

有機金属化学の基礎（第1回）

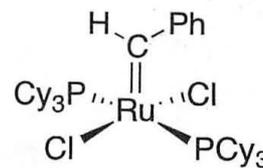
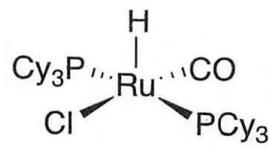
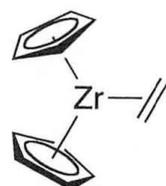
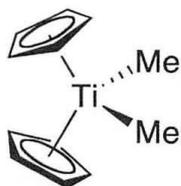
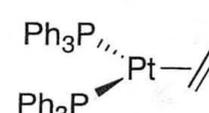
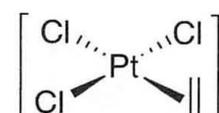
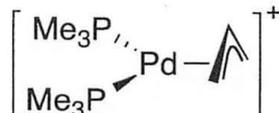
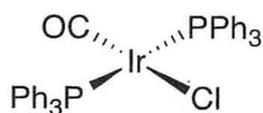
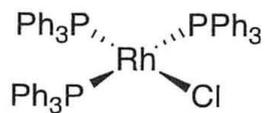
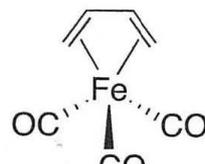
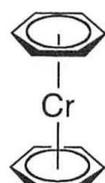
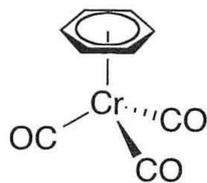
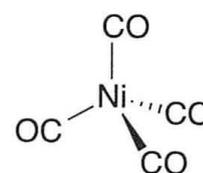
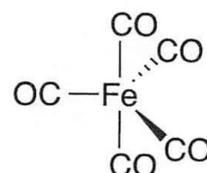
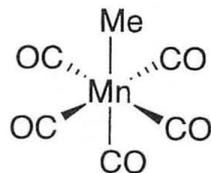
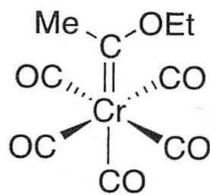
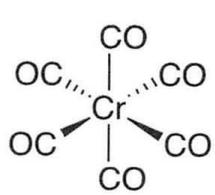
- 周期表
- 形式酸化数、価電子数
- 配位子と結合様式
- 18電子則
- 配位子場理論
- Jahn-Teller 歪み
- 錯体の幾何構造

有機金属錯体

有機金属錯体 : **金属-炭素結合**を有する化合物

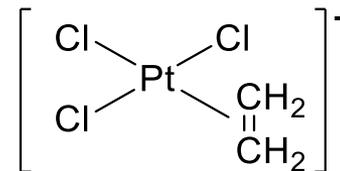
有機遷移金属錯体 organotransition metal complex 遷移金属-炭素結合

主要族元素 (main-group element) アルキルリチウム、Grignard 反応剤

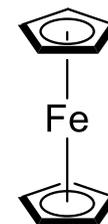


有機金属化合物

- 1760 $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ 初の有機金属錯体 (Cadet)
- 1827 $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ Zeise 塩 最初のオレフィン錯体
- 1849 ZnEt_2 不安定化合物の合成(水素雰囲気下実験) (Frankland)
- 1868 $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ 初のカルボニル錯体の合成 (M. P. Schutzenberger)
- 1899 マグネシウム反応剤($\text{Mg} + \text{CH}_3\text{I}$) の発見 (P. Barbier)
- 1909 $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ 初の遷移金属アルキル錯体の合成 (W. J. Pope)
- 1917 LiCH_3 トランスメタル化によるアルキルリチウムの合成 (W. Schlenk)
- 1931 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$ 初の遷移金属ヒドリド錯体 (W. Hieber)
- 1938 **ヒドロホルミル化(オキシ法)の発見** (O. Roelen) →
- 1951 **アルケン錯体の結合理論** (M. J. S. Dewar, J. Chatt, L. A. Duncanson)
- 1951 **Cp_2Fe フェロセンの合成** (P. Pauson, S. A. Miller) →
- 1953 $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ 有機銅錯体 (organocuprate) の合成 (H. Gilman)



アルケン、CO、 H_2 から
アルデヒド合成 (Co触媒)



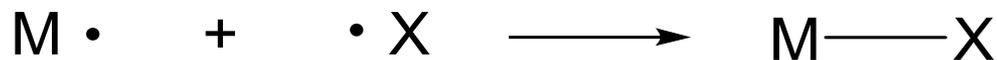
- 1955 **オレフィン重合触媒** (K. Ziegler, G. Natta) Nobel Prize 1963
- 1956 **ヒドロホウ素化** (H. C. Brown) Nobel Prize 1963
- 1959 **π -アリルパラジウム錯体** $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ (J. Smidt, W. Hafner)
- 1961 Vitamin B₁₂ の結晶解析 (D. Crwofood Hodgkins) Nobel Prize 1964
- 1964 初のカルベン錯体 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (E. O. Fischer) Nobel Prize 1973
- 1965 **均一系水素化触媒** $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (G. Wilkinson, R. S. Coffey) Nobel Prize 1973
- 1965 パラジウム触媒による**炭素-炭素結合カップリング** (J. Tsuji)
- 1969 Pt触媒によるC-H結合活性化の先駆的研究 (A. E. Shilov)
- 1981 Si=Si結合 $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$ (R. West)
- 1982 遷移金属錯体によるアルカンの分子間C-H活性化 (R. G. Bergman)
- 1986 アルキル亜鉛の不斉カルボニル付加 (R. Noyori)
- 2001 Noble Prize (**不斉触媒**) K. B. Sharpless, W. S. Knowles, R. Noyori
- 2005 Noble Prize (**メタセシス**) Y. Chauvin, R. R. Schrock, R. H. Grubbs
- 2011 Noble Prize (**パラジウム触媒**) Heck, Suzuki, Negishi

Co-Me結合を
有する

配位子と結合様式

(1) 共有結合性配位子 (covalent ligand)

配位子と金属から1電子を供与



ヒドリド H^-

ハライド F^-, Cl^-, Br^-, I^-

アルキル $CH_3^-, CH_2CH_3^-,$

$C(CH_3)_3^-$

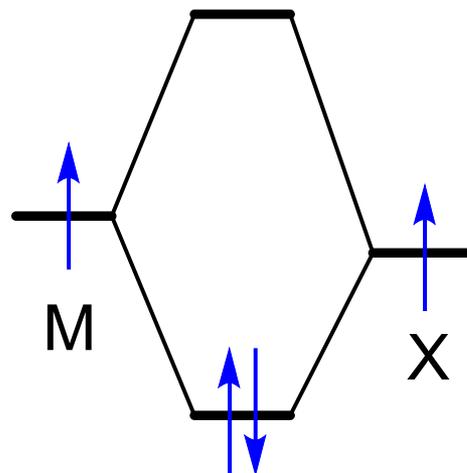
アルケニル $CH=CH_2^-$

アルキニル $C \equiv CR^-$

フェニル $C_6H_5^-$

シアノ $C \equiv N^-$

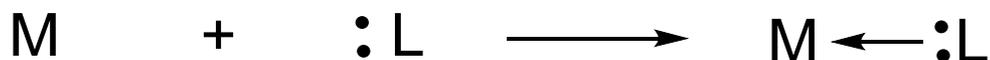
ニトロシル(bent) NO^-



(2) 供与性配位子 (dative ligand)

配位子から供与される2電子で結合を形成

(配位結合、dative bond)



カルボニル CO

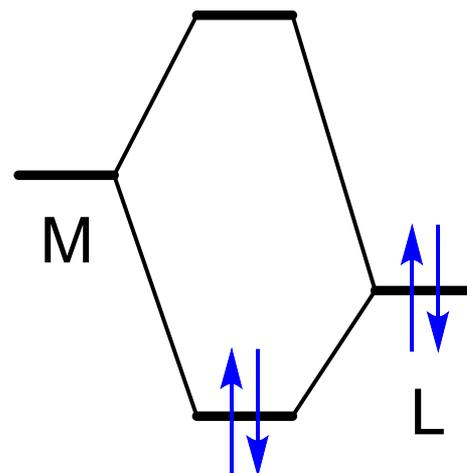
アミン NH_3

ホスフィン PR_3

π 結合

アルケン $R_2C=CR_2$

アルキン $RC \equiv CR$



配位子と結合様式

(3) 金属から供与される2電子で結合を形成:

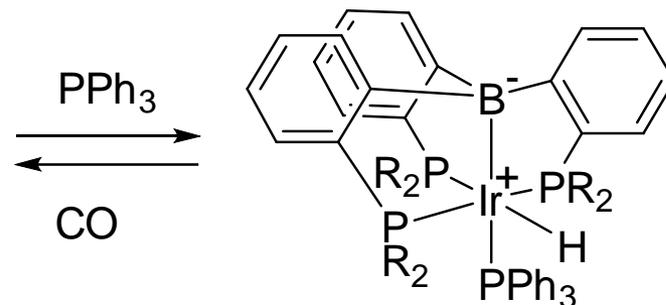
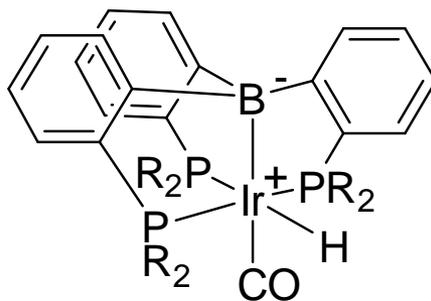
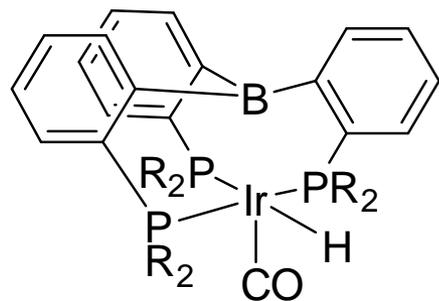
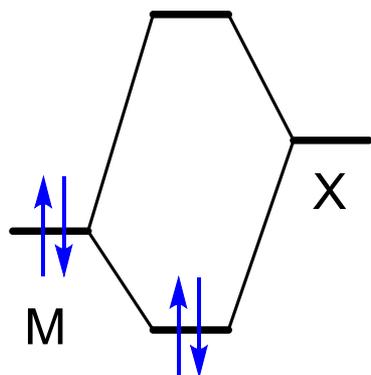


Lewis 酸 BR_3

酸化数

$LM + BR_3$: 金属の酸化数は変化しない

$LM^+ + BR_3^-$: 金属の酸化数は+2



Ir(I) or Ir(III)の寄与

COとホスフィンの交換が容易に進行

Ir(I)の方がCOと強く結合

八面体構造 Ir(III)の d_6 錯体

・・・Ir(III)の寄与が大きい。(Ir(I)は d_8 で平面構造をとる)

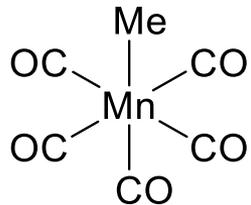
形式酸化数、価電子数

中心金属の形式酸化数、錯体の価電子数

金属と配位子の結合

形式酸化数、価電子数の数え方

共有結合モデル



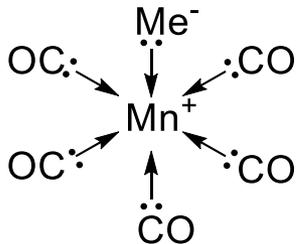
Mn (d^7)	7e
Me	1e
CO (x5)	10e
<hr/>	
価電子数	18e

金属—配位子間を実線で結ぶ
(共有結合を表す)

Mn-Me : 中性のMnとMe \cdot が1電子ずつ
出し合って結合を形成

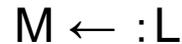
Mn-CO : CO配位子から2電子

イオン結合モデル



Mn(I) (d^6)	6e
Me $^-$	2e
CO (x5)	10e
<hr/>	
価電子数	18e

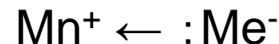
結合に必要な電子対が配位子側から供与



Mn-CO : CO配位子 (中性配位子)



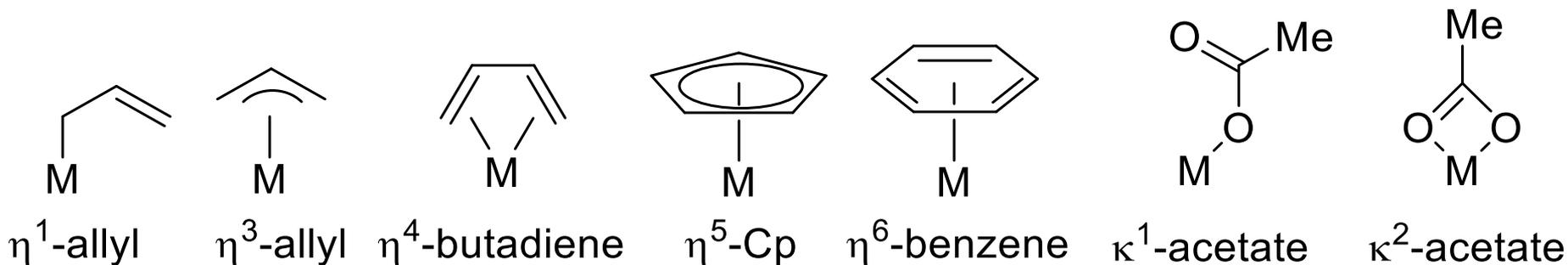
Mn-Me : 共有電子を配位子に割り当てる



Mnの形式酸化数は「1」

1電子はMn-Me結合に使用・・・6電子がMn(I)のd軌道に分布
 d^6 と表記、

配位子と結合様式



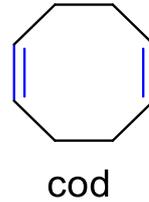
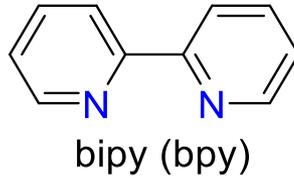
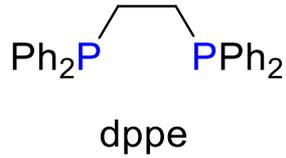
η 金属との結合に関与する原子数(連続した配位原子)

κ 配位数 (η の制限はない)

Ligand	Type	Covalent Model	Ionic Model
Me, Ph, H, Cl, η^1 -allyl, NO (bent)	X	1e	2e
Lone pair donors : CO, NH ₃ , PPh ₃	L	2e	2e
π -Bond donor	L	2e	2e
σ -Bond donor	L	2e	2e
μ -Cl bridging	L	2e	2e
η^3 -allyl, κ^2 -acetate	LX	3e	4e
NO (linear)		3e	2e
η^4 -butadiene	L ₂	4e	4e
=O (oxo)	X ₂	4e	2e
η^5 -Cp	L ₂ X	5e	6e
η^6 -benzene	L ₃	6e	6e

多座配位子

二座配位子 bidentate

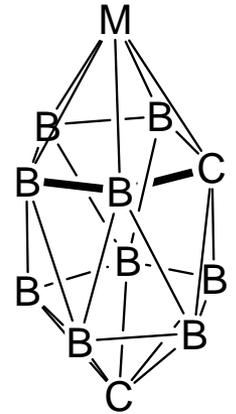
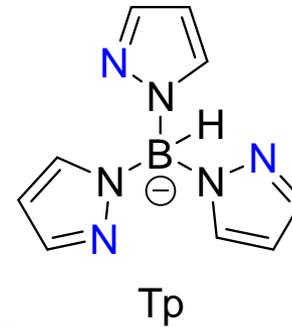
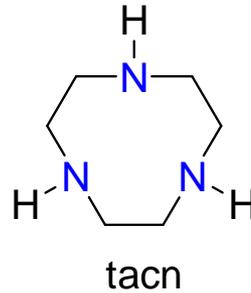
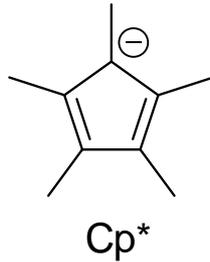
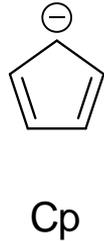
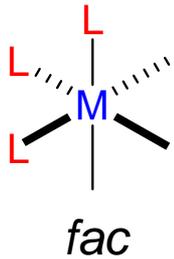


dppe : 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
 bipy : 2,2'-Bipyridine
 cod : 1,5-cyclooctadiene

三座配位子 tridentate

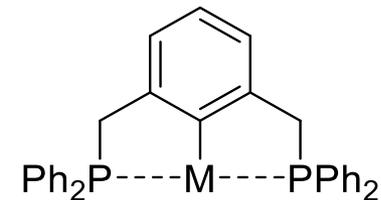
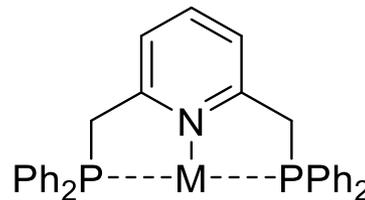
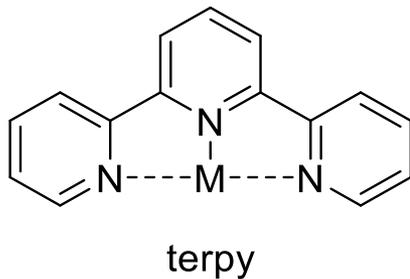
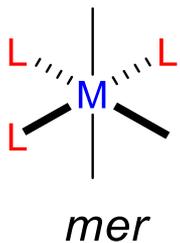
Carbaborane $[RCB_{10}H_{10}]^{-3}$ $[R_2C_2B_9H_9]^{2-}$

facial



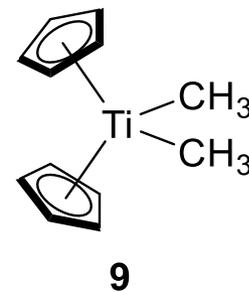
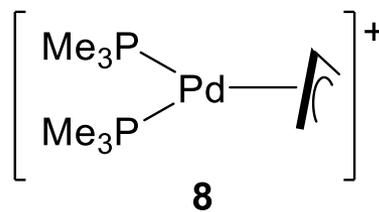
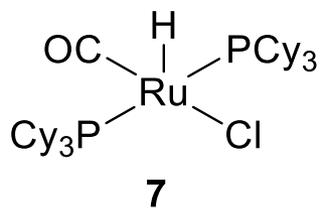
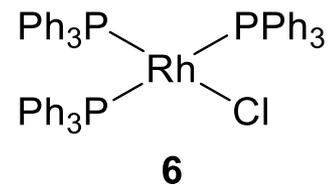
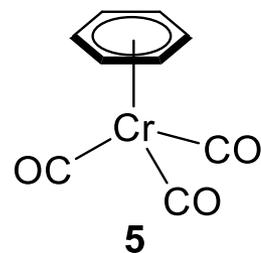
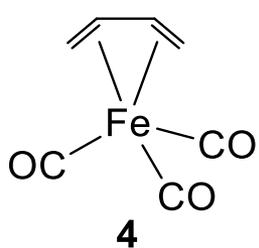
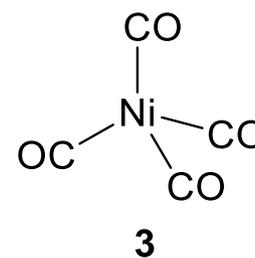
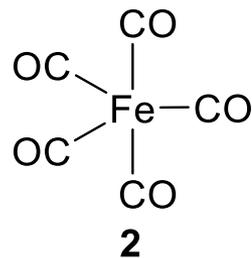
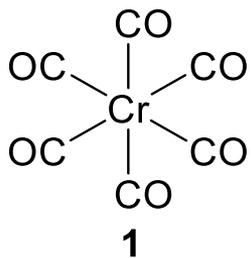
Cp : cyclopentadienyl
 Cp* : 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl
 tacn : 1,4,7-triazacyclononane
 Tp : tris(pyrazolyl)borate

meridional

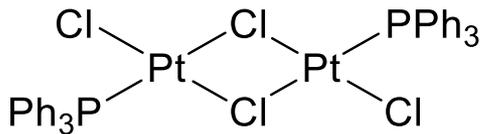


問題 形式酸化数、価電子数

形式酸化数
d電子数
価電子数

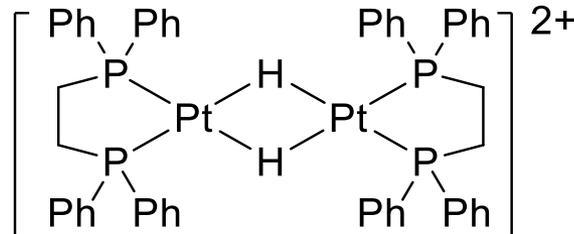


形式酸化数、価電子数



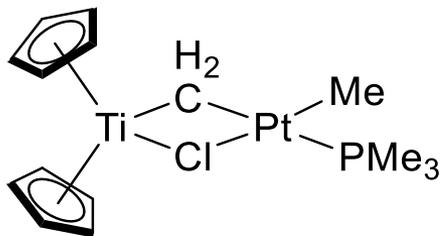
イオン結合モデル

Pt(II) (d^8) x 2	16e
$\mu\text{-Cl}^-$ x 2	8e
Cl^- x 2	4e
PPh_3 x 2	4e
<hr/>	
	32e



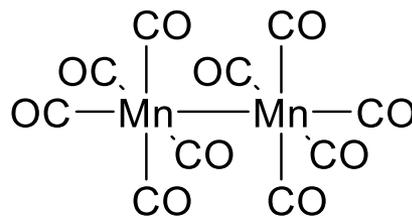
イオン結合モデル

Pt(II) (d^8) x 2	16e
$\mu\text{-H}$ x 2	4e
dppe x 2	8e
<hr/>	
	28e



イオン結合モデル

Ti(IV) (d^0)	0e
Pt(II) (d^8)	8e
Cp^- x 2	12e
$\mu\text{-Cl}^-$	4e
$\mu\text{-CH}_2^{2-}$	4e
Me^-	2e
PMe_3	2e
<hr/>	
	32e



イオン結合モデル

Mn(0) (d^7) x 2	14e
CO x 10	20e
<hr/>	
	34e

18電子則

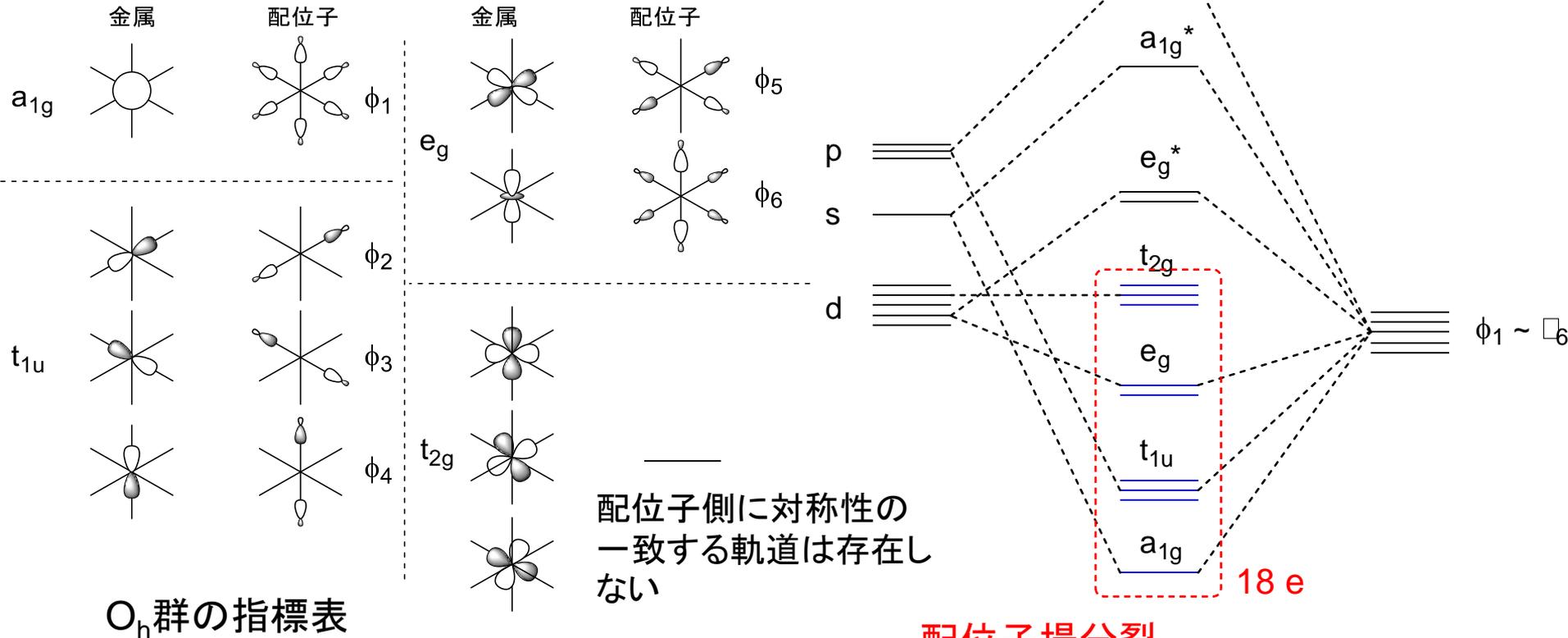
遷移金属の原子価軌道

$(n-1)d$ 軌道 x 5、 ns x 1、 np x 3 ... 価電子18: 閉殻構造

→ **18電子則** (eighteen electron rule)

有効原子番号則 (effective atomic number, EAN, rule)

八面体型錯体の例



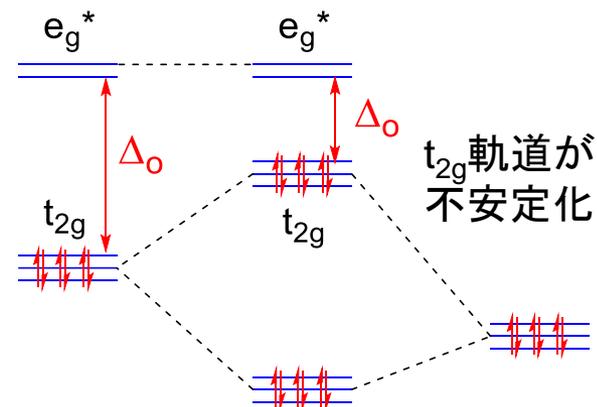
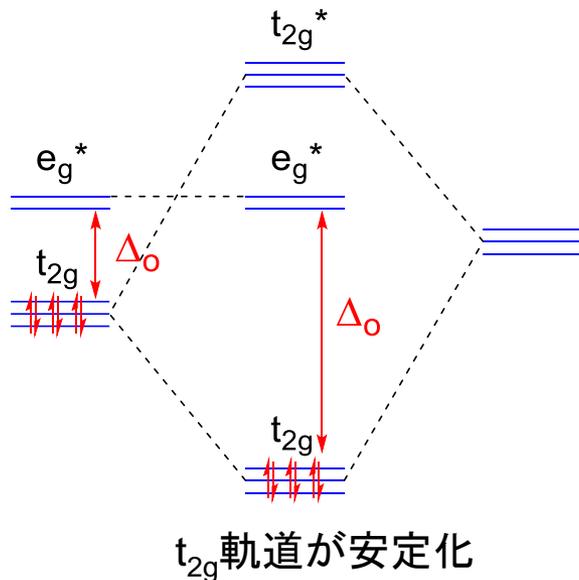
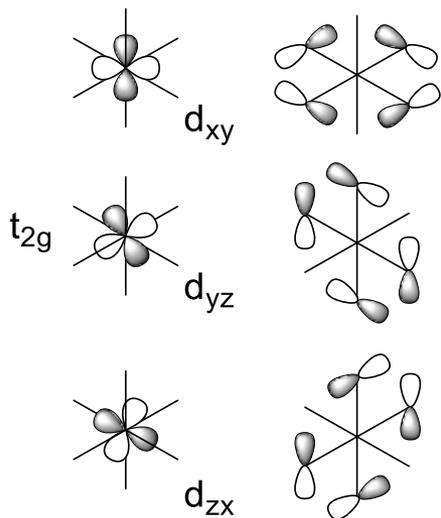
配位子場分裂

e_g^* と t_{2g} のエネルギー差 Δ_o

配位子場分裂パラメーター

提唱: 1927年 N. V. Sidgwick (シジウィック)

金属 t_{2g} 軌道と配位子の軌道相互作用



例: カルボニル配位子 CO

π 受容性配位子
 π -acceptor ligand

金属から配位子への電子供与
 π 逆供与 (π -back donation)

例: ハロゲン配位子 Cl⁻, Br⁻

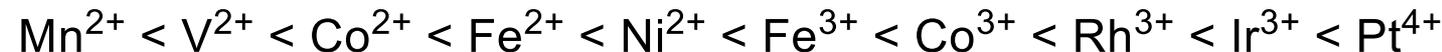
π 供与性配位子
 π -donor ligand

配位子場分裂の大きさ

配位子場分裂の大きさ



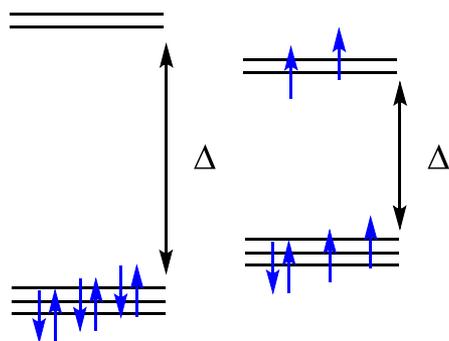
6配位錯体のd-d
遷移吸収波長から



配位子場分裂パラメーター Δ_o の大きさ

- (1) 中心金属が同一の場合
- (2) 同族元素の場合
- (3) 中心金属が同じであれば、配位子によって変化

高スピン錯体 (high-spin complex)、低スピン錯体 (low-spin complex)



有機金属錯体・・・ Δ_o が大きく、18電子以下の錯体が形成する。
炭素配位子、リン配位子の結合では共有結合性が大きい

Werner型錯体・・・ Δ_o が小さく、高スピン錯体になりやすい
18電子以上の錯体の形成 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
M-Lのイオン結合性が大きい

低スピン錯体 $K < \Delta_o$ 高スピン錯体 $K > \Delta_o$

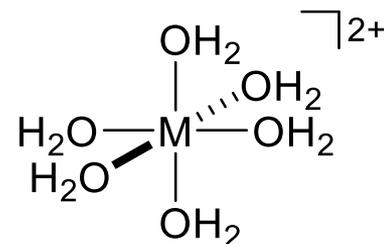
K: 交換相互作用

Jahn-Teller 効果

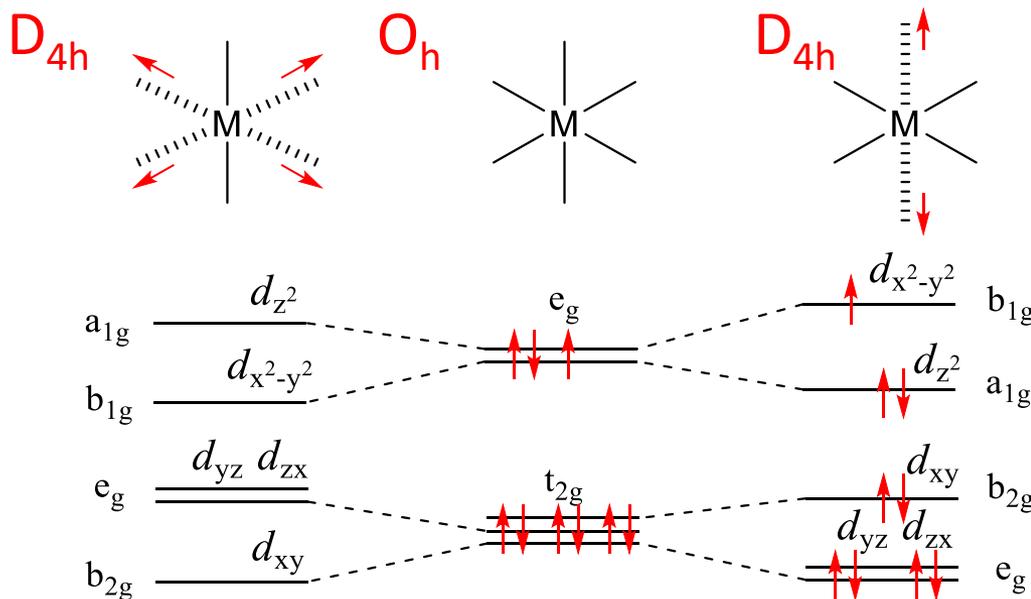
6配位のCu²⁺のd⁹錯体は八面体構造から歪む傾向にある。
高スピンd⁴錯体、低スピンd⁷錯体も同様な歪を示すことがある。

Table III. Bond Distances (Å) and Angles (deg) for the M(H₂O)₆ Units of the Tutton Salts^a

M	M-O(1)	M-O(2)	M-O(3)
V	2.133(1)	2.136(2)	2.116(1)
Cr	2.122(1)	2.327(1)	2.052(1)
Mn	2.185(3)	2.191(3)	2.149(3)
Fe	2.143(2)	2.136(2)	2.098(2)
Co	2.1054(9)	2.102(1)	2.0699(9)
Ni	2.065(1)	2.064(1)	2.039(1)
Cu	2.222(1)	2.070(1)	1.964(1)
Zn	2.109(2)	2.105(2)	2.061(2)



Inorg. Chem. **1993**, *32*, 4861



縮退した軌道を占有する電子数が異なる場合



縮退を解消して低エネルギーになるように構造が歪む

酸化数と配位子 (ソフト、ハード)

Hard: 電荷密度大 F⁻, H⁺

Soft: 電荷密度小 I⁻, Hg⁺

Hard acid

高酸化状態の遷移金属

Soft base

H₂O, NH₃, F⁻, Cl⁻

Soft acid

低酸化状態の遷移金属

Ni(0), Re(I), Pt(II), Ti(II)

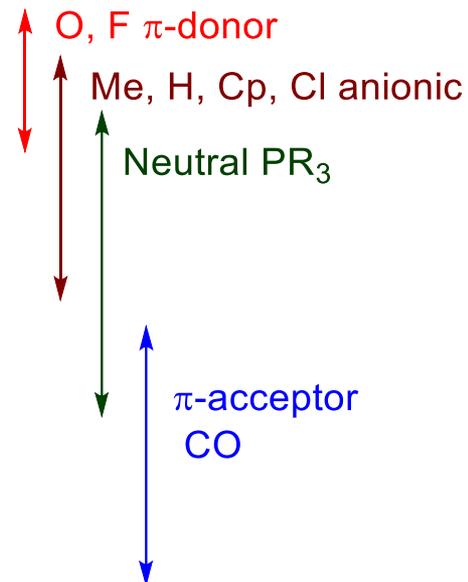
Soft base

Br⁻、ホスフィン、CN⁻、
アルケン、ベンゼン

Re錯体のd電子数と配位子

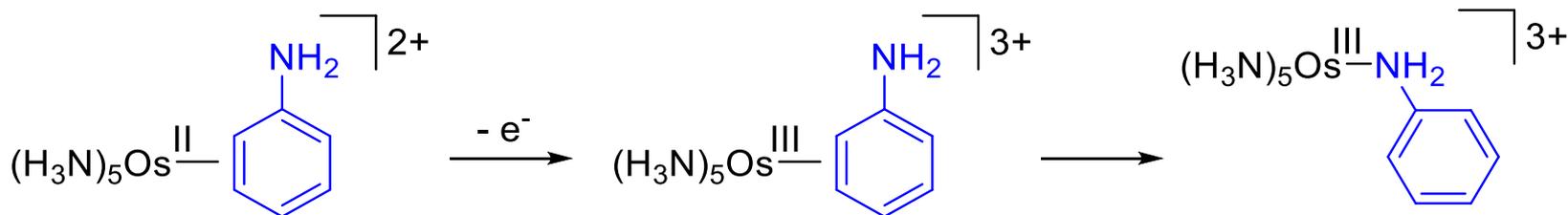
d^0	7	Cp*ReO ₃
d^1	6	ReOF ₄
d^2	5	Cp*ReMe ₄
d^3	4	ReCl ₄ (PPh ₃) ₂
d^4	3	Cp ₂ ReH
d^5	2	[ReCl(CO)(PMePh ₂) ₄] ⁺
d^6	1	ReCl(CO) ₃ (PPh ₃) ₂
d^7	0	Re ₂ (CO) ₁₀
d^8	-1	[Re(CO) ₅] ⁻
d^9	-2	
d^{10}	-3	[Re(CO) ₄] ₃ ⁻

hard ligand set



soft ligand set

高酸化数側ではハード配位子、低酸化数側ではソフト配位子が結合



soft-soft

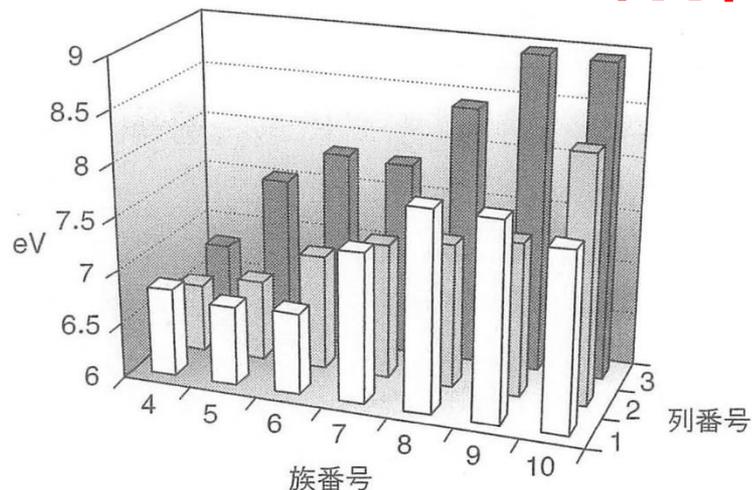
hard-soft

hard-hard

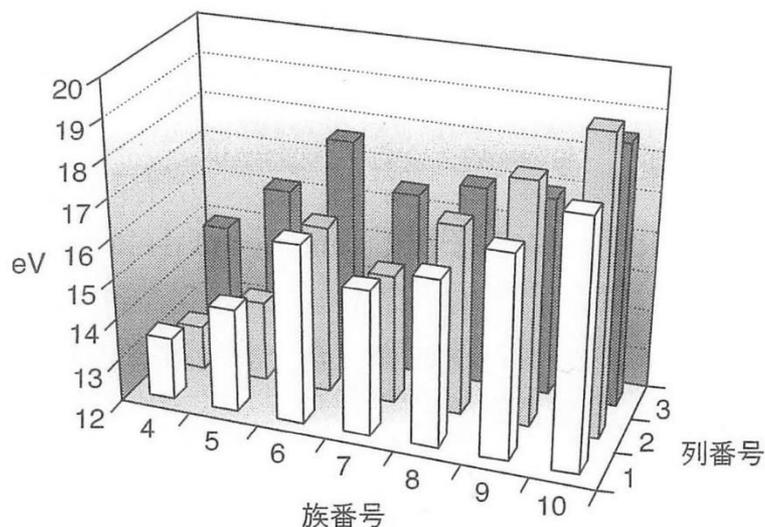
dブロック元素のイオン化エネルギー

削除すべし

(a) 第一イオン化ポテンシャル



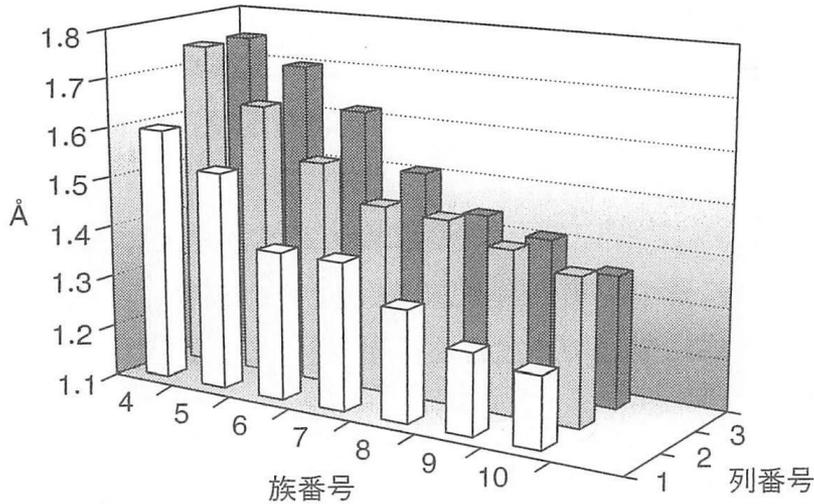
(b) 第二イオン化ポテンシャル



- イオン化ポテンシャル・・・原子(気相)から電子を取り除くエネルギー
- 左から右に向かってイオン化ポテンシャルは増加
電気陰性度がより大きい元素・・・軌道エネルギーはより低い
有効核電荷が大きくなる傾向と同じ
- +3以上の高酸化状態を取る傾向： 第一遷移系列 < 第二遷移系列 < 第三遷移系列
Pt(IV)錯体は単離可能。、Ni(IV)錯体の発生は困難 (Os(VIII) vs Fe(VIII), Ir(V) vs Co(V))
- 塩基性の傾向： 第一遷移系列 < 第二遷移系列 < 第三遷移系列 の順に塩基性が強まる
- 4s/3d, 5s/4d, 6s/5d軌道のエネルギーが近く複雑な電子配置を取るため、大小関係がまちまち

有効核電荷
別の電子からの反発による
核のクーロン引力の遮蔽

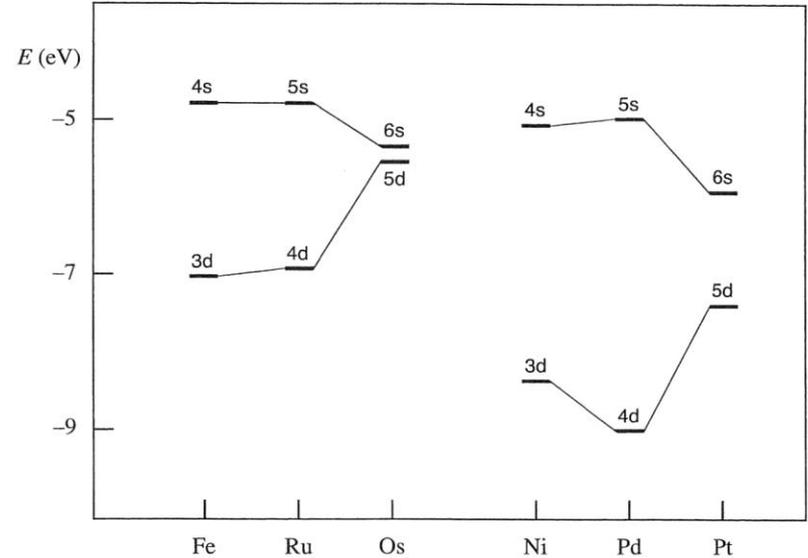
サイズの傾向



共有結合半径
左から右に向かって減少

周期表の縦
第一遷移系列 < 第二遷移系列

第二遷移系列と第三遷移系列はほぼ同じ
ランタノイド収縮のため
f 電子効果 (遮蔽効果が小さい) により
主量子数の増加による効果を打ち消す



相対論効果

重元素では、1s電子の速度 v が増加する (式1)。
電子質量の増加 (式2) とBohr半径の減少 (式3)。

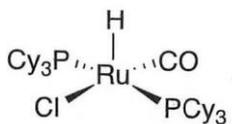
$$(1) v = \frac{cZ}{137} \quad (2) m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3) a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$$

1s軌道の収縮・・・6s軌道の収縮とエネルギー準位の低下
核遮蔽効果の増加による有効核電荷の減少

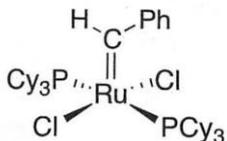


5d金属では、結合エネルギーが増大
s軌道収縮による内殻電子と配位子の反発が低下

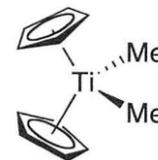
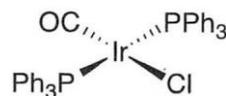
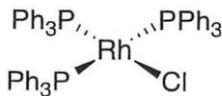
18電子則の適用範囲



d^6 の16電子錯体

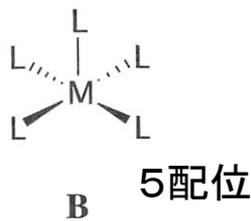
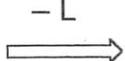
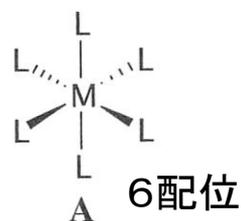


d^8 の16電子錯体

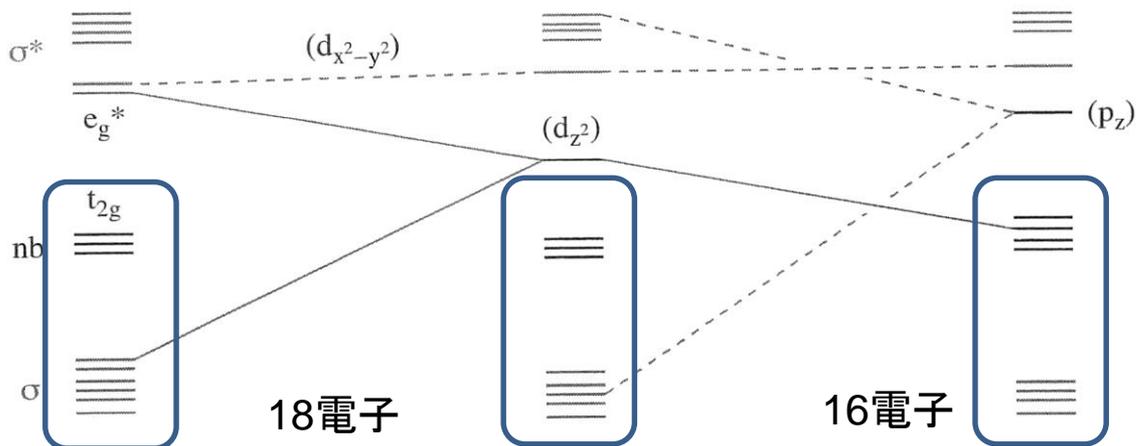


d^0 の16電子錯体

前期遷移金属



Z軸方向の配位子の解離
 d_{z^2} 軌道の反結合性相互作用が緩和される



平面四角形の16電子錯体が形成

- 閉殻構造の安定化エネルギー < d軌道の安定化エネルギー
- 第5, 6周期の金属で有利
d軌道分裂の大きさ $3d < 4d < 5d$

錯体の幾何構造

中心金属の種類、酸化数、d電子数、配位子に影響を受ける

錯体	配位数	価電子数	幾何構造
d ⁶ 錯体	6	18	八面体形
d ⁶ 錯体	5	16	四角錐形
d ⁸ 錯体	5	18	三方両錐形、四角錐形
d ⁸ 錯体	4	16	平面四角形
d ⁸ 錯体	3	14	T字形
d ¹⁰ 錯体	4	18	四面体形
d ¹⁰ 錯体	3	16	D _{3h} 対称形
d ¹⁰ 錯体	2	14	直線形

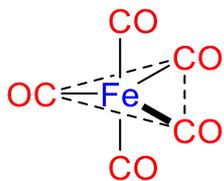
錯体の幾何構造

配位数 5

三方両錐形

Trigonal Bipyramidal

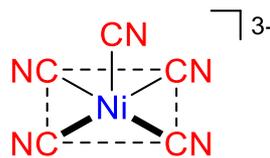
(d^8) (d^4)



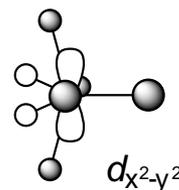
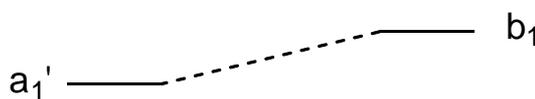
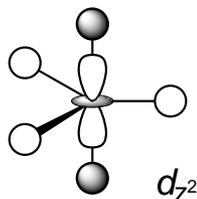
四角錐形

Square Pyramidal

(d^8) (d^6)

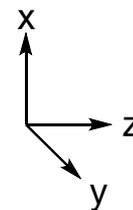
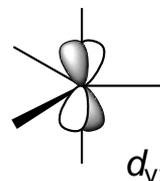
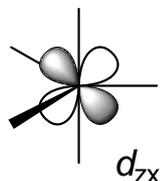
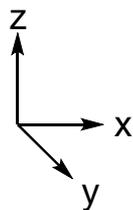
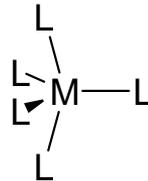
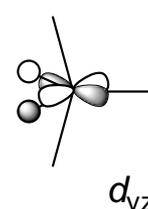
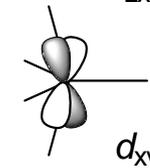
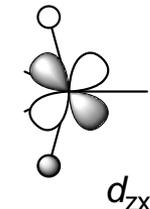
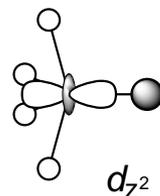
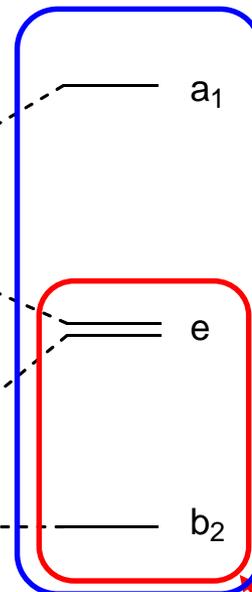
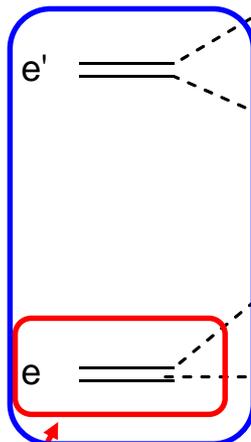
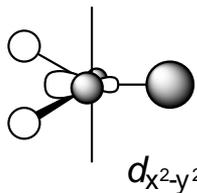
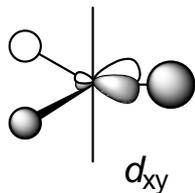
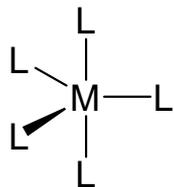


π 受容性配位子(CO)
e, e'軌道安定化
 d^8 錯体は三方両錐形



π 受容性配位子(CO)
e, b_2 軌道安定化
 d^6 錯体は四角錐形

反結合性軌道



配位子側に対称性の一致する軌道は存在しない
非結合性軌道

d^4 14電子錯体
三方両錐型

d^8 18電子錯体
三方両錐形、四角錐形

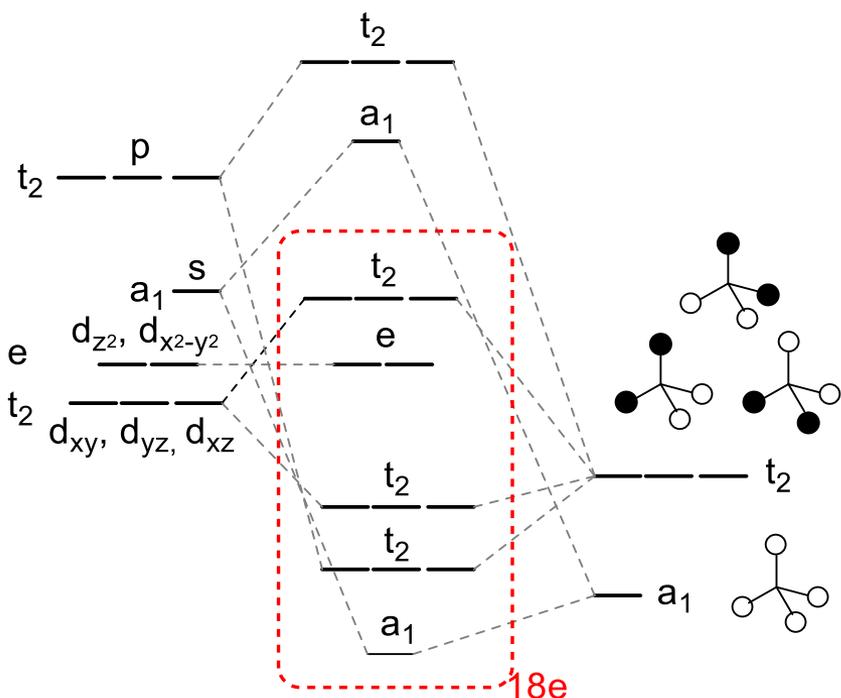
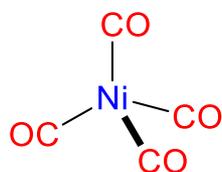
d^6 16電子錯体...
四角錐形

錯体の幾何構造

配位数 4

四面体形(T_d)

Tetrahedral (d^0) (d^5 hs) (d^{10})

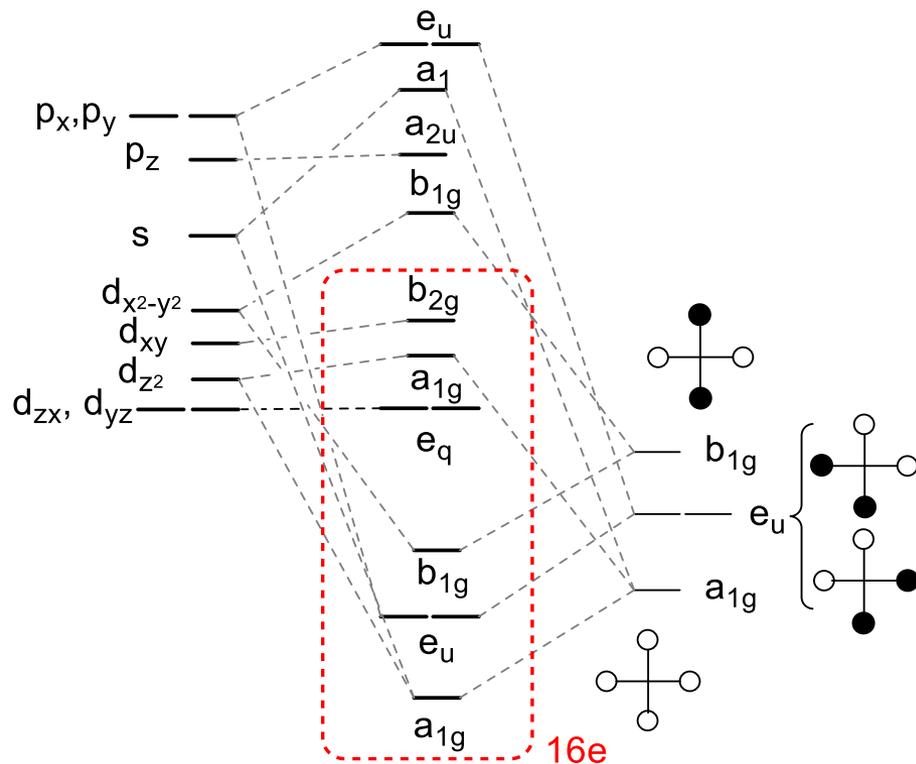
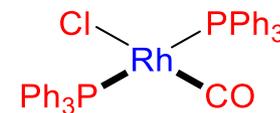


18電子 d^{10} 錯体

金属-配位子結合に関与する
原子価軌道はs, p軌道

平面四角形(D_{4h})

Square Planar (d^8)



9, 10族遷移金属
16電子錯体となる場合がある

錯体の幾何構造

配位数 3

平面三角形(D_{3h})

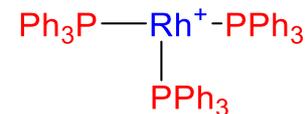
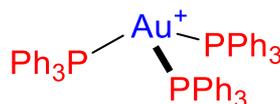
Trigonal Planar (d^{10} 16電子錯体)

三角錐形

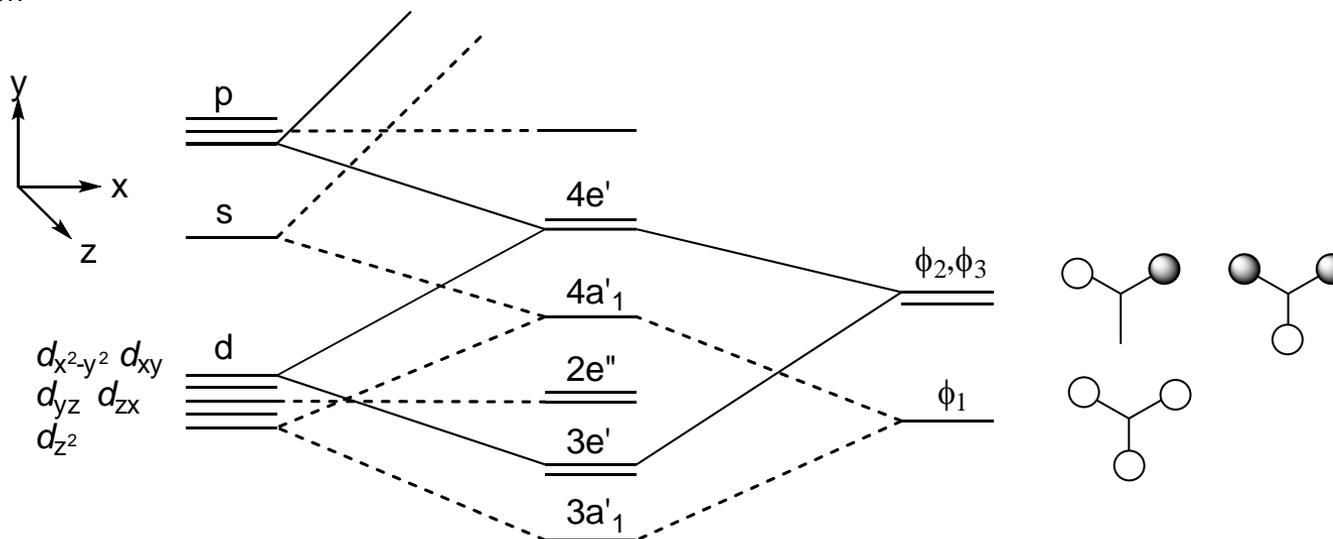
Trigonal Pyramidal (d^{10})

T字形

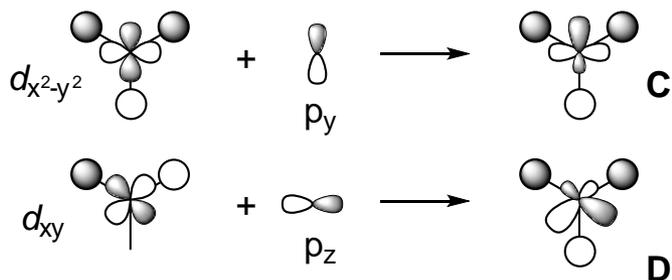
T-Shaped (d^8)



D_{3h} 対称錯体の分子軌道



4e'軌道の構成



d^{10} 16電子錯体

$3a'_1 \sim 4e'$ の8個の軌道に2電子ずつ収容

d^8 14電子錯体

$3a'_1 \sim 4a'_1$ に2電子ずつ、 $4e'$ に1電子ずつ

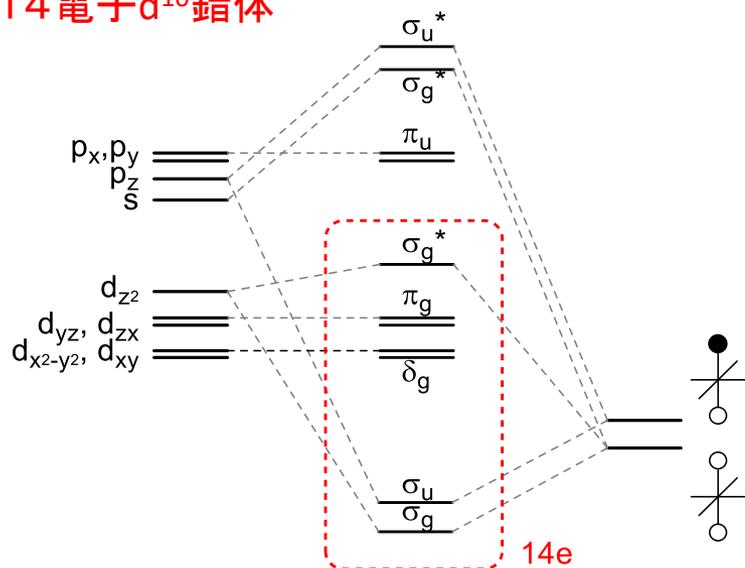
…T字形の閉殻構造が安定となる

(C,Dの縮退が解け、Dが安定化するため)

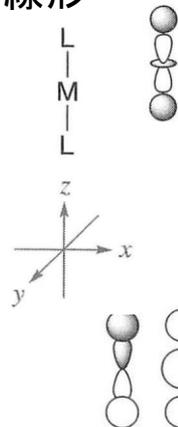
錯体の幾何構造

2配位錯体

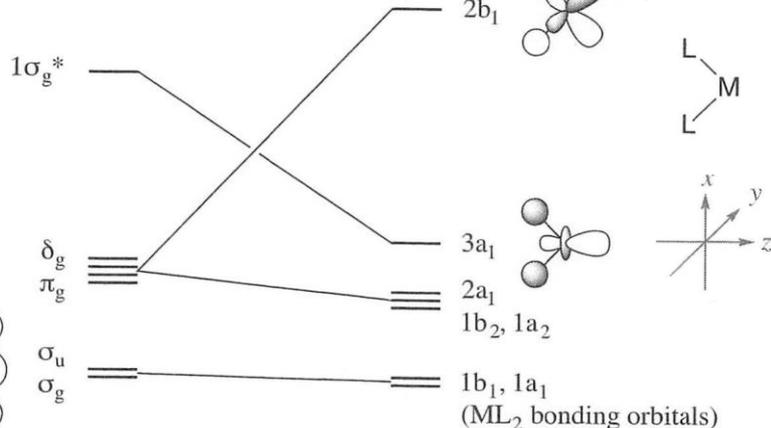
14電子 d^{10} 錯体



直線形



屈曲型



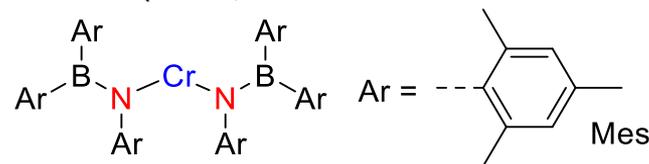
d_{zx} 軌道に由来する $2b_1$ 軌道が大きく不安定化
 …直線形が安定

直線形 Linear (d^{10})



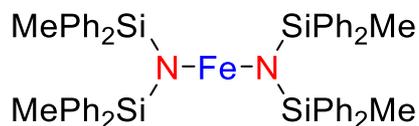
(Ag(I), Cu(I), Au(I) and Hg(II))

屈曲形 (Bent)

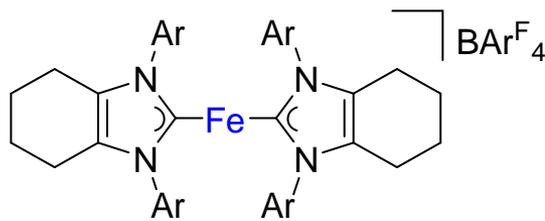


Bartlett, R.A.; Chen, H.; Power, P.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 316.

立体的要因



Bartlett, R. A. Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7563



Deng, L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8808