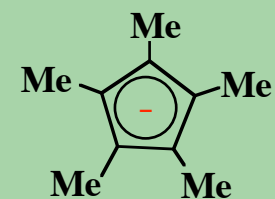
● 二核,三核錯体

環状ポリエン錯体



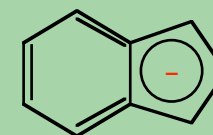
(Cp)

cyclopentadienyl



(Cp*)

pentamethyl cyclopentadienyl



indenyl (In)

4章 有機金属錯体の反応

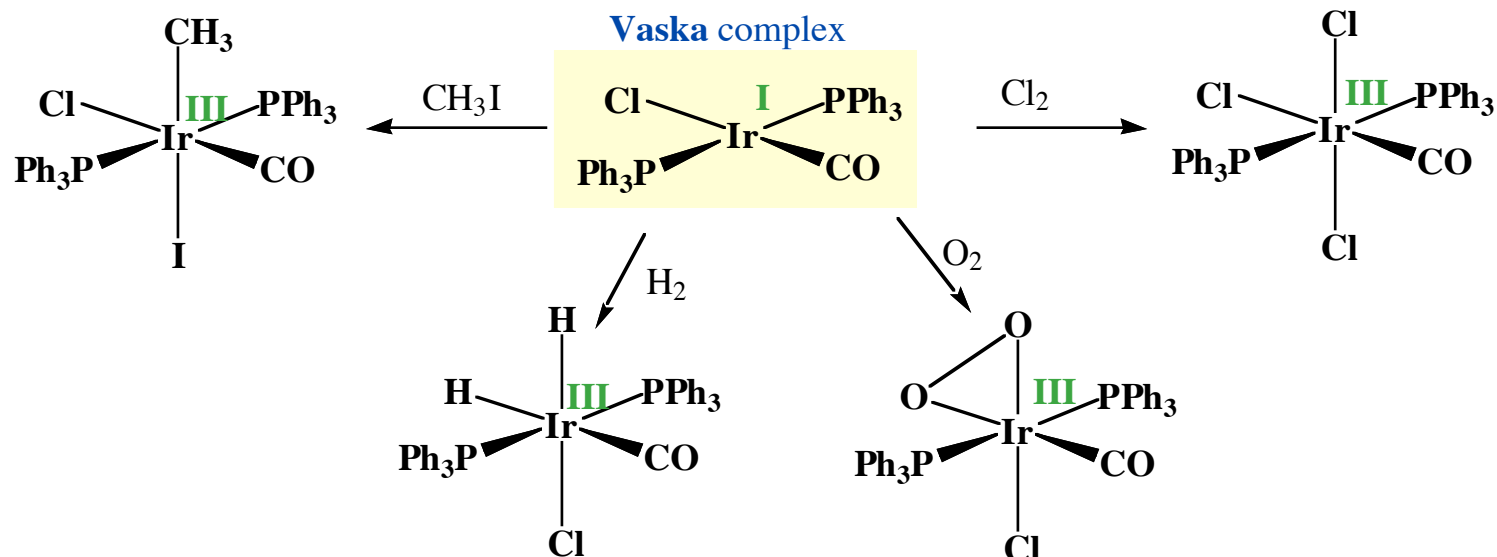
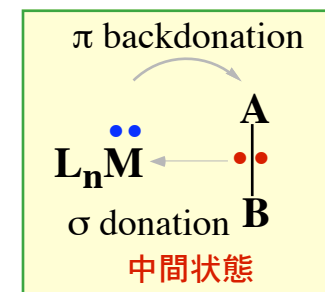
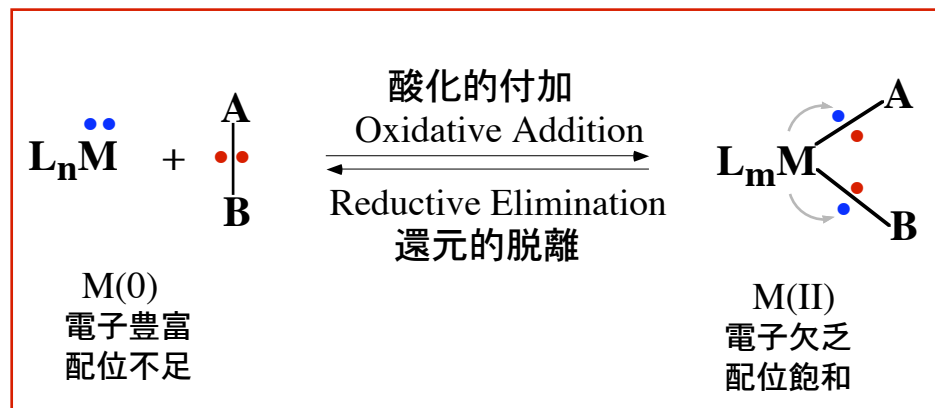
有機金属錯体の基本反応とその考え方を理解し、さらに、有機金属錯体を触媒として用いる工業的に重要な有機合成反応を学ぶ

- 1) 有機金属錯体の基本反応(素反応)
- 2) 典型有機金属化合物の反応
- 3) アイソローバル類似の考え方
- 4) 有機金属錯体を用いた触媒反応

(4-1) 有機金属錯体の基本反応(素反応)

● 酸化的付加と還元的脱離

Oxidative Addition & Reductive Elimination



● 酸化付加

酸化付加される有機基

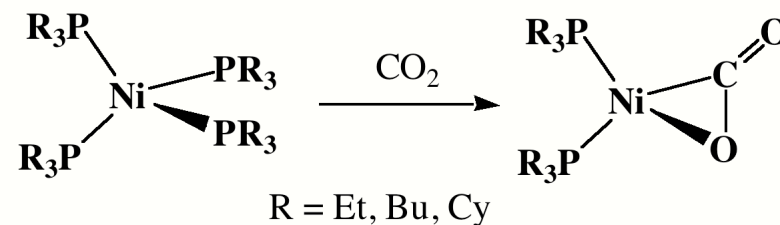
A—A	A—B	A=A	A=B
H ₂ X ₂ (X = Cl, Br, I) RSSR, Ph ₃ C-CPh ₃ MeC(CN) ₃	HX, HCN, MeCN R-X, RCOX, C ₅ H ₆ , C ₆ H ₆ , R-H, Ar-H R ₃ SiX, R ₃ SiH Ph ₃ PAu-Cl, R ₃ SnCl	R ₂ C=CR ₂ RC≡CR O ₂ , N ₂	SO ₂ , RNCS, RNCO RN=C=NR', RCON ₃ R ₂ C=C=O, CS ₂ , CO ₂ CF ₃ CN, (CF ₃) ₂ CO

ハロゲン化アルキルの酸化付加の傾向

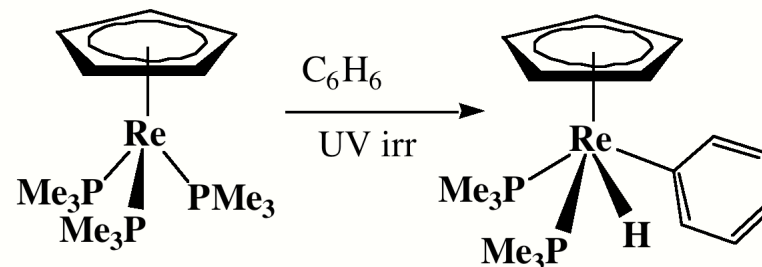
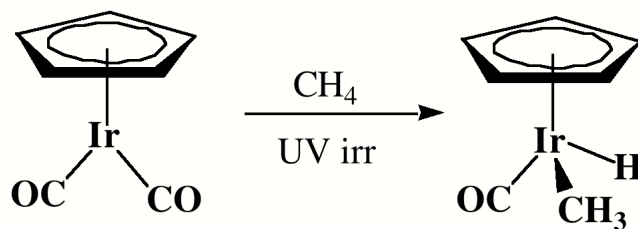
1° Alkyl < 2° Alkyl < 3° Alkyl

F << Cl < Br < I

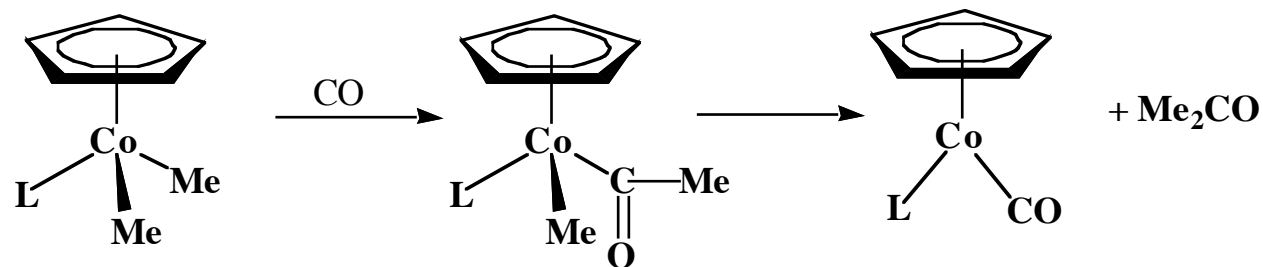
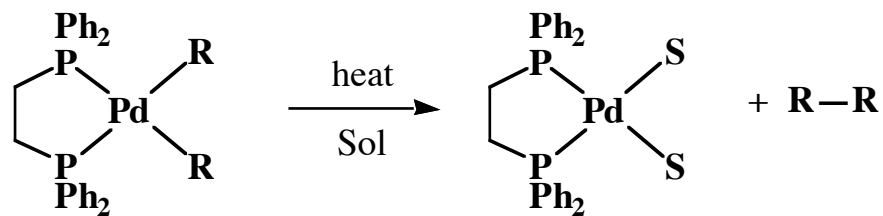
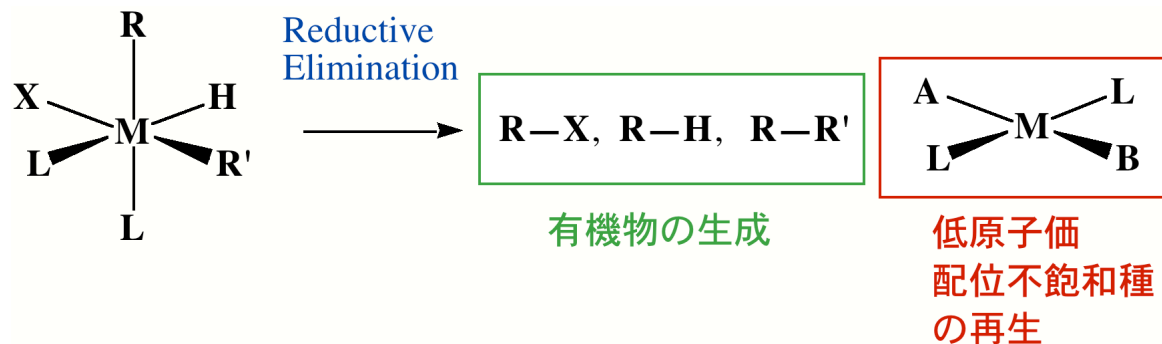
CO₂活性化の例



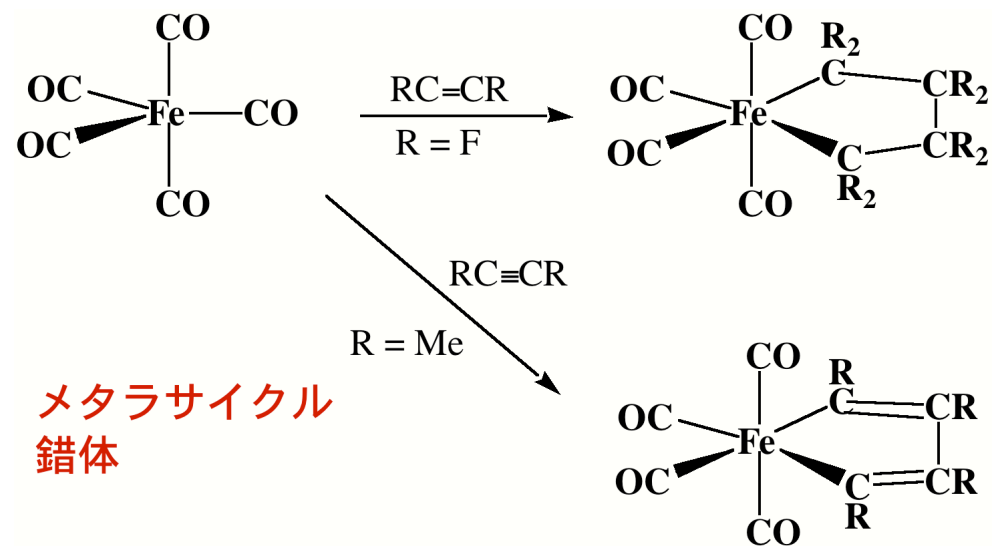
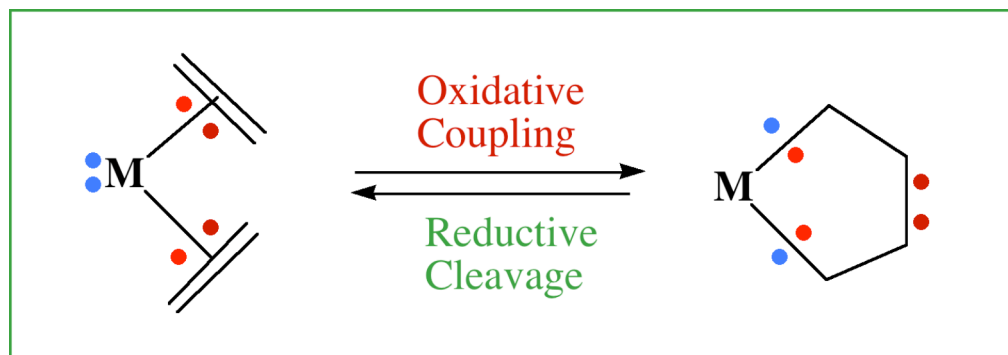
C—H活性化の例(C—H Activation)



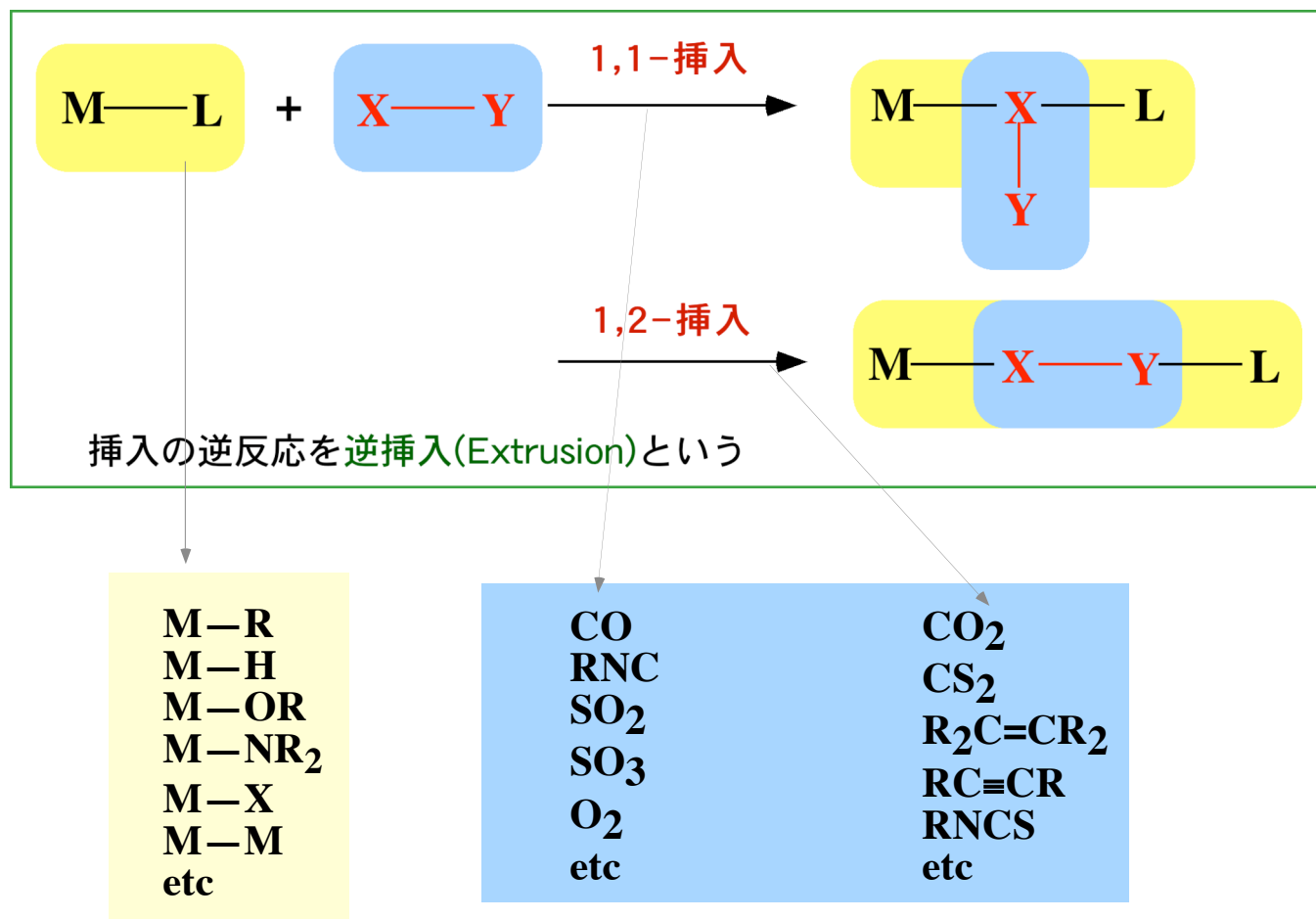
● 還元的脱離



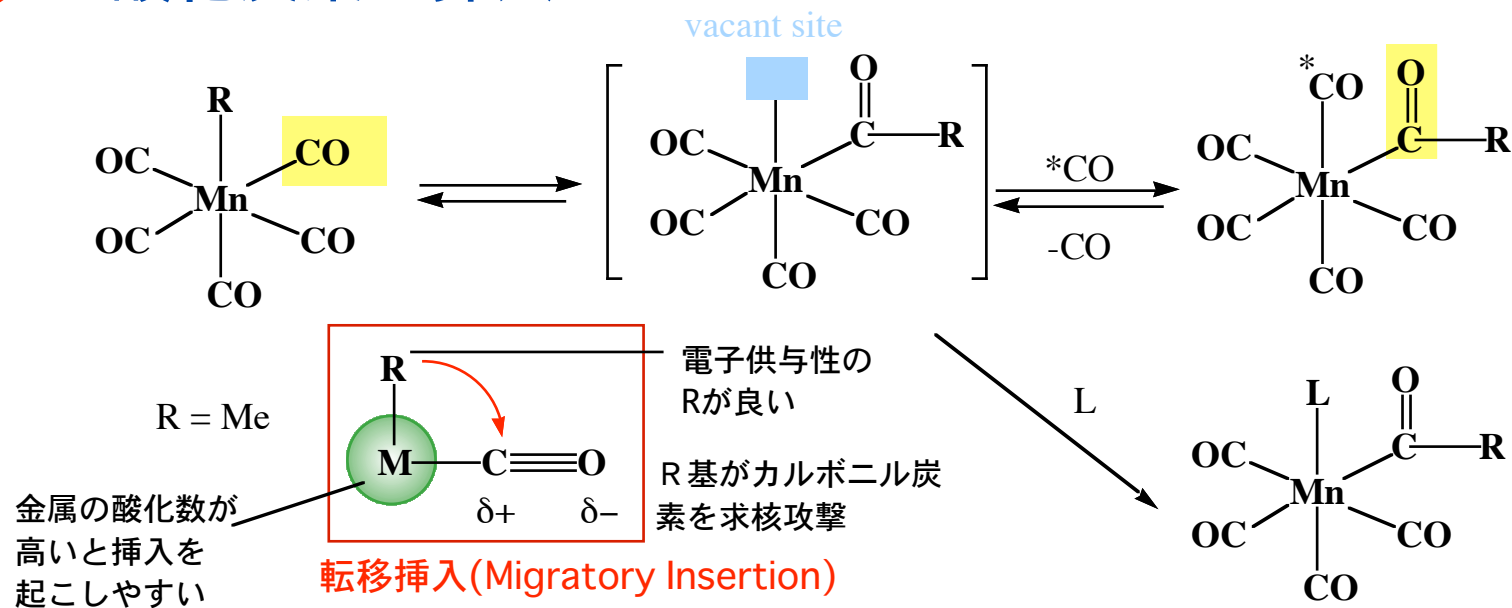
● 酸化的カップリングと還元的開裂 Oxidative Coupling & Reductive Cleavage



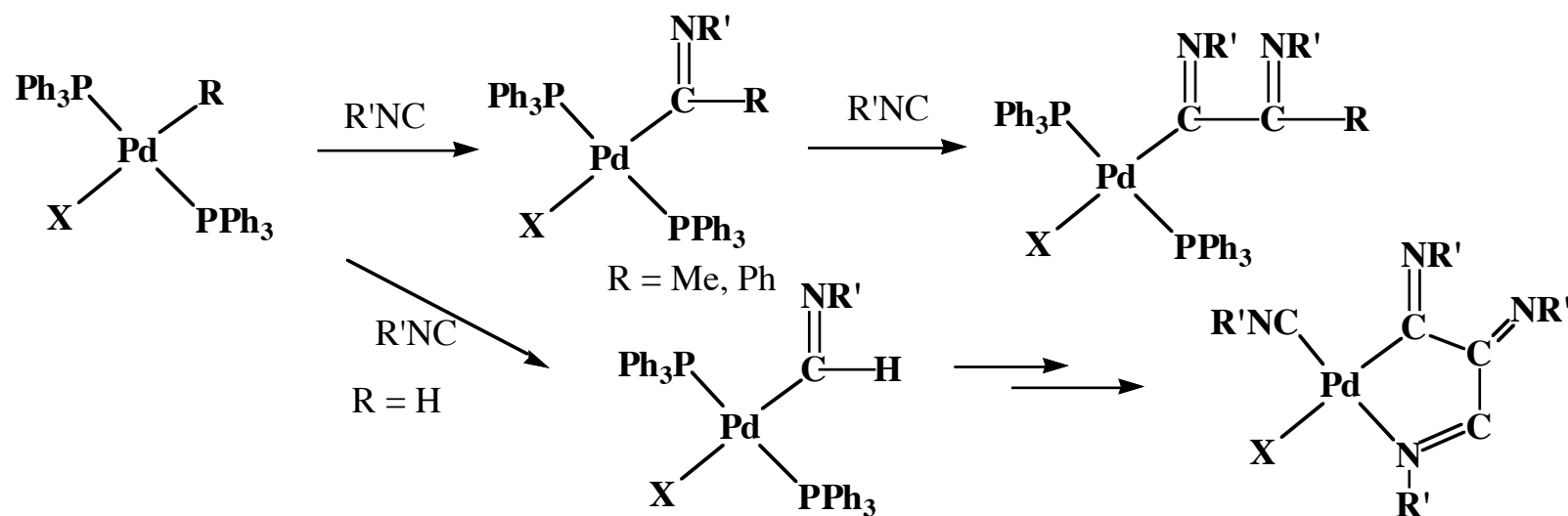
● 挿入と逆挿入 Insertion & Extrusion



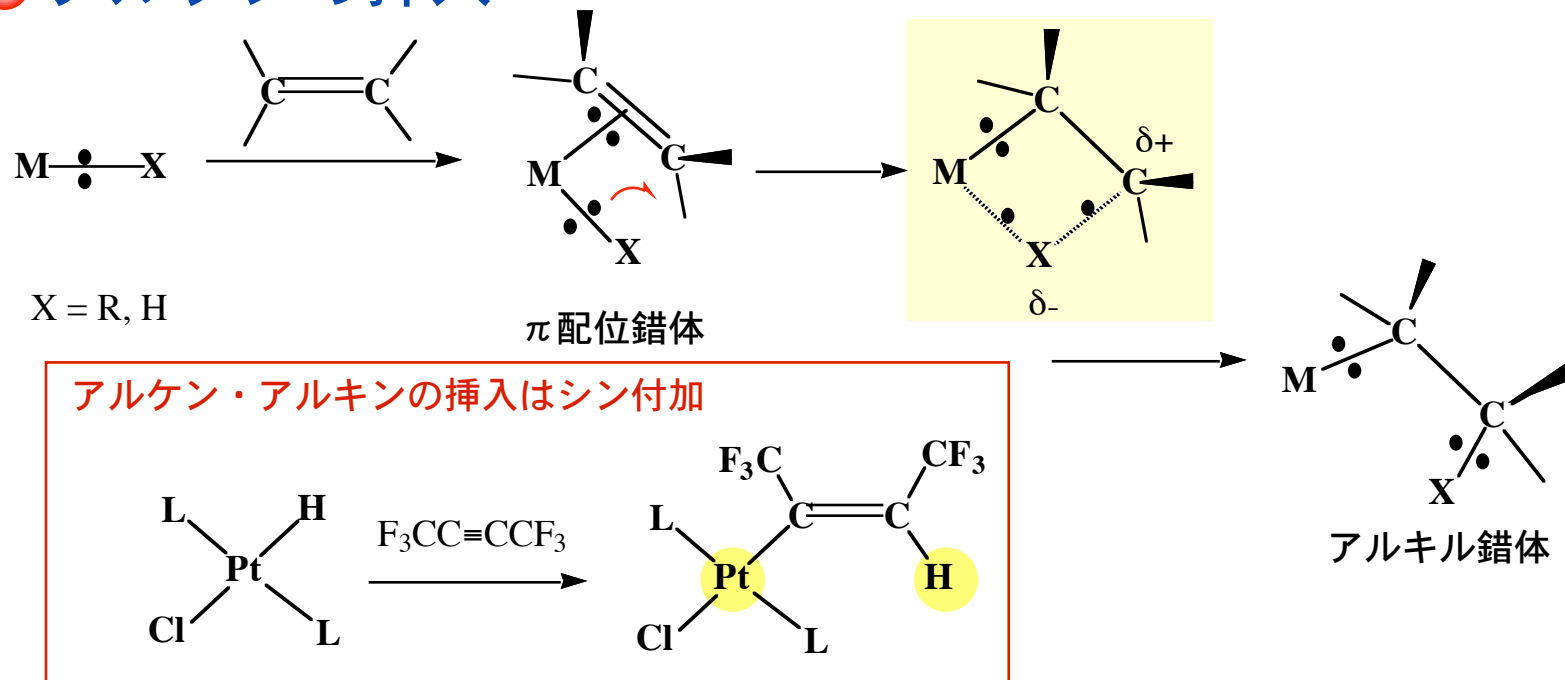
● 一酸化炭素の挿入



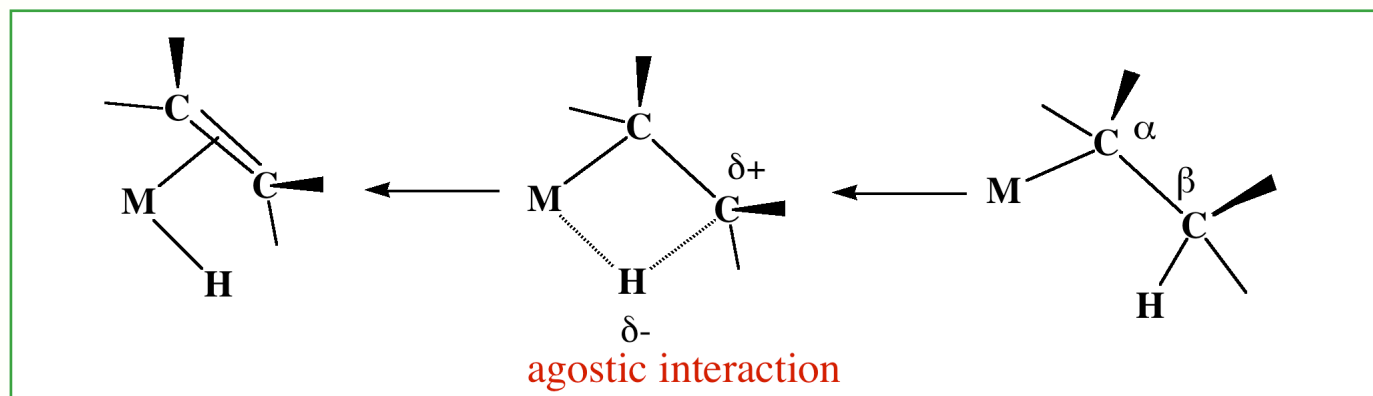
イソニトリルの多重挿入



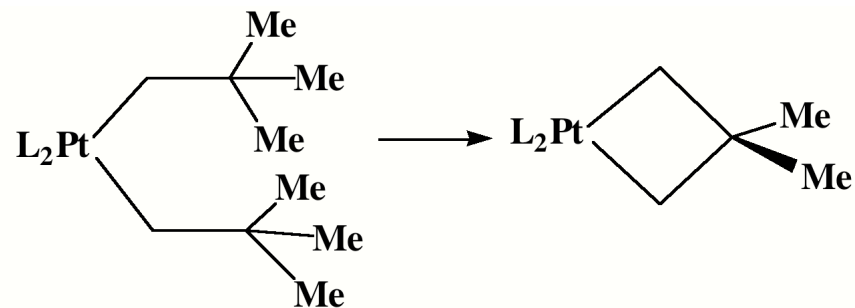
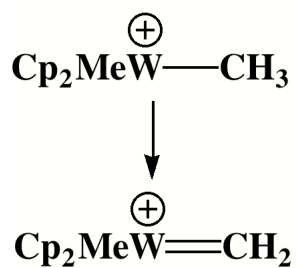
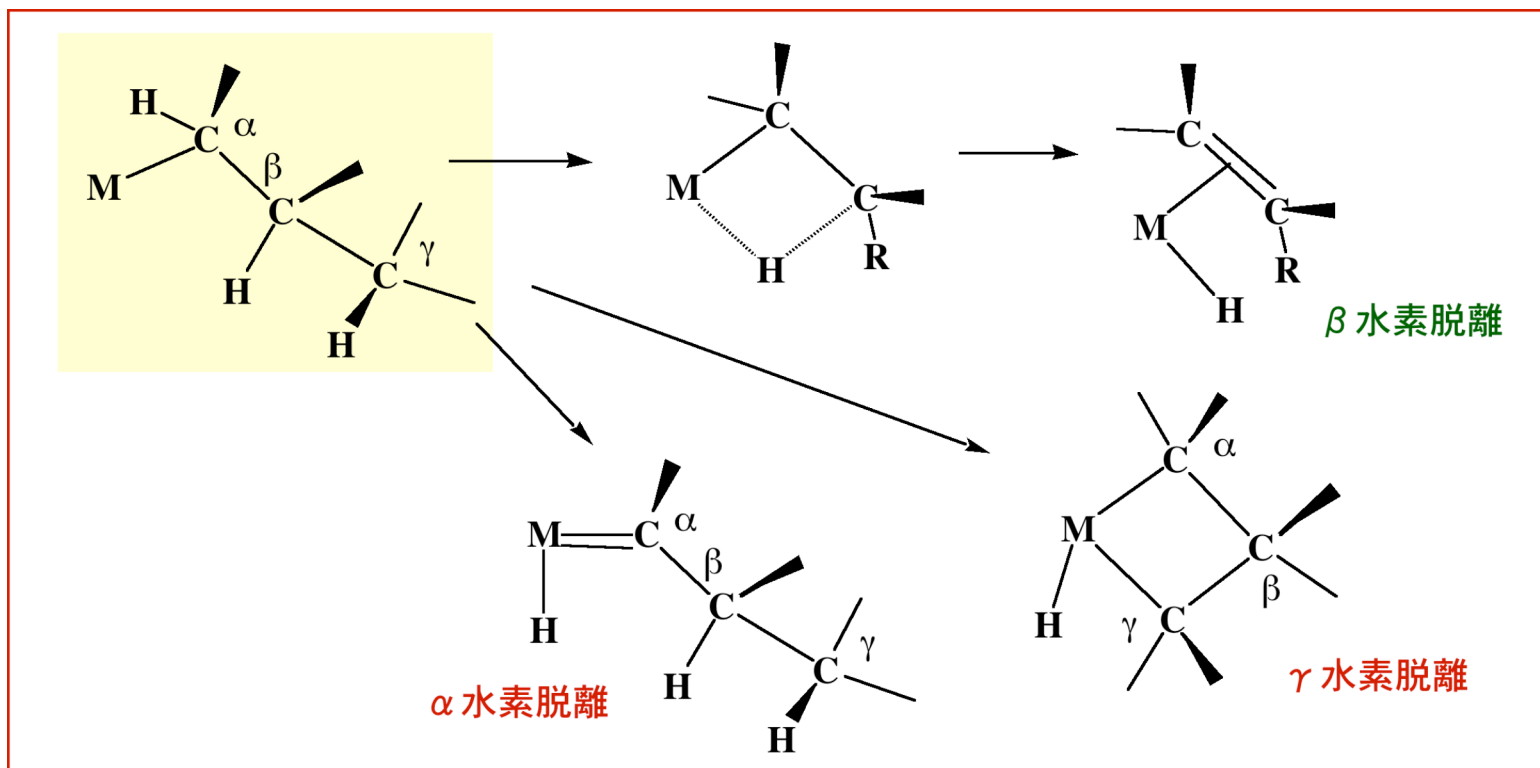
● アルケンの挿入



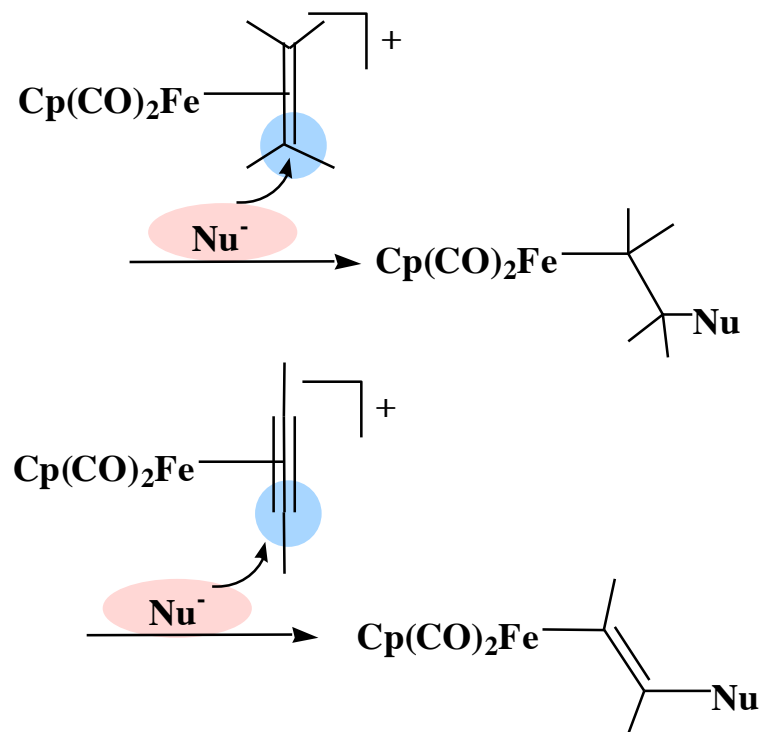
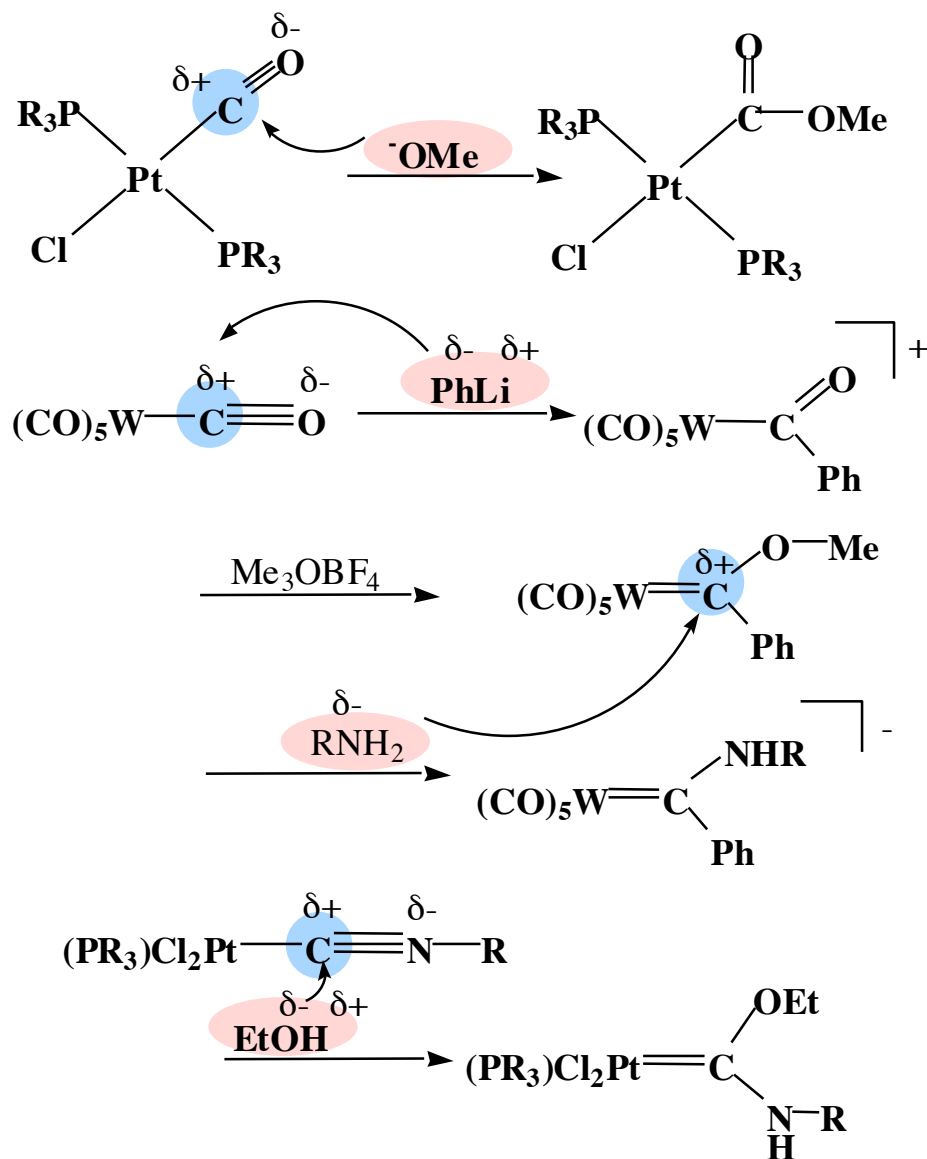
β 水素脱離 (逆挿入)



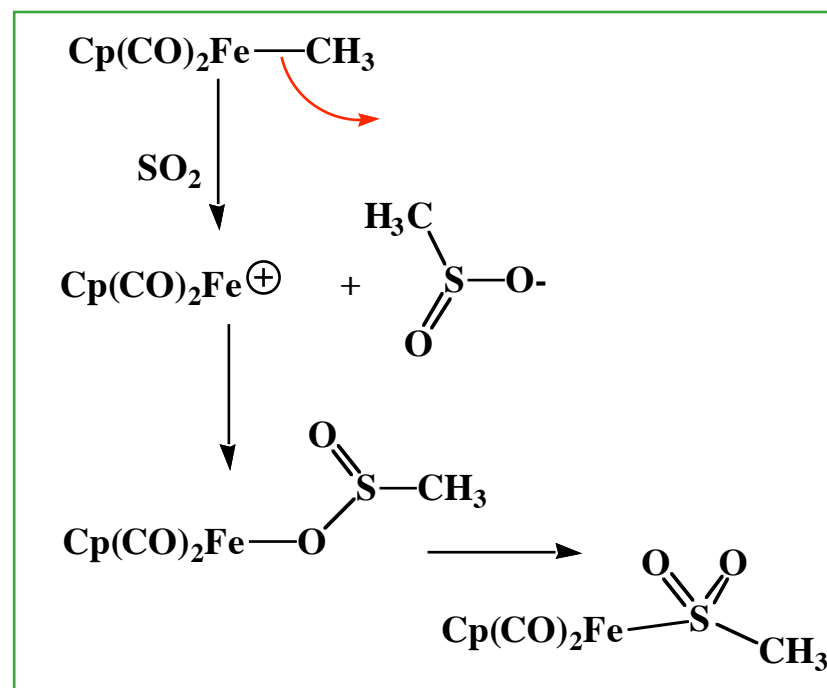
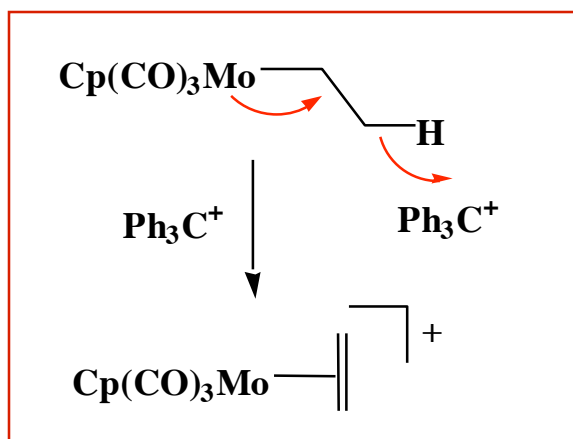
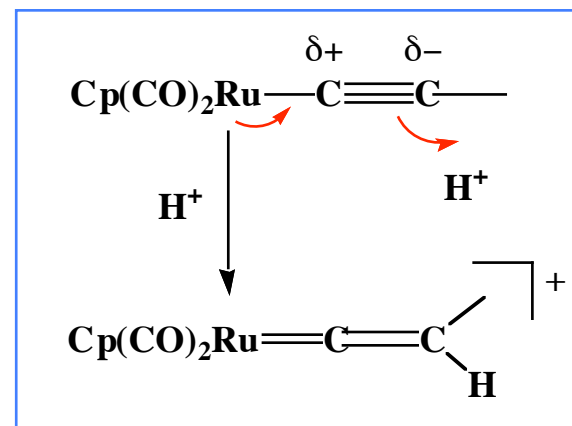
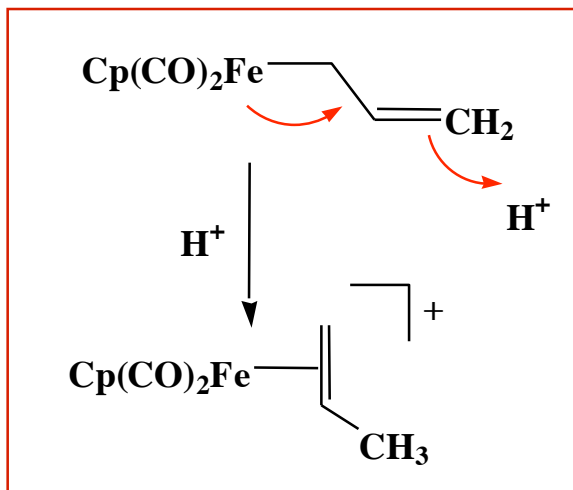
● 脱離反応(Elimination)



● 配位子への求核反応



● 配位子への求電子反応



(4-2) 典型有機金属化合物の反応

有機リチウム化合物

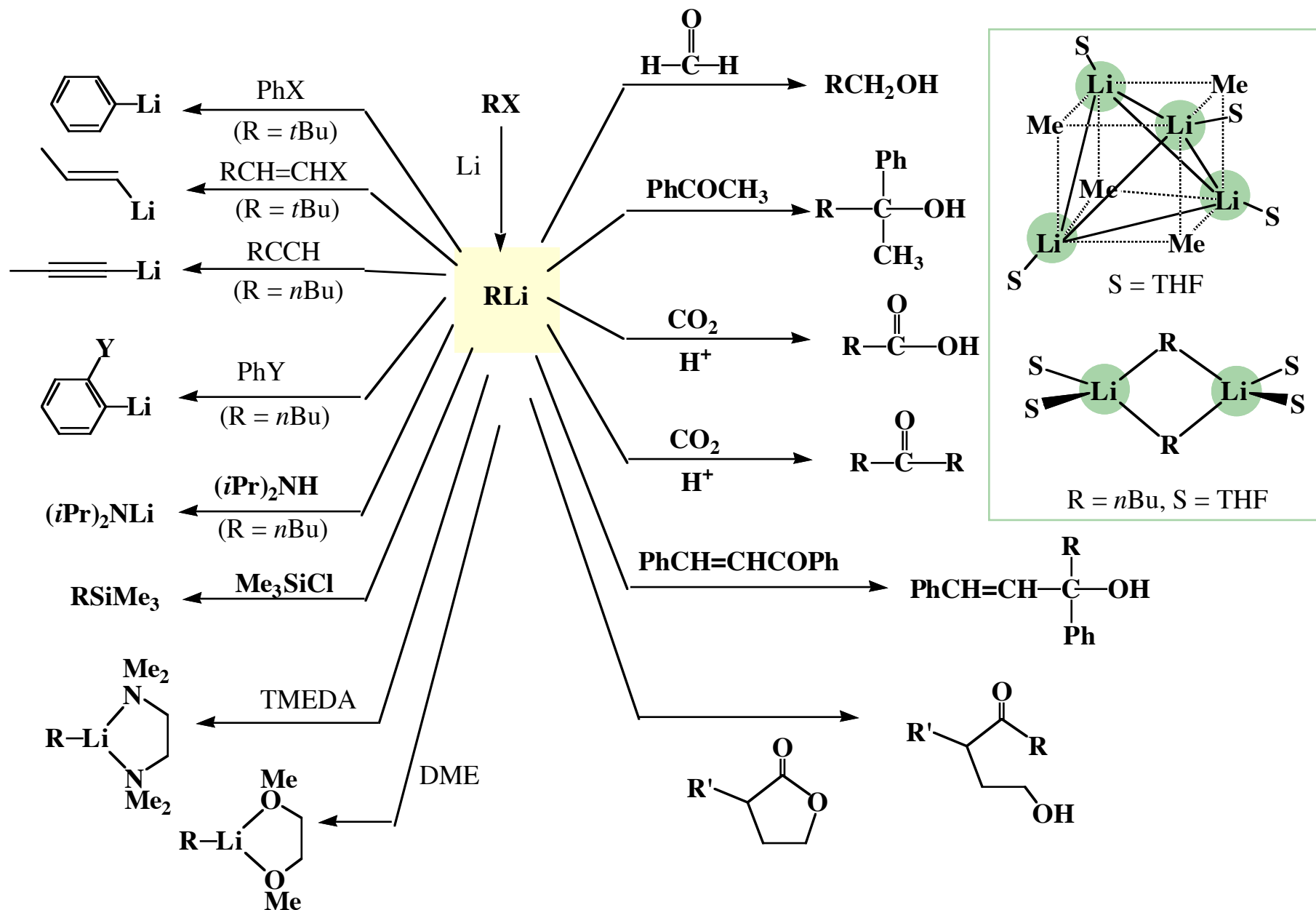
有機マグネシウム化合物

有機アルミニウム化合物

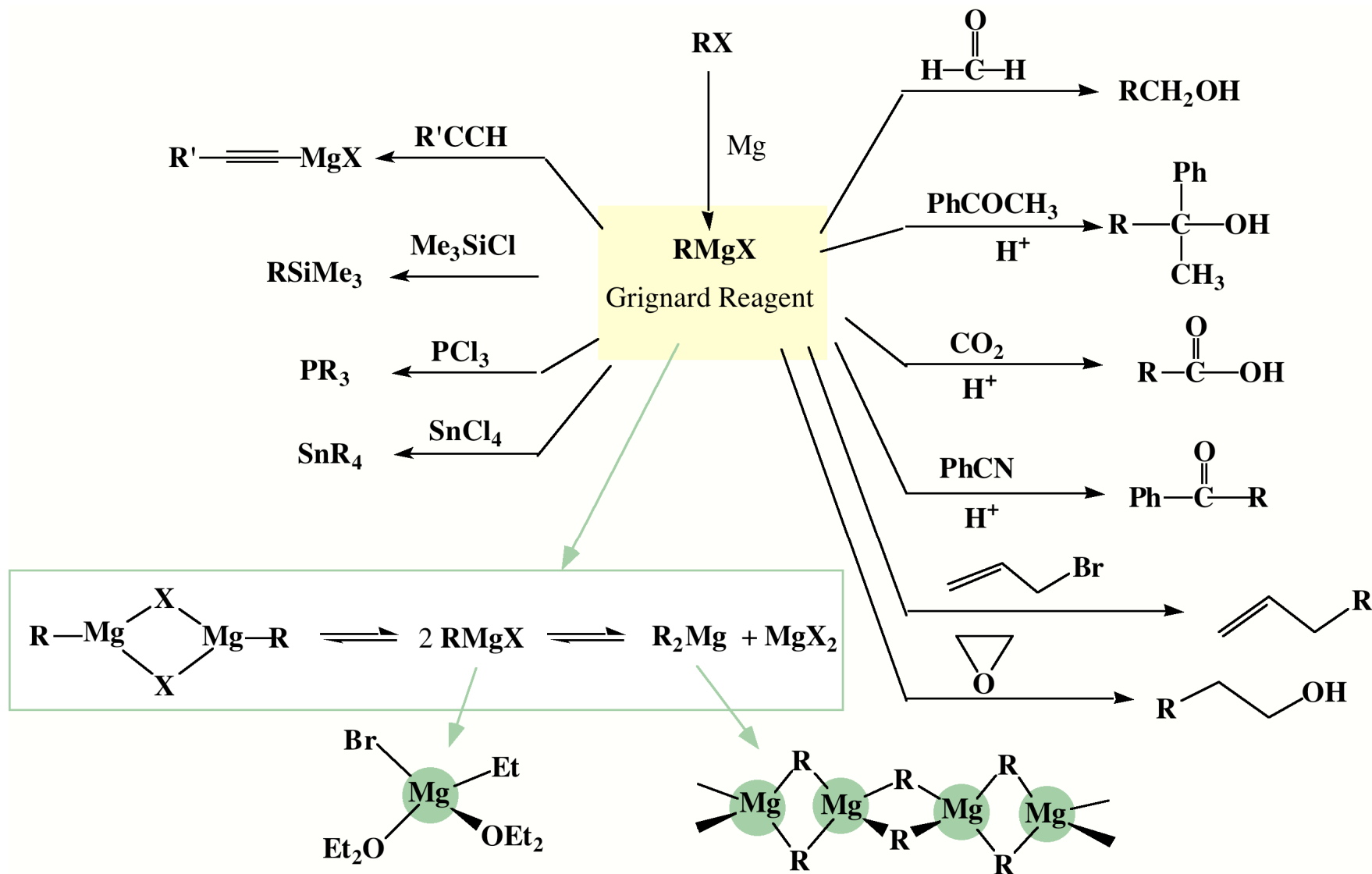
有機亜鉛・有機水銀化合物

有機ケイ素・有機スズ化合物

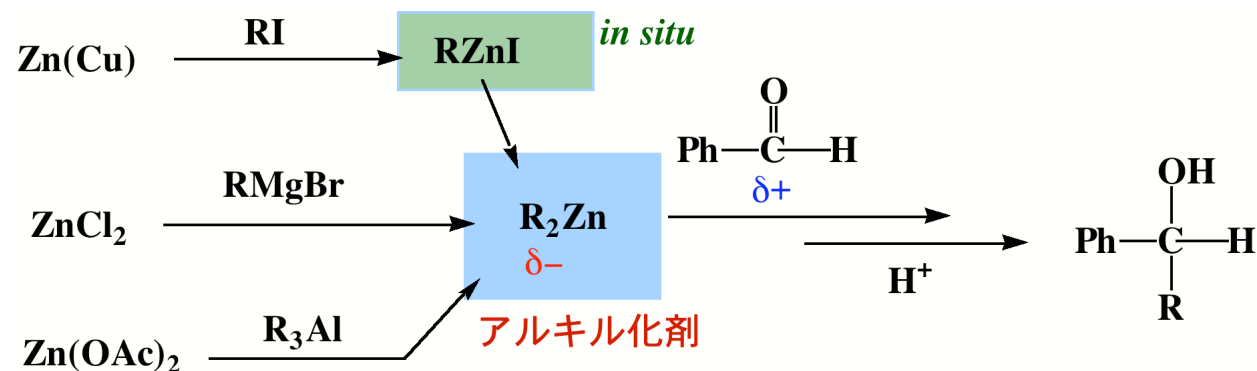
● 有機リチウム化合物



● 有機マグネシウム化合物

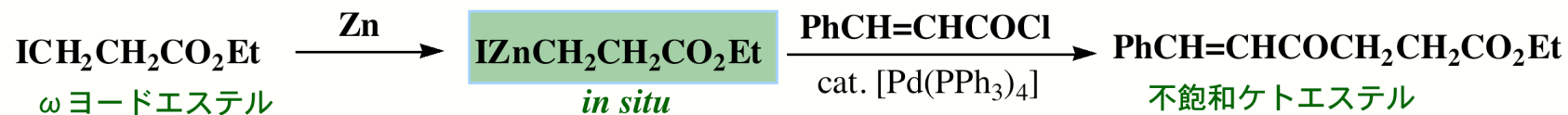
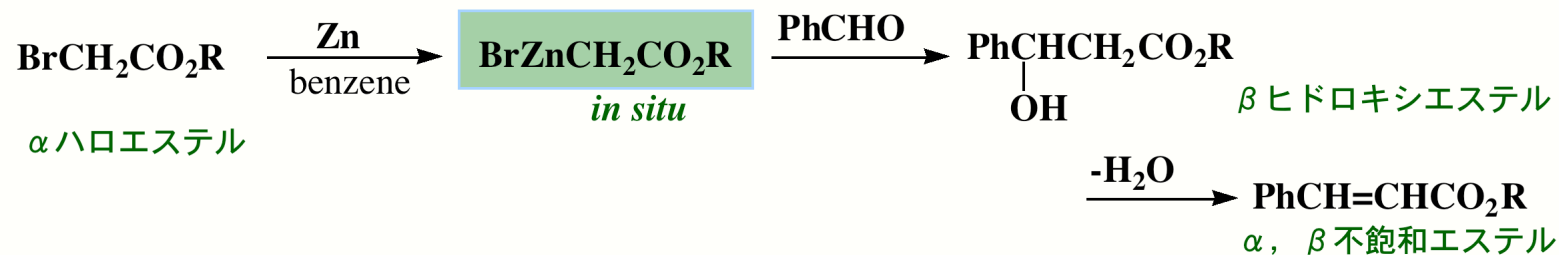


● 有機亜鉛化合物

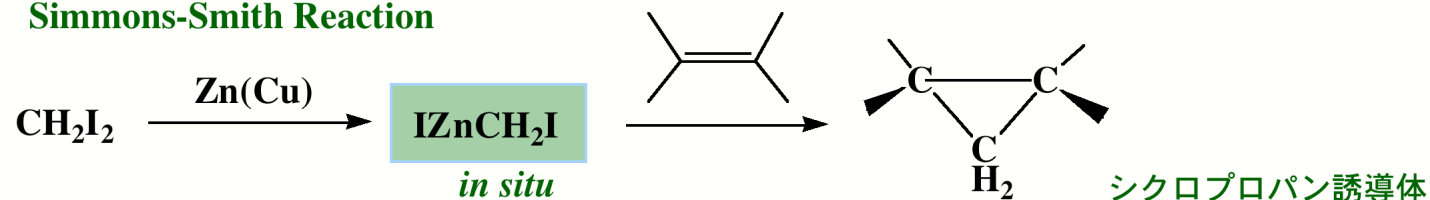


応用有機反応

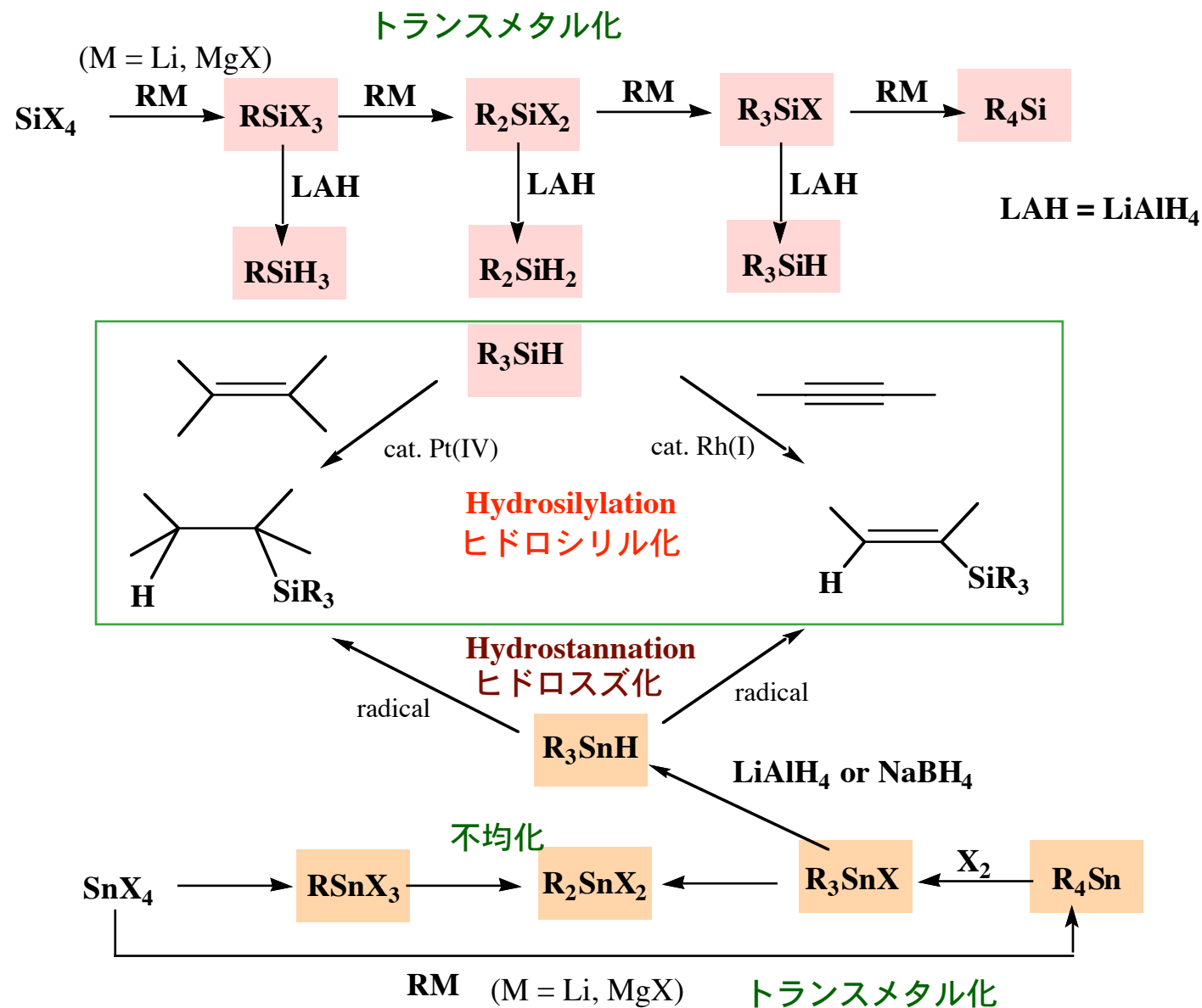
Reformatsky Reaction



Simmons-Smith Reaction



● 有機ケイ素・スズ化合物



(4-3) アイソローバル類似の考え方

有機金属錯体の反応や構造を考える(設計する)上で,アイソローバル類似の考え方は有効である。本項目では,錯体の価電子数に基づく最も単純な考え方と,いくつかの例を紹介する。

アイソローバル類似 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中に、

○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 Hückel法) をもちいた。

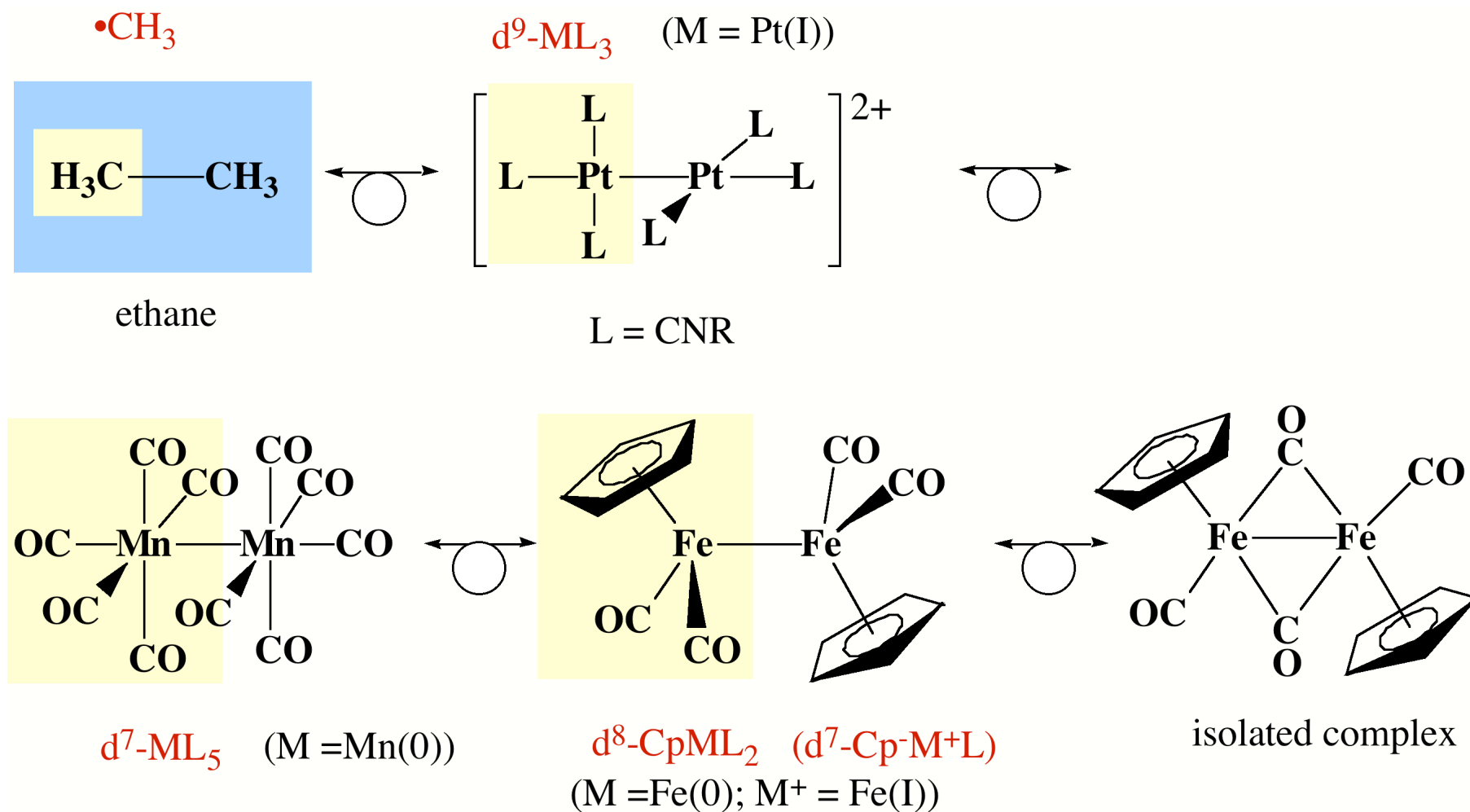
有機金属化合物 (クラスターを含む) の構造や安定性・反応性を理解し、また、予測するのに非常に有効である。

● 基本的有機基とアイソローバルな関係にある有機金属フラグメント(基礎編)

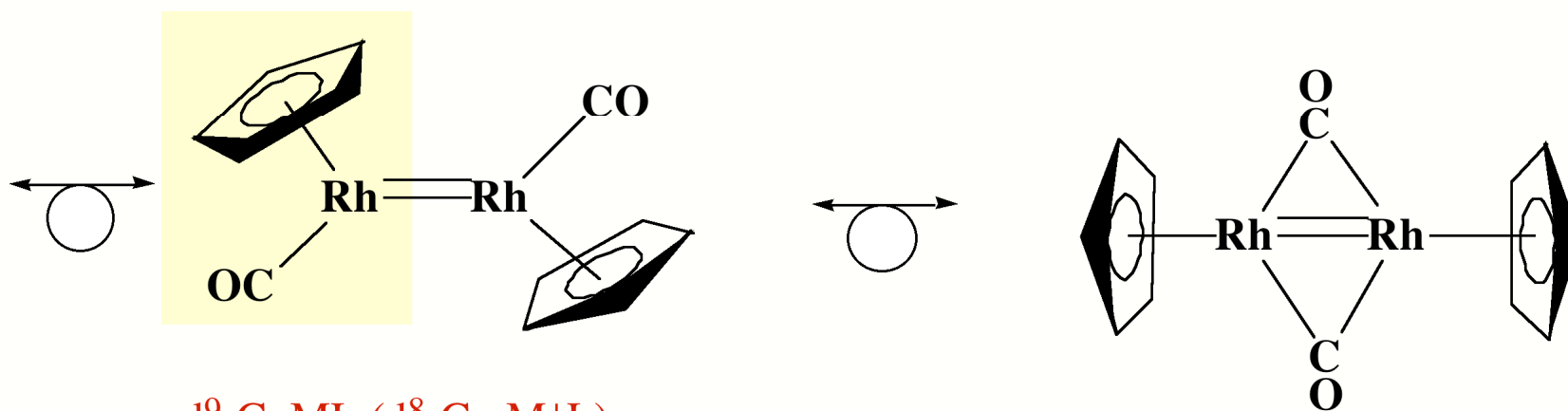
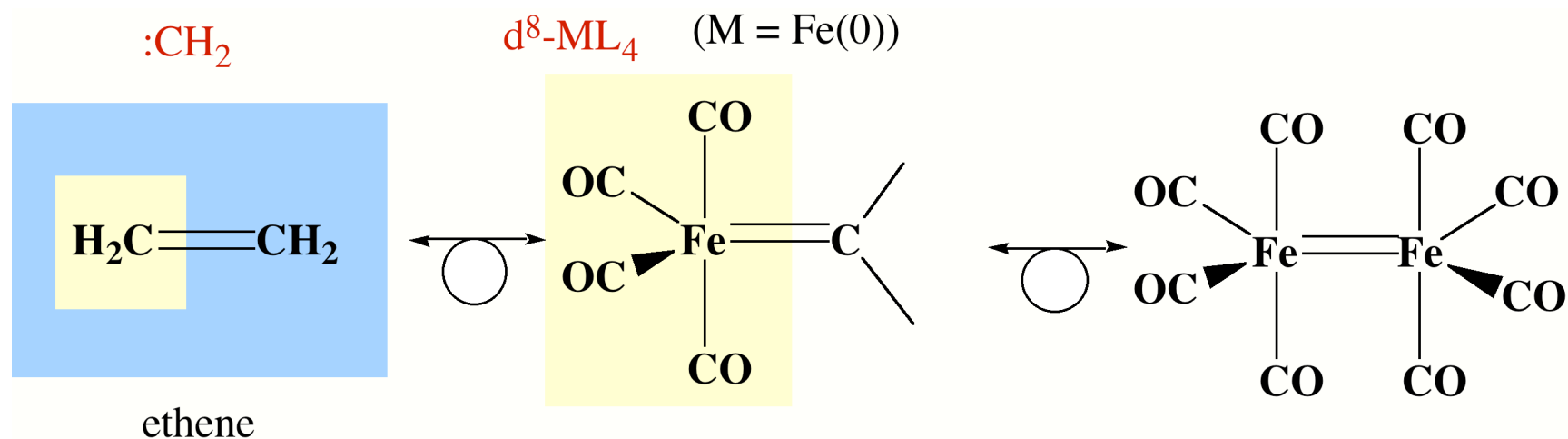
価電子数	$8 - n$	$18 - n$	$16 - n$	$18 - n$
$n = 1$				
		$M = d^7$ (Mn, Re etc)	$M = d^9$ (Co, Pd, Pt etc)	$M = d^8$ (Fe, Ru etc)
$n = 2$				
		$M = d^8$ (Fe, Ru etc)	$M = d^{10}$ (Ni, Pd, Pt)	$M = d^9$ (Co, Rh etc)
$n = 3$				
		$M = d^9$ (Co, Rh, Ir etc)	$M = Cu$ etc	$M = d^{10}$ (Ni etc)
				$M = d^6$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

注) M及びCp (5電子供与体) は中性として考える。

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



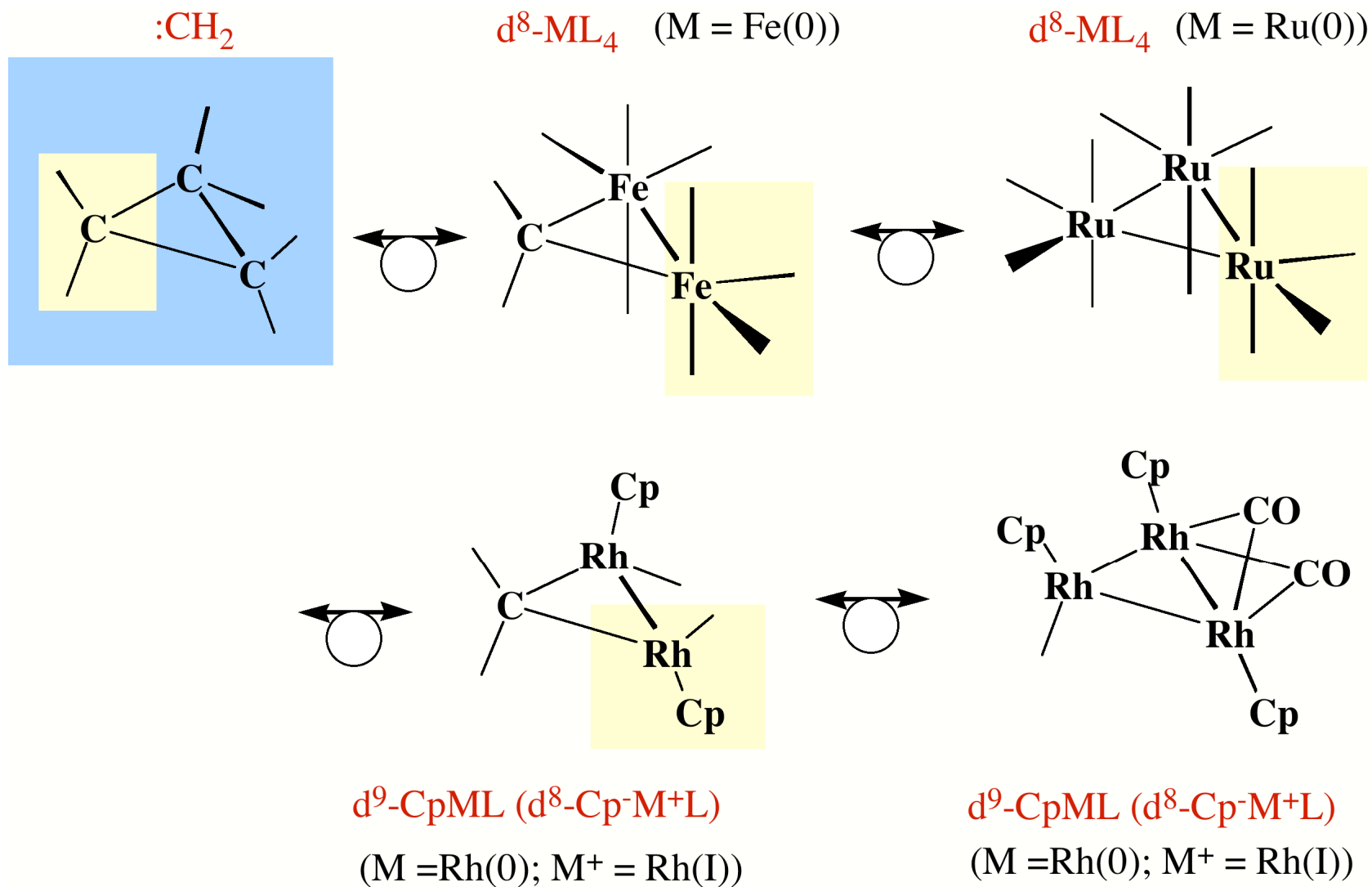
● Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



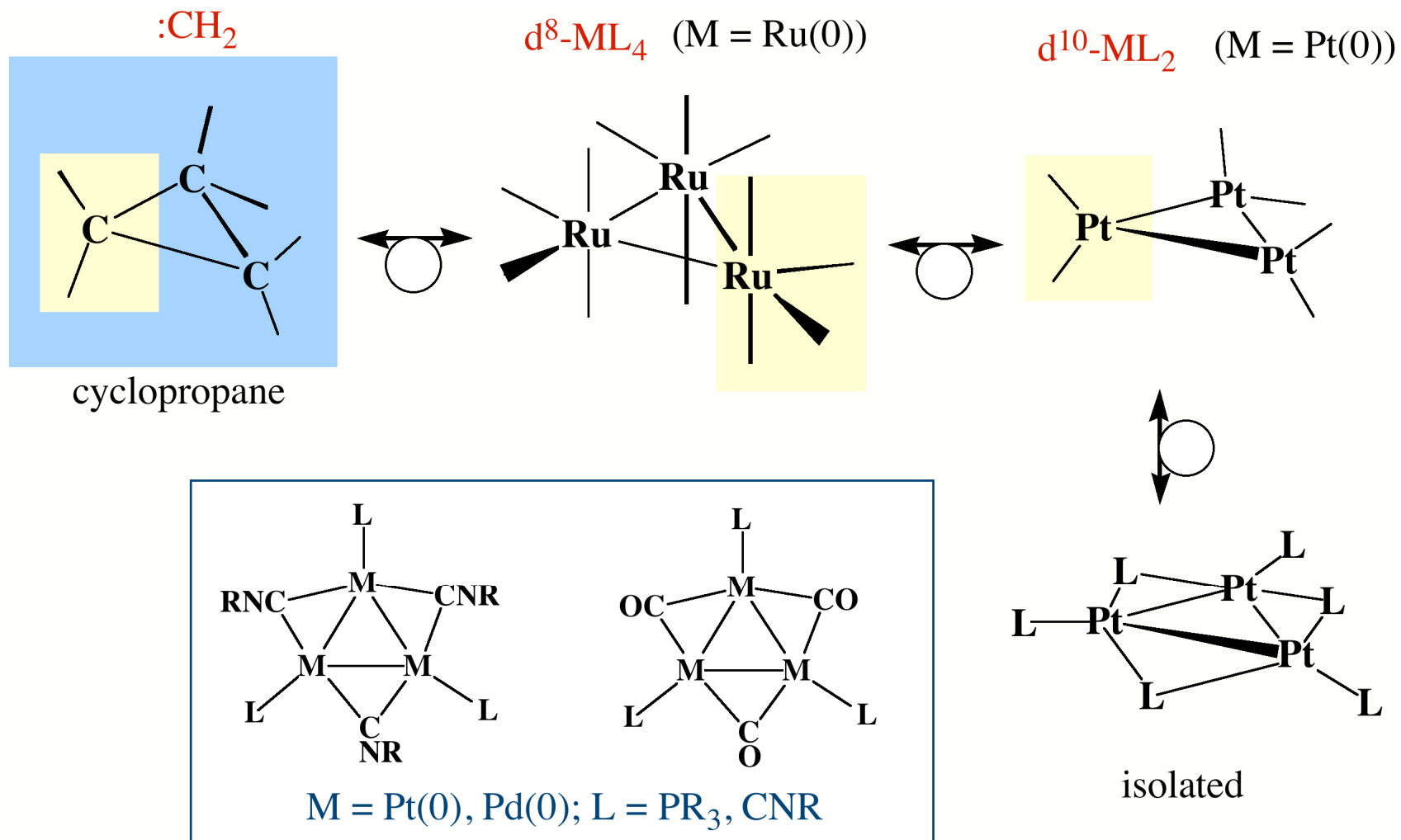
$d^9\text{-CpML}$ ($d^8\text{-Cp-M}^+\text{L}$)

(M = Rh(0); M⁺ = Rh(I))

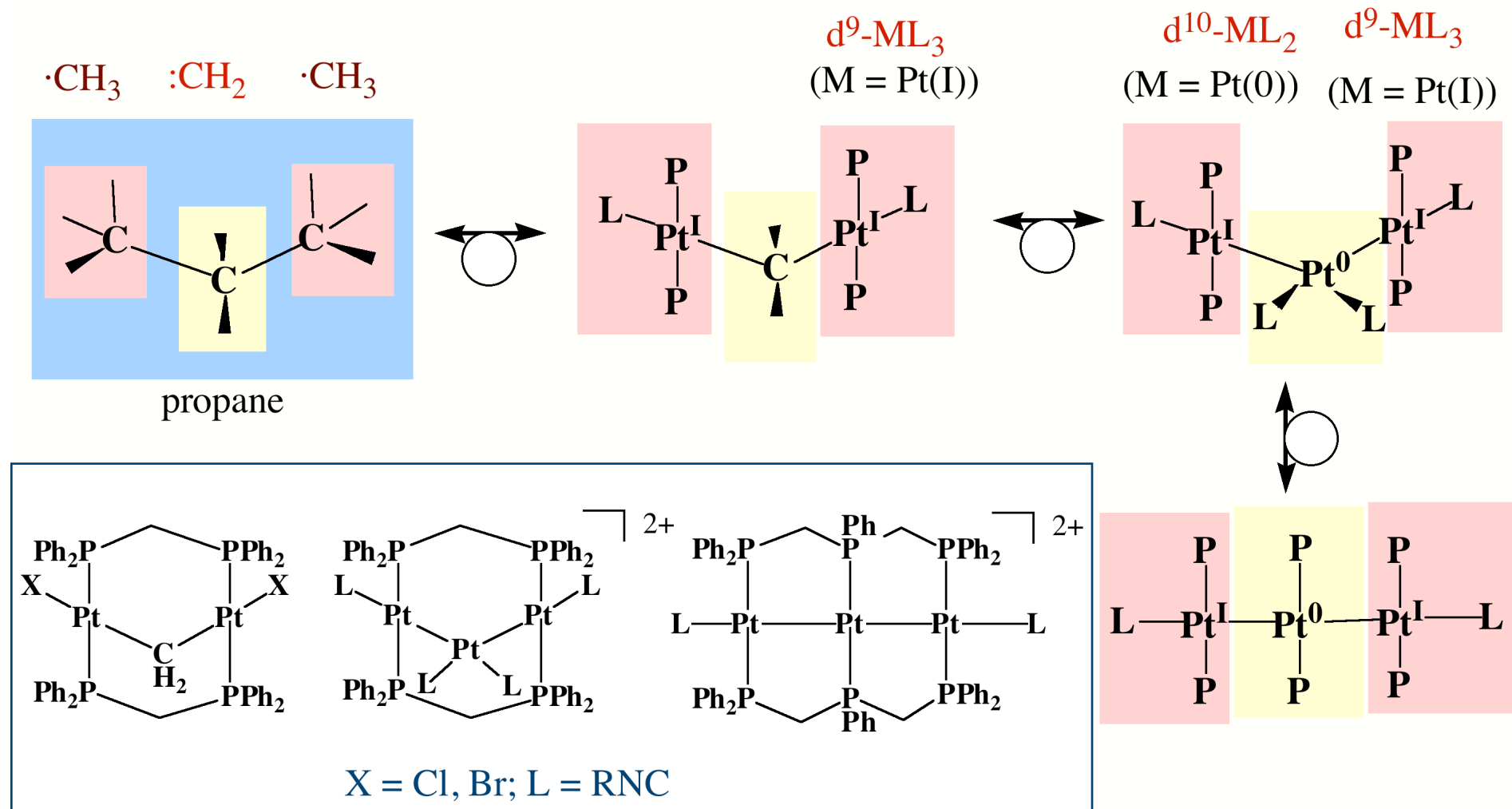
● Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



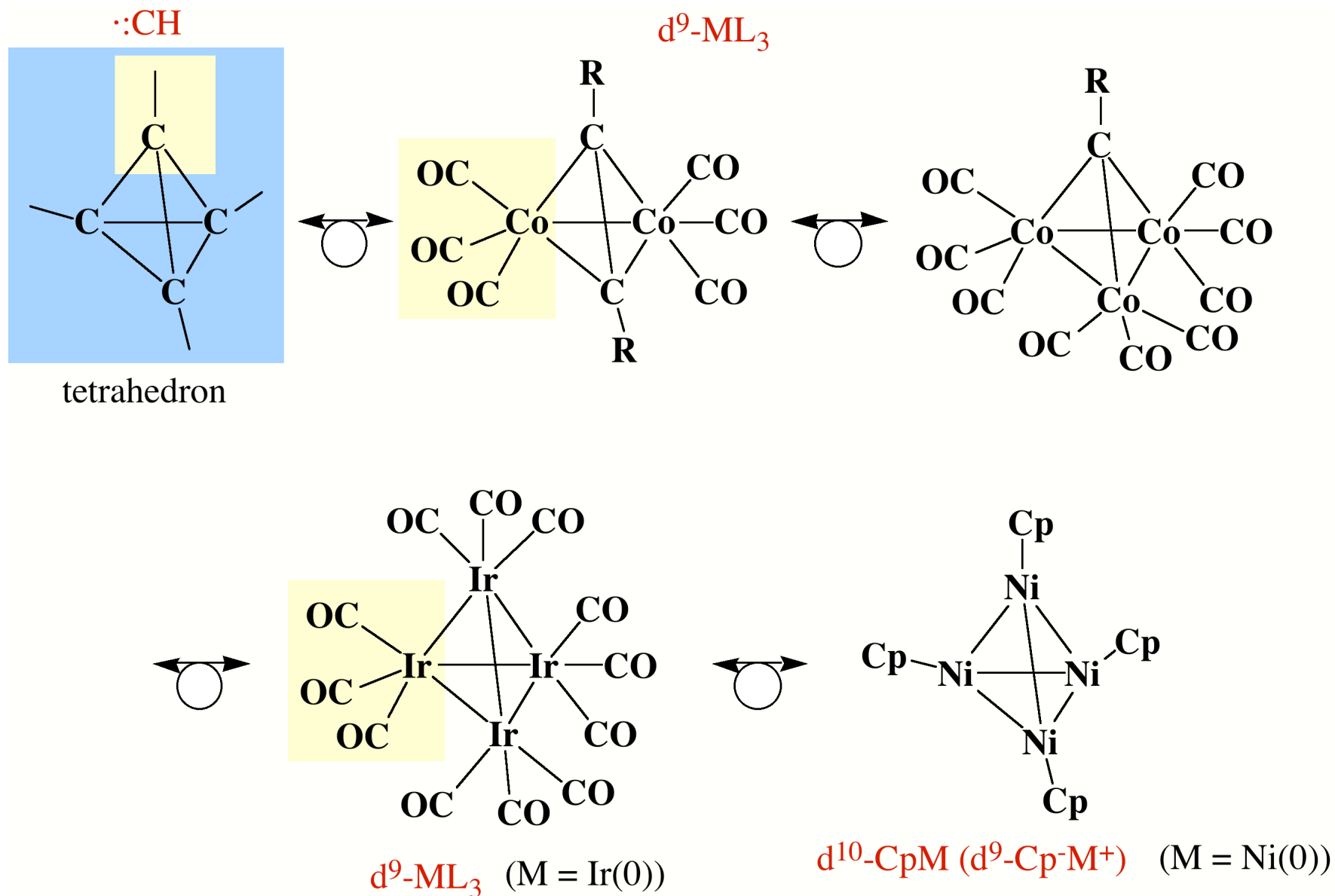
● Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



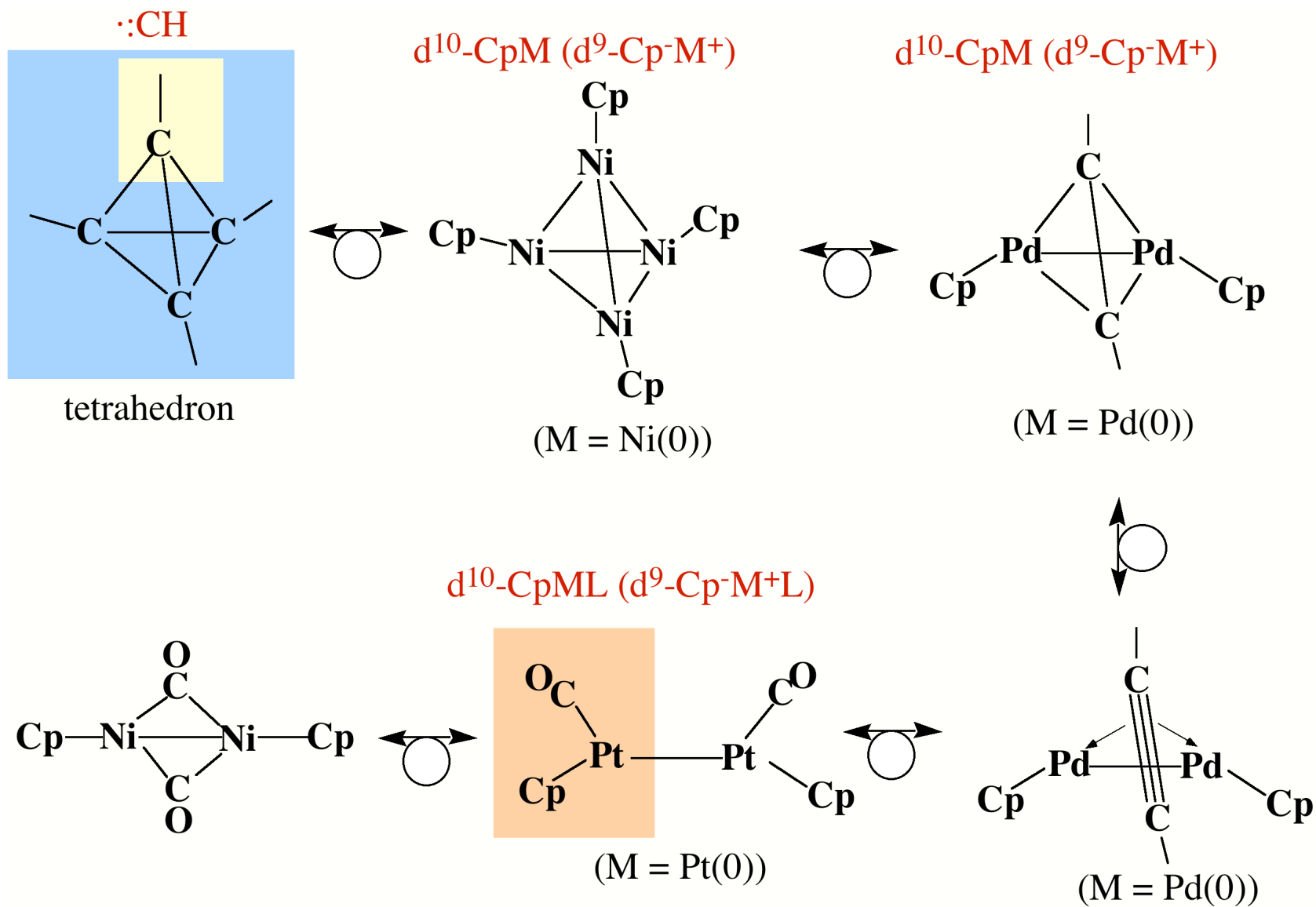
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{CH}_3$ and $:\text{CH}_2$ Fragments



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

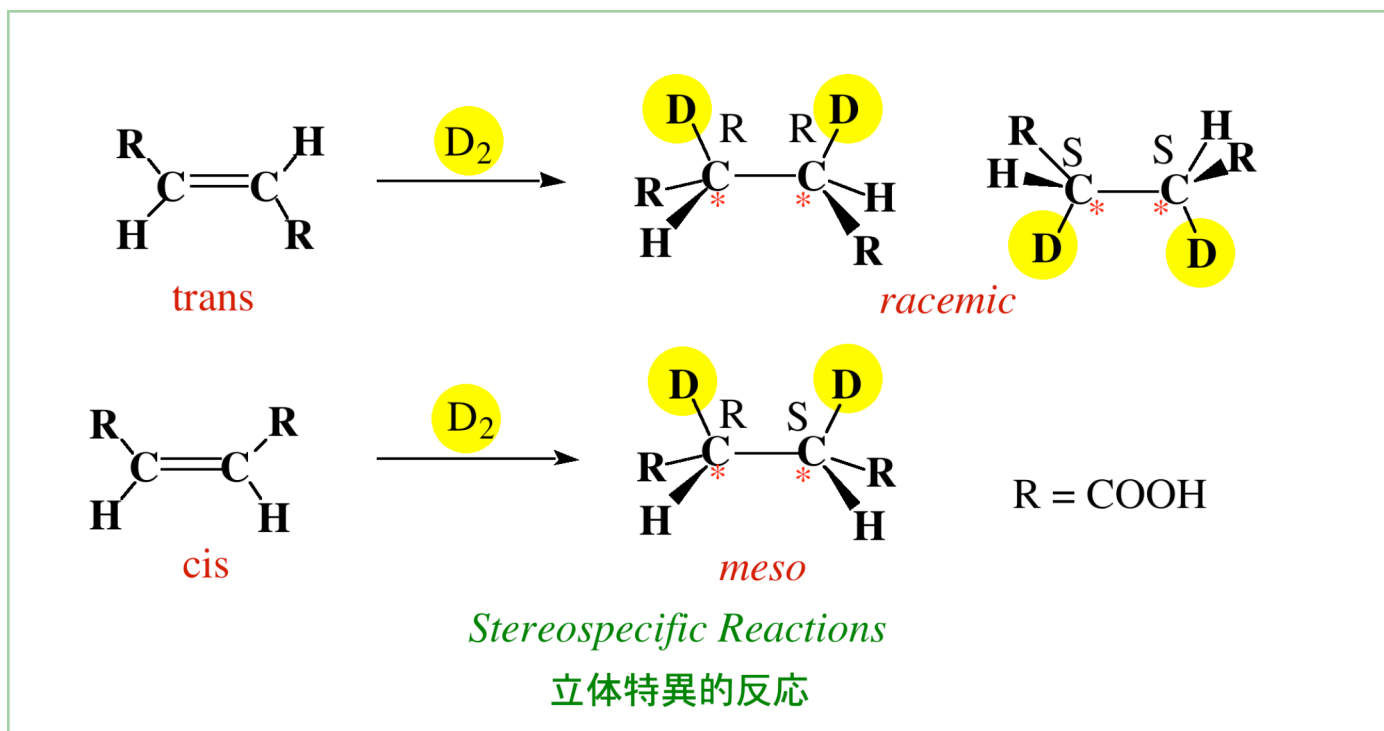
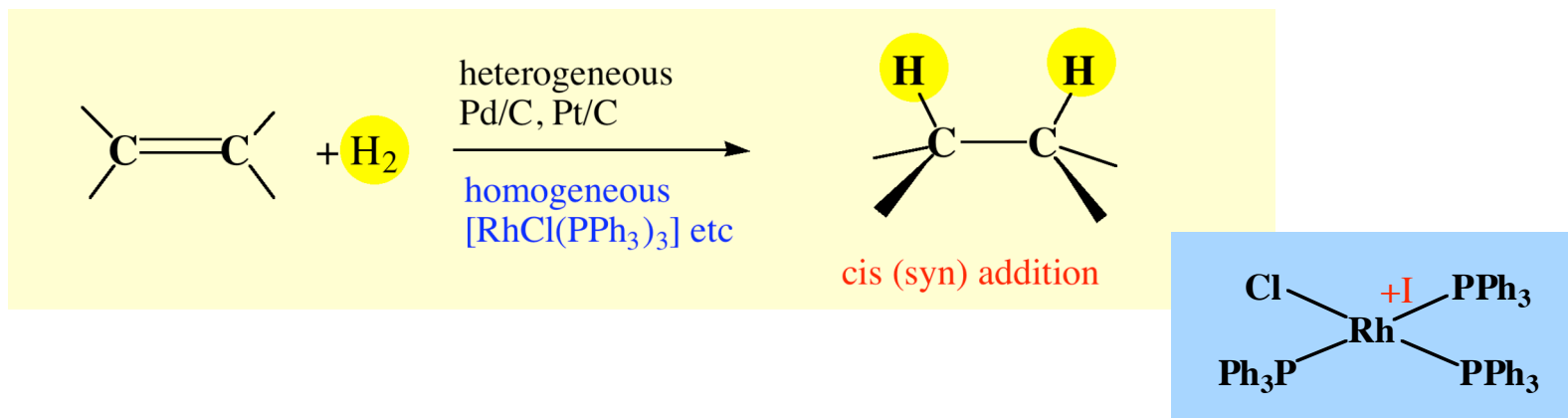


● Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{CH}$ Fragment

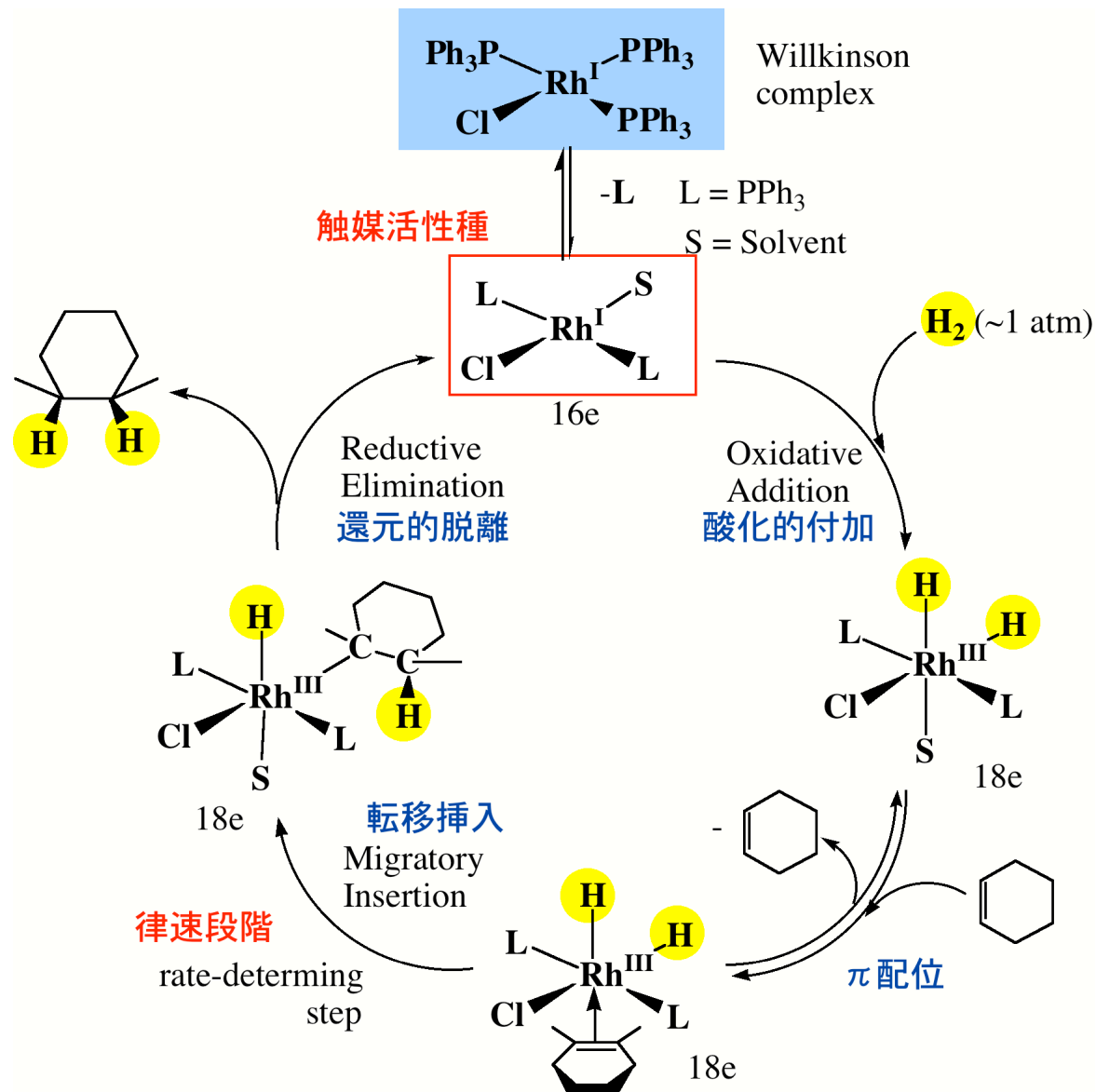


(4-4) 有機金属錯体を用いた触媒反応

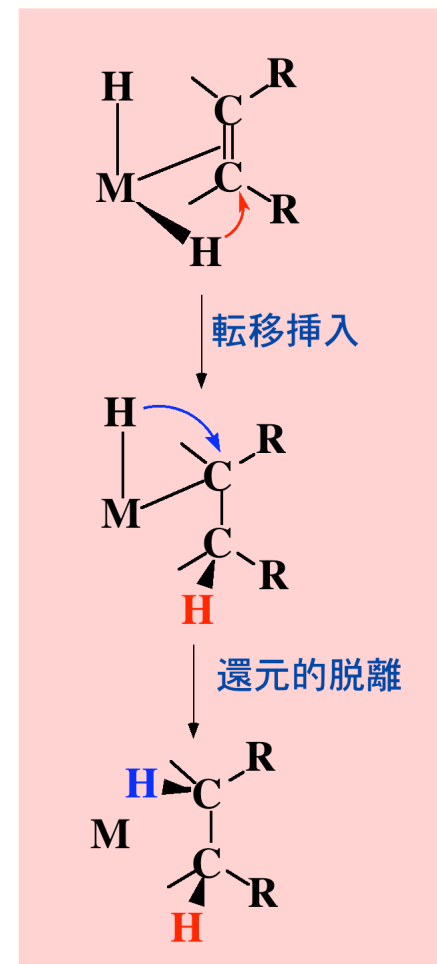
● オレフィンの水素化反応 hydrogenation



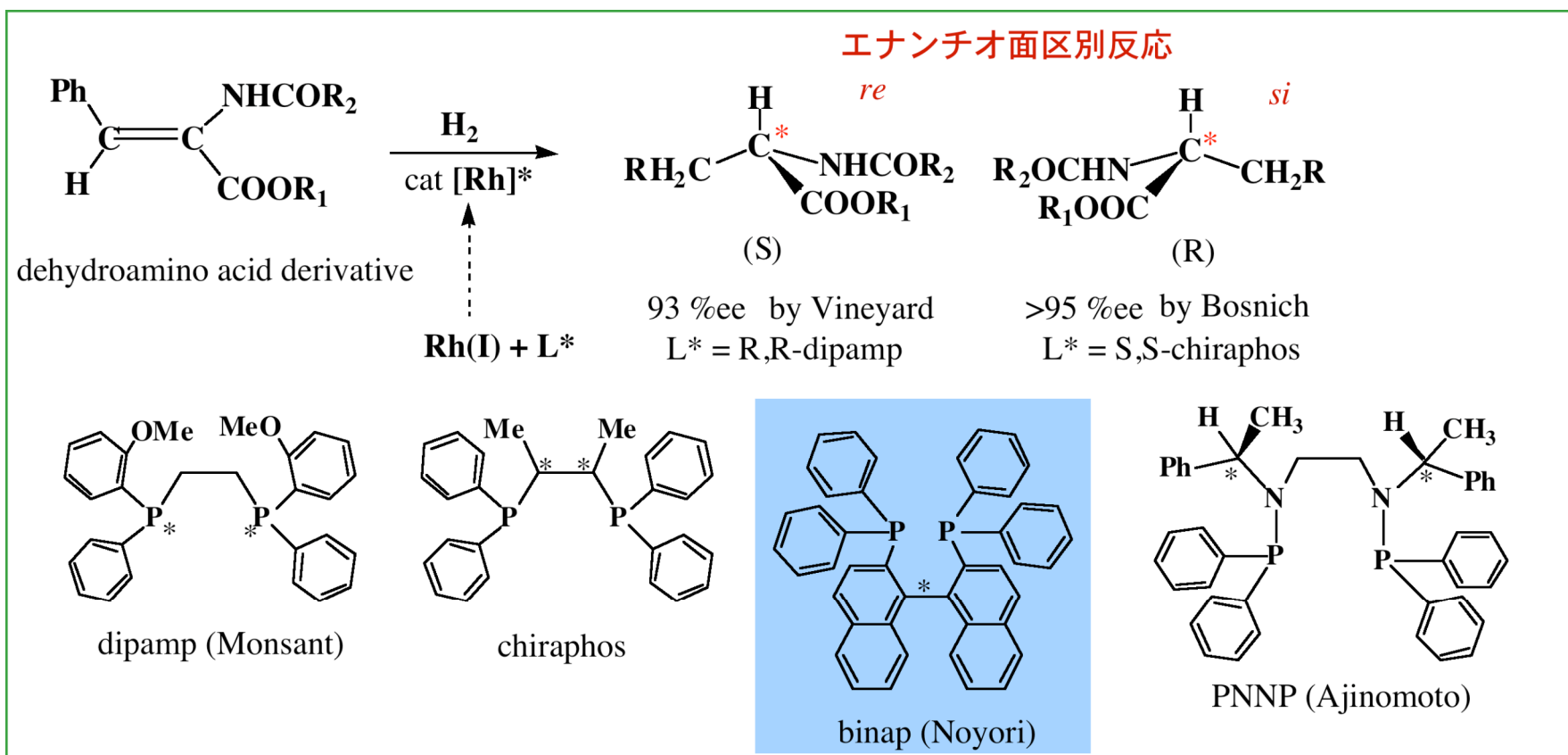
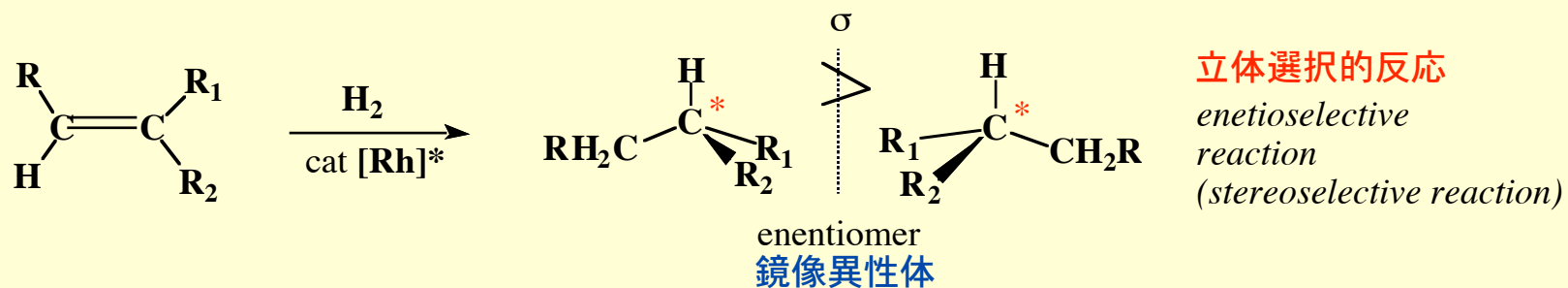
● Willkinson錯体によるオレフィンの水素化の反応機構



立体特異性発現の機構

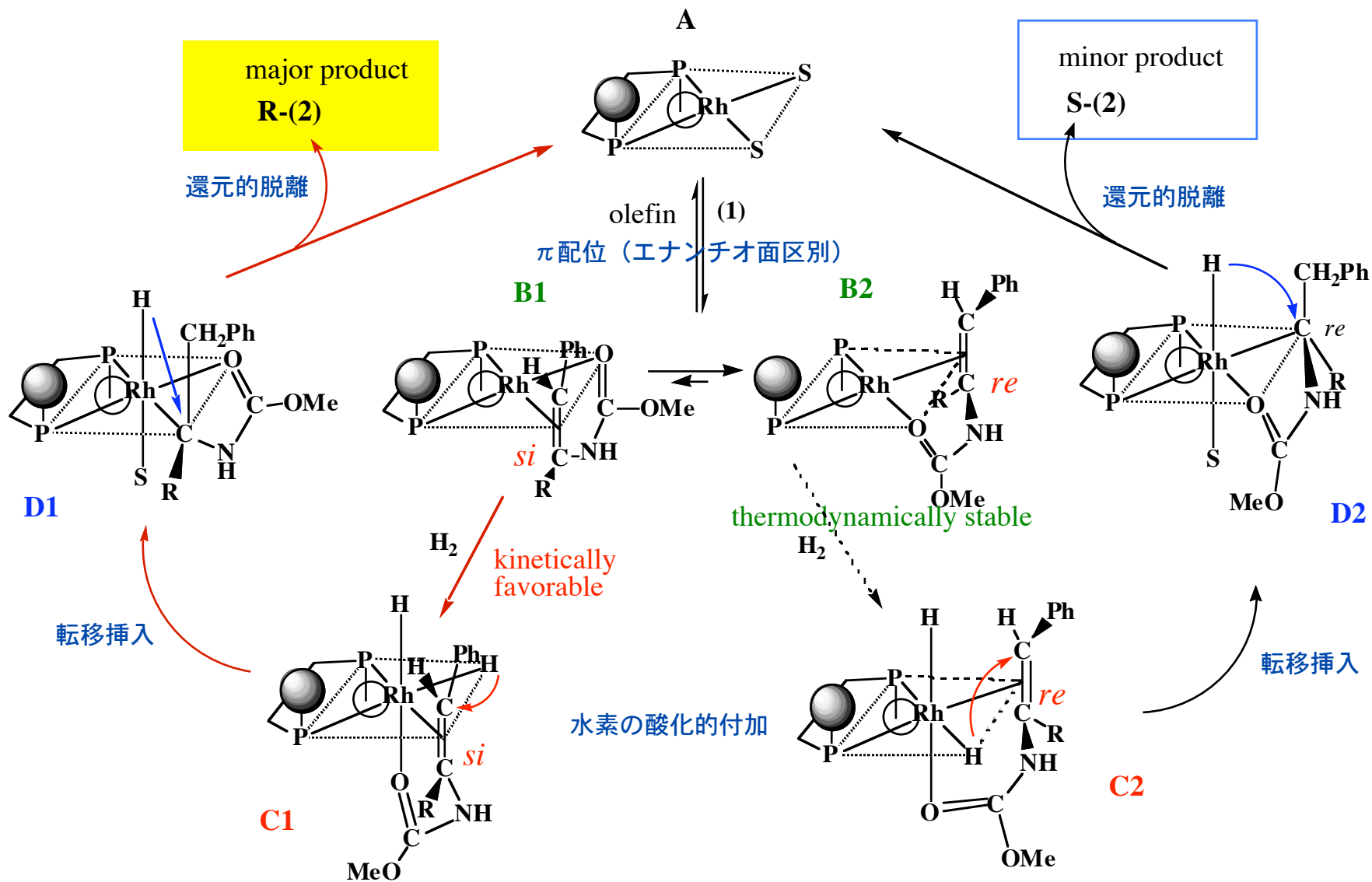


● オレフィンの不斉水素化反応 Asymmetric Hydrogenation

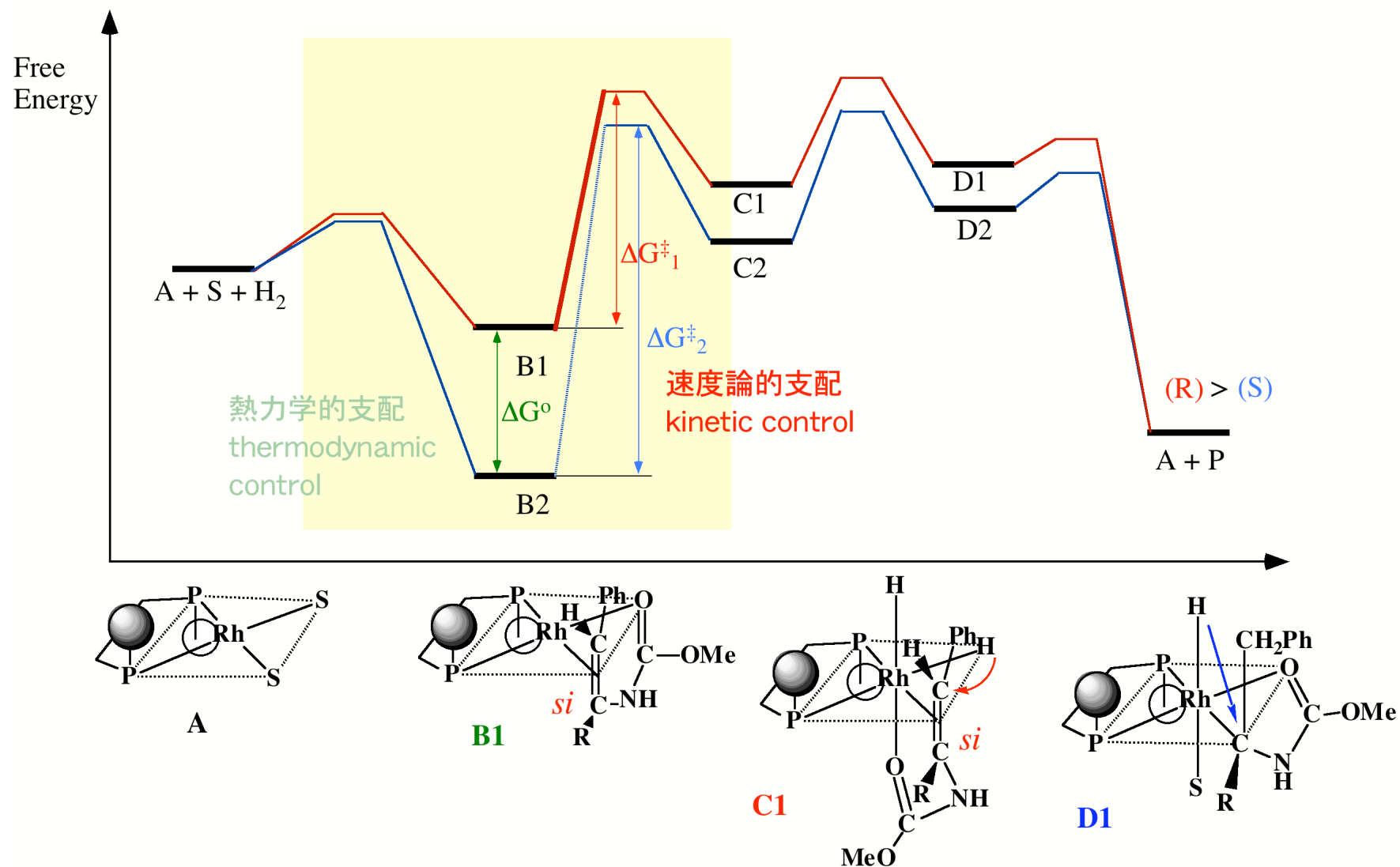


● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構

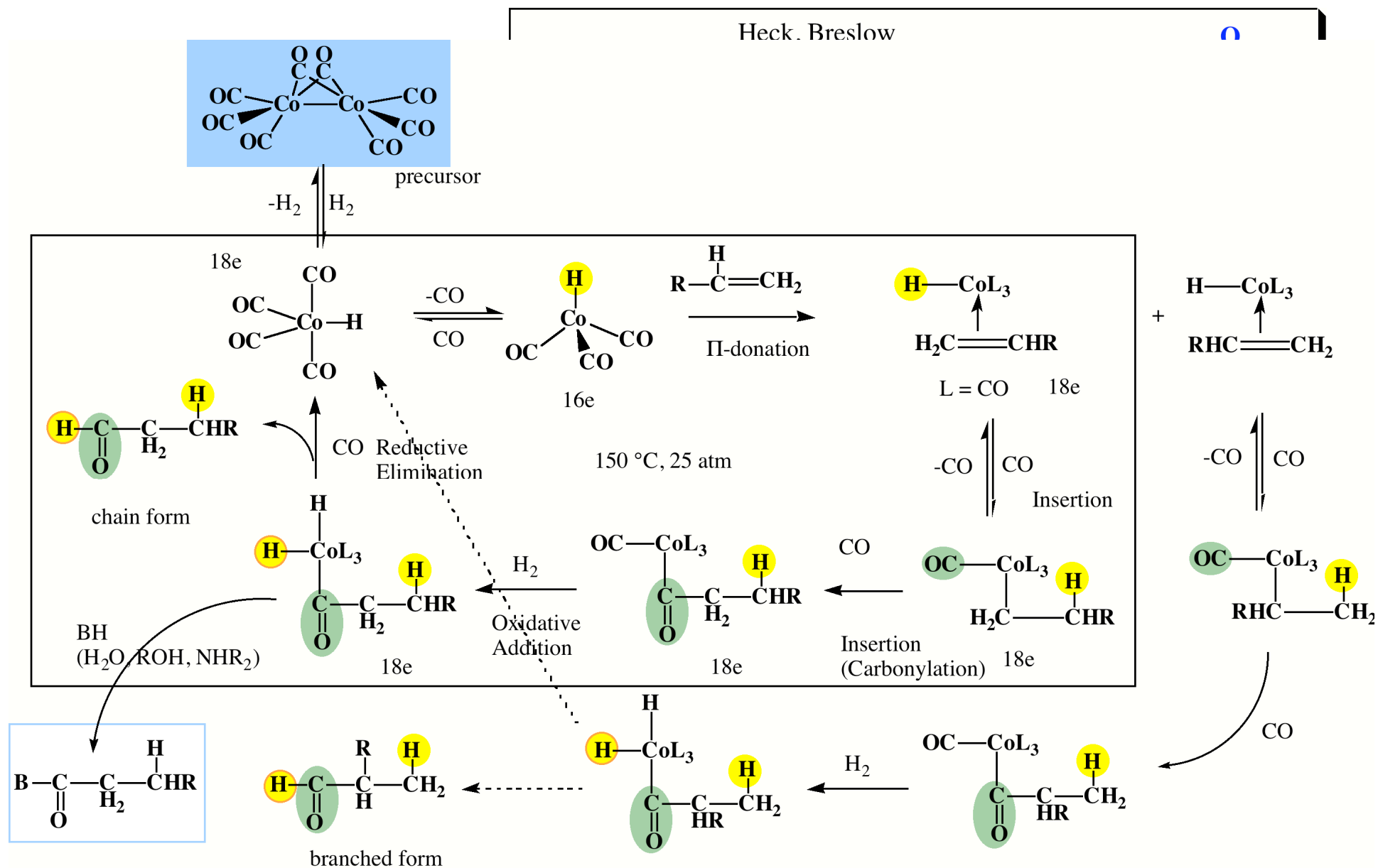
Halpern (1980-1987)



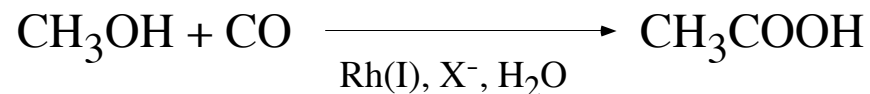
● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構



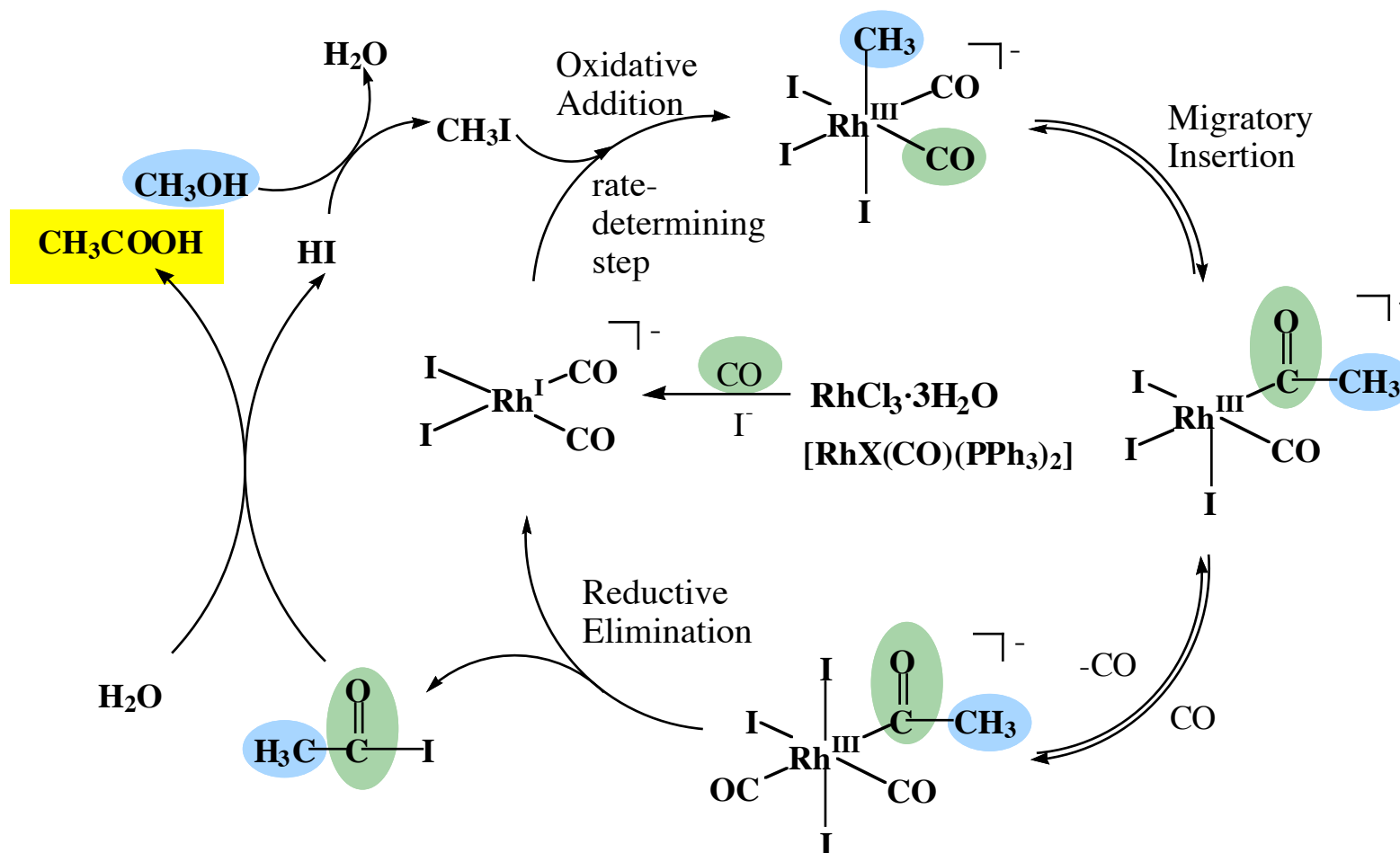
● Hydroformylation (hydrocarbonylation, Oxo Reaction)



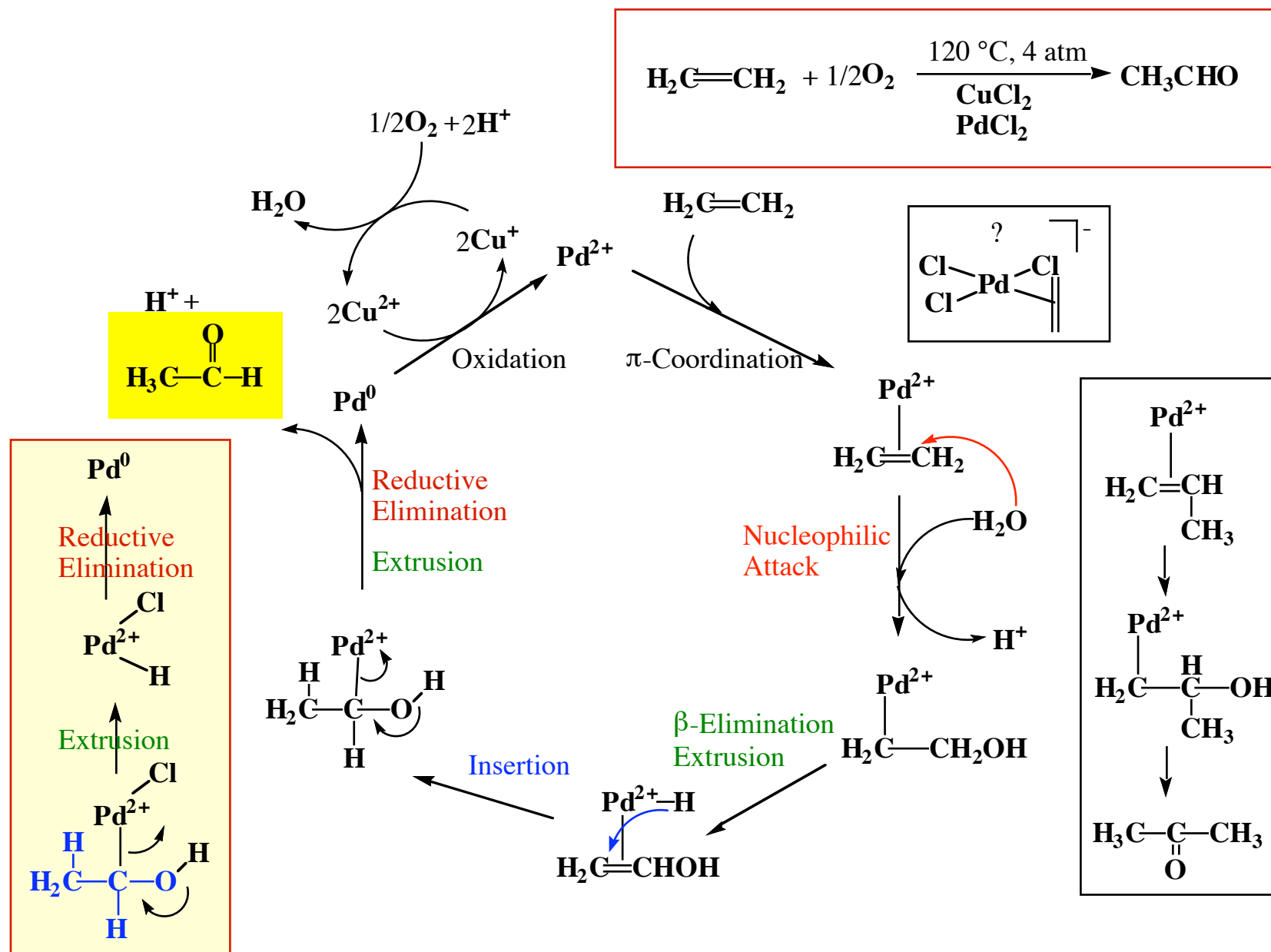
● Monsanto Process (Synthesis of Acetic Acid)



1970



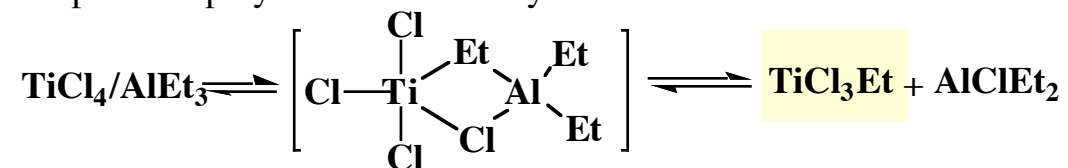
● Wocher Process (Synthesis of Acetaldehyde)



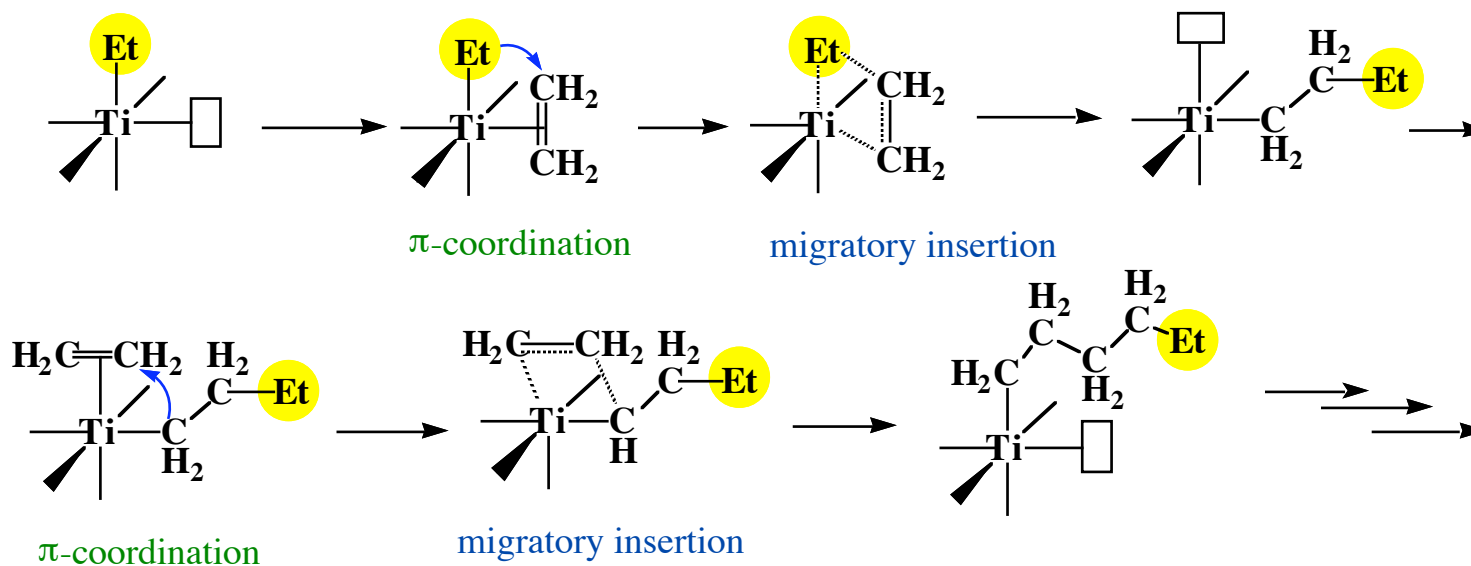
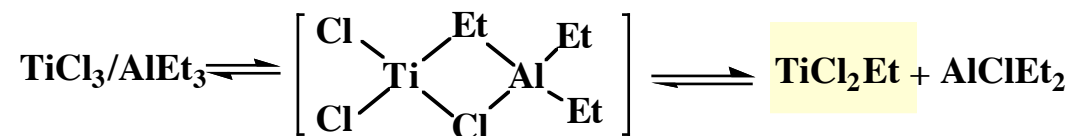
● Ziegler-Natta Olefin Polymerization

Ziegler catalyst for low pressure polymerization of ethylene

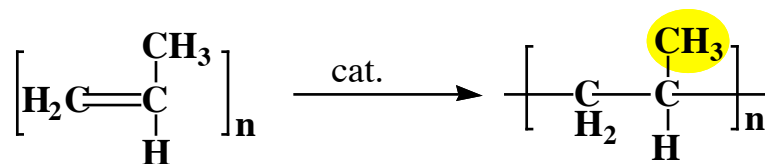
1963 Nobel prize



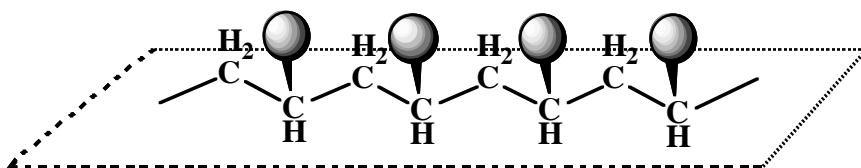
Natta catalyst for low pressure polymerization of propylene



● Propylene Polymerization

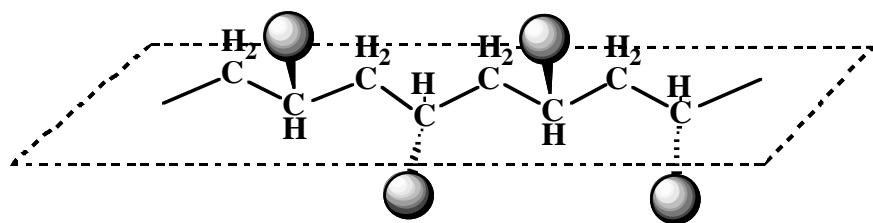


Tacticity



Isotactic

TiCl₃/AlR₃



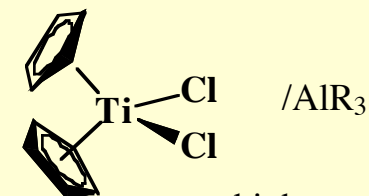
Syndiotactic

VCl₄/AlClR₂

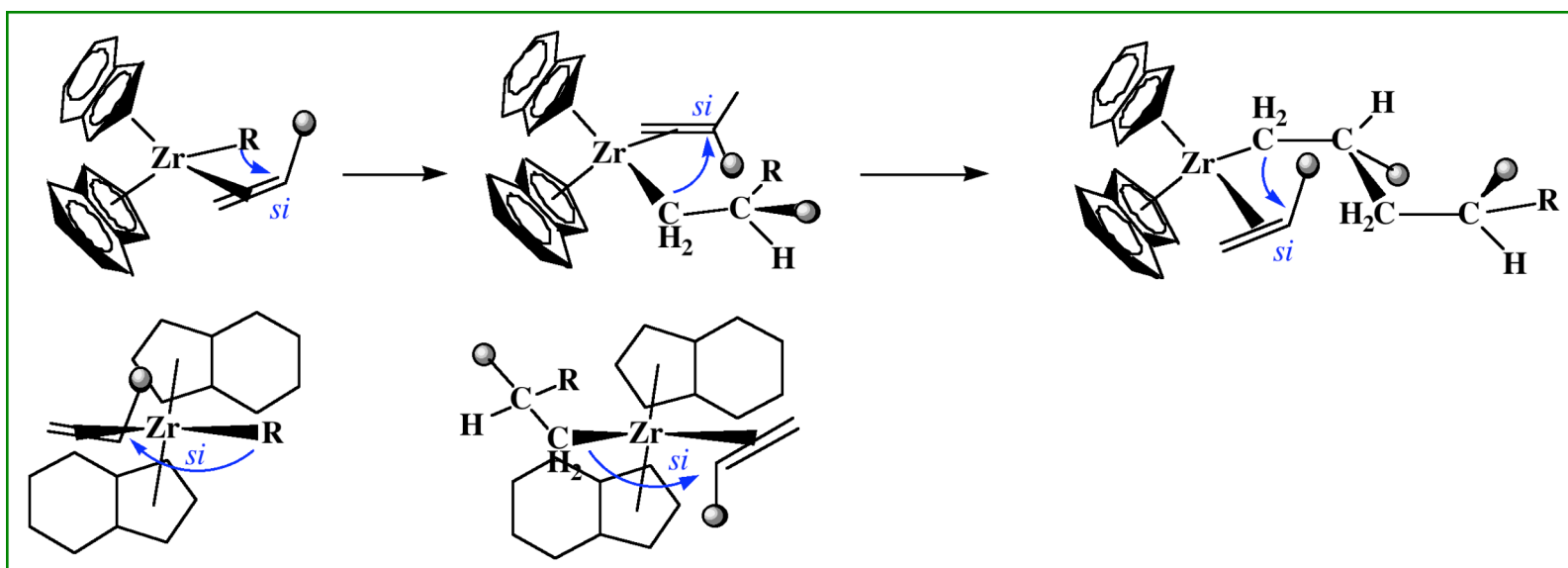
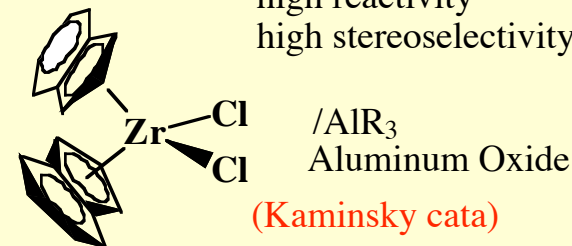
(Atactic)

Metallocene Catalysts

Titanocene



high reactivity
high stereoselectivity



THE END