

# 有機金属化学 (organometallic chemistry)

資源化学研究所      あきた  
   穂田 宗隆

## 有機金属化合物

定義： 金属-炭素結合を有する化合物

p block metal (典型金属):  $d^0$  または  $d^{10}$

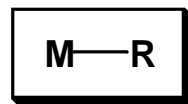
例) LiBu, MeMgBr, SiMe<sub>4</sub>

d block metal (遷移金属):  $d^n$  ( $n=1-9$ )

例) ferrocene など本講義の対象となる化合物

f block metal (遷移金属):  $f^n$  ( $n=1-13$ )

例) lanthanide, actinide: 最近重合触媒として注目を集めている



## 歴史

- 天然にはほとんど存在しない [vitamin B<sub>12</sub> coenzyme (Co)]
- 酸素や湿気に不安定なものが多い (反応活性)

1827	[PtCl <sub>3</sub> (ethylene)] <sup>-</sup>	Zeise 塩	Zeise (蘭)
1868	PtCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		Schützenberger (独)
1890-	Ni(CO) <sub>4</sub> など金属カルボニルの合成		Mond (仏)
1912	Grignard (仏)	ノーベル賞受賞	
- この間カルボニルクラスター [Hieber (独)] をはじめ多数の有機金属化合物が合成されたが、構造決定の手段が乏しかった。

1951	ferrocene の合成		Pauson (英)
	有機金属化学発展の引き金		
1964	J. of Organometallic Chemistry	発刊	
1973	Wilkinson (英), Fischer (独)	ノーベル賞受賞	
1970-	f-block metal の研究が盛んになる		
- カルボニル化・重合反応など均一系触媒反応 (Table 17-2, p. 587) の学問的基礎を支え、これと相まって発達してきた。金属-炭素結合の性質を分子レベルで調べる研究領域であり、オレフィンなど炭化水素を原料とする石油化学工業の発展が背景にある。
- 日本では、有機金属試薬や有機金属触媒が有機合成化学に応用され、有機ケイ素化学を一つの柱として発展してきた。

## 命名法 (Chemical Abstract)

- ・ 名称標記：配位子 (アルファベット順) - 金属
- ・ ( ), - などを使うことがあるが、中性錯体の場合にはひと続きで書く。
- ・ 炭素配位アニオン性配位子の語尾は -yl (例 methyl, allyl, cyclopentadienyl)
- ・ これ以外のアニオン性配位子は語尾を o にかえる (例 acetate → acetato)
- ・ 中性配位子はそのまま
- ・ 通常は慣用名を使うことが多い。
- ・ IUPAC 推奨化学式標記：金属-アニオン性配位子-中性配位子 (アルファベット順)

## Werner 型錯体と有機金属化合物はどこが違うか

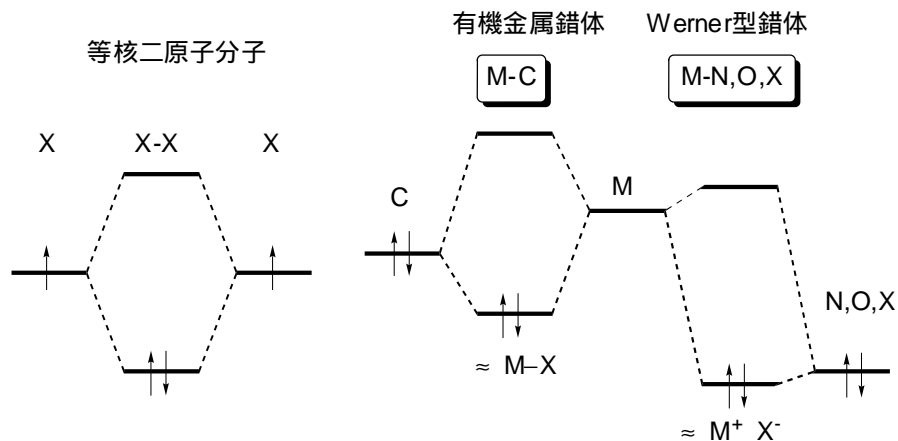
### 配位子が違う

Werner 錯体： 電気陰性度の大きな N, O, X で配位する配位子が多い

有機金属化合物： 炭化水素配位子 (炭素で配位する：N, O, X より電気陰性度小さい)

分子軌道法の復習： 二つの原子軌道 (または分子軌道) が安定な結合性相互作用を形成するためには、まず (1) 軌道の位相があうことが必要で、(2) 二つの軌道のエネルギー差が小さいほど、大きく安定化される (等核二原子分子の場合効果が最大)。また (3) 軌道同士の重なりが大きい方が相互作用は大きく、(4) 生成する分子軌道は、構成する軌道のうちエネルギー的により近いものの性質をより強く反映する。

1. いま金属の d 軌道のエネルギーレベルを、配位子となりうる C, N, O, X (ハロゲン) などと比べると、金属の d 軌道の方が高い。
1. C, N, O, X 同志では、この順に (周期律表の順) 軌道のエネルギーレベルは下がる。例えば、Fig. 1.20 (p. 19)を見よ。
1. 従って電気陰性度の大きな N, O, X の場合には、M-L 結合の共有結合性は小さく、静電的な引力で Werner 錯体は構成されているため、結晶場理論 (点電荷同士の相互作用) でその性質を説明することができる。



- 一方、C のエネルギーレベルは相対的に金属にかなり近くなるために共有結合性が大きくなって無視できなくなり、共有結合性を考慮する必要が生じる。その結果、金属-配位子結合に金属の性質が大きく関与し、有機合成反応・触媒反応など結合変換の可能性が生まれ、多様な反応性が発現する。Werner 型錯体の化学が d 軌道中心の化学（例 酸化-還元、磁性）であったのとは対照的である。

——有機金属配位子の例 (Table 16. 1; p. 540)

- $\sigma$  軌道や  $\pi$  軌道を介して金属と相互作用する配位子
- 単独では存在し得ないような不安定な炭化水素種が金属と相互作用することによって安定化される場合がある。



- リン、イオウなど第二周期元素の配位子：軌道エネルギーが高い
- 窒素配位子などでも M=N など二重結合を含む場合：p 軌道はエネルギーが高い

——18 電子則 (16.1 & 2 参照)

「金属の最外殻の電子数の和が 18 になると、希ガス構造が達成され安定な電子構造となる(配位飽和になる)。」

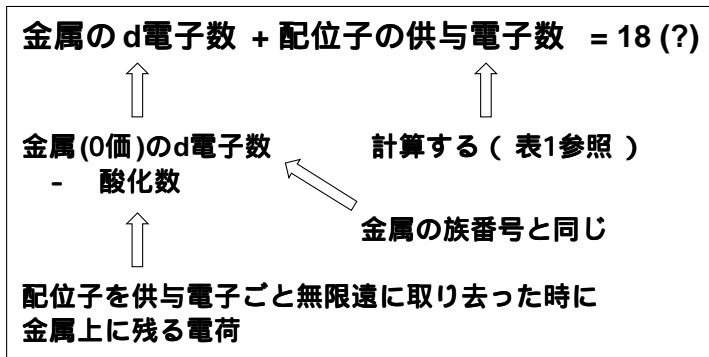
典型元素の octet 則に対応するもので、EAN rule (Effective Atomic Number rule)とも呼ばれる重要な規則である。

これが成り立つかどうか調べるためには、まず電子の数を理解する必要がある。

——金属の最外殻の電子数の数え方 (教科書と違うので注意！こちらの方が酸化数 (16.2) と関連して理解しやすい)

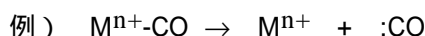
- 金属の酸化数を決める

「金属 配位子結合を形成する電子 (対) がすべて配位子から供与されていると考えて、結合に関与する電子を配位子と共に無限遠に遠ざけたとき

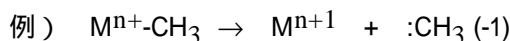


に、金属上に残る電荷が金属の酸化数。」(一般に配位子の方が電気陰性度が大きいから、電子を配位子に割り振って考える。)

中性配位子 (CO, PR<sub>3</sub> etc.): 酸化数に影響しない



アニオン性配位子 (alkyl etc.): 配位子の電荷の分金属は正に帯電する

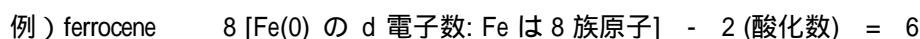


注) ここで得られた酸化数は形式的なものである点に留意すること。例えば、hydride (H<sup>-</sup>: 2e donor)は、必ずしも反応性が hydridic であることを意味していない。(例  $HCo(CO)_4 \rightarrow H^+ + [Co(CO)_4]^-$ : 硫酸に匹敵するくらいの強酸) また Ir(V)Cp\*Me<sub>4</sub>, Ir(III)Cp\*Me<sub>2</sub>(DMSO), Ir(I)Cp\*(CO)<sub>2</sub> のイオン化ポテンシャルは大差ない。

## 2. 金属上の d 電子数を計算する

「中性の金属の最外殻電子数から 1. で求めた酸化数の分だけ電子数を減ずる。」

このためには中性の最外殻電子数を調べる必要があるが、その金属が周期律表の何族に属するかを知っていれば、その数字が中性の最外殻電子数である。



## 3. 配位子が金属に供与する電子数を計算する。

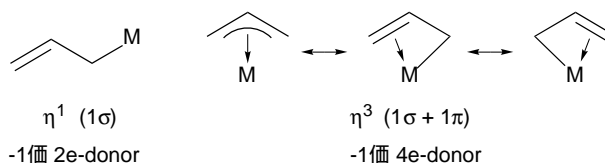
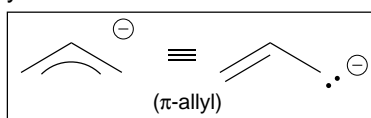
「同じ配位子でも結合様式によって供与電子数が異なる場合があるので、配位子と金属の結合様式がわかっている必要がある。」

Table 16.1 (p. 662) には中性状態の各炭化水素配位子の供与電子数が示されているので、σ結合性配位子のアニオン状態ではこれに 1 たす必要がある。紛らわしいので、別表 1 (資料最後部) に統一的な荷電および供与電子数をまとめた。

### 例 1) 炭化水素配位子

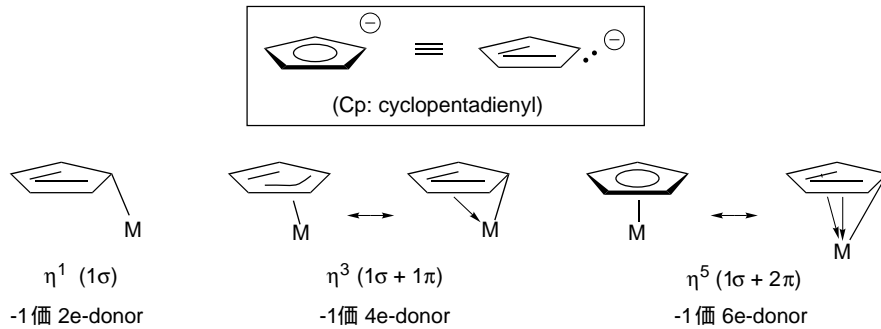


### 例 2) π-allyl 配位子

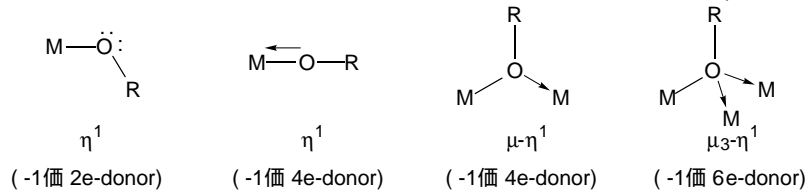


注) hapticity (η<sup>n</sup>): 配位子中の金属と相互作用している原子の数 (n)

例3) cyclopentadienyl 配位子

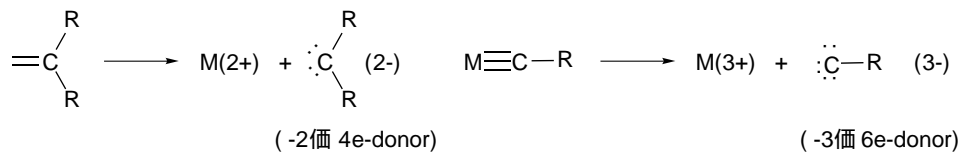


例4) 金属と結合してもなお孤立電子対が残る場合 (例 alkoxo 配位子)



注)  $\mu_n$  は n 個の金属を架橋していることを表している (2 の時は省略)

酸化数が形式的なものだと割り切れれば、結合様式のわけのわからない配位子もとりあえず計算できる。



4. 2.で求めた金属の d 電子数と 3.で求めた配位子の供与電子数をたしあわせる。

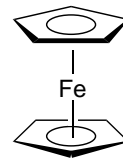
例を以下に示す。

Cp: -1 価 6 電子供与配位子

中性(0) = Fe(?) + (-1) (Cp<sup>-</sup>) x 2

Fe(?) = +2 価 Fe(0) = d<sup>8</sup> → Fe(+2) = d<sup>6</sup>

d<sup>6</sup> + 6e (Cp<sup>-</sup>) x 2 = 18e

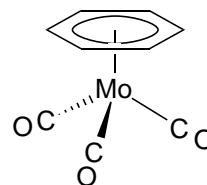


CO (2e), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (6e): 中性配位子

中性(0) = Mo(?) + 0 (CO) + 0 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Mo(?) = 0 価 → Mo(0) = d<sup>6</sup>

d<sup>6</sup> + 6e (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) + 2e (CO) x 3 = 18e



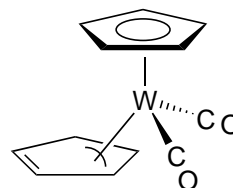
$\eta^5\text{-Cp}$ : -1 価 6 電子供与配位子

$\eta^3\text{-Cp}$ : -1 価 4 電子供与配位子

中性(0) =  $W(?) + (-1)(\eta^5\text{-Cp}) + (-1)(\eta^3\text{-Cp})$

$W(?) = +2$  価  $\rightarrow W(+2) = d^4$

$d^4 + 6e(\eta^5\text{-Cp}) + 4e(\eta^3\text{-Cp}) + 2e(\text{CO}) \times 2 = 18e$



例外 1)  $d^8$  平面四配位錯体 (10 族金属 2 価錯体)

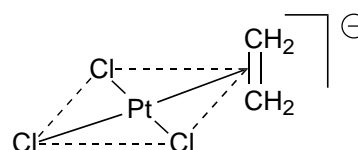
$\text{Cl}^-$ : -1 価 2 電子供与配位子

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ : 0 価 2 電子供与配位子

$-1 = \text{Pt}(?) + (-1)(\text{Cl}^-) \times 3$

$\text{Pt}(?) = +2$  価  $\rightarrow \text{Pt}(+2) = d^8$

$d^8 + 2e(\text{Cl}^-) + 2e(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \times 3 = 16e$



例外 2) 前周期遷移金属錯体 (もともと d 電子が少ないので 18e にならない場合がある。)

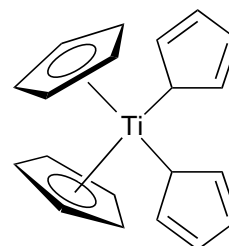
$\eta^5\text{-Cp}$ : -1 価 6 電子供与配位子

$\eta^1\text{-Cp}$ : -1 価 2 電子供与配位子

中性(0) =  $\text{Ti}(?) + (-1)(\eta^5\text{-Cp}) \times 2 + (-1)(\eta^1\text{-Cp}) \times 2$

$\text{Ti}(?) = +4$  価  $\rightarrow \text{Ti}(+4) = d^0$

$d^0 + 6e(\eta^5\text{-Cp}) \times 2 + 2e(\eta^1\text{-Cp}) \times 2 = 16e$



例外 3)  $\text{V}(\text{CO})_6$  17e

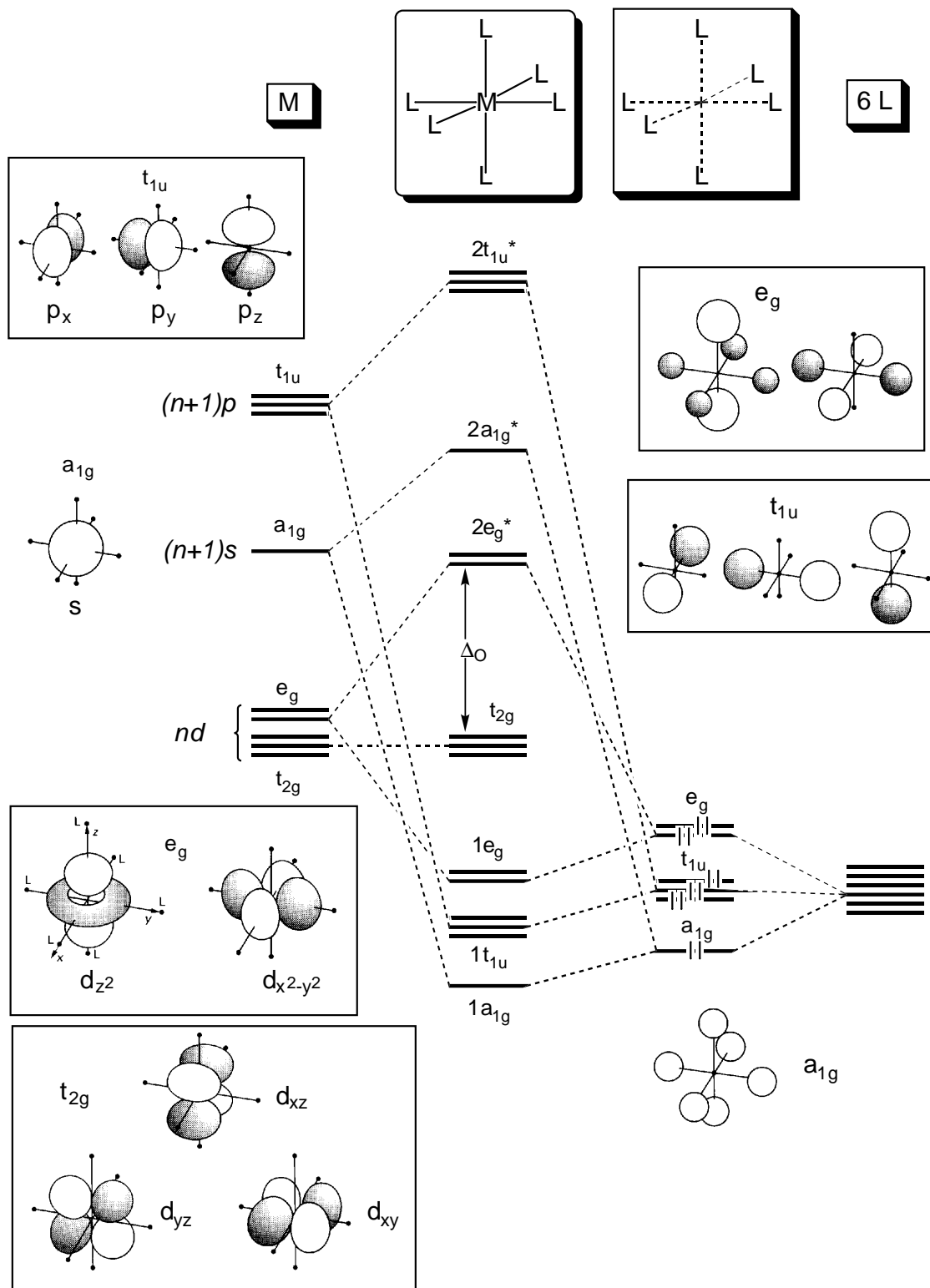
$\text{W}(\text{CH}_3)_6$  12e

$\text{CrCp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  17e (steric crowding) cf.)  $[\text{CrCp}(\text{CO})_3]_2$  18e

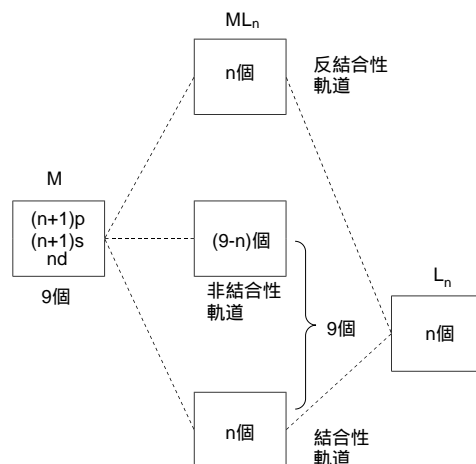
## 18 電子則の分子軌道論的解釈

次頁には 7 章にも登場した正八面体型  $\text{ML}_6$  錯体の分子軌道の相関 (Figs. 7.17 & 18; p. 237-238) を示した。

- 1  $L_6$  が構成する六つの軌道( $e_g, t_{1u}, a_{1g}$ )は、対称性のあう金属の軌道と相互作用し、結合性( $1a_{1g}, 1t_{1u}, 1e_g$ )・反結合性軌道( $2a_{1g}^*, 2t_{1u}^*, 2e_g^*$ )を形成する。一方、 $L_6$  と対称性のあわない三つの d 軌道( $1t_{2g}$ )は非結合性軌道として残る。
- 1 先に説明したように、M-C 結合は共有結合性が強いので、配位子場分裂 $\Delta_O$  はかなり大きい。従って非結合性軌道まで充填された状態で安定となる。この時九つの軌道( $1a_{1g}, 1t_{1u}, 1e_g, 1t_{2g}$ )に 2 個ずつ電子が入るので、18 個電子が入って安定状態を達成する。



- 1 一般に  $ML_n$  錯体では、 $n$  個ずつの結合性・反結合性軌道および  $(9 - n)$  個の非結合性軌道が生成する。下から非結合性軌道が埋まるまで電子を充填すると、 $2 \times \{n (\text{結合性}) + (9 - n) (\text{非結合性})\} = 18$  個の電子が入る。



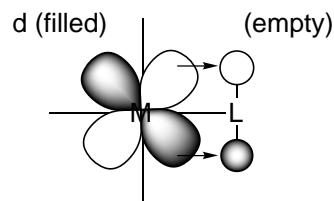
### 配位飽和・配位不飽和

18 電子の錯体は安定である（配位飽和）が、一般にそのままでは反応性は低い。外部の基質を取り込んで化学変換を行うためには、一旦配位子を解離して 16 電子以下の状態にする必要がある。このような状態を配位不飽和状態という。

### 逆供与結合(back-donation; back-bonding)

では  $t_{2g}$  軌道は役立たずなのか？ （答）条件さえあれば、ちゃんと役に立ちます。

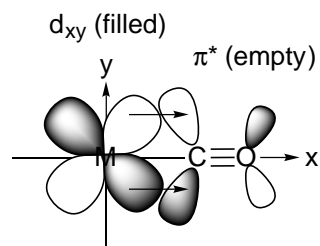
- $t_{2g}$  軌道の形を見ると、結合軸の間の方向に張り出しているのので、これと対称性のあう空の軌道が、エネルギー的に近い位置にあれば、相互作用できる。
- 電子数を勘定する際には考慮しなくてよい。



### CO

例も多く、典型的な結合様式を示すものとして CO (carbonyl) 配位子があげられる。

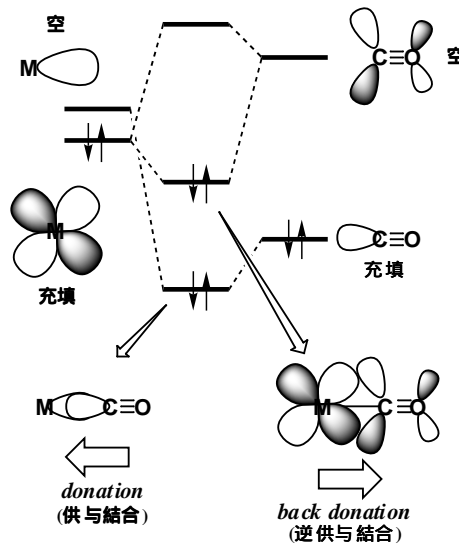
CO 自身の分子軌道(Fig. 16.1; p. 544)を見ると、HOMO は  $3\sigma$  軌道であり、これはすでに  $\sigma$ -結合（供与結合）形成に使われている。一方、LUMO は二重に縮退した  $\pi^*$  軌道( $2\pi$ )であり、これは  $t_{2g}$  軌道とマッチした対称性を持っているので、これらの d 軌道が充填されていれば結合性の相互作用をする。



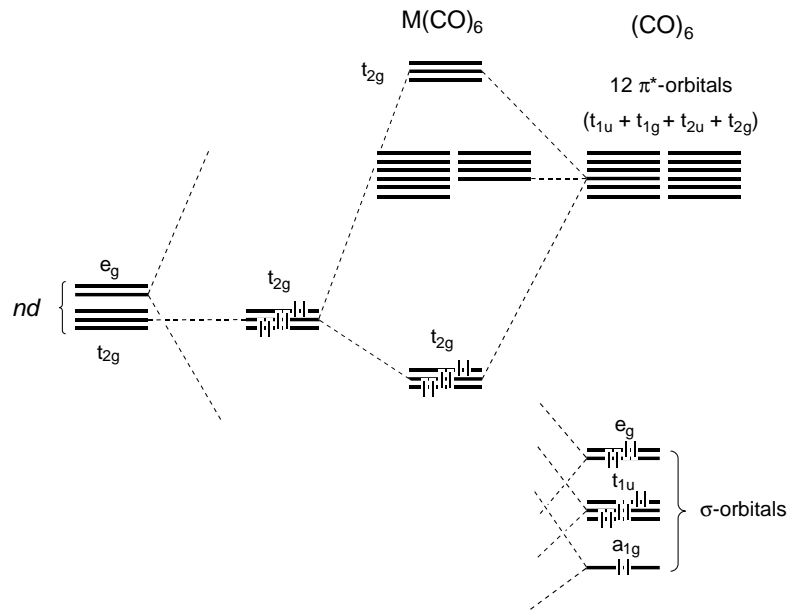
供与結合の場合は、配位子から金属に対して電子が供与されていたのに対し、この場合には金属から配位子方向へ電子供与されていて、その方向が逆になっているので、「逆供与結合(back-donation)」と呼ばれる。またこのような結合様式を  $d\pi$ - $p\pi$  結合と呼ぶ。(cf.  $p\pi$ - $p\pi$  結合)



供与結合と逆供与結合を一緒に描くと下図の通り。



正八面体型錯体について分子軌道法的表現をすると下図のようになる。

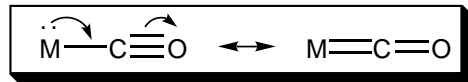


金属上の電子密度が高いほどこの back-donation は強く、その指標として CO 結合の伸縮振動があげられる。back-donation が強いと、反結合性の  $\pi^*$ -CO 結合に電子が流れ込むので、CO の結合次数は低下するため、伸縮振動自体は低波数側へシフトする。その結果、以下のような傾向が見られる。

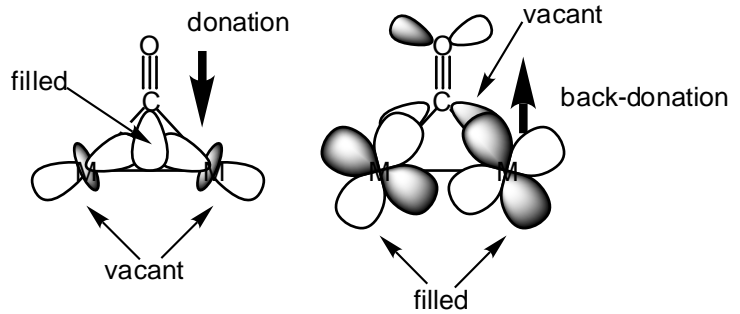
陽イオン性（カチオン）錯体 > 中性錯体 > 陰イオン（アニオン）性錯体  
 例えば、下に示された四つの錯体 (Table 6. 14; p. 545) はいずれも 18 電子の  $M(CO)_6$  型の錯体であるが、イオン性が+から-に変化するにつれ、低波数側へシフトしている。

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

これは右のような極限構造を考えれば、  
理解しやすい。

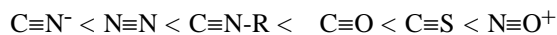


また相互作用する金属の数が増えれば、  
一般に back-donation は強くなり、架橋 CO 配位子の伸縮振動は低波数シフトする。(η<sup>1</sup>-CO: 2050 - 1900 cm<sup>-1</sup>; μ-CO: 1900 - 1750 cm<sup>-1</sup>; μ<sub>3</sub>-CO: 1800 - 1600 cm<sup>-1</sup>; Table 16. 2; p. 545) これは、  
右図からも明らかなように、複核錯体中の架橋 CO 配位子の方が充填された d 軌道と π\*-CO の重なりがより効果的なためである。



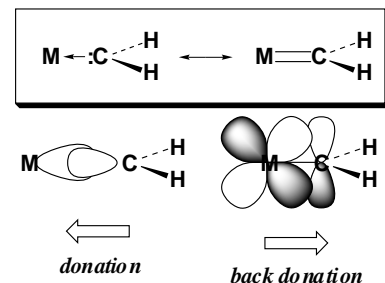
### CO 類縁体

CO のように dπ-pπ結合を通して金属中心の電子密度を減少させる配位子を「π酸」と呼ぶ。  
一般に電気陰性度の大きい原子を含む X=Y 型配位子はすべてπ酸の性質を示し、その電子受容性の強さは以下の通りである。X, Y の電気陰性度が大きいほど電子受容性は大きい。



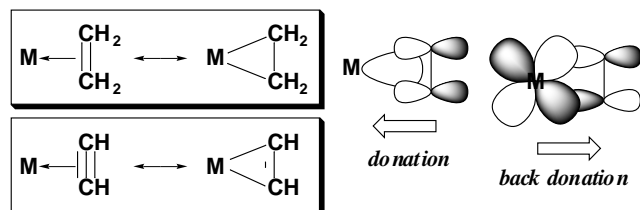
### カルベン錯体

カルベン(:CR<sub>2</sub>)は、そのままではπ\*軌道の求電子性が強いので、系中の基質と反応するが、金属に配位すると、この軌道が back-donation を受けて安定化されるため、単離可能となる場合がある。



### オレフィン、アセチレン配位子

方向性が異なるが、同様な back-donation は、オレフィンやアセチレンでも可能である。ただしこれらの基質のπ\*軌道のエネルギーレベルは CO のπ\*軌道より高いので、CO の場合ほど、back-donation は強くない。









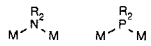




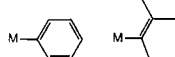

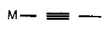







中心金属の電子密度が非常に高い場合や、電子求引性の置換基がついてπ\*レベルが低くなる場合には、back-donation が強くなり、metallacyclopropane 構造の寄与が現れる。

















CO の場合には、CO 伸縮振動が目安となったが、オレフィン錯体の場合にはオレフィン配位子の回転運動の有無が、一つの目安となる。back-donation が弱い場合には、 $\sigma$ 結合性の結合だけの相互作用になるので、金属と C-C の中点の軸に関して自由回転できるが、back-donation が強くなって metallacyclopropane の寄与が大きくなると、自由回転が阻害されるようになる。また  $^{13}\text{C}$ -NMR のケミカルシフトで区別できる場合もある。

もともと電子豊富であったオレフィンが金属に配位すると逆供与結合により炭素原子上の電子密度が低下し、求核的な反応性が発現する可能性が出てくる。

別表1

## Common Organometallic Ligands: Names, Formal Charges, and Numbers of Electrons Donated

Ligand name	Formal charge	Number of electrons donated	Ligand name	Formal charge	Number of electrons donated
H (terminal or bridging hydride)	-1	2	$\eta^5$ -cyclopentadienyl or other cyclic or acyclic dienyl (bound through five carbons)	-1	6
X (terminal F, Cl, Br, I, or pseudo-halide such as cyanide)	-1	2			
$\mu$ -X <sup>a</sup> (bridging halide)	-1	4	$\eta^6$ -arene (bound through six carbons)	0	6
					
OR, SR (terminal alkoxide or thiolate)	-1	2	$\eta^7$ -cycloheptatrienyl (bound through seven carbons)	-1 <sup>c</sup>	8 <sup>c</sup>
$\mu$ -OR, $\mu$ -SR (bridging alkoxide or thiolate)	-1	4			
			$\eta^1$ -acyl (bound through carbon only)	-1	2
NR <sub>2</sub> , PR <sub>2</sub> (terminal amide or phosphide)	-1	2			
$\mu$ -NR <sub>2</sub> , $\mu$ -PR <sub>2</sub> (bridging amide or phosphide)	-1	4	$\eta^2$ -acyl (bound through carbon and oxygen)	-1	4
					
ER <sub>3</sub> , EX <sub>3</sub> (E = Si, Ge, Sn)	-1	2	$\eta^2$ -ketone (bound through carbon and oxygen)	0	2
CH <sub>3</sub> or other alkyl	-1	2			
$\mu$ -CH <sub>3</sub> or other alkyl (bridging alkyl) <sup>b</sup>	-1	2 <sup>b</sup>	$\eta^2$ -alkene (bound through both carbons)	0	2
					
$\eta^1$ -aryl, alkenyl (vinyl), alkynyl (terminal and bound through only one carbon)	-1	2	$\eta^3$ -cyclopropenyl	-1 <sup>c</sup>	4 <sup>c</sup>
					
			$\eta^2$ -alkyne (bound through both carbons)	0	2 <sup>d</sup>
$\eta^2$ -alkenyl (vinyl) (terminal but bound through two carbons)	-1	4			
			$\mu$ - $\eta^2$ -alkyne (bridging and bound to both metals through two carbons)	0	4
$\mu$ - $\eta^2$ -alkenyl (bridging and bound to one metal through both carbons)	-1	4			
			CYR (terminal carbene, where Y is a substituent capable of $\pi$ interaction with the carbene carbon) <sup>e</sup>	0	2
$\eta^3$ -allyl (bound through three carbons)	-1	4			
			M=CCl <sub>2</sub> , M=CPh <sub>2</sub> , M=C(OMe)R		
$\eta^4$ -cyclobutadiene or acyclic diene (bound through four carbons)	0	4			
					

Ligand name	Formal charge	Number of electrons donated
 $\mu$ -CYR or $\mu$ -CR <sub>2</sub> (bridging alkylidene or carbene)	-2	4
 CR, CX (terminal alkylidene or carbyne) M=CCH <sub>3</sub> , M=CNR <sub>2</sub>	-3	6
 $\mu$ -CR (bridging alkylidyne)	-3	6
 CO (terminal or bridging carbonyl)	0	2
 $\mu$ - $\eta^2$ -CO	0	4
 CNR (isocyanide, isonitrile)	0	2
 N <sub>2</sub> (terminal dinitrogen)	0	2
 NO (terminal or bridging nitrosyl) <sup>f</sup>	+1 <sup>f</sup>	2
 N <sub>2</sub> R (diazenide) <sup>f</sup>	+1 <sup>f</sup>	2
 NR (terminal imide)	0	2
 PR <sub>3</sub> , PX <sub>3</sub> , AsR <sub>3</sub> , SbR <sub>3</sub> , and amines, imines, and nitriles	0	2
 ER <sub>2</sub> (E = O, S, Se, Te)	0	2
 N (nitride)	-3	6
 O (terminal or bridging oxide)	-2	4
 O <sub>2</sub> (terminal or bridging peroxide)	-2	4
 O <sub>2</sub> (superoxide)	-1	2

<sup>a</sup>A  $\mu$  in front of a ligand indicates that it bridges two or more metals.

<sup>b</sup>This assumes that the C-H bonds interact with neither metal. Bridging alkyls which have a C-H bond interacting with a metal will be discussed in Chapter 5; they are formal 4-electron donors.

<sup>c</sup>The formal ligand charges and numbers of electrons donated given for  $\eta^7$ -cycloheptatrienyl and  $\eta^3$ -cyclopropenyl are consistent with those assigned to other ligands and with the rationalization of our assignments which is given below. However, the older literature frequently considered a  $\eta^7$ -cycloheptatrienyl ligand to be a formal cation because of the aromaticity of the latter when uncoordinated. The older assignment gave the misleading impression that  $\eta^7$ -cycloheptatrienyl ligands were more susceptible to nucleophilic attack than other coordinated polyenes; in fact, as we shall see in Chapter 7,  $\eta^7$ -cycloheptatrienyl ligands are the least susceptible to nucleophilic attack of all common coordinated polyenes.

<sup>d</sup>As we shall see later in this chapter and in Chapter 3, alkynes sometimes also serve as  $\pi$  donors and thus are sometimes called four-electron donors.

<sup>e</sup>These two types of carbene ligands, which are treated differently in the literature, are the "electrophilic" and "nucleophilic" carbenes that will be discussed in Chapter 3.

<sup>f</sup>Both of these ligands, as will be discussed in Chapter 3, sometimes accept substantial amounts of additional electron density, and change from a linear to a bent geometry. If nitrosyls and diazenides are known to be bent, they are given formal charges of -1; they remain two-electron donors.