

レドックス電位について その5 渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

分子軌道計算による HOMO エネルギーと有機金属化合物のレドックス電位との直線関係の代表例として、このシリーズの3回目でもふれた $\text{Mn}[(\text{CO})_{6-n}(\text{CNR})_n]^+$ があげられる¹⁾。CNR はアルキル又はアリルイソシアネートである。カルボニルは σ ドナーで、かつ強い π アクセプターである。アルキルイソシアネートも σ ドナーかつ π アクセプターであるが、 π アクセプター性はカルボニルほど強くない。前回でも述べたように、CO が結合すると金属の d 軌道の t_{2g} 電子 (同じく π 性である) が CO の π^* 軌道 (CO の半結合性軌道) と強く相互作用し、金属からカルボニルへの逆供与が起こる。前回では t_{2g} 軌道が π^* 軌道との相互作用により押し下げられるため、レドックス電位が正方向に傾くと述べた。配位に電子を供与するため金属周りの電子密度が減少する。結果として、金属中心が酸化され難くなるためレドックス電位が正方向にシフトするという見方もできる。あるいは、金属周りの電子密度が減少し、有効核荷電が増える。その結果、HOMO 準位が低下 (安定化) する。HOMO 準位の低下はレドックス電位の正方向へのシフトにつながるという具合である。いづれにしても、結合する CO の数を増やすとレドックス電位は正方向にシフトする。逆に、CO の数を減らすと (n を大きくすると) レドックス電位は負方向にシフトする。

化合物 $\text{M}[(\text{CO})_{6-x}(\text{CNR})_x]$ で中心金属を Cr(0) 又は Mn(I) として x を変えたときのレドックス電位をプロットすると、右図のように直線的に変化する (Cr(0)、Mn(I) はそれぞれゼロ価、一価イオンの酸化状態。従って両化合物は等電子構造である)。しかも、Cr と Mn の直線はほぼ平行である。Pletcher らはこの関係に対して次式を与えた。

$$E^0 = A + x \left(\frac{\partial E^0}{\partial x} \right)_L + 1.48y$$

A は用いる媒体 (溶媒と支持電解質) や参照電極などによって決まる定数、x はカルボニルを置換する配位子の数、y は錯体の電荷である。y にかかる係数 1.48 は、カルボニル数が同じで等電子構造のカルボニル錯体についての実測値の平均から求められた値である (下表)。電荷を 1 つ増やすと 1.48V、正方向にシフトすることを意味する。この値は一般的に参考になる。

周期律表上、隣りあった原子で類似のレドックス系では、一般に原子番号の小さい金属が、より負電位にレドックス反応を示す傾向がある。ヘキサカルボニルの V、Cr、Mn の等電子錯体の系列でこの傾向が当てはまる。[$\text{V}^-(\text{CO})_6; -0.35\text{V}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6; +1.12\text{V}$, $\text{Mn}^+(\text{CO})_6; +2.62\text{V}$]

表. 電荷が 1 異なる等電子錯体間のレドックス電位差

I	II	$E_{\text{II}}^0 - E_{\text{I}}^0 = \Delta E^0$
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$1.12 - (-0.35) = 1.47$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$2.62 - 1.12 = 1.50$
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$	$1.55 - 0.07 = 1.48$
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_3)$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_3)]^+$	$2.24 - 0.71 = 1.53$
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2$	$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2]^+$	$1.73 - 0.20 = 1.53$
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNiPr})_3$	$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)_3]^+$	$1.24 - (-0.19) = 1.43$

1) Pickett, Pletcher, J. Organometal. Chem., 102, 327 (1975)

本文の内容を無断で引用・複写・複製することを禁じます。

ビー・エー・エス株式会社 03-3624-0331 <http://www.bas.co.jp/1744.html>

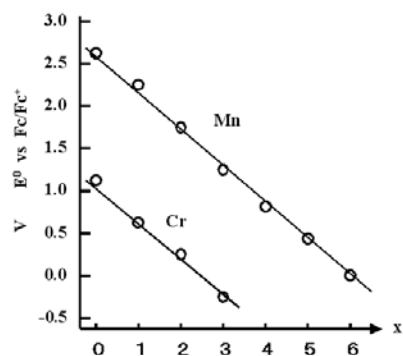


図. アクセプター数とレドックス電位