

多核有機金属錯体の化学

—基礎的理解と機能性分子素子への応用—



Tanase Group, Chemistry

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

奈良女子大学理学部
棚瀬 知明

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

多核有機金属錯体の化学

目次

(1)有機金属化学入門

(1-1)有機金属化合物とは

(1-2)有機金属化合物の一般原理

(1-3)基本配位子

(1-4)基本反応

(1-5)触媒反応

(2)多核有機金属錯体(クラスター)の化学

(2-1)アイソローバル類似

(2-2)クラスター骨格電子

(3)直鎖状金属クラスターの化学(講師の最近の研究:資料なし)

講演題目「直鎖状金属クラスターを基盤とした分子性金属鎖の開発」

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など分極の少ないソフトな配位子(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。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。この分野の飛躍的発展は、化学者の新しいものへの好奇心はもとより、X線結晶構造解析やNMR分光法など最先端の物理的分析手法の発展とあいまったものである。また、分子軌道法による電子状態の解析は多種多様な現象を体系的にとらえるうえで大いに威力を発揮した。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。

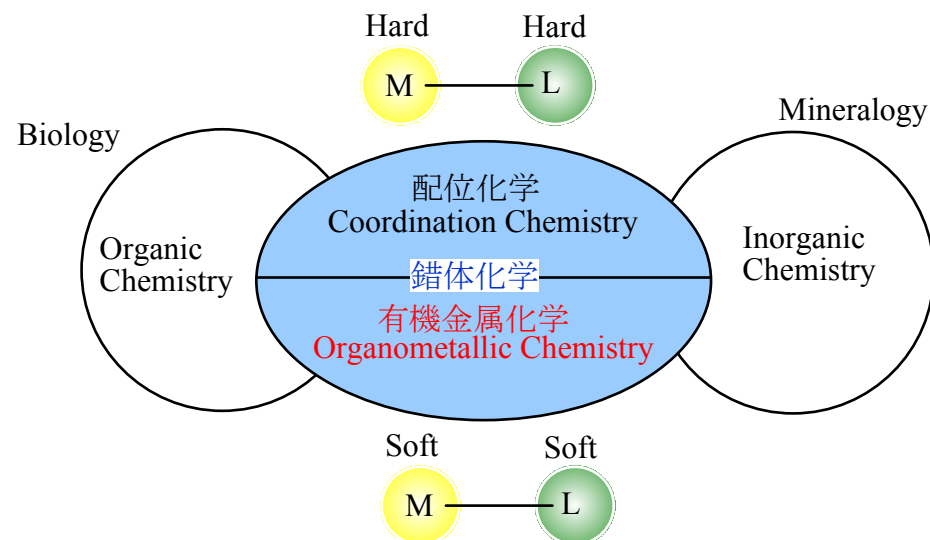
<最も基本的な定義>

金属-炭素結合を持つ化合物

有機金属化合物 Organometallic Compounds

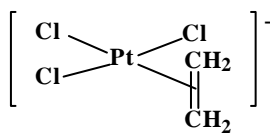
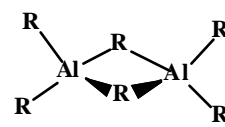
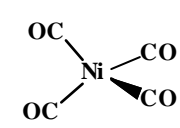
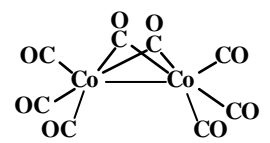
有機金属錯体 Organometallic Complexes

<学問分野としての位置付け>



夜明け前(1950年以前)

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

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

夜明け後(1950年以降)

フェロセンの合成と構造決定がなされた1950年代初めが”有機金属元年”

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

金属オレフィン結合

金属アルキル結合

金属カルボニル結合

その他有機金属化合物

備考

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

1951 フェロセンの合成

サンドイッチ化合物

Pauson, Nature 1951, 168, 1039

G. Wilkinson, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2125

E. O. Fischer, Z. Naturforsh 1952, 1954

1956 ヒドロホウ素化反応

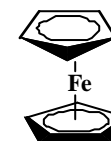
1973 Wilkinson, Fischerノーベル化学賞

1957 ヒドロケイ素化反応

1957 Wacker法

1953 Ziegler触媒の発見 オレフィンの低圧重合

1959 Natta触媒の発見



1963ノーベル化学賞

1961 Vaska錯体

金属-炭素多重結合の発見

1964 Fischer型カルベン錯体の発見

1970 Schrock型カルベン錯体の発見

窒素錯体の発見

1965 Allen, Senoff Ru-NN

1967 A. Yamamoto Co-NN

1969 J. Chatt; M. Hidai Mo-NN

1965 Wilkinson錯体

オレフィンの水素化反応

1970~1980 アセチレンの重合反応

Shirakawa

2000ノーベル化学賞

2005ノーベル化学賞
(オレフィンのメタセシス重合)

アイソローバル類似

1981 R. Hoffmann ノーベル化学賞

1971 Monsanto法 (酢酸の合成)

不斉触媒反応

~1980 オレフィンの不斉酸化反応 1980 Sharpless

~1980 オレフィンの不斉水素化反応 1980 Bisnich Chiraphos
1980 Noyori, Takaya BINAP

2001ノーベル化学賞

クロスカップリング反応

Ni触媒 1972 (Kumada, Tamao, Corriu)

Pd触媒 (1971 Mizorogi, 1972 Heck)

1975 Sonogashira etc

1977 Negishi

(1977 Migita, Kosugi), 1978 Stille)

1979 (Suzuki, Miyaura)

2010ノーベル化学賞

1980 R. West

Si-Si二重結合化合物の合成

2.有機金属化合物の一般原理

Basic Principles for Organometallic Compounds

18電子則 (有効原子番号則)

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

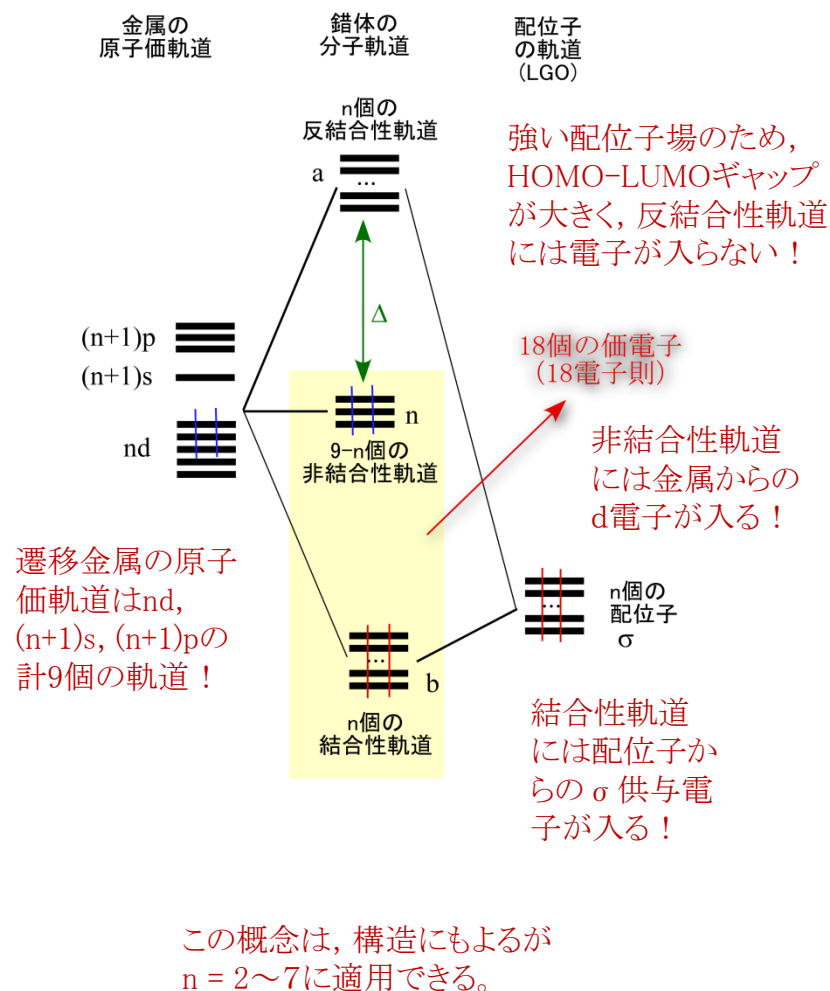
$$\text{錯体の価電子数} = \text{金属の価電子数 (d電子数)} + \text{配位子からの供与電子数}$$

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

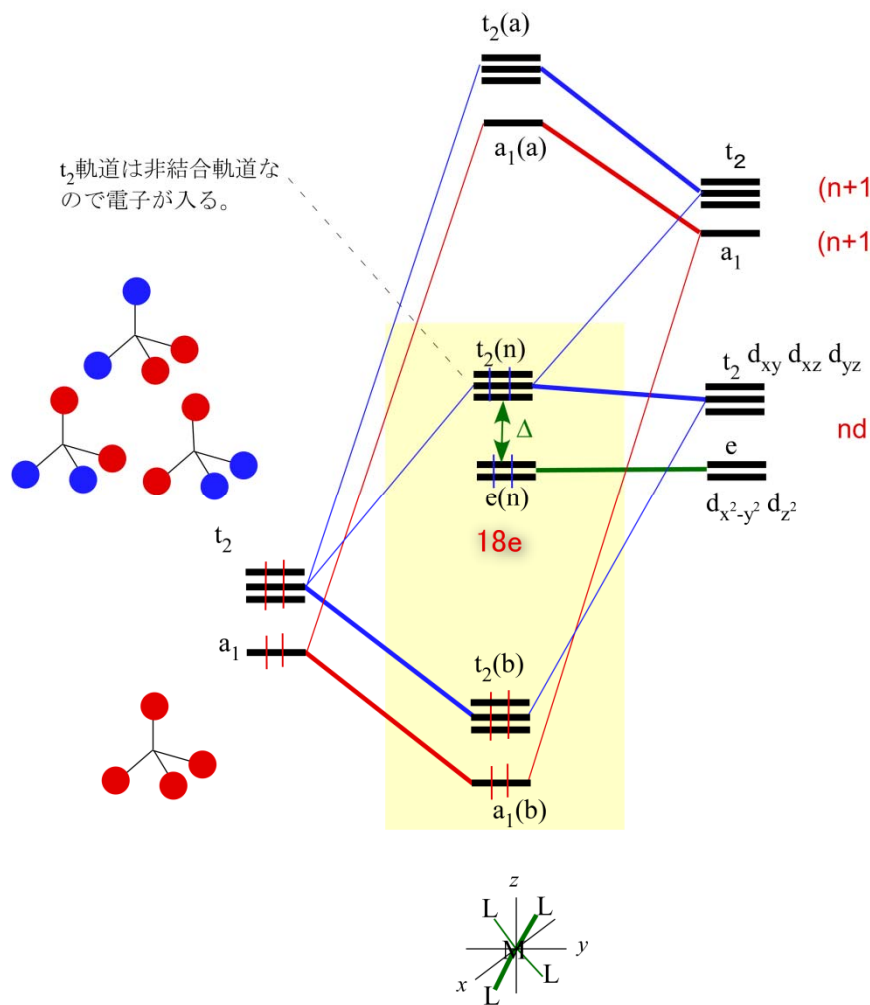
n個の配位子軌道と金属軌道のとの相互作用により、n個の結合性軌道とn個の反結合性軌道ができ、残る9-n個の金属軌道が非結合性軌道となる。ここで、低エネルギー側の9個の軌道が電子で満たされた場合(2 x 9 = 18 電子)、HOMO-LUMOのエネルギー差が大きくなり錯体は安定化する。

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

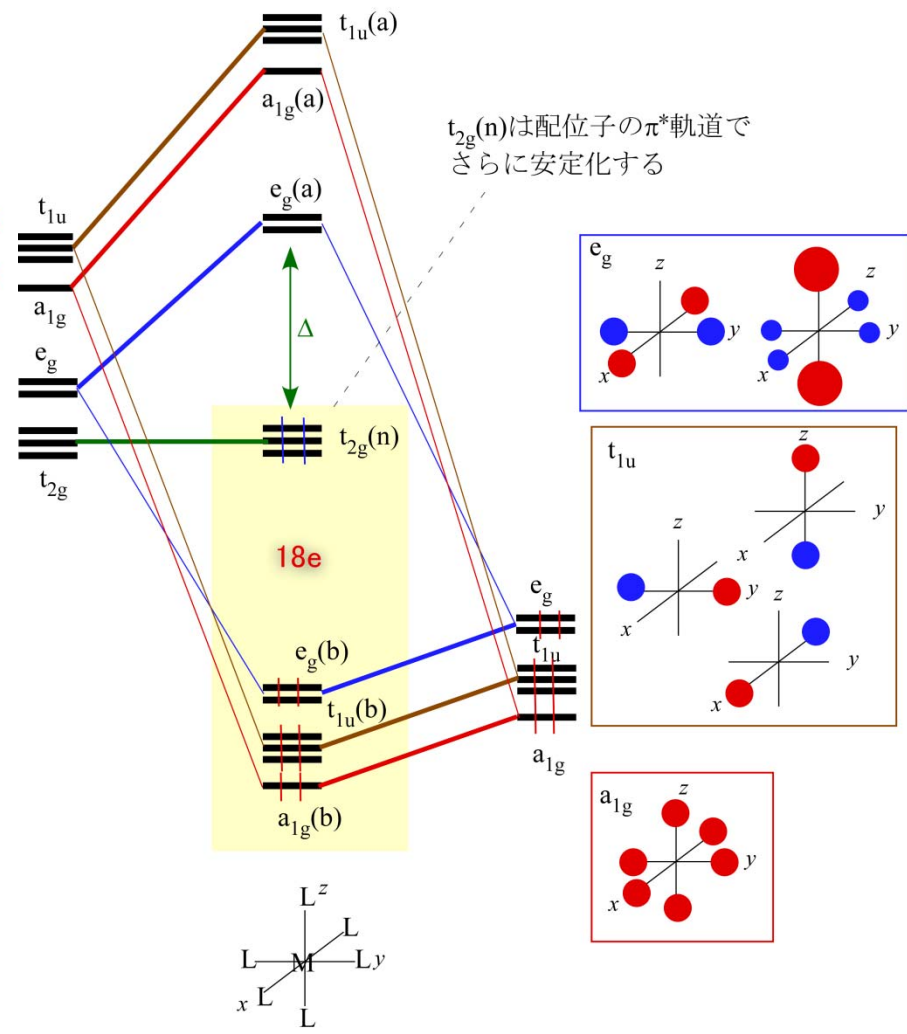
18電子則の分子軌道に基づく概念図



正四面体型錯体(T_d)の分子軌道



正八面体型錯体(O_h)の分子軌道



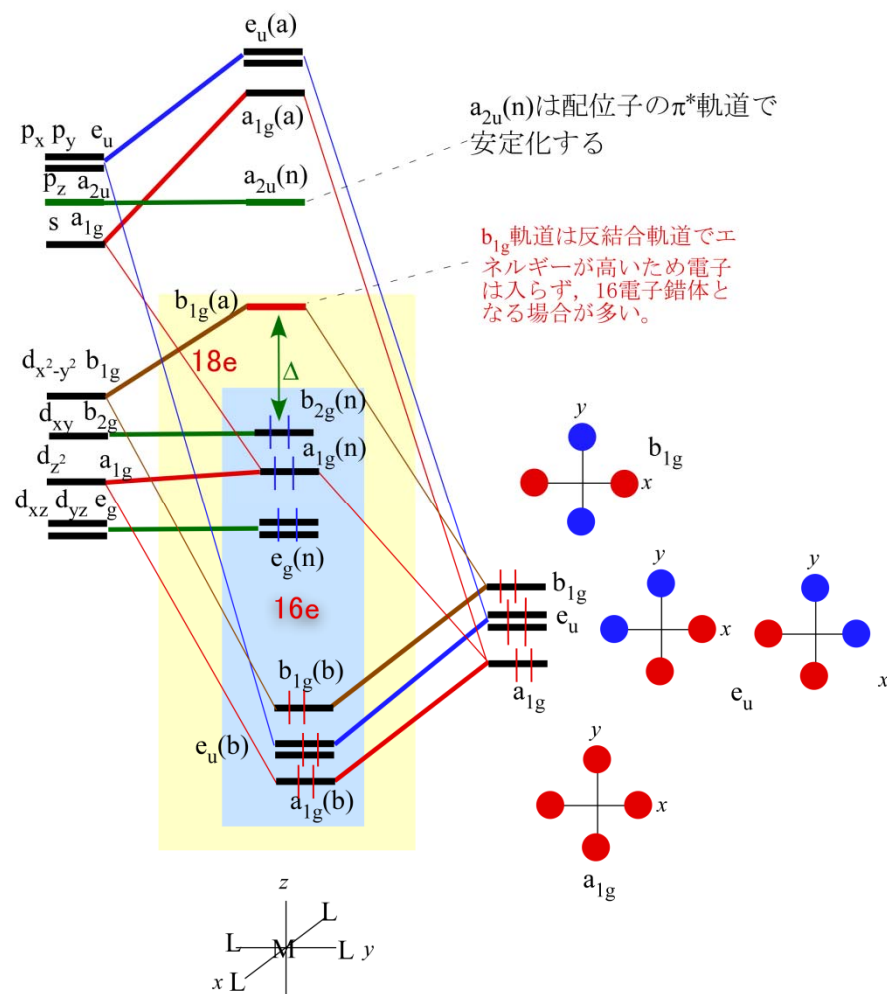
どちらも構造も、 n 個の結合性軌道と $9-n$ 個の非結合性軌道が充填され18電子を満足し、 n 個の反結合性軌道は空となっている。

18電子則の例外

18電子則はdブロックの錯体に対して一応に成立するものではなく例外も多い

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

平面四角形錯体(D_{4h})の分子軌道

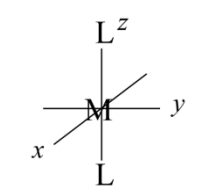
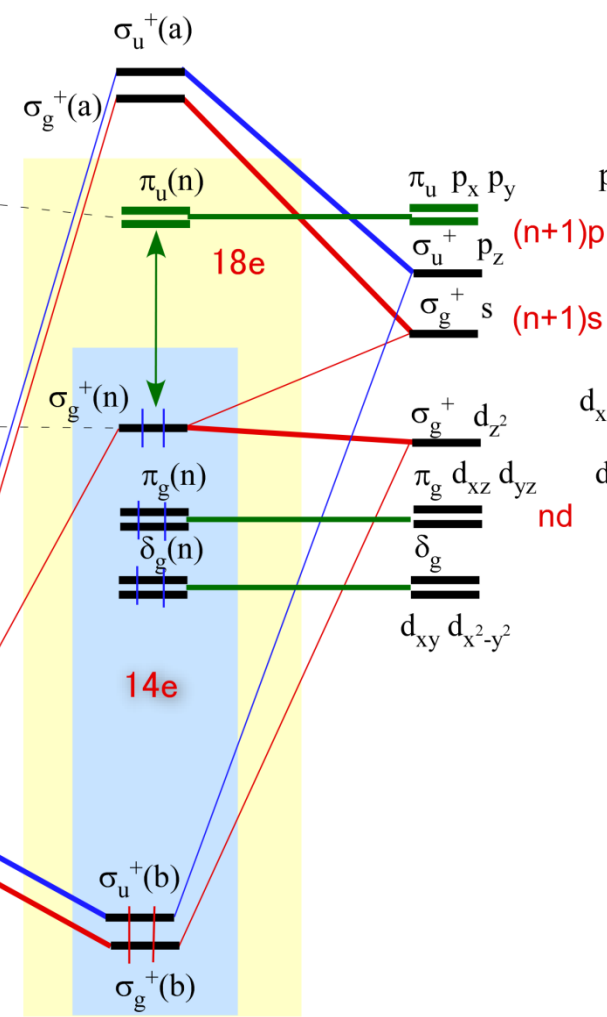
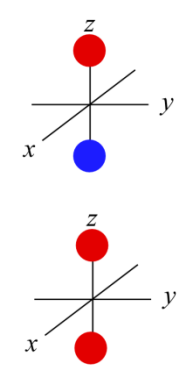


直線型錯体 $ML_2(D_{\infty h})$ の分子軌道

平面三角型錯体 $ML_3(D_{3h})$ の分子軌道

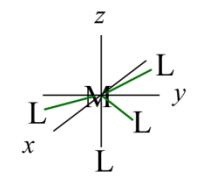
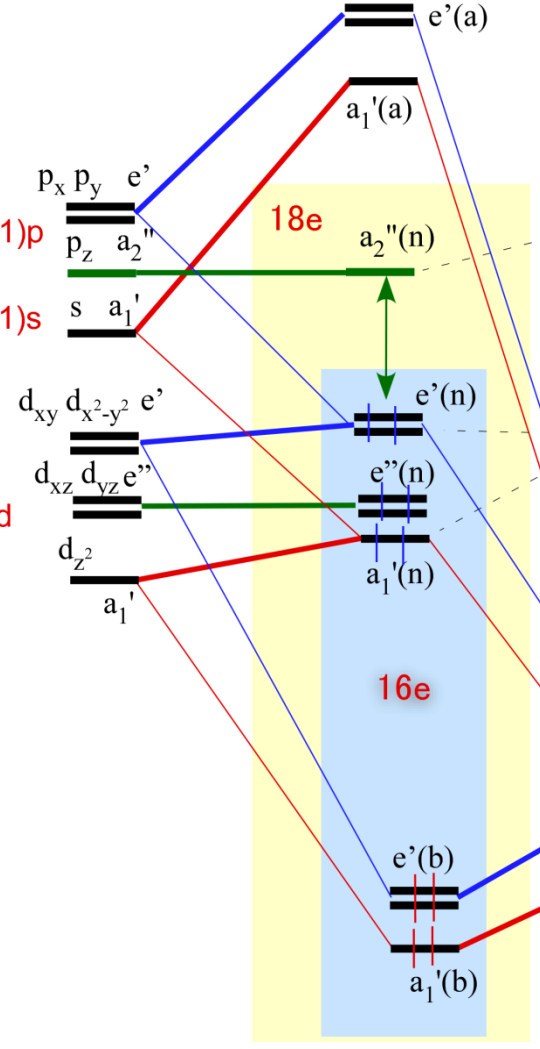
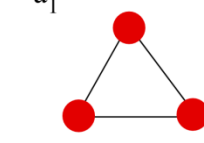
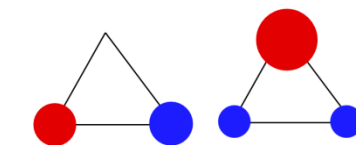
p_{π} 軌道は非結合軌道だがエネルギーが高いため電子は入らず、14電子錯体となる場合が多い。

d_{z^2} 軌道は非結合軌道なので電子が入る。



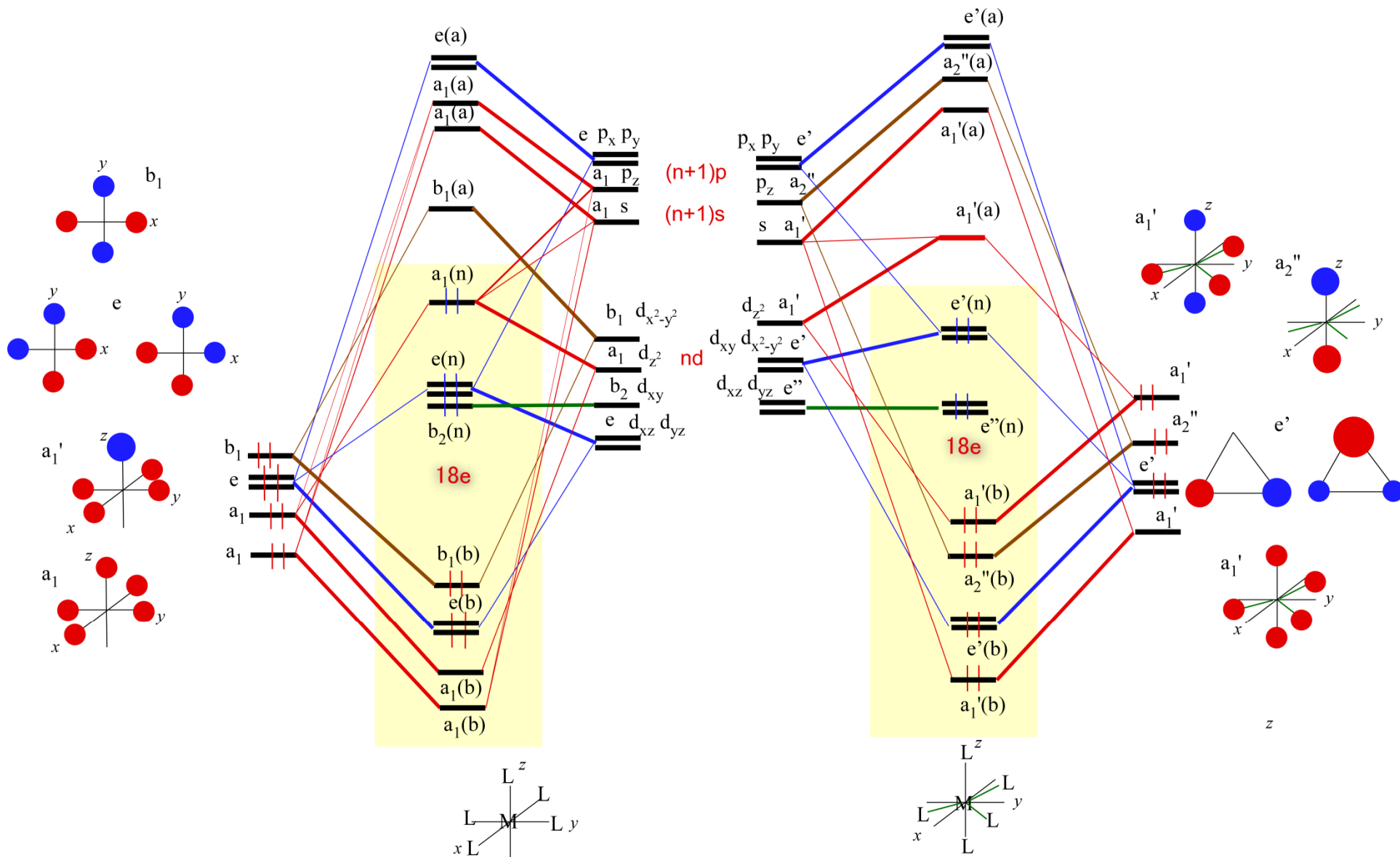
p_z 軌道は非結合軌道だがエネルギーが高いため電子は入らず、16電子錯体となる場合が多い。

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



軌道の対称性と群論

指標表を使う

点群の記号 C_{3v} (3m)

類の記号 (対称要素) $E, 2C_3, 3\sigma_v$

類の数 $h=6$

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

既約表現の記号 A_1, A_2, E

指標

各既約表現に属する軌道や回転操作

() 内は縮退している

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

点群 C_{3v} のある表現を既約表現に簡約する

	E	C_3	σ_v
$\Gamma(ABC)$	3	0	1
	$\chi(R)$		

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

表現 $\Gamma(ABC)$ 指標に既約表現 R が含まれる回数

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

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

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

$\Gamma(ABC) = A_1 + E$ に可約 (分解) される。

いくつかの点群の指標表

C_{2v} (2mm)	$E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$	$h=4$	$D_{2h}=V_h$ (mmm)	$E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma(xy), \sigma(xz), \sigma(yz)$	$h=8$
A_1	1 1 1 1	z, x^2, y^2, z^2	A_g	1 1 1 1 1 1 1 1	x^2, y^2, z^2
A_2	1 1 -1 -1	R_z, xy	B_{1g}	1 1 -1 -1 1 1 -1 -1	R_z, xy
B_1	1 -1 1 -1	x, R_y, zx	B_{2g}	1 -1 1 -1 1 -1 1 -1	R_y, zx
B_2	1 -1 -1 1	y, R_x, yz	B_{3g}	1 -1 -1 1 1 -1 -1 1	R_x, yz
			A_u	1 1 1 1 -1 -1 -1 -1	
			B_{1u}	1 1 -1 -1 -1 -1 1 1	z
			B_{2u}	1 -1 1 -1 -1 1 -1 1	y
			B_{3u}	1 -1 -1 1 -1 1 1 -1	x
		g, u を考慮			
C_{3v} (3m)	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	$h=6$	D_{3h} (6m2)	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	$h=12$
A_1	1 1 1	z, x^2+y^2, z^2	A_1'	1 1 1 1 1 1	x^2+y^2, z^2
A_2	1 1 -1	R_z	A_2'	1 1 -1 1 1 -1	R_z
E	2 -1 0	$(x, y), (R_x, R_y)$	E''	2 -1 0 2 -1 0	$(x, y), (x^2-y^2, xy)$
			A_1''	1 1 1 -1 -1 -1	
			A_2''	1 1 -1 -1 -1 1	z
			E''	2 -1 0 -2 1 0	$(R_x, R_y), (zx, yz)$
		$'$ を考慮			
C_{4v} (4mm)	$E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	$h=8$	D_{4h} (4/mmm)	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	$h=16$
A_1	1 1 1 1 1	z, x^2+y^2, z^2	A_{1g}	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	x^2+y^2, z^2
A_2	1 1 1 -1 -1	R_z	A_{2g}	1 1 1 -1 -1 1 1 1 -1 -1	R_z
B_1	1 -1 1 1 -1	x^2-y^2	B_{1g}	1 -1 1 1 -1 1 -1 1 1 -1	x^2-y^2
B_2	1 -1 1 -1 1	xy	B_{2g}	1 -1 1 -1 1 1 -1 1 -1 1	xy
E	2 0 -2 0 0	$(x, y), (R_x, R_y), (zx, yz)$	E_g	2 0 -2 0 0 2 0 -2 0 0	$(R_x, R_y), (zx, yz)$
			A_{1u}	1 1 1 1 -1 -1 -1 -1 -1 -1	z
			A_{2u}	1 1 1 -1 -1 -1 -1 -1 1 1	
			B_{1u}	1 -1 1 1 -1 -1 1 -1 -1 1	
			B_{2u}	1 -1 1 -1 -1 1 -1 1 -1 1	
			E_u	2 0 -2 0 0 -2 0 2 0 0	(x, y)
		g, u を考慮			
$C_{\infty v}$	$E, 2C_\infty^\phi, \infty\sigma_v$	$h=\infty$	O_h (m3m)	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2' (=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	$h=48$
$A_1 (\Sigma^+)$	1 1 1	z, x^2+y^2, z^2	A_{1g}	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	$x^2+y^2+z^2$
$A_2 (\Sigma^-)$	1 1 -1	R_z	A_{2g}	1 1 -1 -1 1 1 -1 -1 1 1 -1	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$E_1 (\Pi)$	2 2 cos ϕ 0	$(x, y), (R_x, R_y), (zx, yz)$	E_g	2 -1 0 0 2 2 0 -1 2 0	$(R_x, R_y, R_z), (xy, yz, zx)$
$E_2 (\Delta)$	2 2 cos 2 ϕ 0	(xy, x^2-y^2)	T_{1g}	3 0 -1 1 -1 3 1 0 -1 -1	
\vdots	\vdots		T_{2g}	3 0 1 -1 -1 3 -1 0 -1 1	
			A_{1u}	1 1 1 1 1 -1 -1 -1 -1 -1	
			A_{2u}	1 1 -1 -1 1 -1 1 -1 -1 1	
			E_u	2 -1 0 0 2 -2 0 1 -2 0	
			T_{1u}	3 0 -1 1 -1 -3 -1 0 1 1	(x, y, z)
			T_{2u}	3 0 1 -1 -1 -3 1 0 1 -1	
		g, u を考慮			
T_d (43m)	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	$h=24$			
A_1	1 1 1 1 1	$x^2+y^2+z^2$			
A_2	1 1 1 -1 -1				
E	2 -1 2 0 0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$			
T_1	3 0 -1 1 -1	(R_x, R_y, R_z)			
T_2	3 0 -1 -1 1	$(x, y, z), (xy, yz, zx)$			

<便利> 各点群における配位子軌道の対称適合関数 (軌道) と既約表現

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

<便利> 各点群における原子軌道の既約表現

軌道の対称性と群論

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

価電子数の数え方

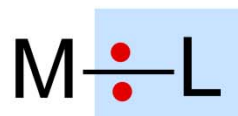
配位子

中性で偶数電子供与体



錯体

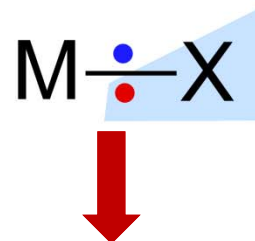
中性で偶数電子供与



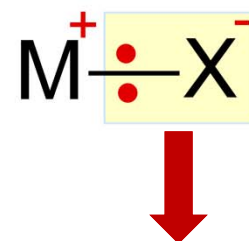
中性で奇数電子供与体



中性で奇数電子供与



イオンで偶数電子供与



Covalent method

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

Ionic method

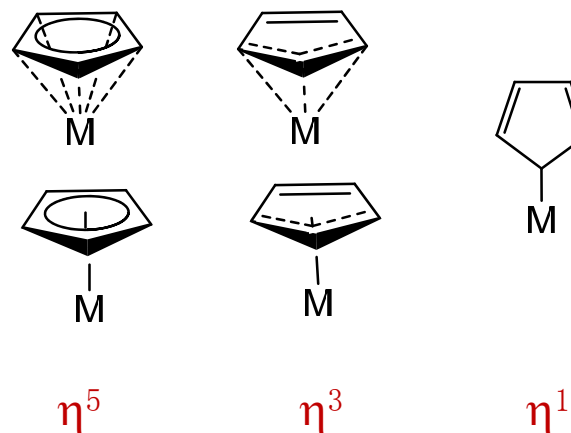
- 金属の酸化数を考慮する
- 配位子を電子対供与体として扱う
- 複雑な錯体(例えば多核錯体)に適用するのは難しい
- イオン結合性を過剰に見積もり、金属の電荷を高く見積もりすぎる

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

有機配位子

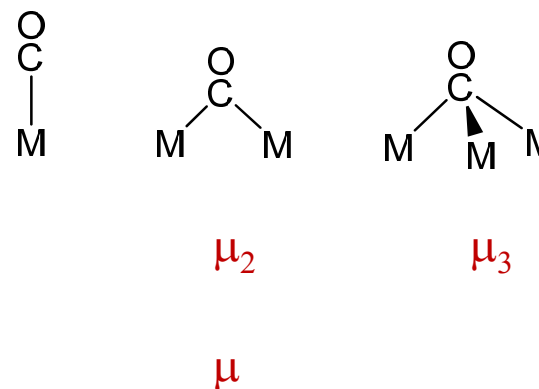
多座性 (hapticity)

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



架橋 (bridge)

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



有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^{a,b}

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

L

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

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

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


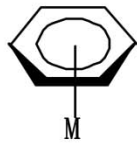

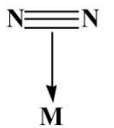
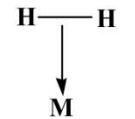
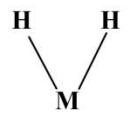
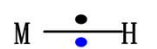
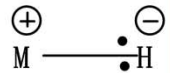
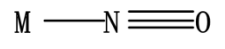
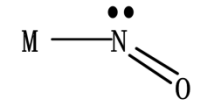
a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合2電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合4電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体。

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

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

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

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

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

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

有機金属錯体における典型的な配位子とその結合様式^a

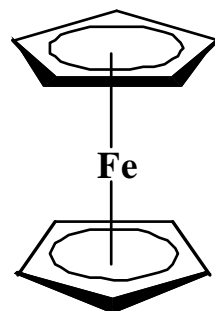
配位子	配位様式	供与電子数 ^b (covalent method (中性))	構造	供与電子数 (ionic method)	
ホスフィン ^c phosphine	η^1	2	$M \leftarrow PR_3$		
チオール ^c , アルコール ^c	η^1	2			
アミン ^c , イミン ^c	η^1	2	$M \leftarrow L$		
チオエーテル ^c , エーテル ^c	η^1	2			
ニトリル ^c , ケトン ^c	η^1	2			
ハロゲン X	η^1	末端 1 架橋 3		2 (-1) ^d 4 (-1) ^k	
チオラト アルコキシド アミド	SR OR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

末端配位で σ 供与だけでなく π 供与も加えて3電子供与体 (covalent method), 4電子供与体 (ionic method) となる場合もある

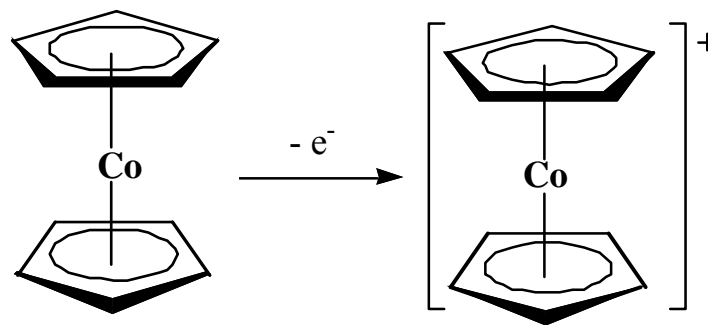
- a) 典型的な配位様式のみを示す。また、架橋構造については特にふれない。有機配位子以外のもので良くみられるものも示した。
 b) 配位子を中性とした場合の金属への供与電子数。 c) 錯体中で中性。 d) モノアニオン(-1)とした場合2電子供与体。 e) ジアニオン(-2)とした場合4電子供与体。 f) トリアニオン(-3)とした場合6電子供与体。 g) モノアニオン(-1)とした場合4電子供与体。 h) モノアニオンとした場合6電子供与体。 i) モノカチオン(+1)とした場合6電子供与体となる。 j) モノカチオン(+1)とした場合2電子供与体。 k) モノカチオン(+1)とした場合4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

問題1

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



錯体の価電子数 $8 + 5 \times 2 = 18$



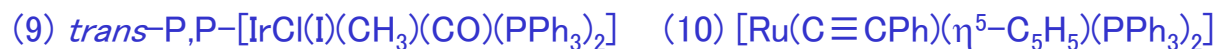
$9 + 5 \times 2 = 19$

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

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

問題2

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

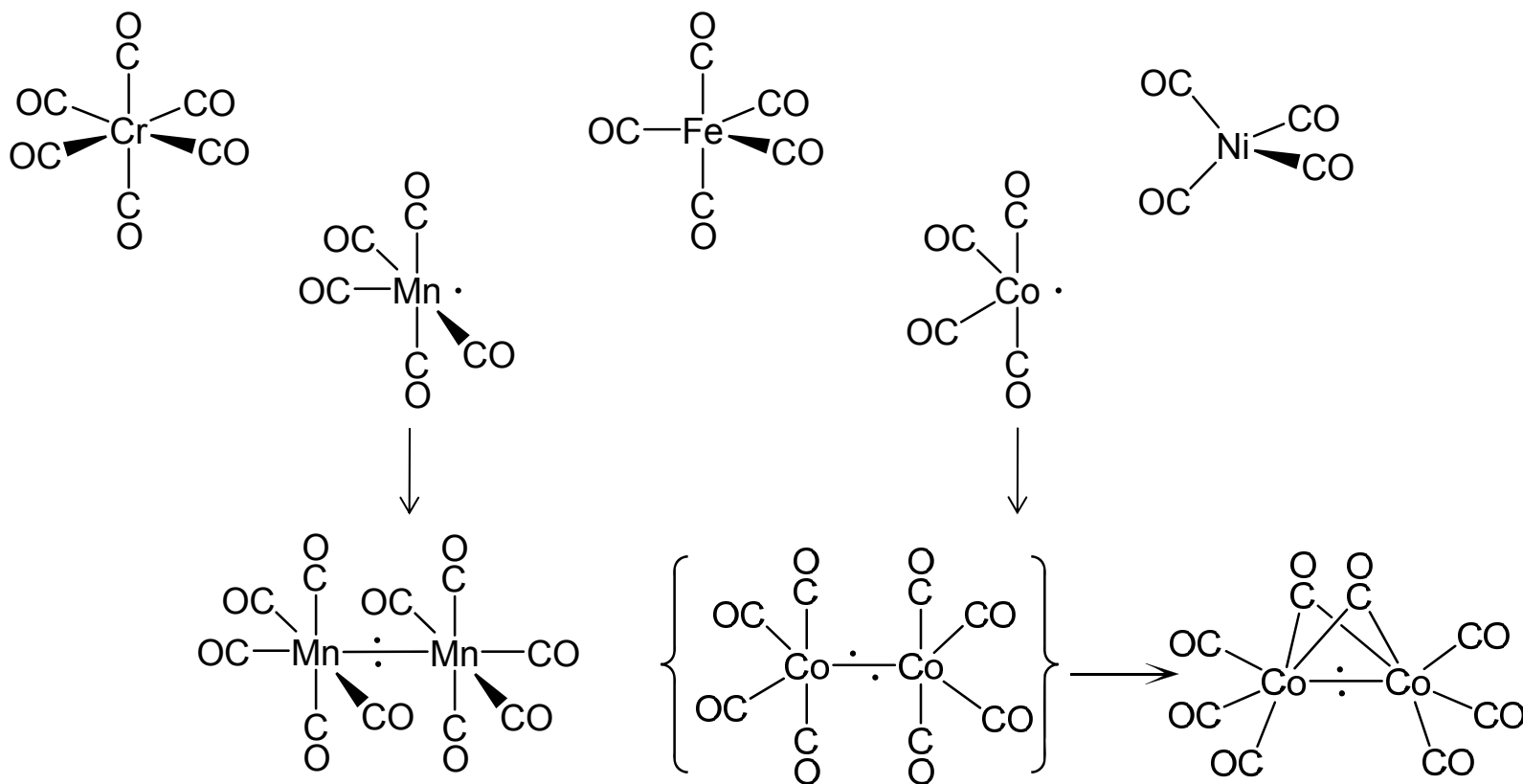


<Covalent method>一つの金属上の電子数を数える場合には、金属および配位子を中性として扱い、錯体が電荷を帯びている場合にはその数を全体に加減する。金属-金属結合がある場合には1個のM-M結合から1電子(相手側の不対電子)が供与される。ある配位子が複数の金属に架橋している場合には、その配位子の供与電子数を金属の数で割ったものを価電子に加える。計算方法はこれに限ったものではないが、Ionic methodのように金属の酸化数や配位子の電荷を特定するやり方は、有機金属錯体ではより作業を複雑にする場合がある。まずはCovalent methodで計算してみよう。

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

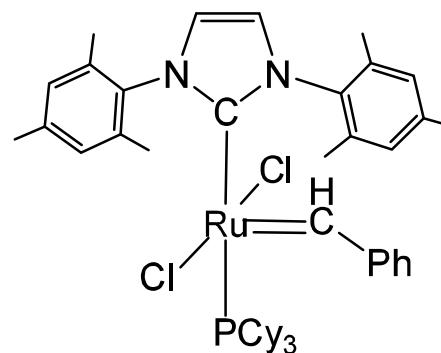
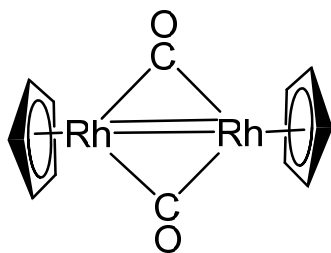
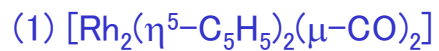
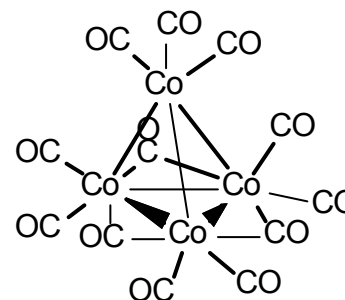
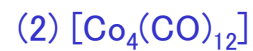
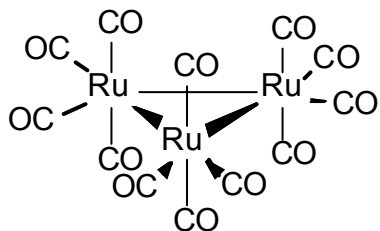
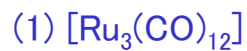
問題3

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



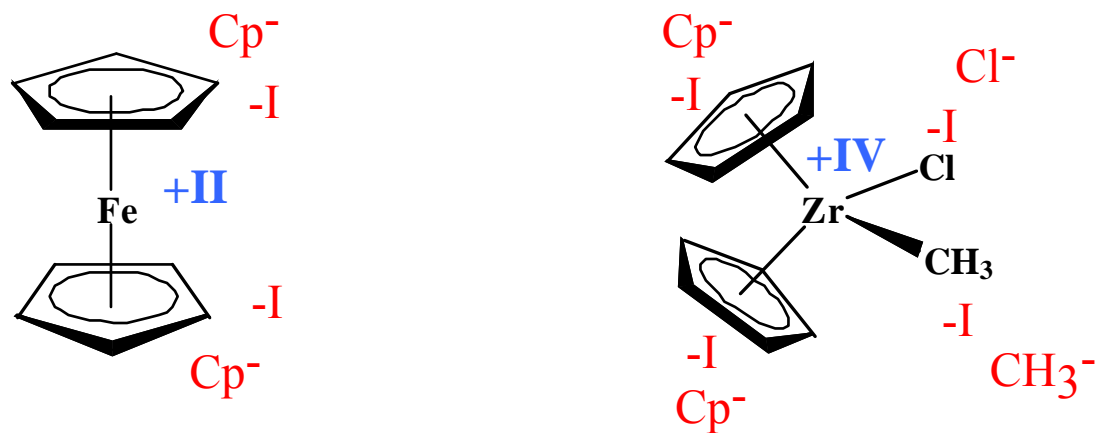
(説明) Cr~Niの金属カルボニル錯体はいずれも18電子則を満足する構造で、金属のd電子が偶数個の場合には単核、奇数個の場合には不対電子を出し合って金属-金属結合をつくり複核構造となる。金属はいずれも0価であるが、金属上の電子がCOの π^* 軌道に逆供与されることにより安定化される。金属に対する価電子数を計算するには金属のd電子と配位子からの供与電子数を合計する。金属のd電子数は、その原子番号から最も近い希ガスの原子番号を引くことで導かれる。

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



金属の酸化数

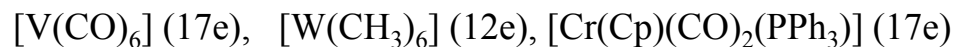
有機金属錯体における金属の酸化数を明記する必要がある場合には、ハロゲン、水素、アルキル、シクロペンタジエニル、インデニルなどの配位子を形式的に-1のアニオンと考え、それに見合う電子を金属から配位子に移すことにより金属の酸化数を決める。(Ionic methodと同様のやり方)



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

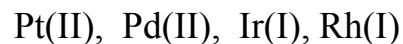
18電子則の例外 (結構多いことにもう一度注意)

(1) 5族以下の前周期遷移金属錯体でd電子が少ない場合 (立体的要因)



(2) 非常にかさ高い配位子を持つ金属錯体 (立体的要因)

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

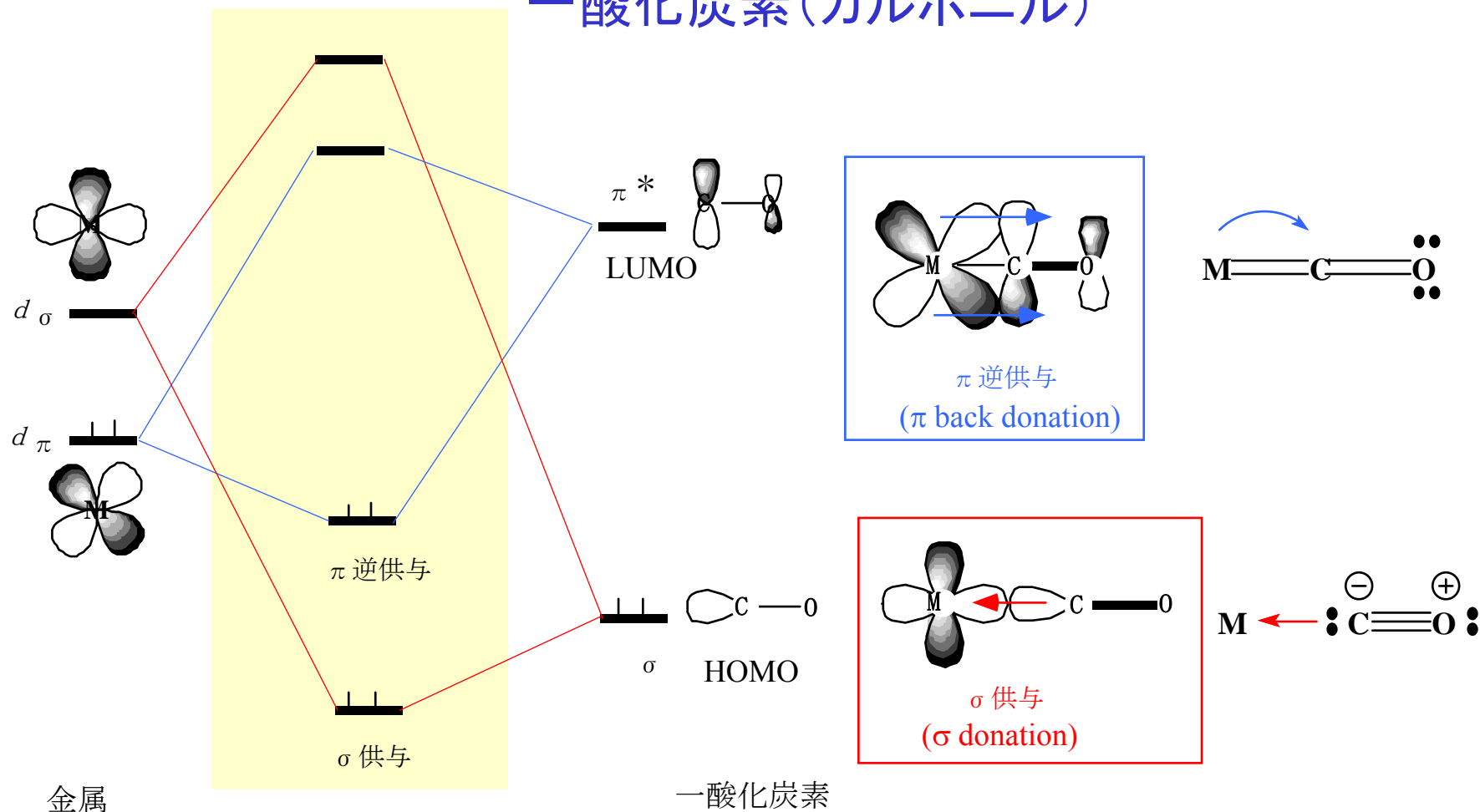


(4) 弱い配位子場で開殻系の (不対d電子を持つ) ウェルナー型錯体

3.基本配位子

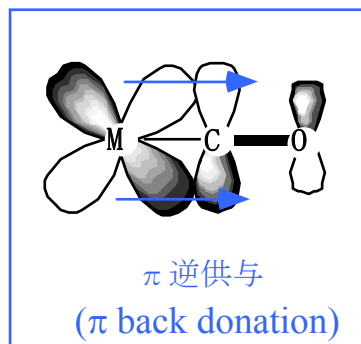
Representative Ligands

一酸化炭素(カルボニル)



COのHOMOは炭素上に張り出した 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。

一酸化炭素(カルボニル)

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

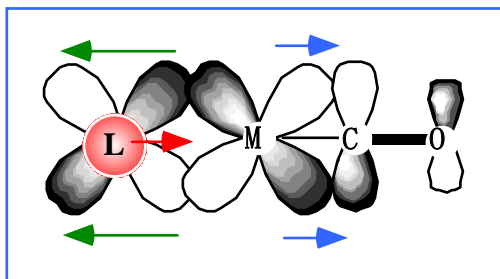
架橋構造に応じて変化

IRの ν (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

一酸化炭素(カルボニル)

 π トランス影響 π trans effect

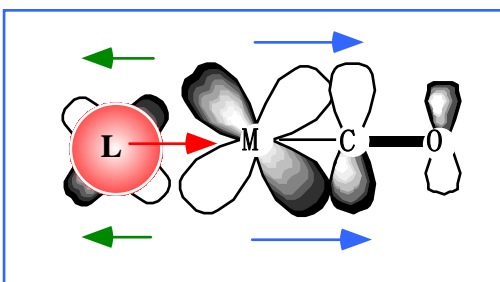
トランス配位子

π 逆供与大
 (π 受容性 (酸性) 大)
 < σ 供与性小 >

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)
 < σ 供与性大 >

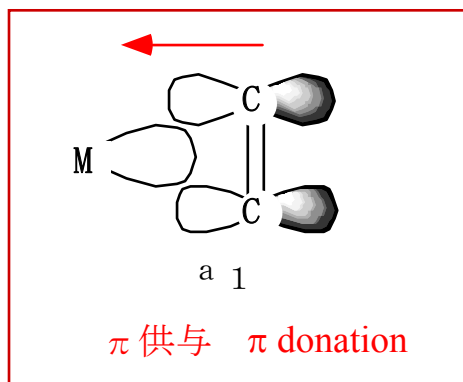
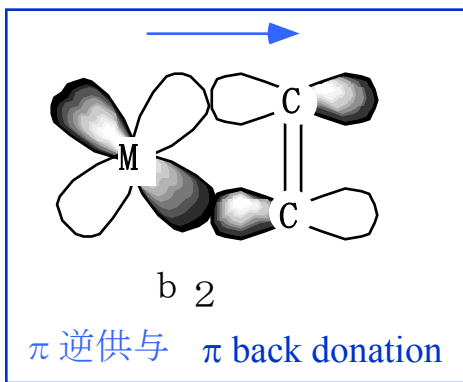
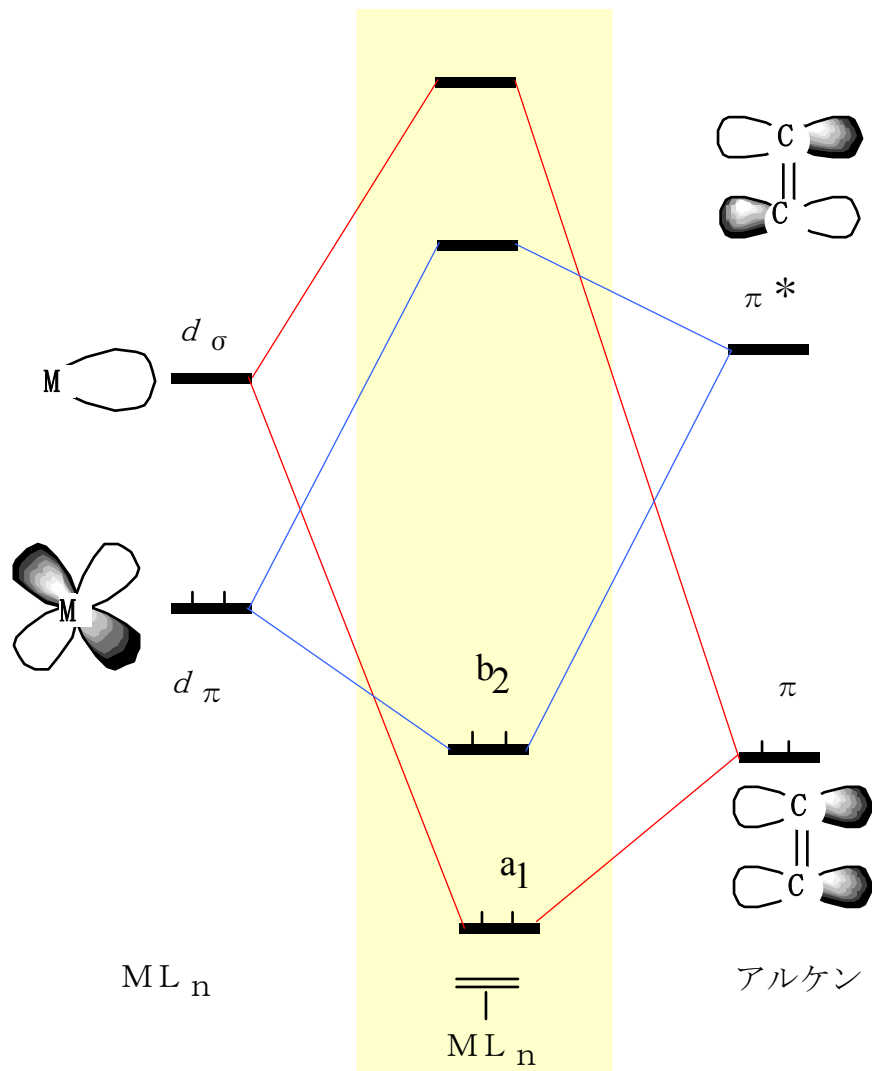
 π 逆供与大

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
$$\text{NO}^+ > \text{CS} > \text{CO} > \text{RNC} > \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PClR}_2 > \text{P(OR)}_3 > \text{PR}_3 > \text{RCN} > \text{NH}_3$$

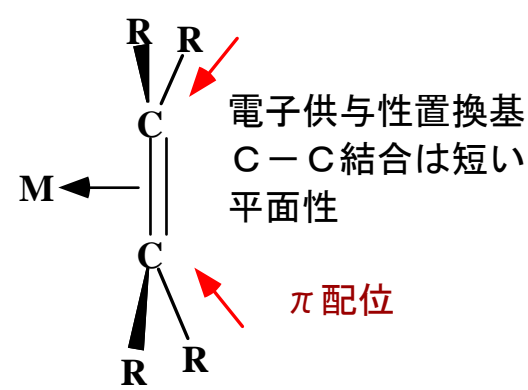
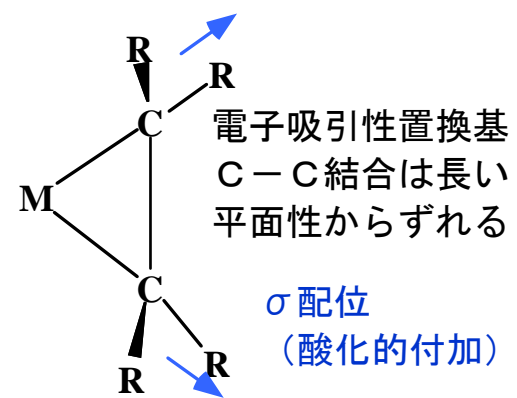
アルケン

Dewar-Chatt-Duncanson Model

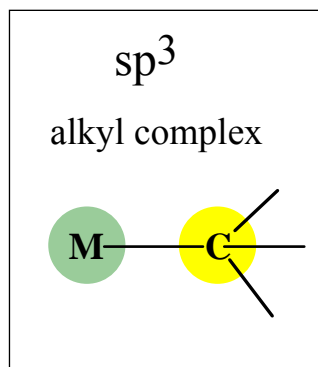


Synergic Bonding
 協同結合で安定化

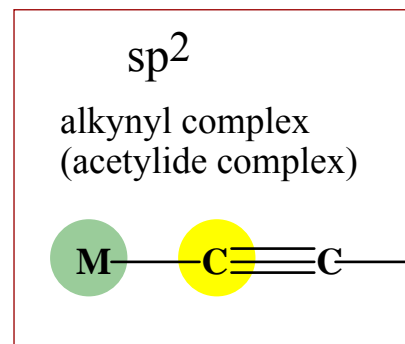
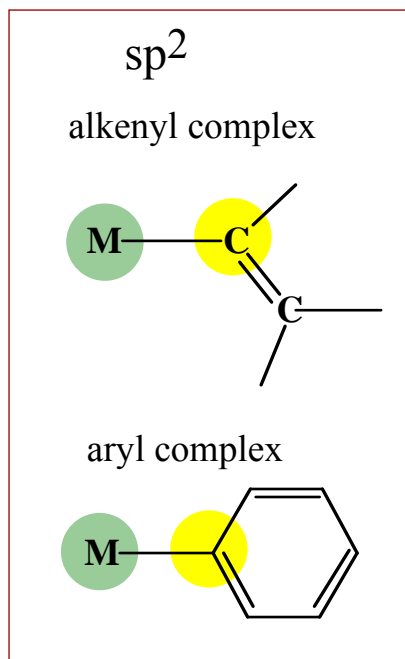
エチレン分子のHOMOである π 軌道は金属の d_{σ} 軌道と重なり、占有された σ 結合性軌道 (a_1)を作る。また、エチレンのLUMOである π^* 軌道は金属の充填された d_{π} 軌道と相互作用し π 結合性軌道 (b_2)を作る。(このように金属-アルケン結合は配位子から金属への π 電子の供与と金属から配位子への π 逆供与によって説明される。これら二つの相互作用も互いに相乗効果があり、両者が強くなれば安定なアルケン錯体ができる。



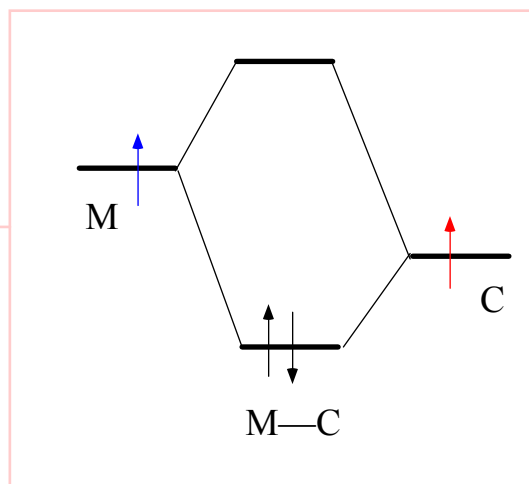
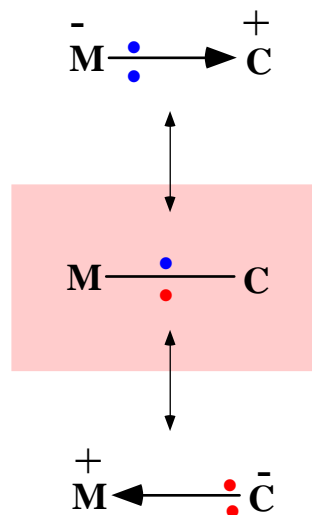
金属-炭素の結合



β 水素のない
アルキルが安定



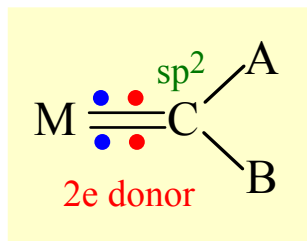
π 逆供与による
安定化あり



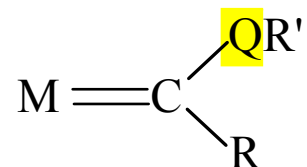
M-C結合エネルギー
120~350 kJ/mol

C-C結合エネルギー
347 kJ/mol

金属-炭素二重結合



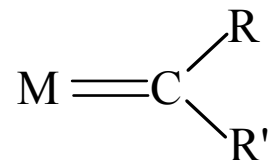
カルベン錯体
(carbene complex)



QR' = OR, NHR

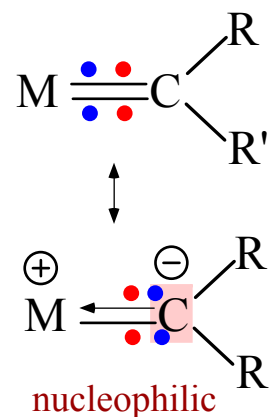
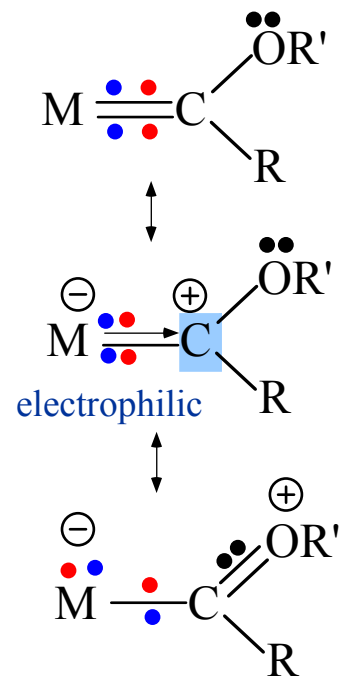
Fischer型カルベン錯体 (1964)

アルキリデン錯体
(alkylidene complex)



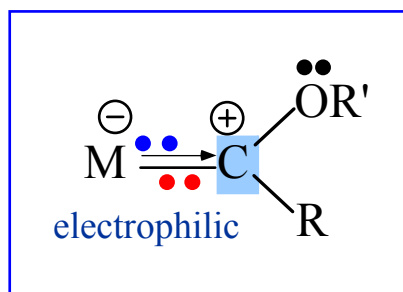
R, R' = R, H

Schrock型カルベン錯体 (1970)



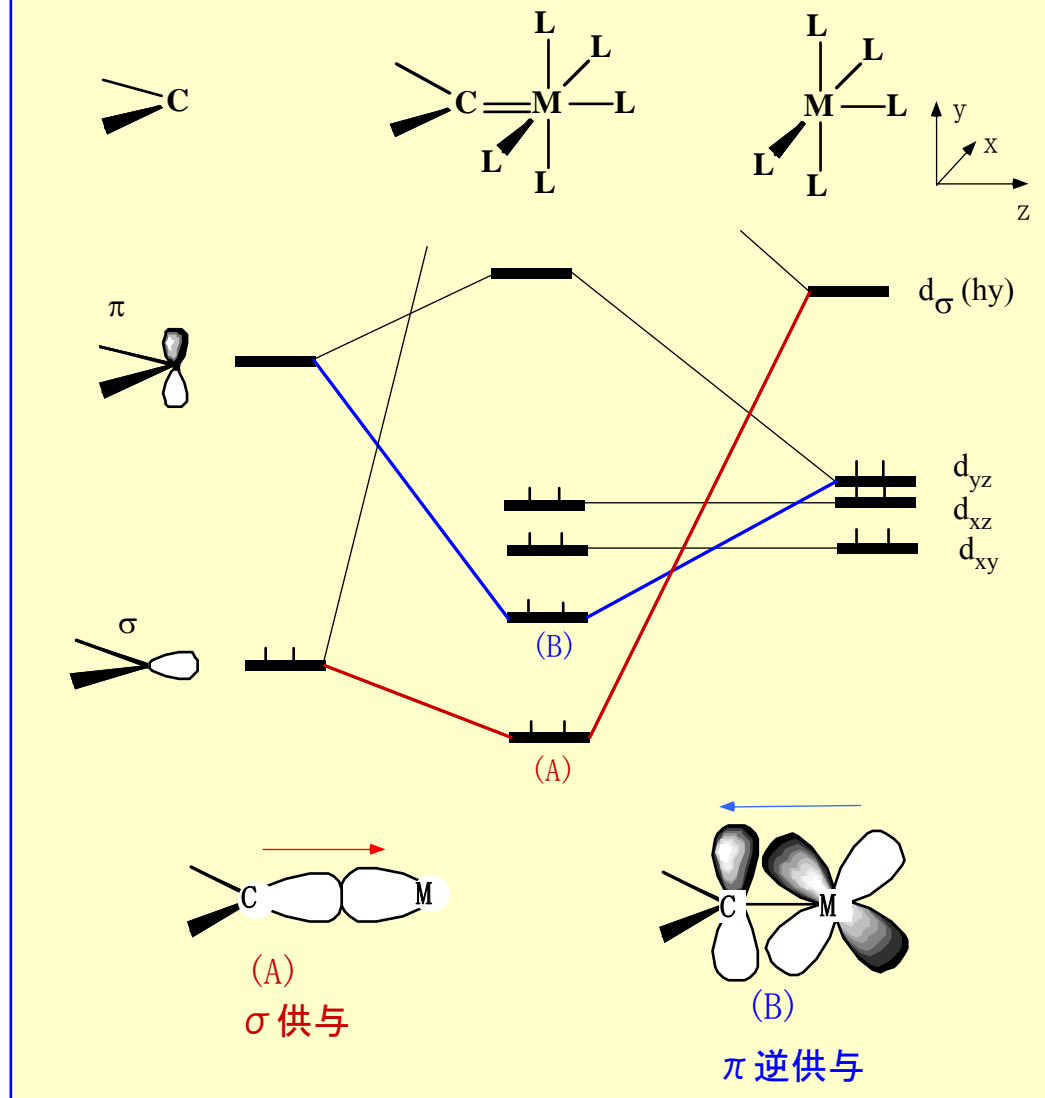
● Fischer型カルベン錯体の電子状態

金属-炭素二重結合

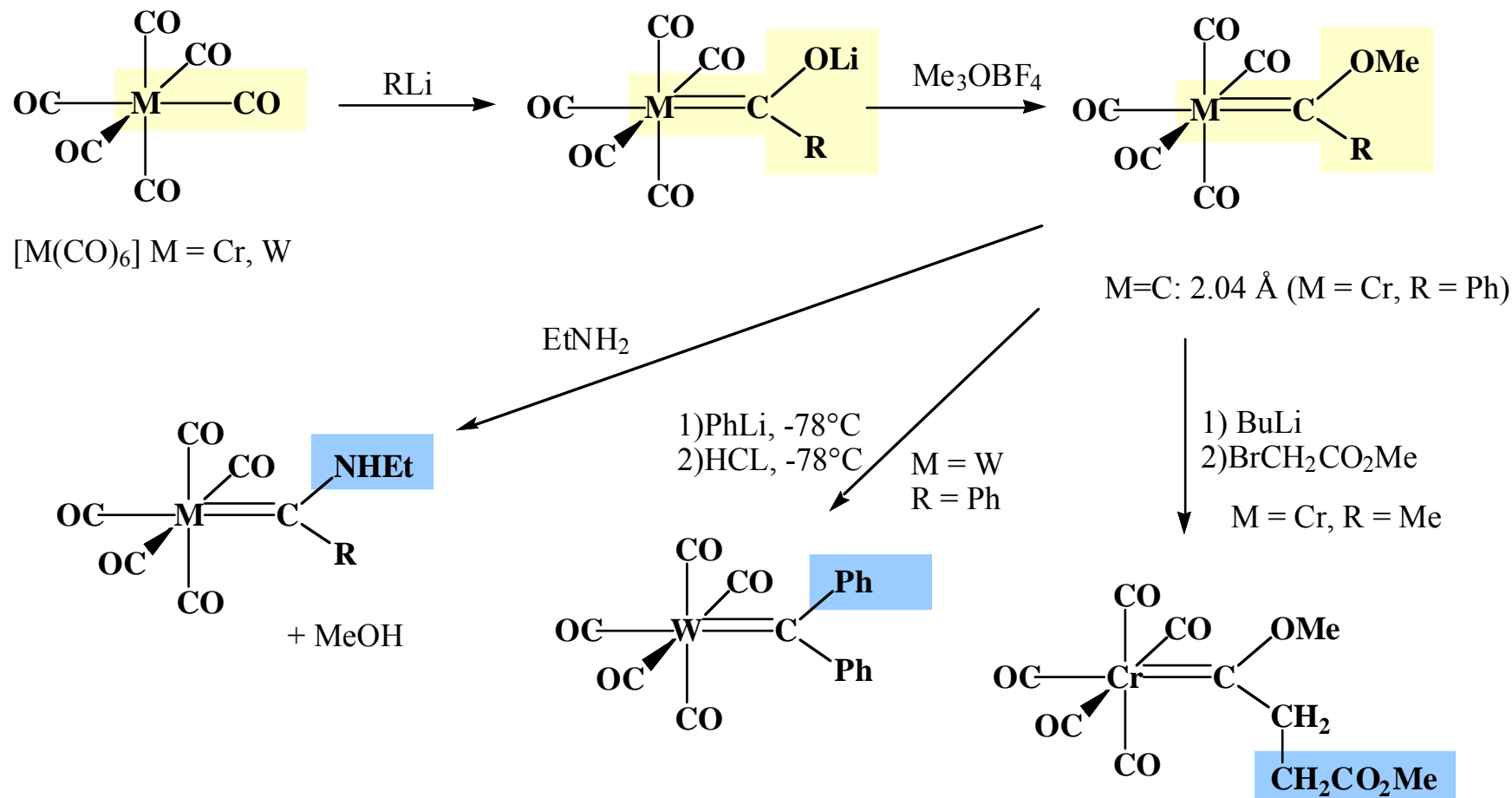


中性 2 電子供与体
後周期遷移金属
配位炭素は求電子的

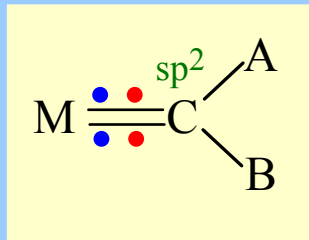
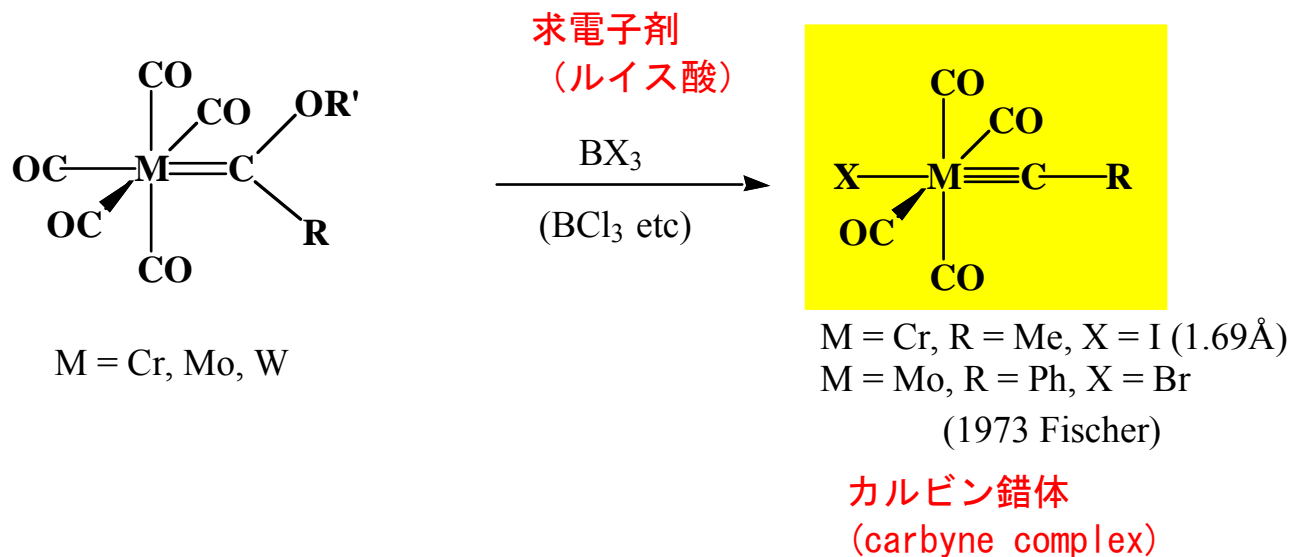
Fischer型カルベン錯体の模式的な分子軌道エネルギー準位図



● Fischer型カルベン錯体の合成と反応

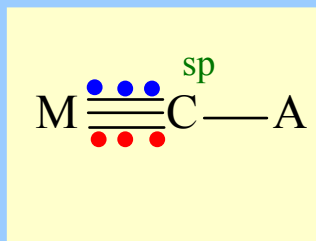


● Fischer型カルベン錯体の反応



2e donor

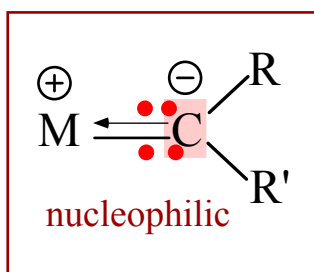
M-C 二重結合 ($\sigma + \pi$)



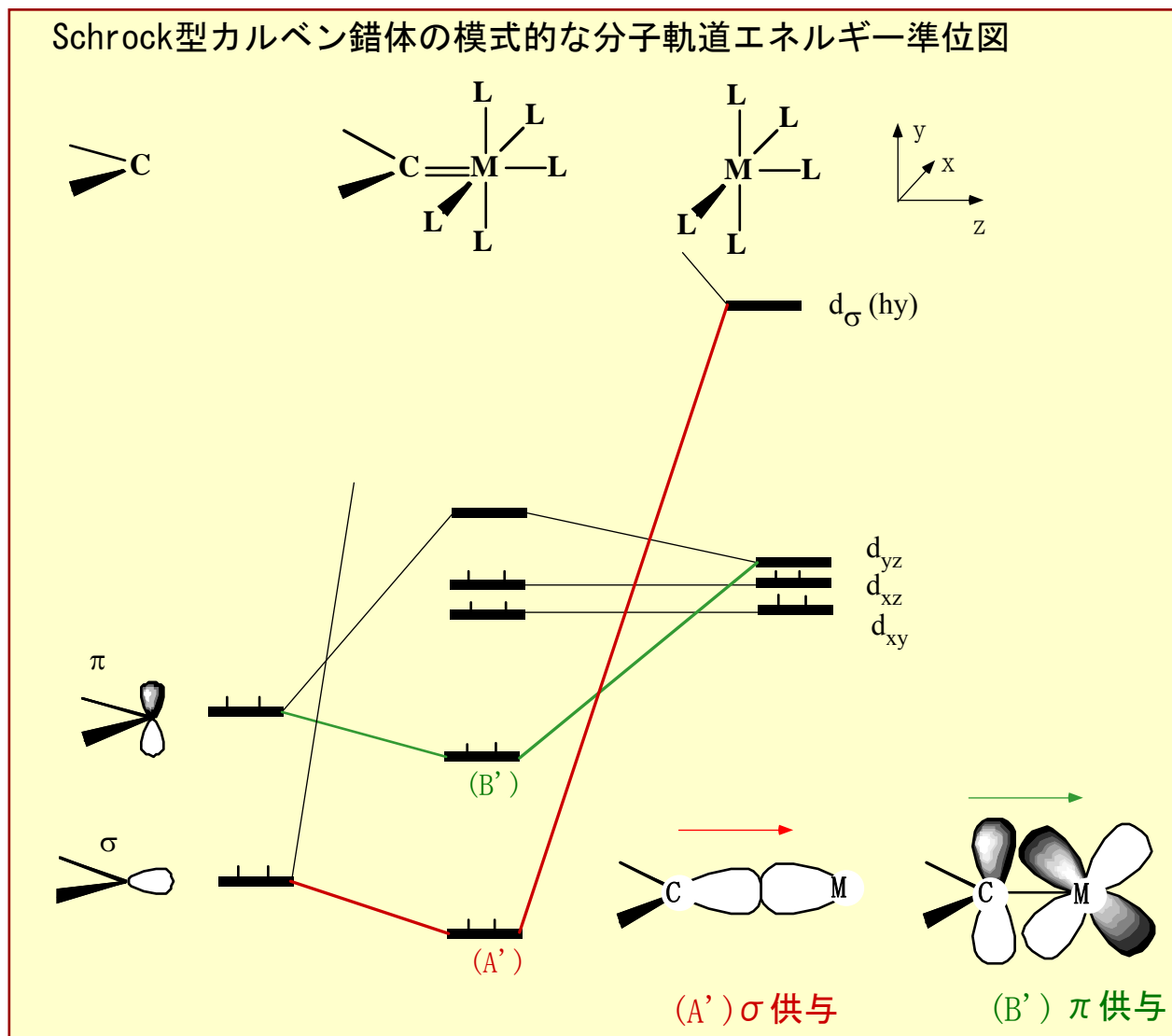
3e donor

M-C 三重結合 ($\sigma + \pi + \pi$)

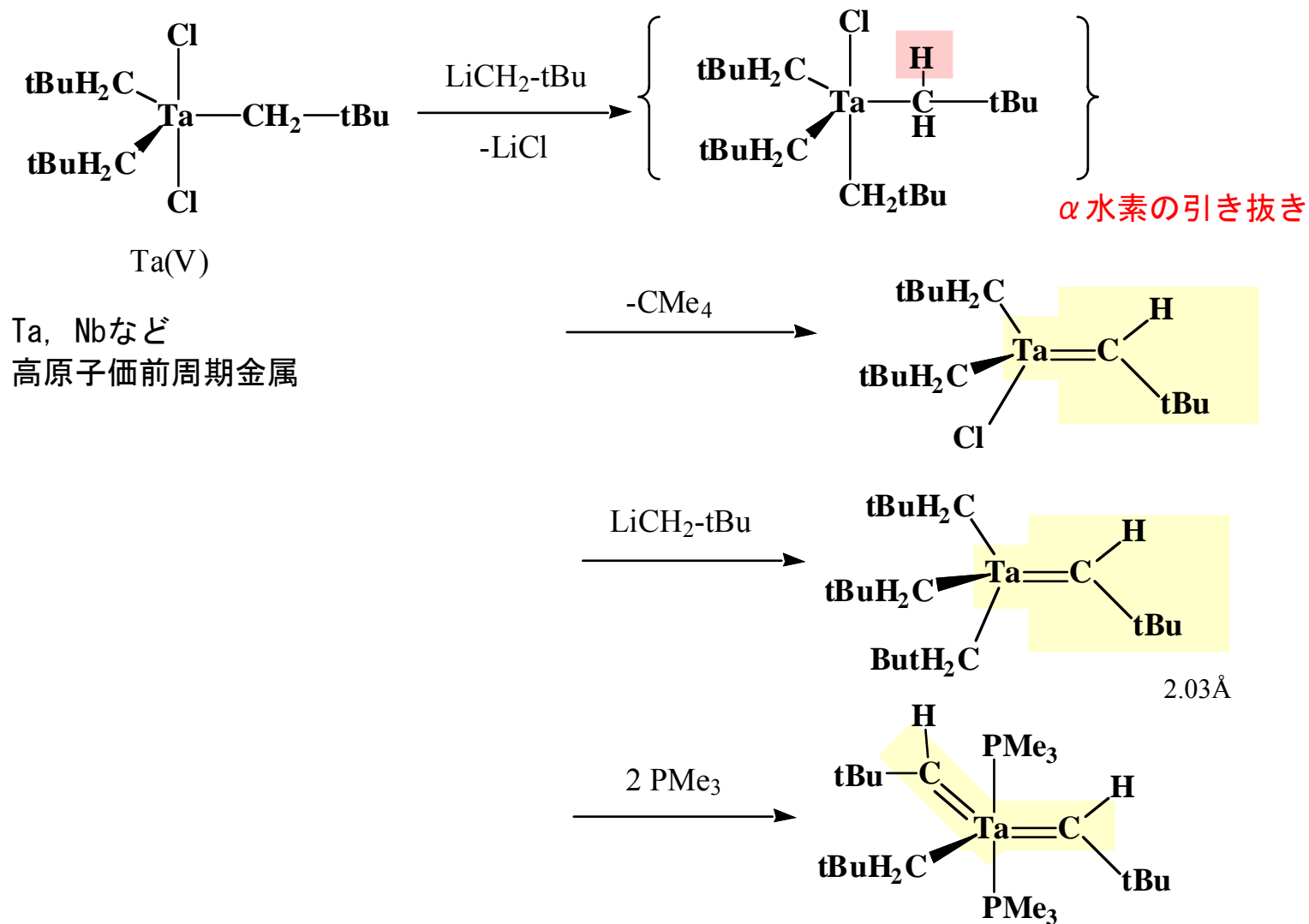
● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の電子構造



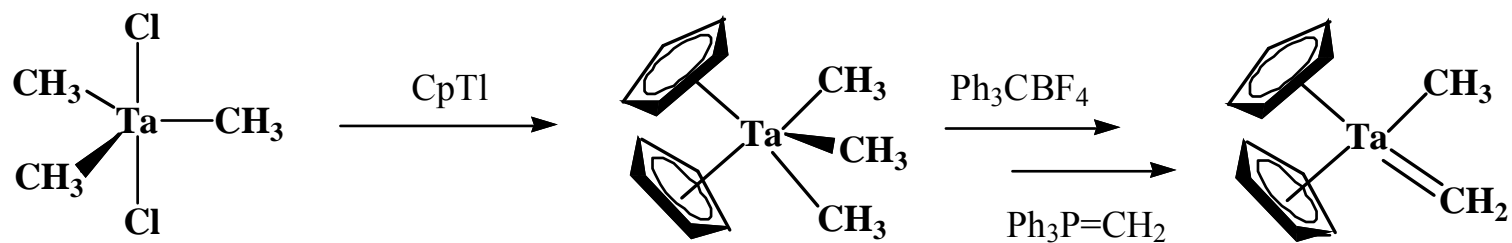
-2アニオン4電子供与体
前周期遷移金属
配位炭素は求核的
(イリドに類似)



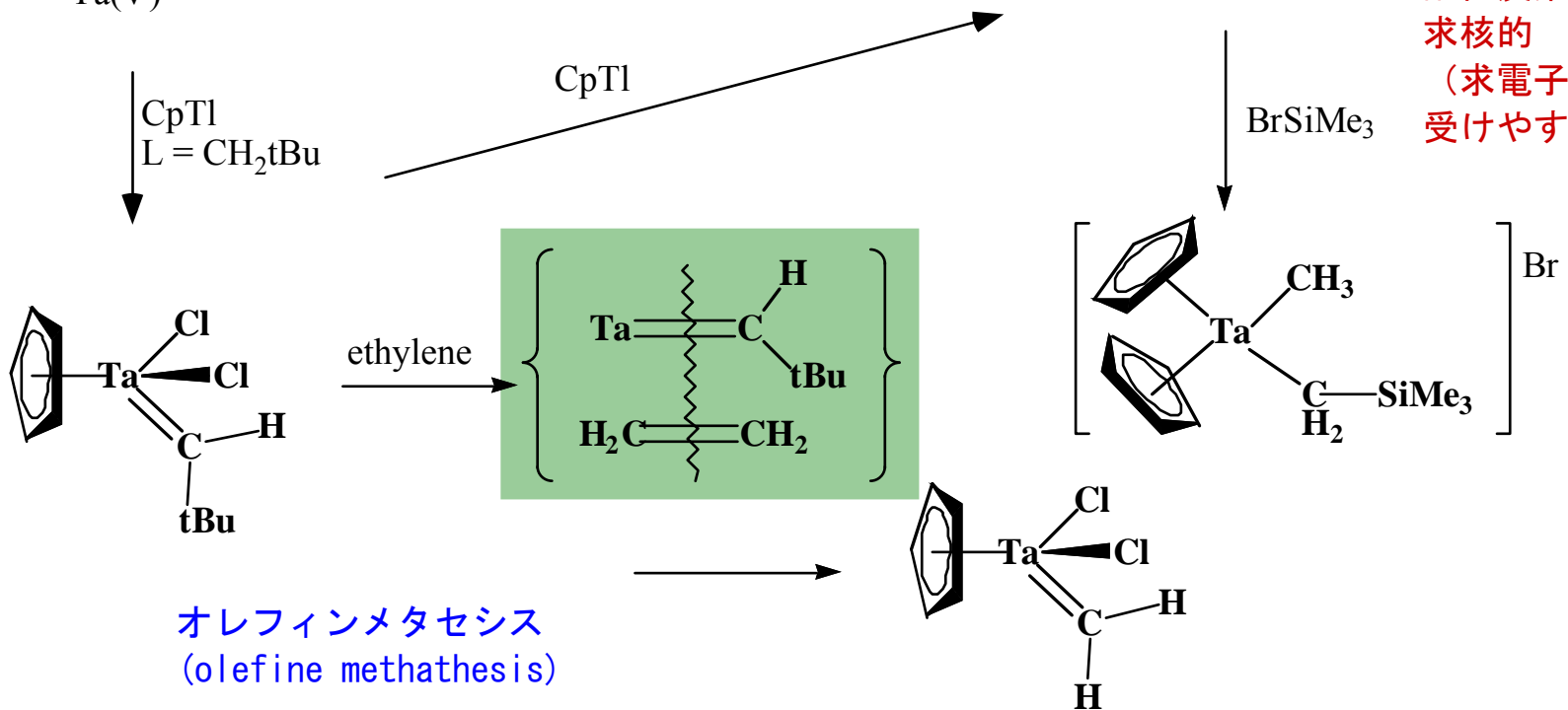
● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の合成と構造



● Schrock型カルベン錯体(アルキリデン錯体)の合成と構造



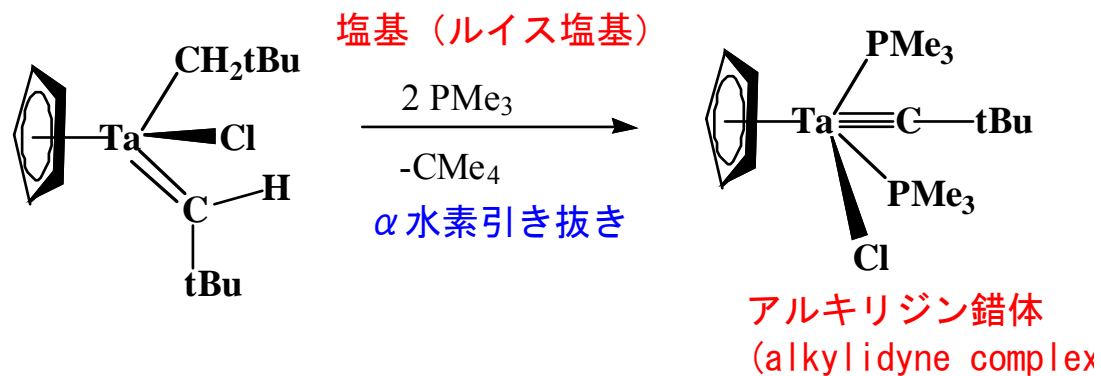
Ta(V)



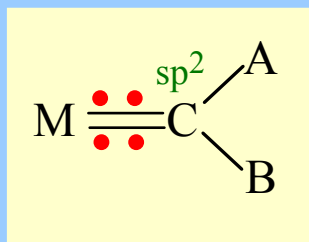
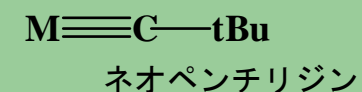
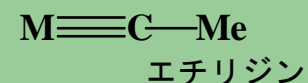
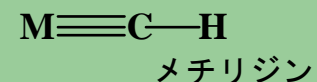
配位炭素は
求核的
(求電子攻撃を
受けやすい)

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

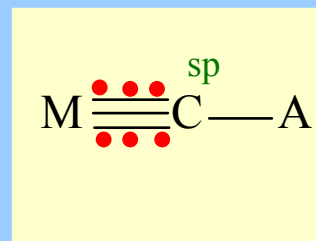


<参考>



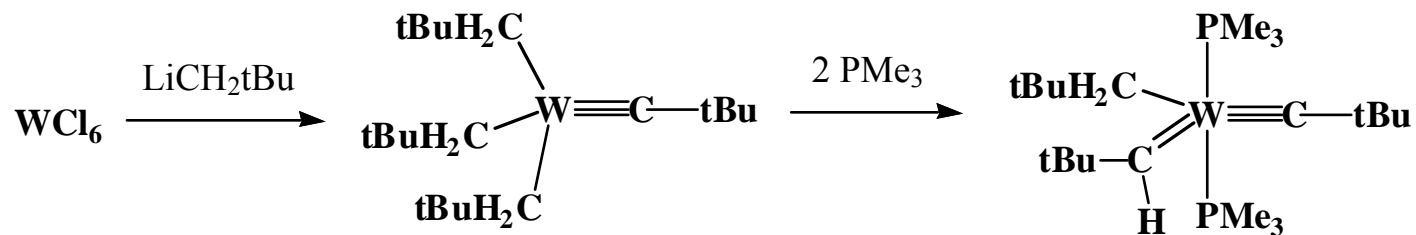
-II anion, 4e donor

M-C二重結合 ($\sigma + \pi$)

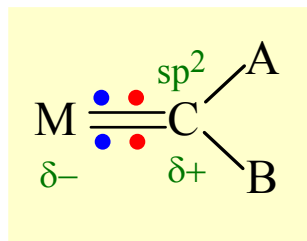


-III anion, 6e donor

M-C三重結合 ($\sigma + \pi + \pi$)



● 金属-炭素二重, 三重結合まとめ

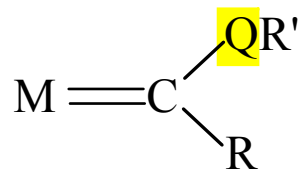


neutral, 2e donor

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)

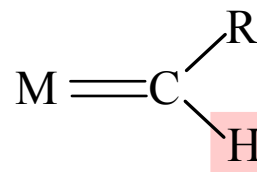
ルイス酸

カルビンを錯体
(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

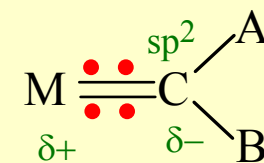
Schrock型カルベン錯体 (1970)

ルイス塩基

アルキリジン錯体
(alkylidyne complex)



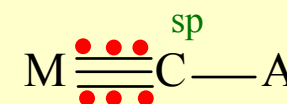
高原子価, 前周期遷移金属



-II anion, 4e donor

M-C 二重結合
($\sigma + \pi$)

配位炭素は求核性



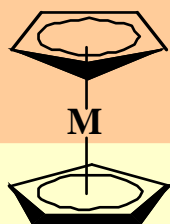
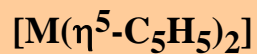
-III anion, 6e donor

M-C 三重結合
($\sigma + \pi + \pi$)

環状ポリエン錯体

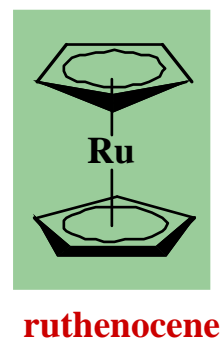
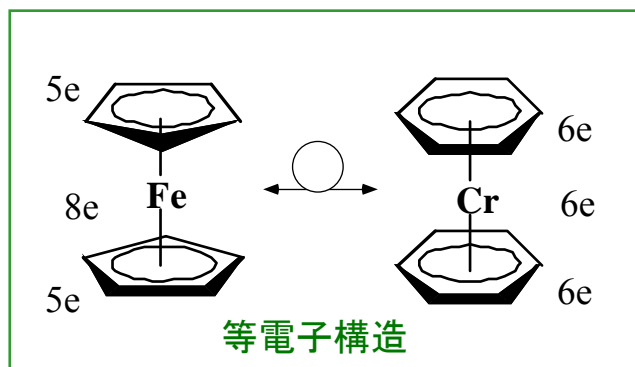
● メタロセン化合物 (metallocene)

サンドイッチ化合物

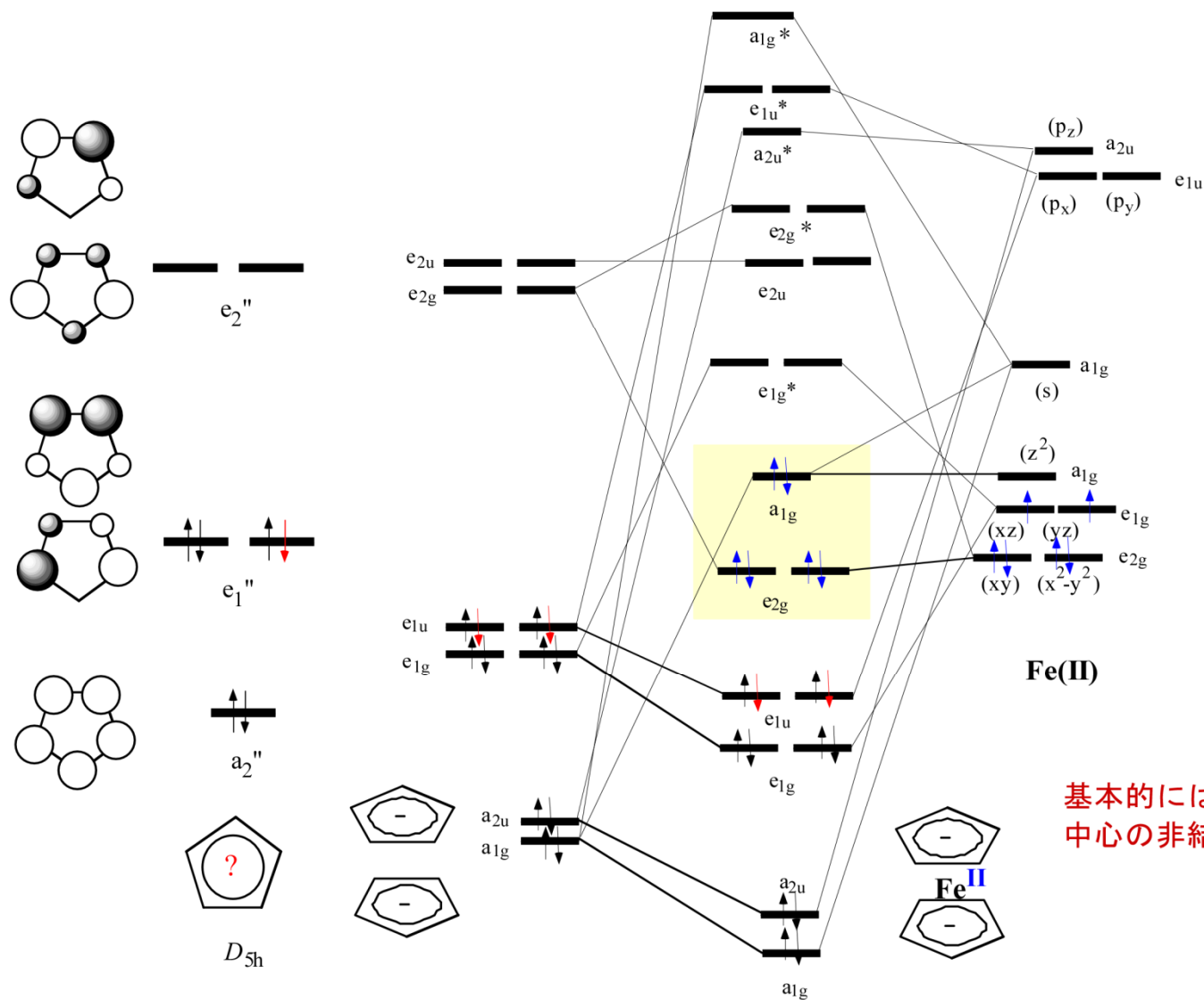


η^5
中性で5e供与
-1で6e供与

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	



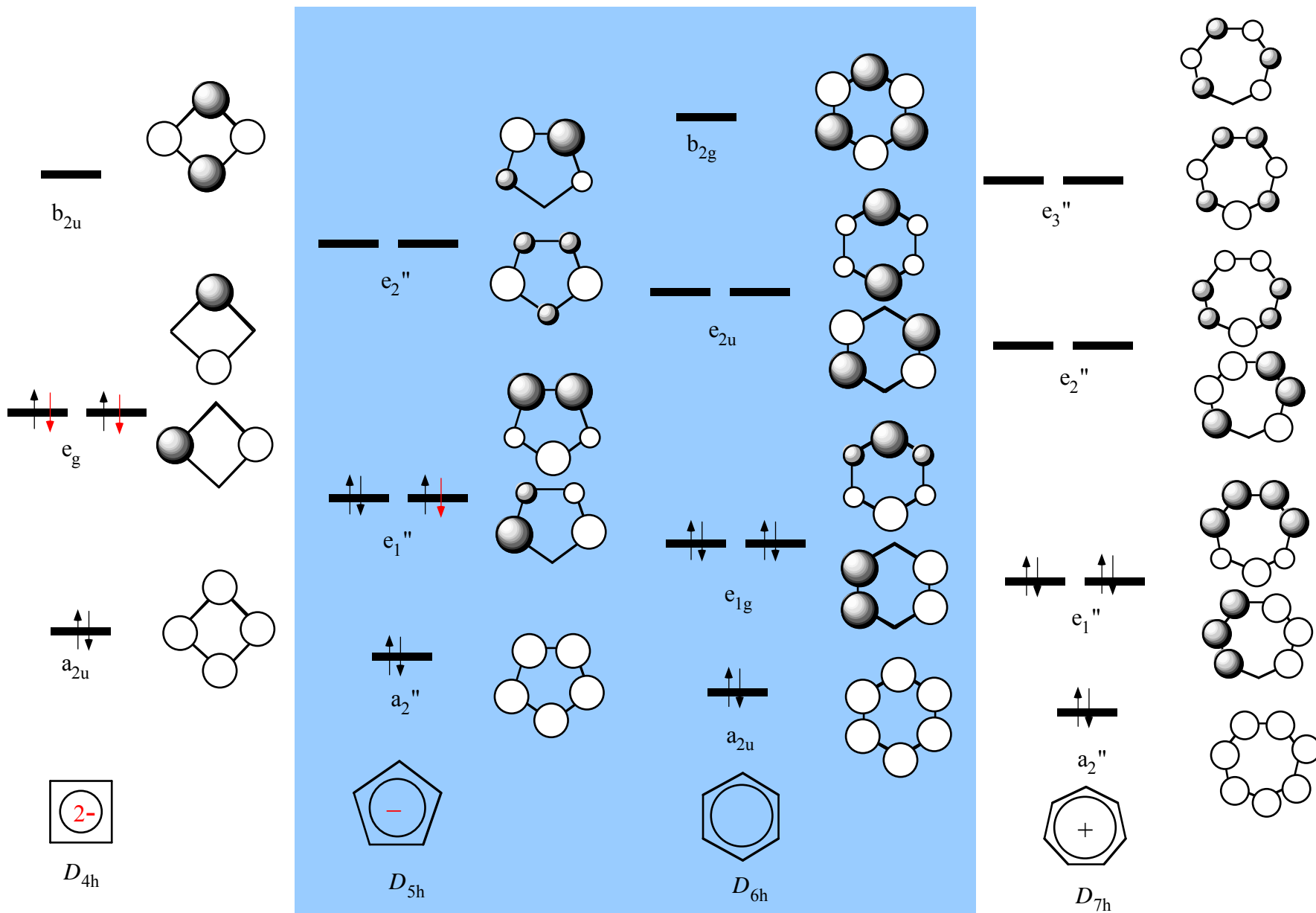
● フェロセンの分子軌道エネルギー準位図 (D_{5h})



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

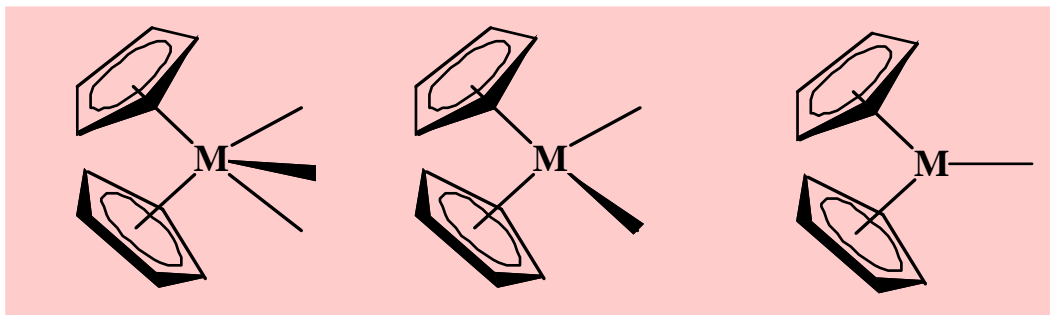
環状ポリエン錯体



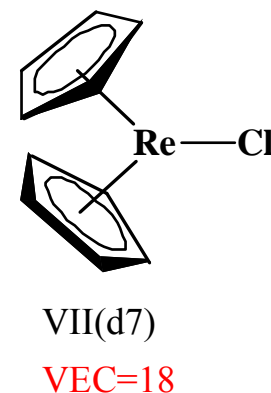
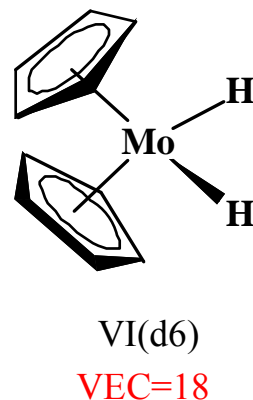
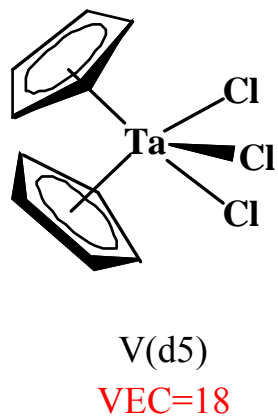
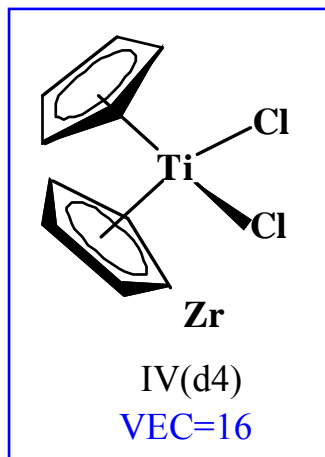
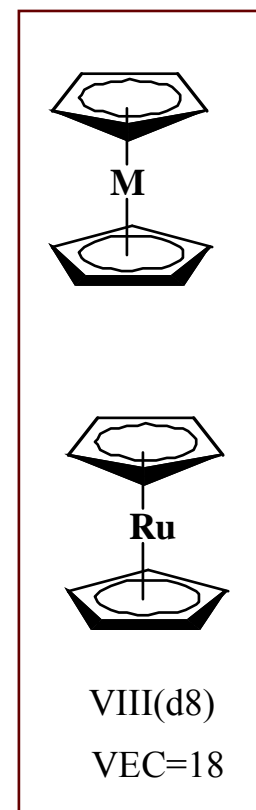
● 屈曲メタロセン化合物 (bent metallocene)

環状ポリエン錯体

bent metallocene

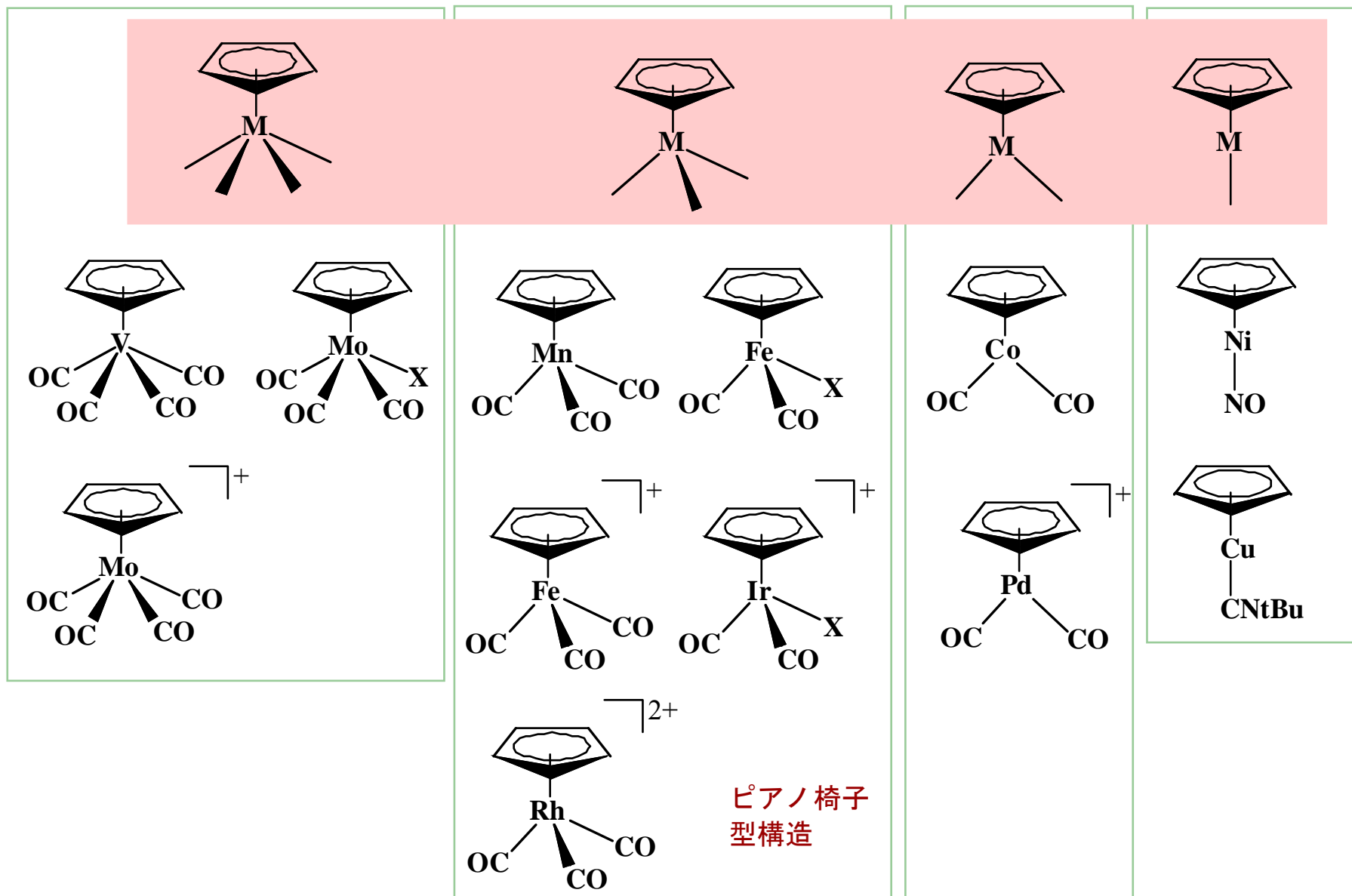


metallocene



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

環状ポリエン錯体

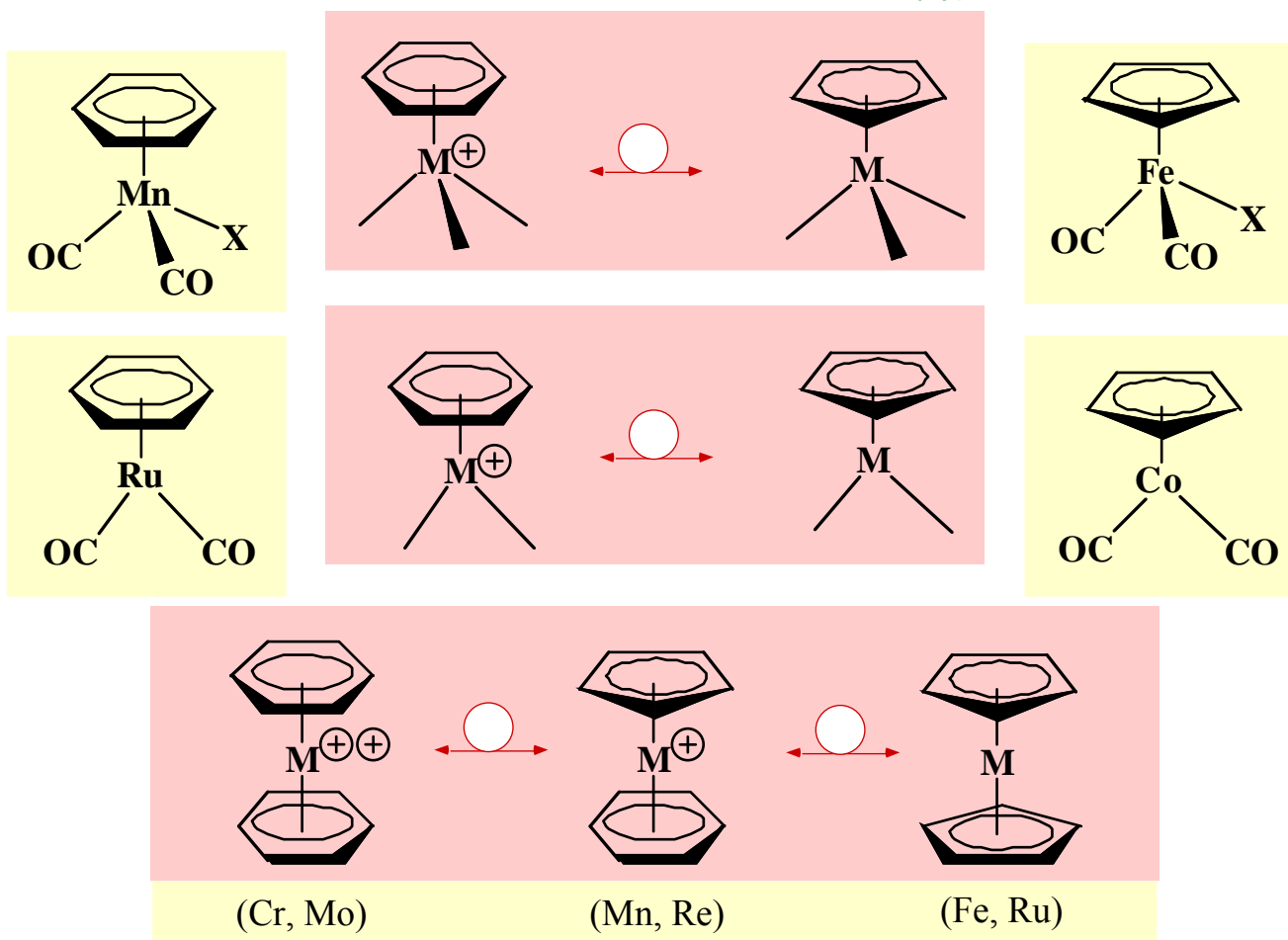


● シクロペンタジエニル錯体とアレーン錯体の関係
(アイソローバル類似)

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

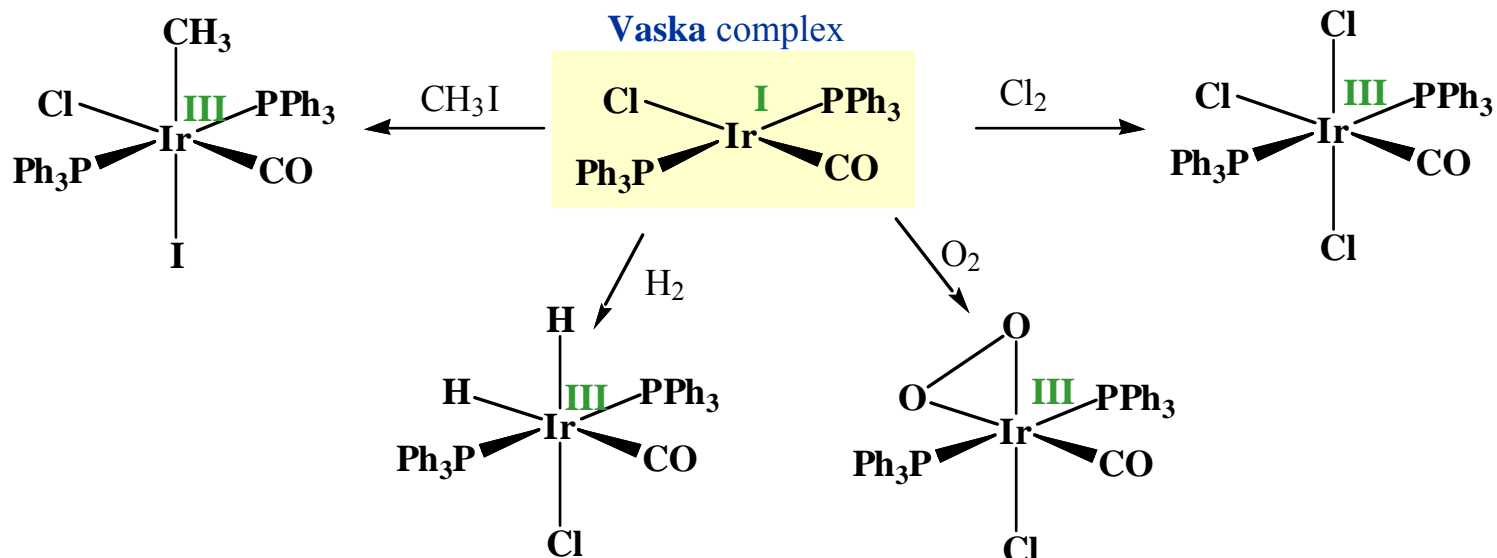
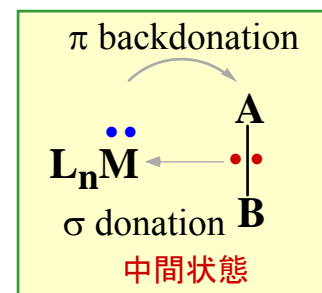
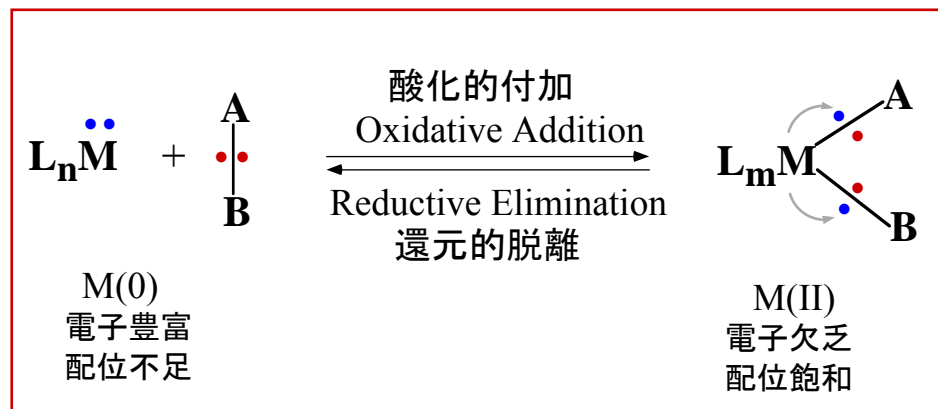


4. 基本反応

Elementary Reactions

● 酸化的付加と還元の脱離

Oxidative Addition & Reductive Elimination



● 酸化的付加

酸化的に付加される有機基

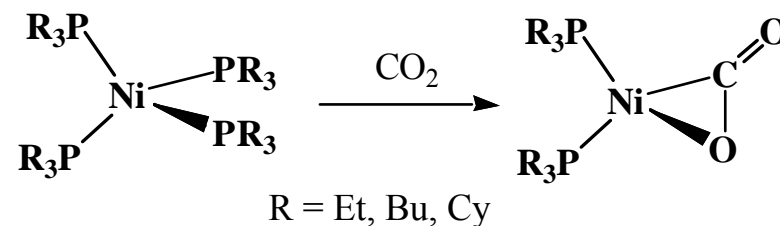
A—A	A—B	A = A	A = B
H ₂ X ₂ (X = Cl, Br, I) RSSR, Ph ₃ C-CPh ₃ MeC(CN) ₃	HX, HCN, MeCN R-X, RCOX, C ₅ H ₆ , C ₆ H ₆ , R-H, Ar-H R ₃ SiX, R ₃ SiH Ph ₃ PAu-Cl, R ₃ SnCl	R ₂ C=CR ₂ RC≡CR O ₂ , N ₂	SO ₂ , RNCS, RNCO RN=C=NR', RCON ₃ R ₂ C=C=O, CS ₂ , CO ₂ CF ₃ CN, (CF ₃) ₂ CO

ハロゲン化アルキルの酸化的付加の傾向

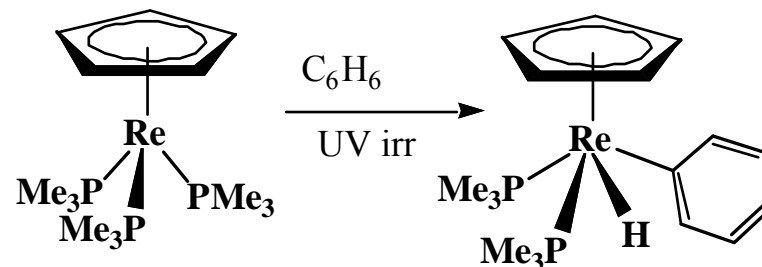
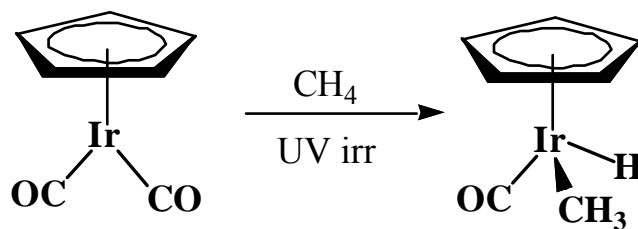
1° Alkyl < 2° Alkyl < 3° Alkyl

F << Cl < Br < I

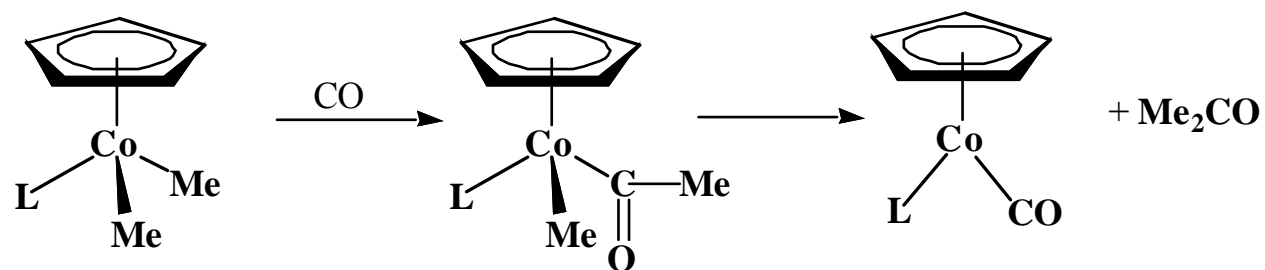
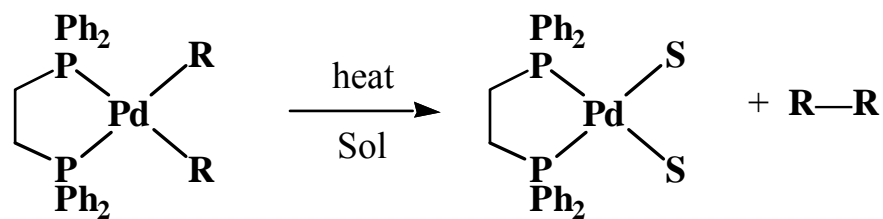
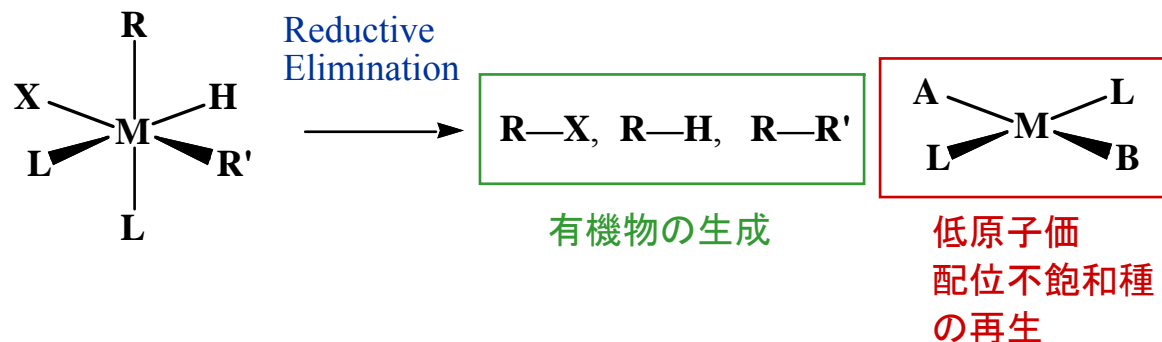
CO₂ 活性化の例



C—H 活性化の例 (C—H Activation)

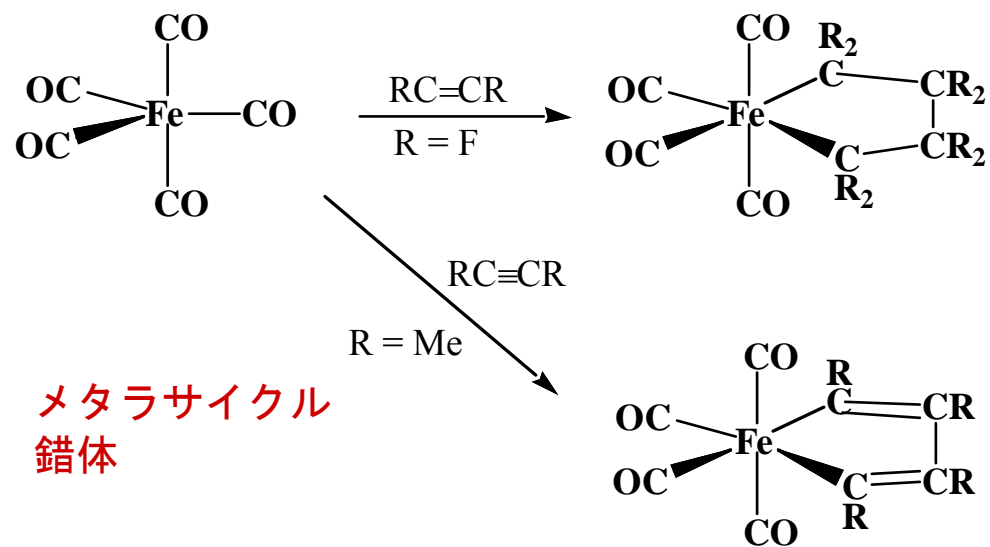
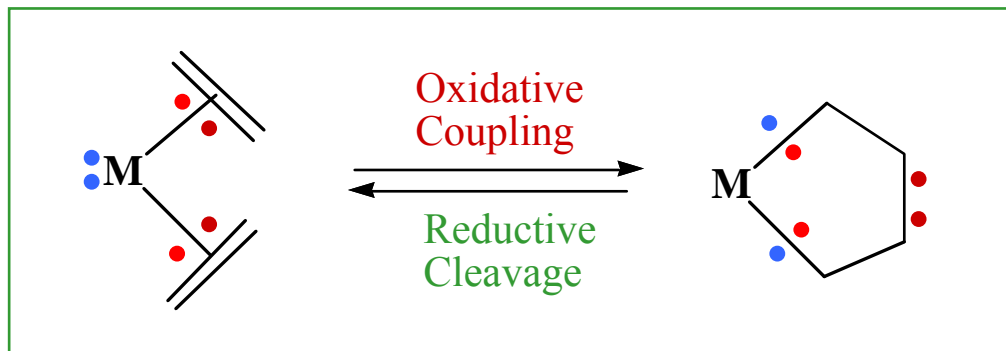


● 還元的脱離

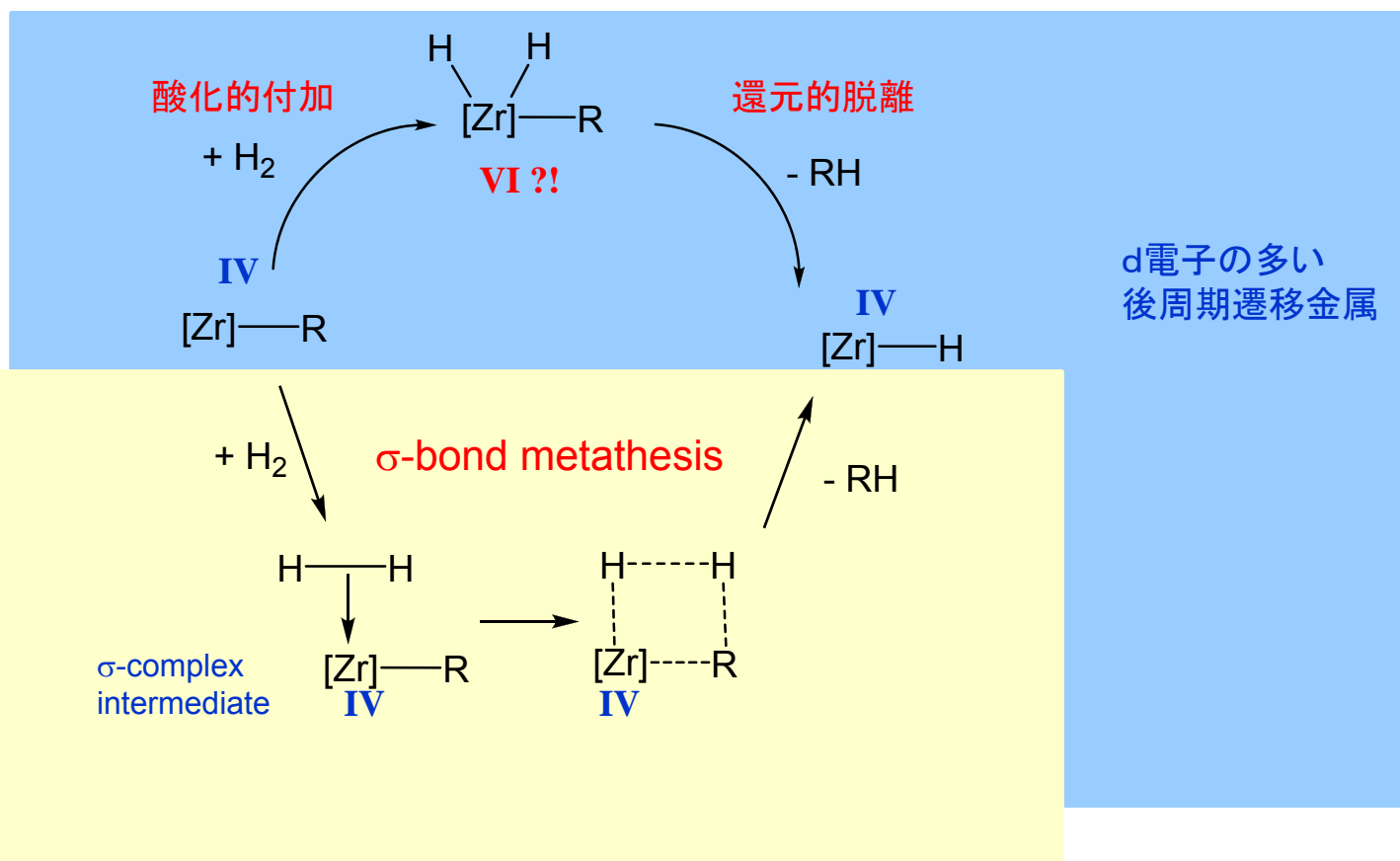
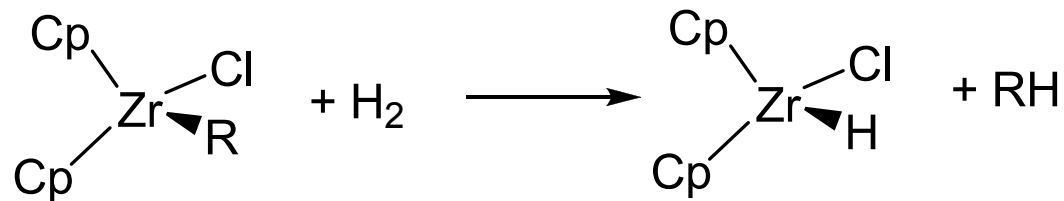


● 酸化のカップリングと還元的開裂

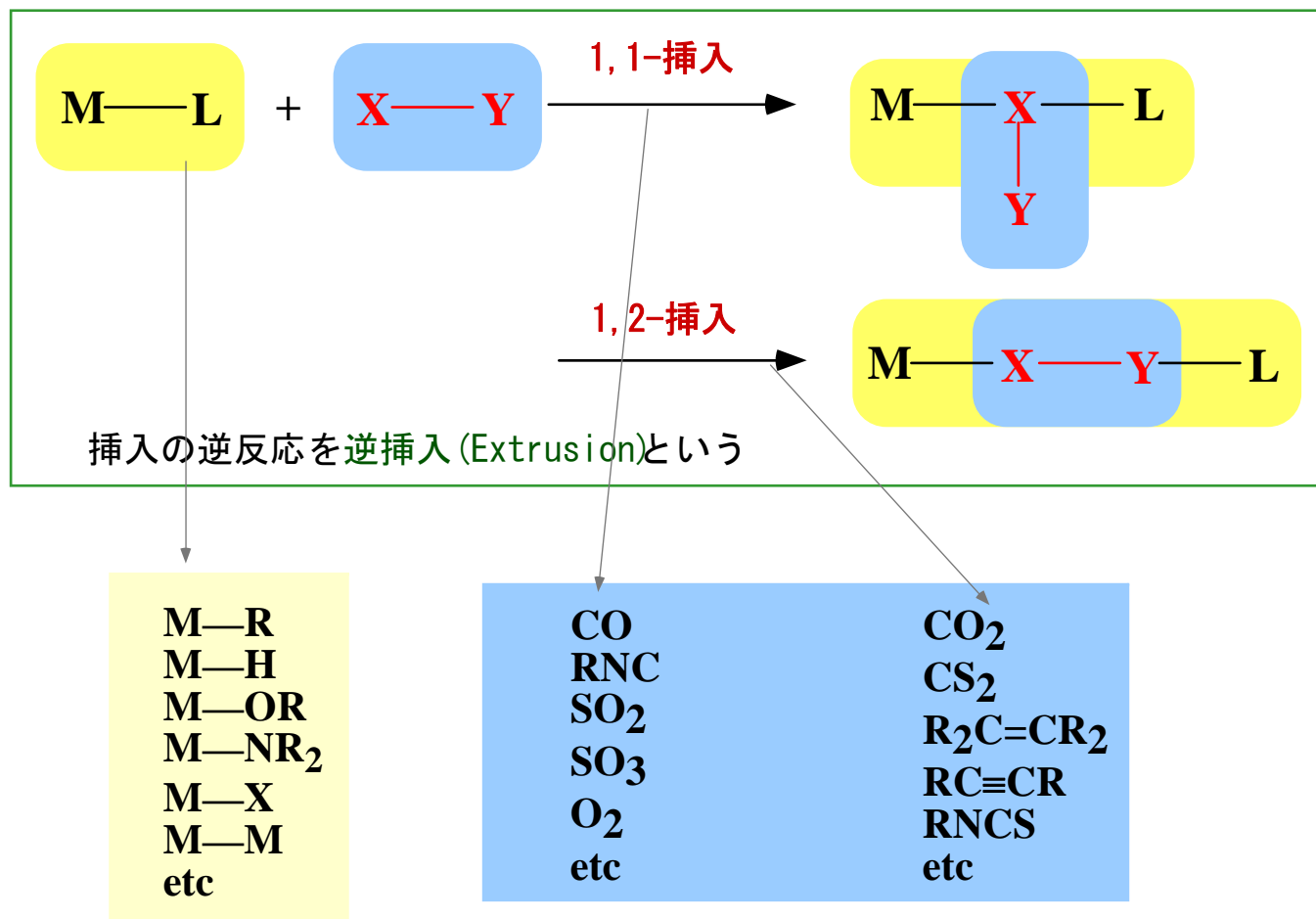
Oxidative Coupling & Reductive Cleavage



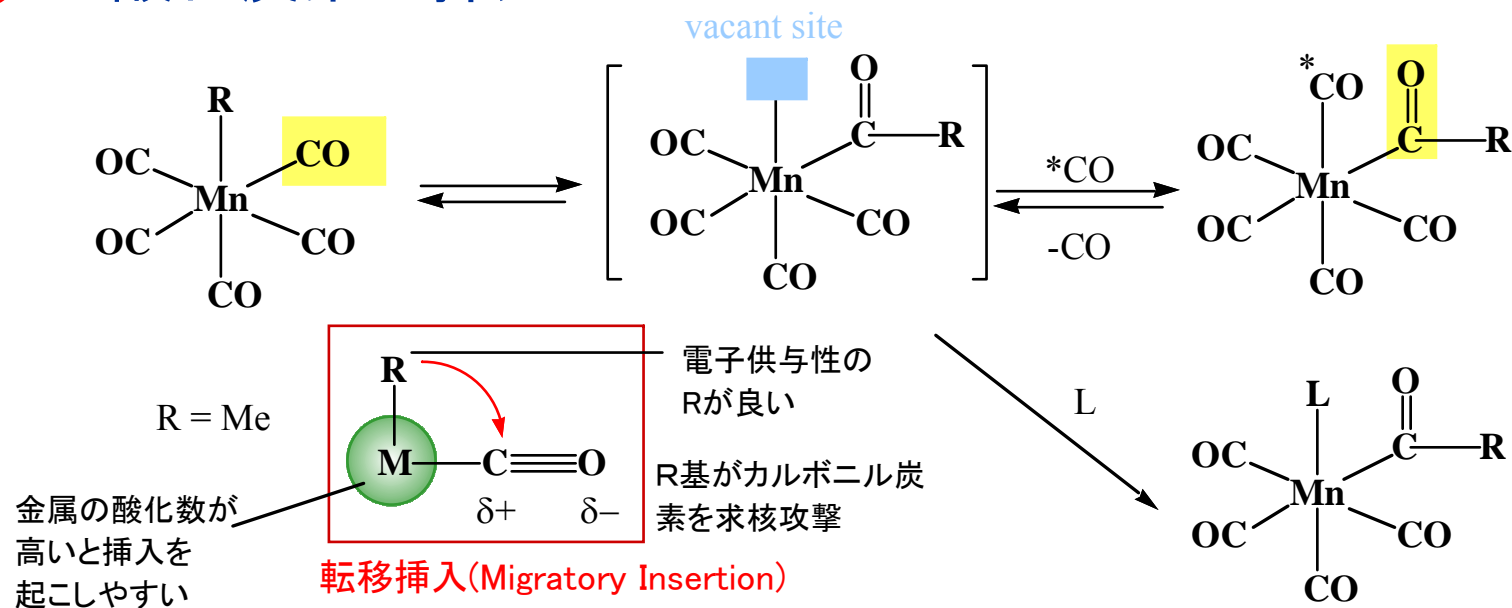
● σ 結合メタセシス(σ -bond metathesis)



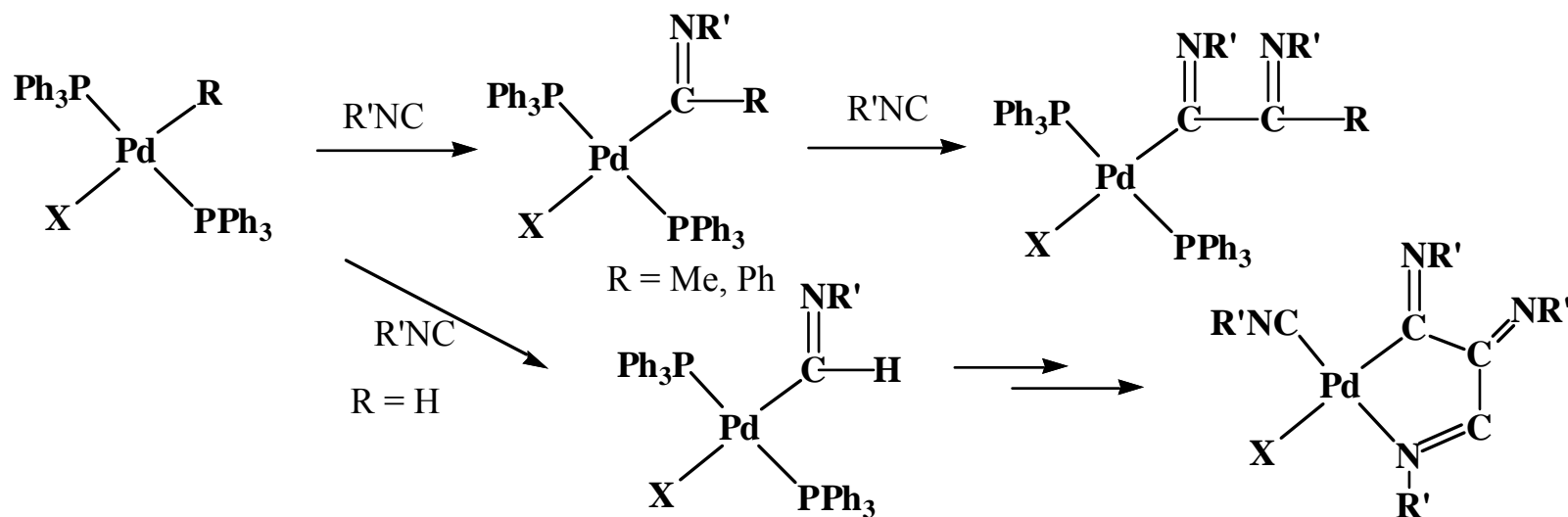
● 挿入と逆挿入 Insertion & Extrusion



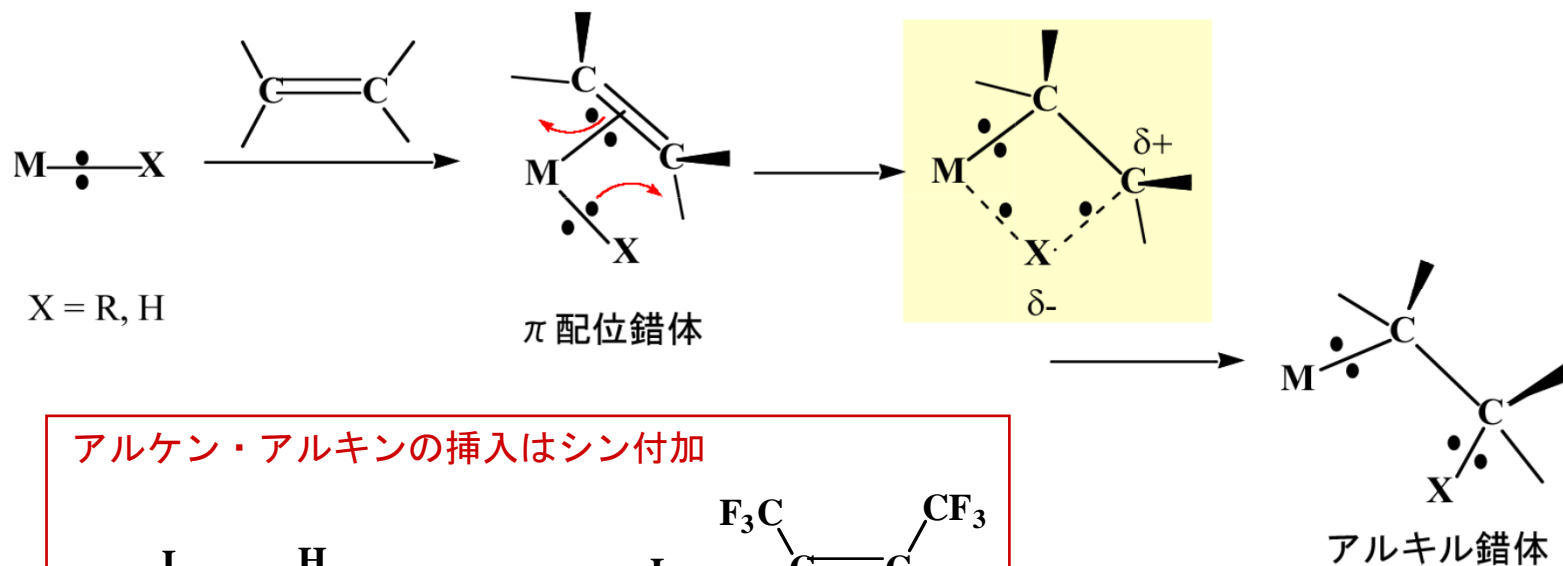
● 一酸化炭素の挿入



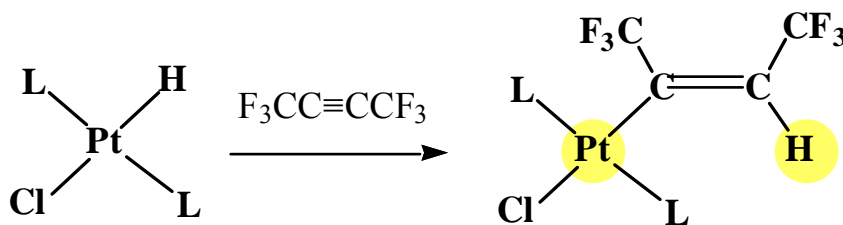
イソニトリルの多重挿入



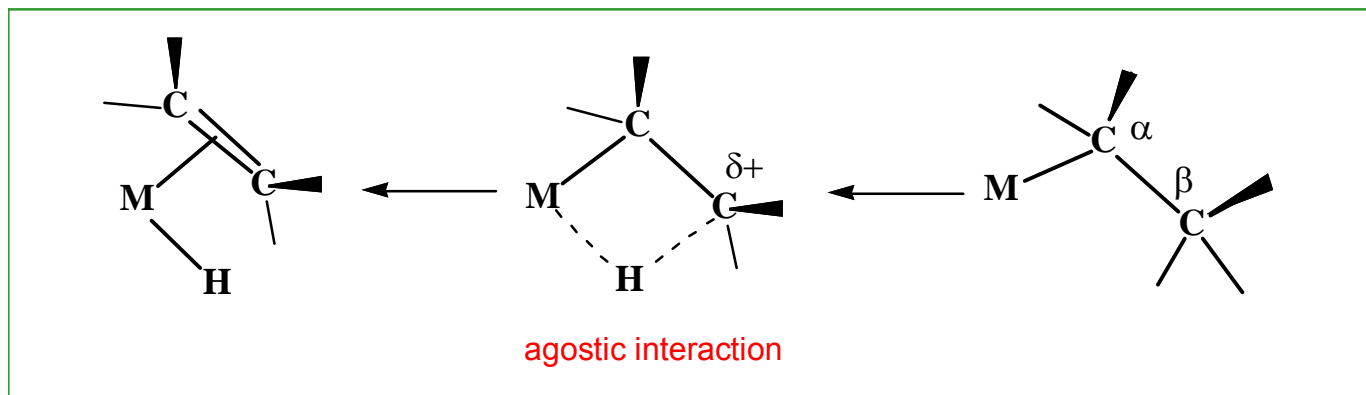
● アルケンの挿入



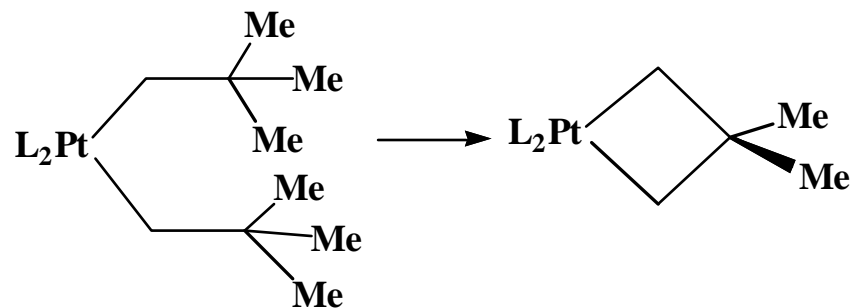
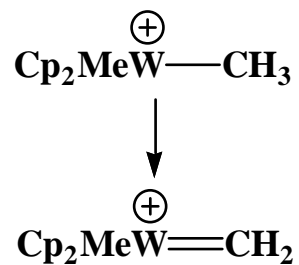
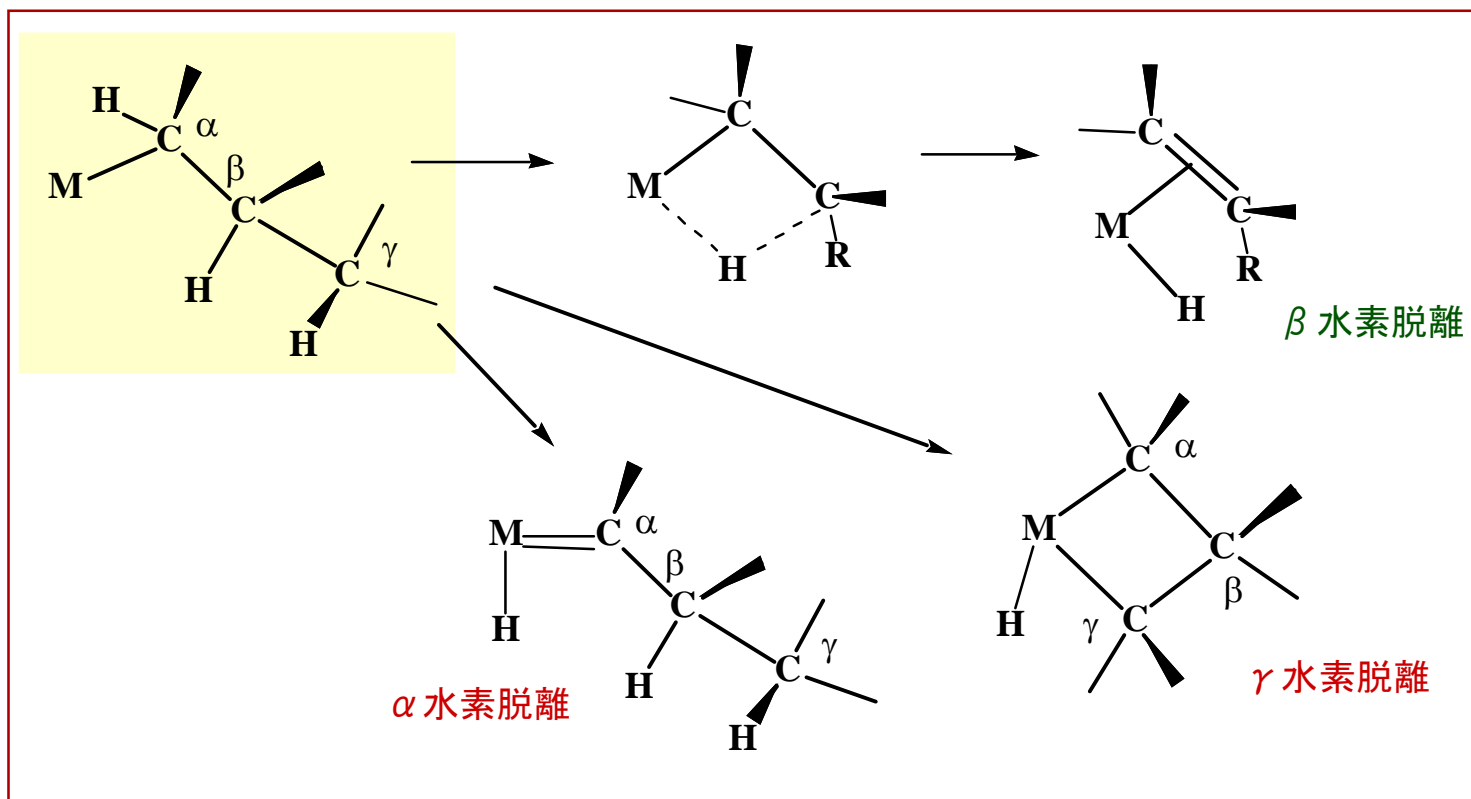
アルケン・アルキンの挿入はシン付加



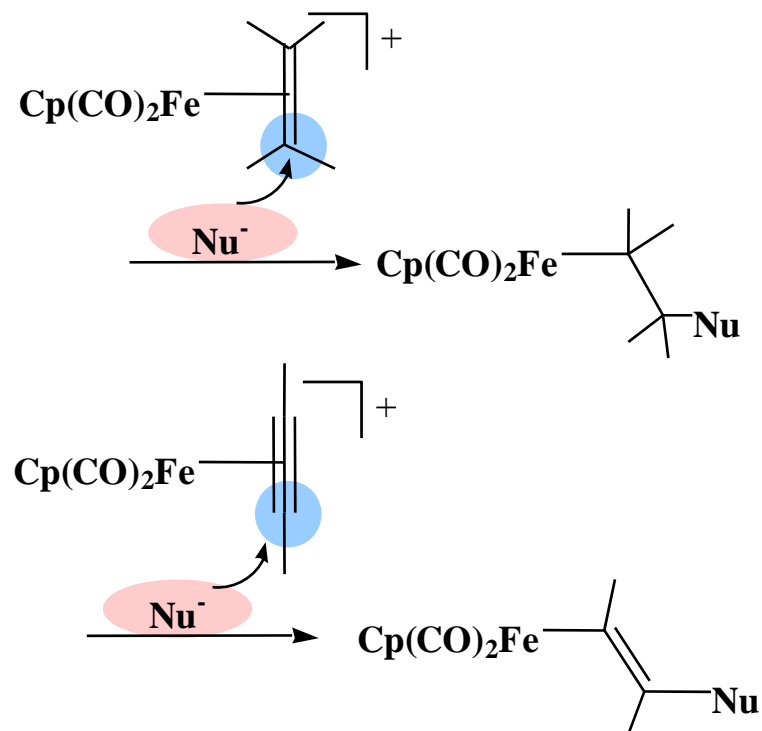
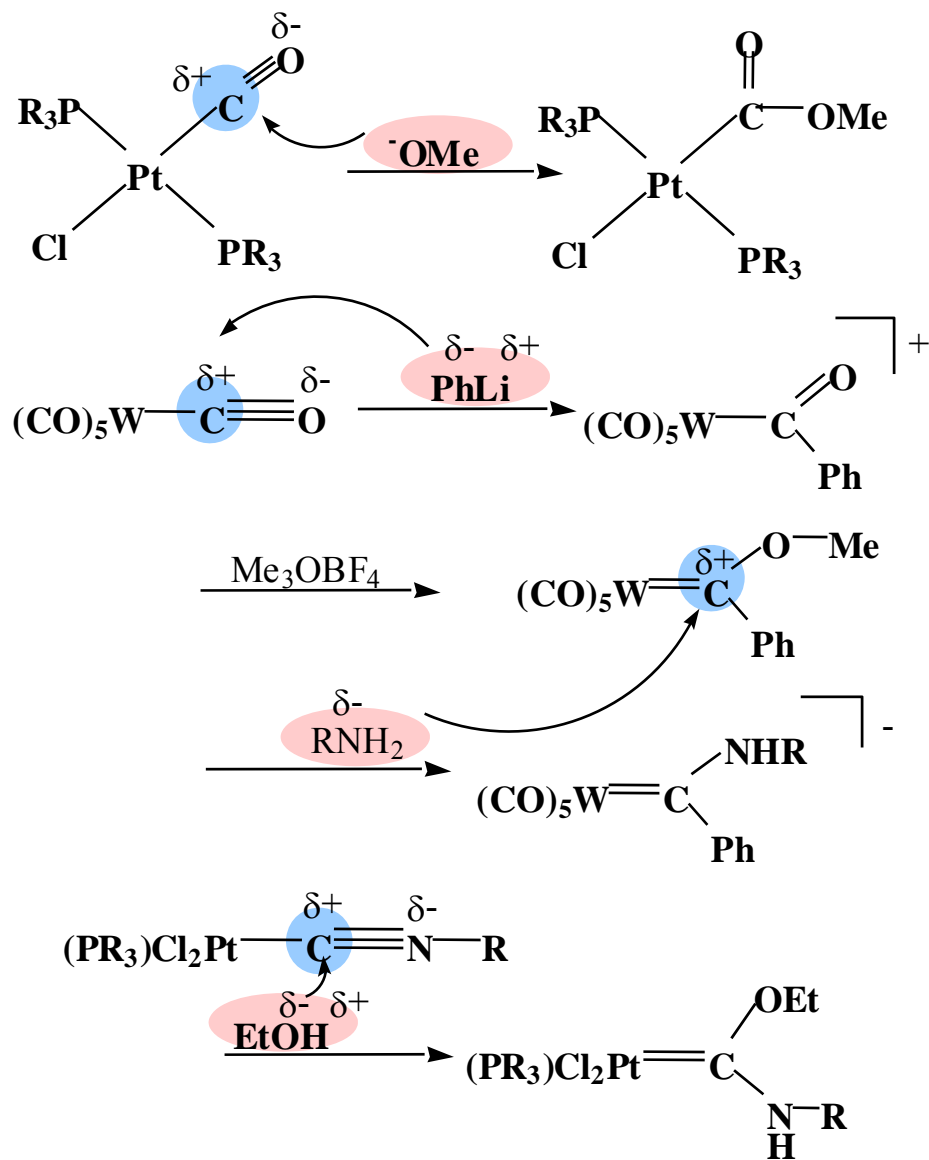
β 水素脱離 (逆挿入)



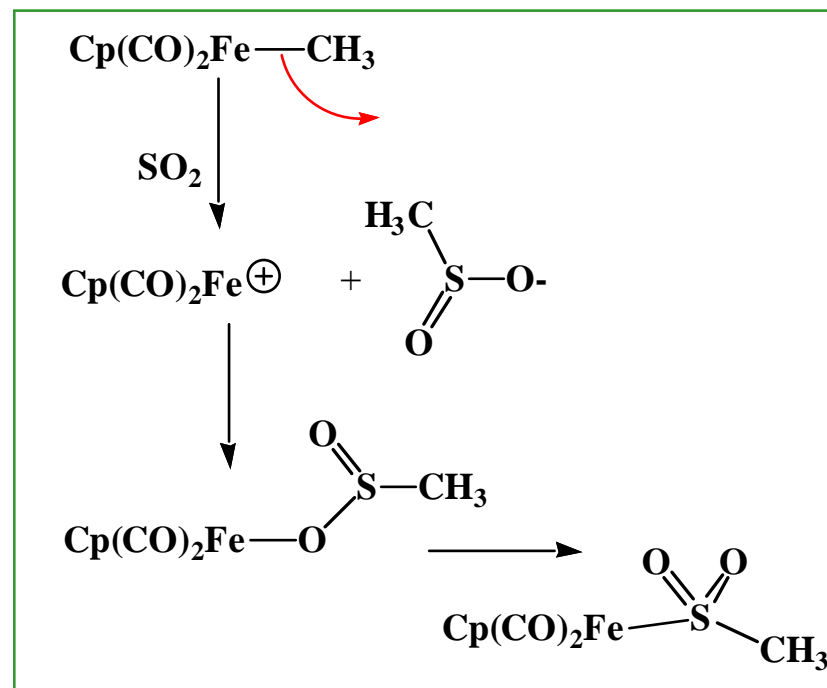
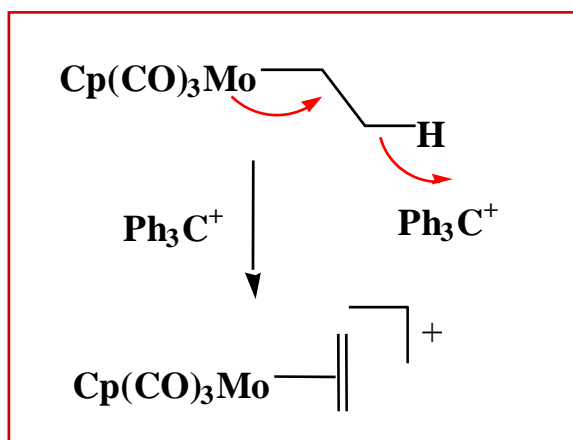
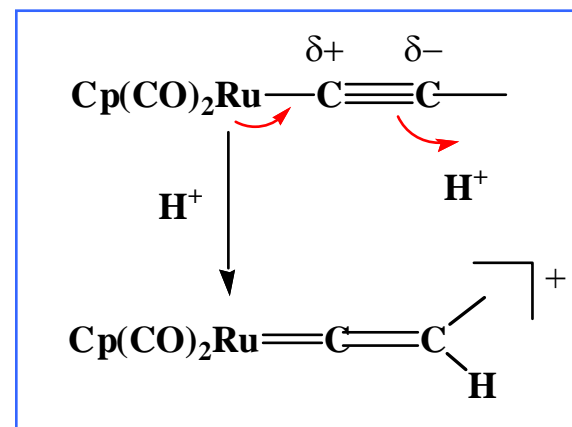
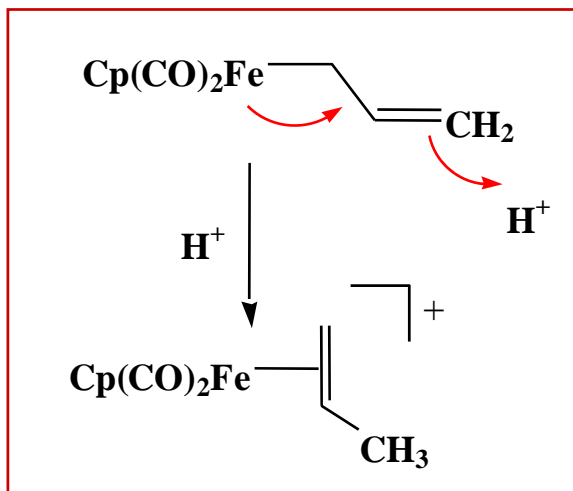
● 脱離反応 (Elimination)



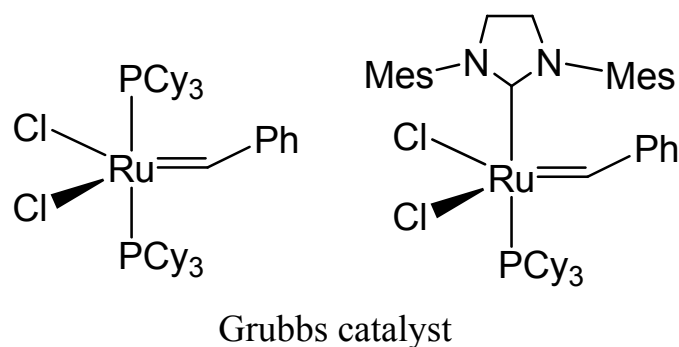
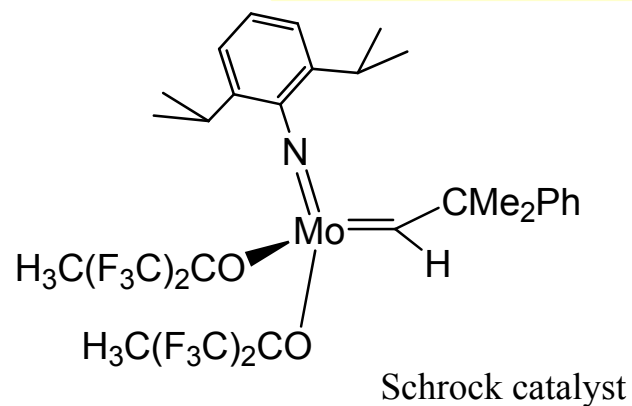
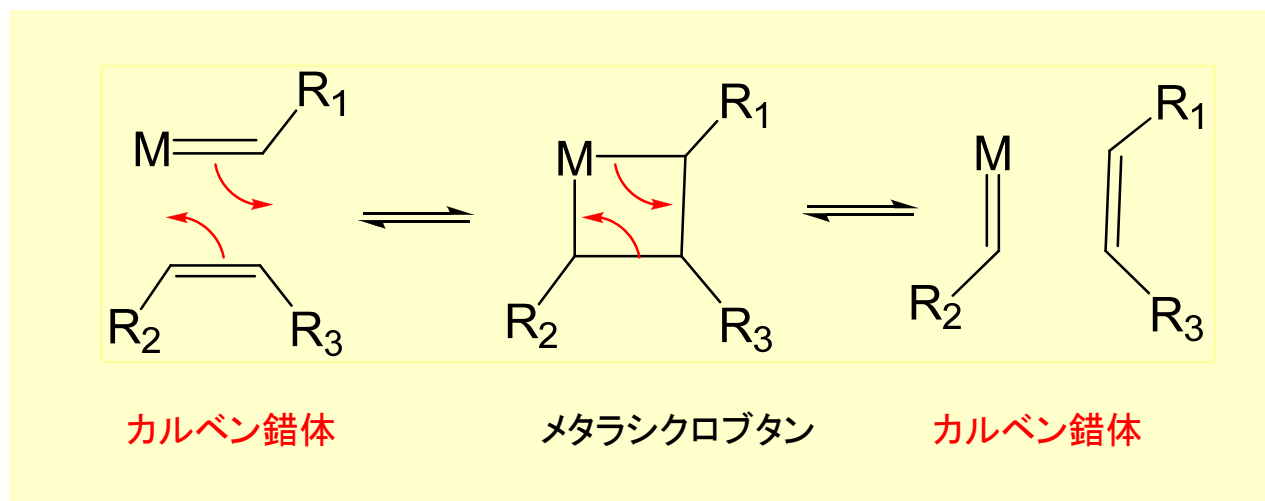
● 配位子への求核反応



● 配位子への求電子反応

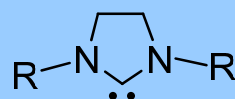


● アルケンのメタセシス反応(alkene metathesis)



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)

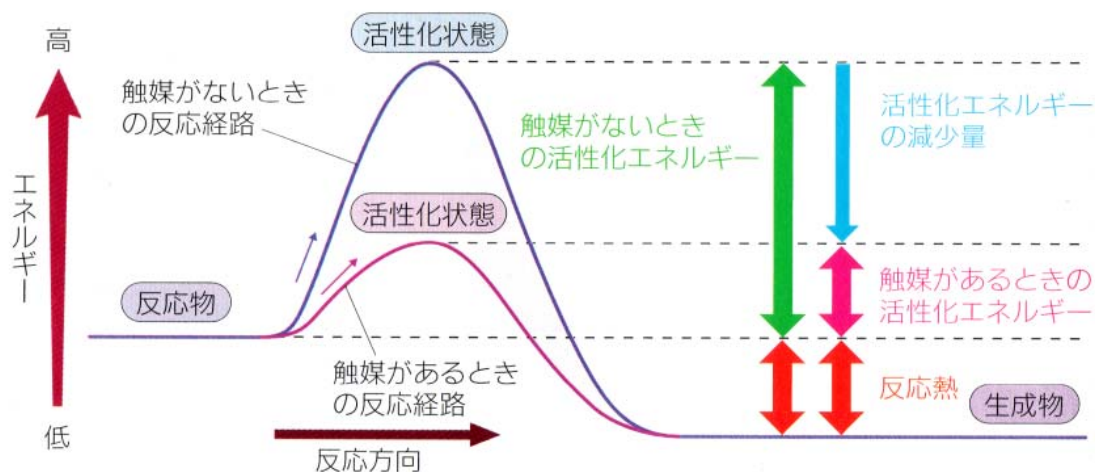
2005年ノーベル化学賞
Schrock, Grubbs, Chauvin



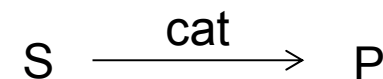
NHC (*N*-heterocyclic carbene)

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

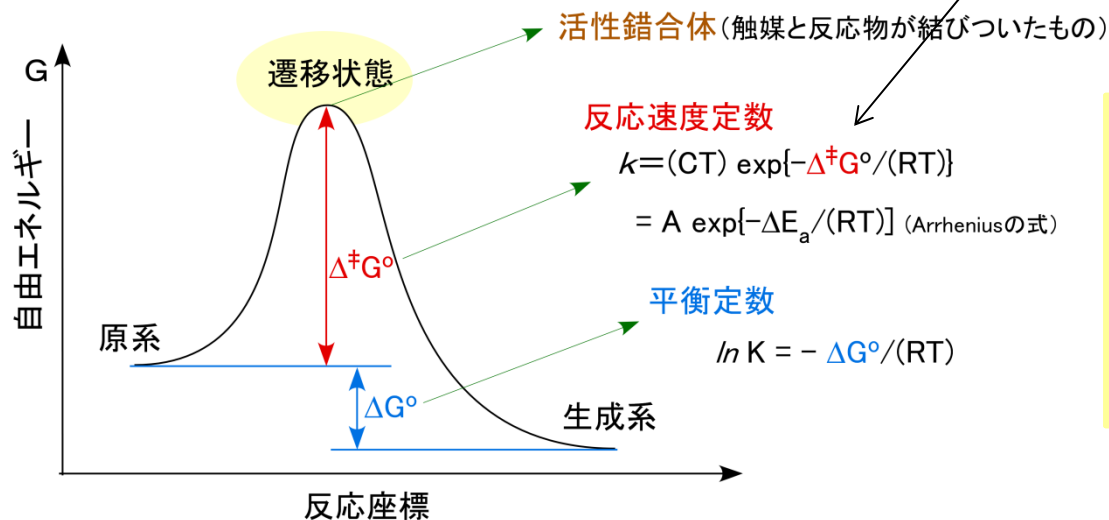


Catalytic Activity: TON

Catalytic Productivity: TOF

Catalytic Cycle

一歩突っ込んだ理解



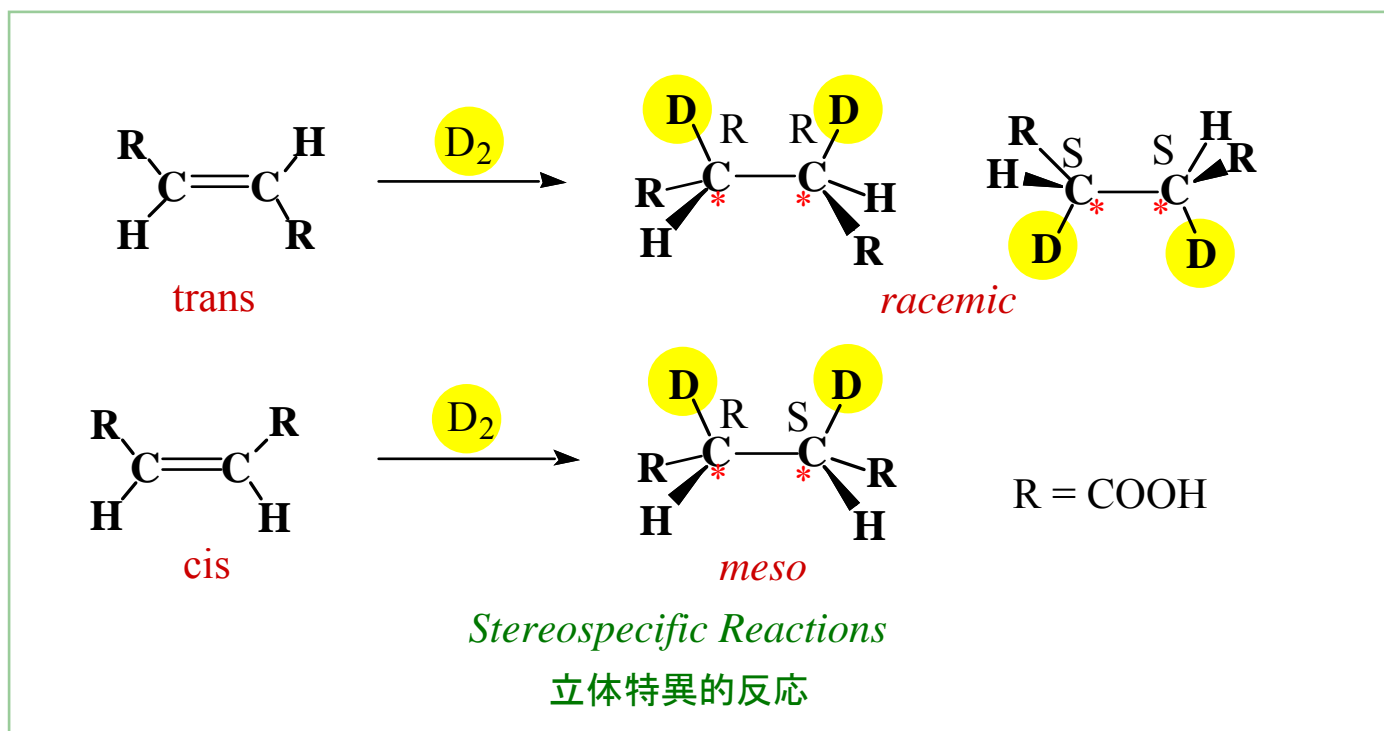
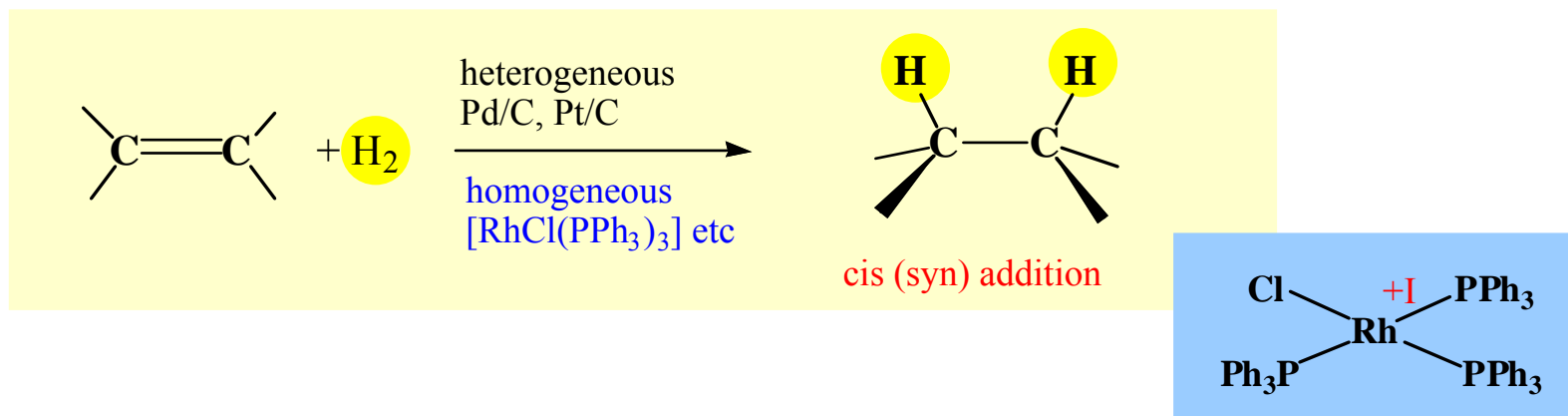
Eyring eq. $k = (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$

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

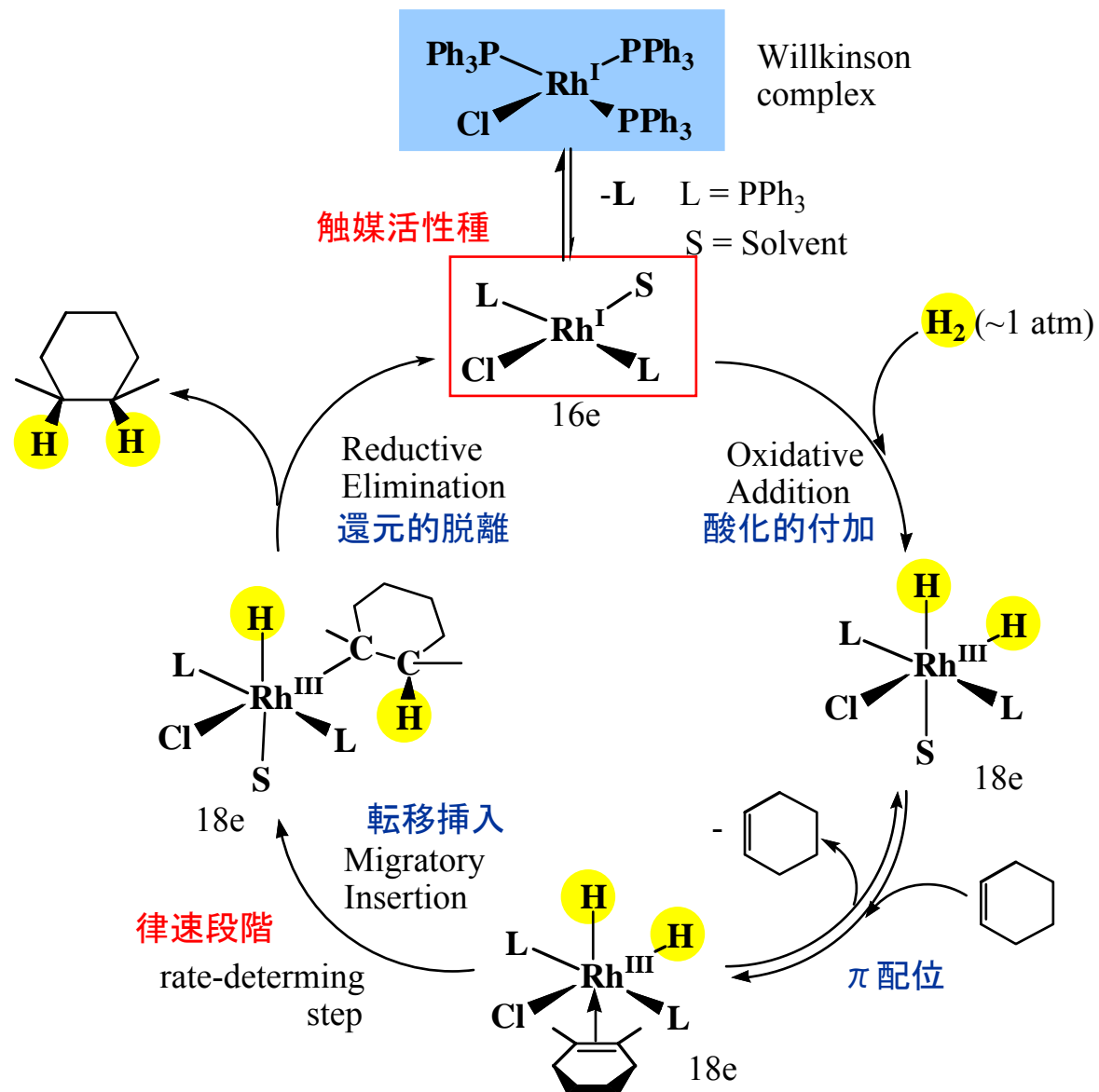
平衡定数
 $\ln K = -\Delta G^\circ / (RT)$

触媒は、 ΔG° (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

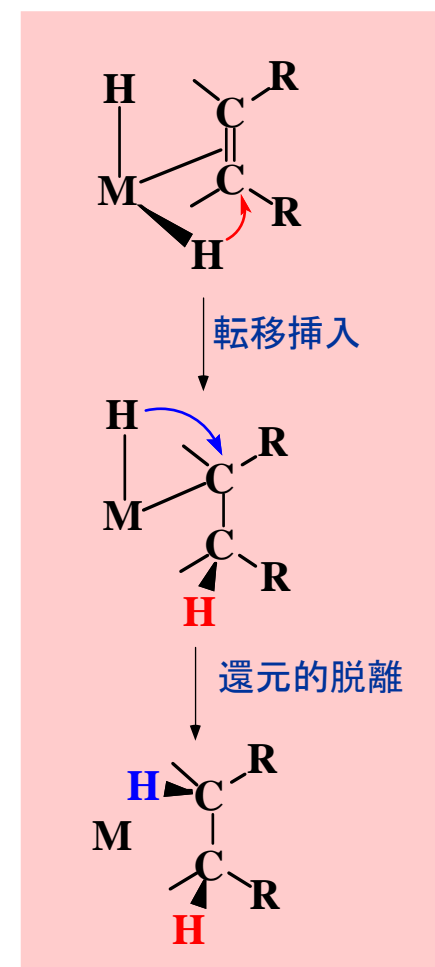
● オレフィンの水素化反応 hydrogenation



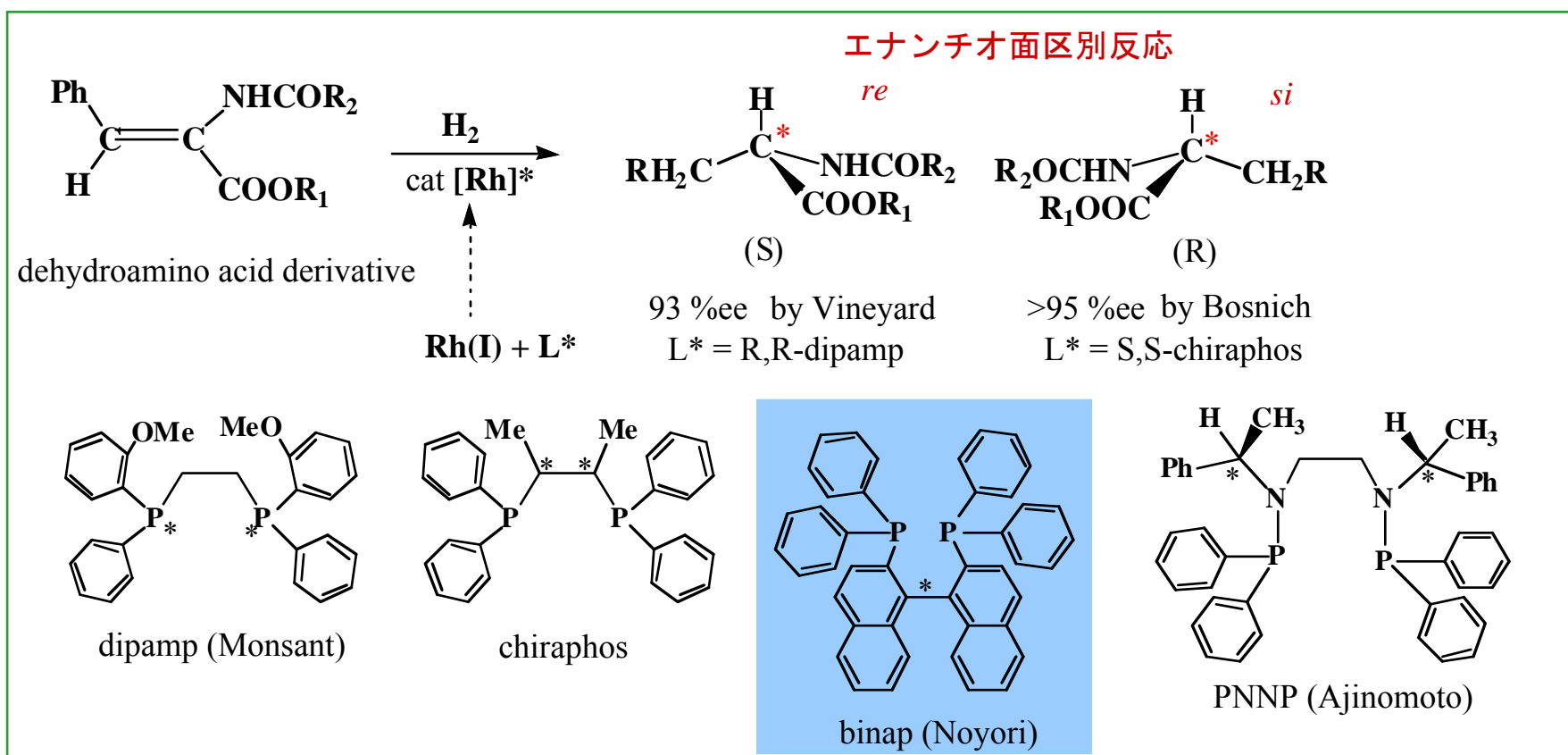
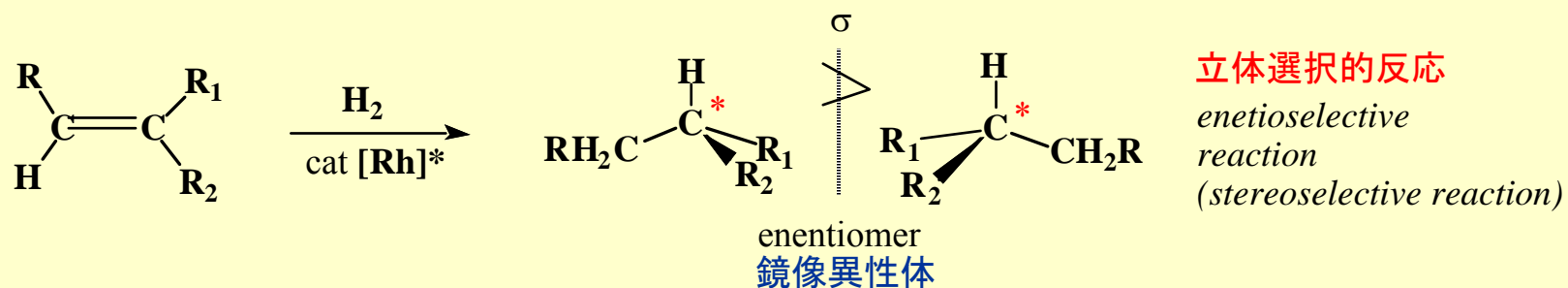
● Willkinson錯体によるオレフィンの水素化の反応機構



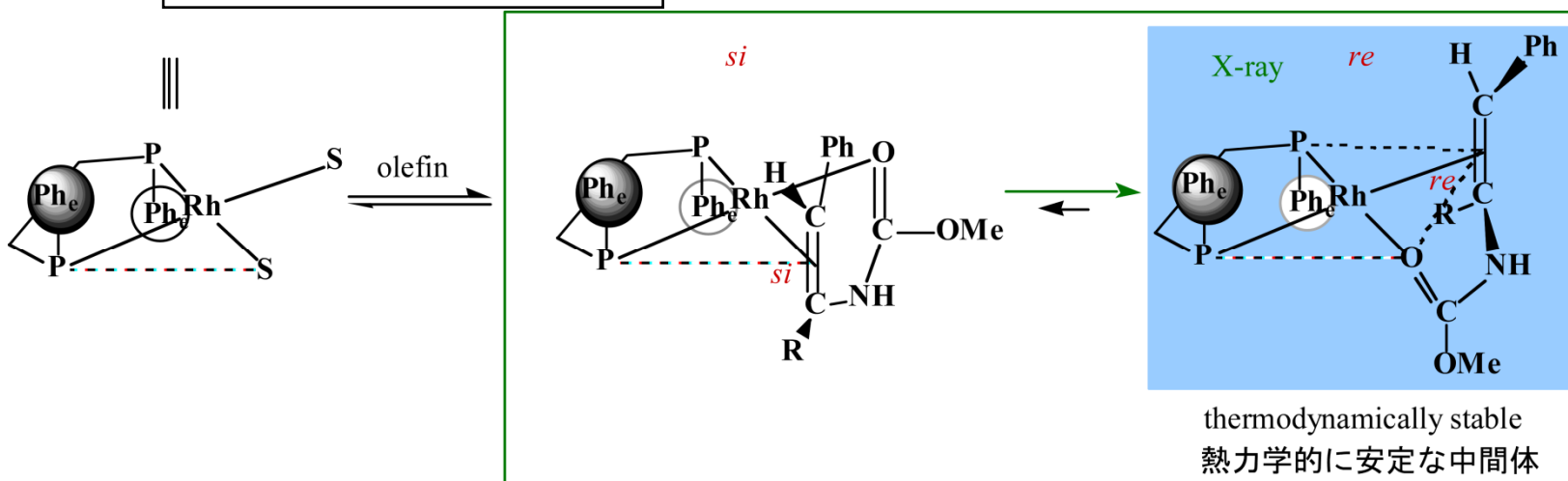
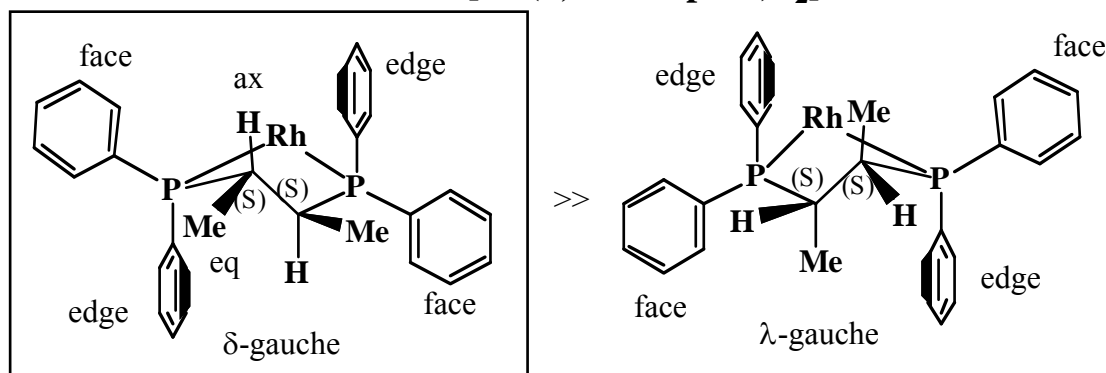
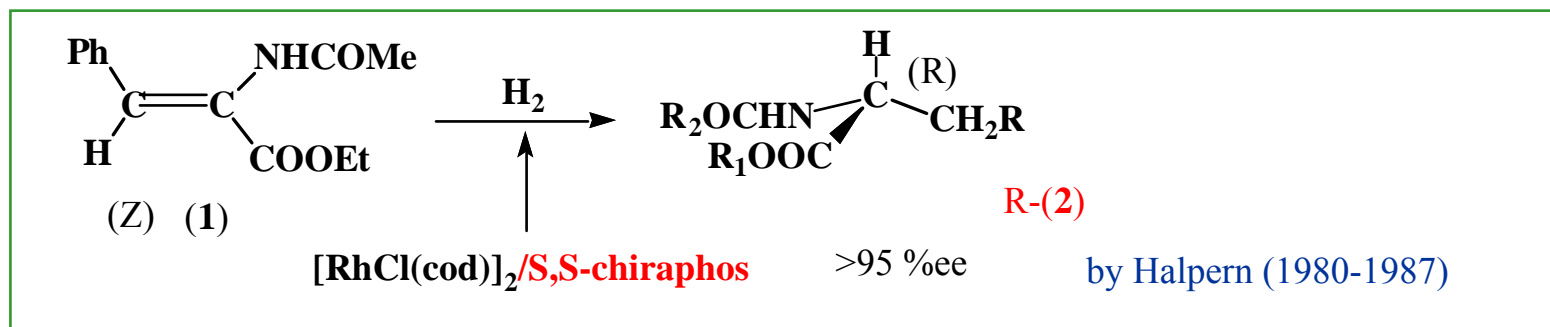
立体特異性発現の機構



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

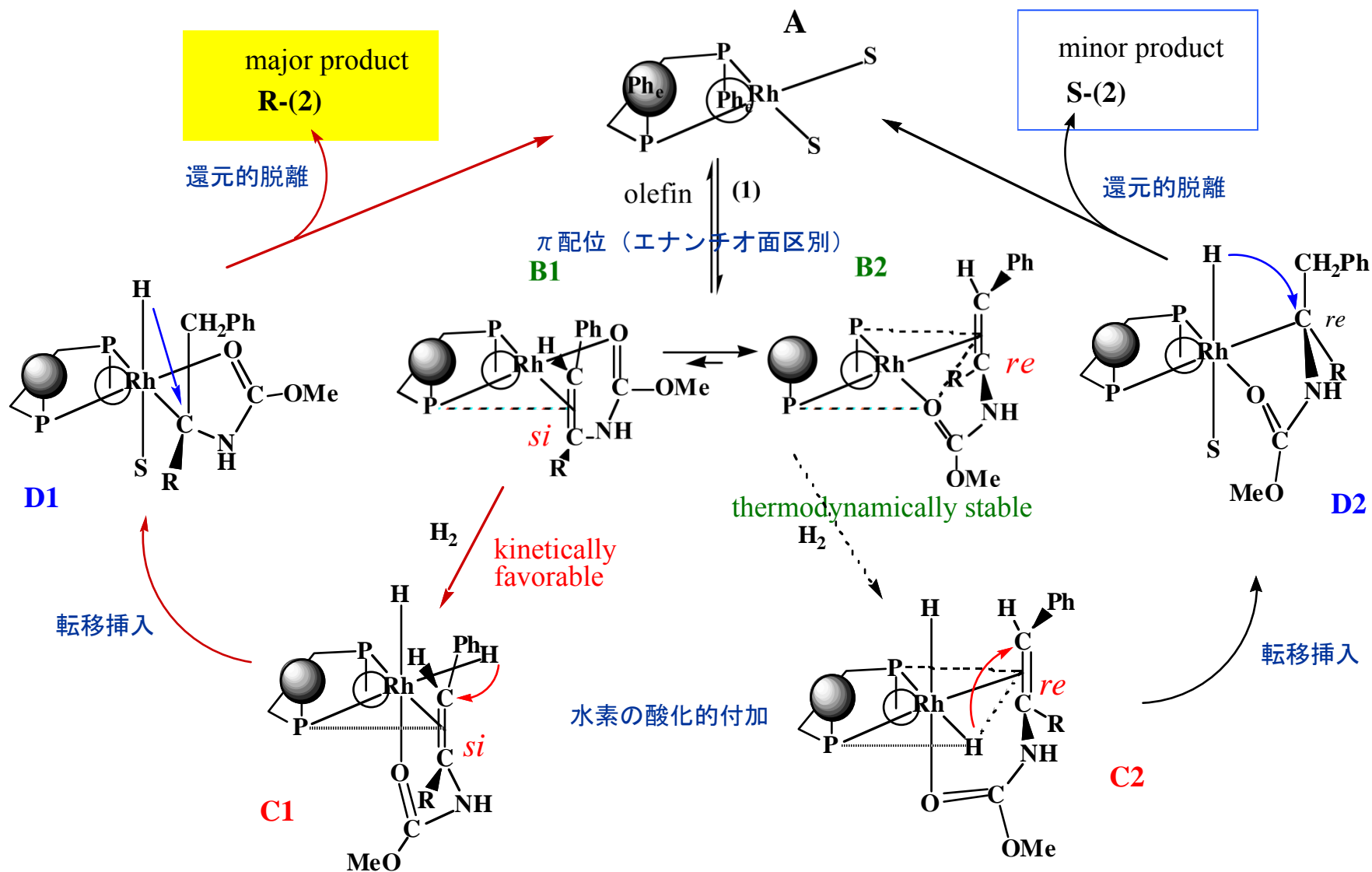


● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構

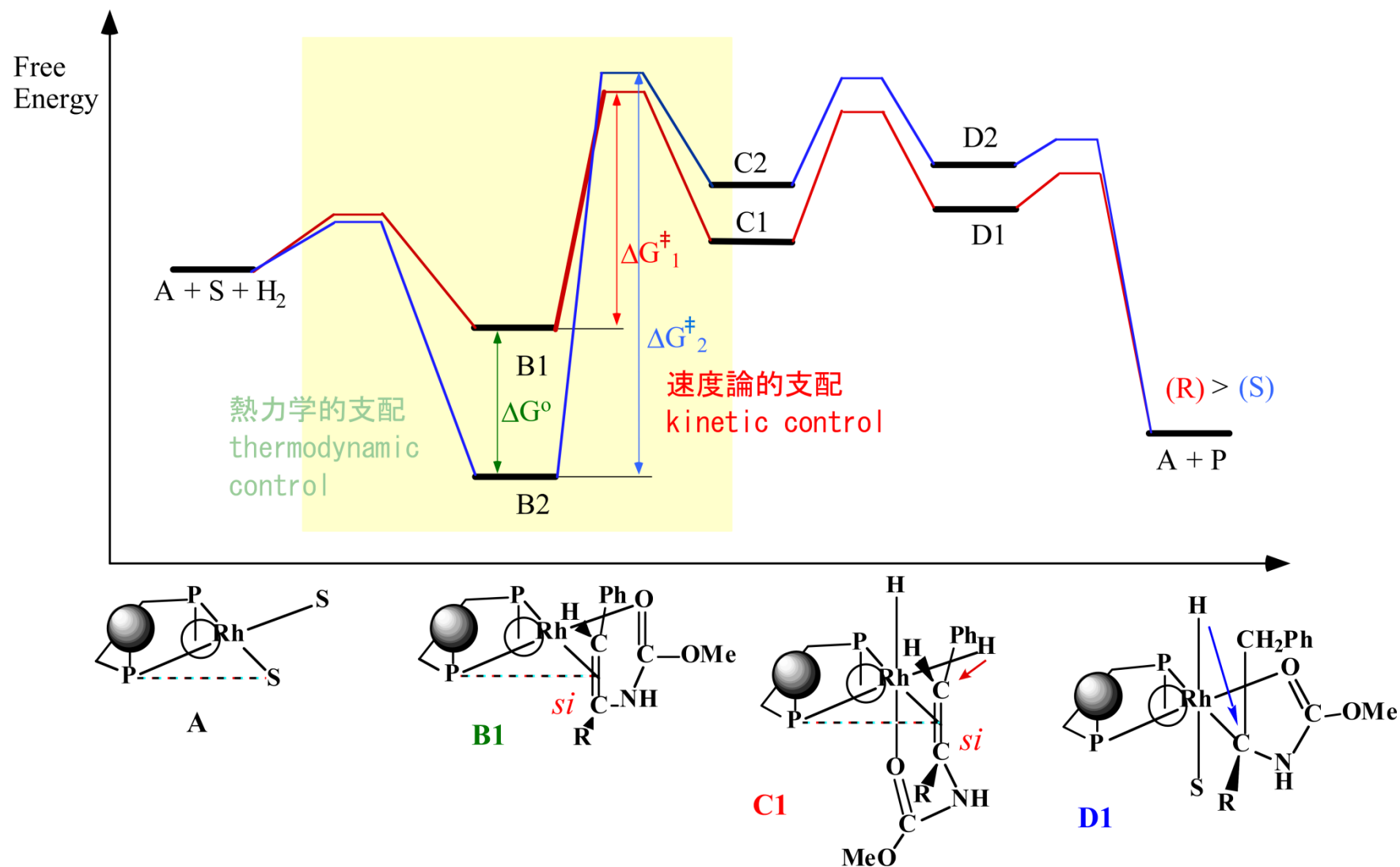


● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構

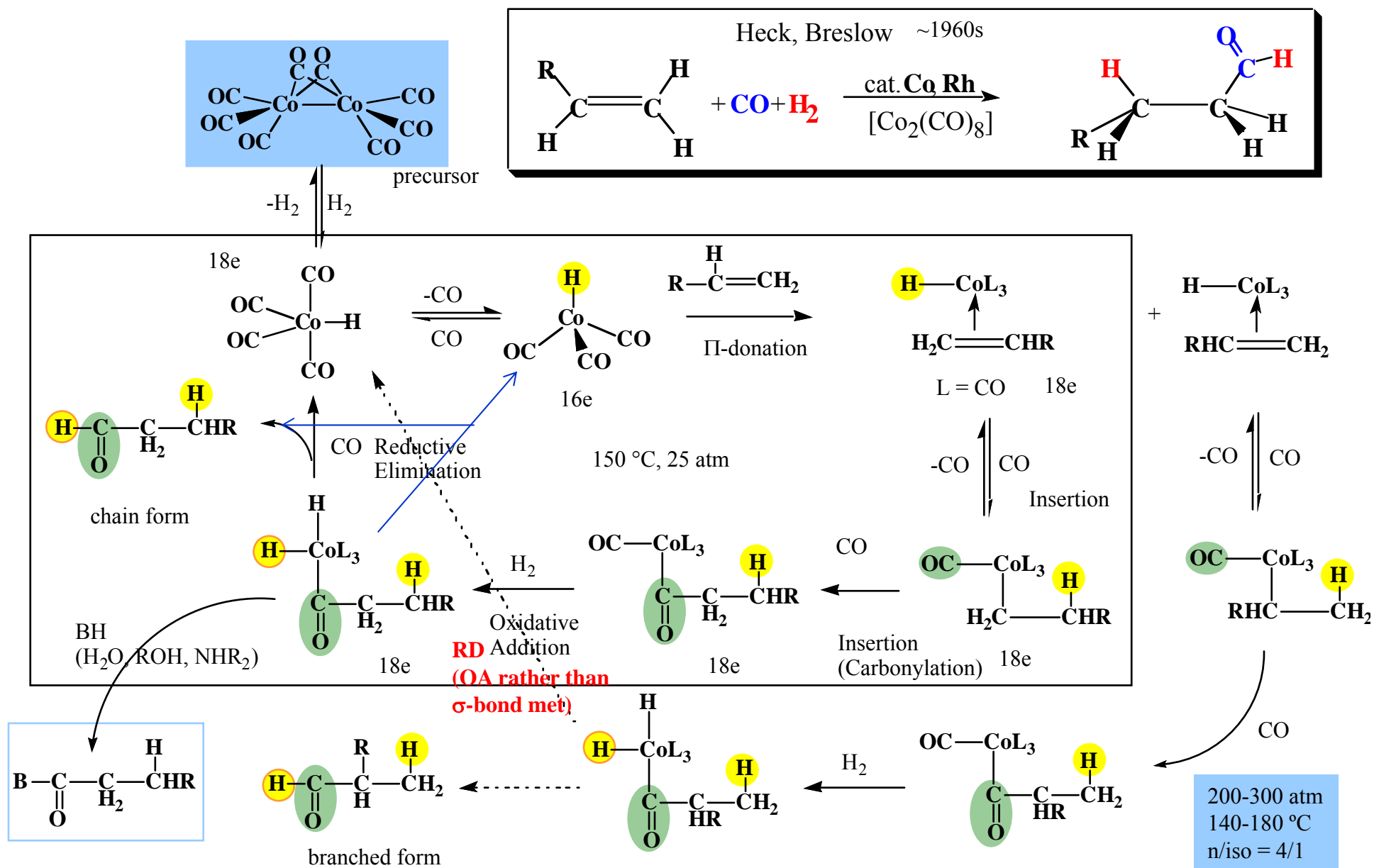
Halpern (1980-1987)



● デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化の反応機構

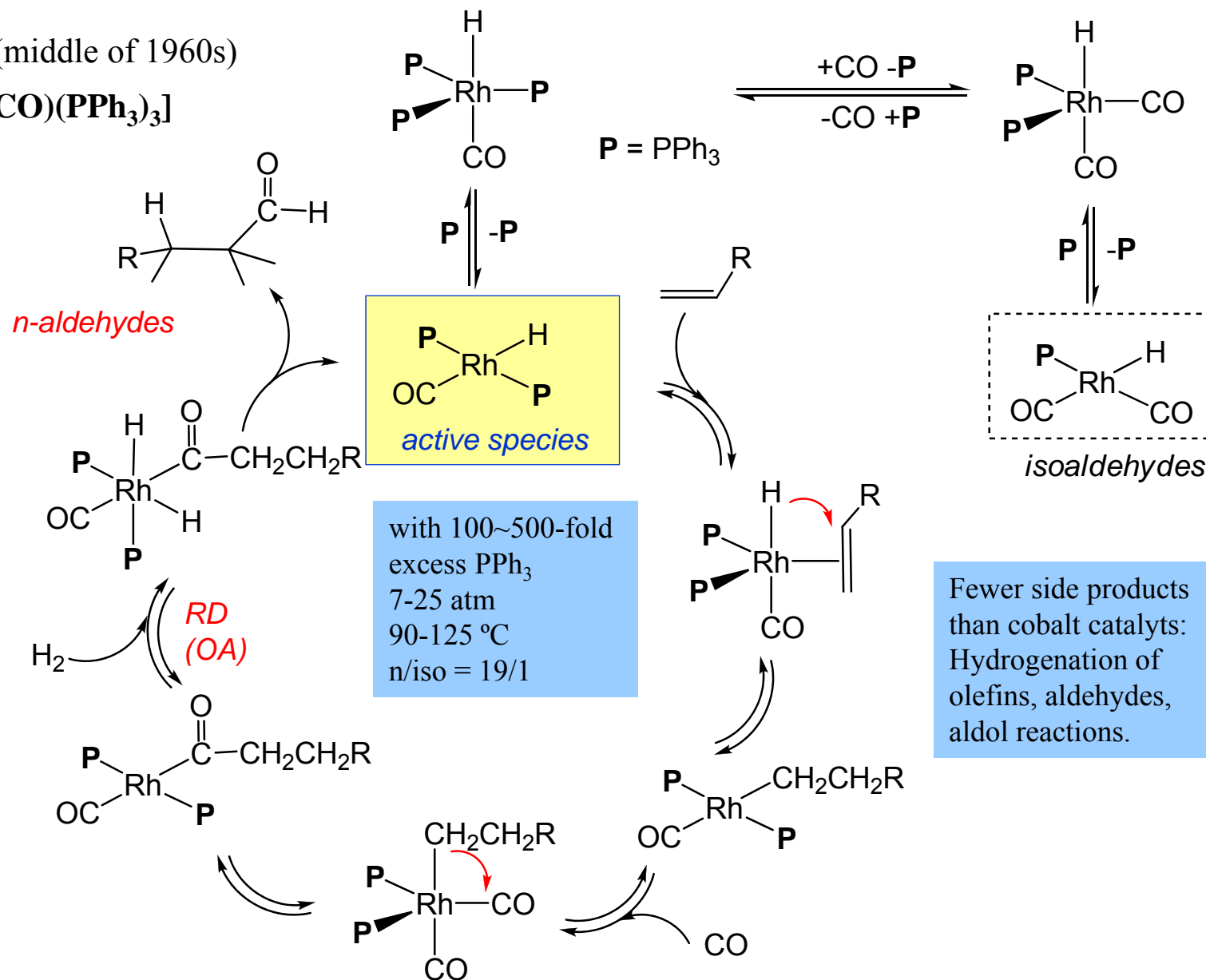


● Hydroformylation (hydrocarbonylation, Oxo Reaction)



● Hydroformylation (hydrocarbonylation, Oxo Reaction)

Wilkinson (middle of 1960s)

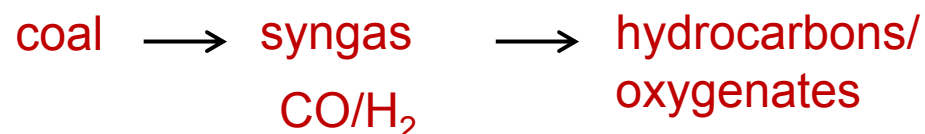


● Fischer-Tropsch Synthesis

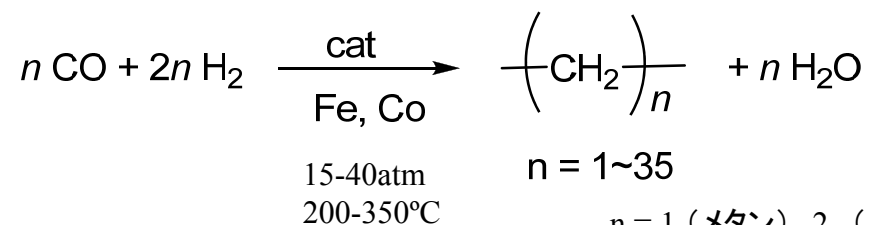
1913 A. Mittasch, C. Schneider (BASF) (Fe)

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

Indirect Coal Liquefaction (石炭液化)



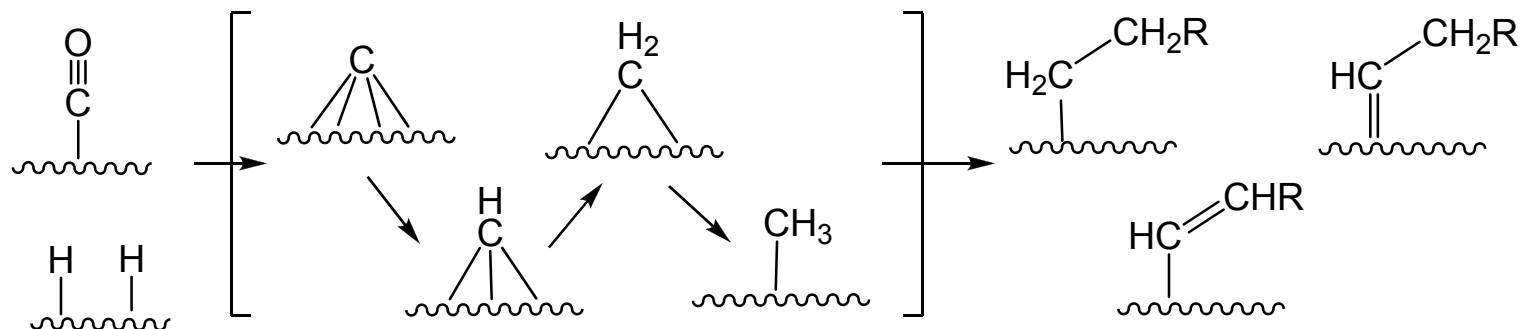
かつて来た道 (第二次世界大戦, 1970年代石油危機), そして21世紀?



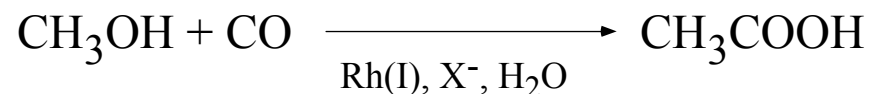
$n = 1 \sim 35$

$n = 1$ (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)

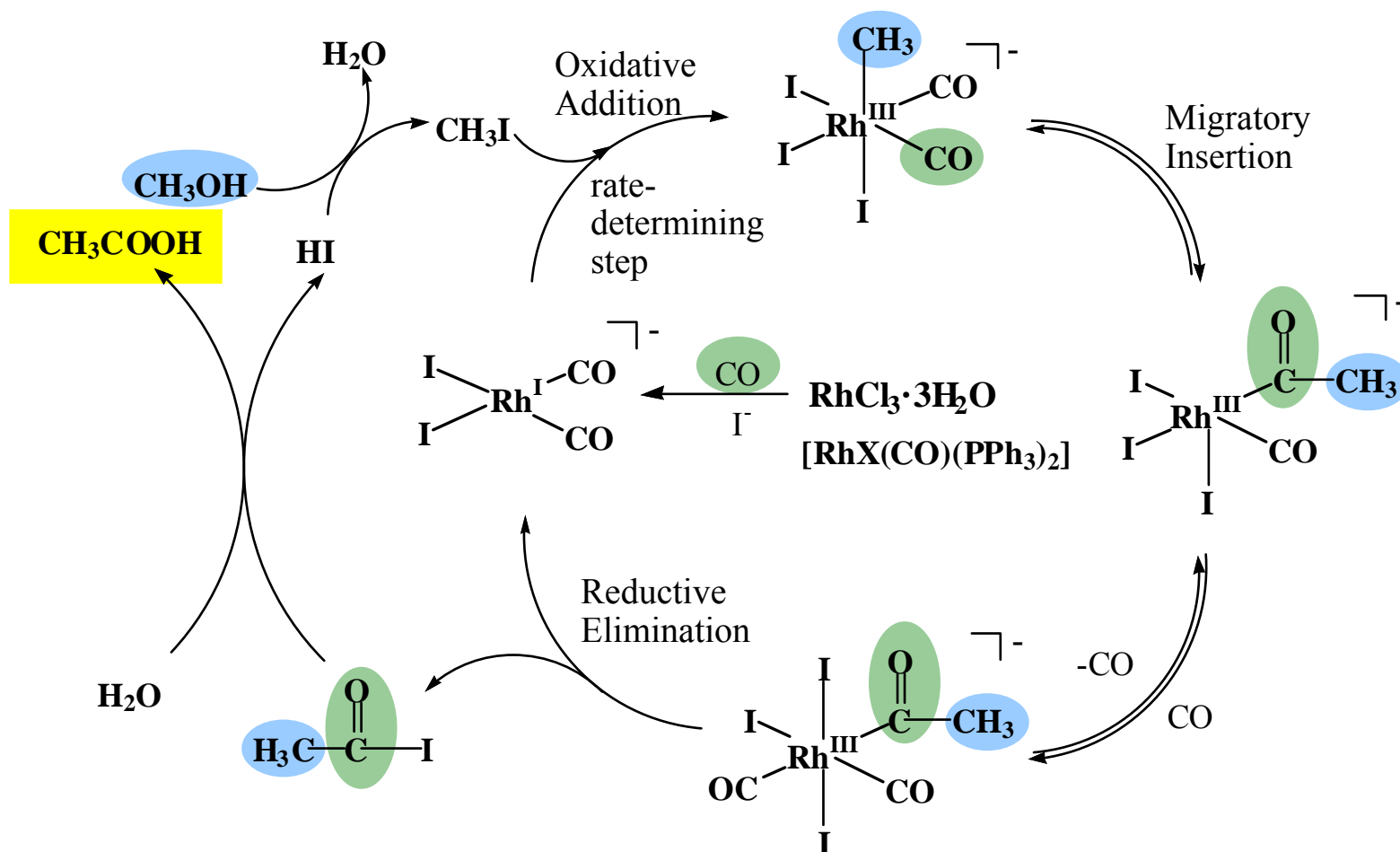
詳細な反応機構はわかっていない!
 想定される中間体は有機金属錯体として合成されている



● Monsanto Process (Synthesis of Acetic Acid)

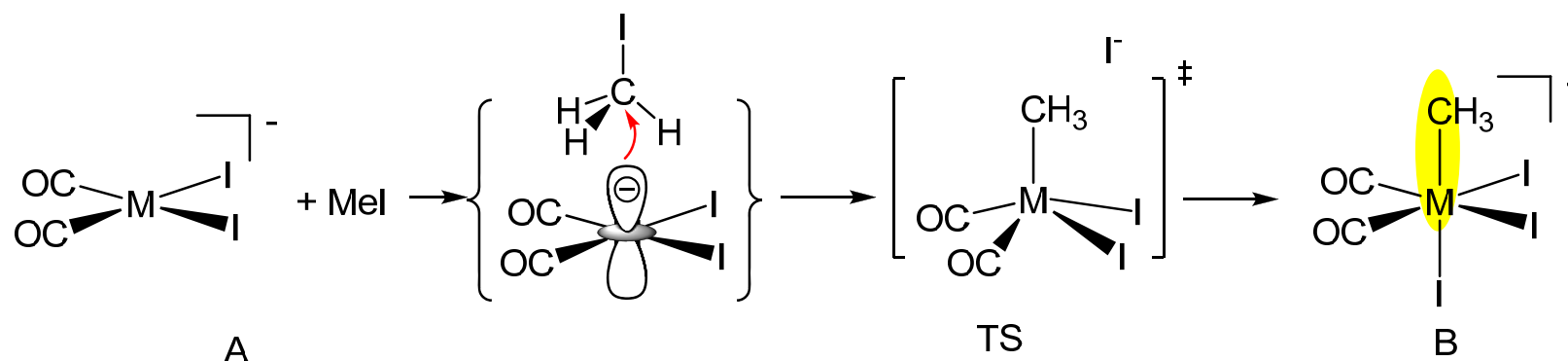


30-60atm
1970 150-200°C

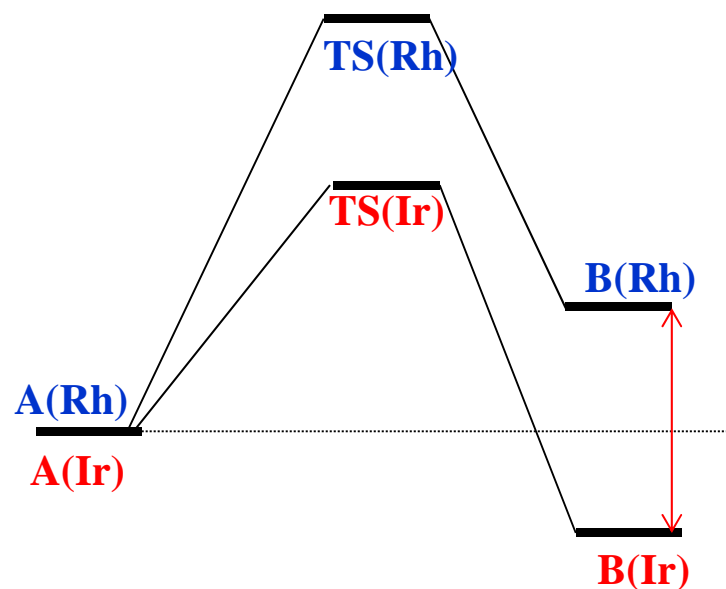


● Cativa Process

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



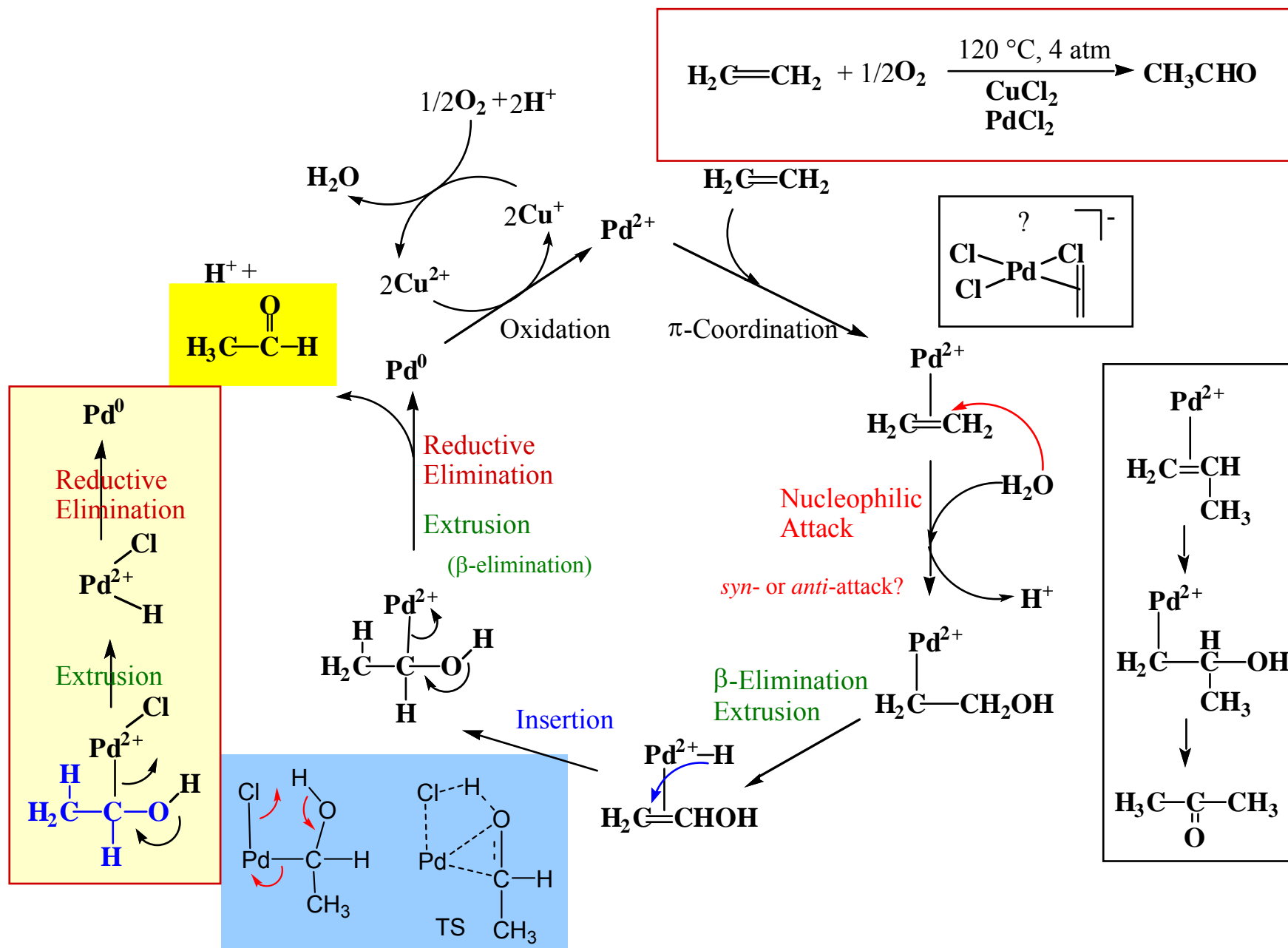
M = Ir, Rh



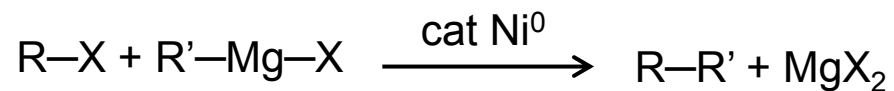
$k(\text{Ir})/k(\text{Rh}) = 150$ (R = CH_3)
Irの方が150~200倍活性

M-C σ 結合の
安定性の違い

● Wocher Process (Synthesis of Acetaldehyde)



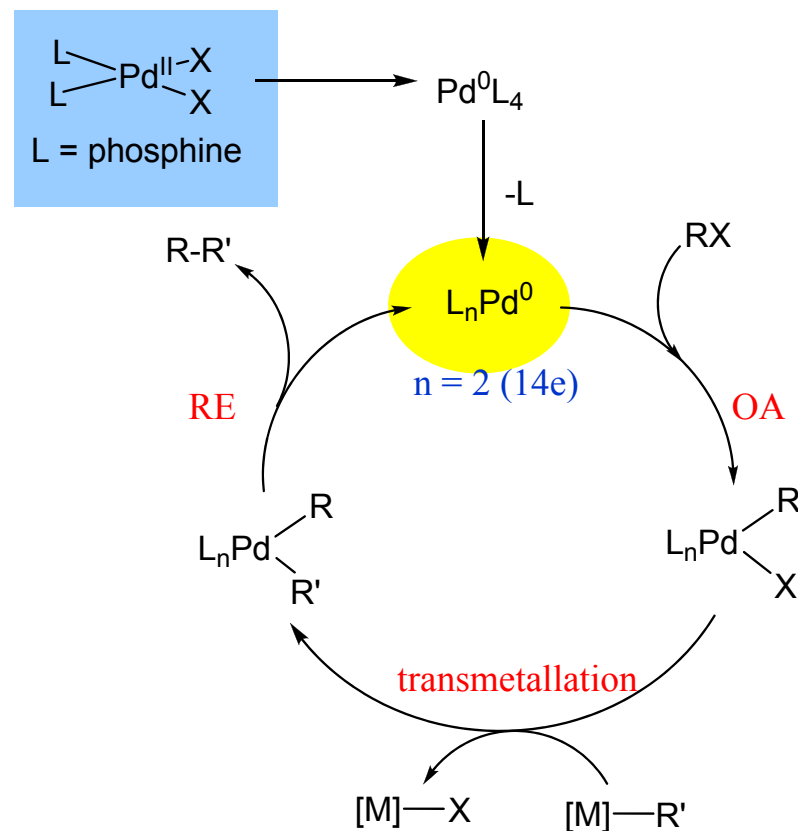
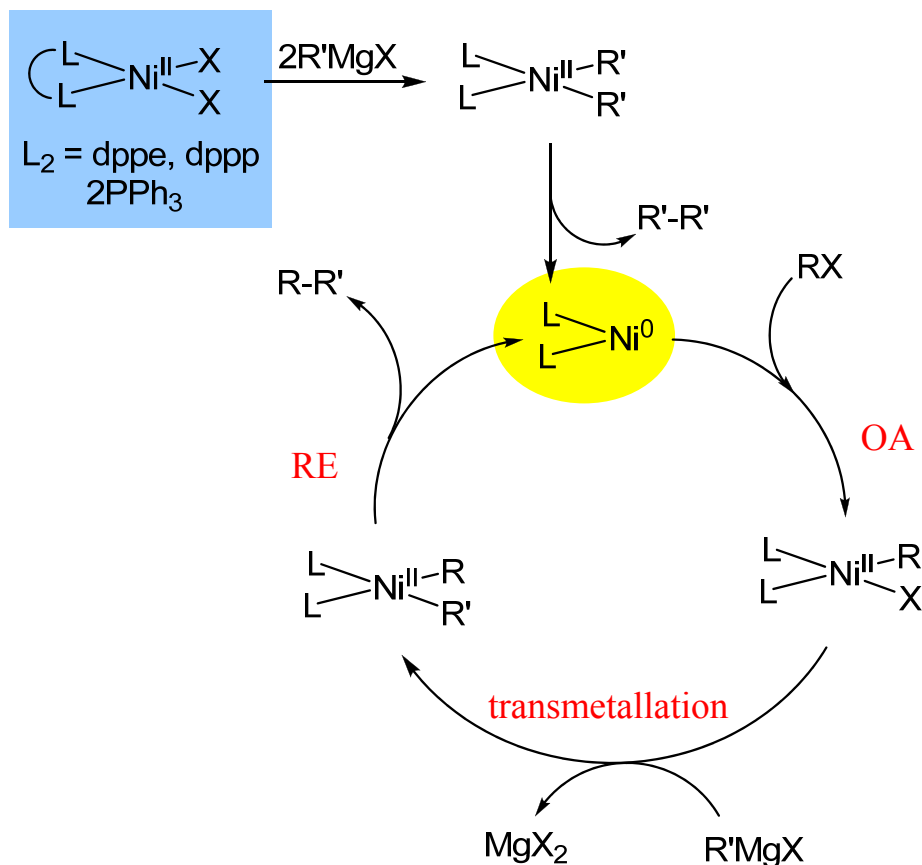
● Cross Coupling Reactions (C–C Bond Formation)



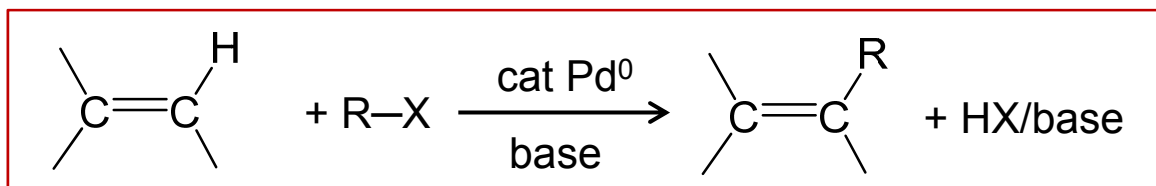
1972 Kumada-Tamao, Corriu
(Grignard Cross Coupling)



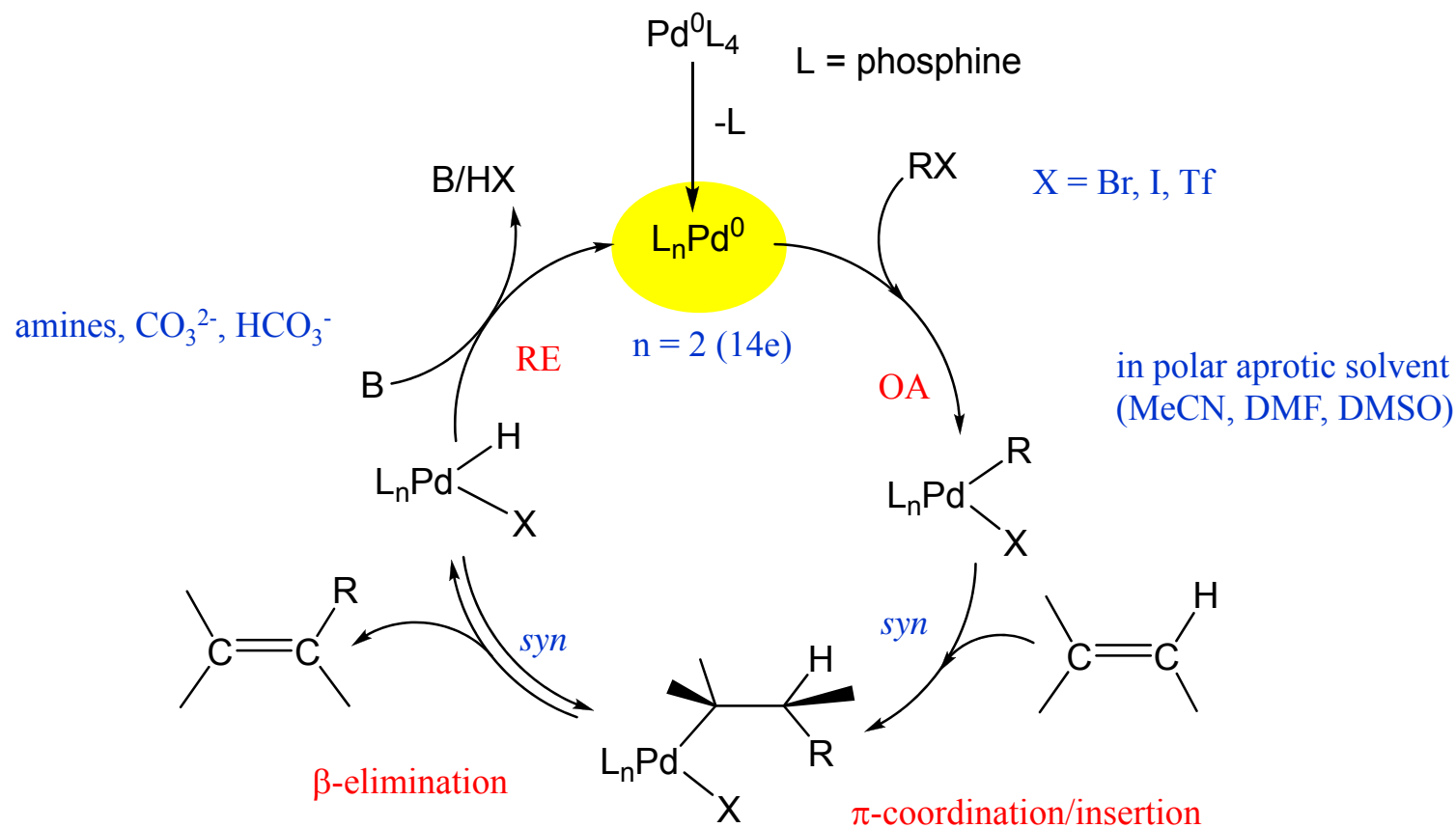
1975 Murahashi **Li**-R' 1975 Sonogashira **Cu**-CCR'
1976 **Negishi** (2010NP) R'(X)**Zn**-R'
1979 **Suzuki** (2010NP)-Miyaura (OH)₂**B**R'/base
1979 Stille R''₃**Sn**-R' 1988 Hiyama **Si**-R'



● Cross Coupling Reactions (C–C Bond Formation)



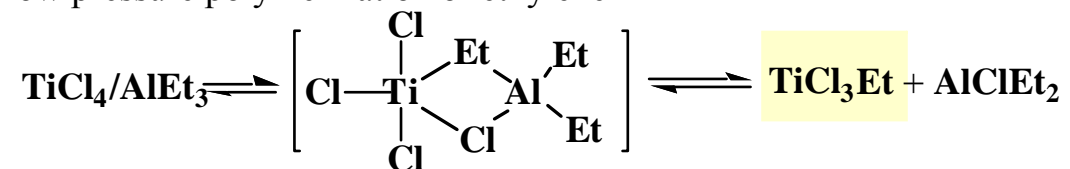
1972 Mizorogi, Heck (2010NP)



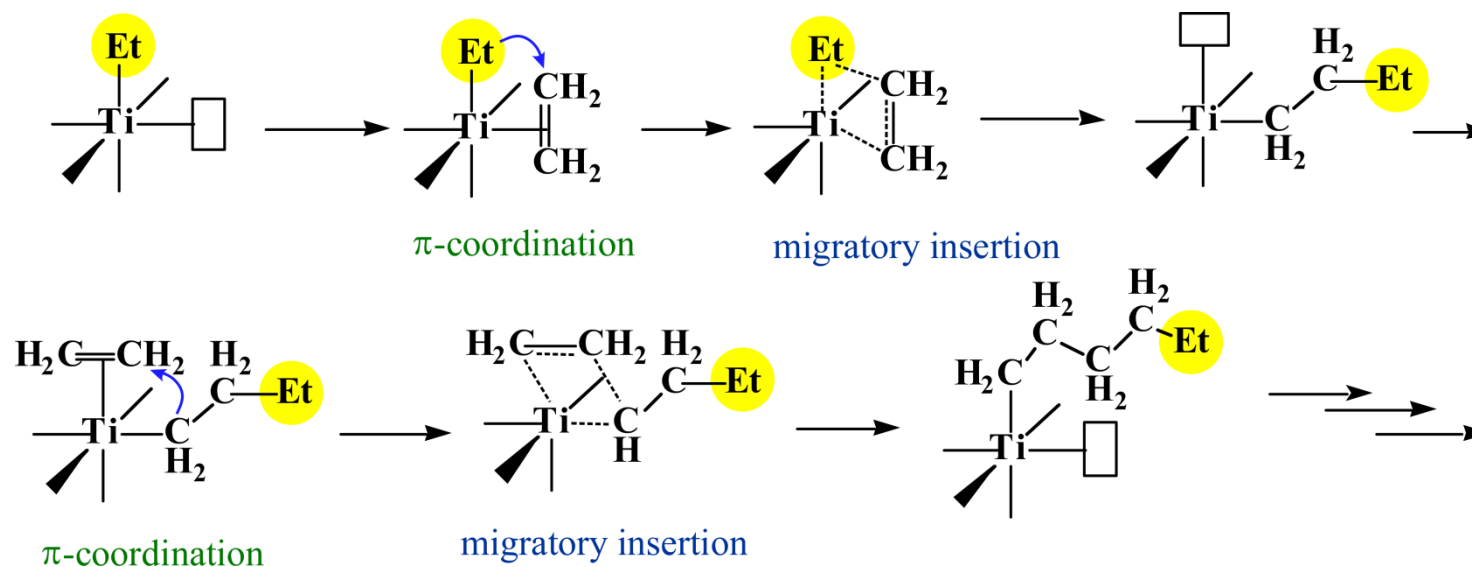
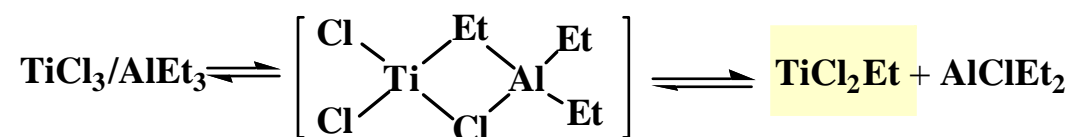
● Ziegler-Natta Olefin Polymerization

Ziegler catalyst for low pressure polymerization of ethylene

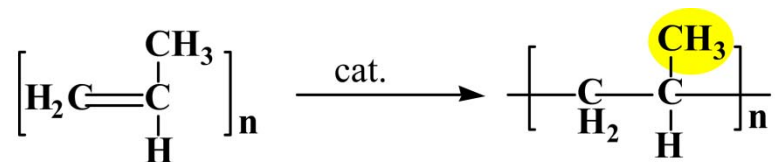
1963 Nobel prize



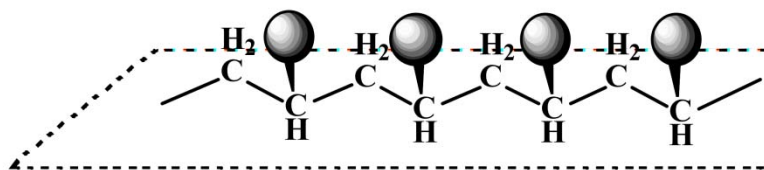
Natta catalyst for low pressure polymerization of propylene



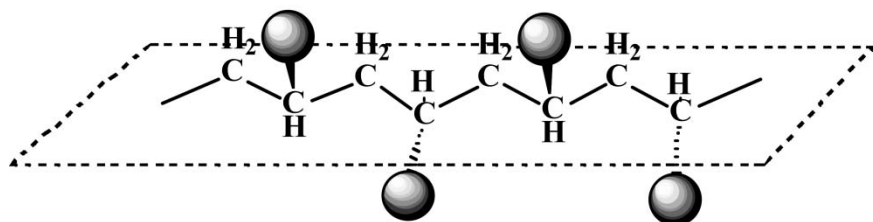
● Propylene Polymerization



Tacticity



Isotactic
TiCl₃/AlR₃

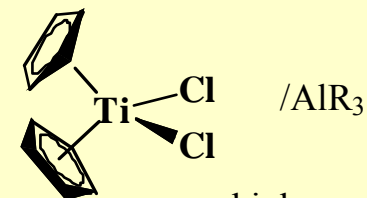


Syndiotactic
VCl₄/AlClR₂

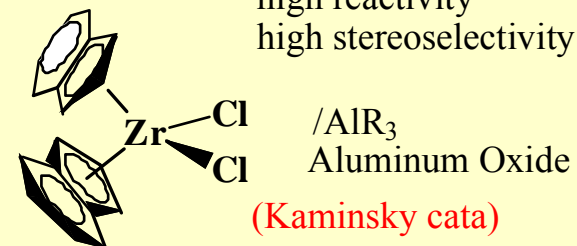
(Atactic)

Metallocene Catalysts

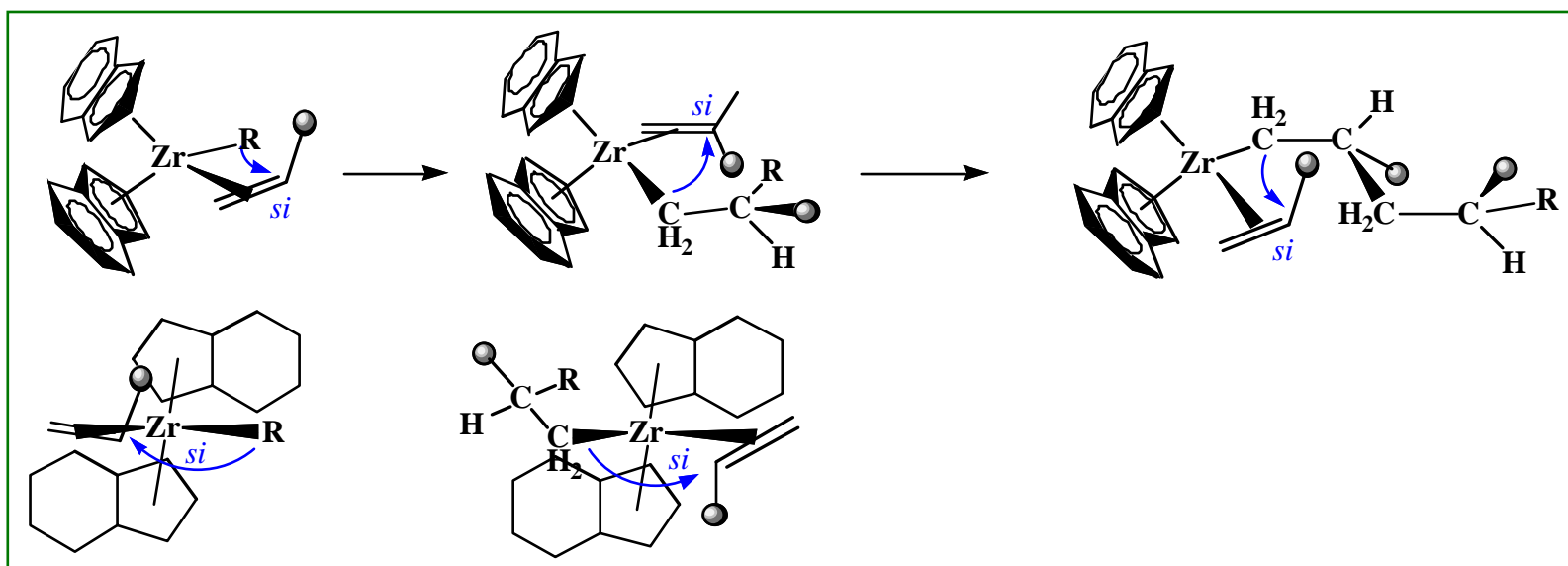
Titanocene



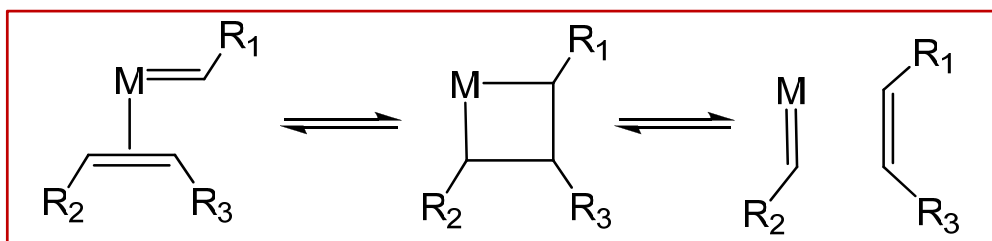
high reactivity
high stereoselectivity



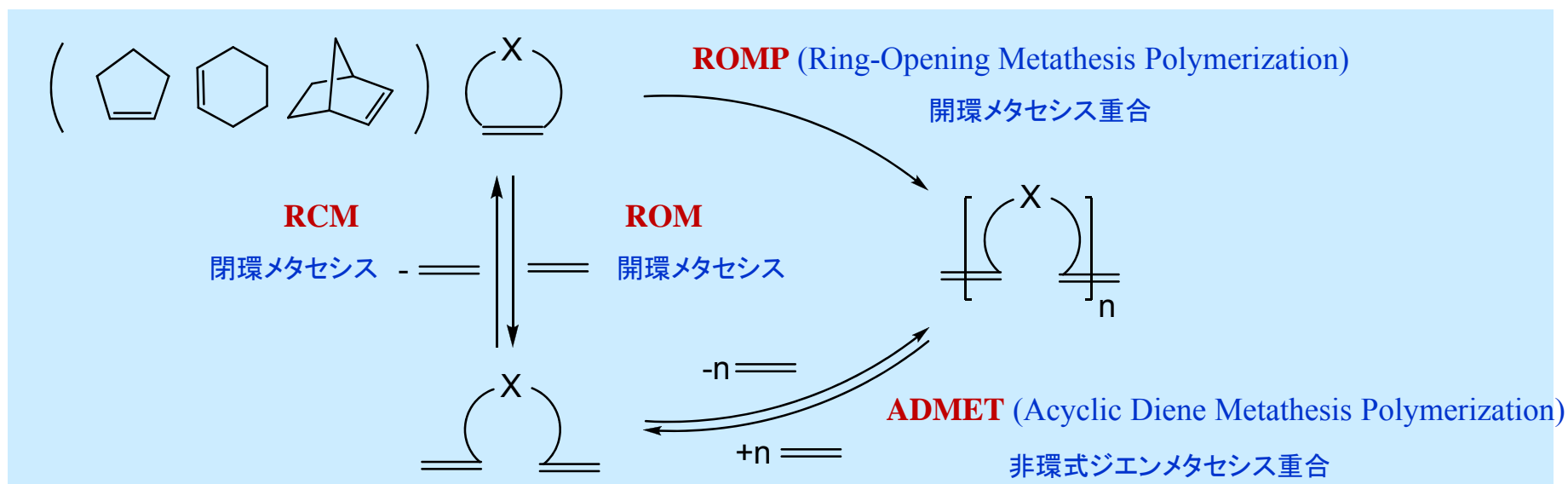
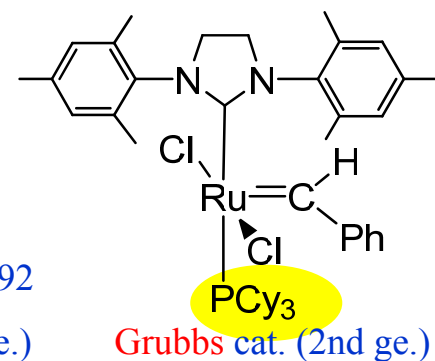
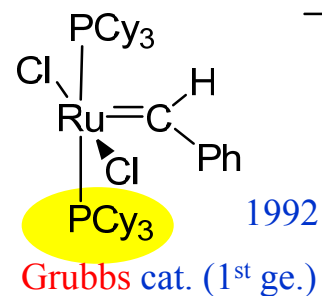
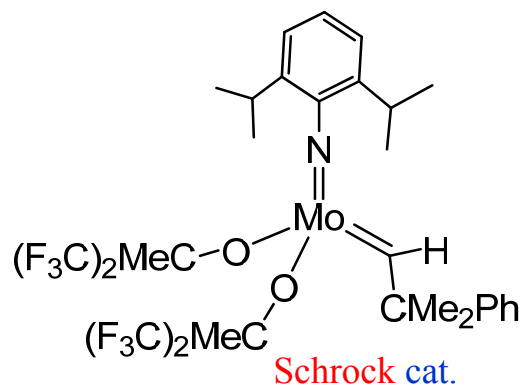
/AlR₃
Aluminum Oxide
(Kaminsky cata)



● Alkene Metathesis



2005NP



多核有機金属錯体の化学

アイソローバル類似

Isolobal Analogy in Organometallic Chemistry

-Transition Metal Clusters-

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Volume 21 · Number 10

October 1982

Pages 711-800

International Edition in English

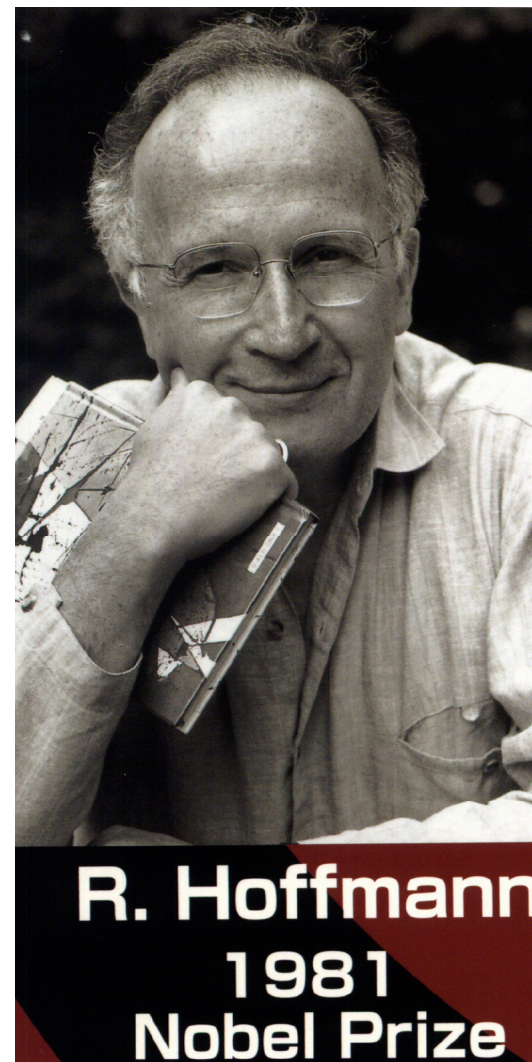
Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry
(Nobel Lecture)**

By Roald Hoffmann*

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

**Building Bridges
Between
Inorganic and Organic Chemistry**

Isolobal Analogy



What is Isolobal Analogy

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

- その数、
- 相対的エネルギー、
- 形と対称性において

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

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

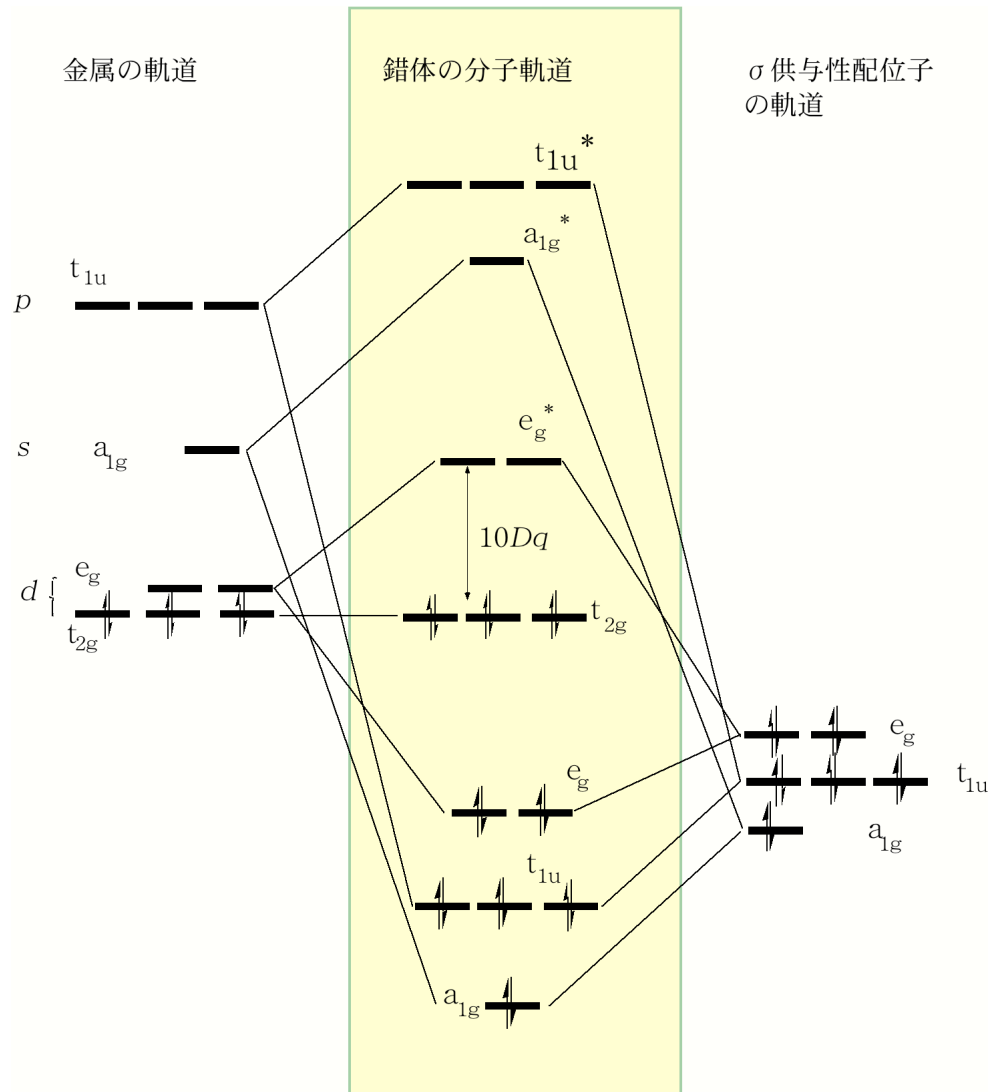
有機金属化合物 (クラスターを含む) の
構造や安定性・反応性を理解し、また、
予測するのに非常に有効である。

基本的有機基とアイソロバルな関係にある有機金属フラグメント(基礎編)

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

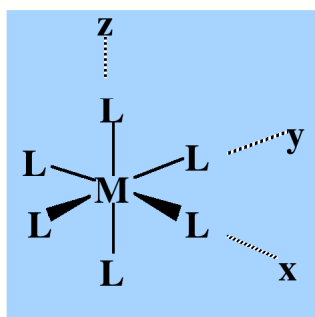
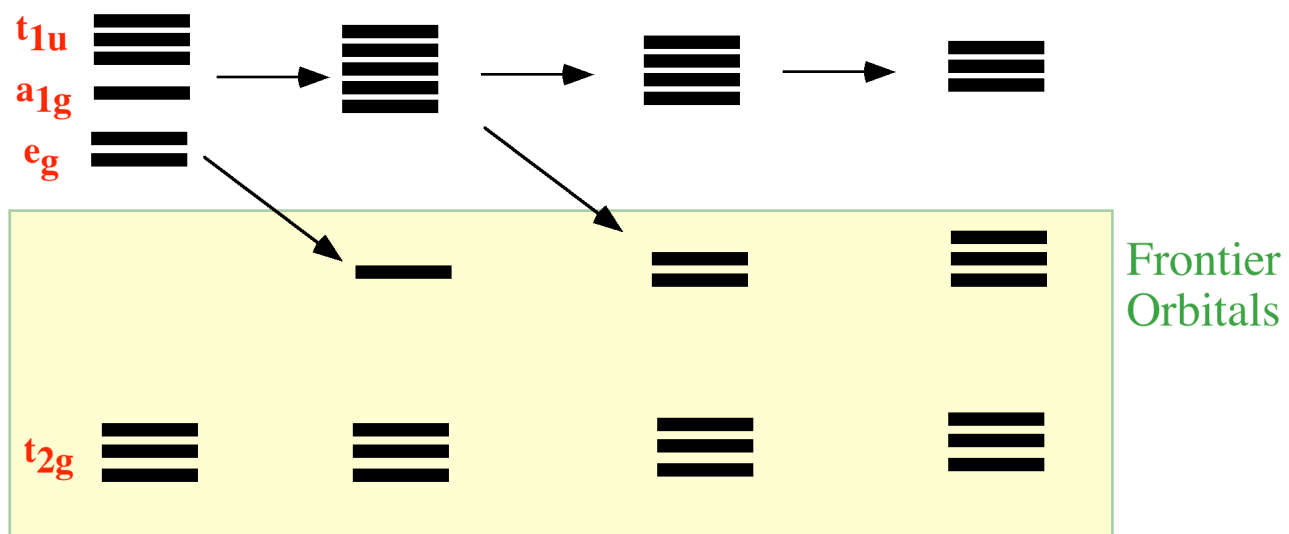
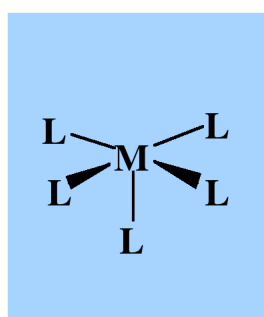
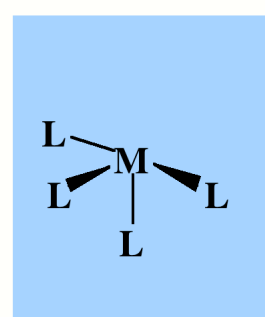
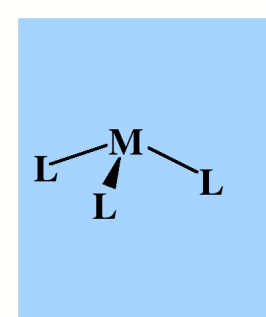
注) M及びCp (5電子供与体) は中性として考える。

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

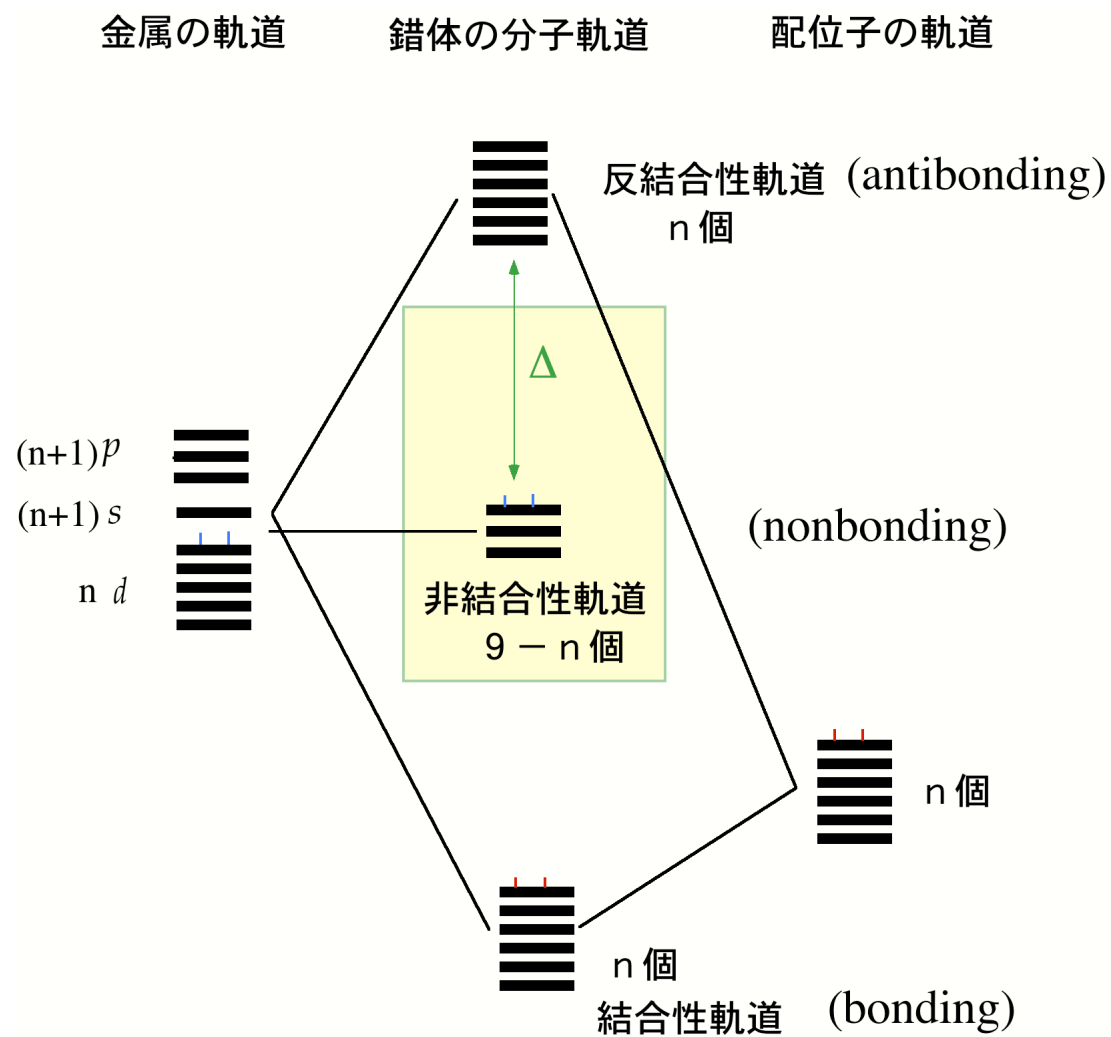


正八面体錯体 (O_h) における金属と配位子の軌道の対称性適合

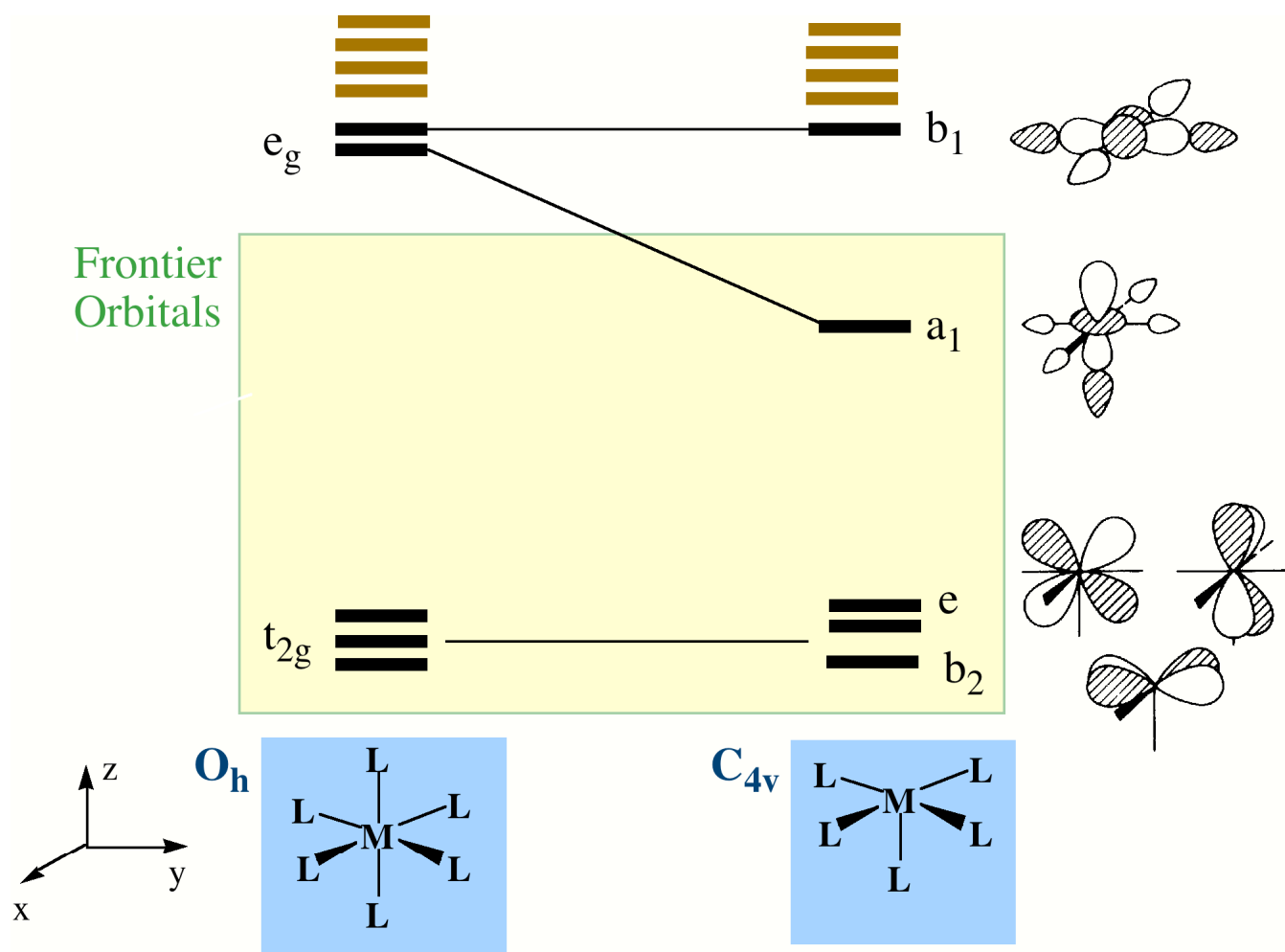
規約表現	金属の軌道	σ 配位子の軌道	π 配位子の軌道
A_{1g}			
T_{1u}			
E_g			
T_{2g}			

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

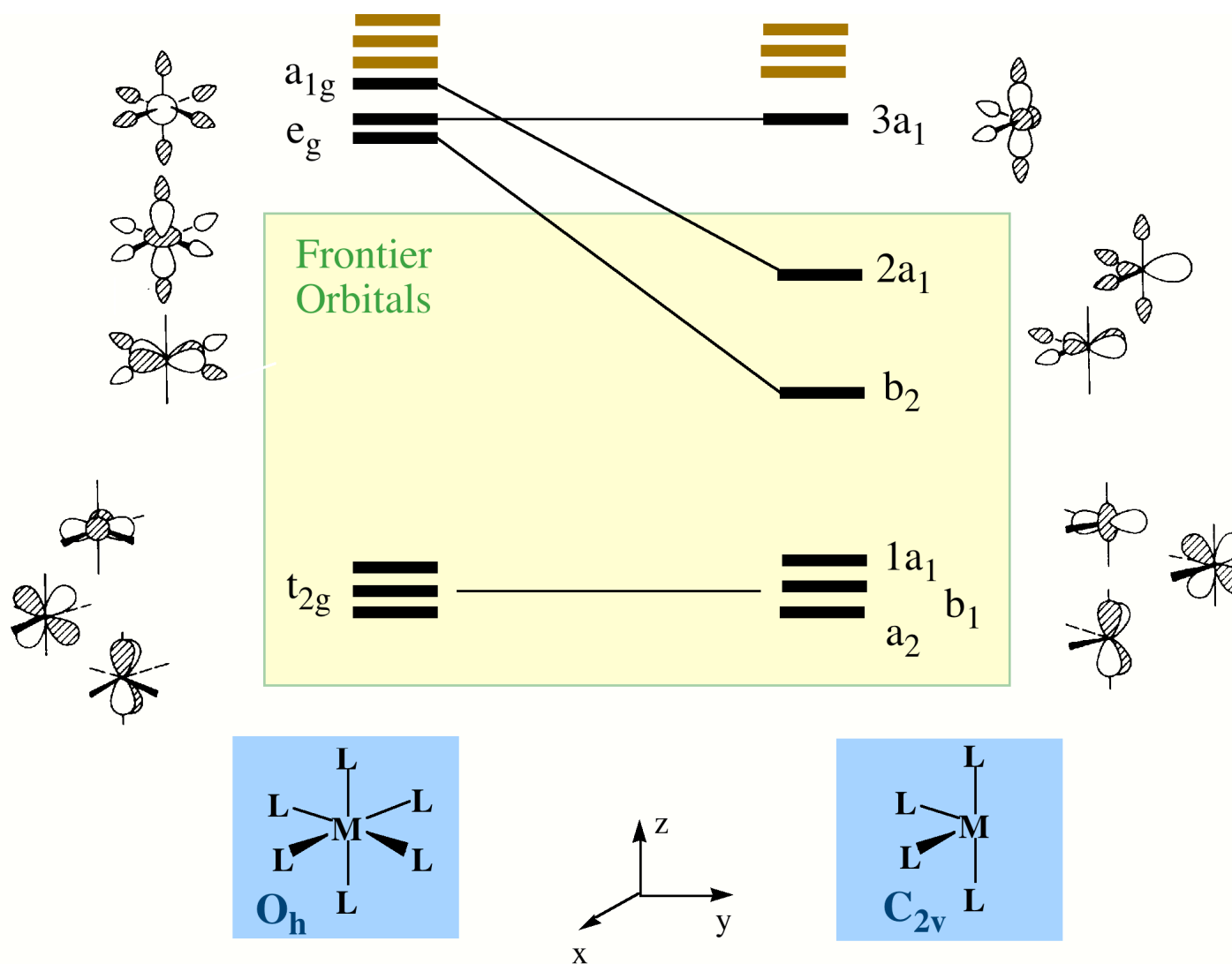
18電子則の概念図



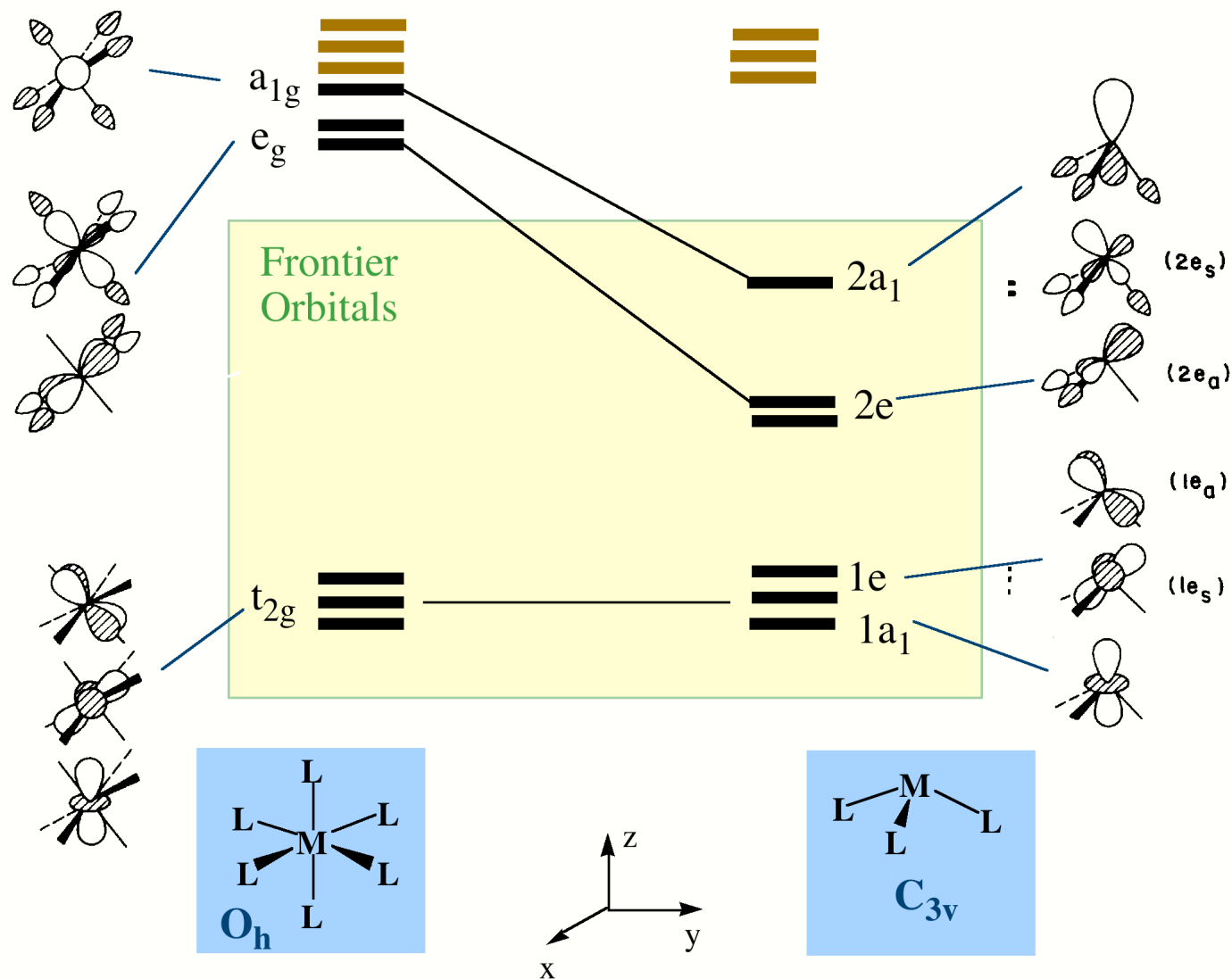
Orbital Correlation Diagram between ML₆ (O_h) and ML₅ (C_{4v}) Fragment



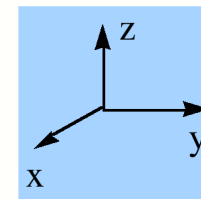
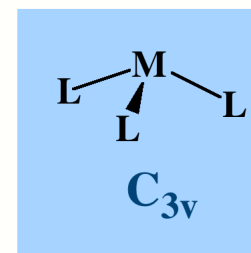
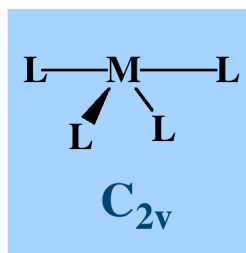
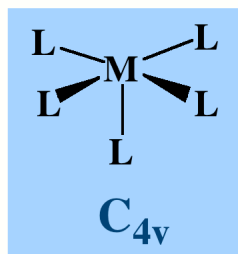
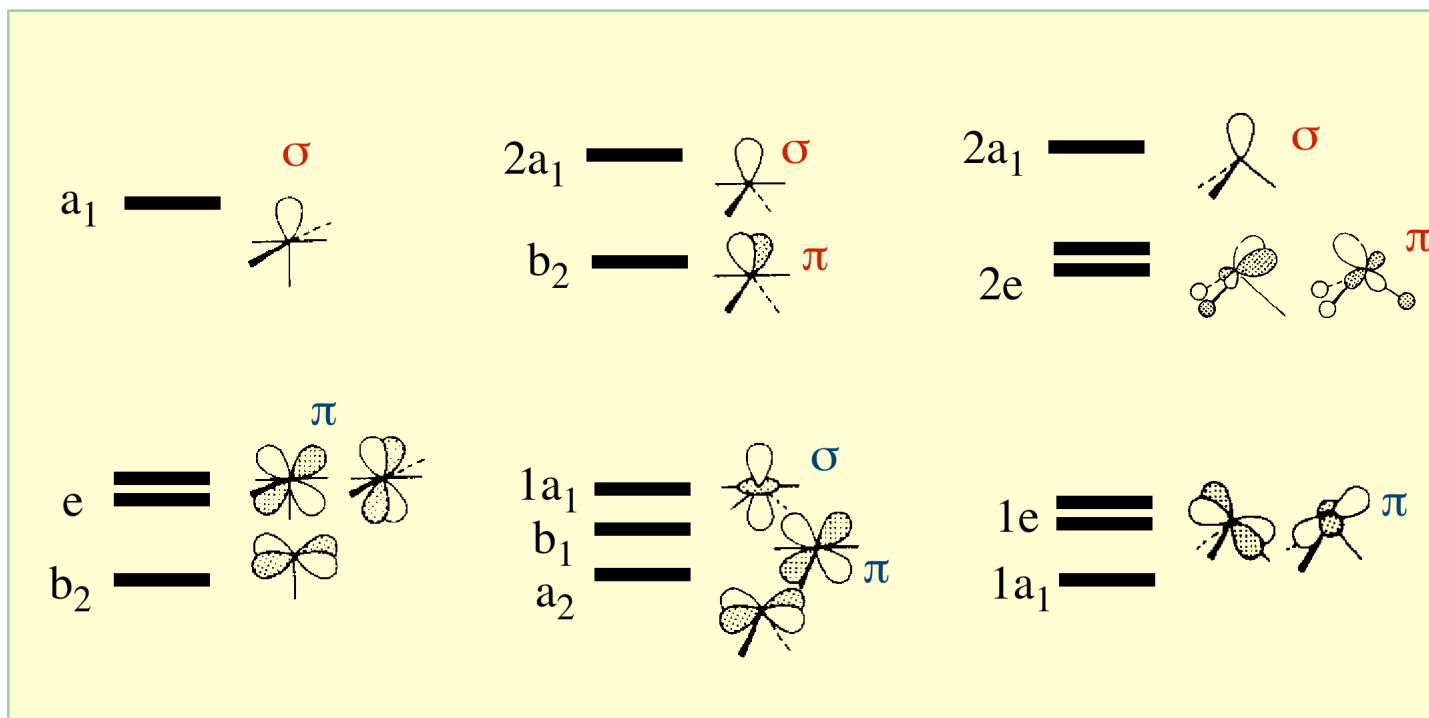
Orbital Correlation Diagram between ML₆ (O_h) and ML₄ (C_{2v}) Fragment

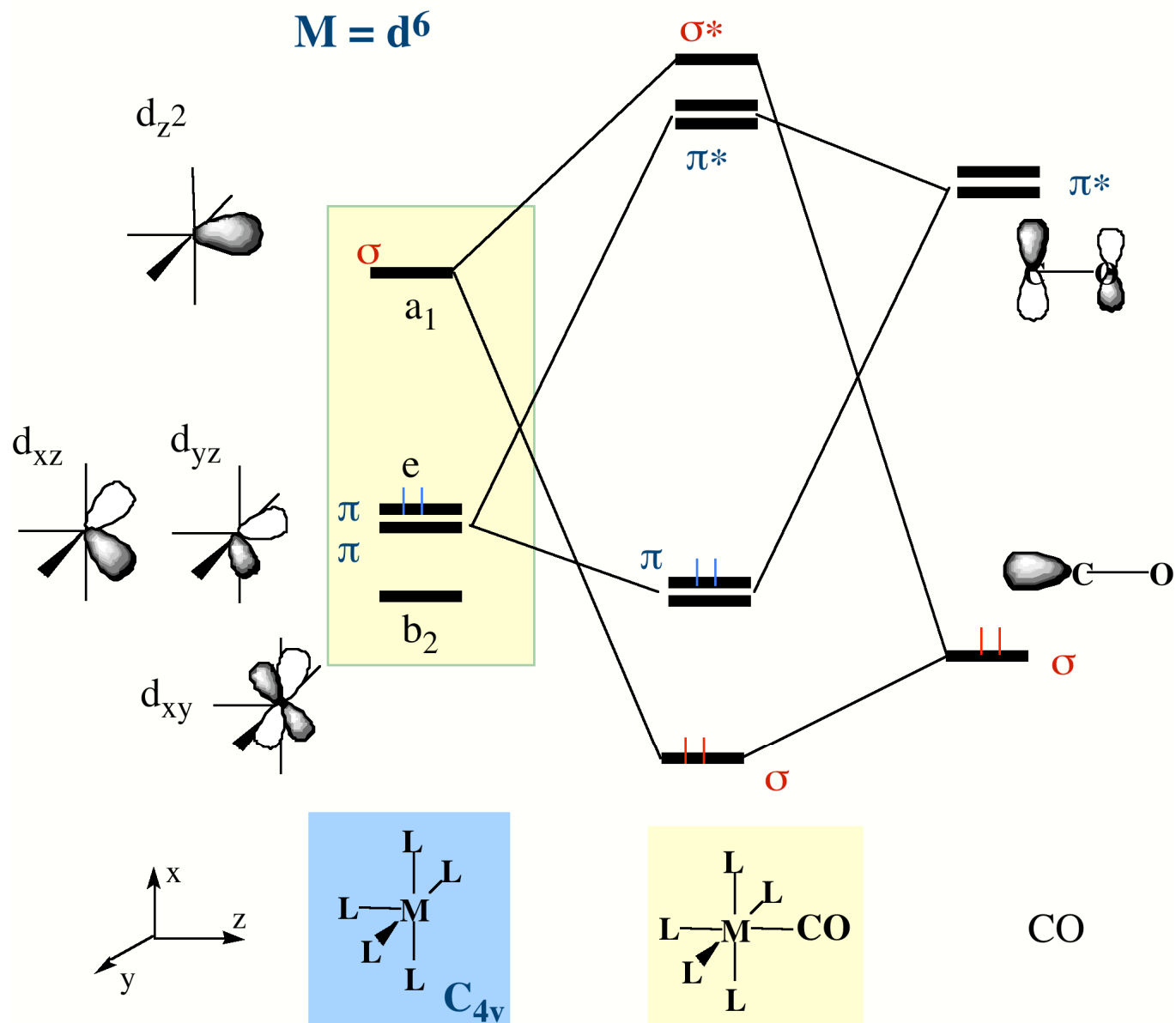


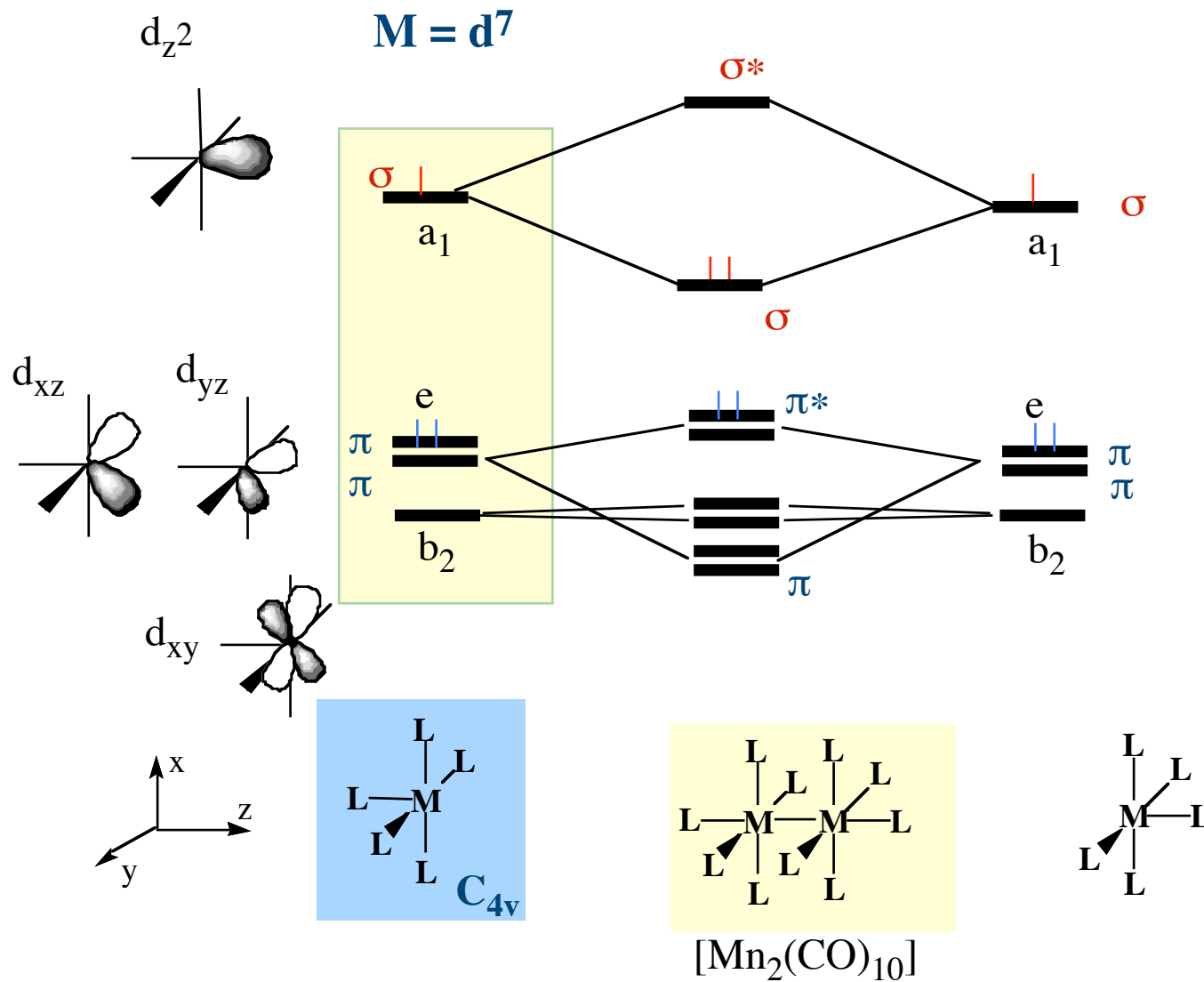
Orbital Correlation Diagram between ML₆ (O_h) and ML₃ (C_{3v}) Fragment

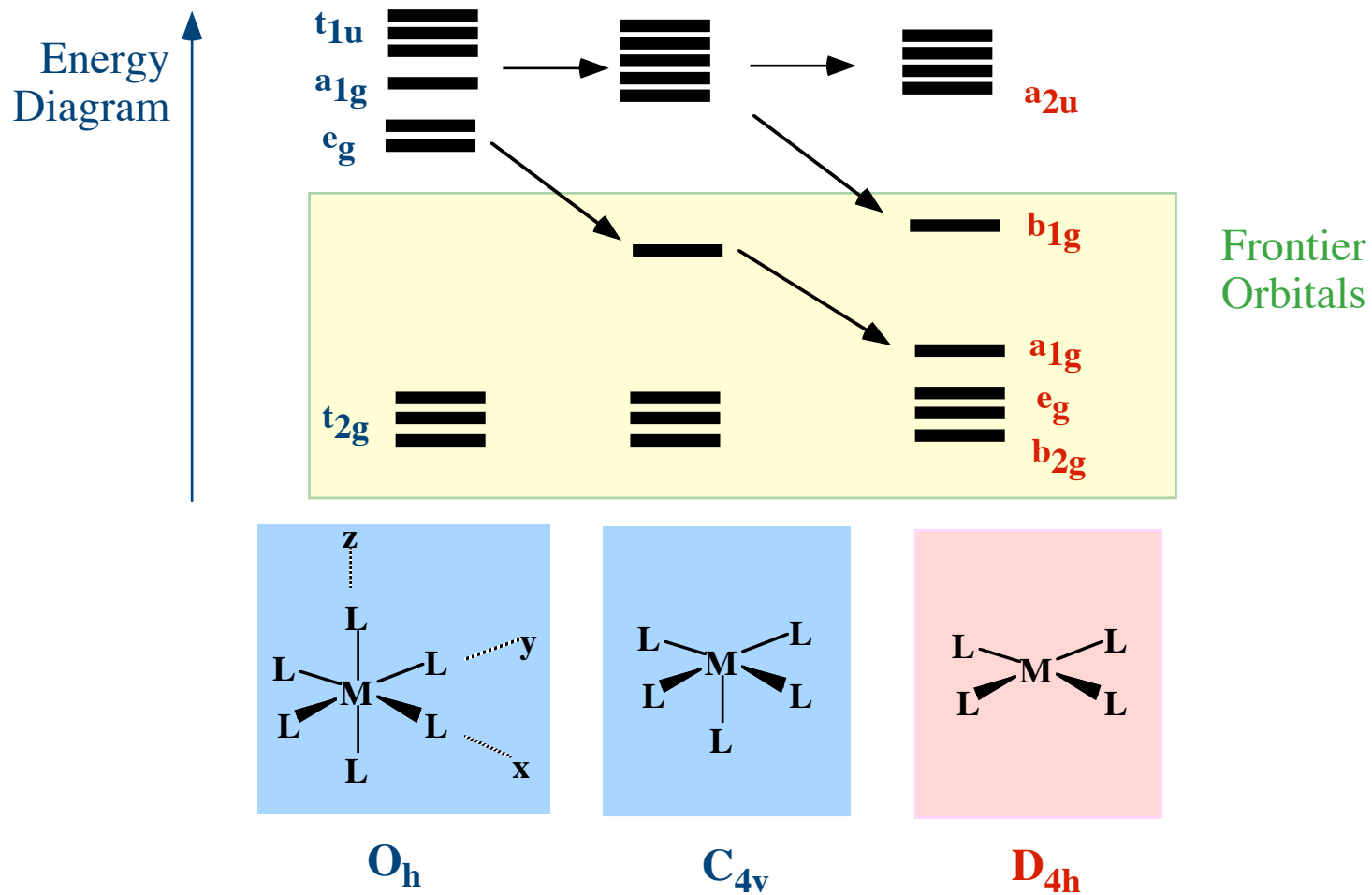


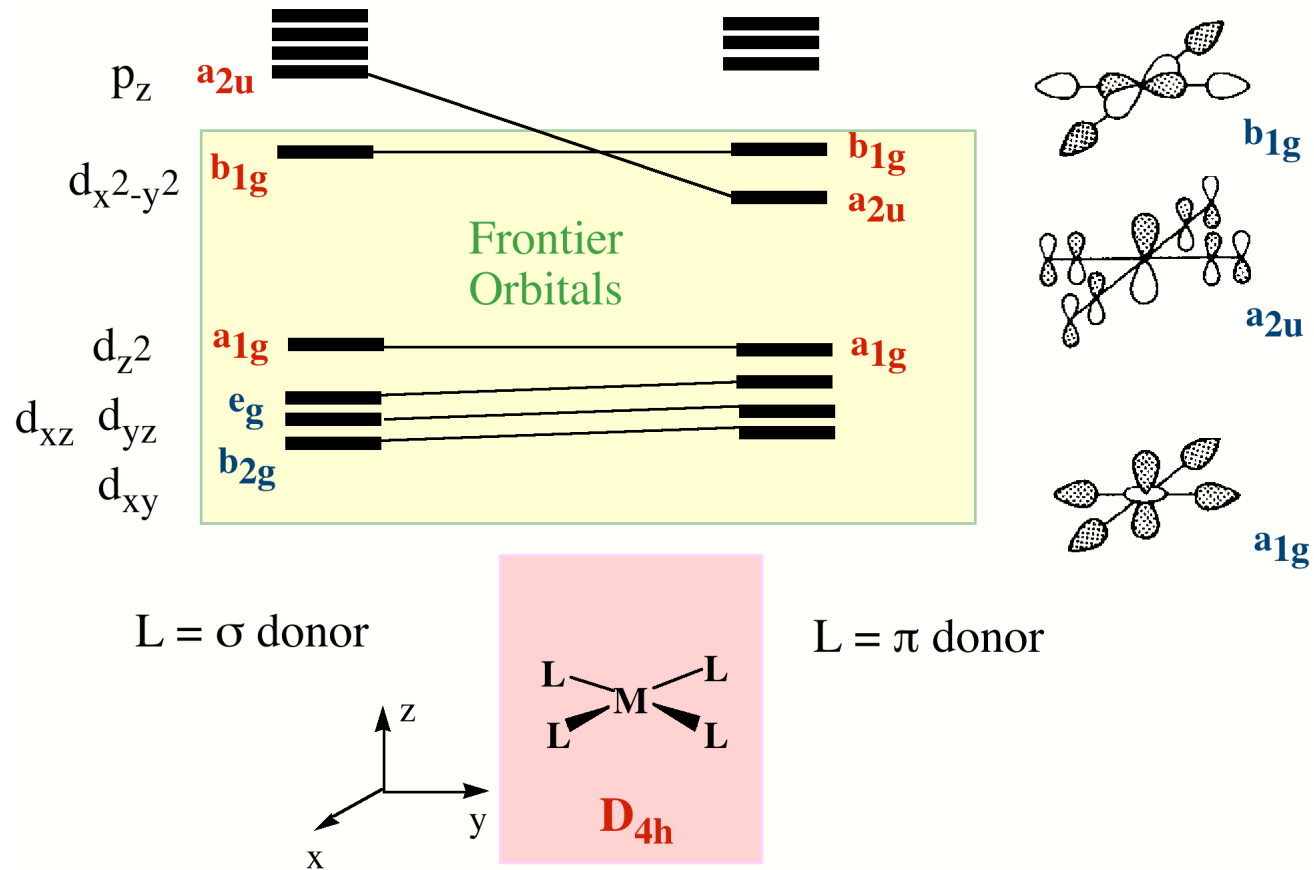
Frontier Orbitals of ML_5 , ML_4 , and ML_3 Fragments

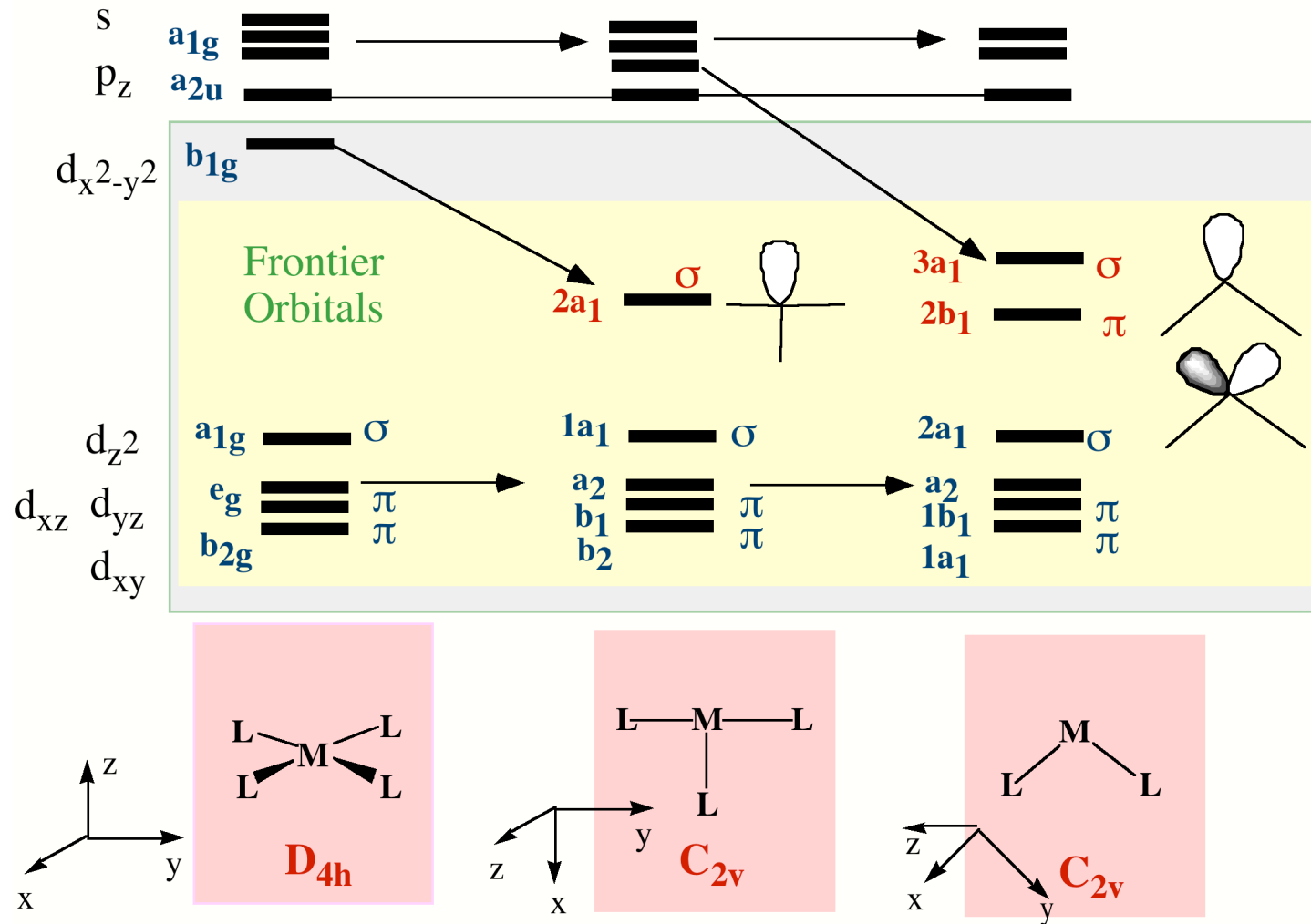


Interaction Diagram between ML₅ Fragment with CO

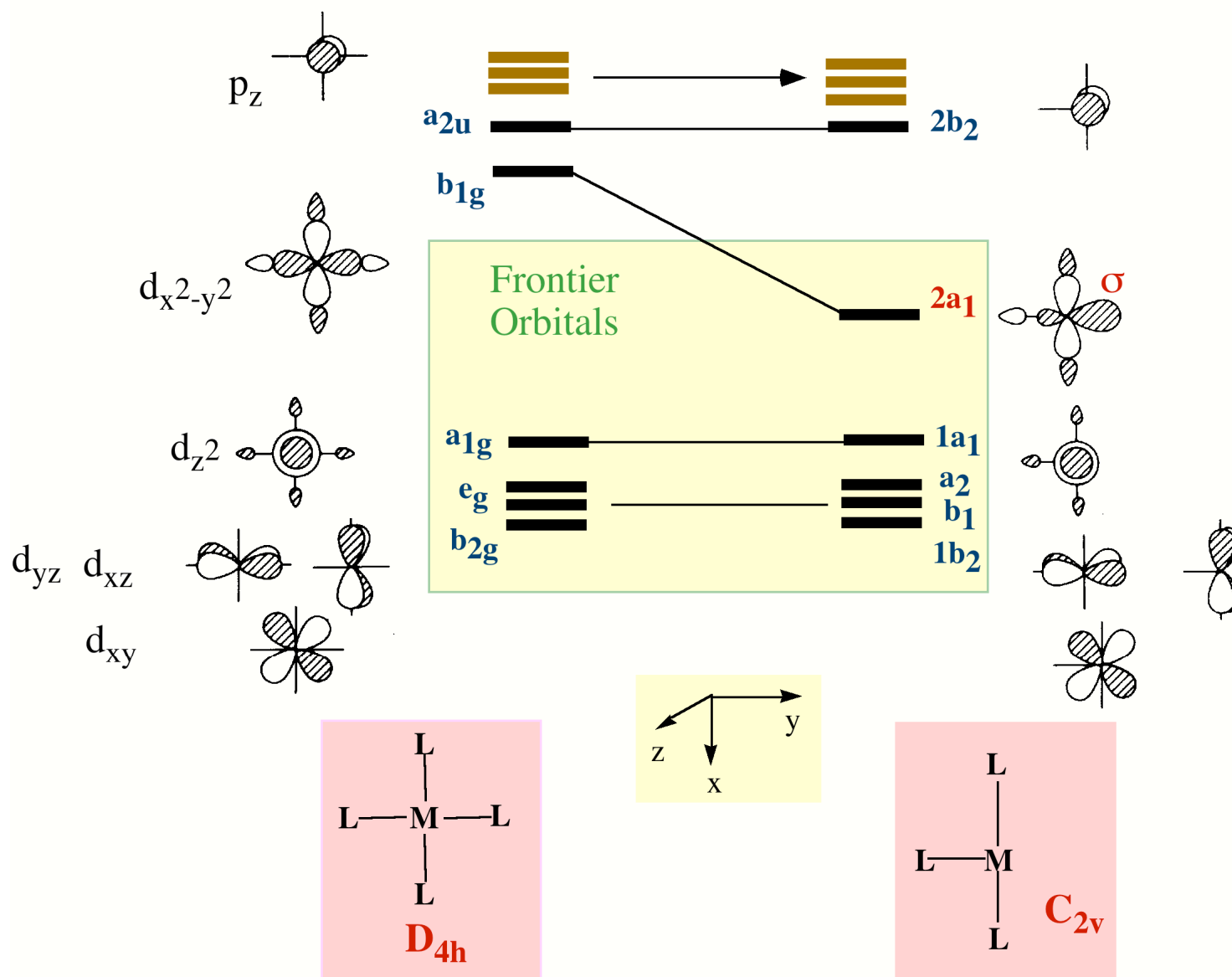
Interaction Diagram between two ML_5 Fragments

Oh ML₆からのML₄フラグメント生成

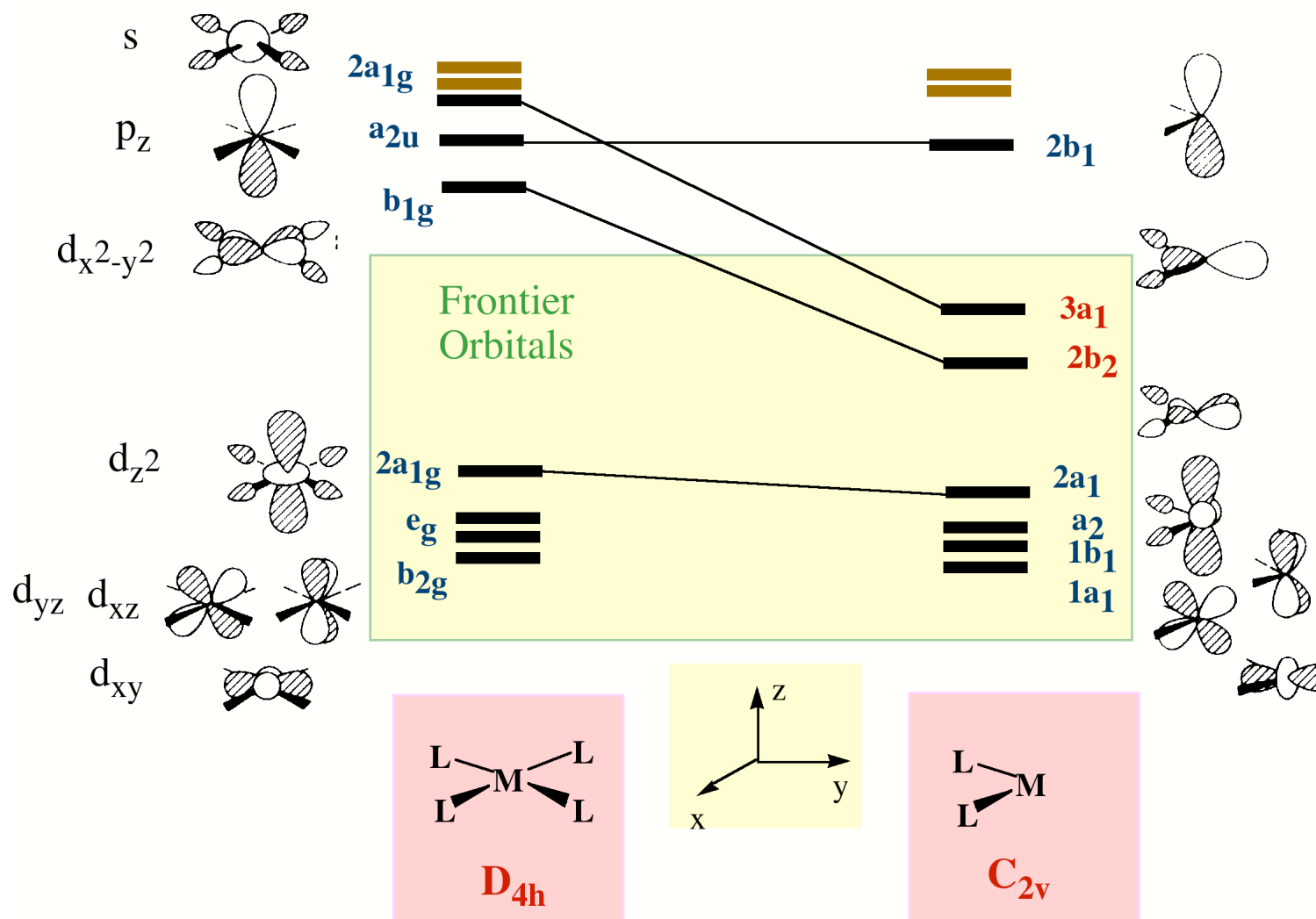
D_{4h} ML₄フラグメント

D_{4h} ML₄フラグメントからML₃,ML₂フラグメントの生成

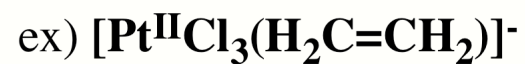
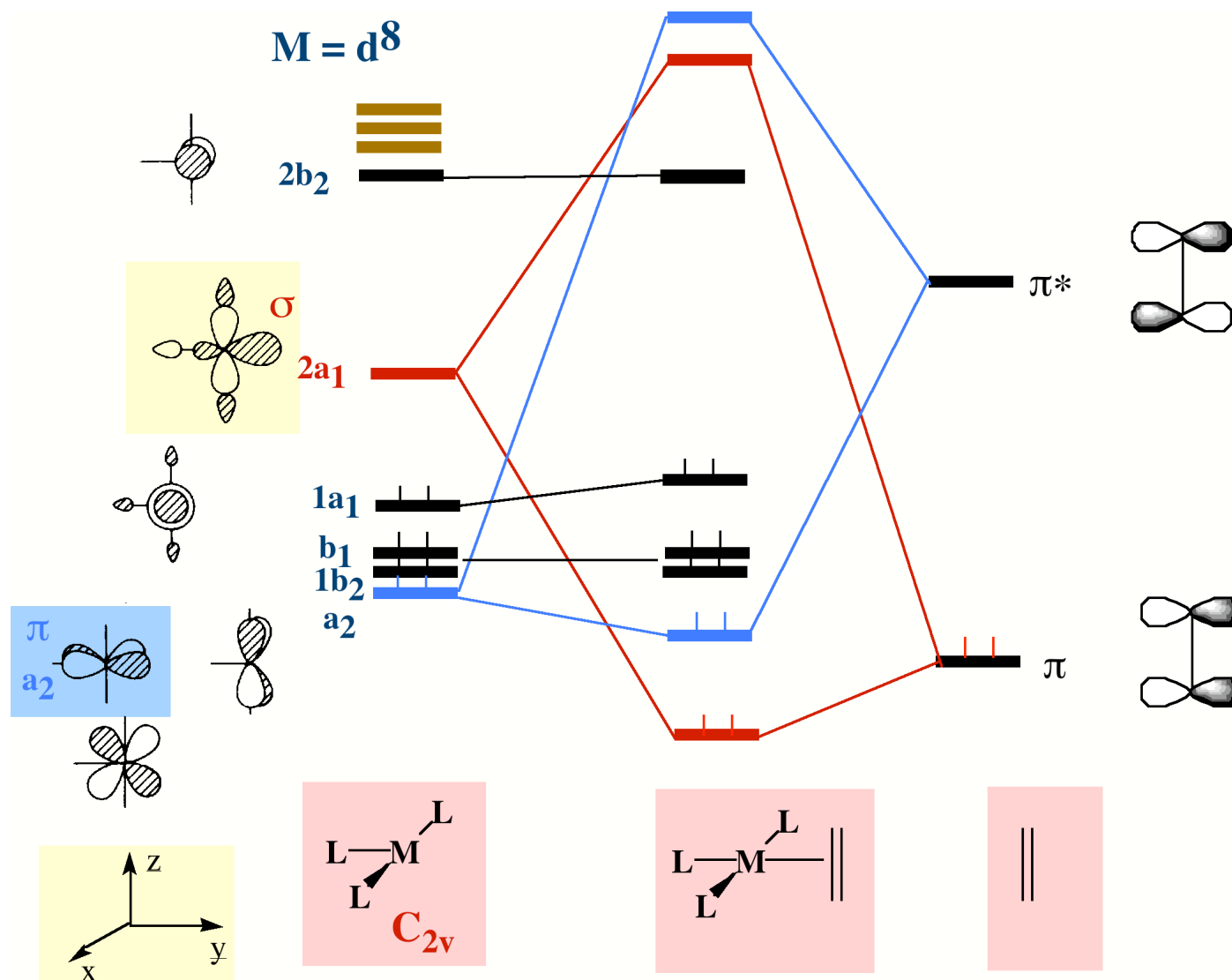
Orbital Correlation Diagram between ML₄ (D_{4h}) and ML₃ (C_{2v}) Fragment



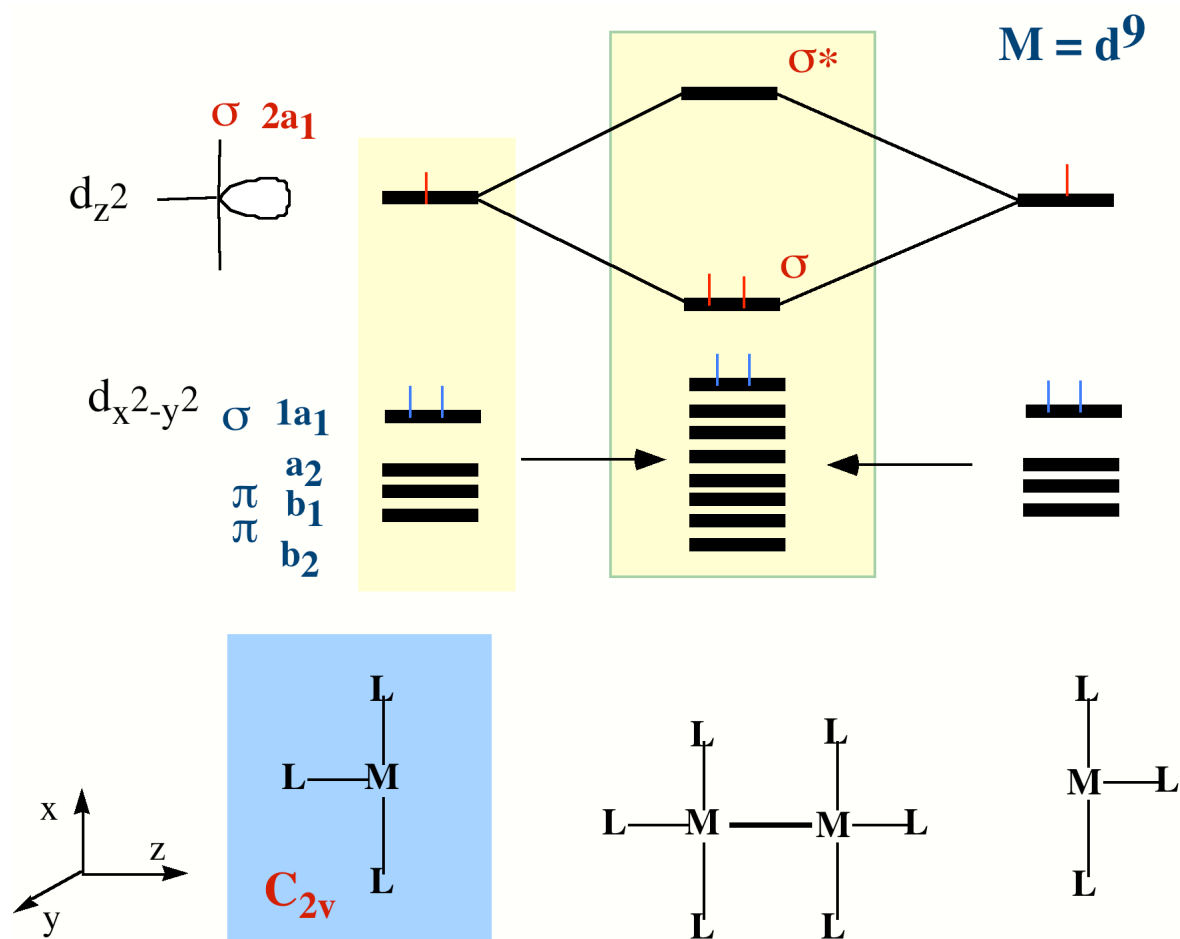
Orbital Correlation Diagram between ML₄ (D_{4h}) and ML₂ (C_{2v}) Fragment



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

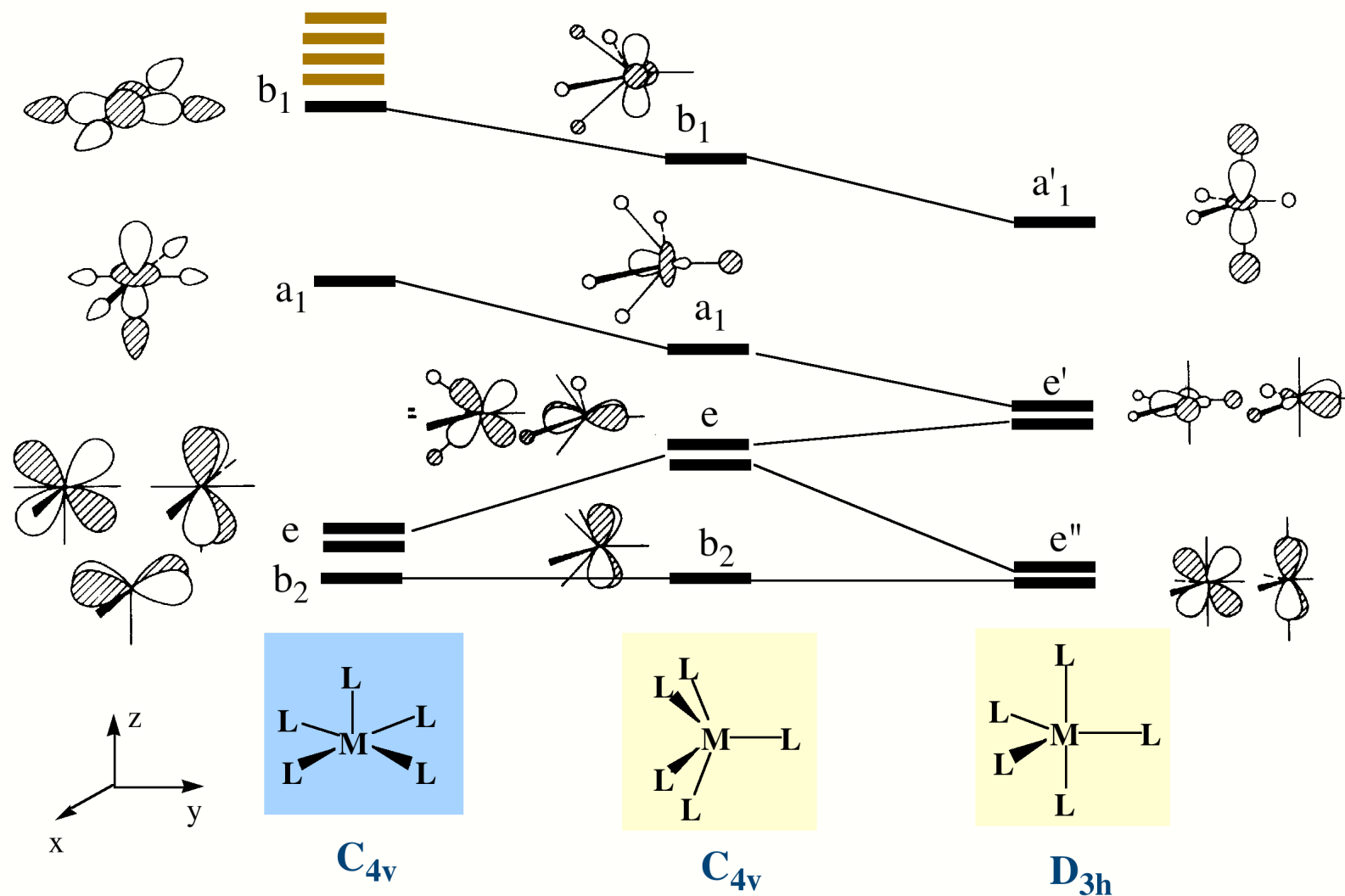


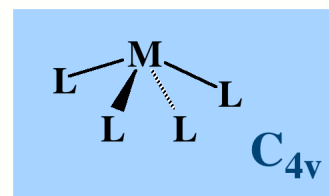
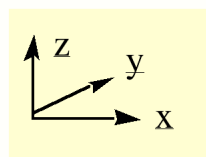
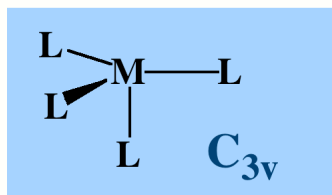
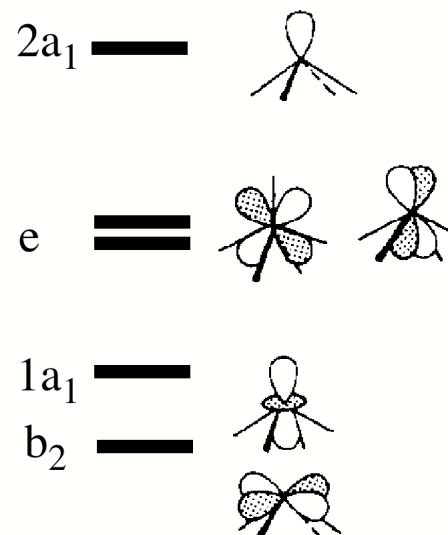
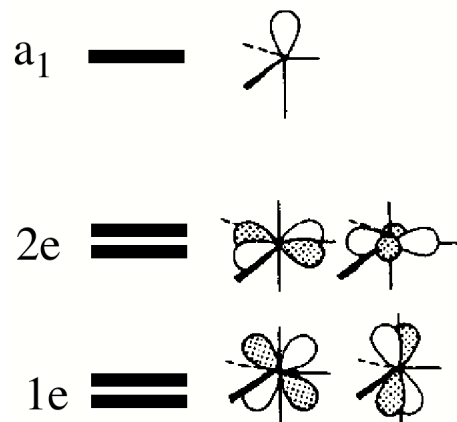
C_{2v} ML_3 から L_3M-ML_3 の生成



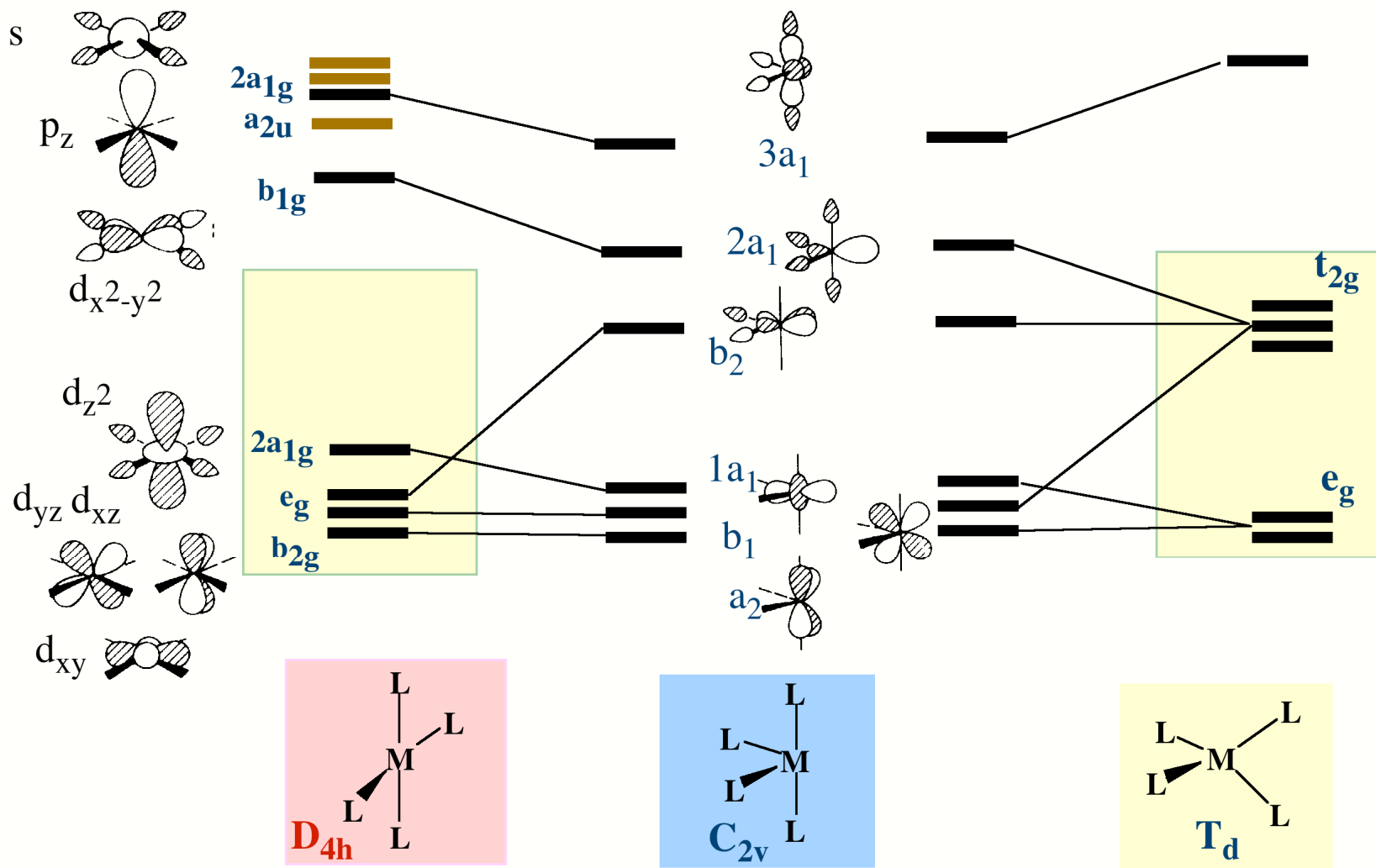
ex) $M = Pt(I), Pd(I), L = CO, RNC$

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

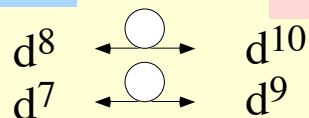
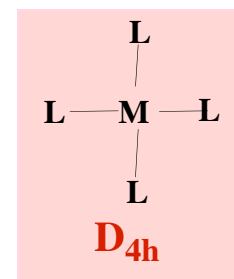
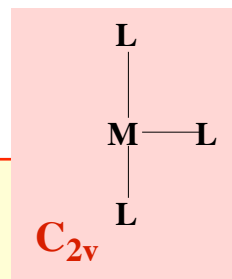
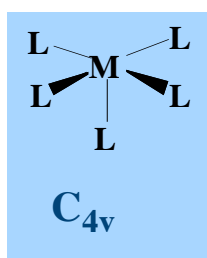
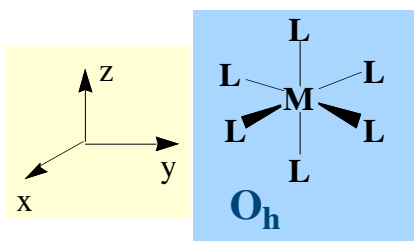
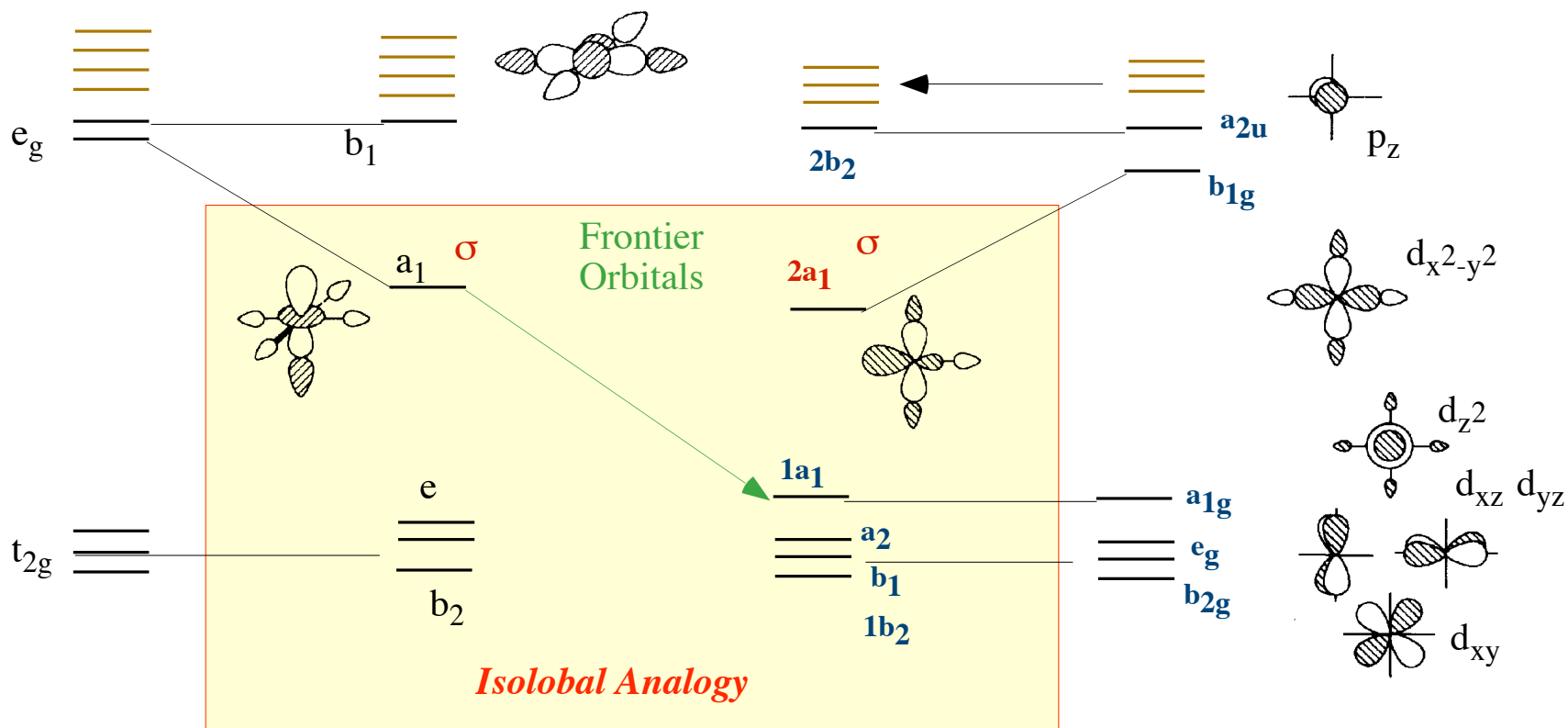


C_{3v}およびC_{4v} ML₄フラグメントのフロンティア軌道

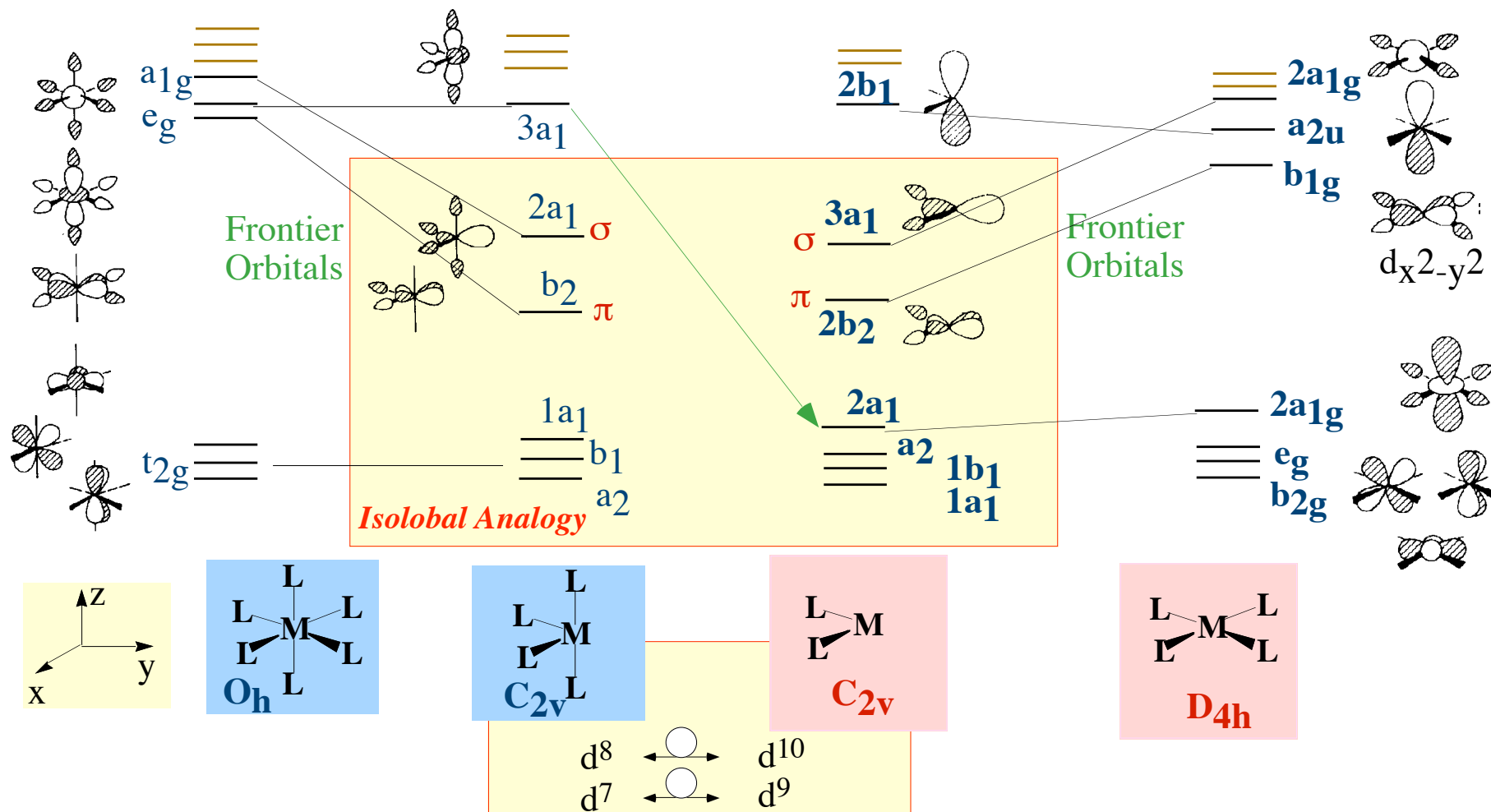
Relation between Four-Coordinate Complexes: ML₄ (p D_{4h}) and ML₄ (th T_d)



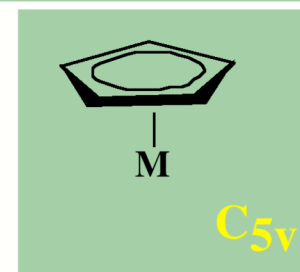
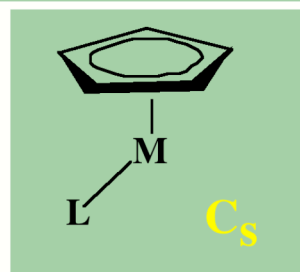
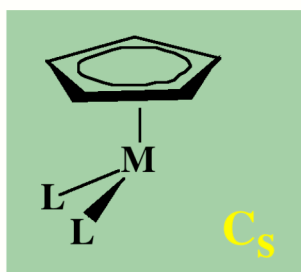
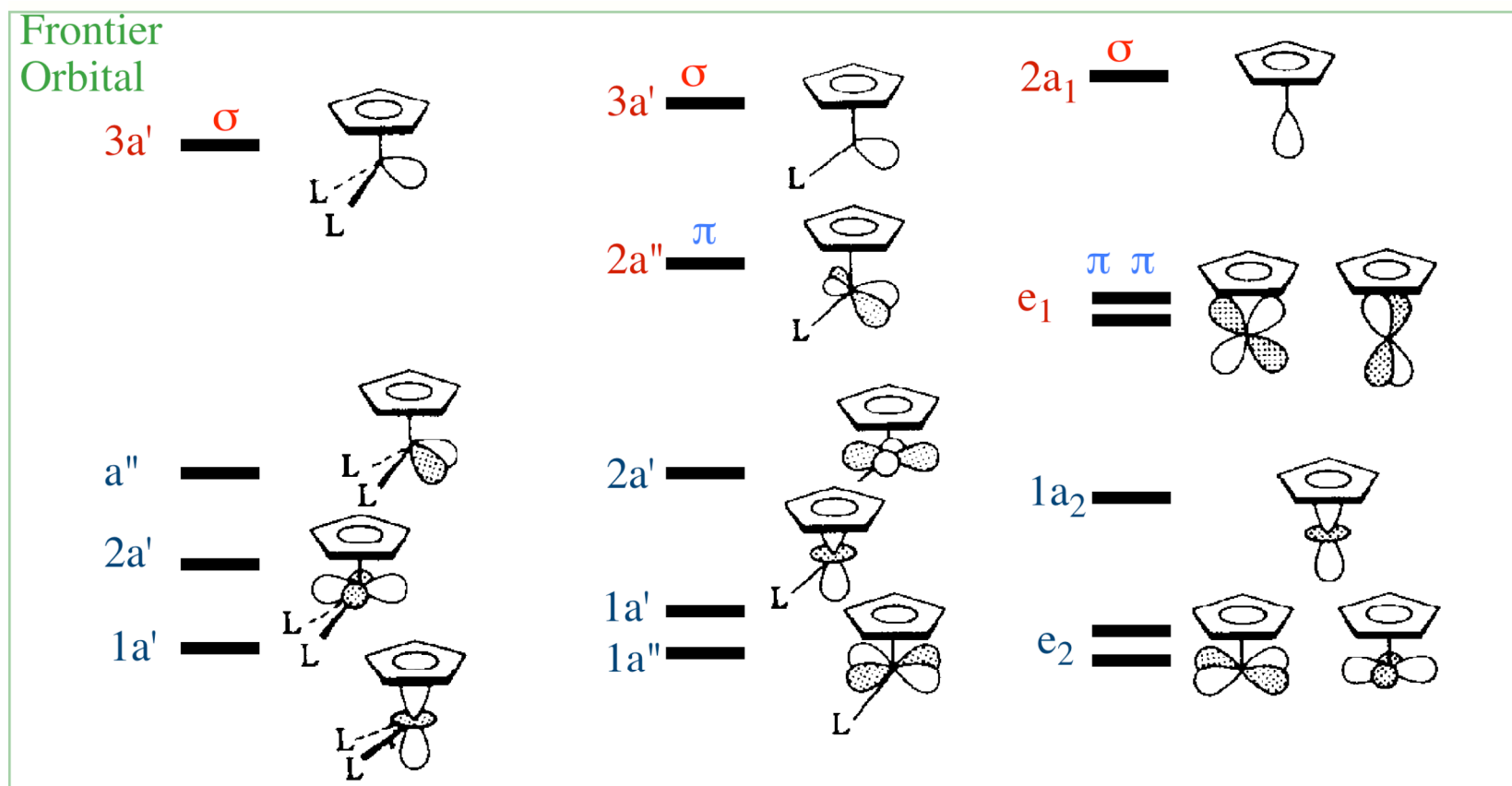
Isolobal Analogy between ML₅ (C_{4v}) and ML₃ (C_{2v}) Fragments



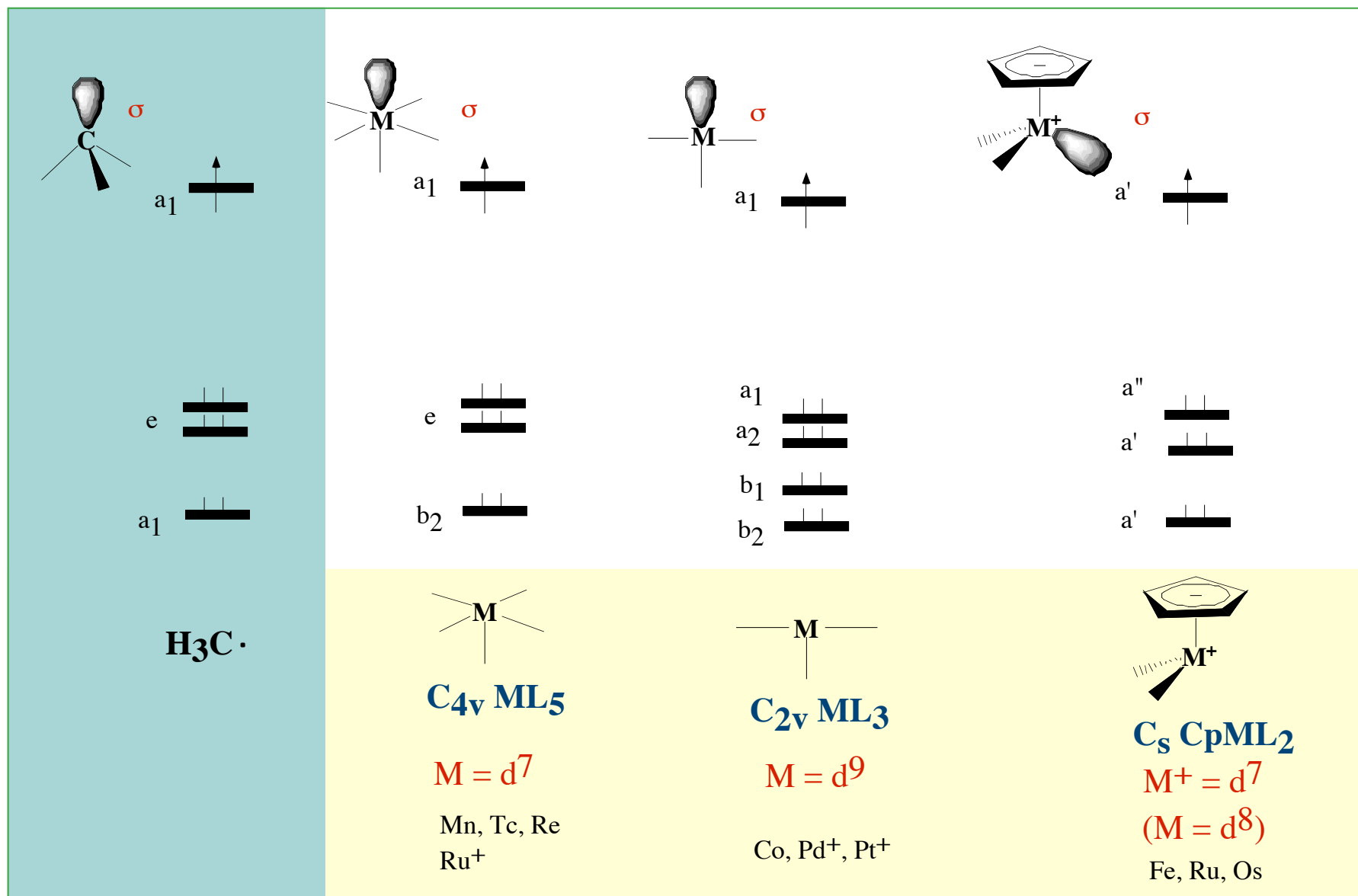
Isolobal Analogy between ML₄ (C_{2v}) and ML₂ (C_{2v}) Fragments



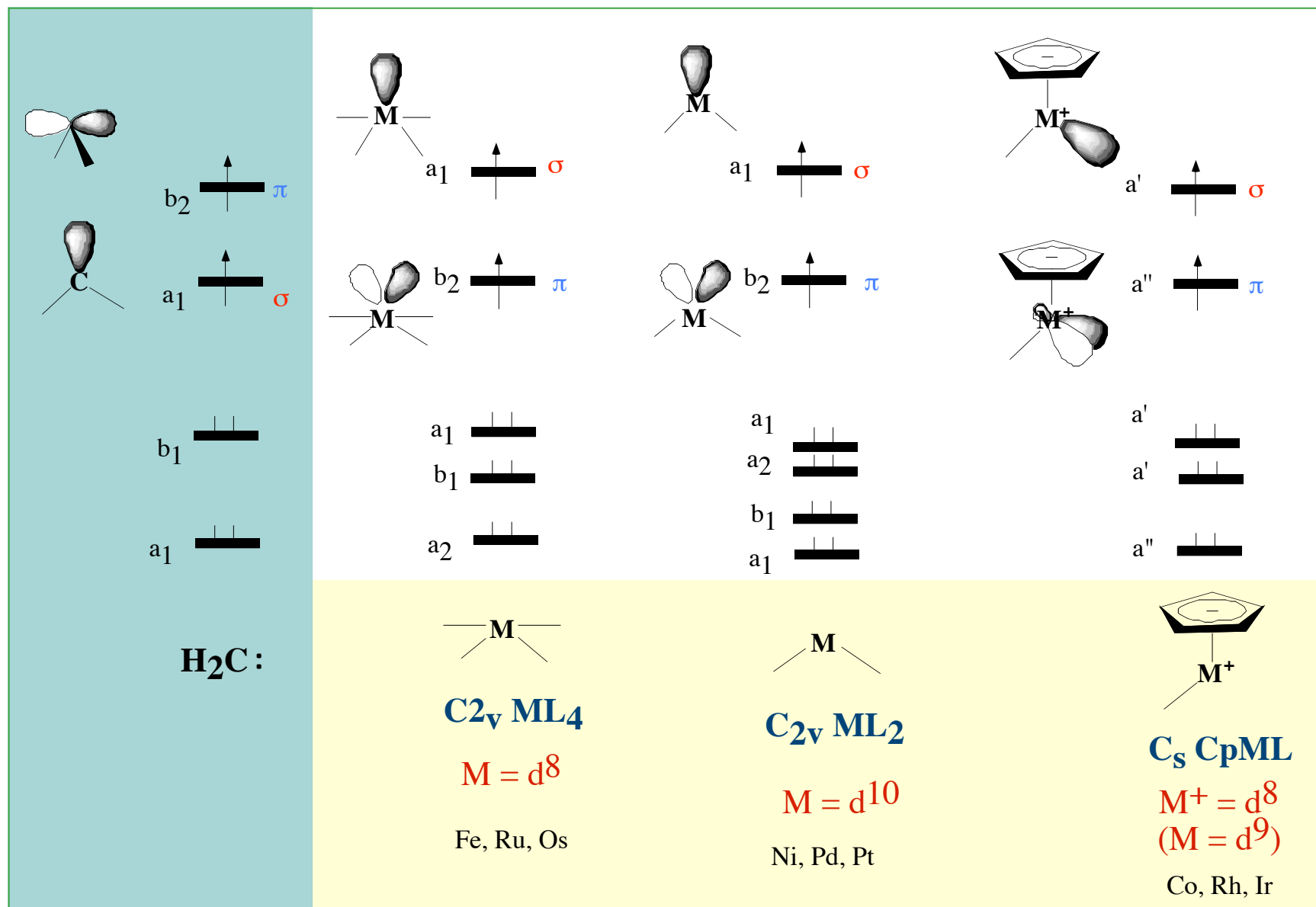
Frontier Orbitals of CpML_n (n = 0,1,2) Fragments



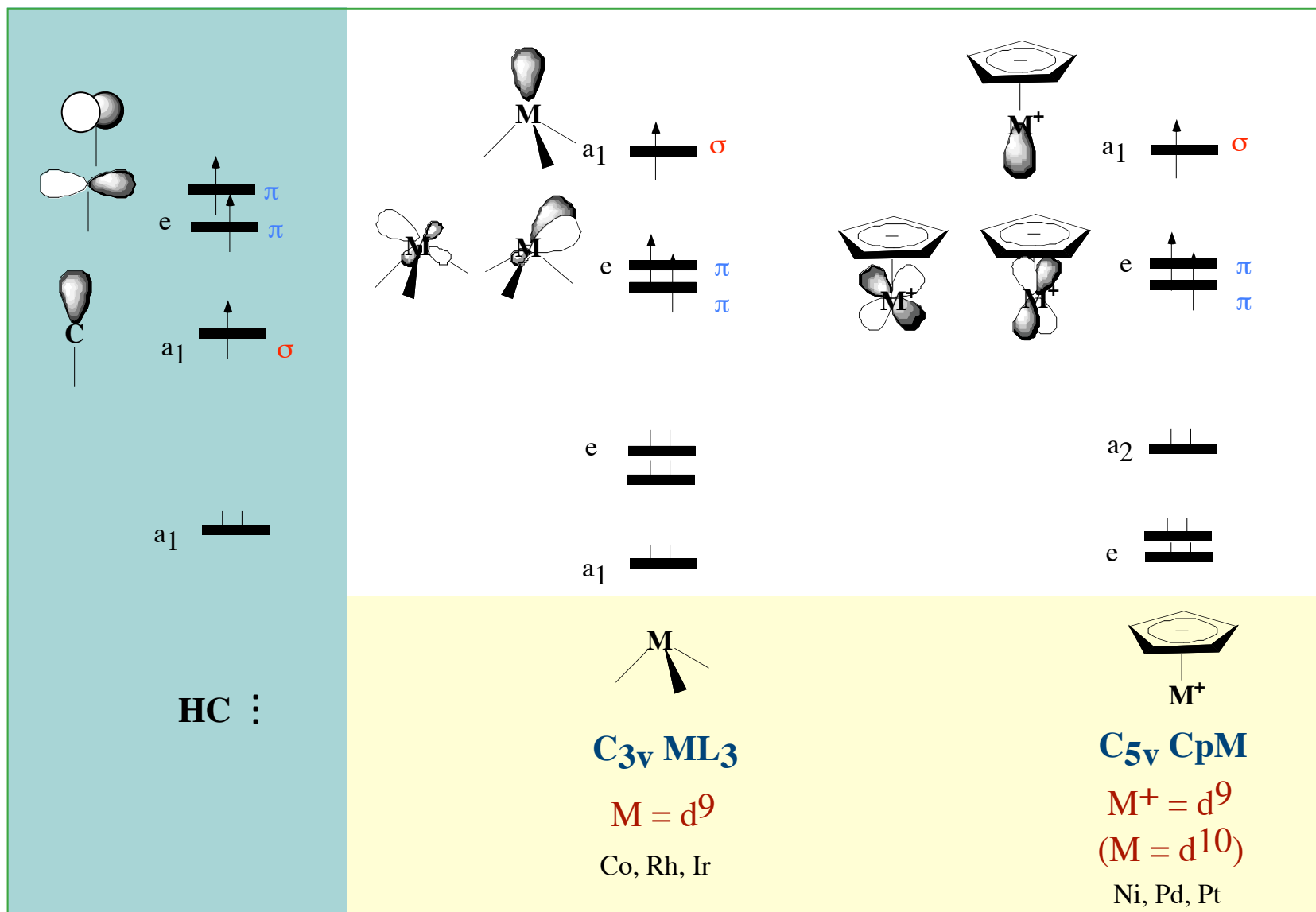
Isolobal Metal Fragments with $\cdot\text{CH}_3$ Unit



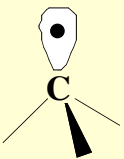
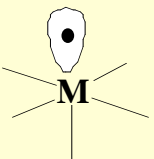
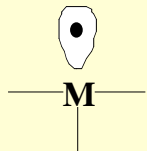
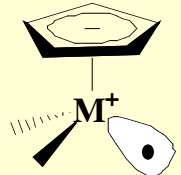
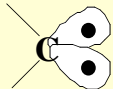
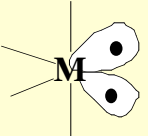
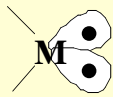
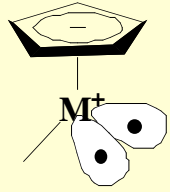
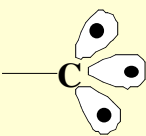
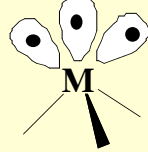
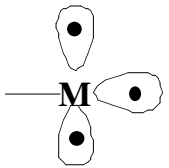
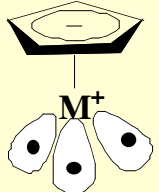
Isolobal Metal Fragments with :CH₂ Unit



Isolobal Metal Fragments with CH Unit

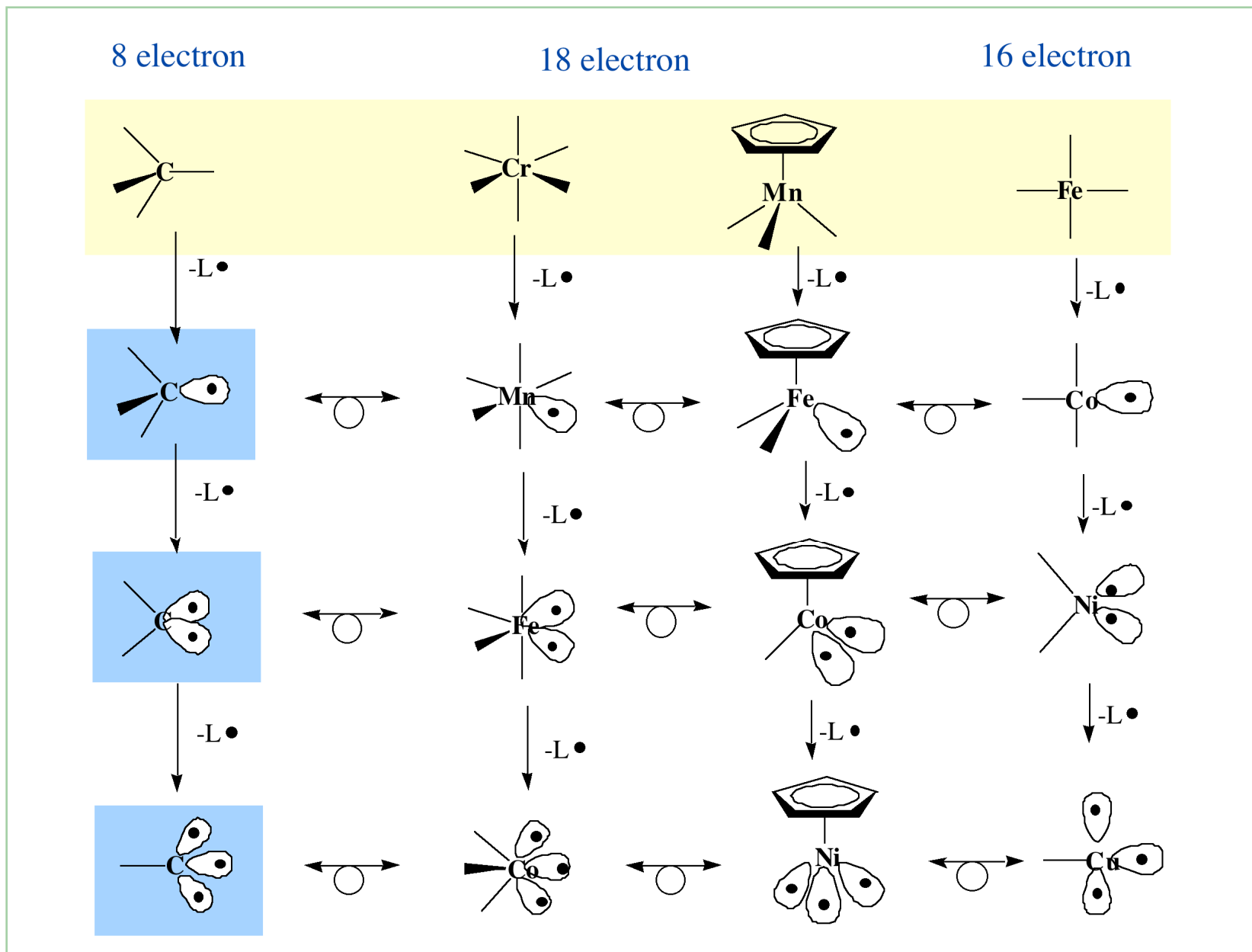


Isolobal Metal and Organic Fragments (Summary)

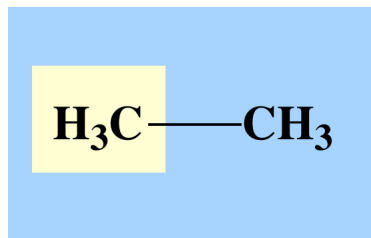
valence elec.	8-n	18-n		16-n	18-n
		N = 6		N = 4	
n = 1	CH₃ 	d⁷-ML₅ 	d ¹ -ML ₈ (N = 9) d ³ -ML ₇ (N = 8) d ⁵ -ML ₆ (N = 7) d ⁹ -ML ₄ (N = 5)	d⁹-ML₃ 	d⁸-CpML₂ 
n = 2	CH₂ 	d⁸-ML₄ 	d ² -ML ₇ (N = 9) d ⁴ -ML ₆ (N = 8) d ⁶ -ML ₅ (N = 7) d ¹⁰ -ML ₃ (N = 5)	d¹⁰-ML₂ 	d⁹-CpML 
n = 3	CH 	d⁹-ML₃ 	d ³ -ML ₆ (N =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

N = Potential Coordination Number

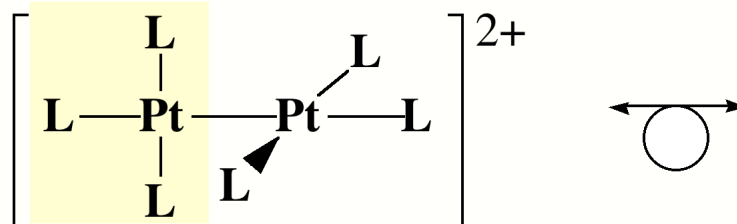
Isolobal Analogy (Summary)



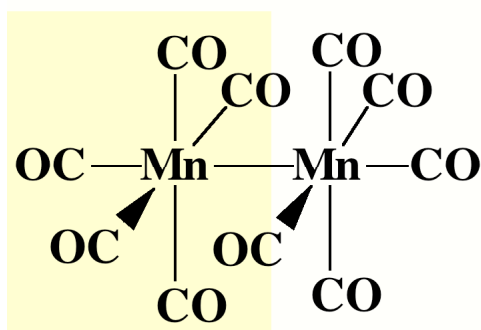
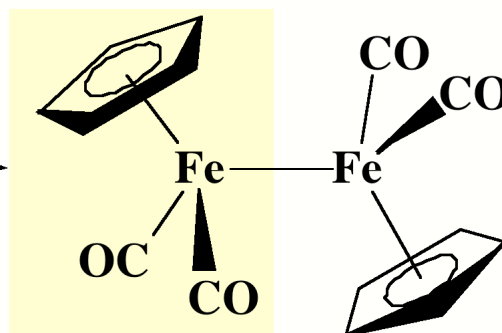
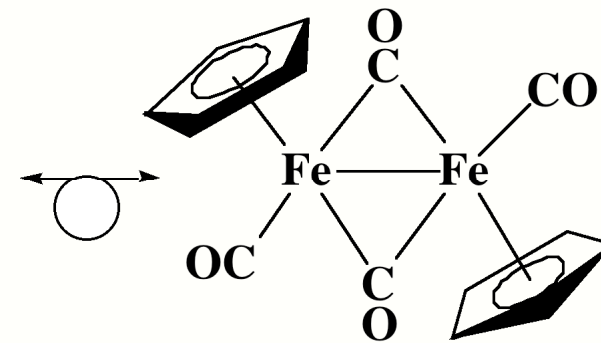
Examples of Isolobal Analogy with $\bullet\text{CH}_3$ Fragment

 $\bullet\text{CH}_3$ 

ethane

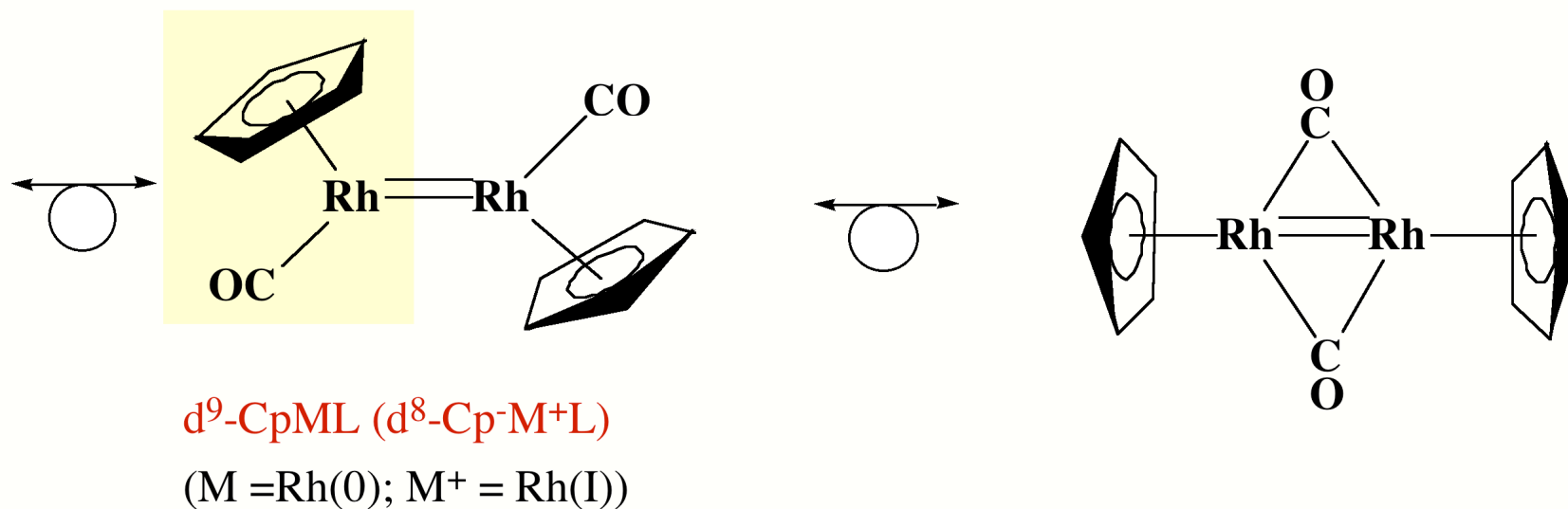
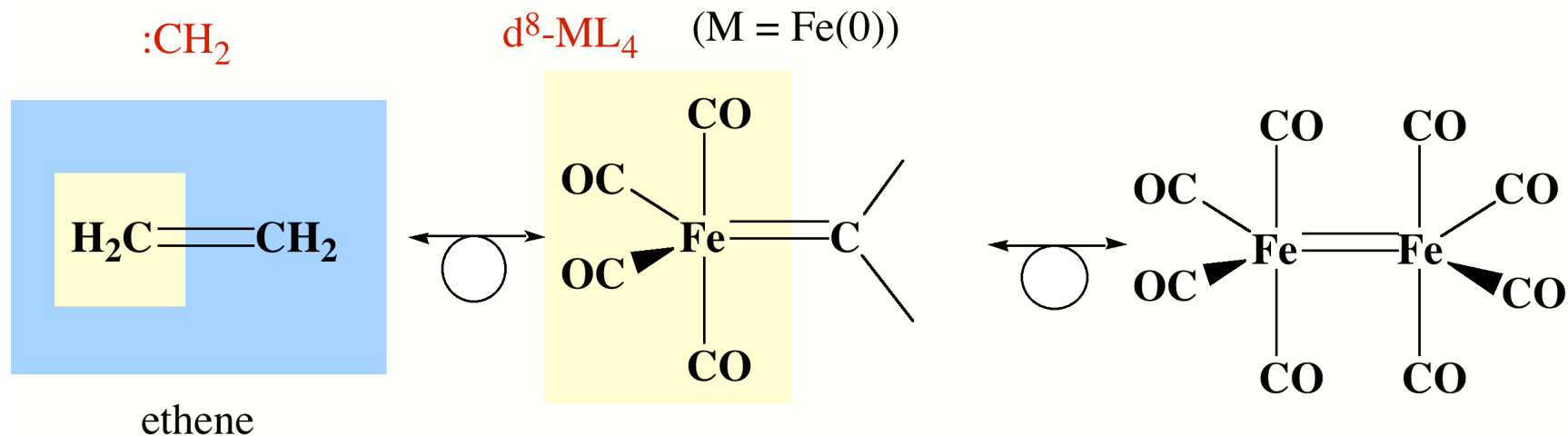
 $d^9\text{-ML}_3$ (M = Pt(I))

L = CNR

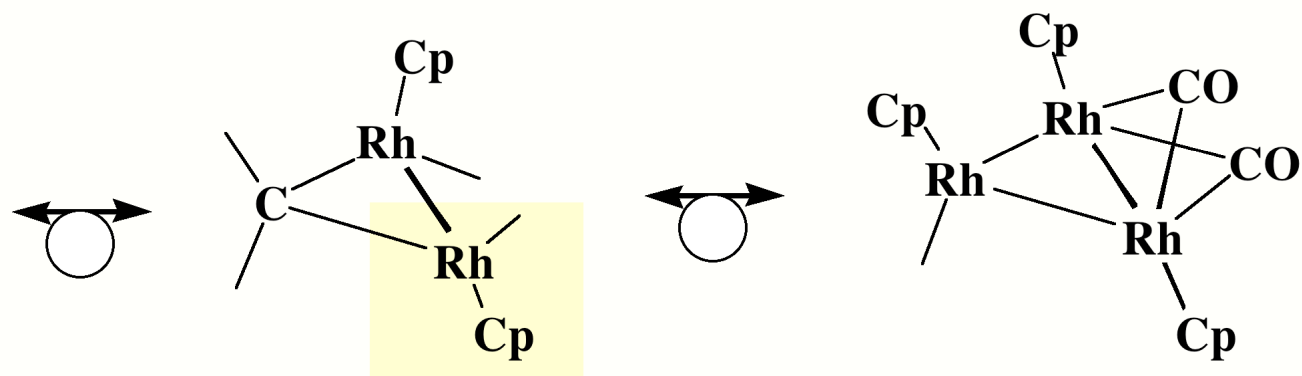
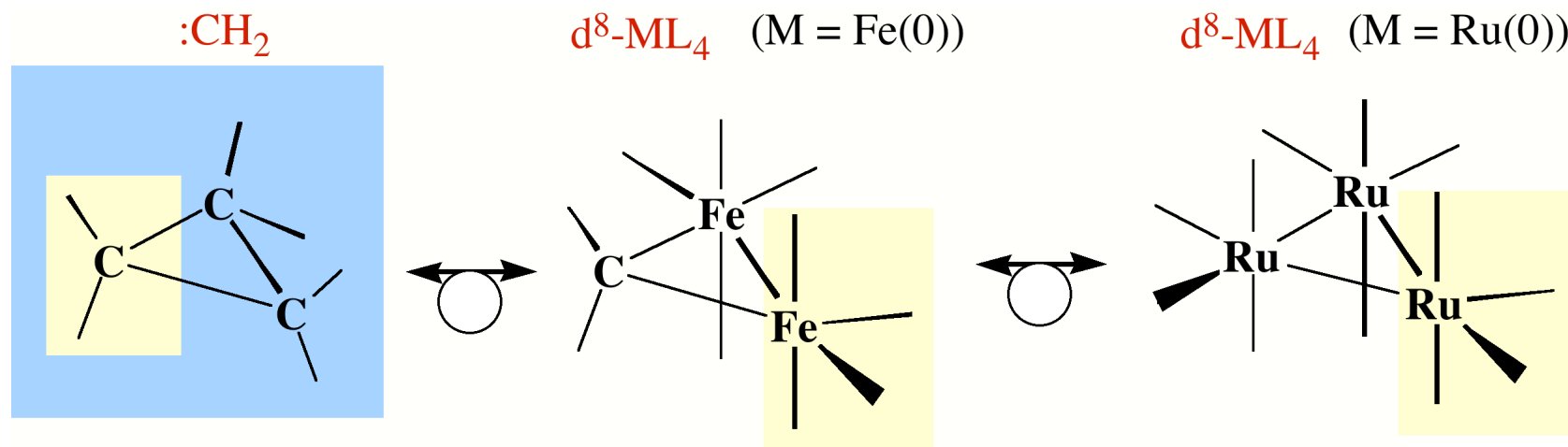
 $d^7\text{-ML}_5$ (M = Mn(0)) $d^8\text{-CpML}_2$ ($d^7\text{-Cp-M}^+\text{L}$)
(M = Fe(0); M^+ = Fe(I))

isolated complex

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



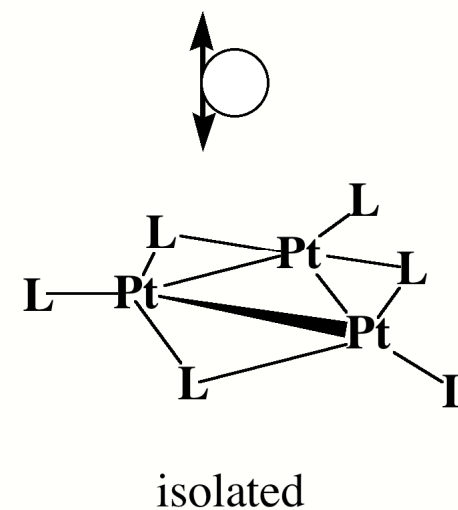
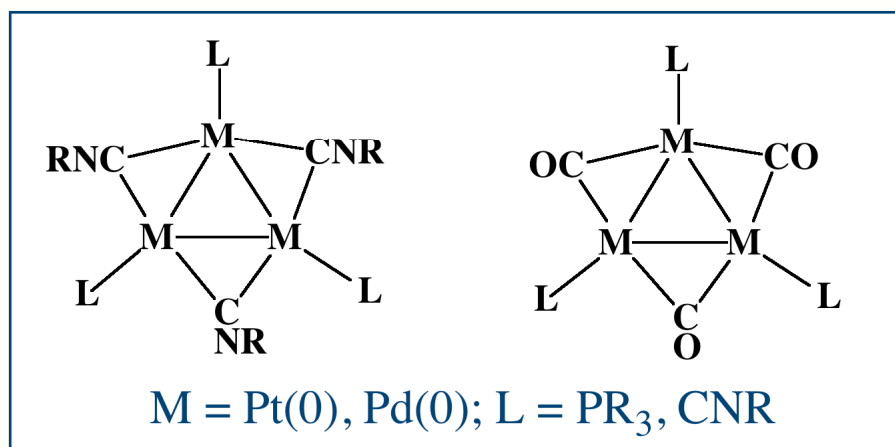
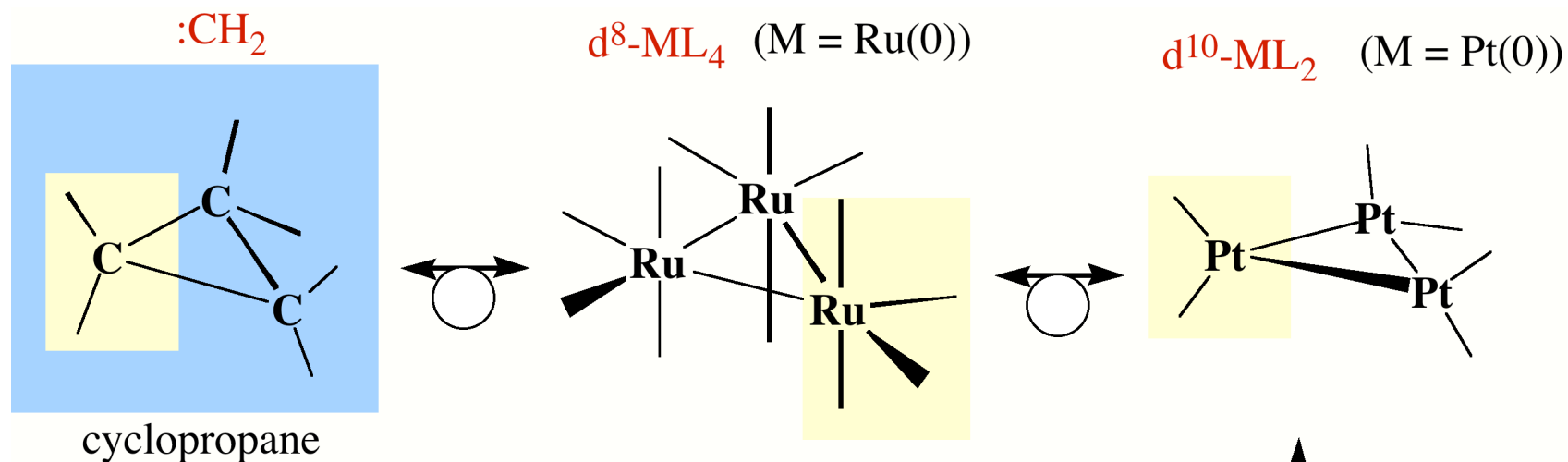
Examples of Isolobal Analogy with :CH_2 Fragment



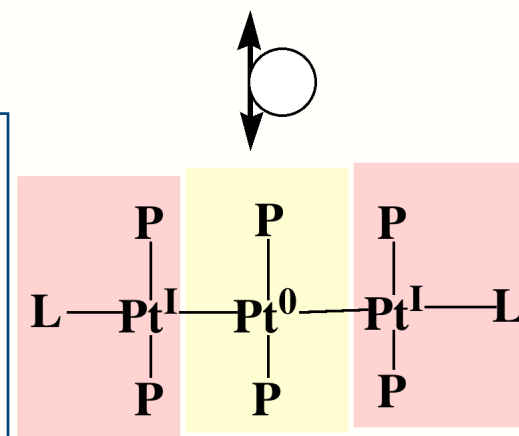
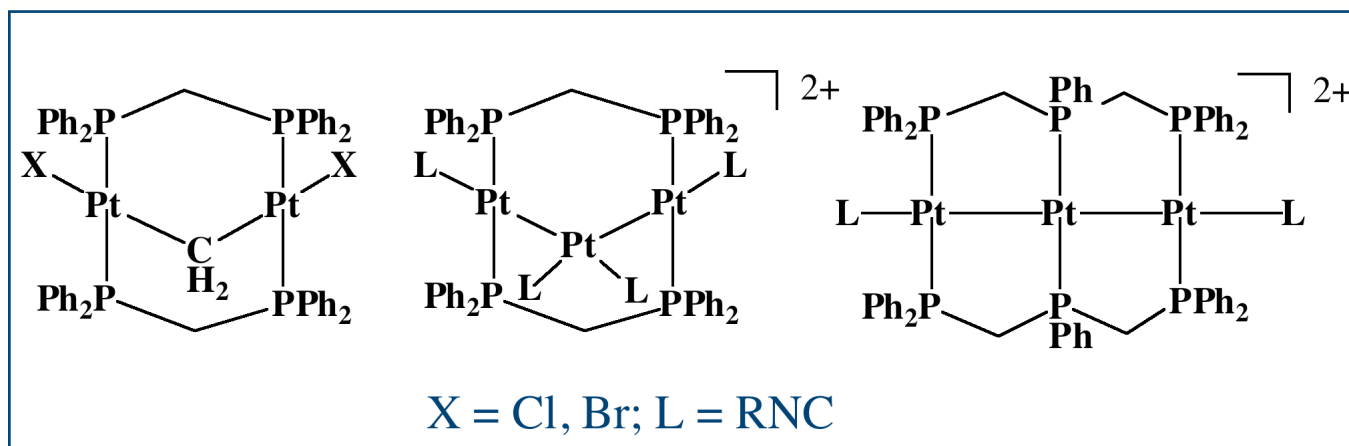
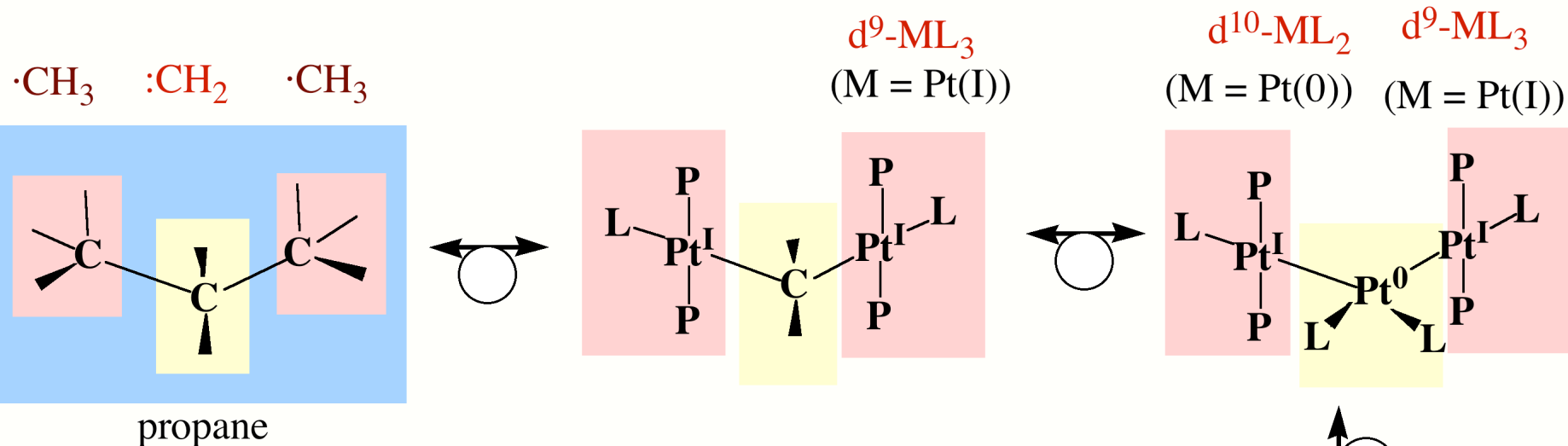
$d^9\text{-CpML}$ ($d^8\text{-Cp-M}^+\text{L}$)
(M = Rh(0); M^+ = Rh(I))

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

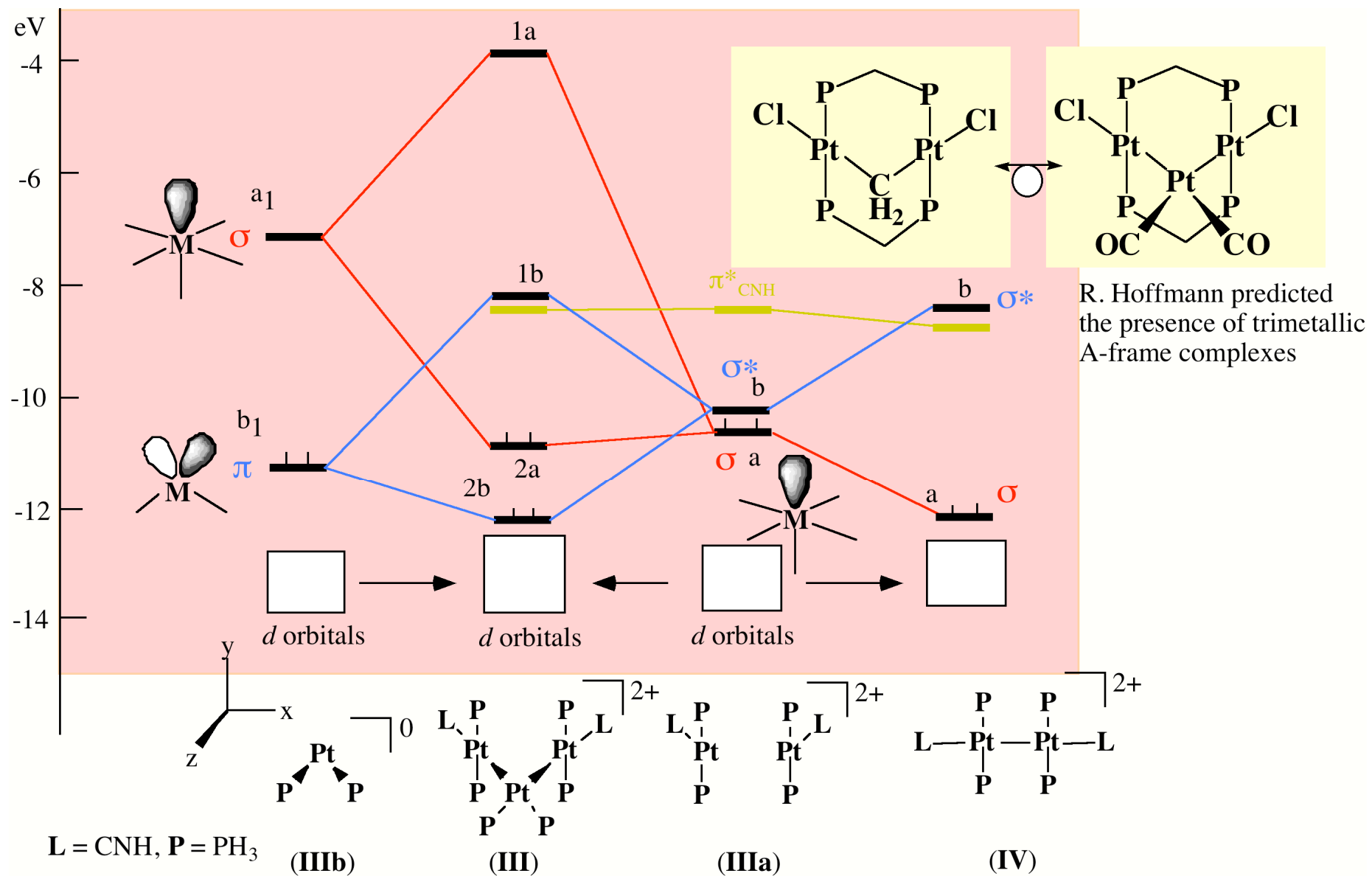
Examples of Isolobal Analogy with $:\text{CH}_2$ Fragment



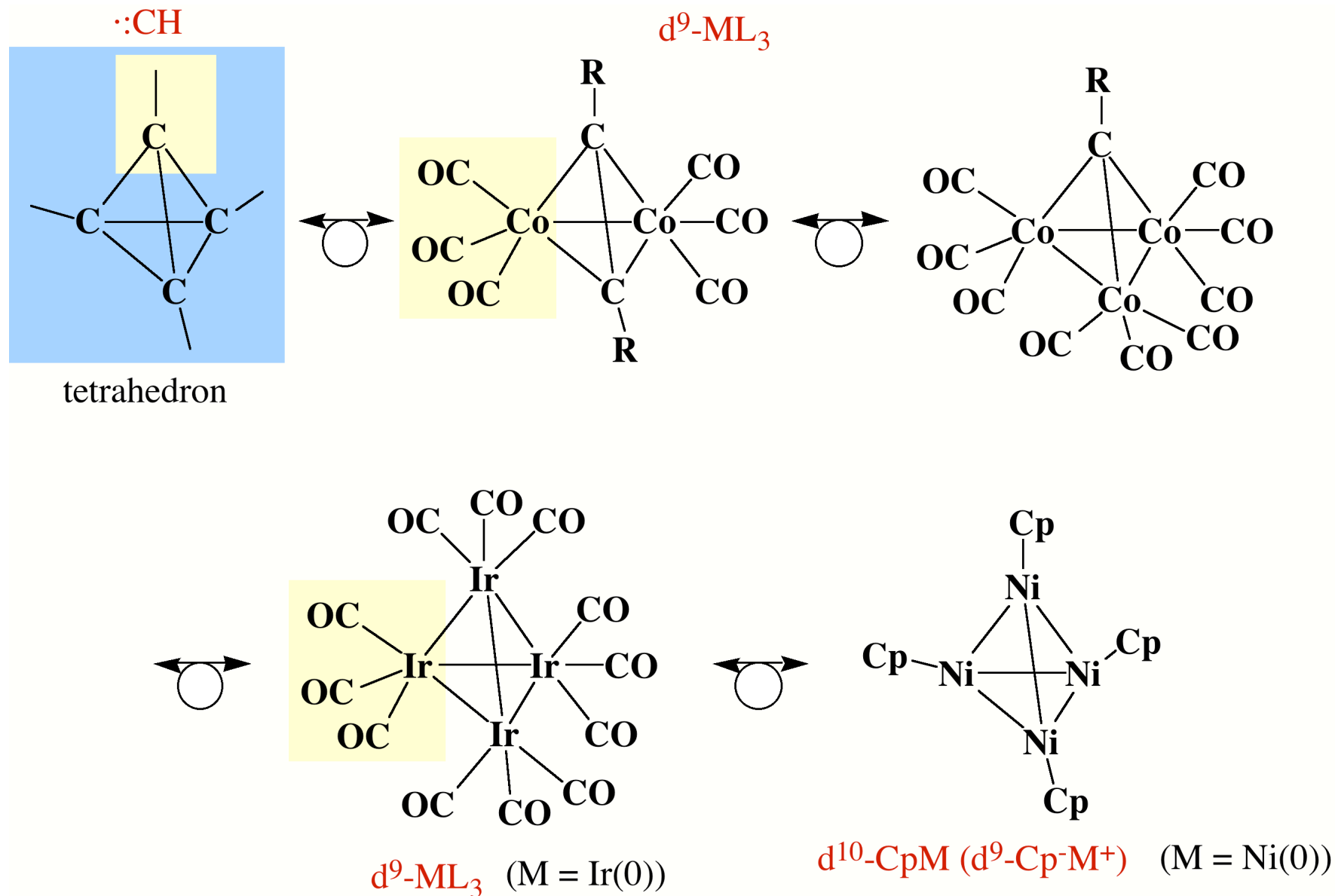
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{CH}_3$ and $:\text{CH}_2$ Fragments



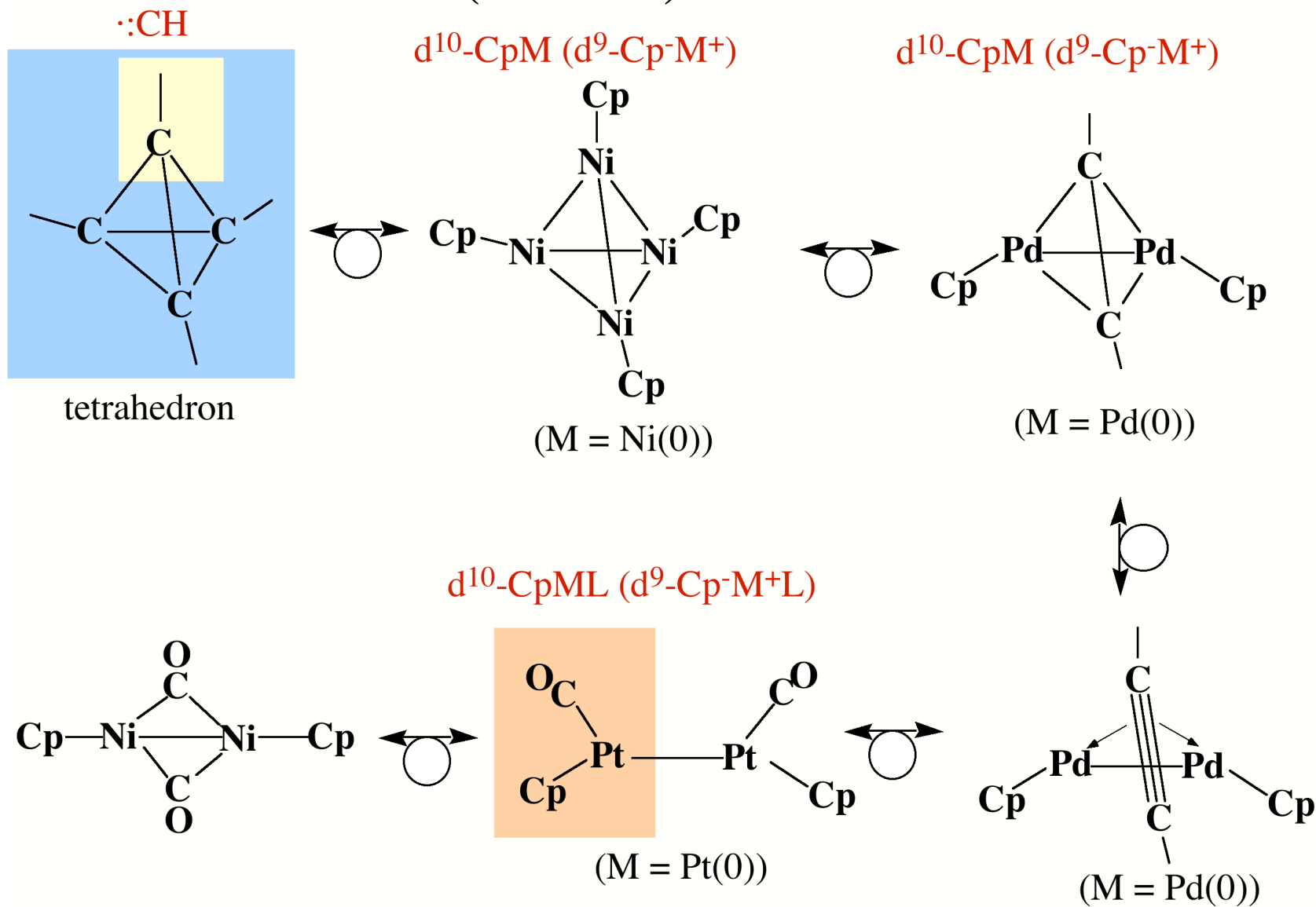
Trimetallic A-frame Complex Predicted by Hoffmann



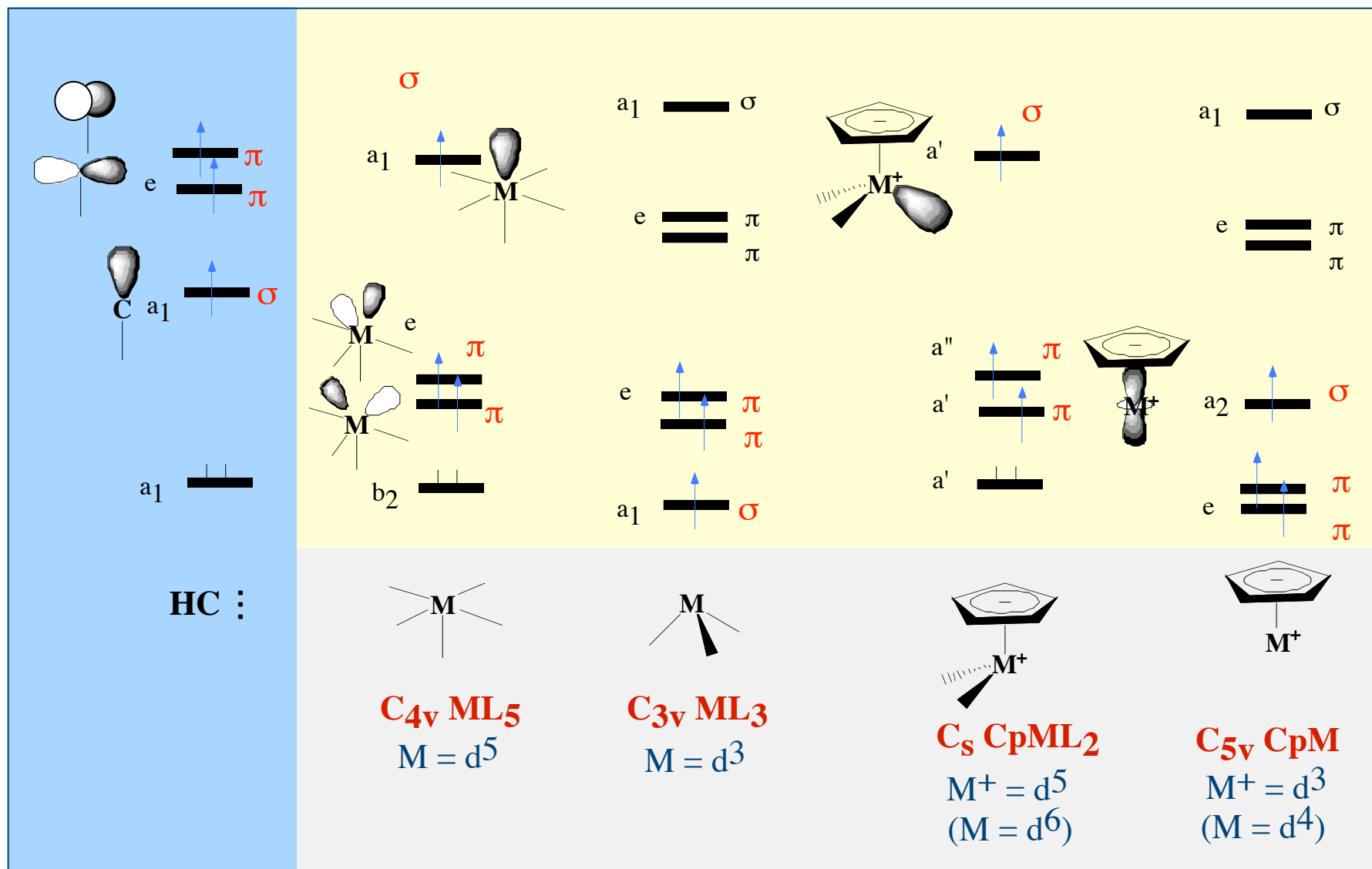
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{:CH}$ Fragment



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



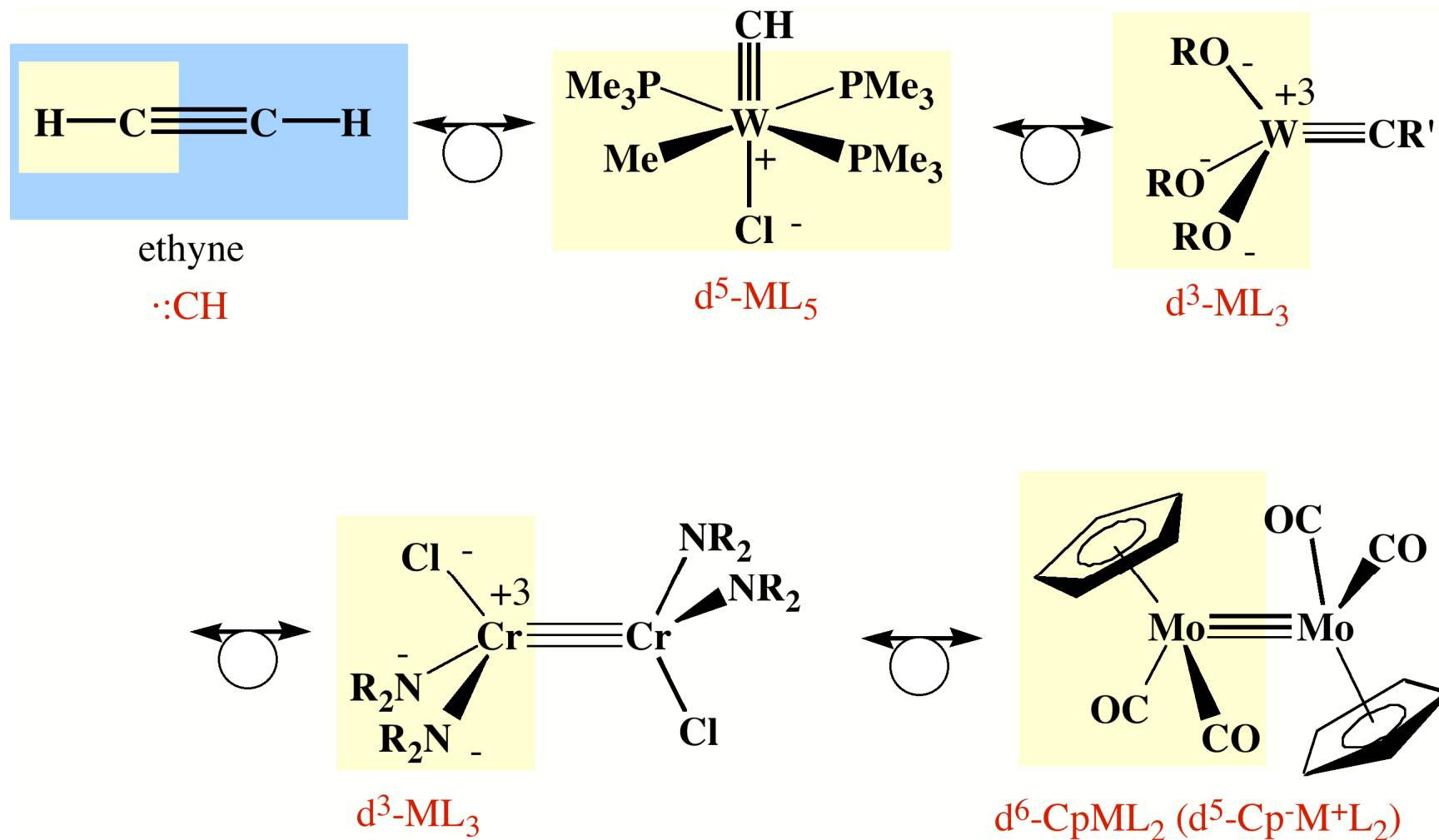
Isolobal Metal Fragments with CH Unit (high spin configuration)



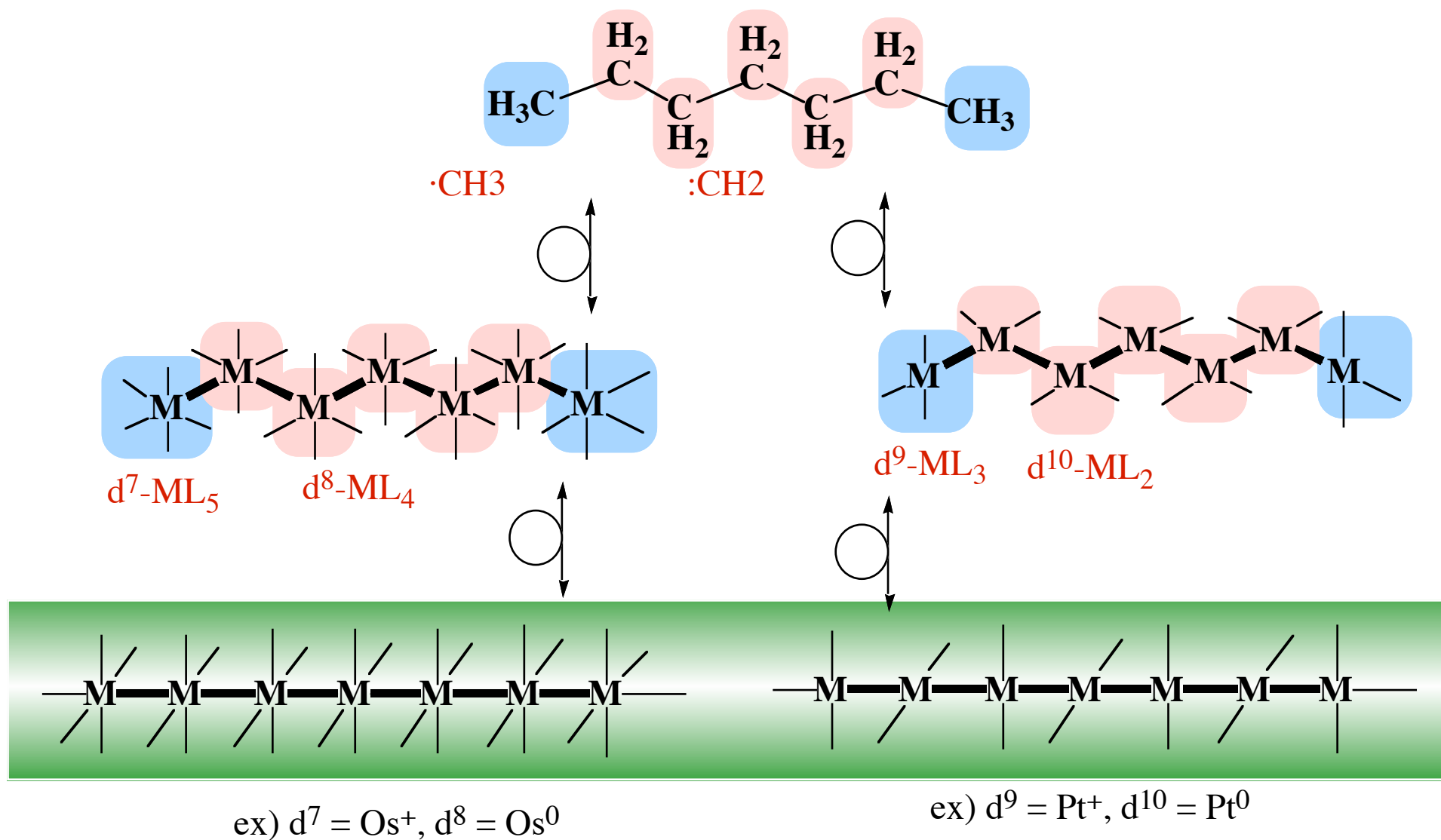
Examples of Isolobal Analogy with $\cdot\text{:CH}$ Fragment

High Spin Configuration

Could be applied to Early Transition Metal Complexes



Try to Predict!!



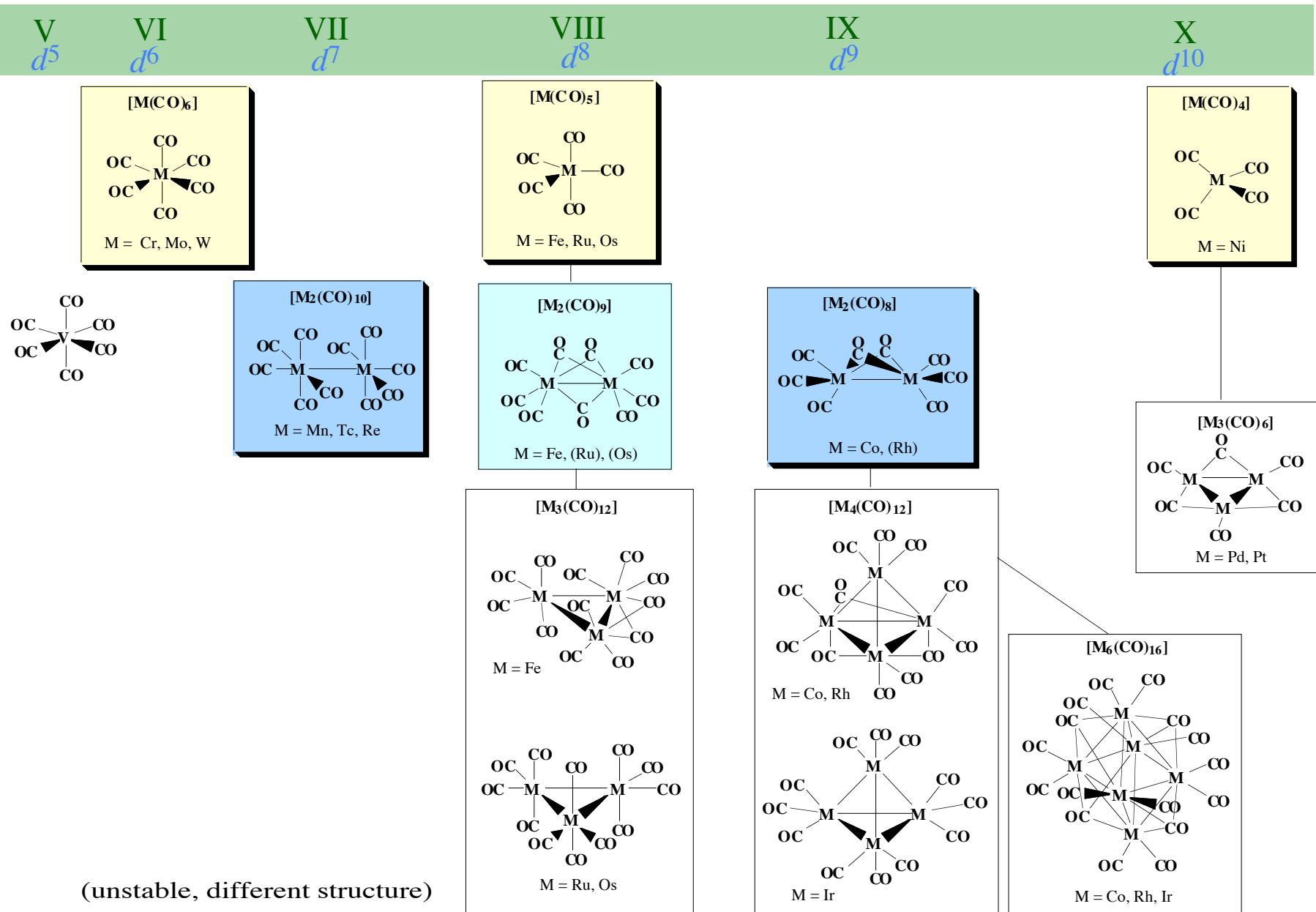
多核有機金属錯体の化学

クラスター骨格電子

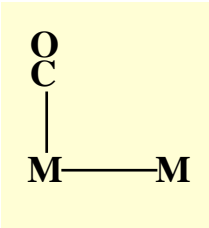
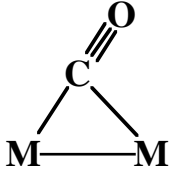
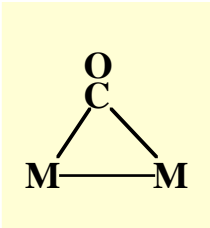
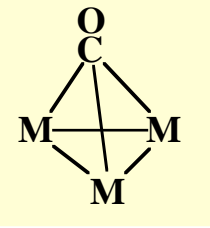
Cluster Valence Electrons

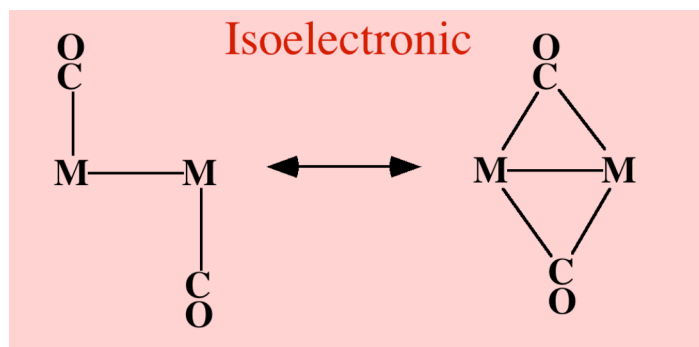
**For Basic and Systematic Understanding of
Transition Metal Carbonyl Clusters**

Homoleptic Zero-Valent Transition Metal Carbonyl Complexes

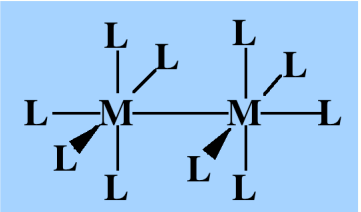
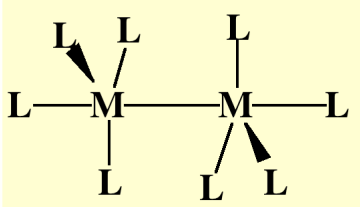
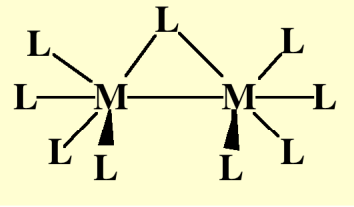
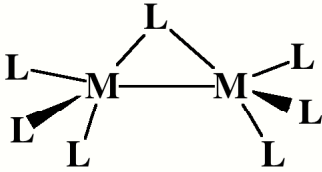
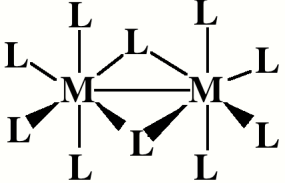
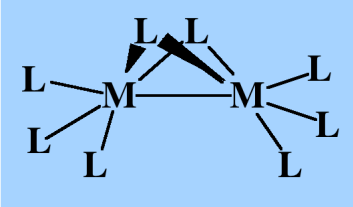
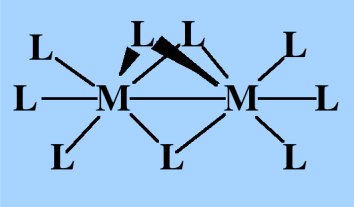
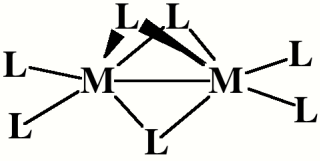


Coordination Modes of Carbonyl Ligand in Metal Clusters

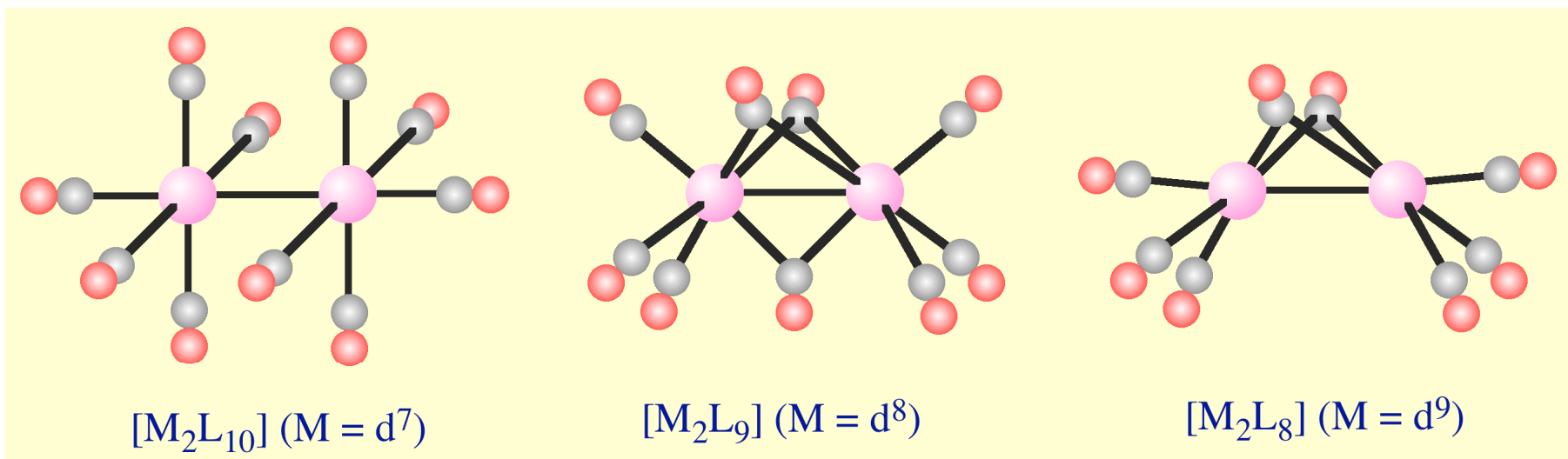
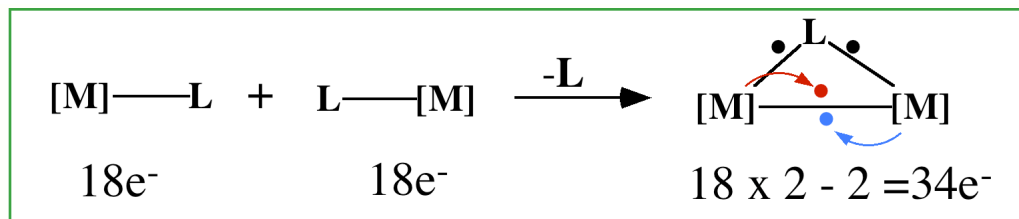
	terminal carbonyl	semi-bridging carbonyl	bridging carbonyl	triple-bridging carbonyl
				
ν_{CO} in cm^{-1}	2125 ~1850		1850 ~1750	1790 ~1620



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

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

Stable Metal-Metal Bonded Carbonyl Complexes with CVE 34



$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] \text{ (Mn(0))}$

$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] \text{ (Re(0))}$

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

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

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

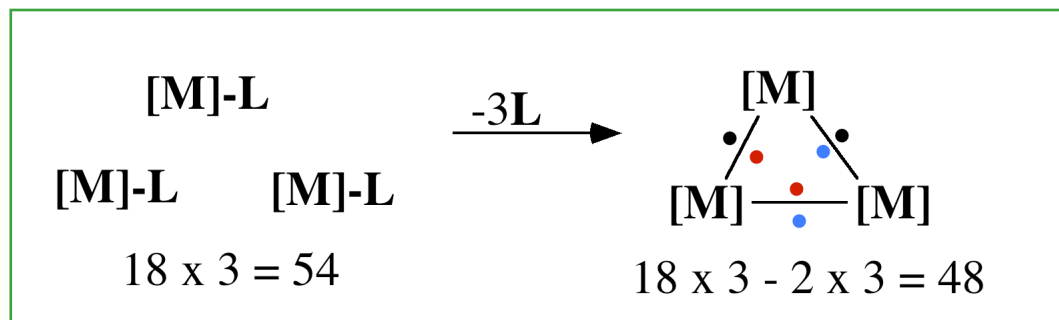
$[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \text{ (Co(0))}$

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

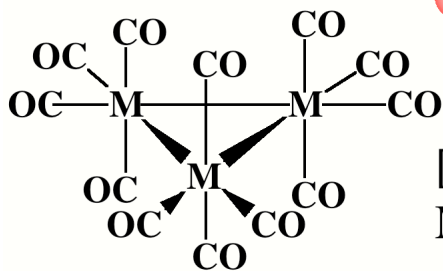
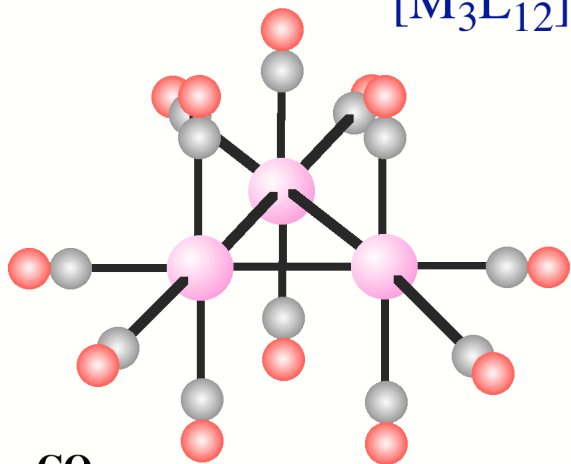
$[\text{Rh}_2(\text{CO})_8] \text{ (Rh(0))}$

Metal-Metal Bonded Trinuclear Carbonyl Clusters with CVE 48

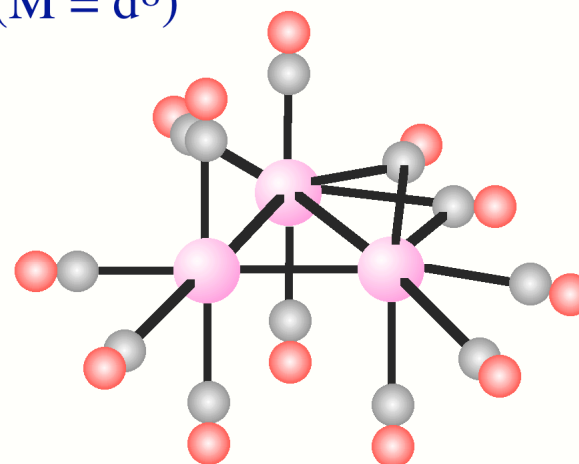
CVE = 48



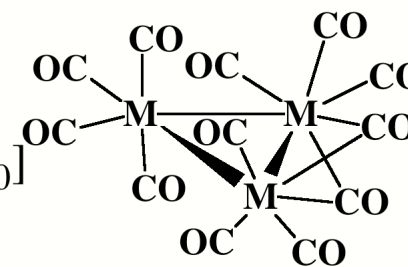
$[M_3L_{12}]$ ($M = d^8$)



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



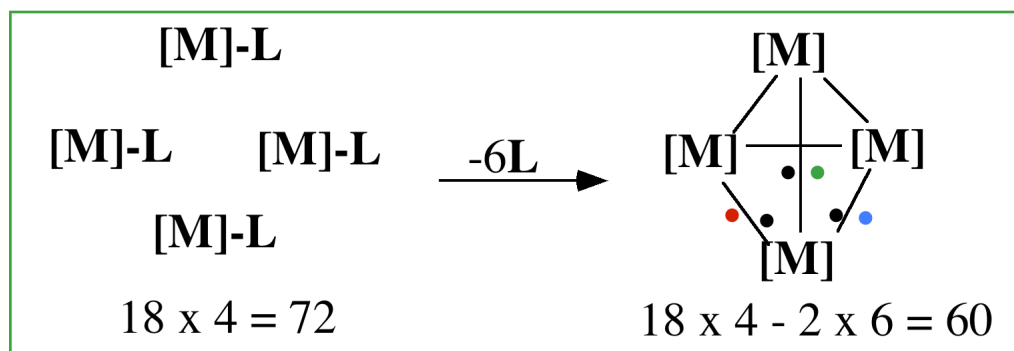
$[M_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$
 $M = Fe(0)$



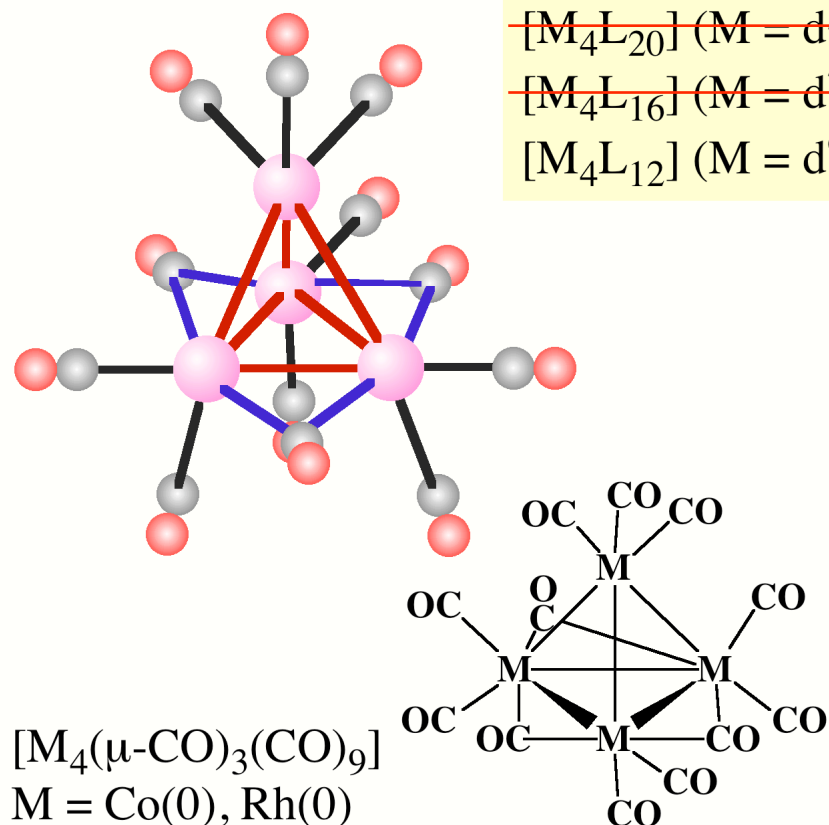
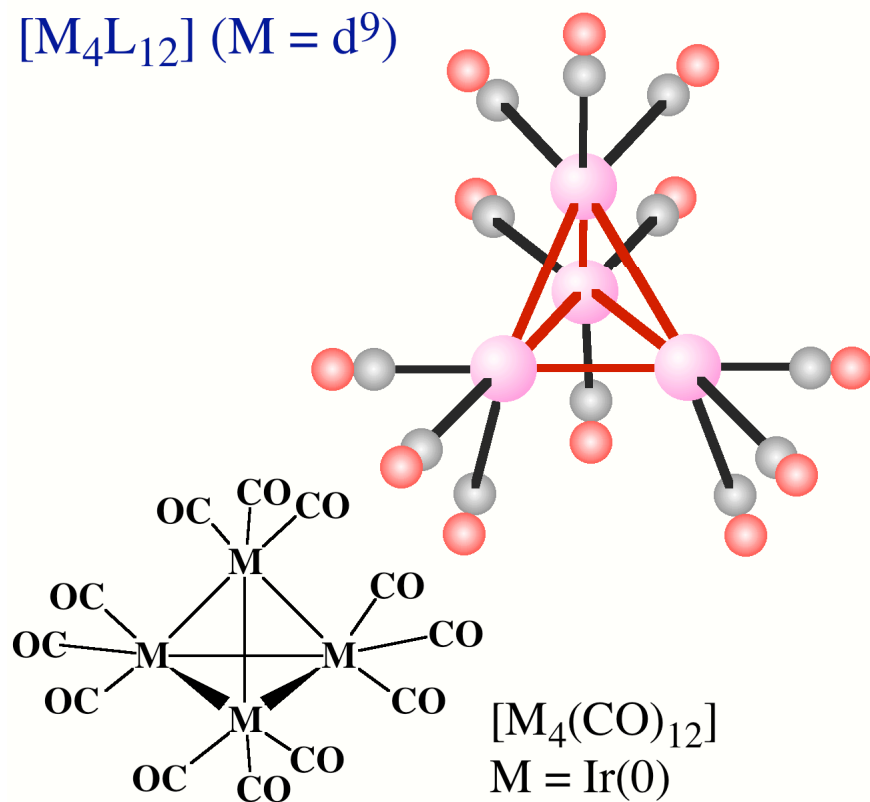
~~$[M_3L_{15}]$ ($M = d^6$)~~
 $[M_3L_{12}]$ ($M = d^8$)
 ~~$[M_3L_9]$ ($M = d^{10}$)~~

Metal-Metal Bonded Tetranuclear Carbonyl Clusters with CVE 60

CVE = 60



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



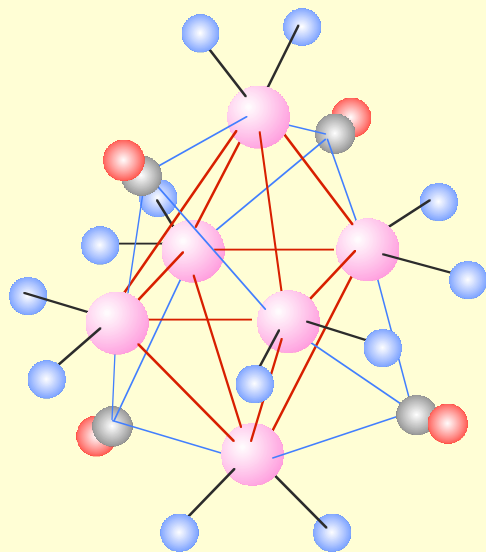
~~$[M_4L_{20}]$ ($M = d^5$)~~

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

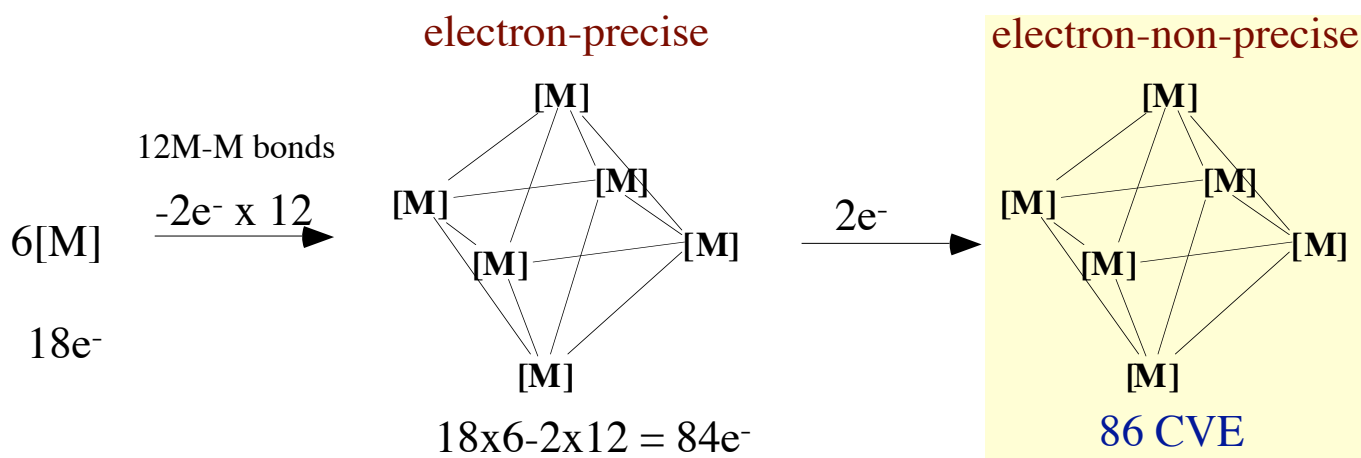
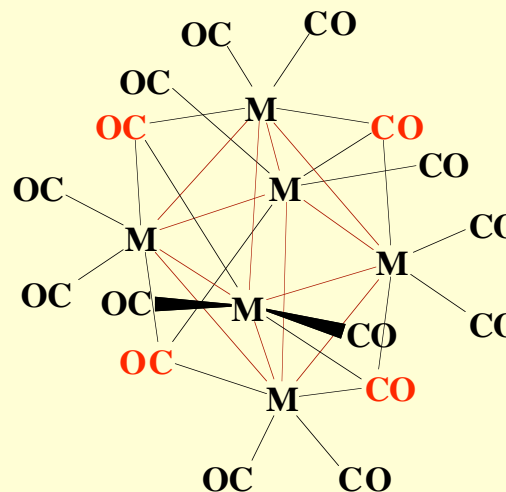
$[M_4L_{12}]$ ($M = d^9$)

Metal-Metal Bonded Hexanuclear Carbonyl Complexes with CVE 86

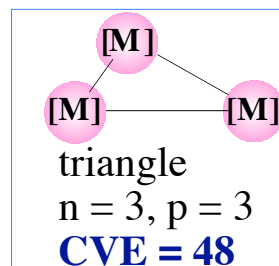
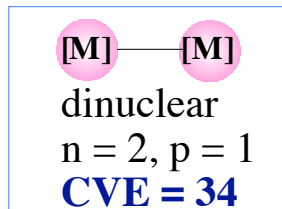
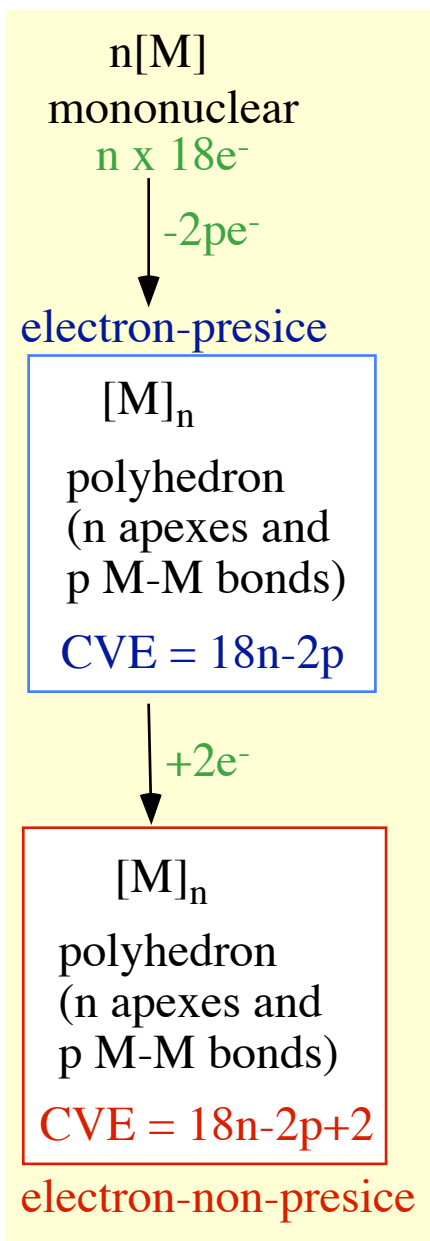
CVE 86 $[\text{M}_6(\text{CO})_{16}]$ (M = Co, Rh, Ir (d^9))



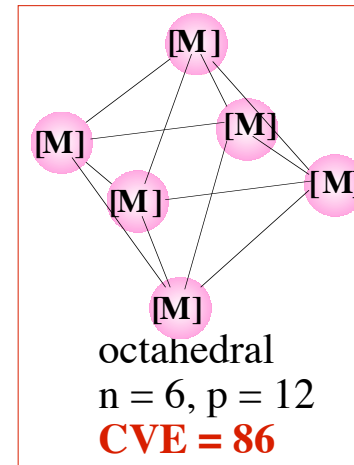
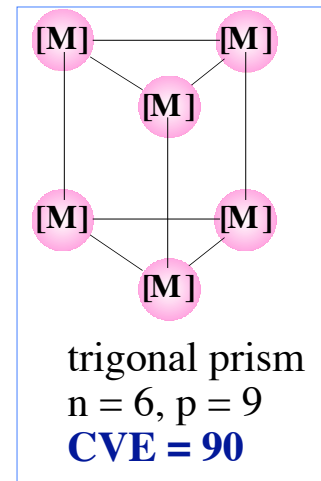
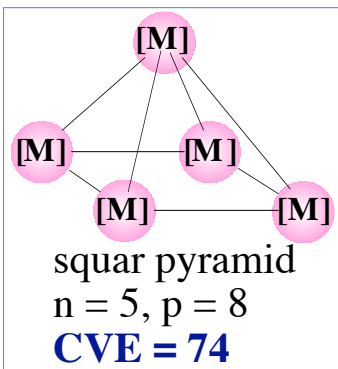
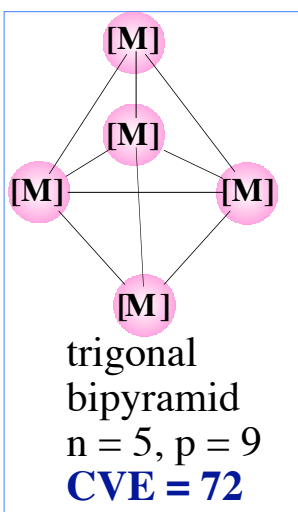
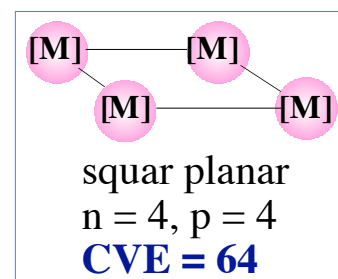
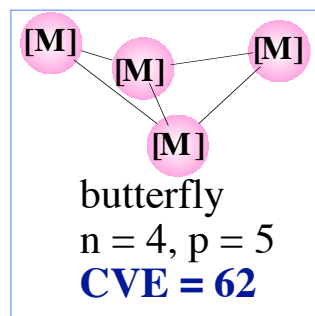
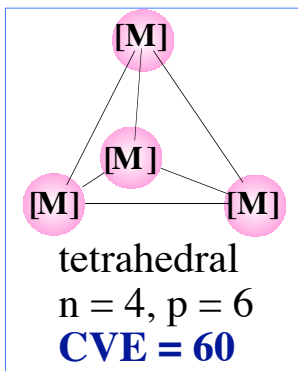
● terminal CO ●● bridging CO



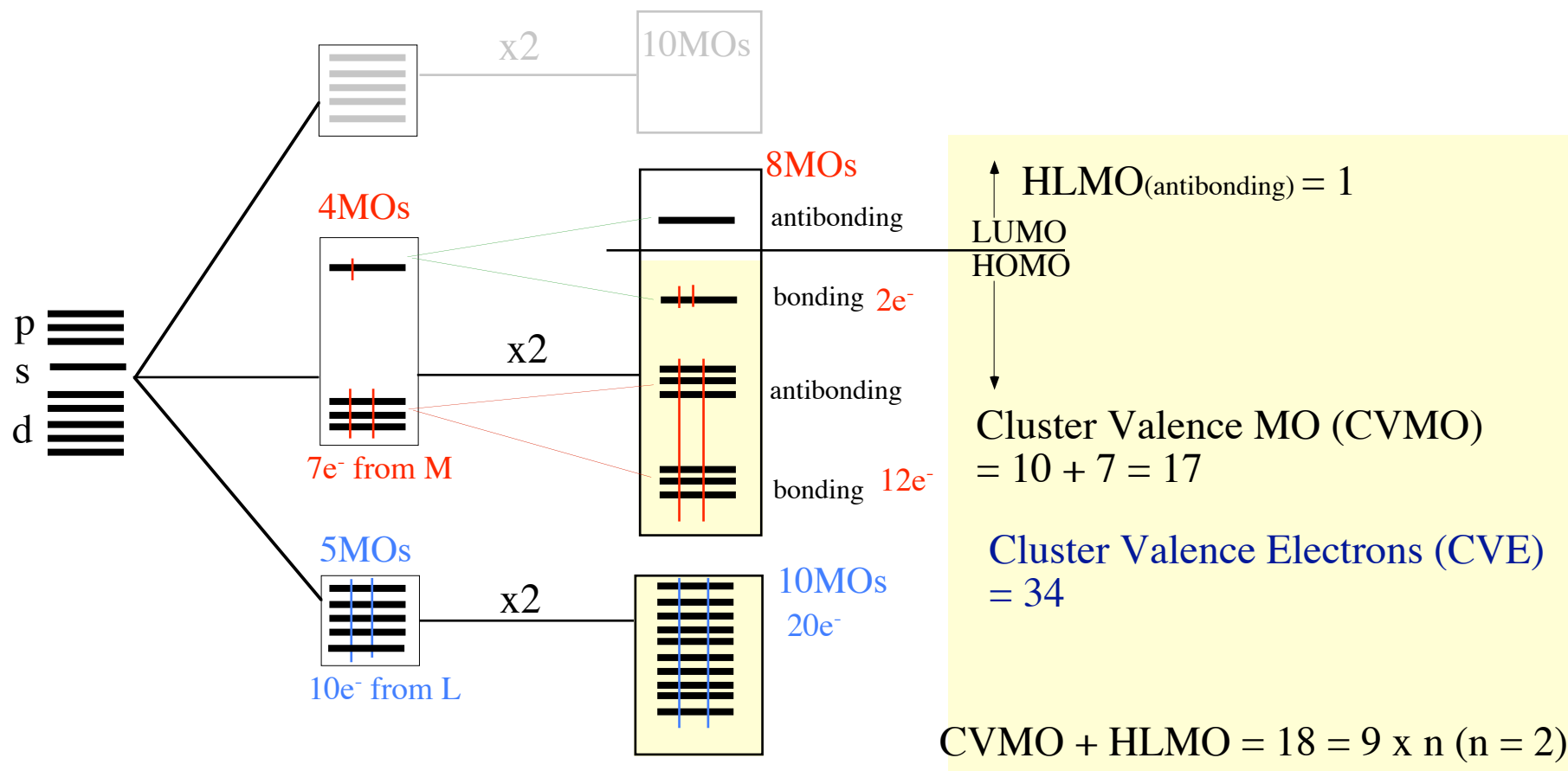
Cluster Valence Electrons (CVE) for Metal-Metal Bonded Multinuclear Complexes



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



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

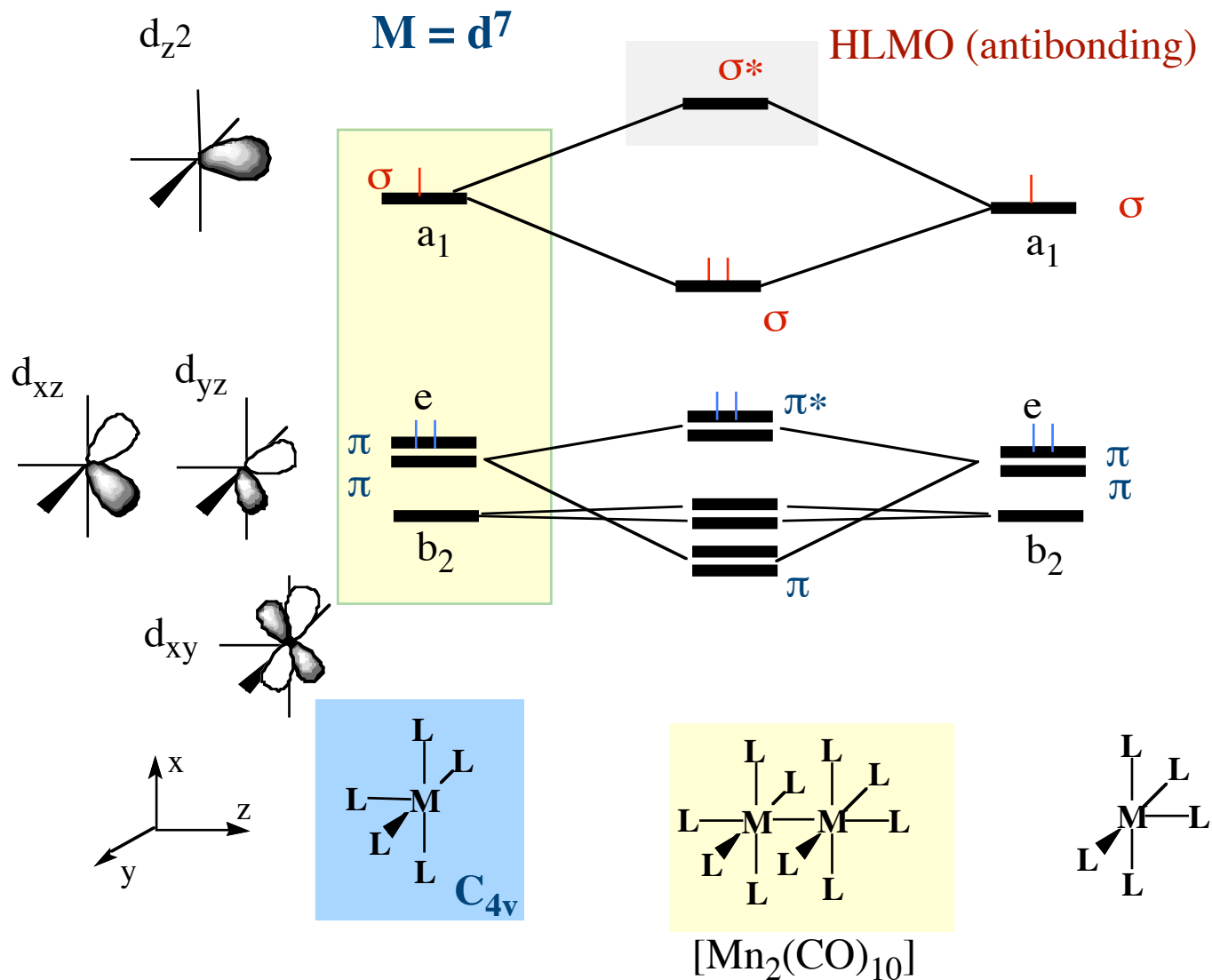


M

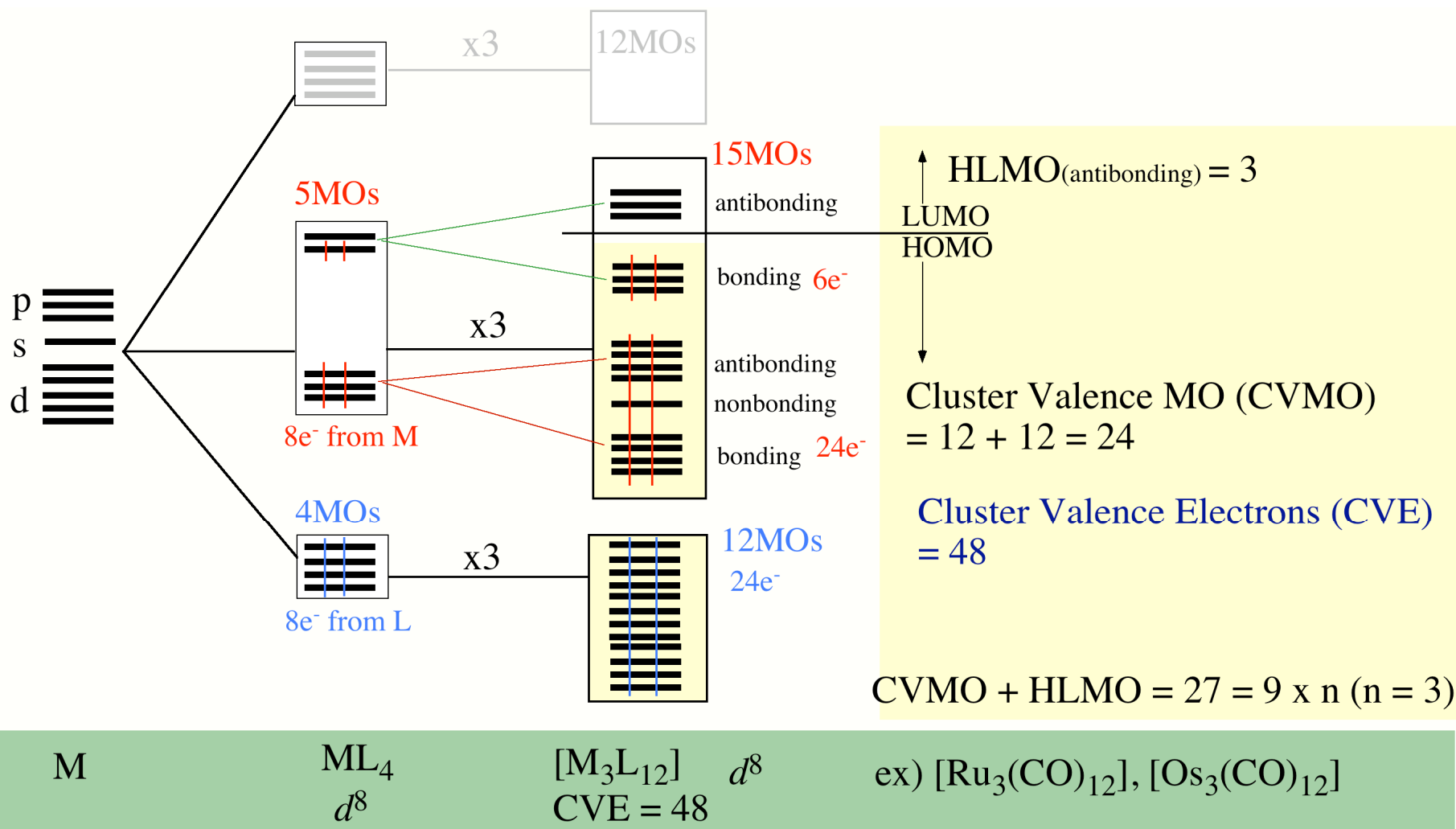
 ML_5
 d^7
 $[M_2L_{10}]$
 d^7
 CVE = 34

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

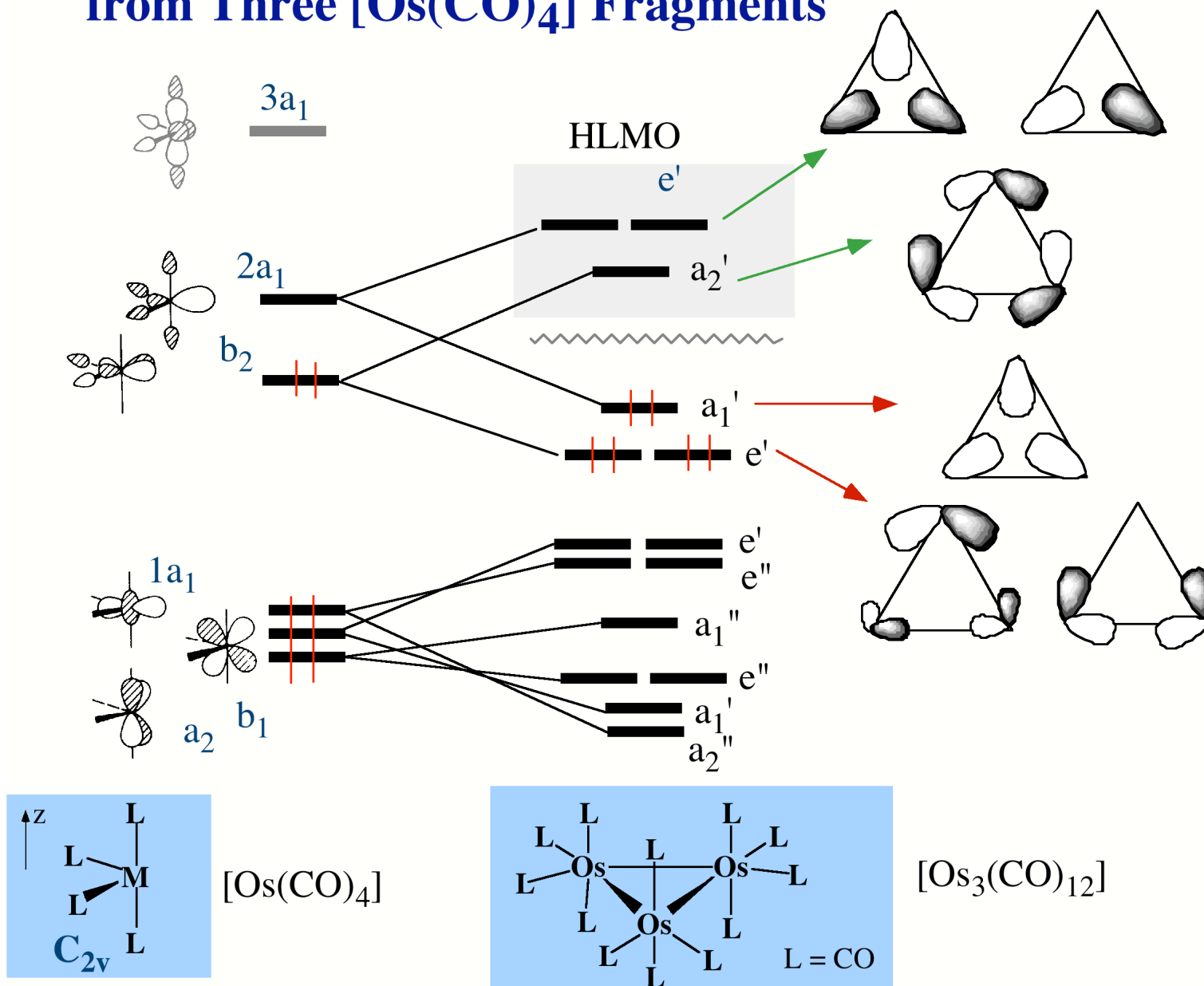
MO Interaction Diagram of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ from Two $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ Fragments



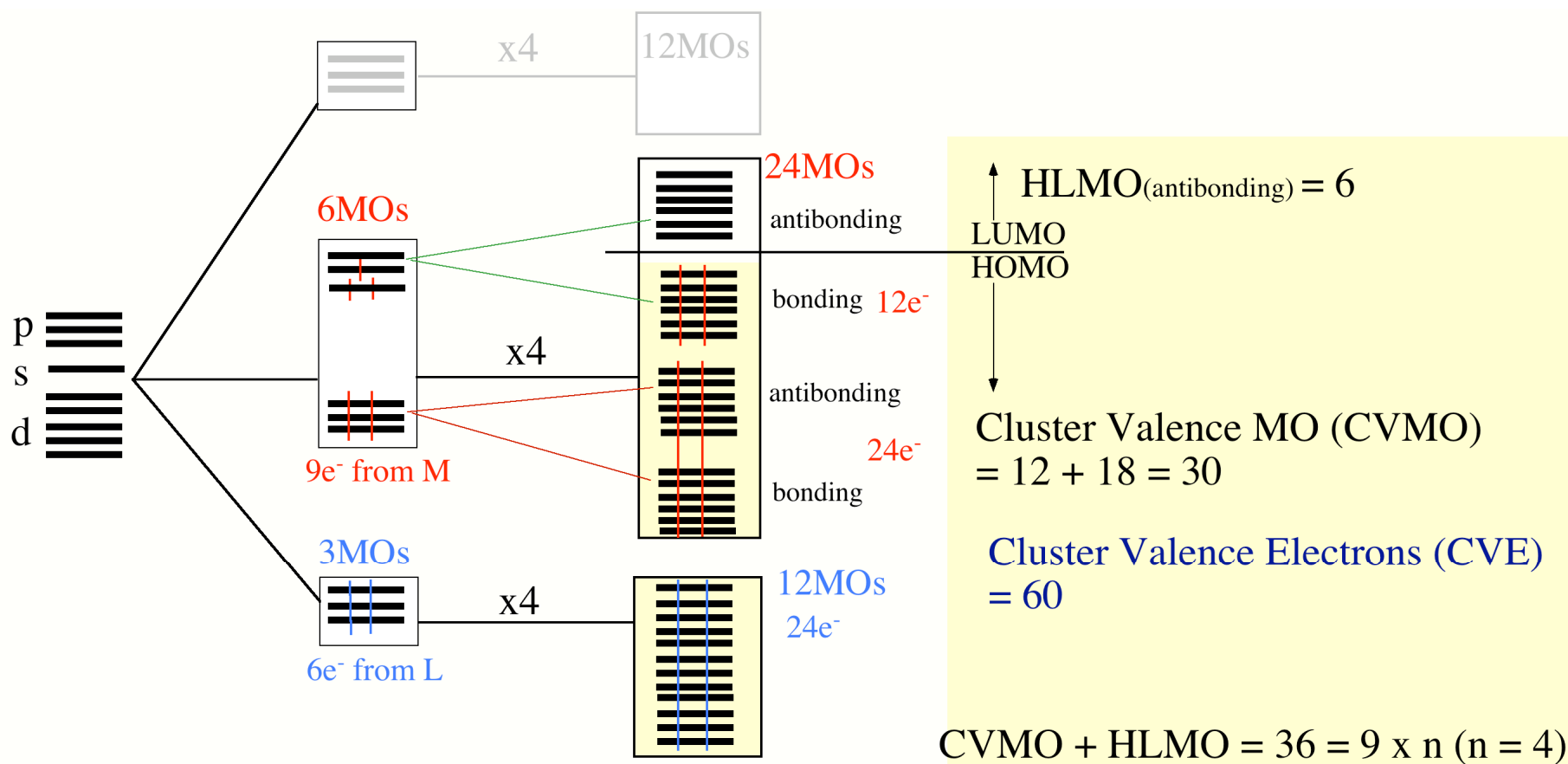
MO Diagram for Triangular $[M_3L_{12}]$ Cluster from Three ML_4 Fragments



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



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

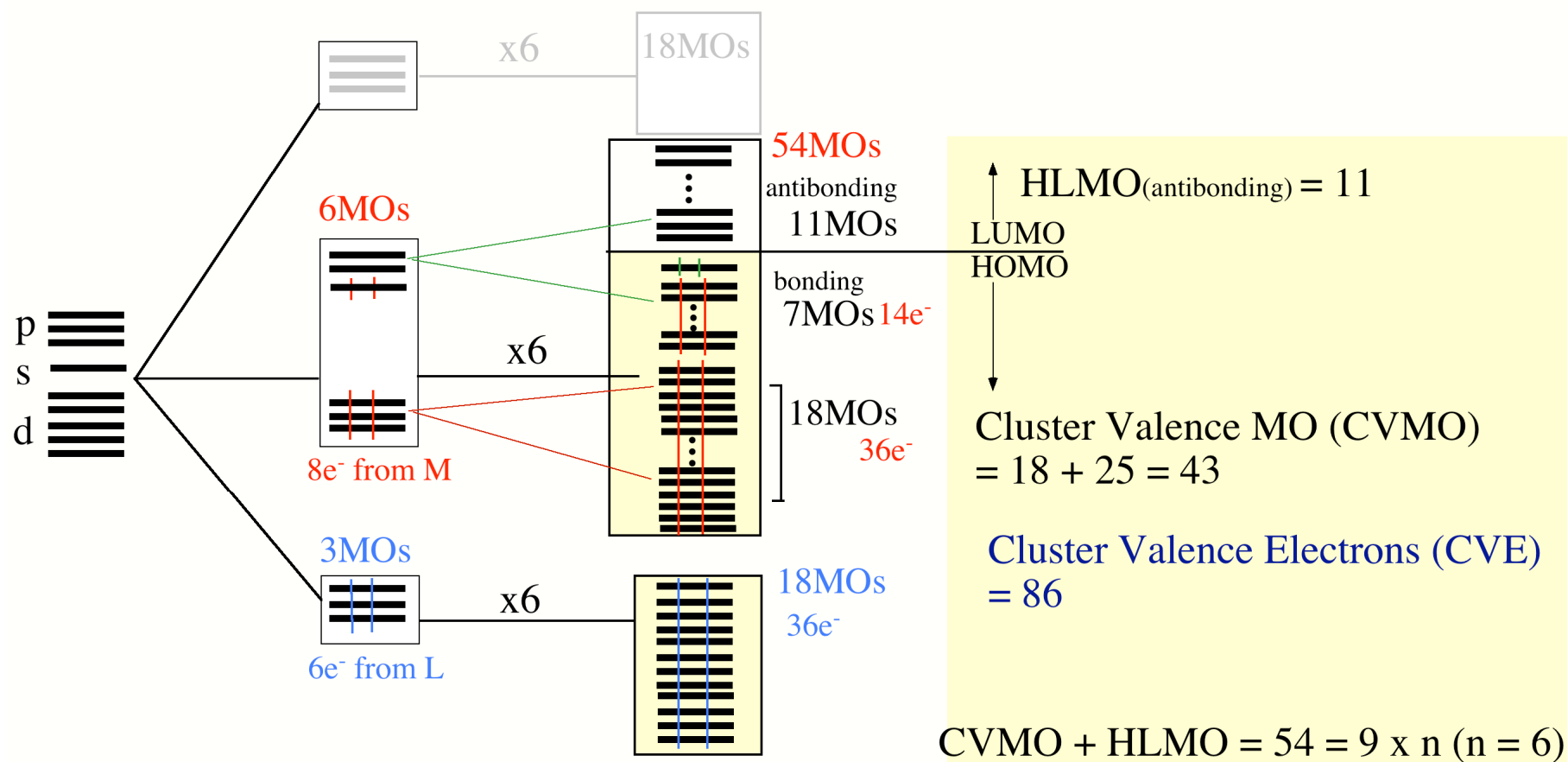


M

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

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

CVE = 86 NOT Electron-Precise



M

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

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach (PEC)

Wade-Mingos Rule

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


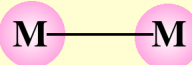
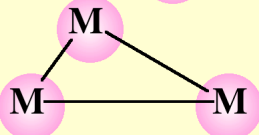

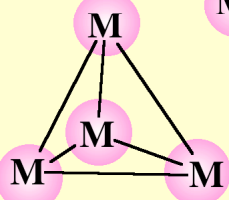
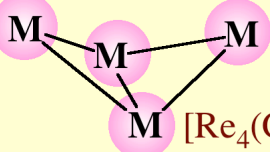
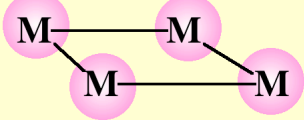
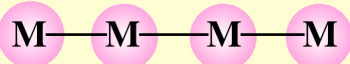
CVE = cluster valence electrons (PEC number), CVMO's = number of cluster valence MO's, n = number of vertices

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

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach Organometallic Chemistry

Wade-Mingos-Lauher Rule

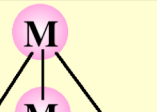
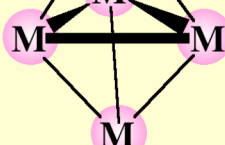
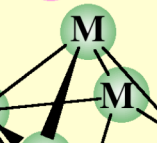
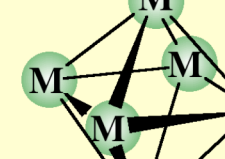
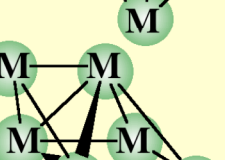
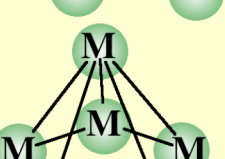
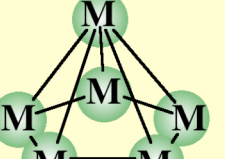
based on MO calculations by J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5305

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

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

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach (PEC)

Wade-Mingos-Lauher Rule (continue)

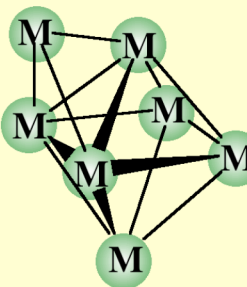
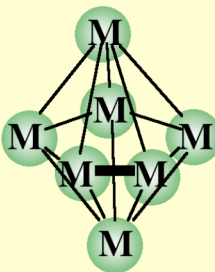
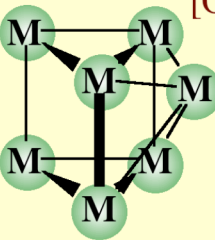
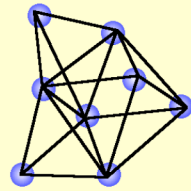
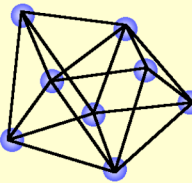
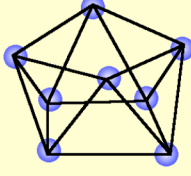
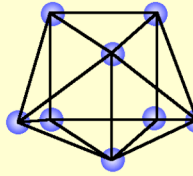
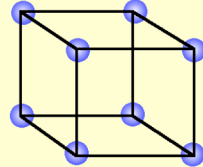
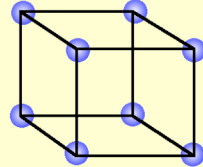
geometry	n	9n	HLMO	CVMO	CVE	examples
trigonal bipyramid <i>closo</i>	5	45	9	36	72	 [Os ₅ (CO) ₁₆]
square pyramid	5	45	8	37	74	 [Fe ₅ C(CO) ₁₅]
octahedron <i>closo</i>	6	54	11	43	86	 [Ru ₆ C(CO) ₁₇], [Os ₆ (CO) ₁₈] ²⁻
bicapped tetrahedra	6	54	12	42	84	 [Os ₆ (CO) ₁₈]
capped square pyramid	6	54	11	43	86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

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

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

Polyhedral Skeletal Electron Pairs Approach (PEC)

Wade-Mingos-Lauher Rule (continue)

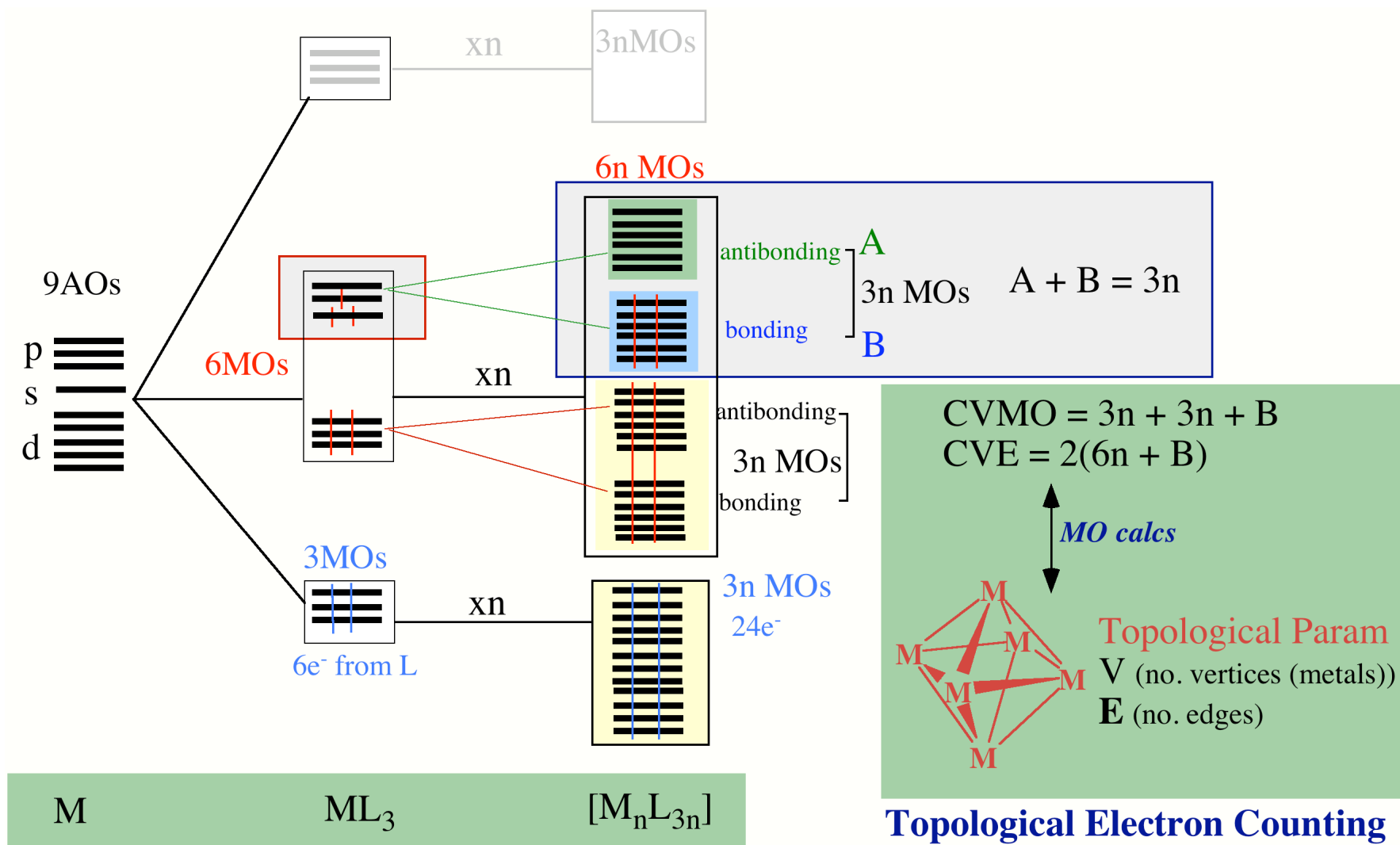
geometry	n	9n	HLMO	CVMO	CVE	examples
capped octahedron	7	63	14	49	98	   $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$
pentagonal pyramid	7	63	14	49	98	
capped trigonal prism	7	63	12	51	102	
bicapped octahedron	8	72	17	55	110	  $[\text{Os}_8(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Re}_8\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$
triangular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

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

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

Topological Electron Counting (TEC) Theory

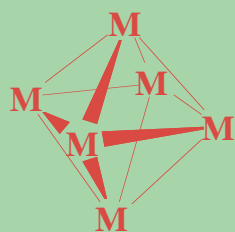
B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1627



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

Topological Electron Counting (TEC) Theory

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



Topological Param

V (no. vertices (metals))

E (no. edges)

F (no. faces)

Euler's theorem state for polyhedron

$$E = V + F - 2$$

For electron-precise cluster

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

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

A: antibonding MOs

B: bonding MO's

$$A = E$$

$$B = 3V - E$$

$$A + B = 3V$$

For non electron-precise cluster

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

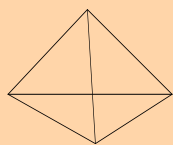
$$\begin{aligned} \text{CVMO} &= N/2 \\ &= 9V - E + X \\ &= 8V - F + 2 + X \end{aligned}$$

X = no. extra electron pairs

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

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

$$A + B = 3V$$



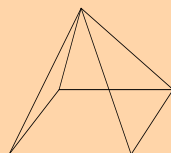
V 4

A 6 t_2
 t_1

B 6 e
 $a_1 + t_2$

E 6

X 0



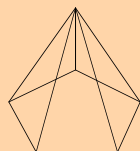
5

8 $b_2 + a_1$
 $2b_1 + 2e$

7 e
 $2a_1 + e + a_2$

8

0

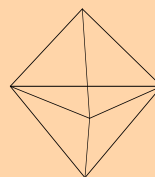


6

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

8 e
 $2a_1 + e_1 + e_2$

10
0 (= E-A)



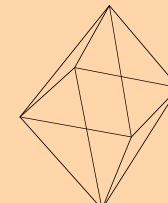
V 5

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

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

E 9

X 0



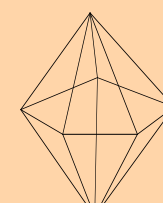
6

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

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

12

1



7

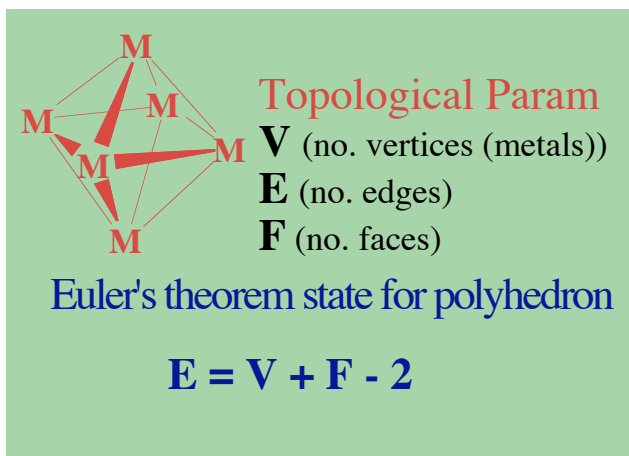
13 $e_2' + a_1' + a_2''$
 $2e_1' + e_1'' + a_2'$
 e_2''

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

15

2

Topological Electron Counting (TEC) Theory



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

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

$$= 9V - E + X$$

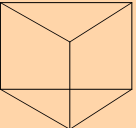
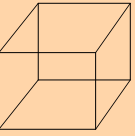
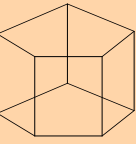
$$= 8V - F + 2 + X$$

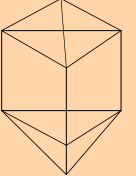
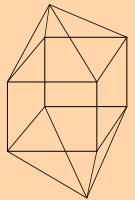
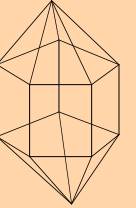
X = no. extra electron pairs

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

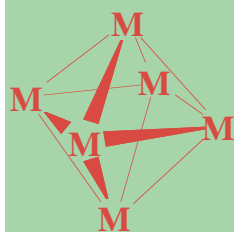
$$B = 3V - A = 2V - F + 2 + X$$

$$A + B = 3V$$

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

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

Topological Electron Counting (TEC) Theory



Topological Param

V (no. vertices (metals))

E (no. edges)

F (no. faces)

Euler's theorem state for polyhedron

$$E = V + F - 2$$

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

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

$$= 9V - E + X$$

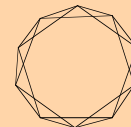
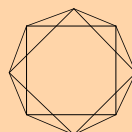
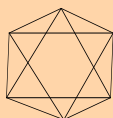
$$= 8V - F + 2 + X$$

X = no. extra electron pairs

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

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

$$A + B = 3V$$



V **6**

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

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

E 12

X 1

8

13 $e_1 + b_2$
 $2e_3 + a_2$
 $b_1 + 2e_2$

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

16

3

10

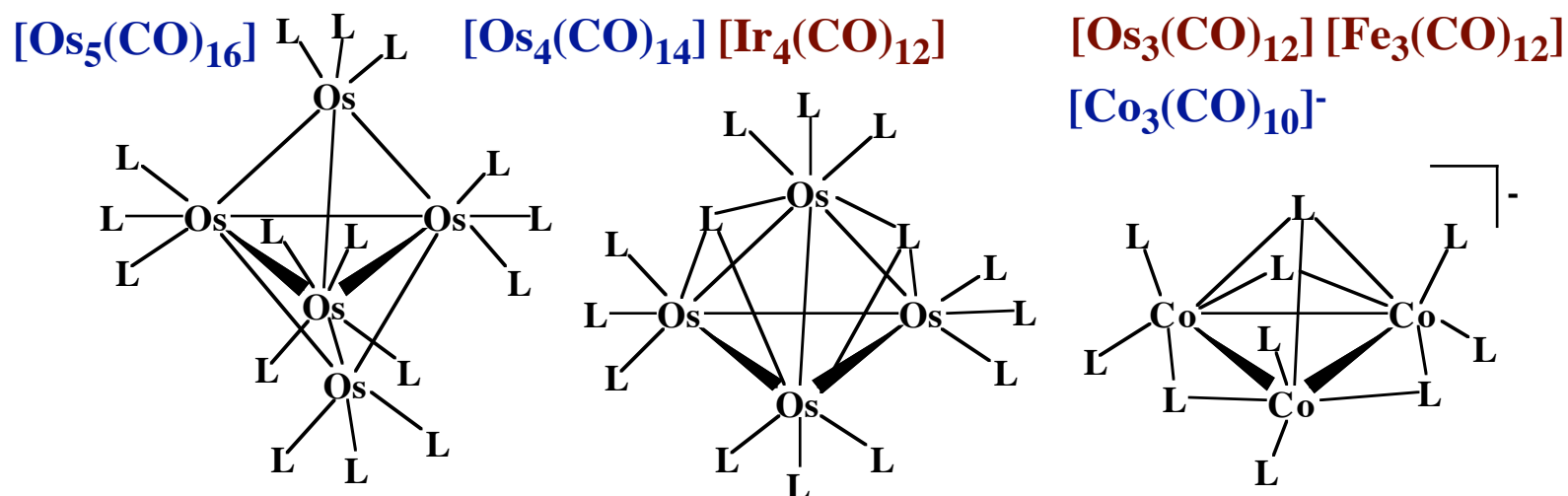
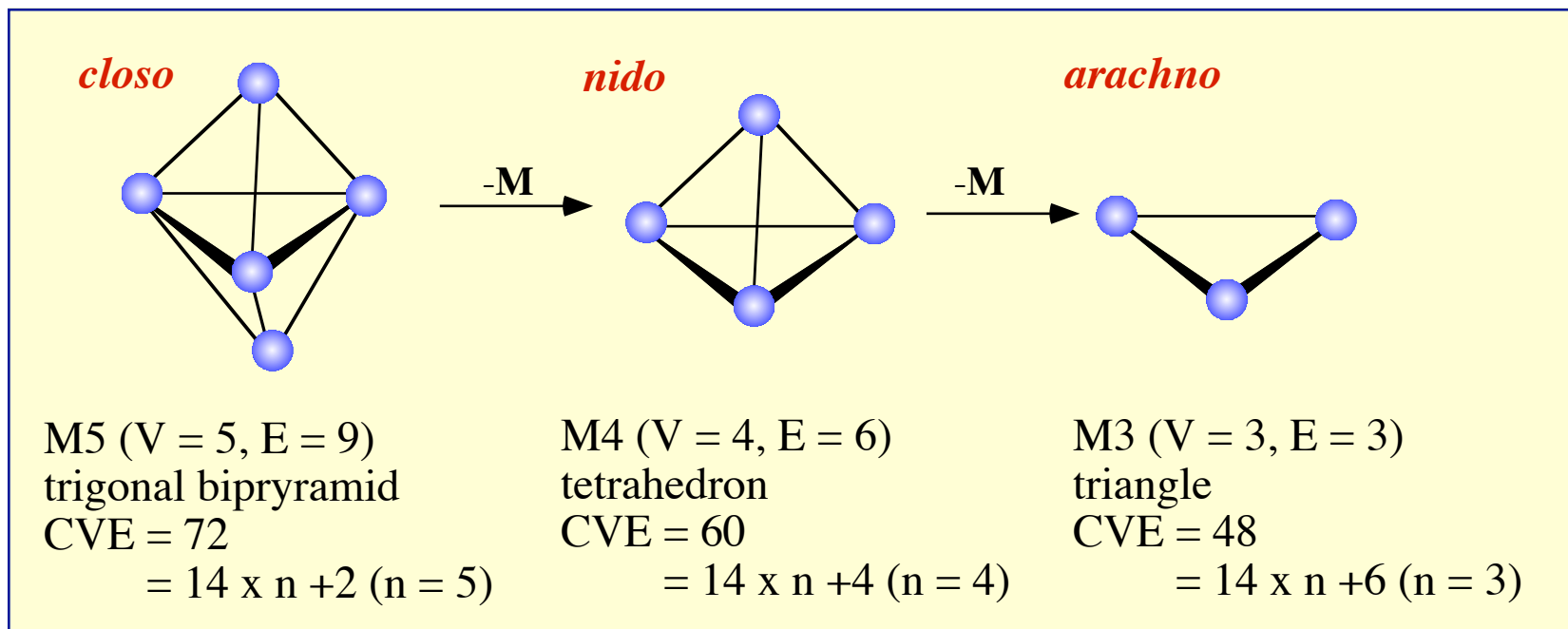
17 $a_{2g} + a_{1u} + a_{2u}$
 $e_{1u} + 2e_{1g}$
 $2e_{2u} + 2e_{2g}$

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

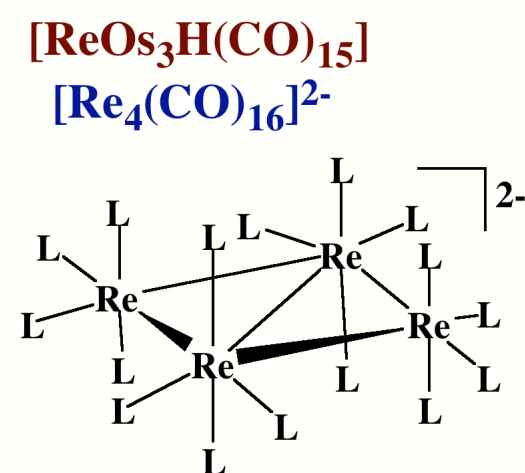
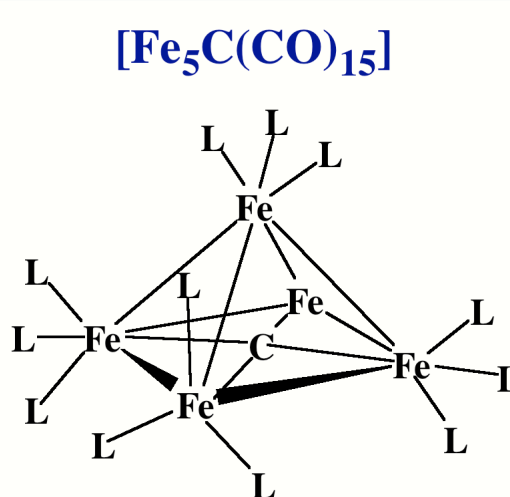
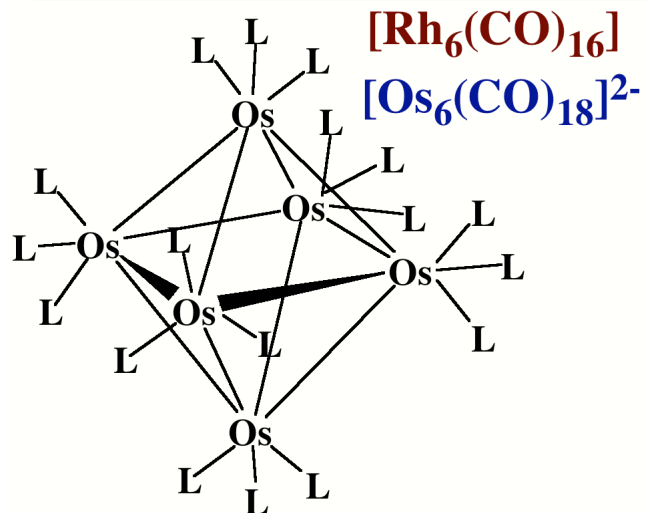
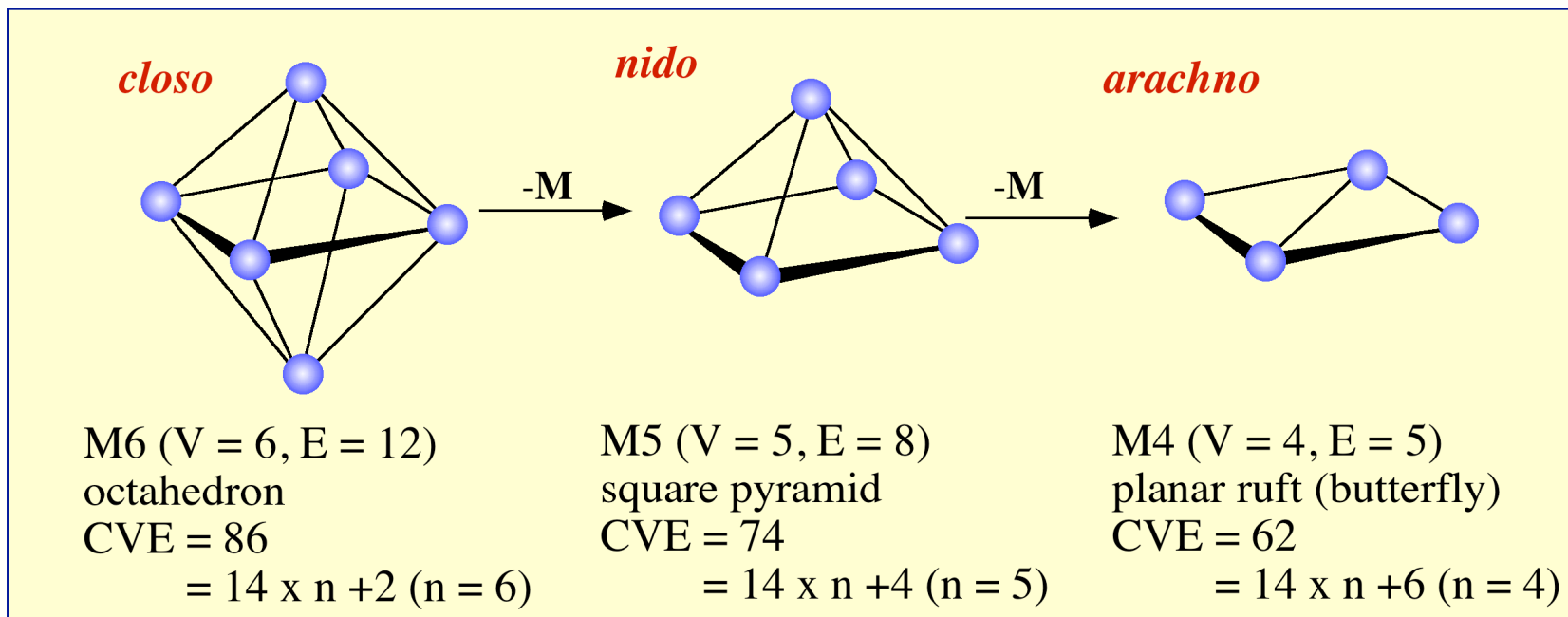
20 $2a_{1g} + a_{2u} + 2e_{1u}$

3

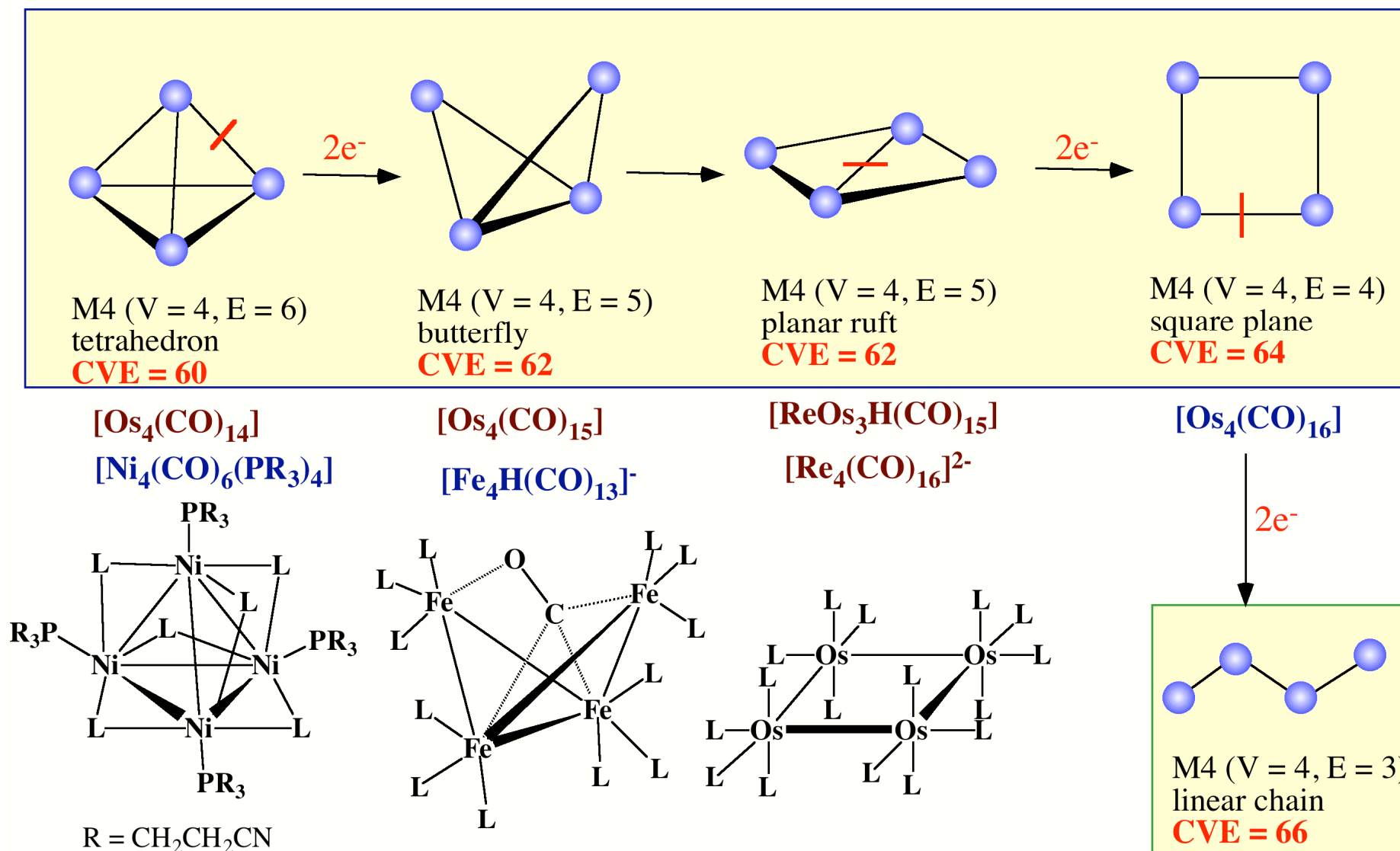
<Example1> PEC & TEC Rules

Closo-Nido-Arachno

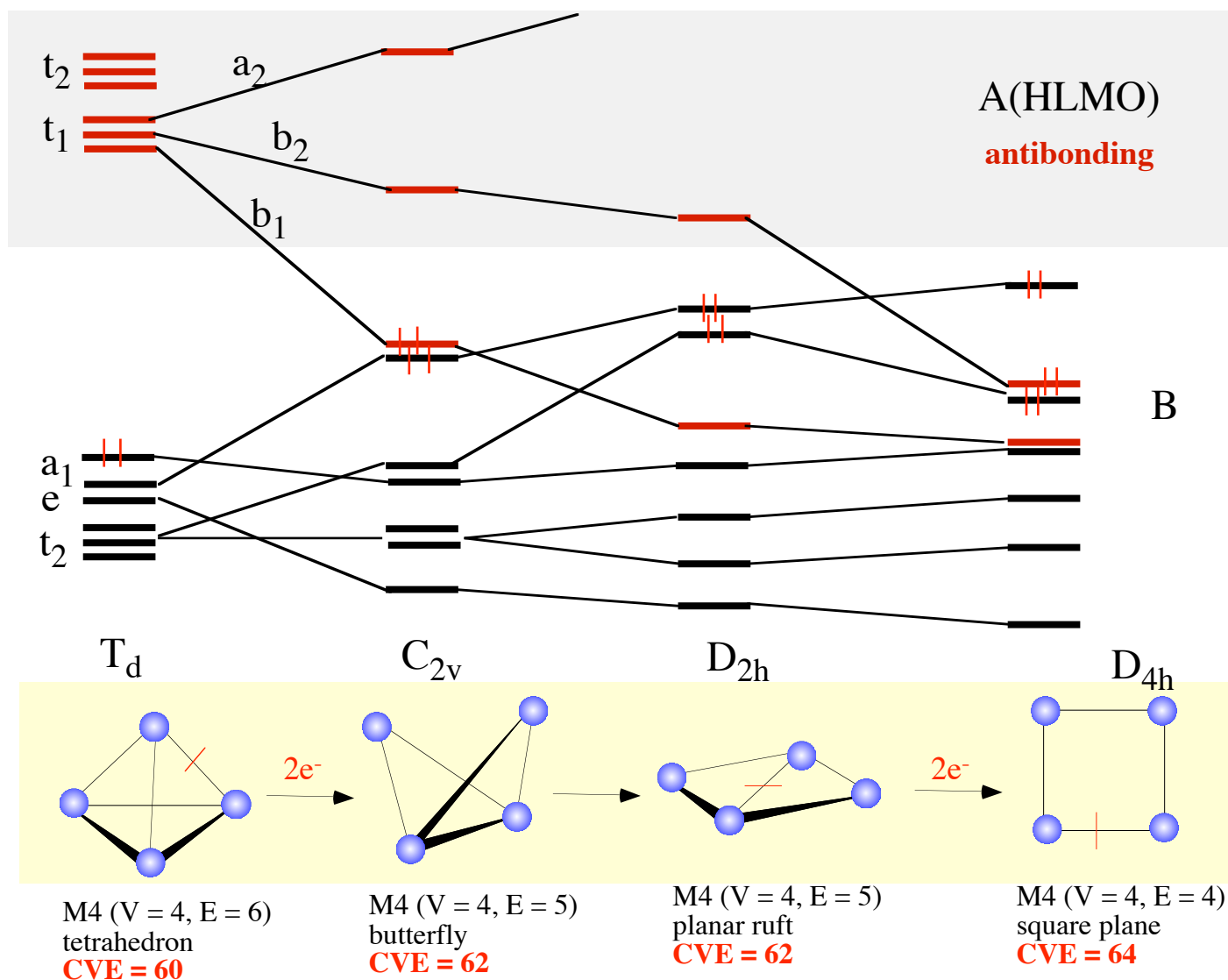
<Example2> PEC & TEC Rules

Closo-Nido-Arachno

<Example3> PEC & TEC Rules

Cleavage of Metal-Metal Bond by 2 Electron Reduction

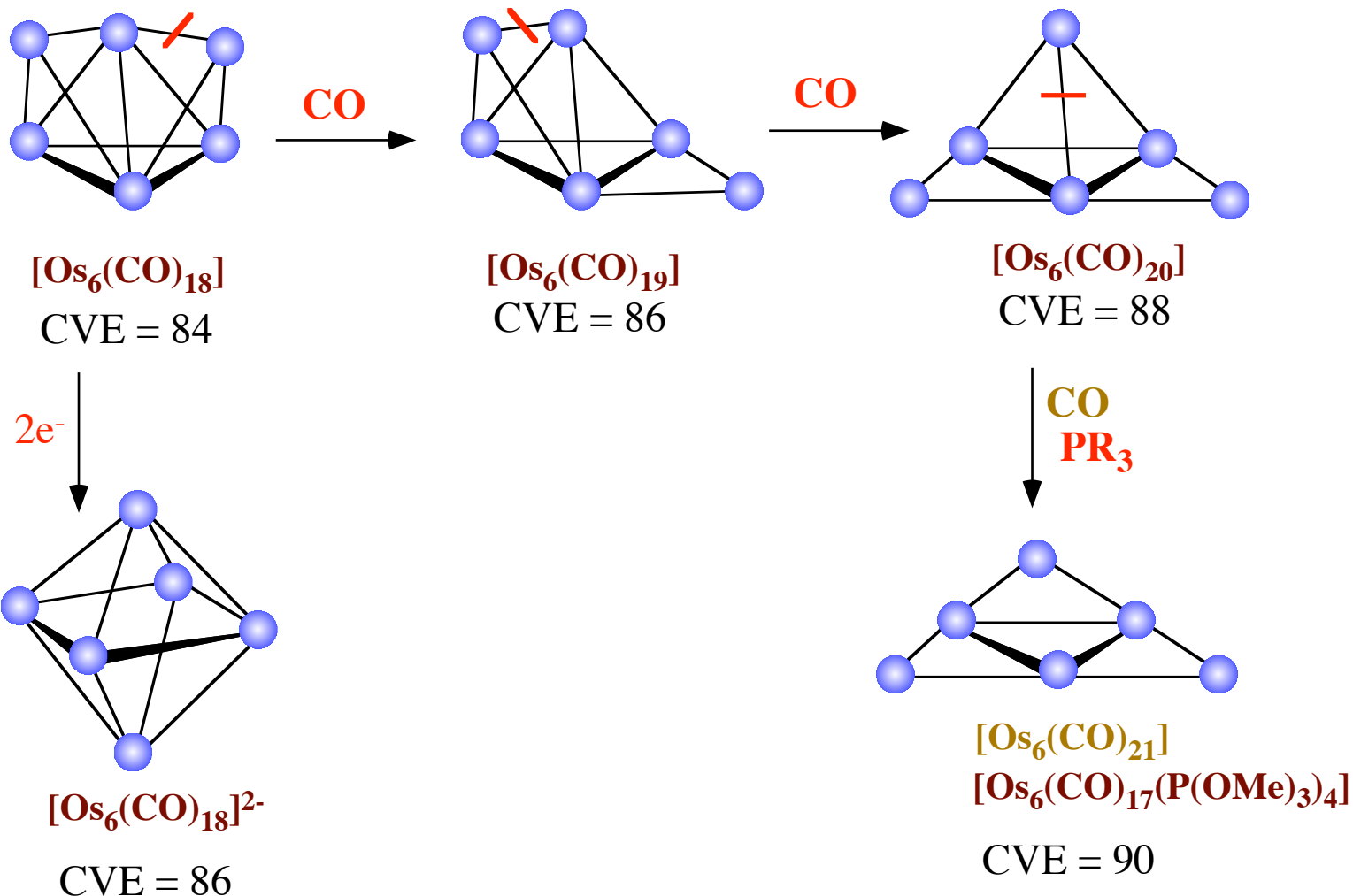
Correlation Diagram of Tetranuclear Cluster MO's (A+B)



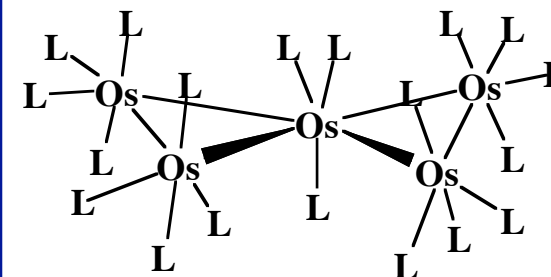
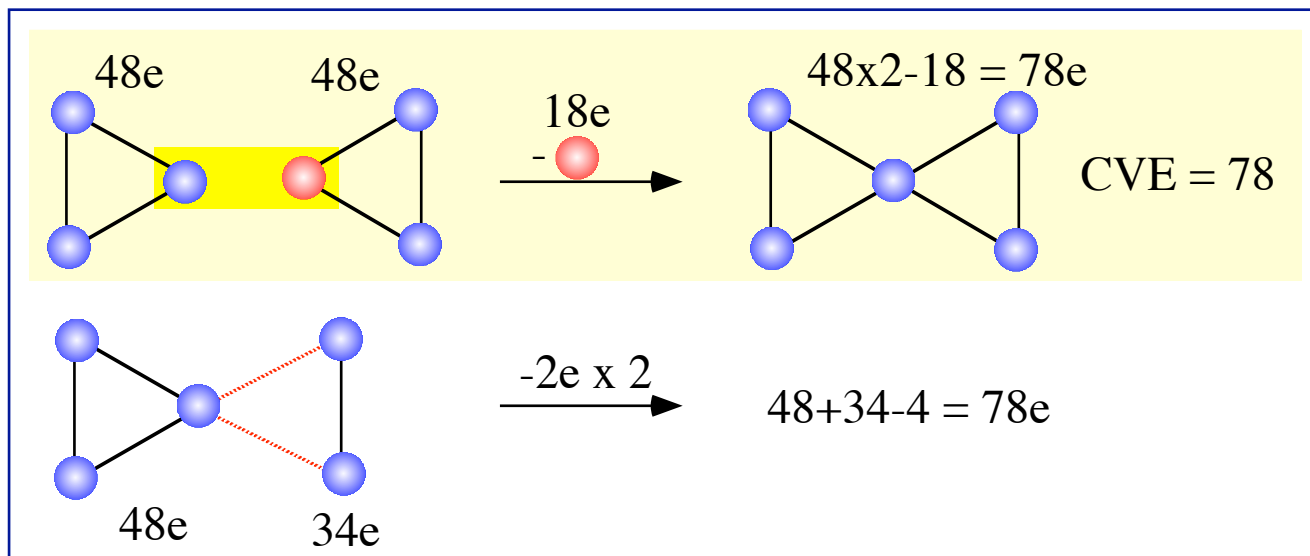
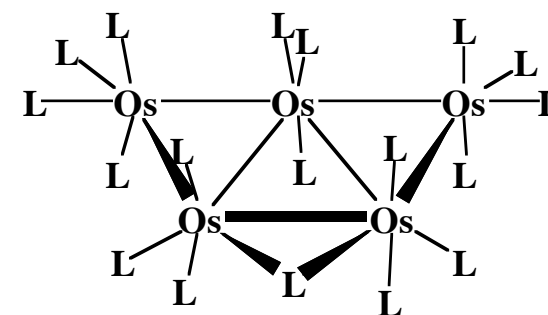
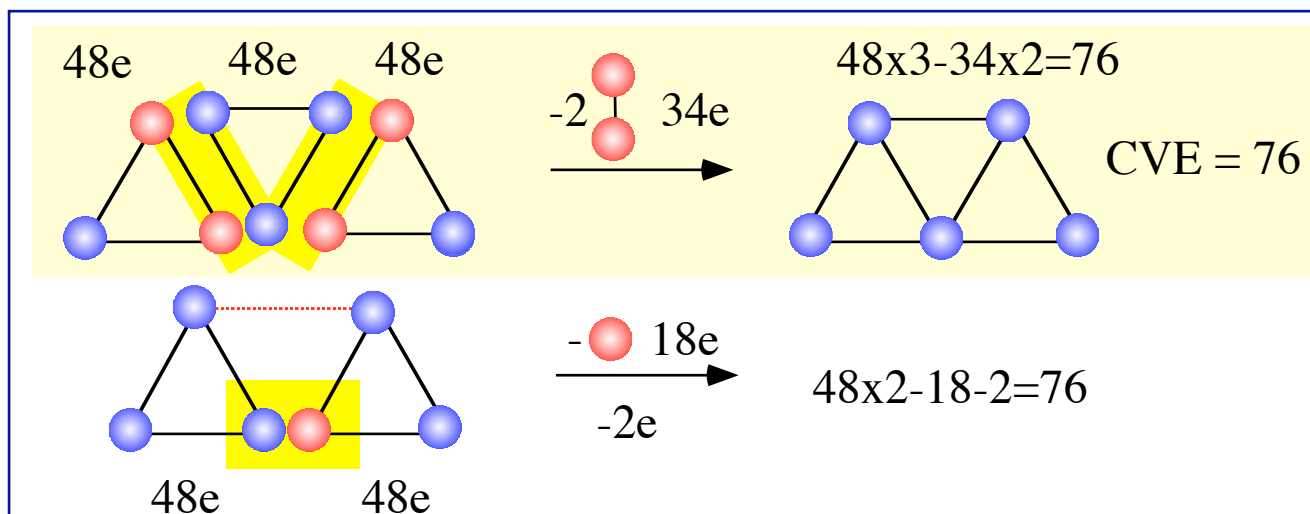
<Example4> PEC & TEC Rules

Cleavage of Metal-Metal Bond by 2 Electron Reduction

Answer $[\text{Os}_6(\text{CO})_m]$

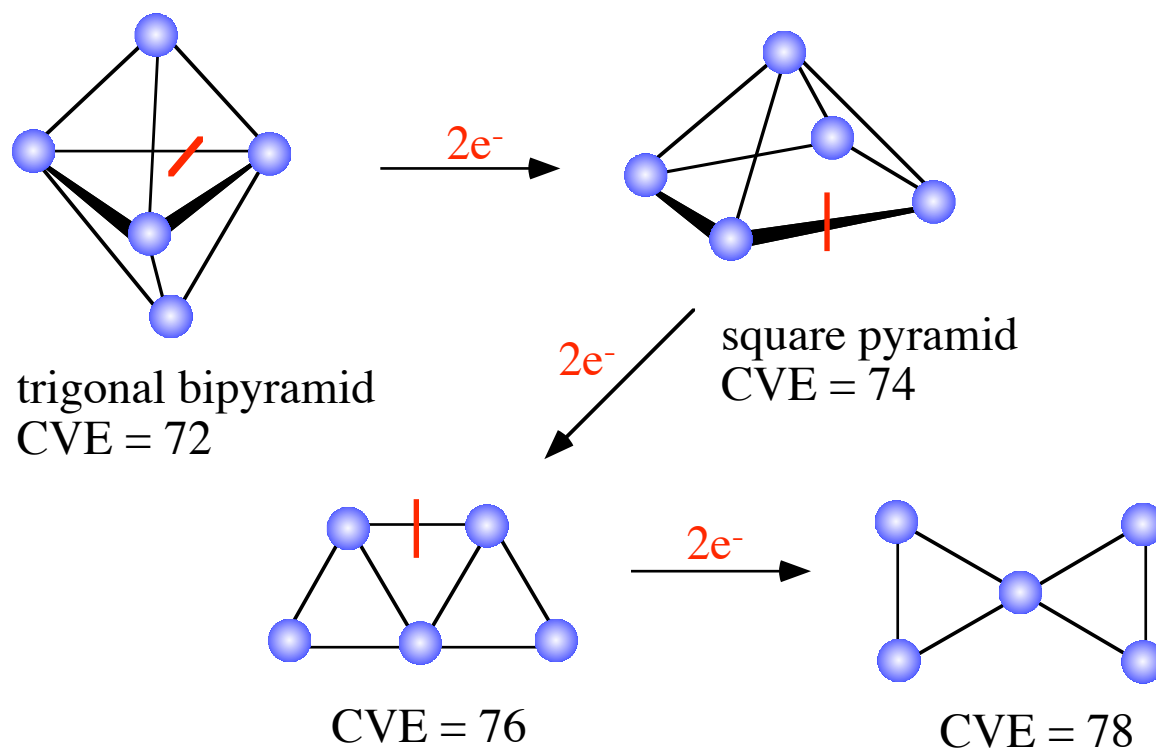


<Example5> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 1 $[\text{Os}_5(\text{CO})_{19}]$  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{18}]$

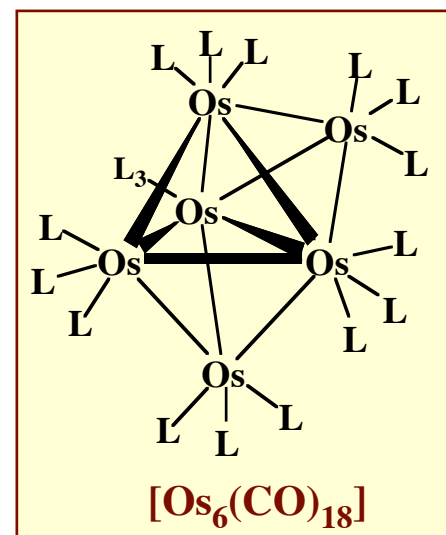
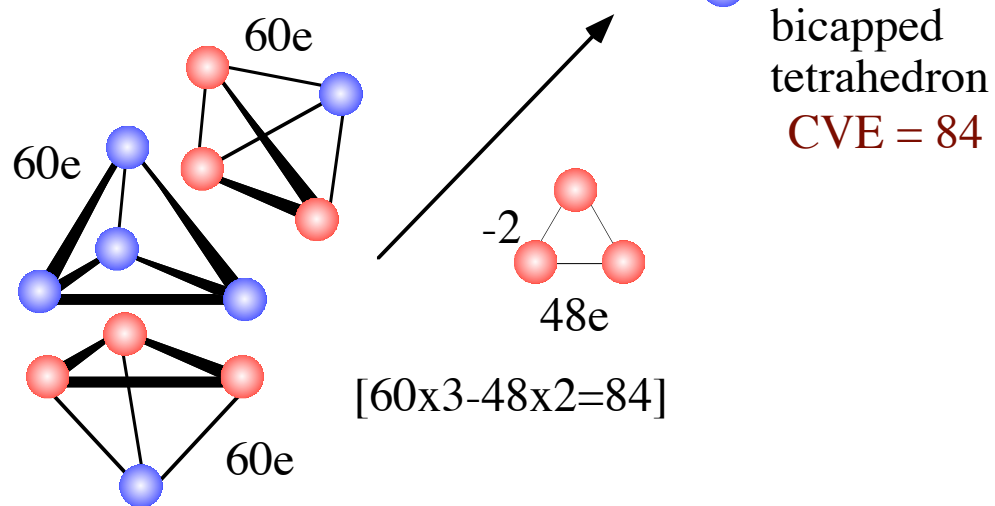
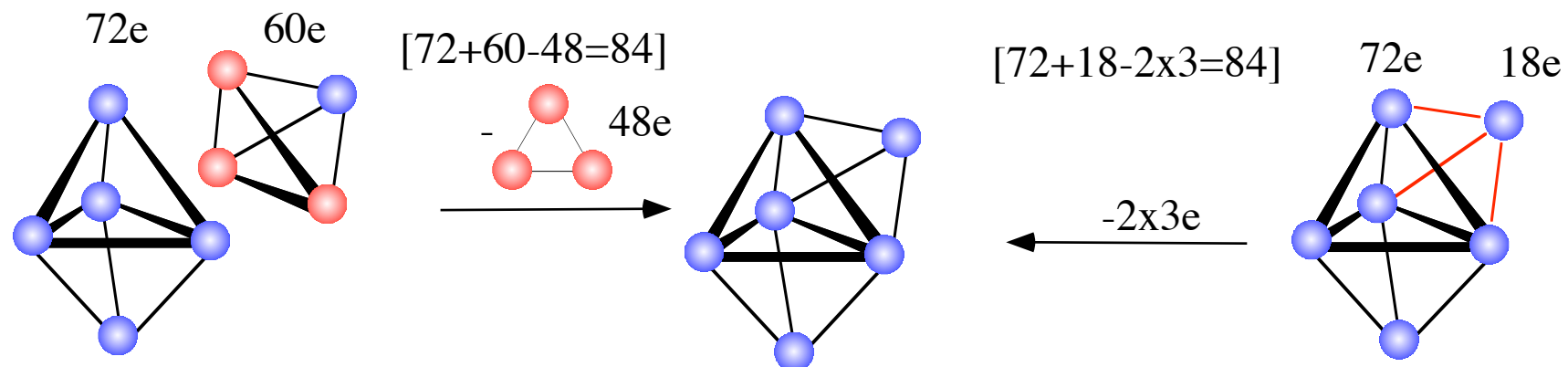
<Example5> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 1

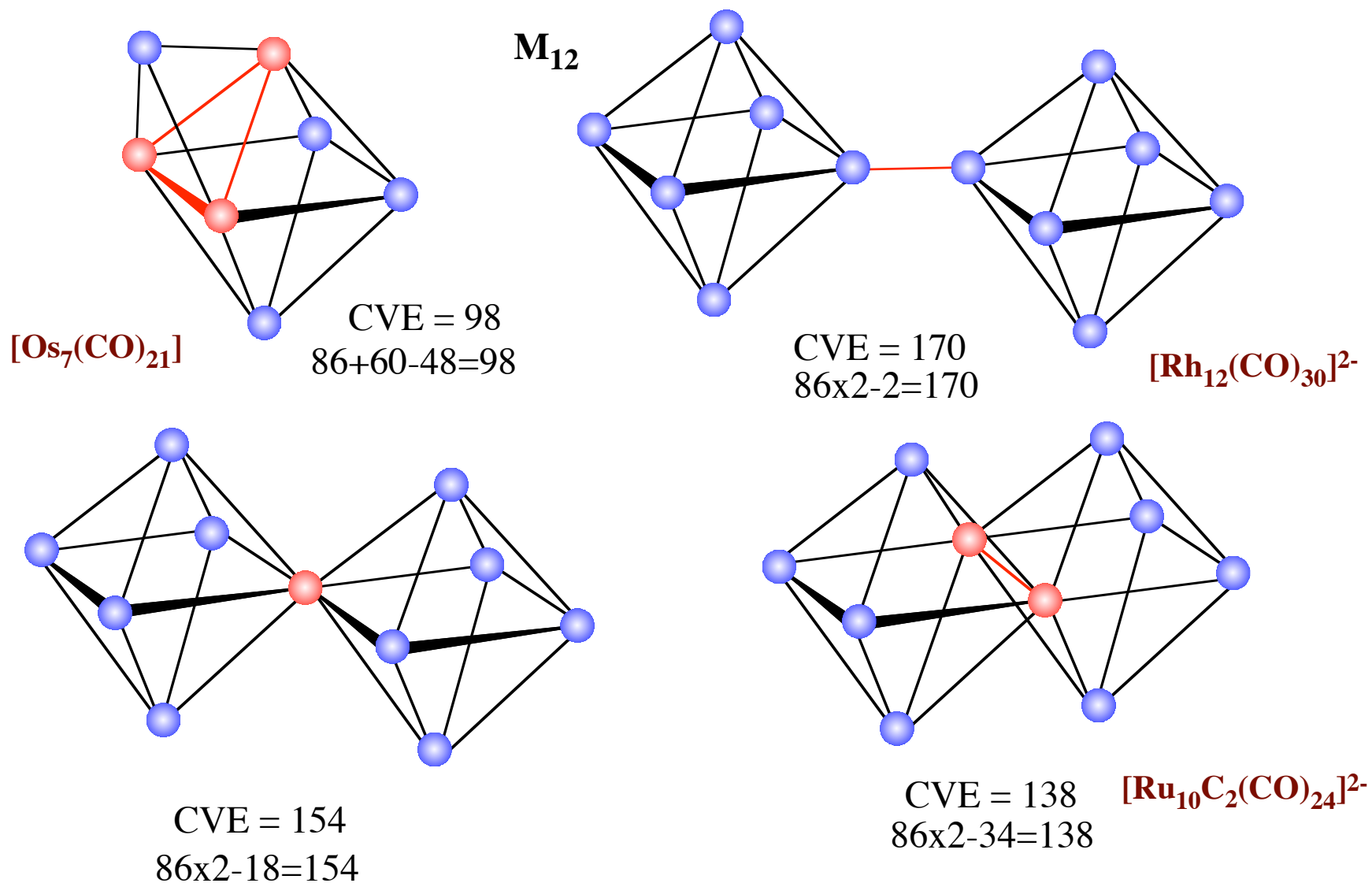


<Example 6> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 2

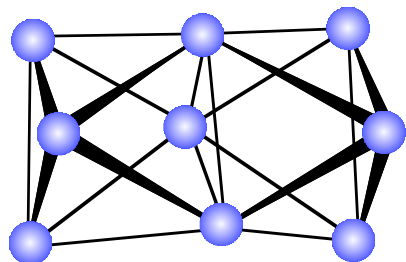
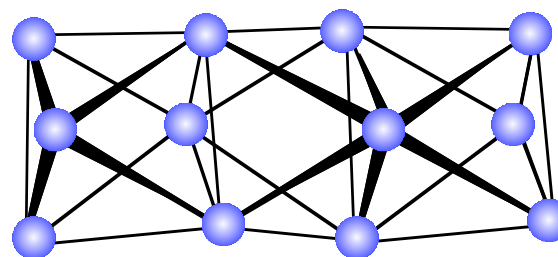


<Example 7> PEC & TEC Rules Condensed Clusters 3



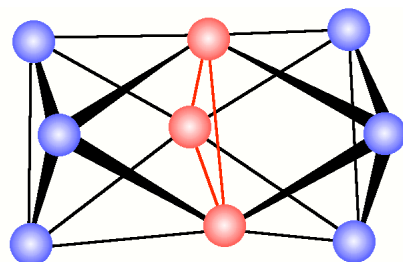
<Example 8> PEC & TEC Rules

Condensed Clusters 4

 M_9  M_{12} 

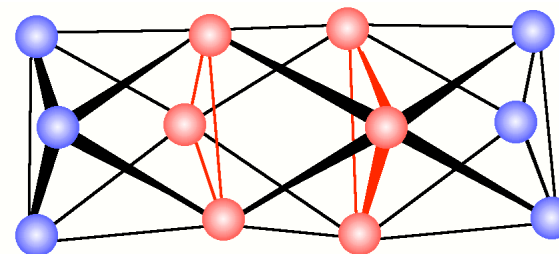
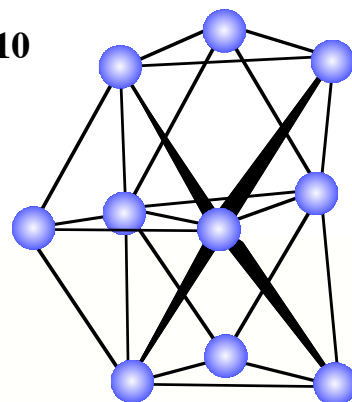
$$\text{CVE} = 124$$

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



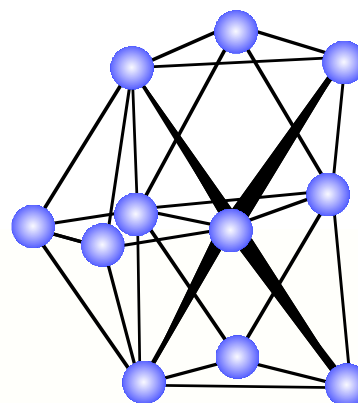
$$\text{CVE} = 162$$

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

 M_{10} 

$$\text{CVE} = 134$$

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

 M_{11} 

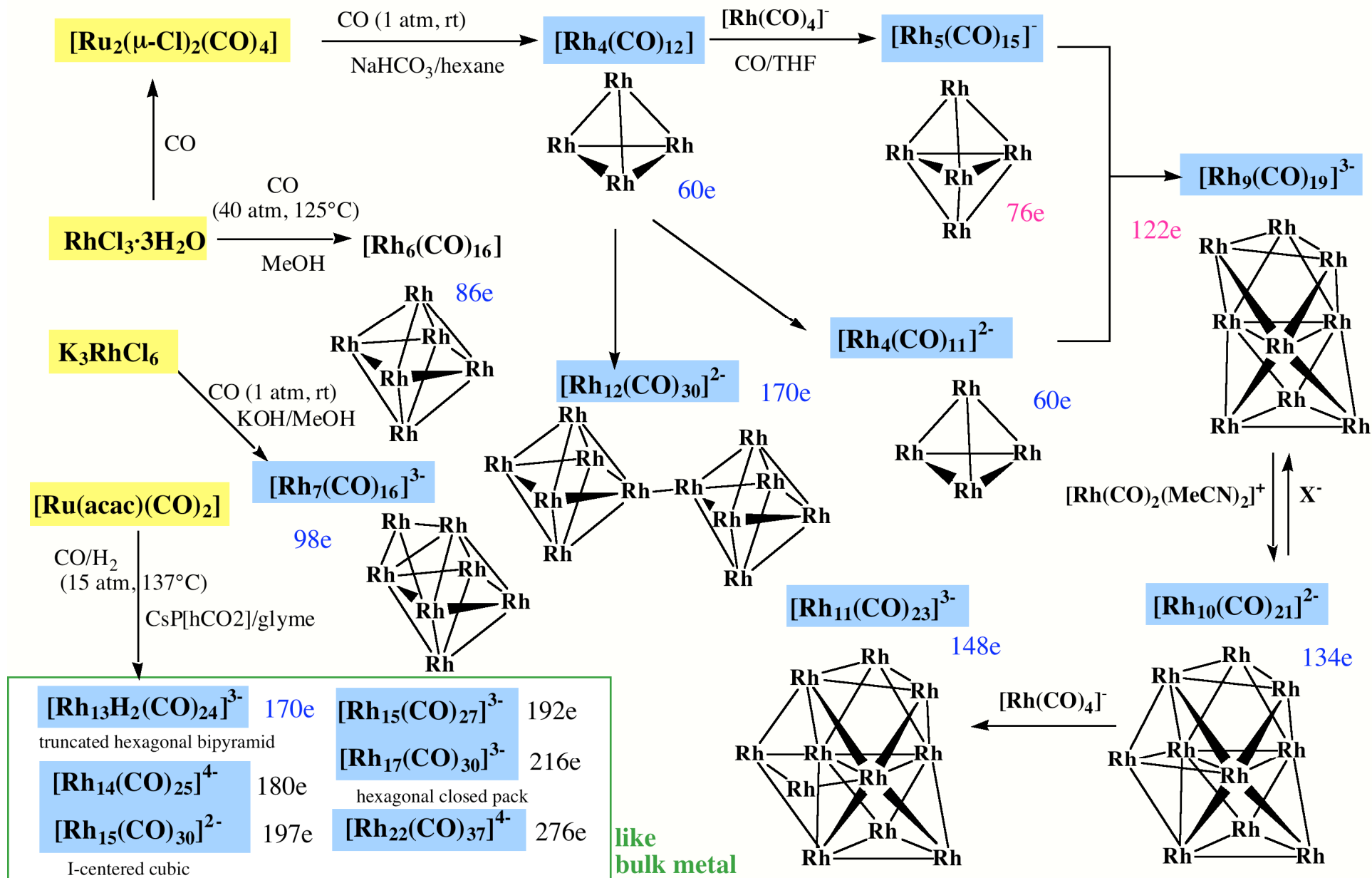
$$\text{CVE} = 148$$

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



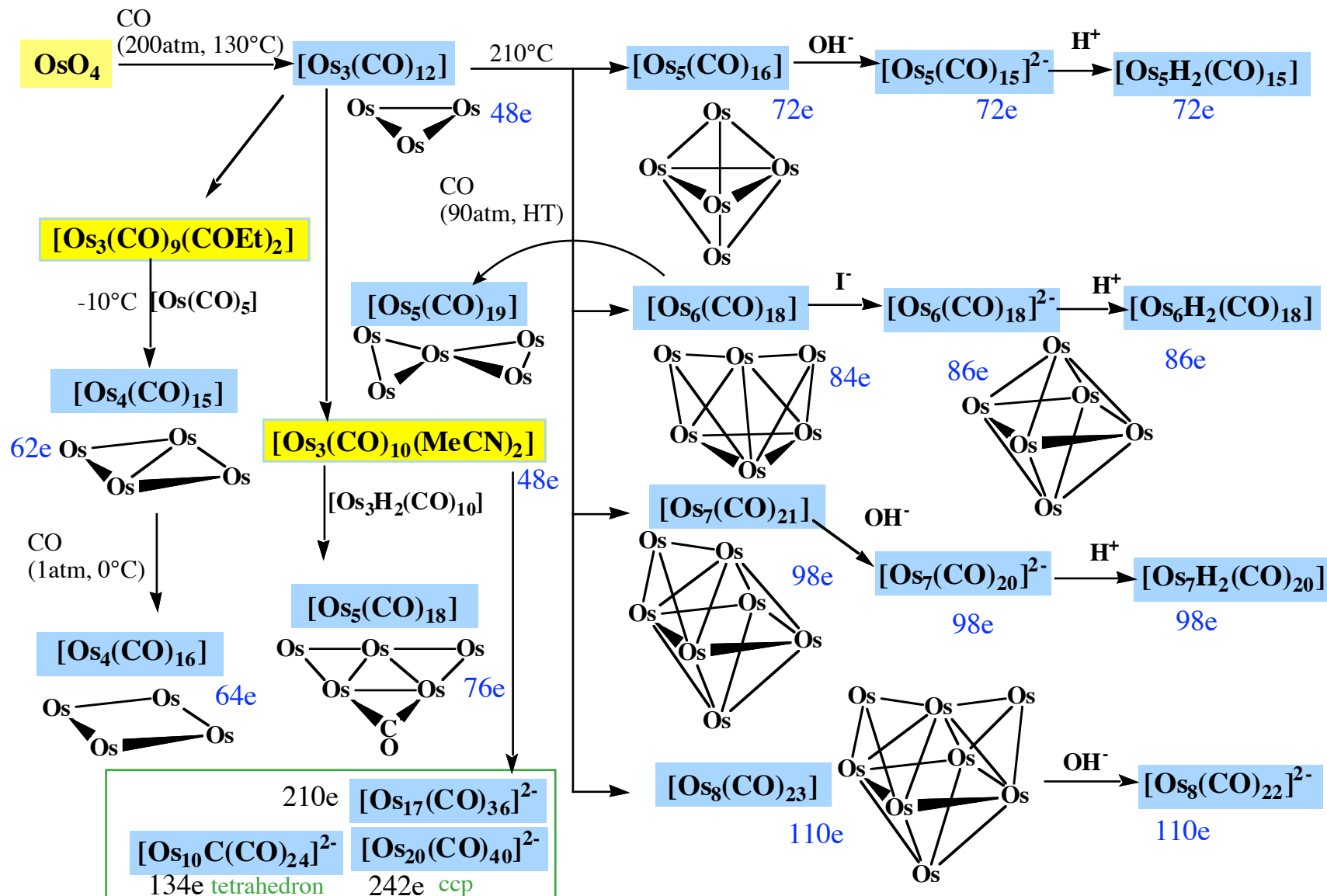
<Example 9> PEC & TEC Rules

Syntheses of Rh Clusters

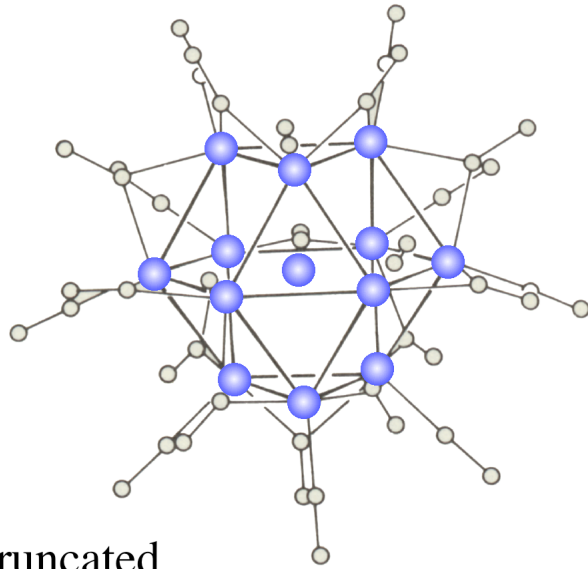


<Example 10> PEC & TEC Rules

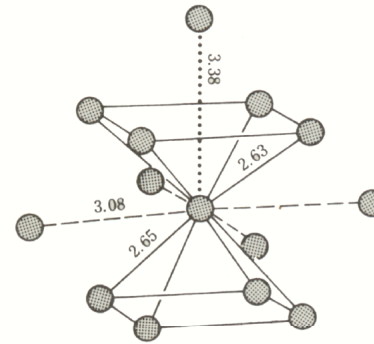
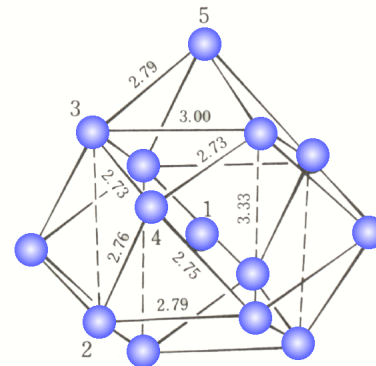
Syntheses of Os Clusters



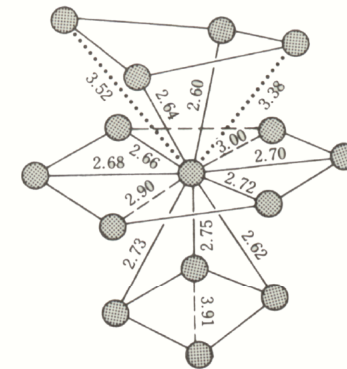
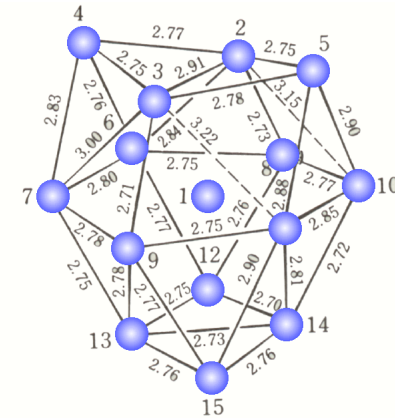
Rh Carbonyl Big Clusters Resembling Bulk Metal Frameworks

truncated
hexagonal
bipyramid

CVE = 170






CVE = 180



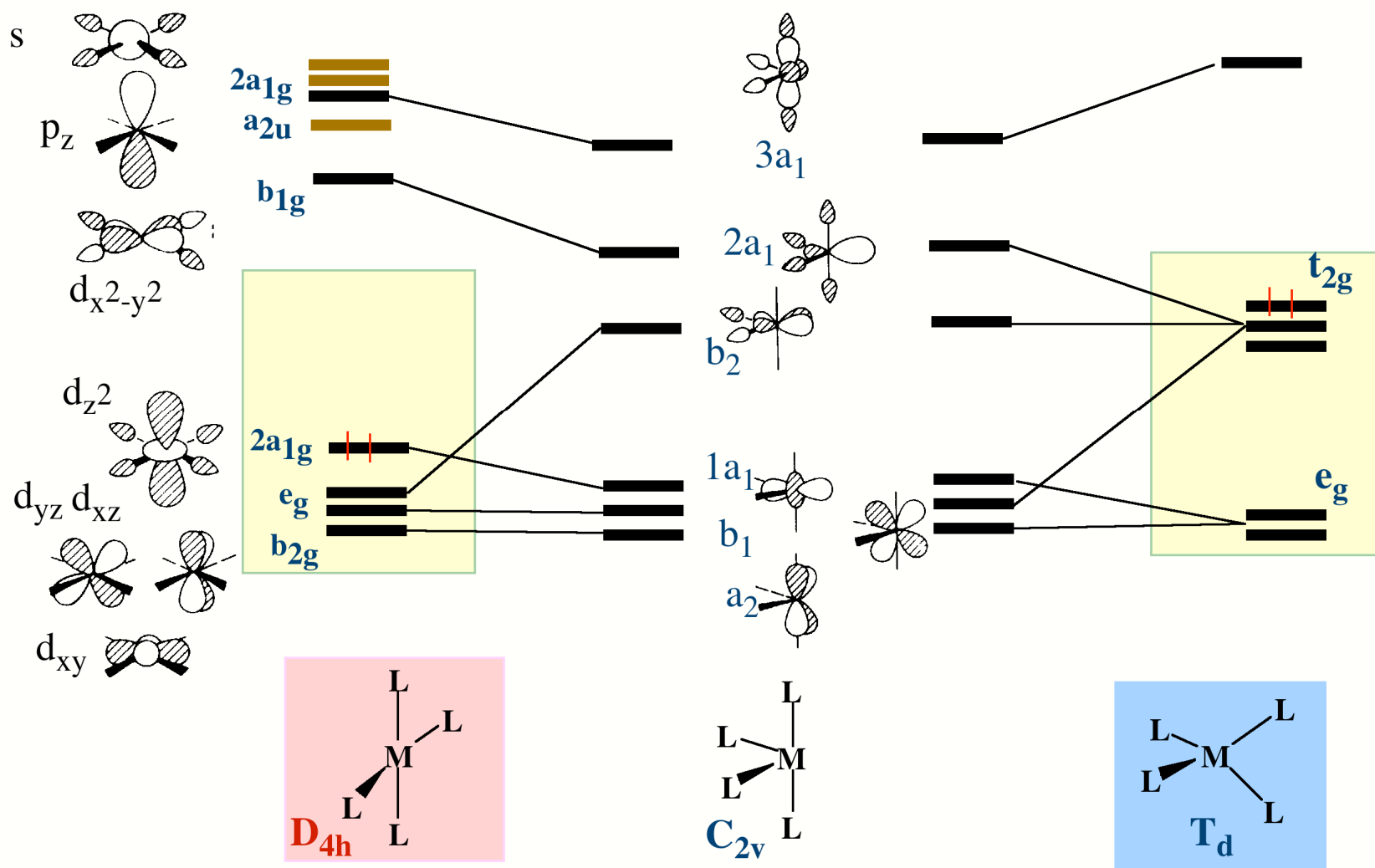
CVE = 192

PEC & TEC Rules

Be Careful for

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

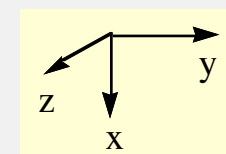
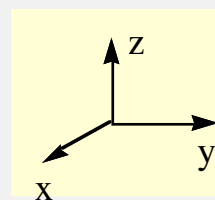
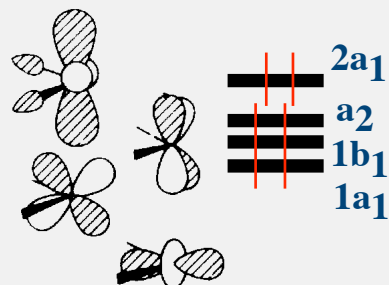
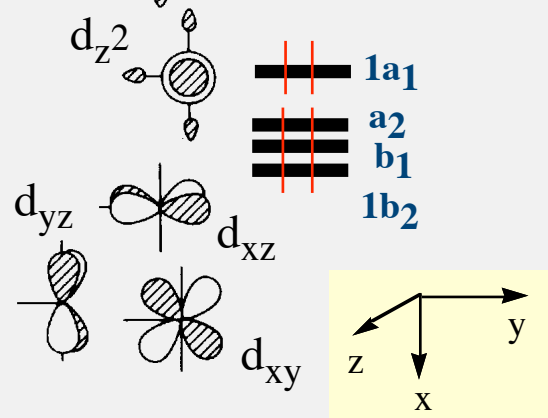
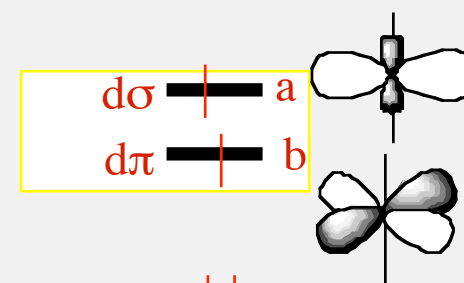
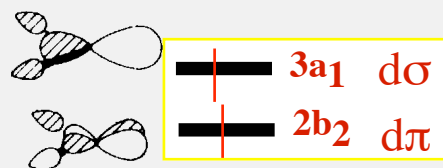
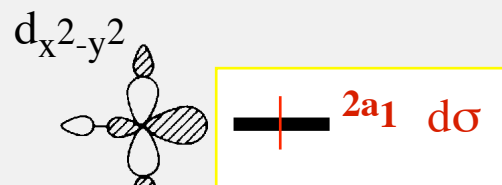
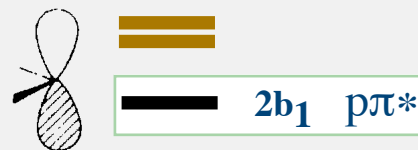
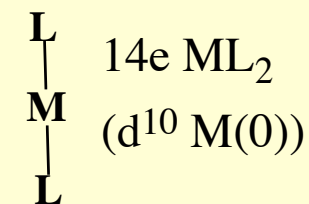
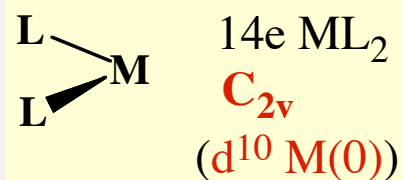
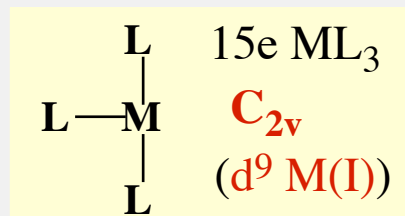
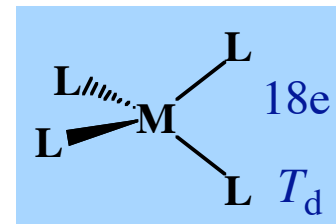
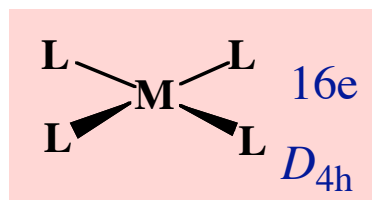
Relation between Four-Coordinate Group 10 Complexes: planar ML_4 (D_{4h}) and tetrahedral ML_4 (T_d)



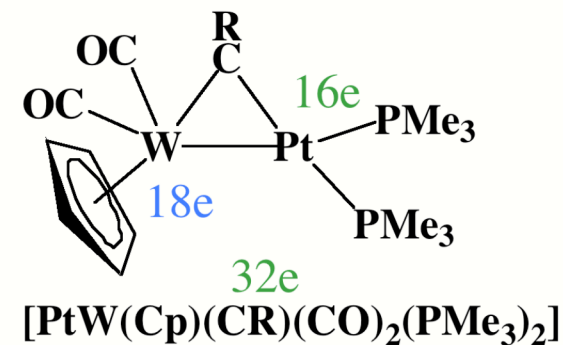
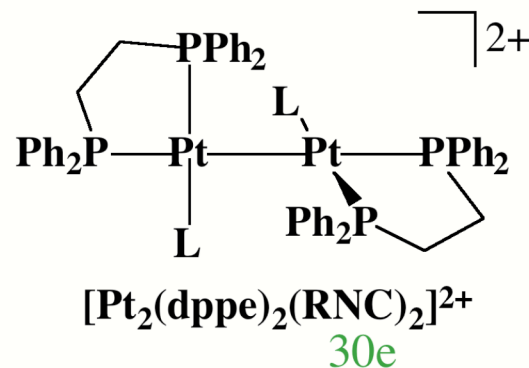
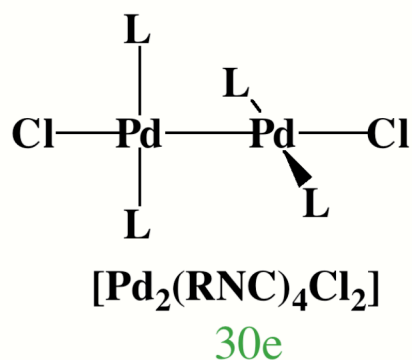
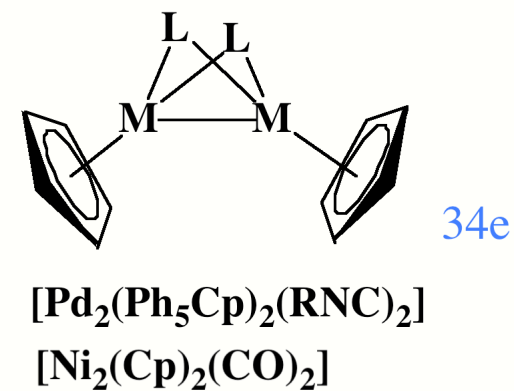
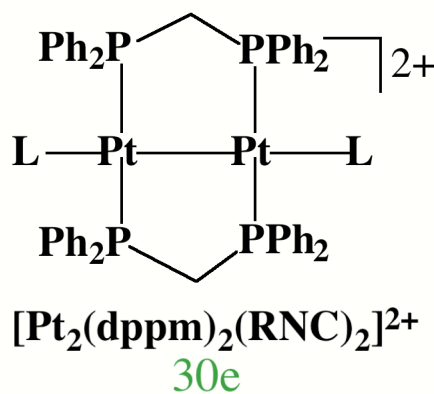
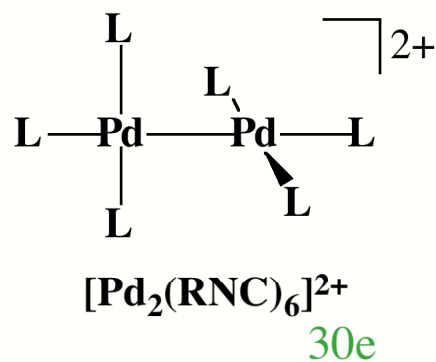
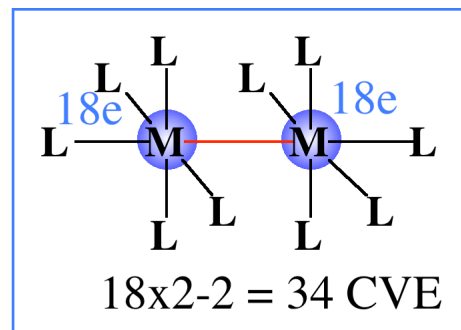
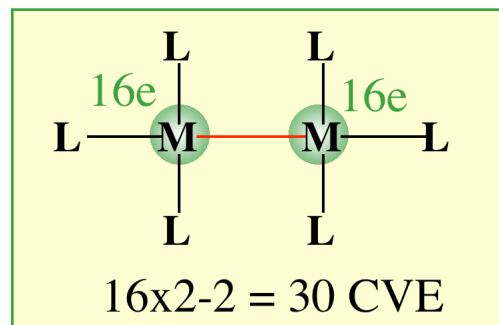
16 valence electrons

18 valence electrons

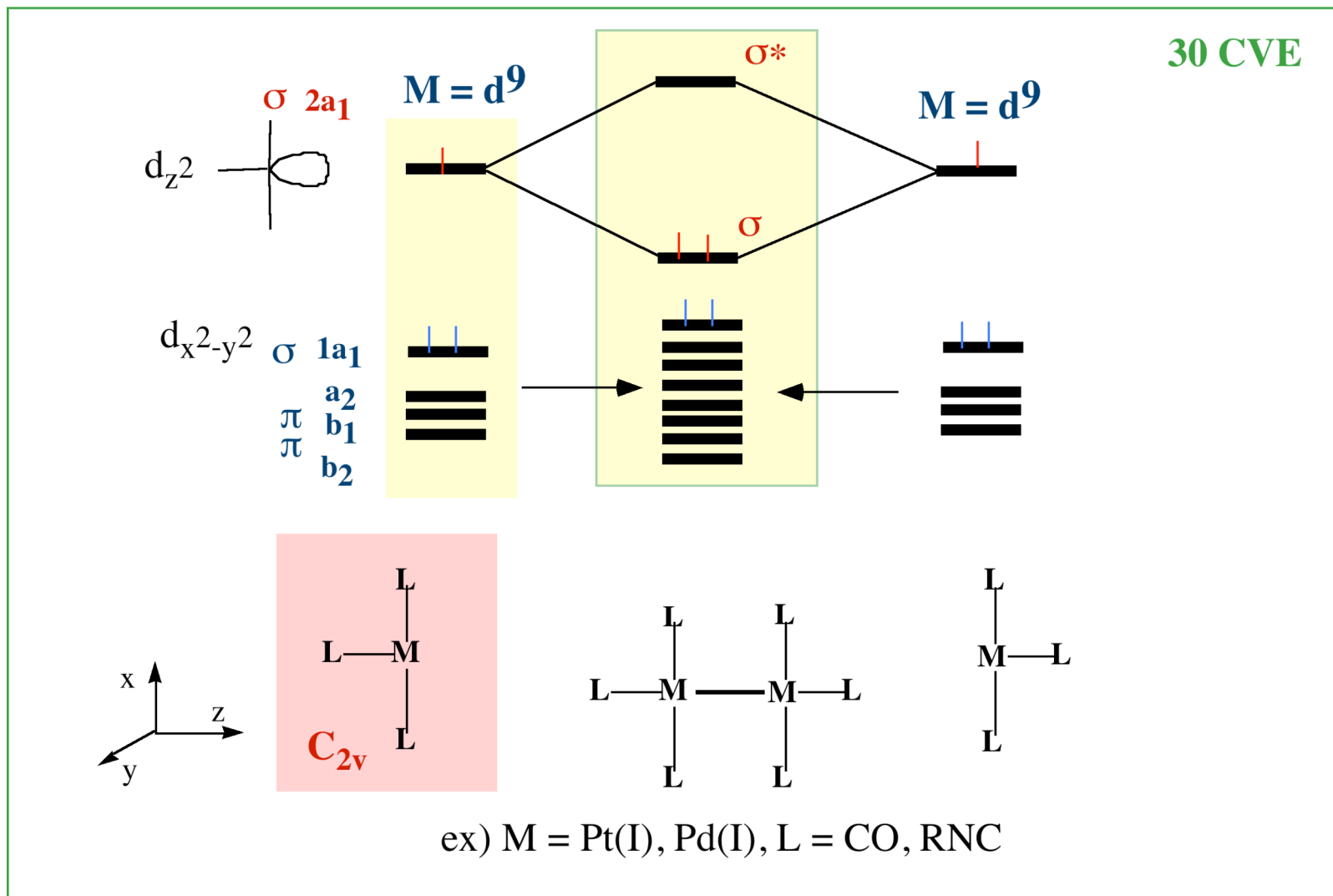
ML₃ and ML₂ Fragments from Square Planar ML₄ (16e⁻)



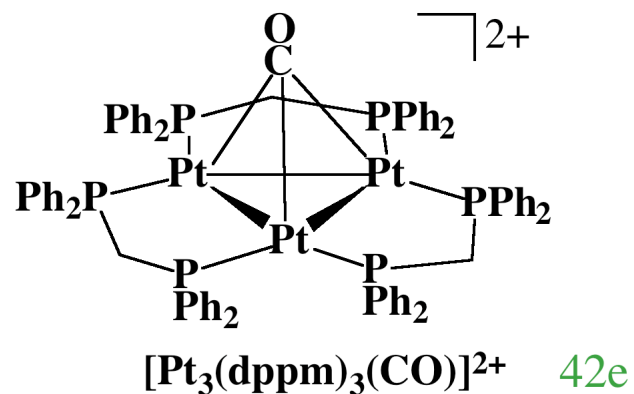
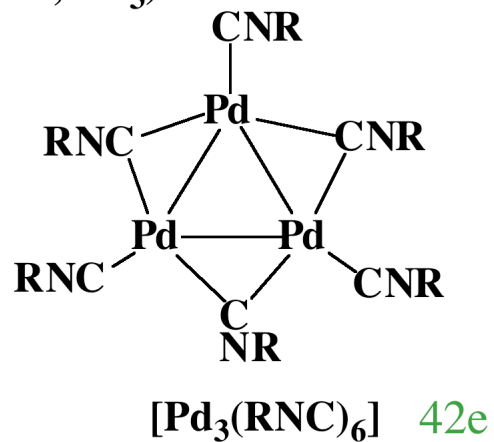
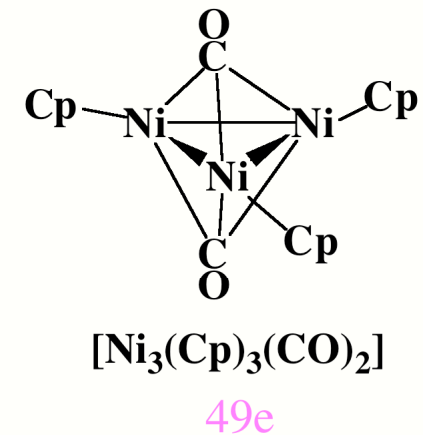
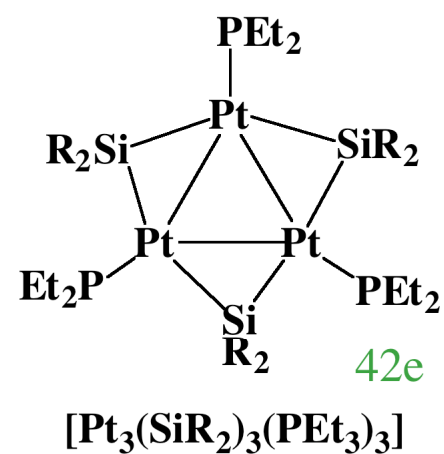
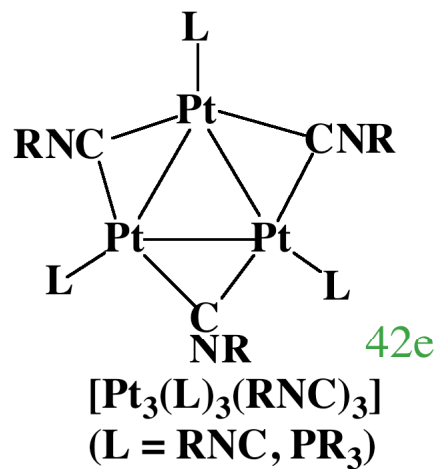
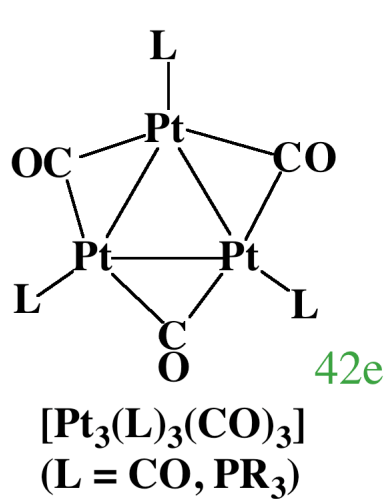
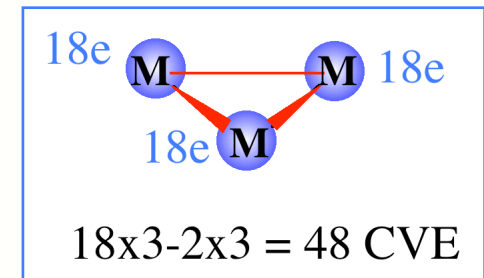
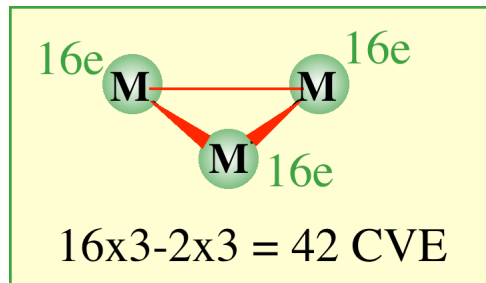
Dinuclear Complexes of Group 10 Metals with 30 CVE

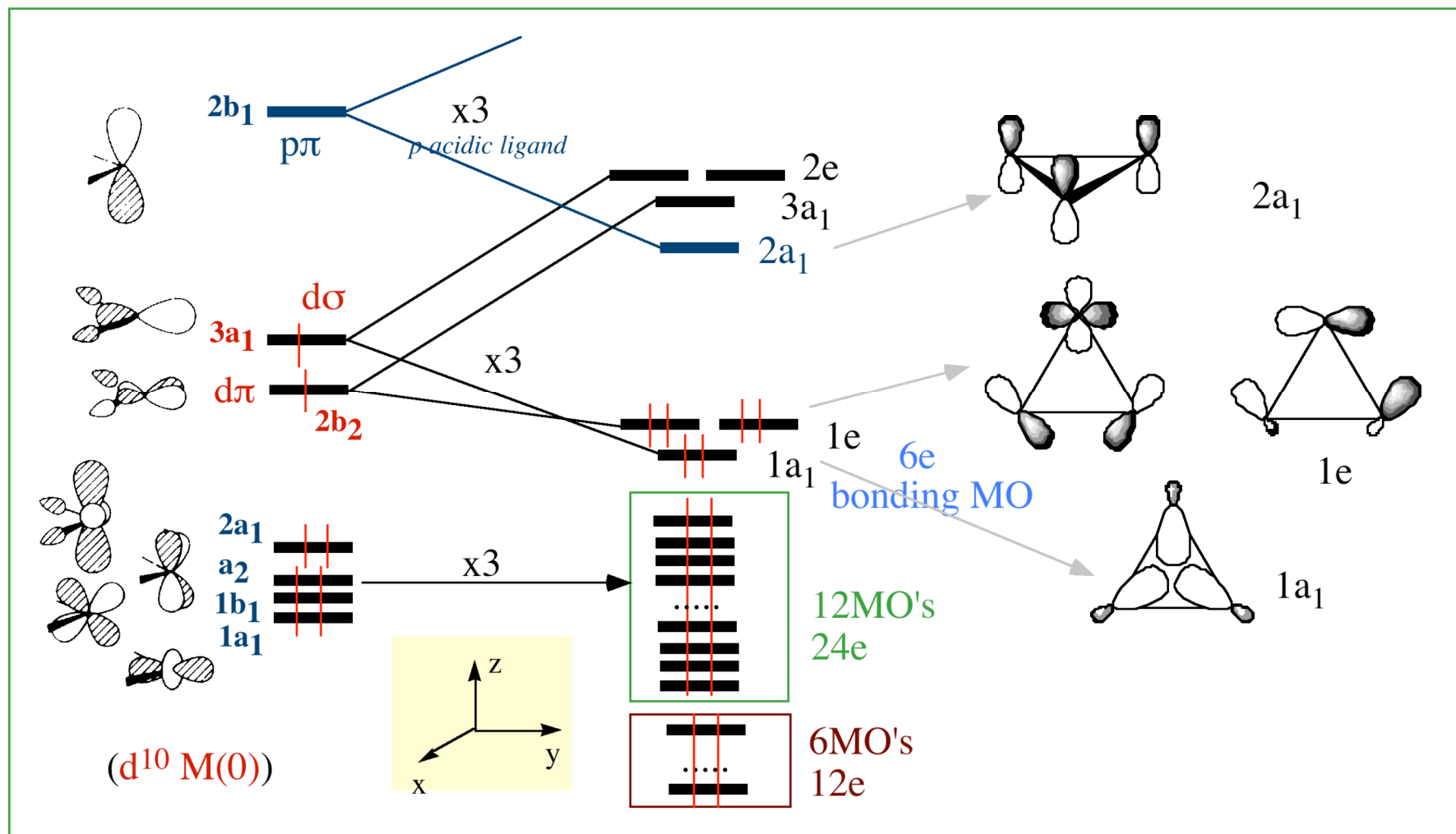
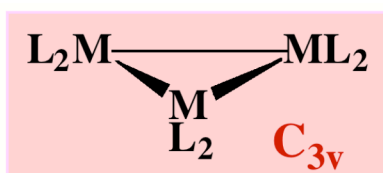
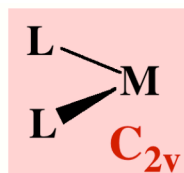


MO Diagram from $[M_2L_6]$ ($M = Pt(I), Pd(I)$) from $d^9 ML_3$ Fragments ($15e^-$)



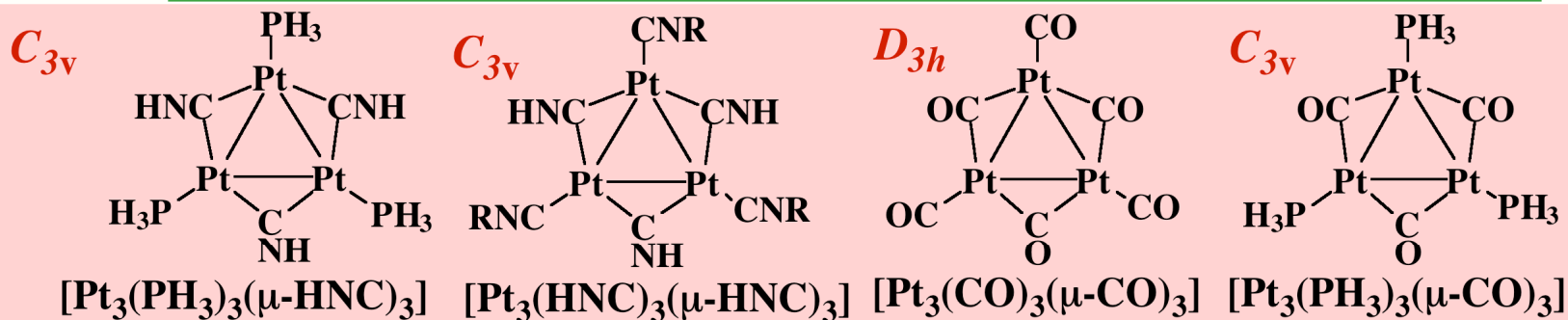
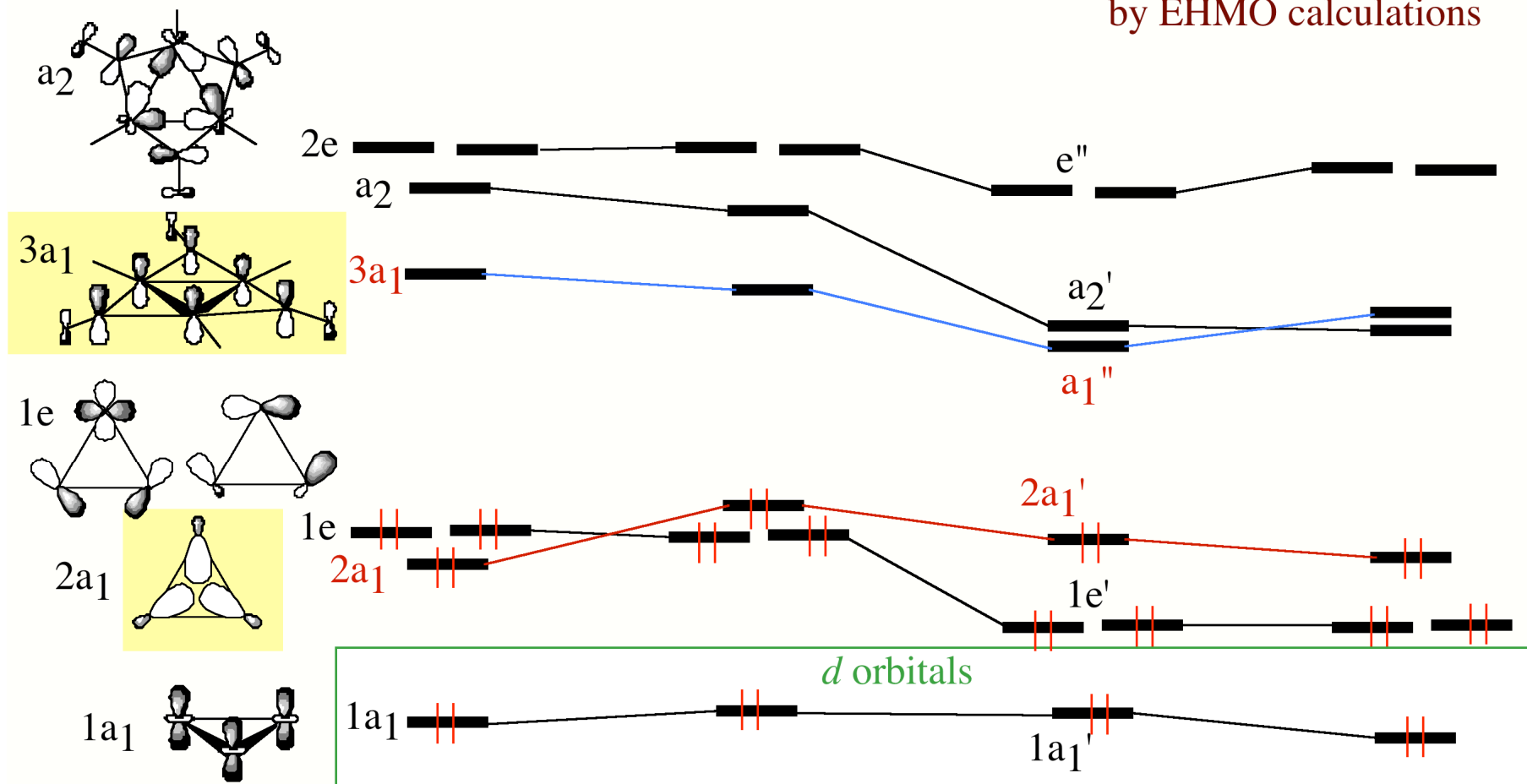
Trinuclear Complexes of Group 10 Metals with 42 CVE



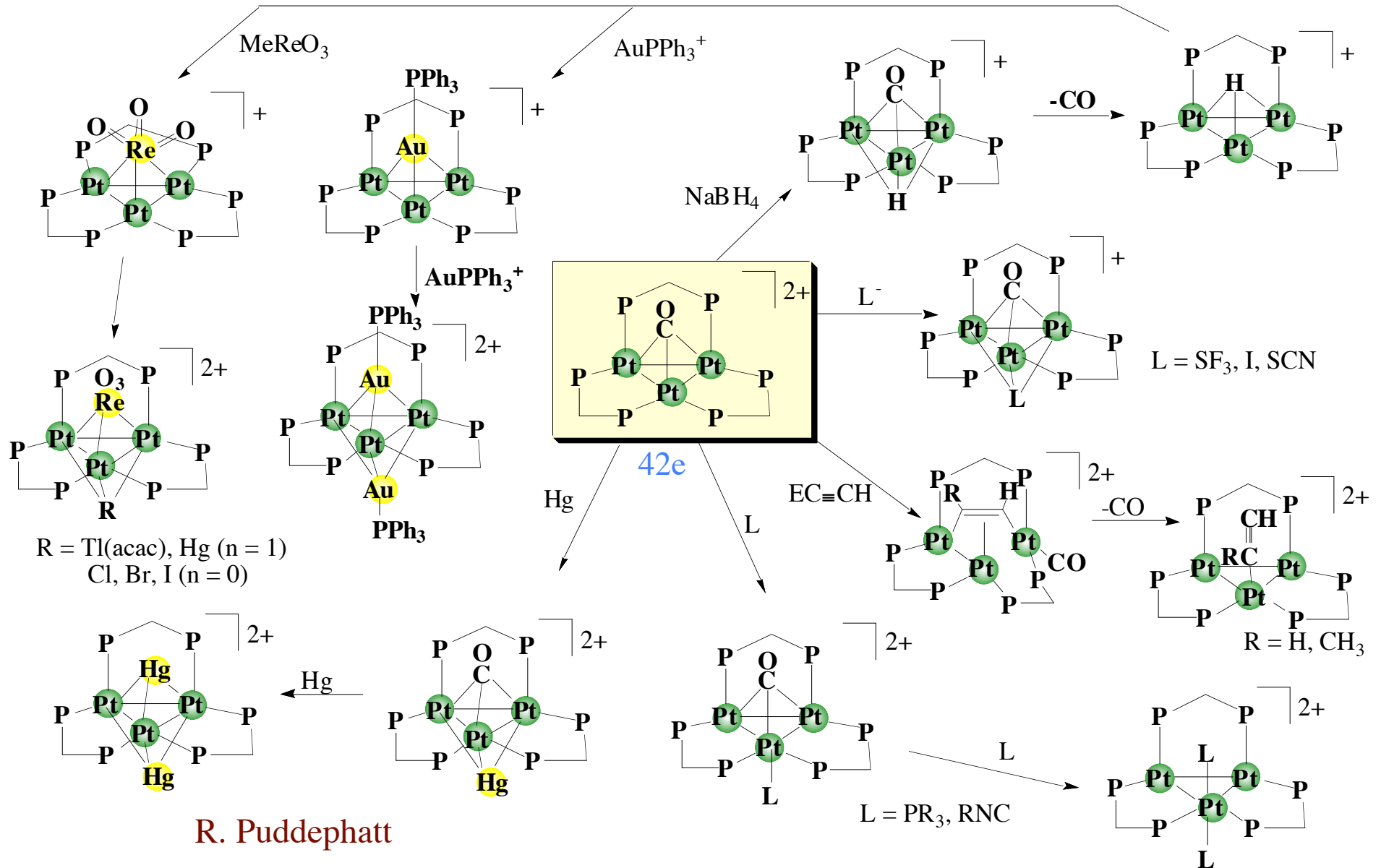
MO Diagram of $[M_3L_6]$ Group 10 Cluster with 42 CVE

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

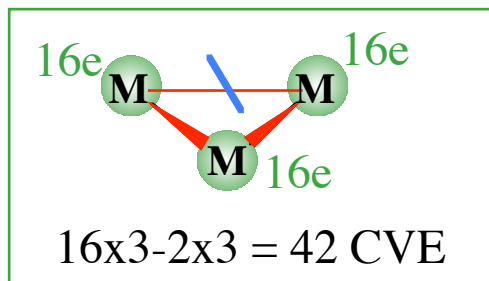
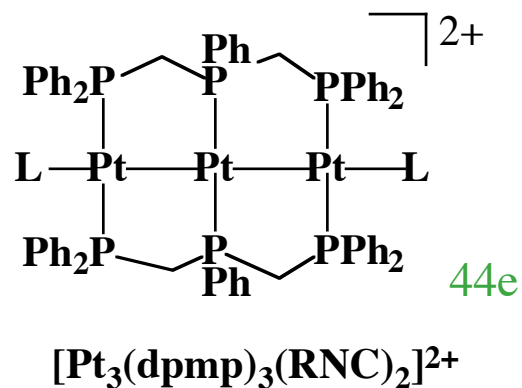
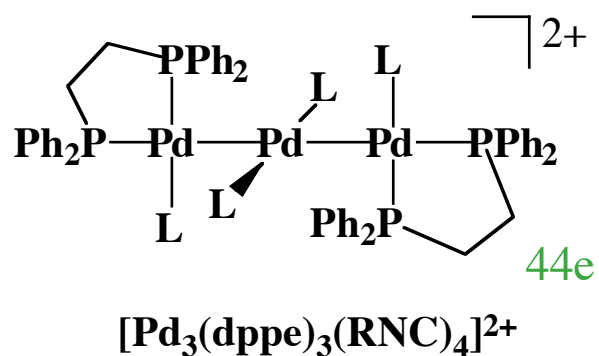
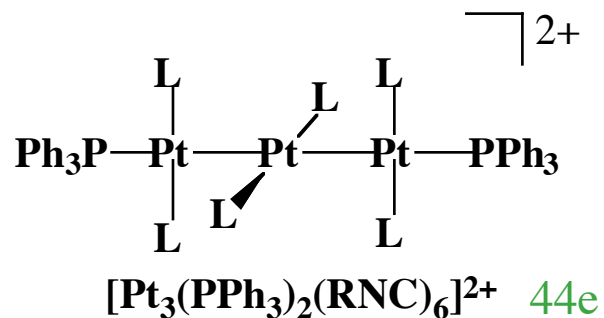
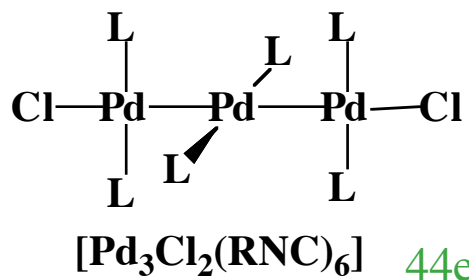
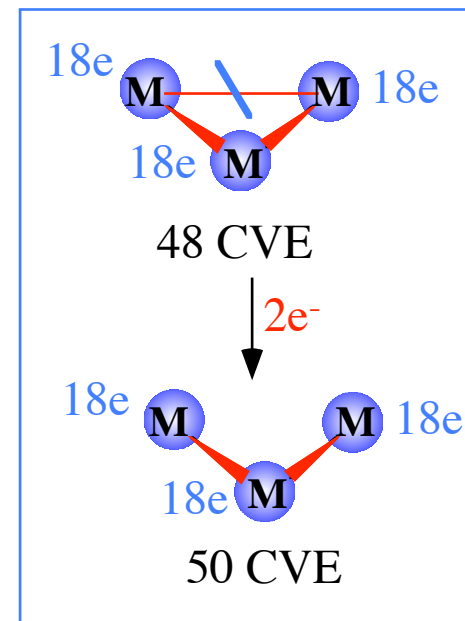
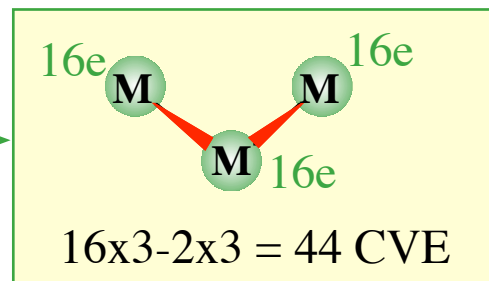
by EHMO calculations



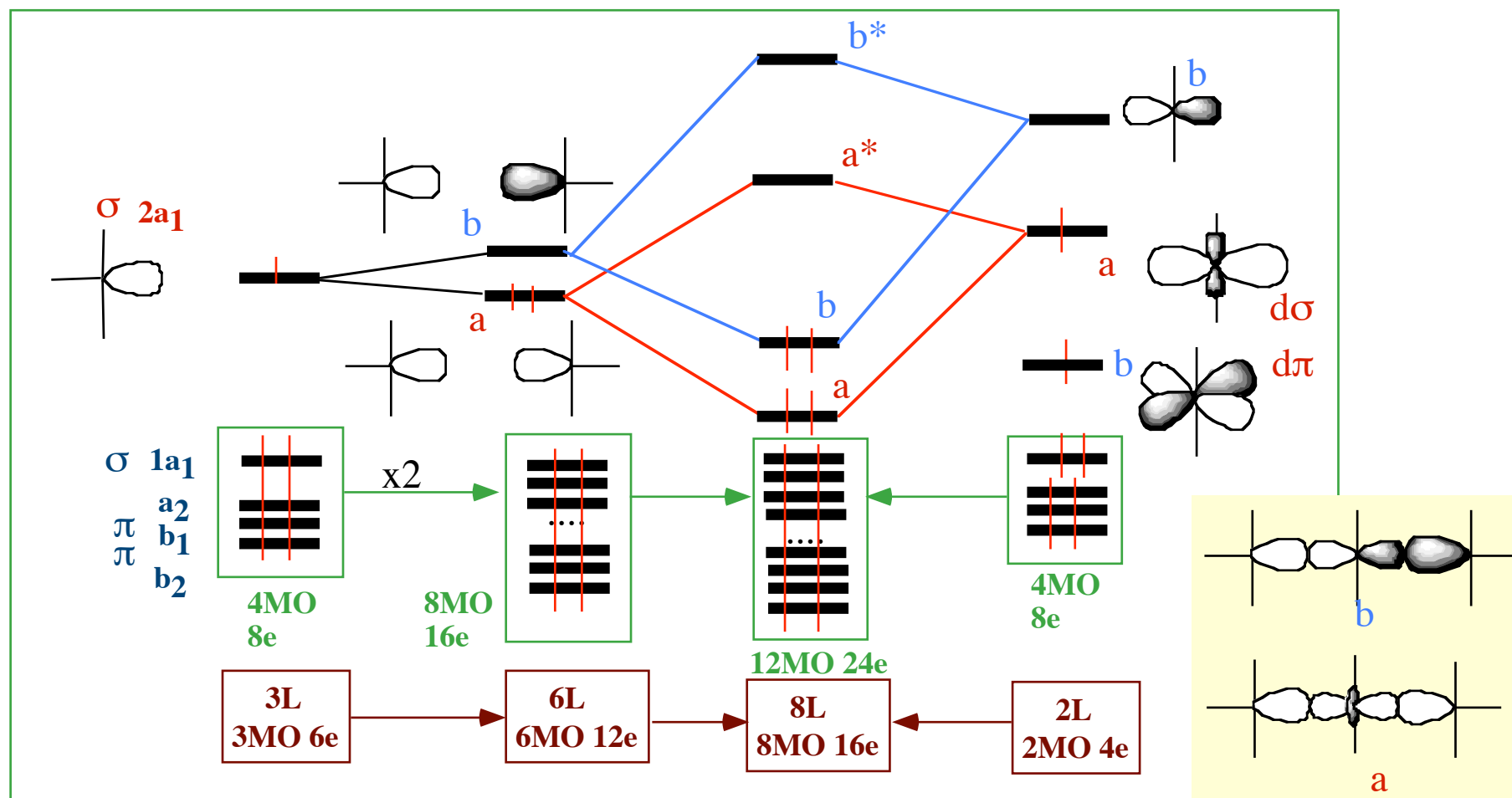
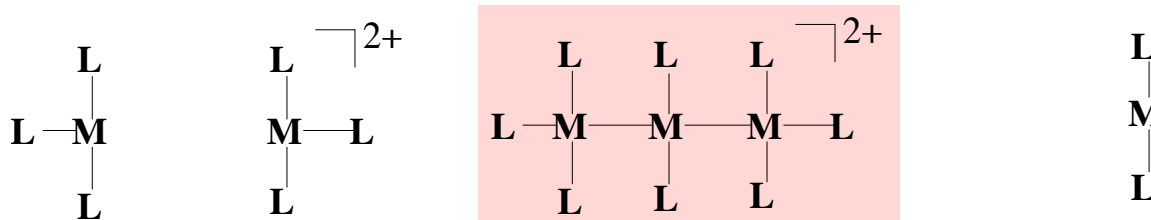
Reactions of $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ with Small Organic Molecules and Metal Units



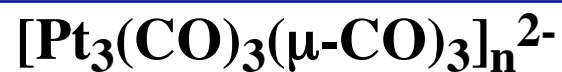
Linear Chain $[M_3L_8]$ Group 10 Clusters with 44 CVE

 $2e^-$ 

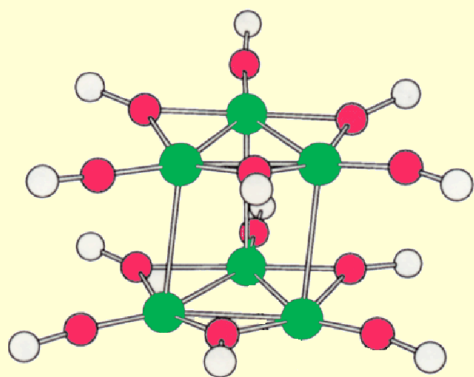
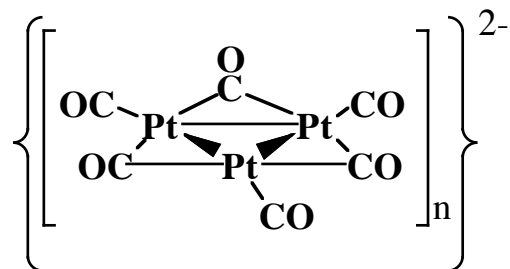
MO Diagram from $[M_3L_8]$ Group 10 Clusters with CVE = 44



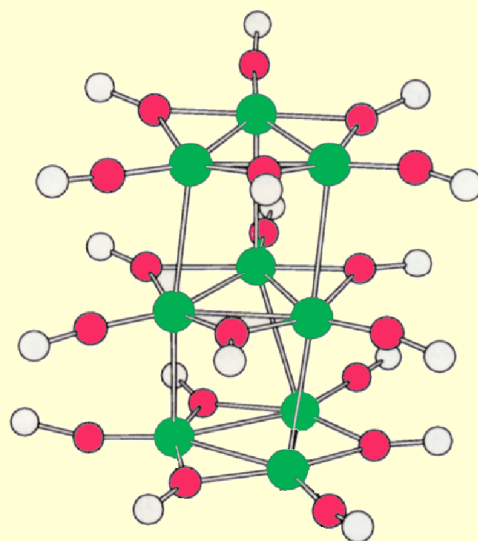
Platinum Carbonyl Anion Clusters Formulated as



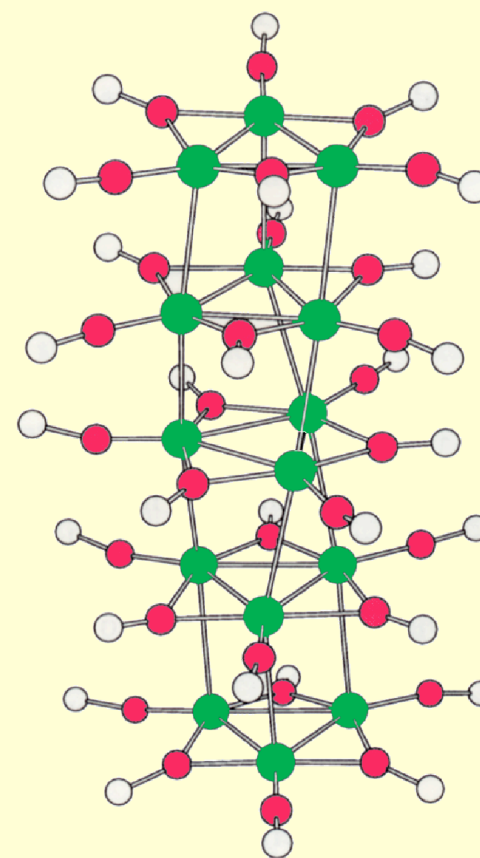
$n = 2$ (86e), 3 (128e), 4 (170e), 5 (212e), 6 (254e), 10 (422e)



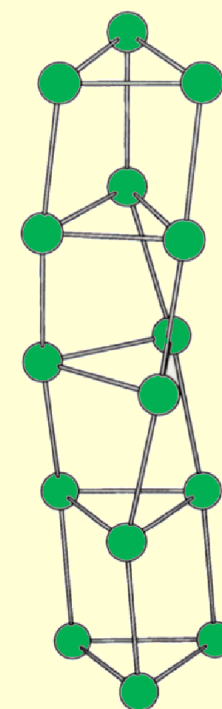
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_2^{2-}$
CVE = 86



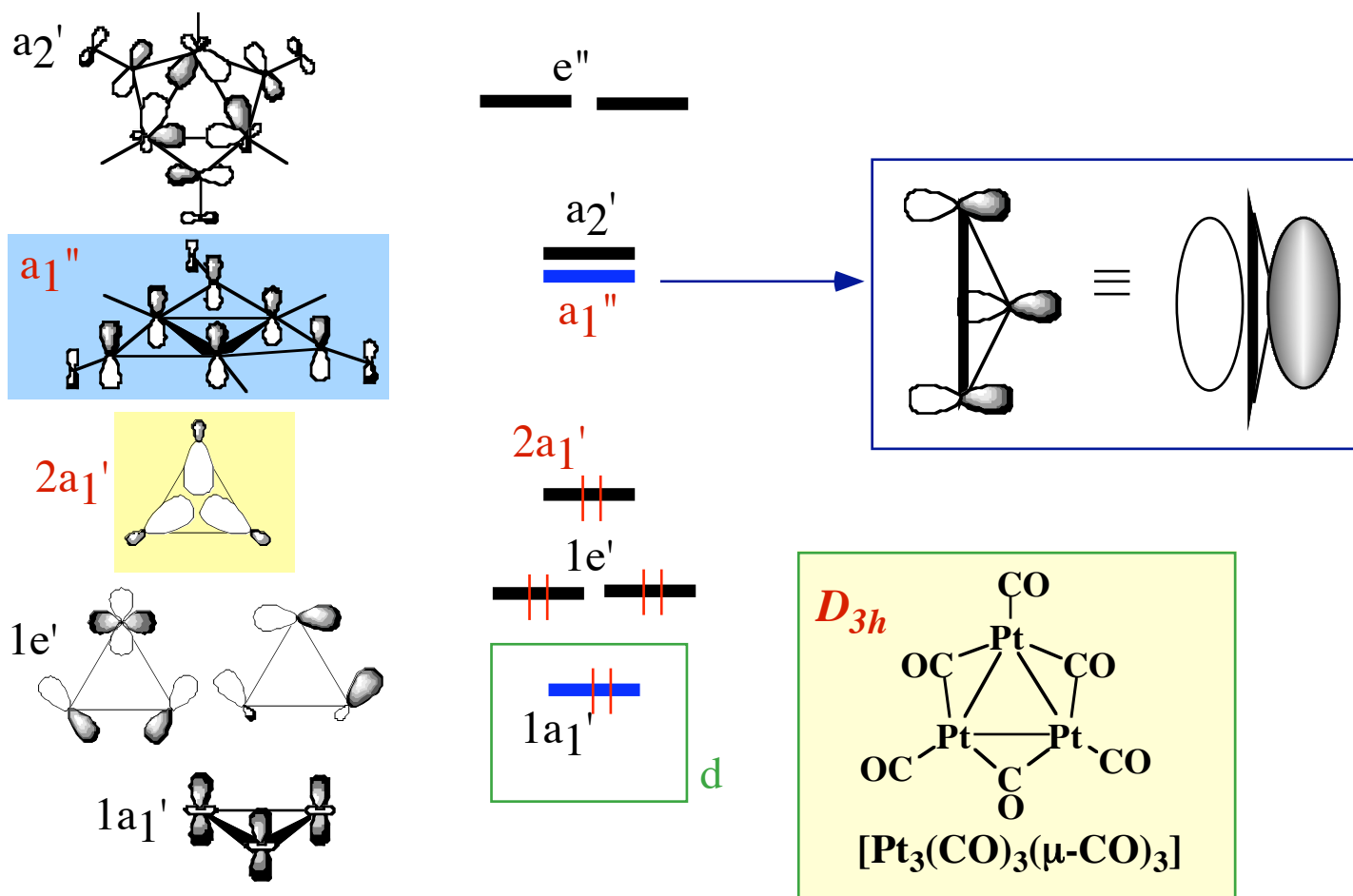
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_3^{2-}$
CVE = 128



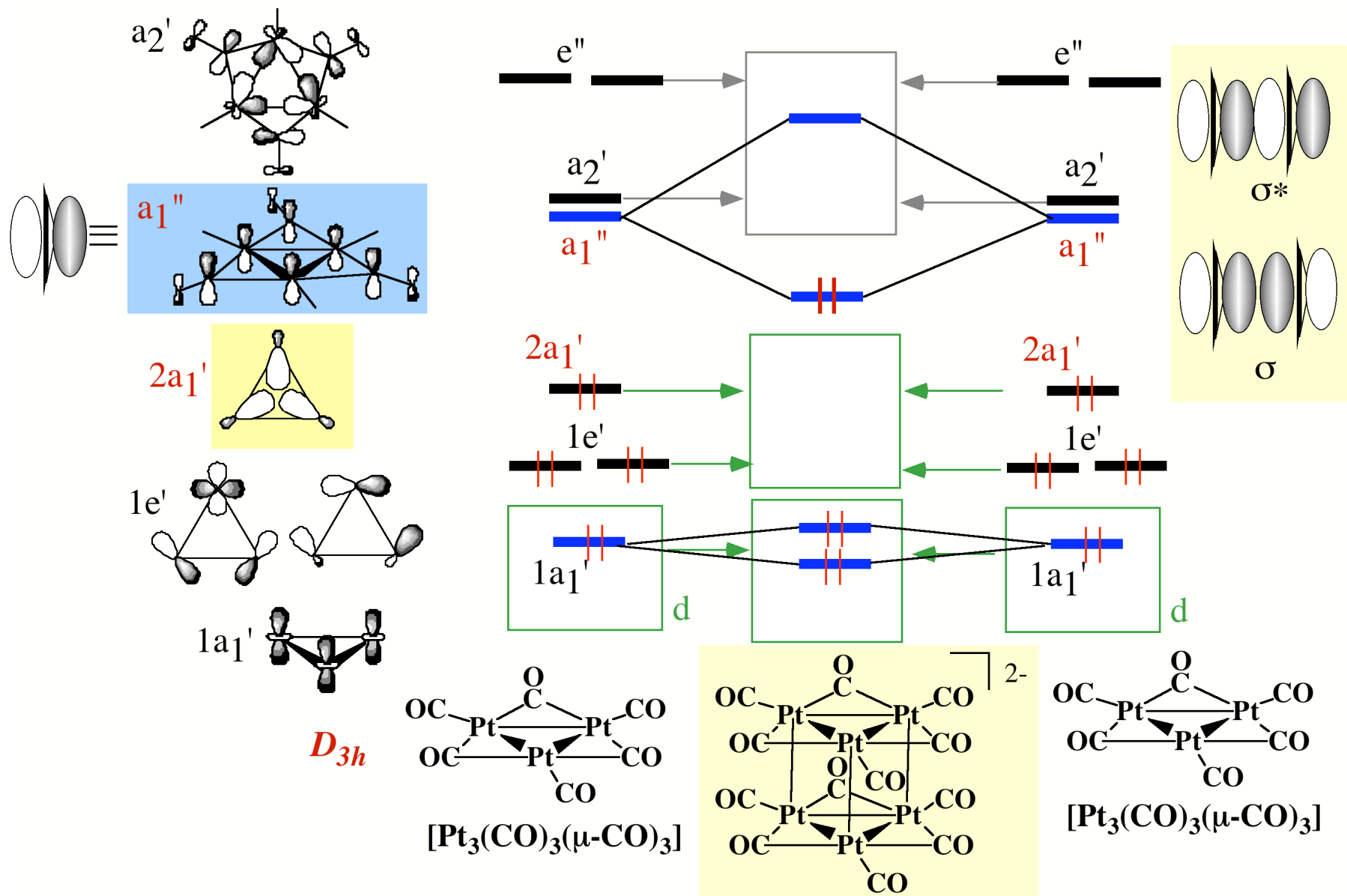
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_5^{2-}$
CVE = 212



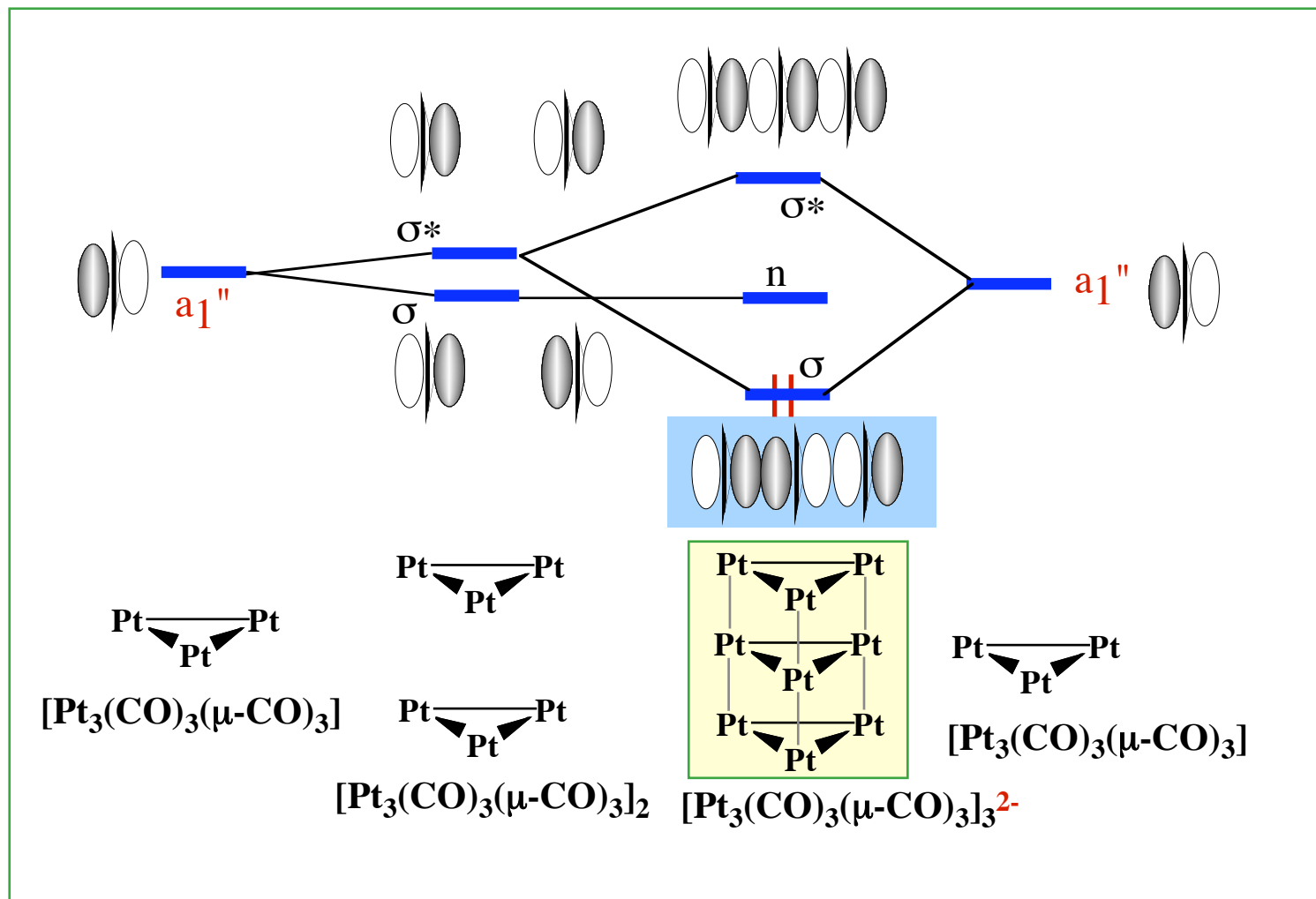
Frontier Orbitals of $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]$ Unit

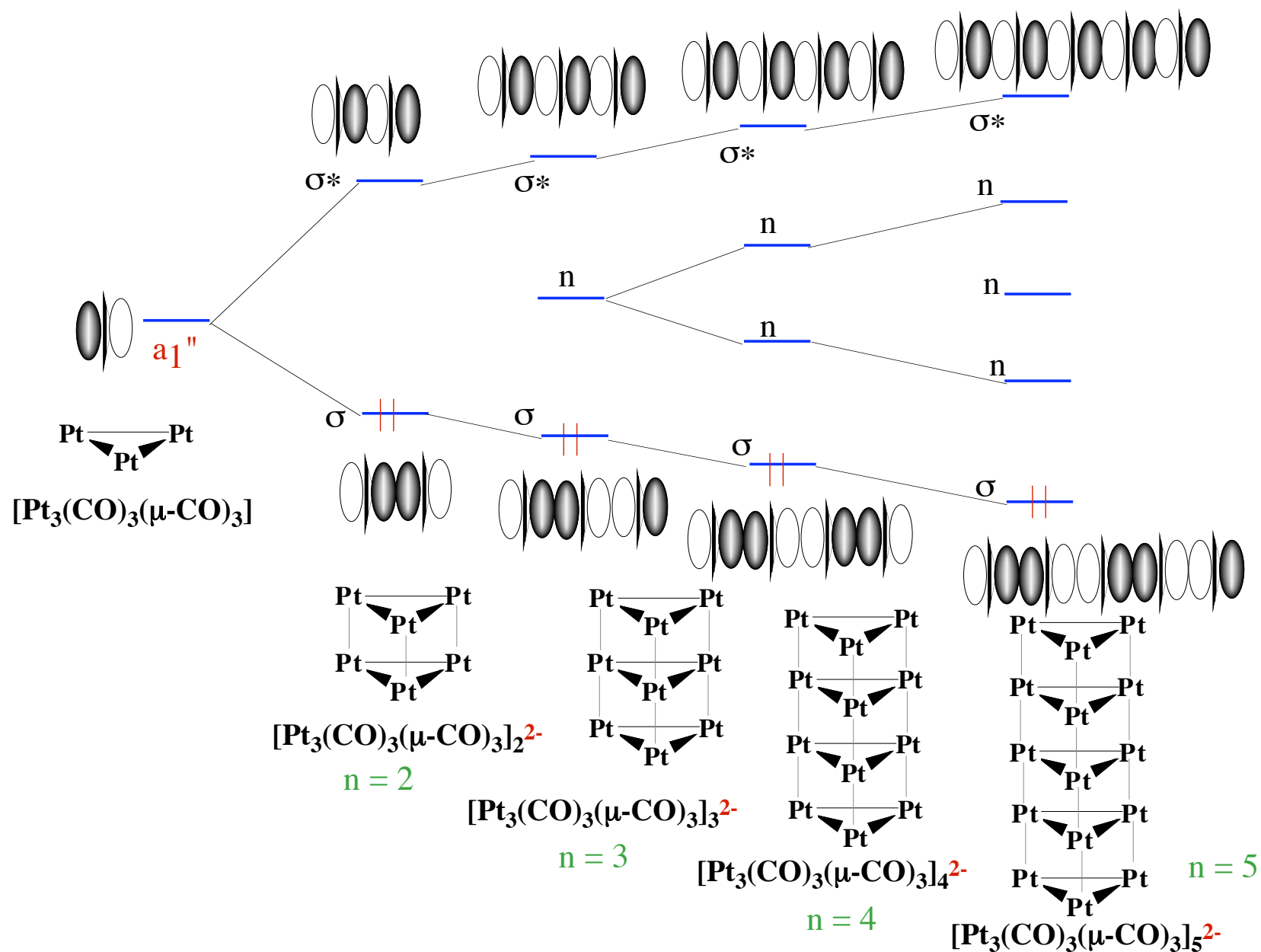


MO Diagram of $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_2^{2-}$ Cluster



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



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

(3)直鎖状金属クラスターの化学

(講師の最近の研究:資料なし)

講演題目

「直鎖状金属クラスターを基盤とした 分子性金属鎖の開発」

奈良女大理・棚瀬知明