

大有機化学

第十八卷

有机金属化合物

大有機化学

18

有機金属化合物

小竹無二雄監修

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なくなつたのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであつて、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かつたほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなつてしまつておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなって来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまったとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であっていくらか理想に走った傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第18卷 有機金属化合物

執 筆 者

熊 田 誠

大阪市立大学理工学部 教授，工学博士

梶 崎 千 代 利

工業技術院名古屋工業技術試験所 第4部長，理学博士

園 欣 弥

工業技術院名古屋工業技術試験所 主任研究員

椎 名 教

大阪市立大学理工学部

妻 木 徳 一

九州大学理学部 教授，理学博士

吉 野 持

九州大学理学部 助教授

(執筆順)

装 幀 原 弘

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久保田 尚志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

目 次

有機金属化合物 熊田 誠・梶崎千代利・園 欣弥・椎名 教

1. 総 論	1
1.1 命 名 法	3
1.2 有機金属化合物の結合の形式	4
1.3 製 法	6
1.4 化学的性質	14
2. アルカル金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) の有機化合物	19
2.1 有機リチウム化合物	21
2.2 ナトリウム, カリウム, ルビジウム, セシウムの アルキルおよびフェニル化合物	29
2.3 着色芳香族アルカリ金属化合物	34
2.4 シクロペンタジエン誘導体	39
2.5 アセチレン誘導体	40
3. IB 族元素 (Cu, Ag, Au) の有機化合物	41
3.1 銅	41
3.2 銀	43
3.3 金	44
4. IIA 族元素 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) の有機化合物	48
4.1 ベリリウム	48
4.2 マグネシウム	50
4.3 カルシウム	71
4.4 ストロンチウムおよびバリウム	72
5. IIB 族元素 (Zn, Cd, Hg) の有機化合物	74
5.1 亜 鉛	74
5.2 カドミウム	77
5.3 水 銀	78

6. Ⅲ族元素 (B, Al, Ga, In, Tl) の有機化合物	94
6.1 ホウ素	95
6.2 アルミニウム	114
6.3 ガリウム	123
6.4 インジウム	127
6.5 タリウム	128
7. Ⅳ族 (Si) の有機化合物	135
7.1 有機ケイ素化合物総論	135
7.2 シラ炭化水素	144
7.3 オルガノシラン	156
7.4 アルキルおよびアリアルハロゲンシラン	160
7.5 オルガノアルコキシおよびアロキシシラン	174
7.6 オルガノシラノール	179
7.7 エステル類	184
7.8 オルガノポリシロキサン	186
7.9 複合基をもつケイ素化合物	199
7.10 オルガノシラゼンおよび関連化合物	229
7.11 オルガノシランチオールおよびシルチアン	231
7.12 オルガノイソシアニシランおよび関連化合物	232
7.13 有機ケイ素アルカリ金属化合物	234
8. ⅣB族元素 (Ge, Sn, Pb) の有機化合物	237
8.1 ゲルマニウム	237
8.2 スズ	251
8.3 鉛	263
9. ⅤB族元素 (P, As, Sb, Bi) の有機化合物	279
9.1 リン	280
9.2 ヒ素	296
9.3 アンチモン	328
9.4 ビスマス	343
10. ⅥB族元素 (Se, Te, Po) の有機化合物	350

10.1 セ レ ン	350
10.2 テ ル ル	368
10.3 ボロニウム	376
11. 遷移元素の有機化合物	377
11.1 遷移元素のアルキルおよびアリアル化合物	377
11.2 遷移元素のシクロペンタジエニル化合物	389
11.3 シクロペンタジエニル化合物と類似構造を有する遷移元素の化合物	400
11.4 遷移元素のアルコキンド	401
12. 付 録	419

有機錯化合物

妻木徳一・吉野 持

1. 総 論	425
1.1 序 論	425
1.2 配 位 結 合	426
1.3 配 位 数	427
1.4 無機有機錯化合物	427
1.5 分子内錯塩	428
1.6 キレート化合物	429
1.7 錯塩の認知	431
1.8 立 体 配 置	432
2. 一歯錯化合物	434
2.1 無機塩と有機化合物との一歯錯塩	434
2.2 金属カルボニル錯化合物	435
2.3 イソニトリル錯化合物	437
3. 二歯キレート化合物 (I)	
第1種副価環化合物 (分子内錯塩)	438
3.1 ジオキシン化合物の錯塩	438
3.2 オキソアルデヒド錯塩	439
3.3 オキシケトン錯塩	441
3.4 オキシキノン錯塩	447

3.5	オキシ酸錯塩	450
3.6	オキシエステル錯塩	451
3.7	ジケトンジオキシム錯塩	452
3.8	<i>o</i> -オキシベンジルアミン錯塩	455
3.9	8-オキシキノリン錯塩	456
3.10	1-オキシアクリジン錯塩	458
3.11	オキシベンゾキノリン錯塩	459
3.12	オキシフェナジン錯塩	459
3.13	オキシアゾ錯塩	460
3.14	ニトロソナフトール錯塩	461
3.15	オキシキノリン- <i>N</i> -オキシド錯塩	463
3.16	アミノ酸錯塩	463
3.17	アントラニル酸錯塩	465
3.18	ピコリン酸錯塩	466
3.19	キナルジン酸錯塩	466
3.20	フェナジン- <i>N</i> -カルボン酸錯塩	467
3.21	ニトロソヒドロキシルアミン錯塩	468
3.22	トリアゼン錯塩	468
3.23	ビウレット錯塩	469
3.24	ホルマザン錯塩	469
3.25	ジチゾン錯塩	470
3.26	有機金属化合物の分子内錯化合物	470
4.	二齒キレート化合物 (II)	
	第2種副価環化合物	471
4.1	ジピリジル錯塩	472
4.2	フェナントロリン錯塩	473
5.	三齒キレート化合物	474
5.1	サリチルアルデヒド- <i>o</i> -オキシフェニルイミン銅	474
5.2	<i>o, o'</i> -ジオキシアゾベンゼン銅	474
5.3	サリチラルサリチルアミン銅	475

5.4 その他の三齒錯塩	475
6. 四齒キレート化合物	476
6.1 ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン錯塩	476
6.2 フタロシアノン錯塩	479
6.3 ポルフィン錯塩	482
6.4 ポルフィリン錯塩	483
6.5 ビタミン B ₁₂	486
7. 五齒キレート化合物	487
7.1 トリサリチルアルデヒドジイミン錯塩	487
8. 六齒キレート化合物	488
8.1 エチレンジアミンテトラ酢酸錯塩	488
8.2 1,8-ビス(サリチリデンアミノ)-3,6-ジチアオクタン錯塩	488
9. 不飽和炭化水素の金属錯化合物	490
9.1 オレフィン類の金属錯化合物	490
9.2 シクロペンタジエニルの金属錯化合物	491
9.3 芳香族炭化水素の金属錯化合物	491
索引	493

有機金属化合物

熊田 誠・梶崎千代利
園 欣弥・椎名 教

1. 総 論*

有機金属化合物とは少なくとも一つの炭素-金属結合をもつ化合物のことである。もっともこの“金属”の定義については人によりさまざまである¹⁻⁶⁾。本書では最もひろい意味に解釈して、水素、炭素、窒素、酸素、イオウ、ハロゲンおよび希ガスをのぞく、他のすべての元素を“金属”としてとりあつかうことにする。

有機金属化合物の歴史は Bunsen の有名なカコジルの研究にはじまる。1760年, Cadet は酸化第一ヒ素と酢酸カリウムの混合物を蒸留して、自然発火するいやなにおいの液体を得たが、後日 Bunsen によりこの液体の主成分が酸化カコジル $[(CH_3)_2As_2]O$ であることが証明された。1841年かれは塩化カコジルを亜鉛で処理して遊離カコジル基 $(CH_3)_2As\cdot$ を単離した、と報告した⁷⁾。この Bunsen のカコジルは実は遊離基でなく、テトラメチルジアルシン $(CH_3)_2AsAs(CH_3)_2$ であることが後に証明された。とはいえ有機金属化学の濫觴としてまことに意義深い。

1849年, Frankland⁸⁾ はヨウ化エチルと亜鉛との反応で遊離エチル基をつくろうと試みた。しかしこの場合も単離された物質は遊離基でなく、ジエチル亜鉛 $(C_2H_5)_2Zn$ であった。かれはさらにほかのいろいろの金属にまで手をのびした。初期の目的である遊離アル

* 執筆担当 熊田 誠。

- 1) E. Krause, A. v. Grosse, "Die Chemie der metall-organischen Verbindungen", Borntraeger, Berlin (1937).
- 2) H. Gilman, "Organometallic Compounds" (H. Gilman 編, "Organic Chemistry, An Advanced Treatise", Vol. 1, pp. 489-580, John Wiley (1943)).
- 3) J. Chatt, "Metal and Metalloid Compounds of the Alkyl Radicals" (E. H. Rodd 編, "Chemistry of Carbon Compounds, A Modern Comprehensive Treatise", Vol. I, Part A, pp. 417-453, Elsevier (1951)).
- 4) N. V. Sidgwick, "The Elements and Their Compounds", Vol. I, II, Oxford (1952).
- 5) G. E. Coates, "Organo-Metallic Compounds", John Wiley (1956).
- 6) E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, "The Chemistry of Organometallic Compounds", John Wiley (1957).
- 7) R. Bunsen, *Ann.*, 24, 271 (1837); 31, 175 (1839); 37, 1 (1841); 42, 14 (1842); 46, 1 (1843).
- 8) E. Frankland, *J. Chem. Soc.*, 2, 263 (1849); *Ann.*, 71, 213 (1849).

キル基の単離にこそ成功しなかったが、その研究の途上今日の有機金属化学の基礎の大半が確立されたといつてよい。1869年にはアリール水銀 Ar_2Hg が Dreher と Otto¹⁾ により発見され、亜鉛化合物ではむずかしかったアリール化反応がこれをもちいて達成されるようになった。1900年にいたるまで、この二つの金属の有機化合物が有機合成化学の分野で重要な役割をはたしてきた。

1899年、Barbier²⁾ はマグネシウムの存在においてヨウ化メチルとメチルヘキセニルケトン $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COCH}_3$ より 2-メチルオクテン-2-オール $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ が生成することを観察した。この物質は、ジメチル亜鉛をもちいても得られるものである。つまりうゑの反応で、メチルマグネシウム化合物が中間に形成されることが想像された。翌1900年、Barbier の弟子 Grignard³⁾ が実際に、エーテルの存在においてハロゲン化アルキル RX とマグネシウムから RMgX 形の化合物をつくることに成功した。今日グリニャール試薬として知られる化合物である。その反応の様式が従来の亜鉛や水銀のアルキル化合物に類似であるばかりでなく、反応性は高く、かつとりあつかいがいっそう容易なため、これまで亜鉛、水銀が占めていた有機合成化学における地位はすっかりグリニャール化合物によりとってかわられた。20世紀のはじまりとともに有機金属化合物の化学が躍進した。化学療法面で、また無機化学、有機合成の分野で数々のかげやかしい貢献がなされた。Ehrlich, Grignard, Schlenk らがつぎつぎに新しい成果を報告した。

1904年、Kipping⁴⁾ はグリニャール反応を有機ケイ素化合物の合成に応用して新しい分野を開拓し、今日のシリコン工業の基礎をきずいた。Schlenk の研究が合成ゴム工業の発展に、あるいは水銀、ヒ素などの化学療法剤の進歩に大きな影響のあったこともみのがすことはできない。鉛やテルルの有機化合物がガソリン機関用燃料のアンチノック剤としてすぐれていることがわかったのはその後しばらくしてからのことである。Kraus の功績によってテトラエチル鉛の工業的生産が容易になった。その生産額は年々激増し、鉛資源の枯渇に対して真剣な対策を講じなければならぬ段階にあるという。

1930年には Ziegler と Colonius⁵⁾ が有機リチウム化合物を金属リチウムとハロゲン化炭化水素から直接つくる方法をみいだした。有機リチウム化合物はグリニャール化合物のなすほとんどすべての反応をおこなうばかりでなく、独特の反応をおこなうことがわかり実用面においてグリニャール化合物にまさるともおとらぬ有機金属化合物となった。

1) E. Dreher, R. Otto, *Ber.*, **2**, 542 (1869). 2) P. Barbier, *Compt. rend.*, **128**, 110 (1899).

3) V. Grignard, *Compt. rend.*, **130**, 1322 (1900). 4) F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc.*, **20**, 15 (1904). 5) K. Ziegler, H. Colonius, *Ann.*, **478**, 135 (1930).

最近では 1952 年に Ziegler 一派による有機アルミニウム化合物が華々しい姿で登場した¹⁾。オレフィンの重合触媒として、また有機合成薬品としてその工業化が確立された。

この発展はグリニャール化合物および有機リチウム化合物の発見にも匹敵する。

戦後塩化ビニルプラスチックの増産とともに、その安定剤として大きく浮かびあがった有機スズ化合物もみおとすことはできない。

遷移金属の有機化合物に関する進歩もめざましい。100 年にわたって何回となく試みられながら成功しなかったチタンの有機化合物が、1953 年 Herman と Nelson²⁾ の手によって合成、単離された。また Kealy, Pauson³⁾ および Miller, Tebboth, Tremaine⁴⁾ が 1951~2 年にフェロセン (ビスシクロペンタジエニル鉄) を発見した。これによってまったく新しい有機金属化合物の分野が開かれた。

1.1 命 名 法⁵⁾

有機金属化合物は、金属に結合する有機名に金属名をつけて命名する。たとえば、ジメチル亜鉛 (dimethylzinc) $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ 、テトラエチル鉛 (tetraethyllead) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ 、塩化フェニルマグネシウム (phenylmagnesium chloride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ など。しかし、もし金属が有機原子団と複雑な化合物をつくるときには金属を置換基とみなしてよい。たとえば $\text{ClHgC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ はクロルメルクリ安息香酸 (chloromercuribenzoic acid) である。

ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモンをのぞく金属の有機化合物はすべてうえの命名法による。ケイ素化合物には特別の命名法が採用されている⁶⁾。またゲルマニウムではゲルマン (germane) GeH_4 の誘導体として、ヒ素ではアルシン (arsine) AsH_3 、アンチモンではスチビン (stibine) SbH_3 の誘導体としてよばれる。ホウ素のアルキルおよびアリール化合物の命名にはうえの二とおりがもちいられている。たとえば $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ はトリエチルホウ素 (triethylboron)、またはボリン (borine) BH_3 の誘導体と考えてトリエチルボリン (triethylborine) とよばれる。またスズ-スズおよび鉛-鉛結合をもつ有機化合物ではとくにつぎのようにも命名される。ヘキサメチルジスタナン (hexamethyldistannane) $(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$ 、ヘキサメチルジプランバン (hexamethyldiplumbane) $(\text{CH}_3)_3\text{PbPb}(\text{CH}_3)_3$ 。

1) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952). 2) D. F. Herman, W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3877, 3382 (1953). 3) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951). 4) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632. 5) 漆原義之, “大有機化学”, 別巻 1, p. 111, 朝倉 (1957). 6) 漆原義之, “大有機化学”, 別巻 1, p. 113, 朝倉 (1957).

有機金属錯化合物については系統的な命名法がまだない。Li[B(CH₃)₄] はテトラメチルホウ素リチウム (lithium tetramethylboron) のほか、テトラメタンホウ酸リチウム (lithium tetramethanoborate)* とよばれている。

1.2 有機金属化合物の結合の形式

金属-炭素結合にはいろいろの形式がある。

遷移金属をのぞくすべての金属は、有機化学でなじみの深い結合様式により炭素と結合し、多少とも安定な有機金属化合物をつくる。アルカリ金属のように非常に陽性な金属はイオン結合、あるいはこれを多分におびた共有結合によってアルキルまたはアリール基と結合する。電気陰性度の差が炭素とあまりことならない金属はほとんど共有結合にちかい結合によって、比較的安定な有機金属化合物を形成する。

遷移金属はイオン結合をつくるほど炭素よりも電氣的に陽性でない。またおそらく、安定な共有結合をつくり得るほど、アルキルあるいはアリール基の特定な一つの炭素とその軌道を重ねあわせることができないのであろう^{1,2)}。遷移金属は普通の結合形式で有機金属化合物をつくることはきわめてまれである³⁾。少なくとも一つそのアルキルまたはアリール誘導体が単離されている元素といえば、わずかにチタン (例: C₆H₅Ti(OC₃H₇)₃)、クロム (例: (C₆H₅)₃CrBr) および白金 (例: (CH₃)₃PtI) の三つにすぎない。非常に不安定なため単離することができず、したがって別のたしかな証拠を必要とはするが、まずそのアルキルまたはアリール誘導体が存在するものと考えられる元素には、マンガン、コバルト、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、レニウムなどがある。そのほかの遷移金属についてはいまのところ、アルキルまたはアリール誘導体をつくるという証拠がまったく得られていない。

しかし遷移金属はうえとはまったく別の結合様式により、ある特殊な原子団と結合して有機金属化合物をつくることができる。この場合は単純なイオン結合や、 σ 結合ではない。金属の d 軌道と有機原子団にふくまれる π 軌道との間の結合が重要な役割を演ずるのである。これはさらにつぎの三つの形式にわかかれる。(1) カルボニル誘導体、シアン化物、シアン化物の錯化合物、アセチレン誘導体などにはほぼ共通の結合形；(2) 白金-オ

* テトラメチルホウ酸リチウム (lithium tetramethylborate) とよぶことがある。

1) H. H. Jaffé, G. O. Doak, *J. Chem. Phys.*, **21**, 196 (1953). 2) H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1462 (1954). 3) F. A. Cotton, *Chem. Revs.*, **53**, 551 (1953).

ゴジック体は主としてイオン結合；イタリック体は主として共有結合；
枠内は遷移金属で主として d 軌道による結合。

1. 總 論

レフィン錯化合物の結合形；(3) 金属-シクロペンタジエニル化合物の結合形である^{1,2)}。
本書ではこの(1)と(2)に属する化合物は除外した。

表 1.1 は Thomsen-Bohr の周期表である。元素記号の字体によって炭素-金属結合の形式を区別した。

1.3 製 法^{3,4)}

有機金属化合物の合成法を分類すればおよそ 30 とおりになる。これらのうちには広い範囲の金属に対して適用できるごく一般的な方法もあれば、あるかぎられた金属だけにしか通用しない、かなり特殊な方法もある。

1.3.1 遊離金属をもちいる反応

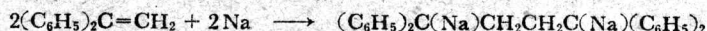
a. 炭化水素との反応

(i) メタル化反応 (metalation) これは炭化水素分子の酸性水素原子を陽性金属で置換する方法である。



この反応が製法として実用になる場合は比較のかぎられている。金属としては主としてアルカリ金属だけ、炭化水素としてはアセチレン、シクロペンタジエン、トリフェニルメタンなどのように活性の強い水素をもつものだけがこの反応を円滑におこなう。またフェロセンが加熱還元鉄上にシクロペンタジエンを通じてつくられる。

(ii) 不飽和結合への金属の付加 アルカリ金属は芳香族原子団の結合している炭素-炭素不飽和結合に容易に付加してジメタル誘導体をつくる。オレフィンの種類により、正常付加と、二量体化付加がおこなわれる。



(iii) 炭素-炭素結合の切断 弱い C-C 結合をもつある種の炭化水素はアルカリ金属で切断され、二つの有機金属化合物をあたえる。とくに Na-K 合金 (液体) が有力で、ひろくもちいられている。



1) P. L. Pauson, *Quart. Revs.*, 9, 391 (1955). 2) E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, 67, 475 (1955).
3) R. G. Jones, H. Gilman, *Chem. Revs.*, 54, 835 (1954). 4) E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, "The Chemistry of Organometallic Compounds", p. 42, John Wiley (1957).