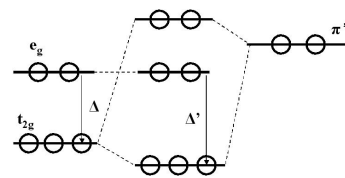


レドックス電位について その4

レドックス電位と HOMO-LUMO の対応については、有機遷移金属錯体を材料にするのは興味深い。金属周りの価電子数は 18 電子になることが多い (18 電子則)。ここでは 6 配位、正八面体錯体を考える。配位子の作る結晶場の中で中心金属の d 軌道は 5 重縮退が解けて、非結合性の t_{2g} 軌道 (3 重縮退) と反結合性の e_g 軌道 (2 重縮退) に分裂する (結晶場分裂 Δ)。d 軌道への電子の配置は、 Δ の大きさと電子対形成による不安定化エネルギー (P) との兼ね合いによって決まる。P の方が大きいければ、先に t_{2g} 軌道に 3 個まで、次いで e_g 軌道に 2 個入るという具合に、電子対形成を避けて平行スピンの多い配置になる (高スピン型)。逆に、 Δ の方が大きいと、電子対形成による不利益の代償を払ってでも、より安定な t_{2g} 軌道に 6 個まで先に入る (低スピン型)。レドックス中心が金属の場合 (HOMO、LUMO が金属からくる準位)、HOMO、LUMO 準位が e_g 軌道であるか t_{2g} 軌道であるかによってレドックス電位は大きく異なってくる。 t_{2g} 軌道であれば、より正電位に傾くことになる。結晶場理論では配位子の電荷による静電的相互作用から出発するので、 σ 結合的相互作用しか考慮しない。 π 結合的相互作用を取り入れた配位子場理論や分子軌道理論がより現実に近い。金属の 3d、4s、4p 軌道 (第一遷移金属の場合) と配位子の軌道 (σ と π 軌道) の対称性が合ったもの同士が相互作用をする。一般に金属の d 軌道は配位子の σ 軌道より高く、配位子の空 π 軌道 (半結合性軌道) より低い。 π 型の t_{2g} 軌道は配位子の空 π 軌道と相互作用し、押し下げられる。この軌道と σ^* 軌道 (e_g 由来) との間が結晶場分裂 Δ に相当する。結合に参加する金属の原子価軌道 d^5sp^3 軌道から 18 電子則が一般に成立することが納得できる (9 個の各軌道に 2 電子入るので計 18 電子になる)。配位子の空 π 軌道 (π^* ; 配位子にとっては反結合性軌道) が比較的安く、d 軌道に近いと、 $d \pi(t_{2g})-\pi^*$ 軌道相互作用が大きくなり、 t_{2g} 軌道を押し下げ、先にできていた結晶場分裂 Δ (金属の e_g 、4s、4p 軌道と配位子の σ 型軌道との相互作用の結果できる分裂) は、 Δ' に増大する (配位子場分裂)。模式的に描くと右図のようになる。これは金属から配位子へ π 逆供与が起こることを意味している。この π 逆供与の起こり易さを配位子について並べると次のようになる。右側の配位子ほど π 逆供与は大きい (強い π 受容体、 π アクセプター)。

図. $d \pi(t_{2g})-\pi^*$ 相互作用の効果

t_{2g} 軌道が HOMO-LUMO 準位ならば、安定化する方向 (下向き) だから、レドックス電位は正方向にシフトすることになる。カルボニルやイソシアネートが配位した化合物のレドックス電位が正方向になるのはこのためである。一方、アミノ基は π 受容性は低く、 t_{2g} 軌道の低下はないので、アミノ化合物は負方向の電位を示しやすいことになる。

前回はカルボニルへの逆供与によって金属周りの電子密度が減ることにより酸化され難くなるからレドックス電位が+シフトすると述べたが配位子場理論による解釈では以上のようなことになる。

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>