

# 18電子則

遷移金属の最外殻d電子数

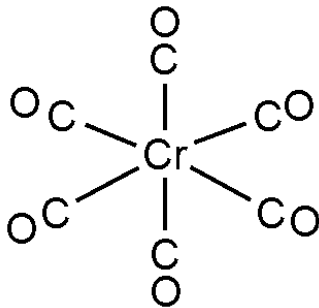
+

配位子から供与される電子数

= 18

となると熱的に安定な有機遷移金属錯体であることが多い

例)



遷移金属の最外殻d電子数

6

+

配位子から供与される電子数

2 × 6

= 18

# 18電子則

有機遷移金属錯体

なぜ18電子？

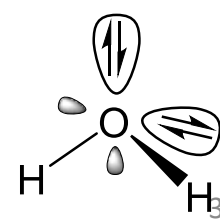
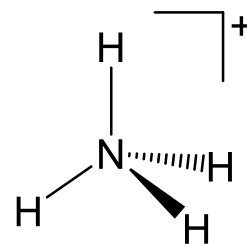
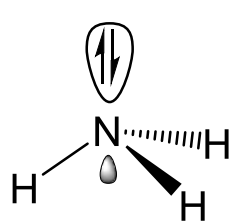
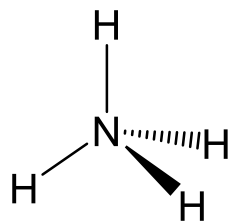
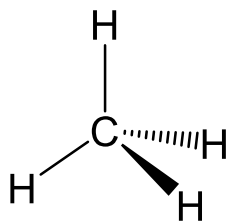
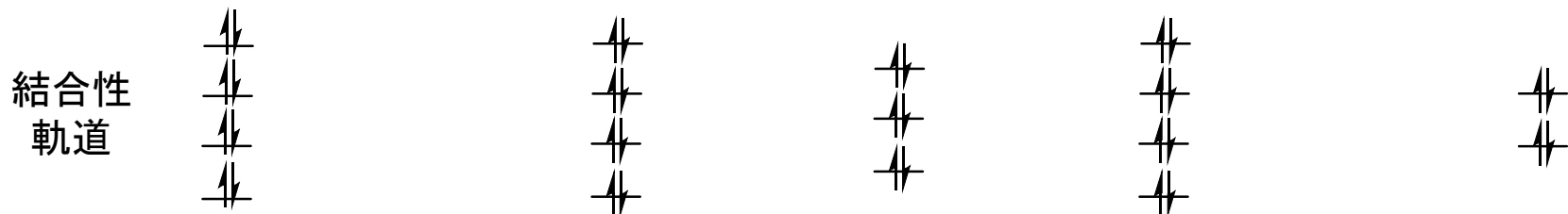
cf)

# オクテット則

第2周期元素の化合物

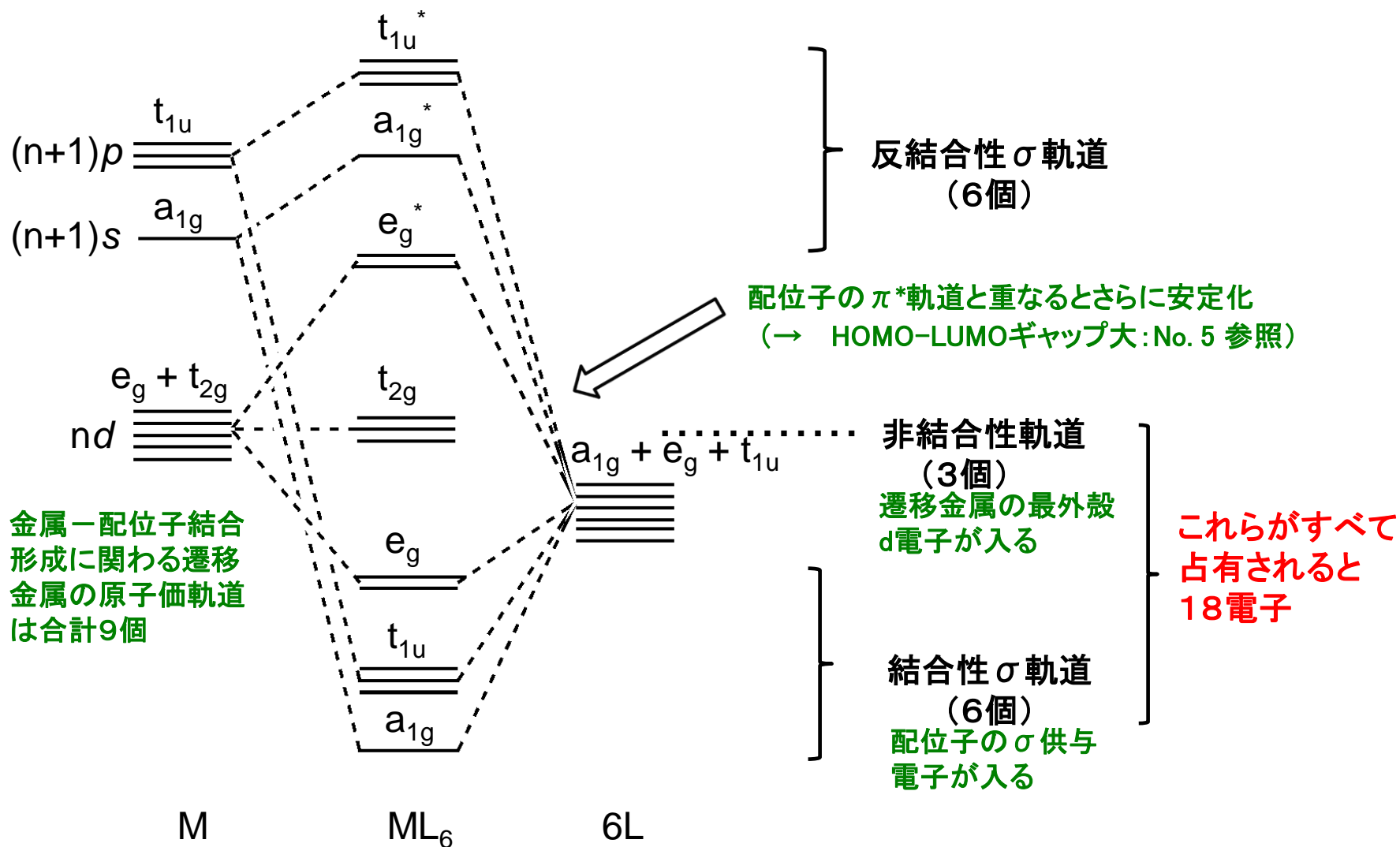
なぜ8電子？

# オクテット則 (なぜ8電子?)

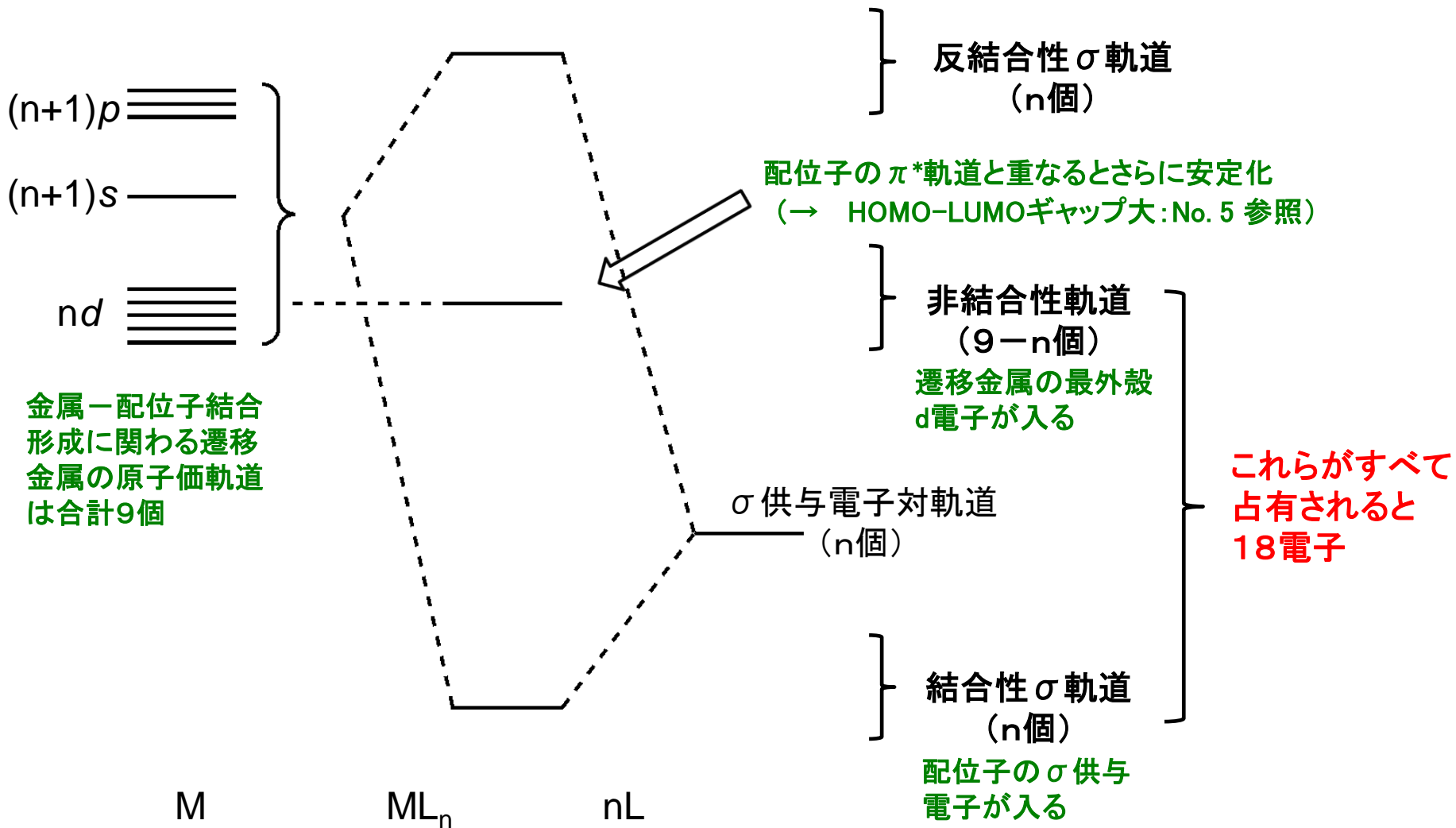


# 18電子則 (ML<sub>6</sub> : 6配位8面体型構造)

～ 金属-配位子間にσ結合のみが形成されている場合～

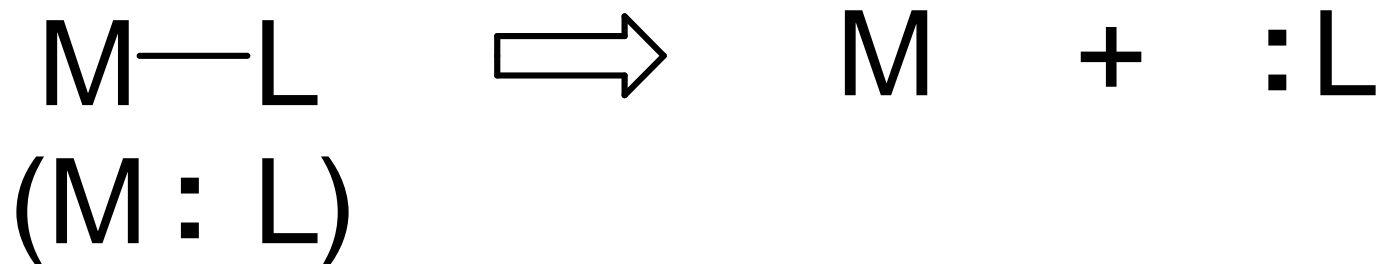


# 18電子則の概念図（一般化）



# 電子数の数え方1 (L型配位子)

～ 自身の有する孤立電子対または結合電子対を金属中心に対してσ供与 ～



:L = CO, NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, alkene, alkyne<sup>1)</sup>, H<sub>2</sub>, silane

(2電子供与体)

η<sup>4</sup>-butadiene<sup>2)</sup>

(4電子供与体)

η<sup>6</sup>-benzene<sup>2)</sup>

(6電子供与体)

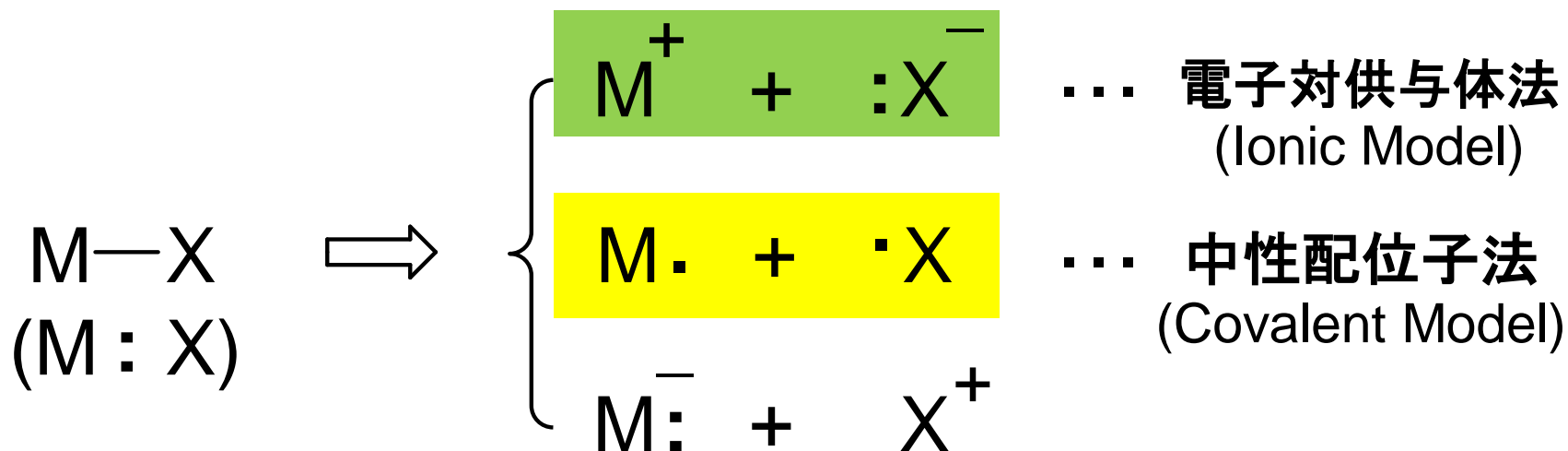
etc.

---

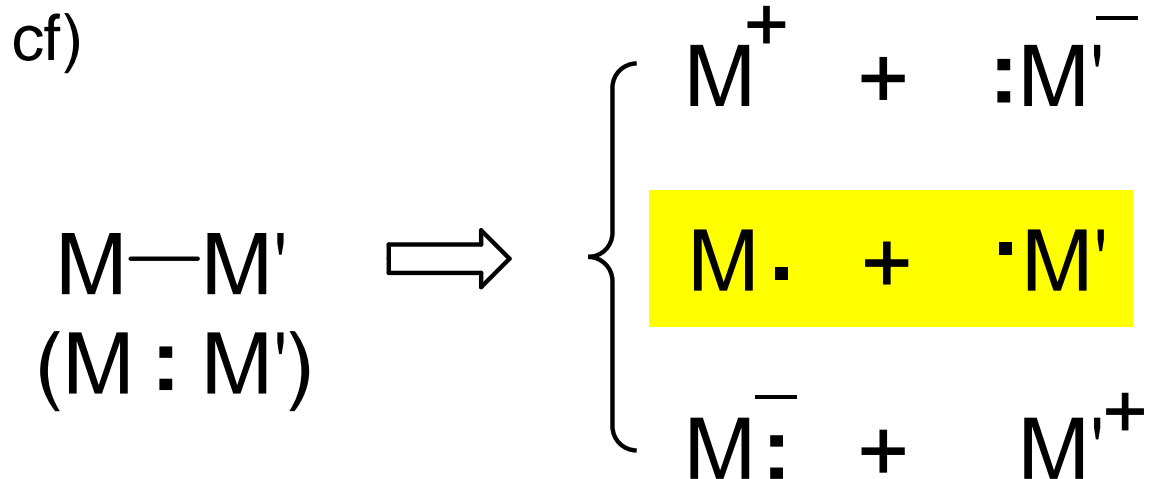
1) 4電子供与可能

2) η: ある配位子が同時に何個の炭素原子で一つの金属中心に結合しているかを示す

## 電子数の数え方2 (X型配位子)



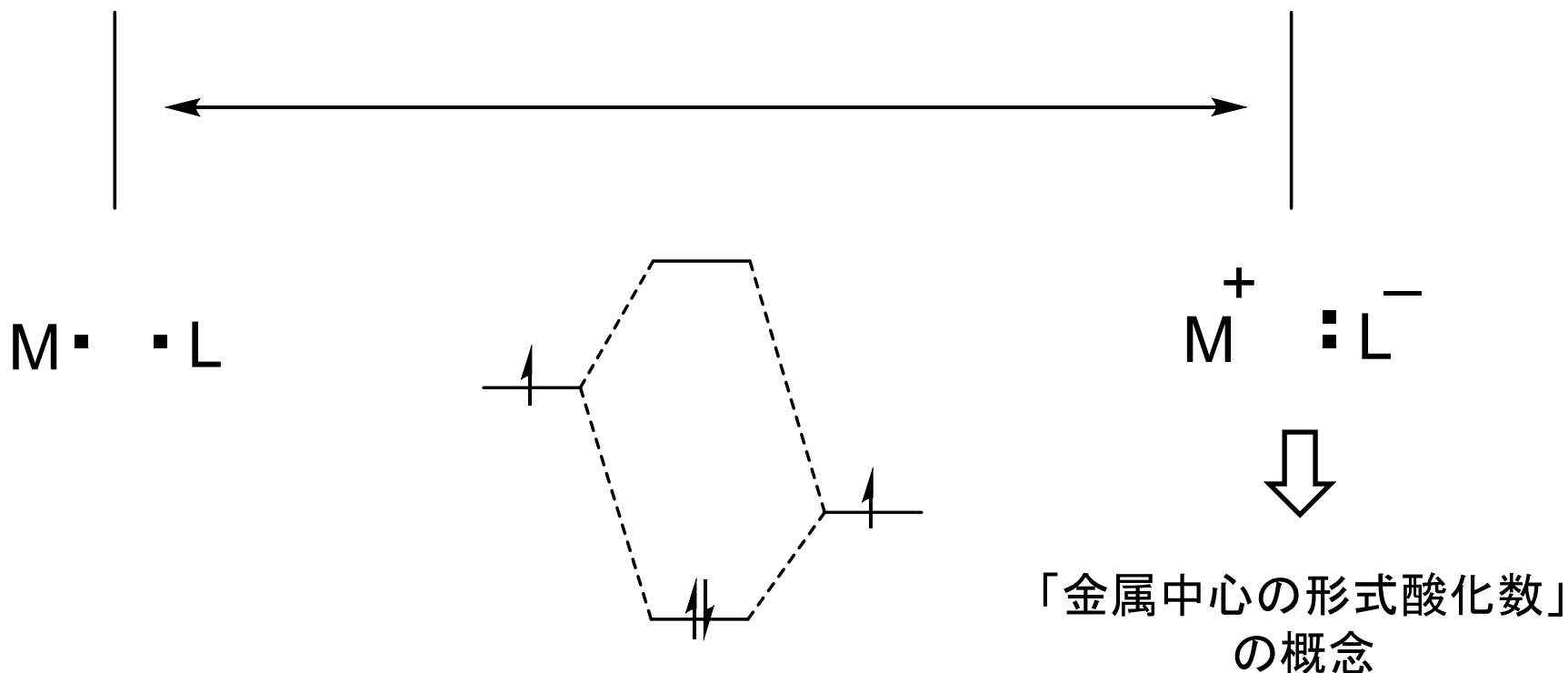
X = H, alkyl, aryl, halogen (terminal) etc.



# X型配位子<sup>1)</sup>の金属-配位子間の結合をどうみなすか ～ Covalent Model vs Ionic Model ～

Covalent

Ionic



<sup>1)</sup> H、アルキル、アリル、ハロゲンetc.

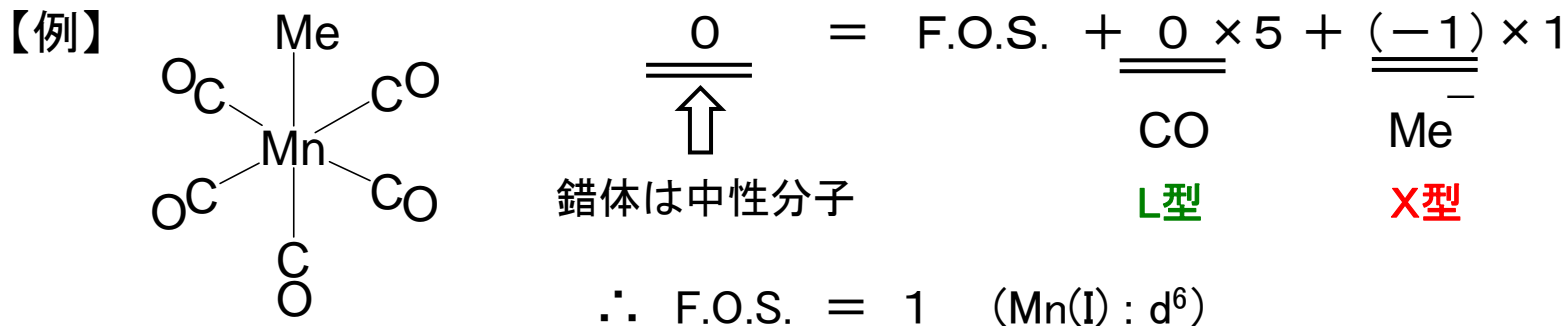


# 中心金属の形式酸化数 ~ X型配位子の数に注目 ~

## 電子対供与法で電子数を数えたときに金属中心に残る電荷

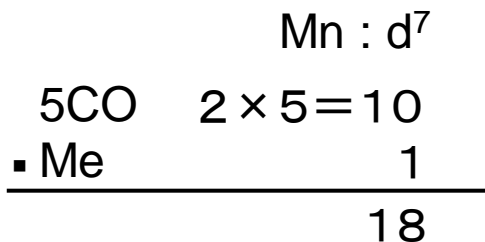
☞ 金属中心の電子密度を見積もる尺度

中心金属の形式酸化数 (Formal Oxidation State) を求める

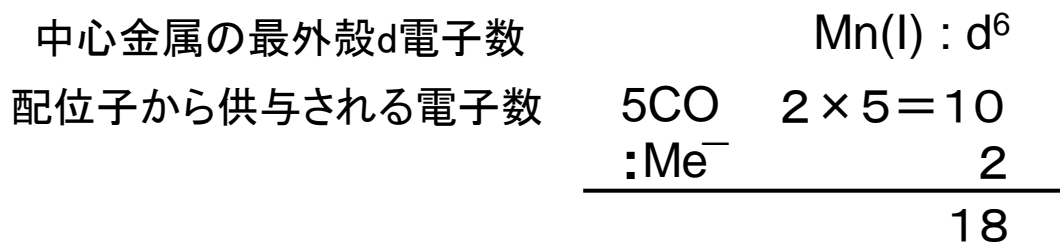


中心金属の最外殻d電子数と配位子から供与される電子数を数える

Covalent Model

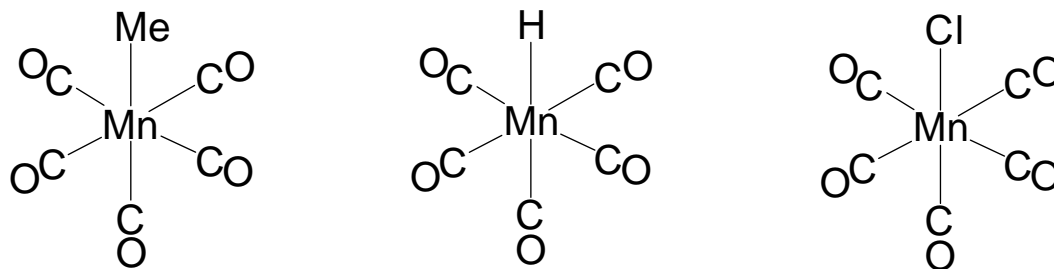


Ionic Model



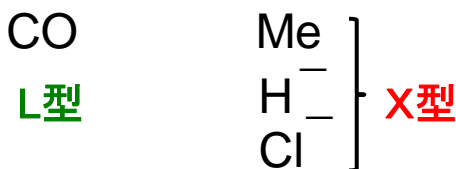
# 中心金属の形式酸化数 ~ X型配位子の数に注目 ~

【注】 中心金属の形式酸化数は同じであっても、結合している配位子の種類が異なれば、金属中心の正味の電子密度は同じではない



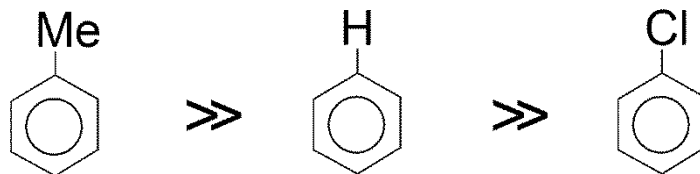
$$\underline{\underline{0}} = \text{F.O.S.} + \underline{\underline{0}} \times 5 + \underline{\underline{-1}} \times 1$$

錯体は中性分子

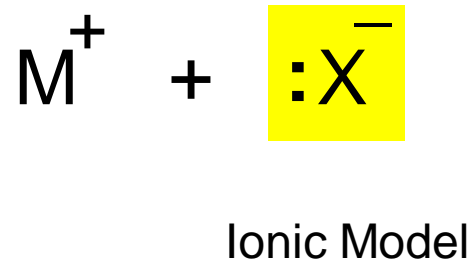
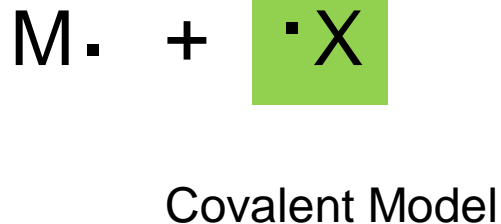
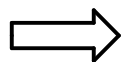
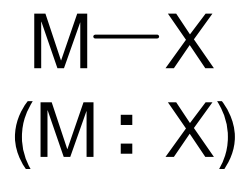


$$\therefore \text{F.O.S.} = 1 \quad (\text{すべてMn(I) : } d^6)$$

求電子芳香族置換反応における反応性



# 典型的な配位子の電子数の数え方(1)



X = H, alkyl, aryl,  
halogen (terminal)

中性  
1電子供与体

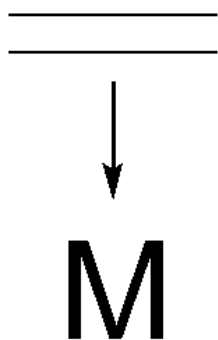
(X型)

アニオン性  
2電子供与体

$$(2 = 1 + 1 = 0 + 2)$$

# 典型的な配位子の電子数の数え方(2)

～ アルケン錯体とメタラシクロプロパン錯体 ～



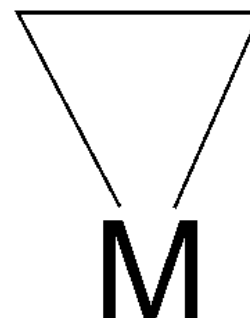
アルケン錯体

Covalent Model

Ionic Model

中性  
2電子供与体  
(L型)

$$2 = 0 + 2$$



メタラシクロプロパン錯体

Covalent Model

Ionic Model

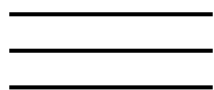
中性  
2電子供与体  
(X<sub>2</sub>型)

ジアニオン性  
4電子供与体

$$4 = (1 + 1) \times 2 = (0 + 2) \times 2$$

# 典型的な配位子の電子数の数え方(3)

～ アルキン錯体とメタラシクロプロペニル錯体 ～



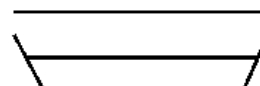
アルキン錯体

Covalent Model

Ionic Model

中性  
2電子供与体  
(L型)

$$2 = 0 + 2$$



メタラシクロプロペニル錯体

Covalent Model

Ionic Model

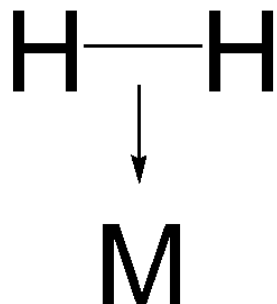
中性  
2電子供与体  
(X<sub>2</sub>型)

ジアニオン性  
4電子供与体

$$4 = (1 + 1) \times 2 = (0 + 2) \times 2$$

# 典型的な配位子の電子数の数え方(4)

～ 分子状水素錯体とジヒドリド錯体 ～



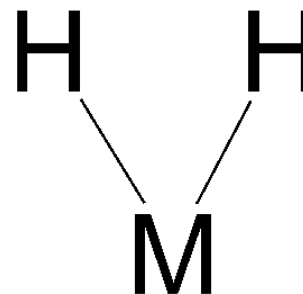
分子状水素錯体

Covalent Model

Ionic Model

中性  
2電子供与体  
(L型)

$$2 = 0 + 2$$



ジヒドリド錯体

Covalent Model

Ionic Model

中性  
1電子供与体  
(2個)

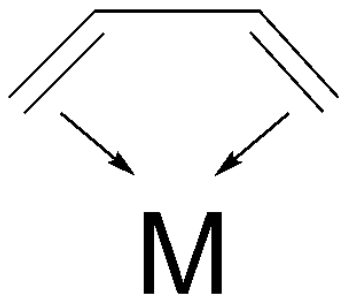
アニオン性  
2電子供与体  
(2個)

(X<sub>2</sub>型)

$$4 = (1 + 1) \times 2 = (0 + 2) \times 2$$

# 典型的な配位子の電子数の数え方(5)

～ ジエン錯体とメタラシクロペンテニル錯体 ～



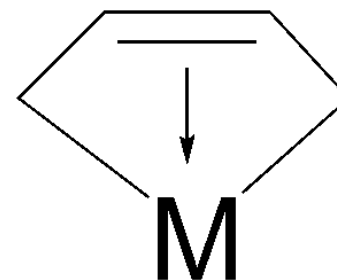
ジエン錯体

Covalent Model

Ionic Model

中性  
4電子供与体  
(L<sub>2</sub>型)

$$4 = (0 + 2) \times 2$$



メタラシクロペンテニル錯体

Covalent Model

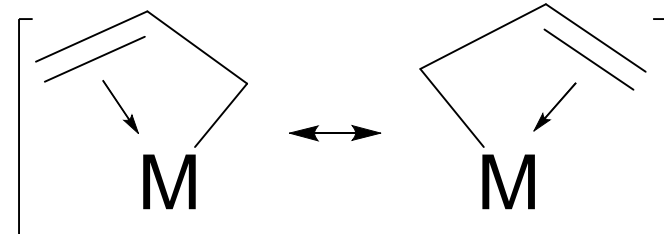
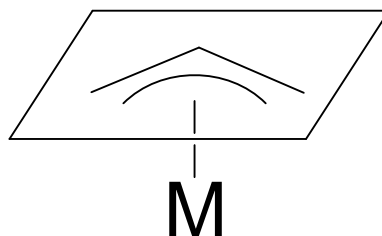
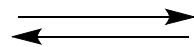
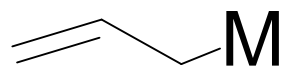
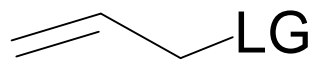
Ionic Model

中性  
4電子供与体  
(LX<sub>2</sub>型)

ジアニオン性  
6電子供与体

$$6 = 2 + (1 + 1) \times 2 = 2 + (0 + 2) \times 2$$

# 典型的な配位子の電子数の数え方(6) ~ アリル錯体 ~



σ-アリル錯体

π-アリル錯体

Covalent Model

Ionic Model

中性

アニオン性

1電子供与体

2電子供与体

(X型)

$$2 = 1 + 1 = 0 + 2$$

Covalent Model

Ionic Model

中性

アニオン性

3電子供与体

4電子供与体

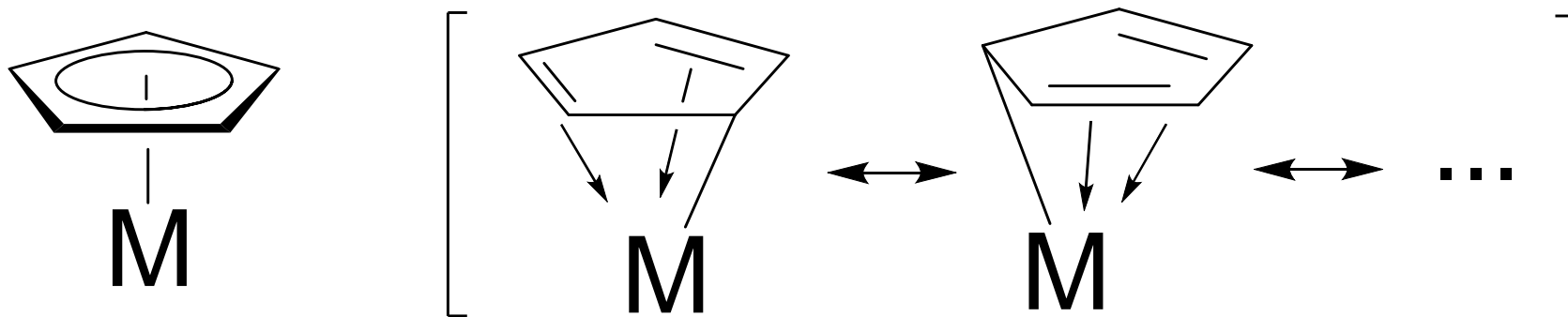
(LX型)

$$4 = 2 + (1 + 1) = 2 + (0 + 2)$$



# 典型的な配位子の電子数の数え方(7)

～ シクロペンタジエニル錯体 ～



Covalent Model

中性  
5電子供与体

Ionic Model

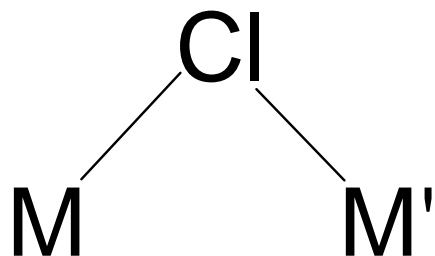
アニオン性  
6電子供与体

(L<sub>2</sub>X型)

$$6 = 2 \times 2 + (1 + 1) = 2 \times 2 + (0 + 2)$$

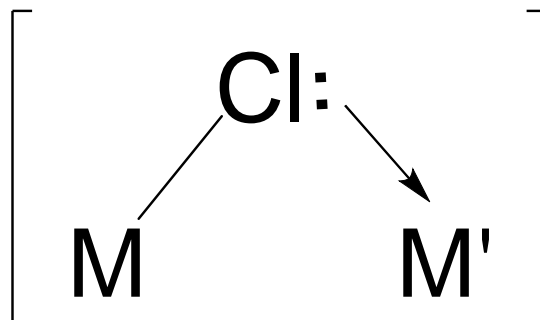
# 典型的な配位子の電子数の数え方(8)

～ 架橋ハロゲン錯体～



Covalent Model

中性  
3電子供与体



Ionic Model

アニオン性  
4電子供与体

(LX型)

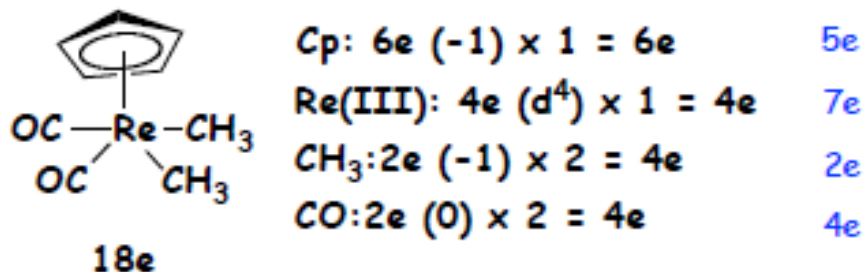
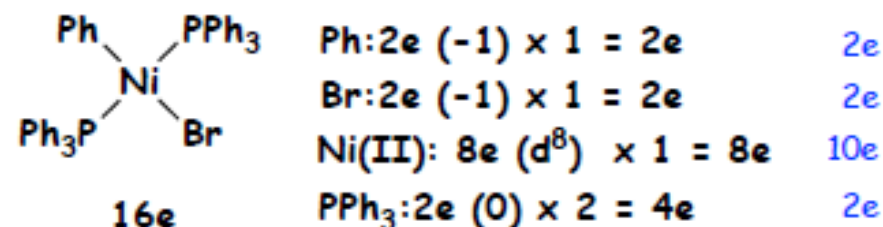
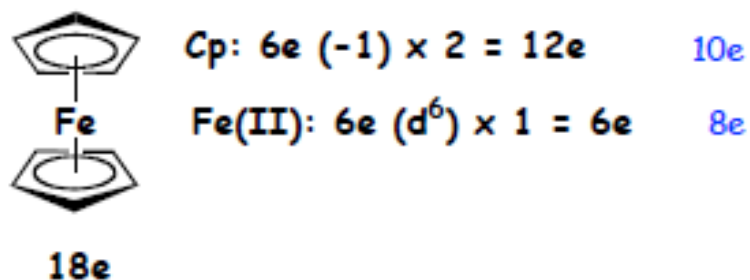
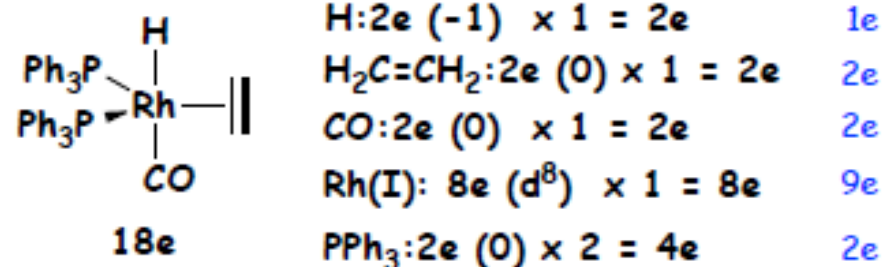
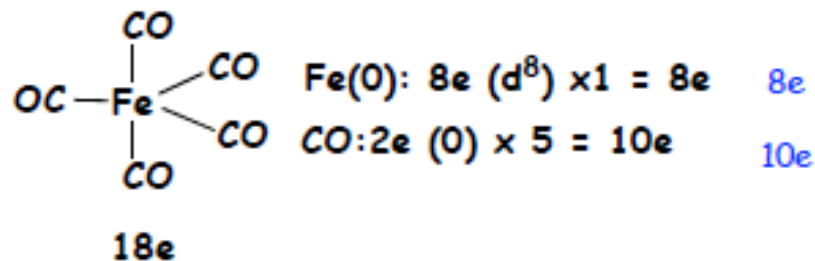
$$4 = 2 + (1 + 1) = 2 + (0 + 2)$$

---

$\mu$ : ある配位子が同時に何個の金属中心に結合しているのかを示す

(例).  $\mu$ -Cl、 $\mu_3$ -Cl

# 電子数を数えてみる (Ionic Model)

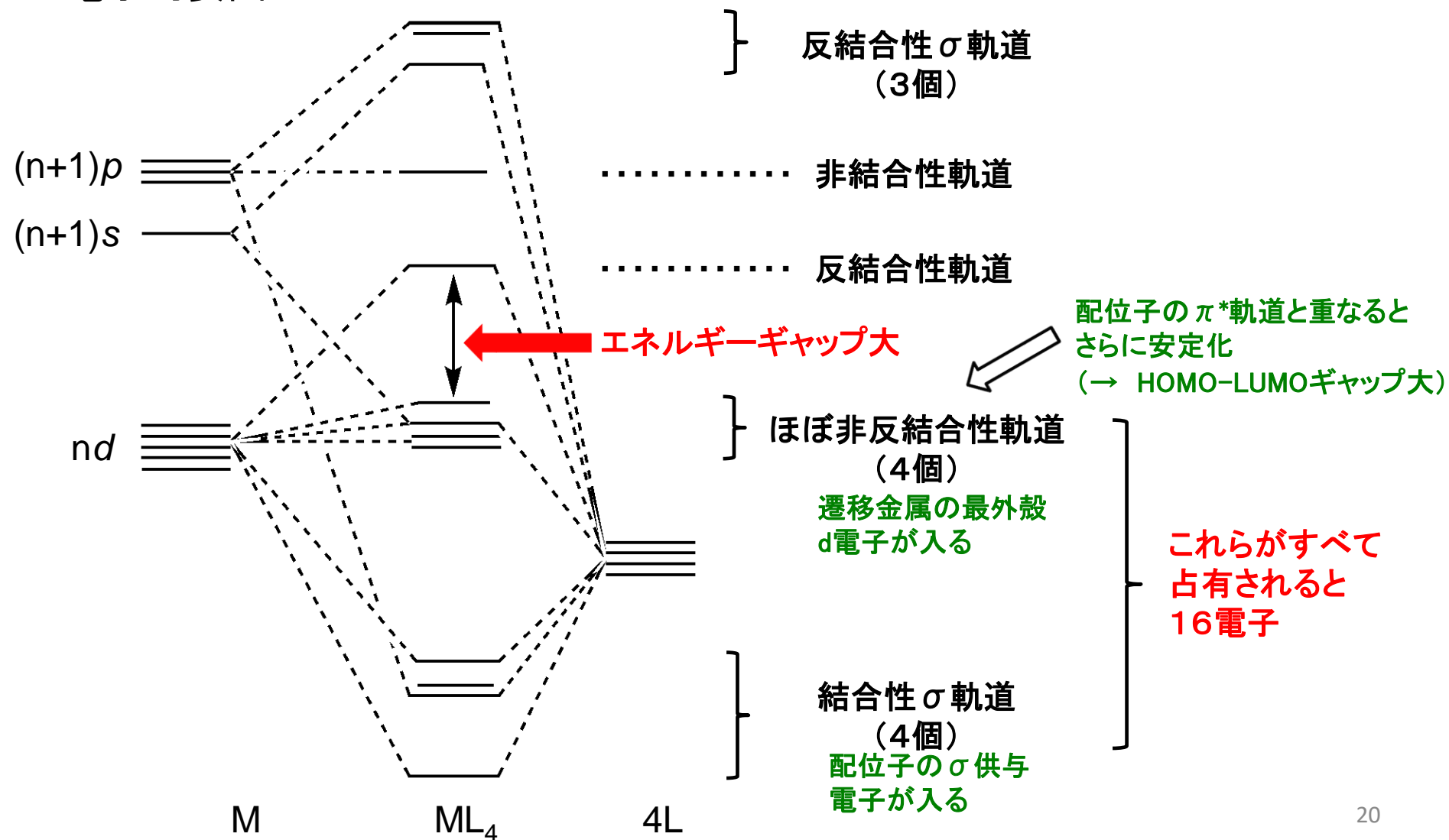


☞ Covalent Model でも数えてみて、総電子数が同じになることを確認してください

# 18電子則が成り立たない場合 (1)

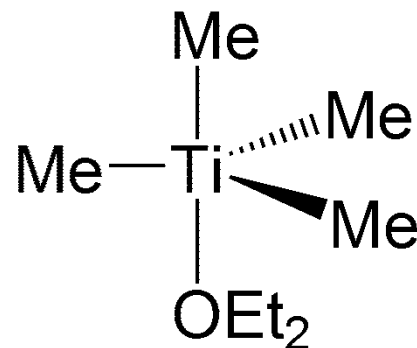
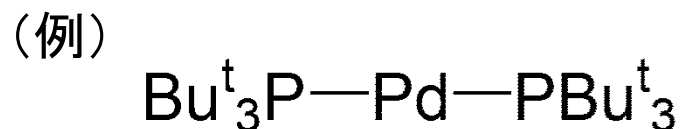
~  $ML_4$ : 平面4配位型構造:  $d^8$ 系 ~

## ・ 電子的要因



## 18電子則が成り立たない場合 (2)

- 立体的要因



- 嵩高い配位子の存在
- 前周期金属錯体

元々有するd電子数が少なく、18電子則を満たすために必要な数の金属-配位子結合を形成することが、立体的に困難