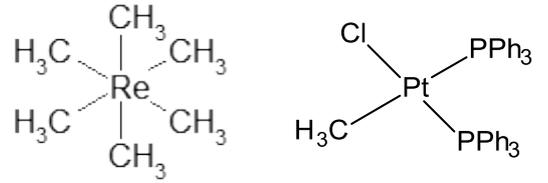
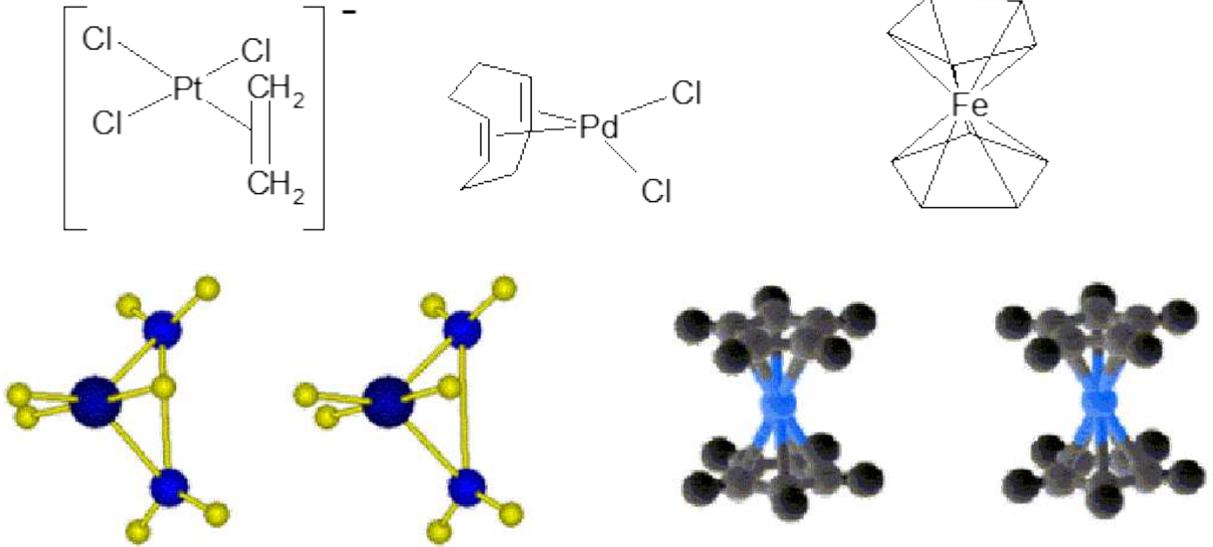


11 有機金属錯体

定義 金属-炭素結合を含む錯体
アルキル錯体

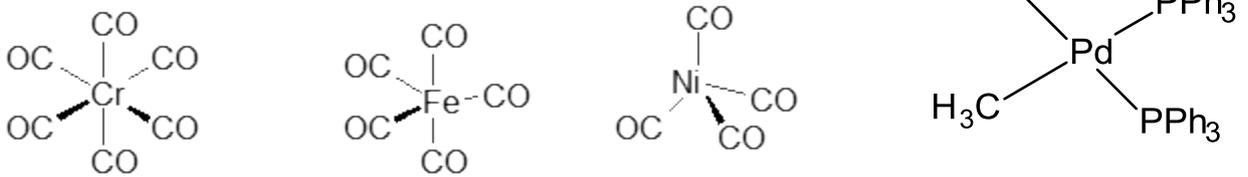


オレフィン錯体 芳香族の錯体

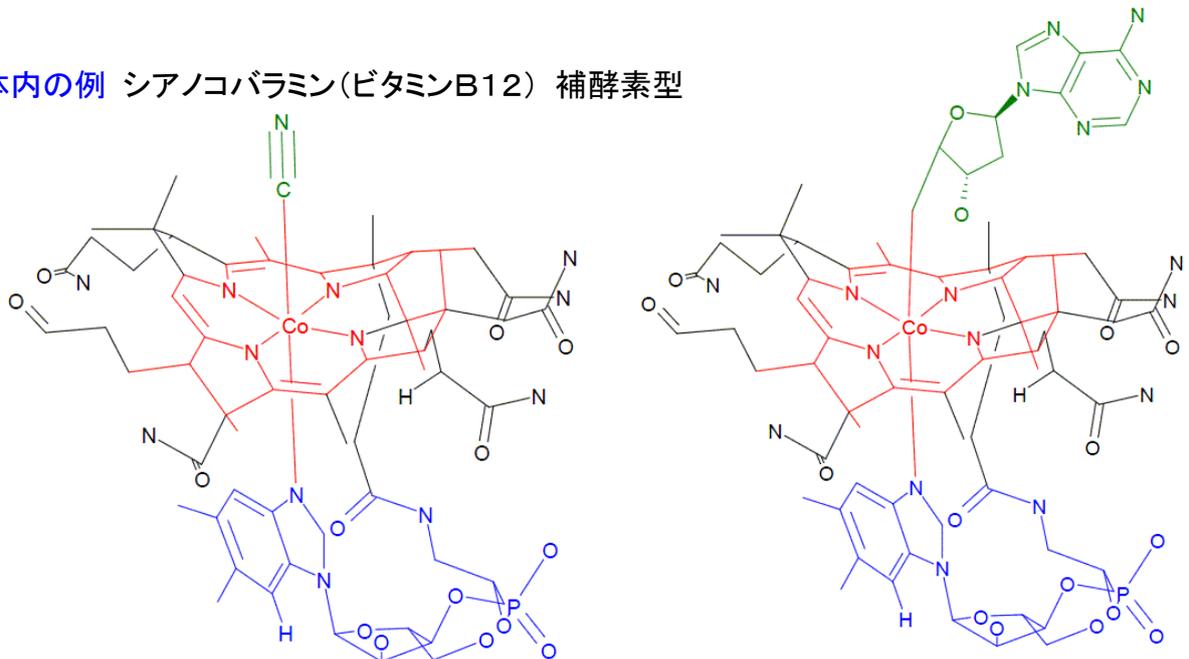


カルボニル錯体と18電子則

ヒドリド錯体



生体内の例 シアノコバラミン(ビタミンB12) 補酵素型



有機金属錯体

(金属に炭素が直接結合した) M-C 結合を含む錯体を有機金属錯体という。有機金属錯体は触媒を始め様々な分野で研究されており、錯体関連分野のなかでも非常に研究者の多い分野である。野依良治先生のノーベル賞受賞もこの分野と言って良く、日本は特に研究が進んでいる国の1つである。「有機遷移金属化学の研究は、三日やったら止められない。」¹と書かれた先生もいらっしゃるほど、この分野は近年多くの研究者の興味を集めた。有機化合物の中心である炭素と、(本来有機化合物とは相容れないはずの)遷移金属がびっくりするような構造をもつ多彩な化合物を作り、それが触媒等の分野で多くの成功を収めてきたのがその理由であろう。有機金属錯体は、比較的最近知られるようになった化合物が多く、古くは Zeise 塩のように 100 年以上昔から知られている化合物もあったが、多くはここ数十年で合成された化合物である。ここでは代表的な化合物の構造を紹介する。

アルキル錯体

アルキル基が金属に単結合を介して結合した錯体である。ここでアルキル基部分は形式的には-1 価の配位子として作用することに注意せよ。例えば $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$ ではマンガンの酸化数は+1, $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ ではレニウムの酸化数は+6 となる。典型元素のアルキル錯体は無機化学 I でもお話したように単純な化合物が多数知られている。

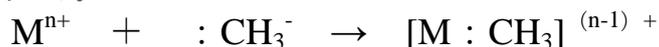
CH_3Li メチルリチウム

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ エチルグリニャール

$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ テトラメチル鉛 昔ハイオクガソリンに使われた

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

これらは通常の配位子と同じように配位結合で理解できる。ただ、上述のようにアルキル配位子は-1 価の陰イオンとして配位するとみなすことは注意しなければならない。つまり CH_3^- アニオンが金属に配位結合によって結合すると考える。



遷移金属の単純なアルキル錯体の例は多くない。リンの配位子 (PR_3 型 ホスフィン配位子という) などが一緒に金属に配位するとアルキル配位子が結合しやすくなるため、ホスフィン是有機金属の世界でしばしば用いられる。それでもアルキル基を初めとする C で結合する配位子をもつ有機金属錯体は不安定なものが多く、例えば空気中では容易に分解してしまうなどの性質を持ったものが多い。従って窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で合成されることが多く、有機金属の研究というと特別なガラス器具や装置を用いて不活性ガス雰囲気下で行う研究を指すようなイメージができています。

例えばプリントに示した $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ では Cl と CH_3 が-1 価の配位子となり、全体は中性なので、Pt の酸化数は+2 となる。

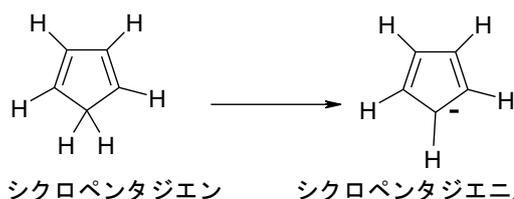
アルケン錯体

1830 年ころ、デンマークの化学者 Zeise は、エチレンを含む不思議な組成の白金化合物 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ を合成した。この化合物の構造は長い間未知のままであったが、ついに 20 世紀半ばになって図に示すようにエチレンが白金に二重結合の部分で結合していることが分かった。今日多くの錯体が合成され、他の錯体の合成原料などにも使われている。

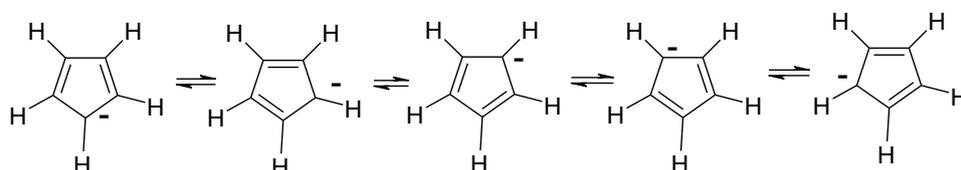
芳香族の錯体

1950 年代にシクロペンタジエンから水素イオンが 1 つ抜けたシクロペンタジエニルイオン (陰イオン) が鉄に 2 つ配位した、サンドイッチ型の化合物が合成された。鉄の酸化数は+2 であり、フェロセンと呼ばれる。この化合物は構造的に興味深いのみならず非常に安定であり、この発見は大きな驚きを持って迎えられた。

¹ 山本明夫著「有機金属化学」裳華房 1982。

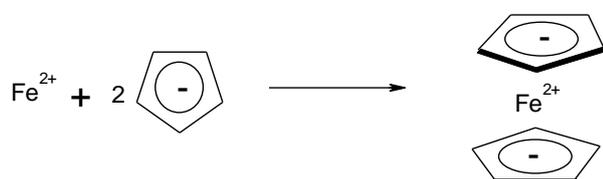


シクロペンタジエニルイオンは下のように負電荷と二重結合の位置が異なった構造が複数共鳴している。



このため、シクロペンタジエニルイオンの構造は（ベンゼンの構造を六角形と○を組み合わせる）右の様に表すことがよく行われる。

結局鉄(II)とシクロペンタジエニルイオンの反応でフェロセンが得られる反応式は下記のように表すことができる。



一酸化炭素の錯体

COは多くの金属に配位する。有名なのはテトラカルボニルニッケルであり、ニッケルの酸化数は0である。この化合物は液体(沸点43℃)であり、揮発性も高く猛毒である。図にはそのほかクロム、鉄のカルボニル錯体をあげた。すべて金属の酸化数は0である。

ヒドリド配位子

-1価の荷電をもつH-配位子をヒドリド配位子という。この陰イオンはH-のように2個の電子をもっていてこれを用いて配位結合が生じる。定義上これが結合した錯体は有機金属錯体ではないが、先に述べた「有機金属の研究」を行っている研究者によって研究されることが多いため、通常有機金属錯体の章で取り扱われることとなっている。図に示した[Pd(CH₃)(H)(PPh₃)₂]も先に示した白金のメチル錯体と同様パラジウムの酸化数は+2となる。

18電子則

典型元素の安定な化合物中の元素の電子配置が多くの場合オクテット則を満たすのに対し、遷移元素の化合物は18電子則を満たす錯体が安定と考えられている。この考え方で多くの錯体の安定性を議論することができる。中心金属の最外殻(第1列の遷移元素なら3d、4s、4pの電子を価電子と考える)の電子と配位子から供給される電子(1個の配位子あたり2個が配位結合で供給される)を合計すると18個になっている錯体が安定であるとする考え方。[Cr(CO)₆]では、Cr(酸化数が0)のd電子が6個、カルボニル1個あたり2個の電子が供給されるので6+(2×6)で合計18電子、[Fe(CO)₅]ではFe(やはり酸化数0)のd電子が8個、カルボニル1個あたり2個の電子が供給されるので8+(2×5)で合計18電子、[Ni(CO)₄]ではNi(やはり酸化数0)のd電子が10個、カルボニル1個あたり2個の電子が供給されるので10+(2×4)で合計18電子となる。

ビタミンB₁₂

体の中にコバルトはmg程度あるとされている。通常ビタミンB₁₂は図に示したシアノコバラミンと呼ばれる分子で、コバルトにCNが結合している。ビタミンB₁₂は体の中では有機金属錯体に変わり(右図のアデノシンの結合したもの)、補酵素として体の中で代謝(官能基の転移などの反応)に関係している。