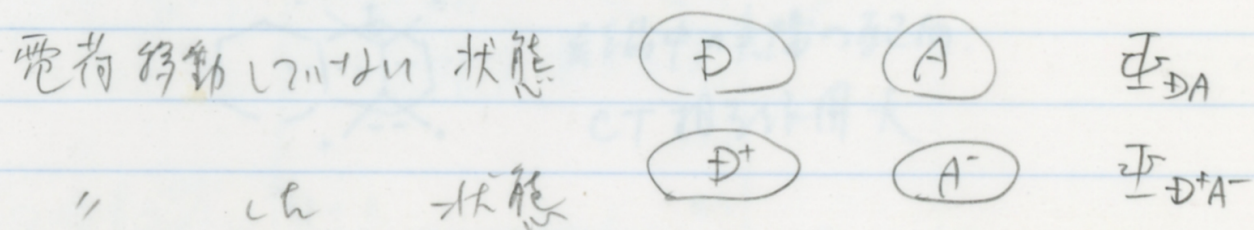


Charge Transfer Interaction

電子供与性分子 D と電子受容性分子 A との間には v.d.W 力より強い引力が生じる。

電荷移動 (CT) 錯体の形成が可能。

完全な一電子移動ではクーロン力で説明できない部分もあるが、電荷移動共鳴により別の引力が働いている。



Mulliken の説明

真の波関数は「両方の」

$$\Psi = a\Psi_{DA} + b\Psi_{D^+A^-}$$

mixing の起る理由は

この共鳴による安定化はヘンダーソン $\boxed{D} \leftrightarrow \boxed{D^+}$ の安定化の例と同じことだ。

Charge Transfer Interaction

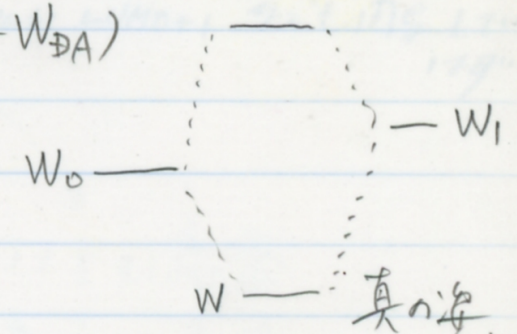
左、右の CT 状態を考慮 (CT 相互作用が弱い場合 ($a \gg r$),
二次の摂動論により示すエネルギー W は

$$W = W_{DA} - (H - S W_{DA})^2 / (W_{DA} - W_{DA})$$

ただし エネルギー積分 $H = \int \Psi_{DA} H \Psi_{DA} dv$

重なり積分 $S = \int \Psi_{DA} \Psi_{DA} dv$

である。

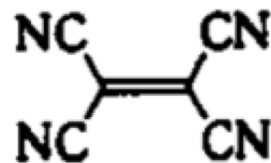


- ① W_{DA}^- と W_{DA} が近いほど (電子移動エネルギーが小さいほど)
→ D が小さいイオン化ポテンシャル, A が高い電子親和力を持つ
- ② Ψ_{DA}^- と Ψ_{DA} の重なりが大きいほど,
→ D の HOMO と A の LUMO が空間的に近く, かつ
移動前後の波動関数が相似性が高いことにより
FC 重なりほど,

CT 相互作用は大きくなる。

Charge Transfer Interaction

ナフタレンとTCNE



結晶中の実際の配向 (図2.3)
HOMO-LUMOの有効な重なりに
制御されている

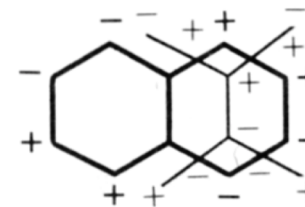


図 2.3 ナフタレンと TCNE の配向 (CT 相互作用最大)

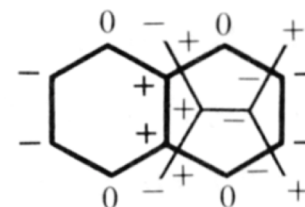
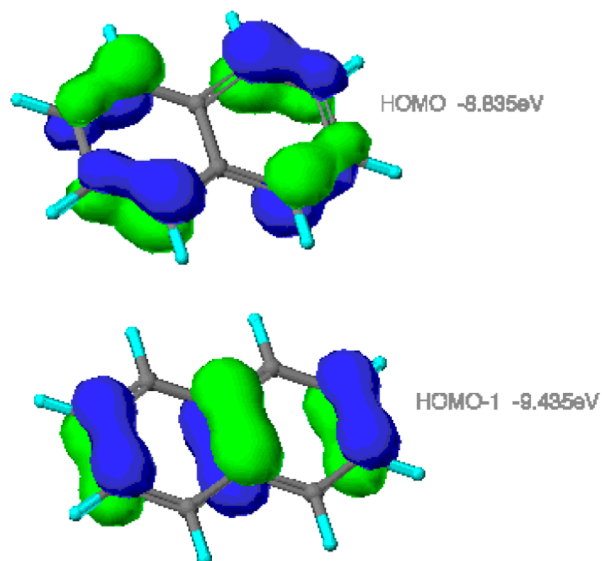


図 2.4 ナフタレンと TCNE の配向 (弱い CT 相互作用)

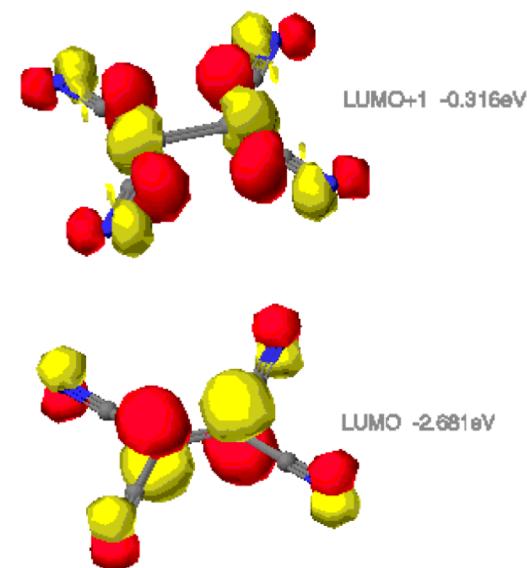
+ - は位相であって
電荷ではない

PM3 (semiempirical)

Naphthalene

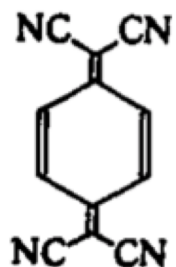


TCNE

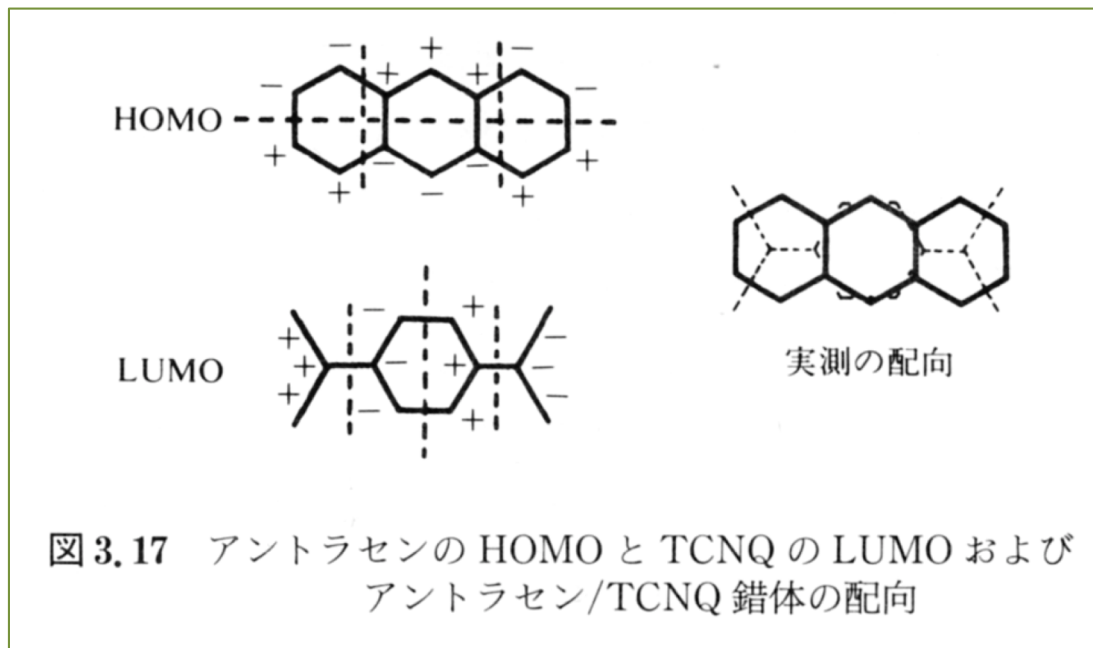


Charge Transfer Interaction

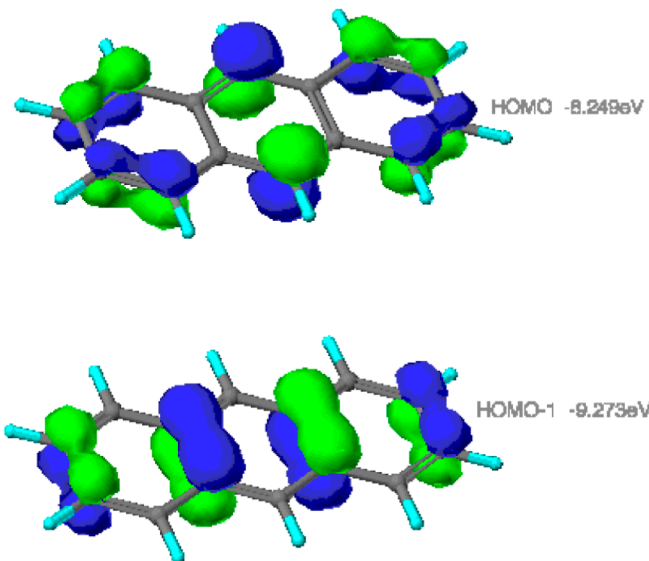
アントラセンとTCNQ



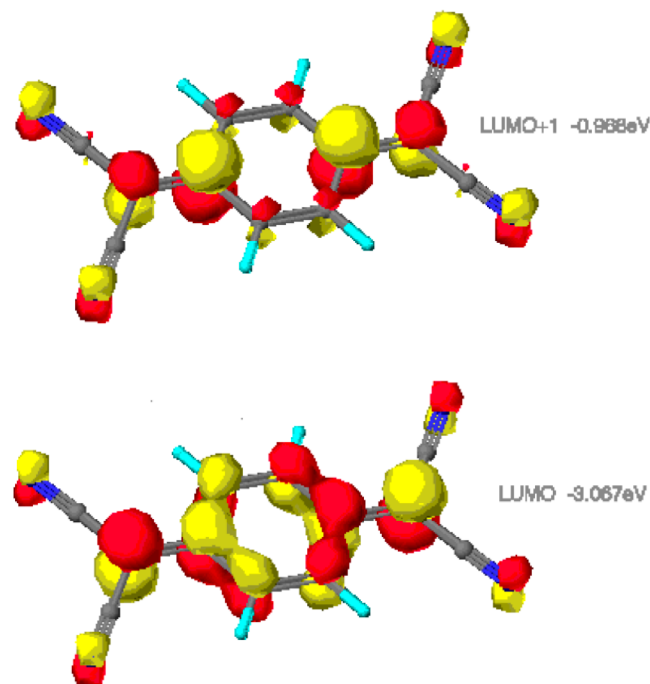
結晶中の実際の配向には
HOMO-1とLUMOの重なりも
関与しているようだ



Anthracene



TCNQ



低次元であるがゆえに、パイエルス転移とか（ポリエンなら結合交替とか）が起こる。
TTF-TCNQ の CT 錯体が典型例である。電導性は π - π 重なりのある b 軸方向だけ

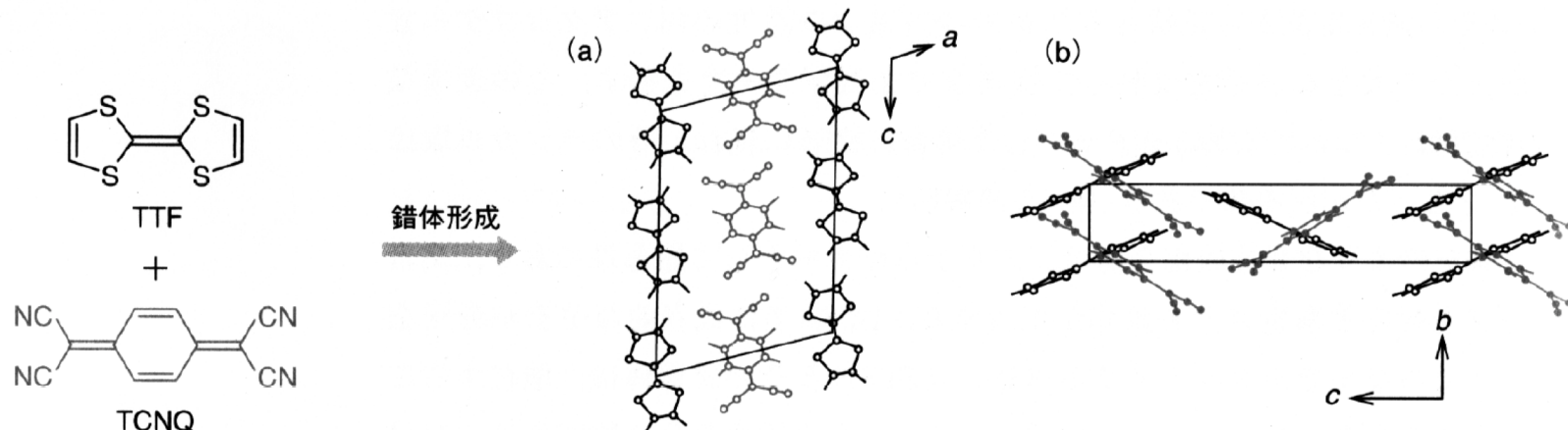


図 8・8 TTF-TCNQ (1:1) 錯体. (a) b 軸方向から (上から), (b) a 軸方向から (横から)

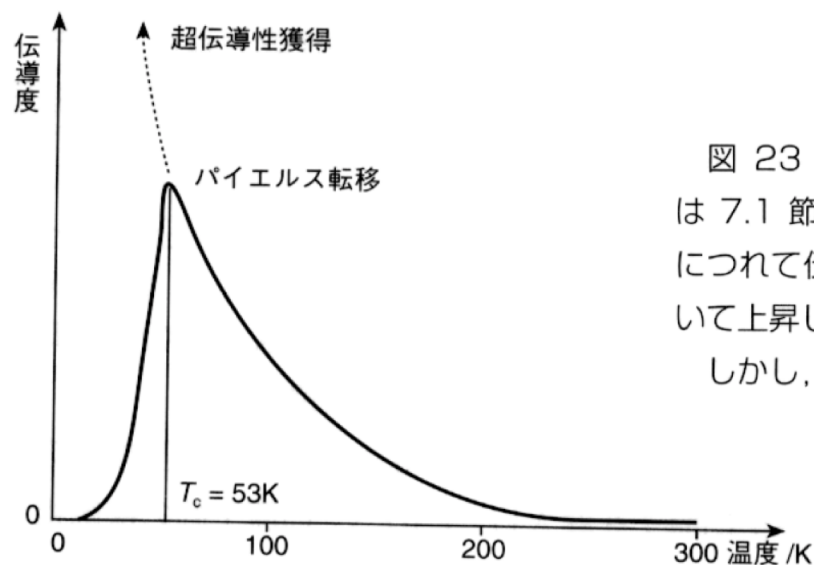


図 23 は TTF-TCNQ 電荷移動錯体の伝導度の温度依存性である。伝導度は 7.1 節図 2 で見た金属伝導度の温度変化と同じ傾向を示して、低温になるにつれて伝導度が向上している。100K を切る辺りから伝導度は急勾配を描いて上昇し、十分に超伝導性獲得を視野に入れたかのような傾向を示している。しかし、次の瞬間の急落である。この不連続な急落をパイエルス転移と呼ぶ。

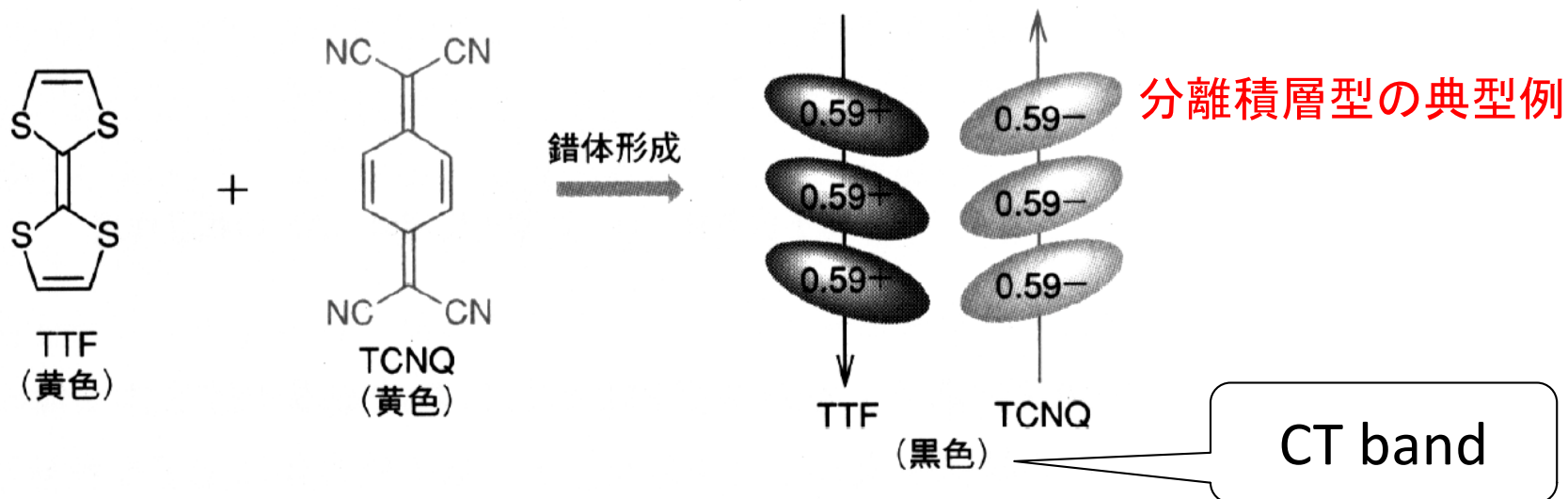
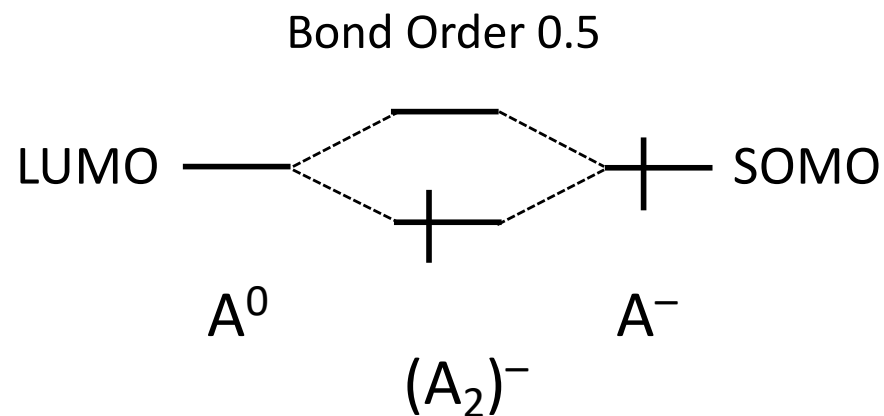
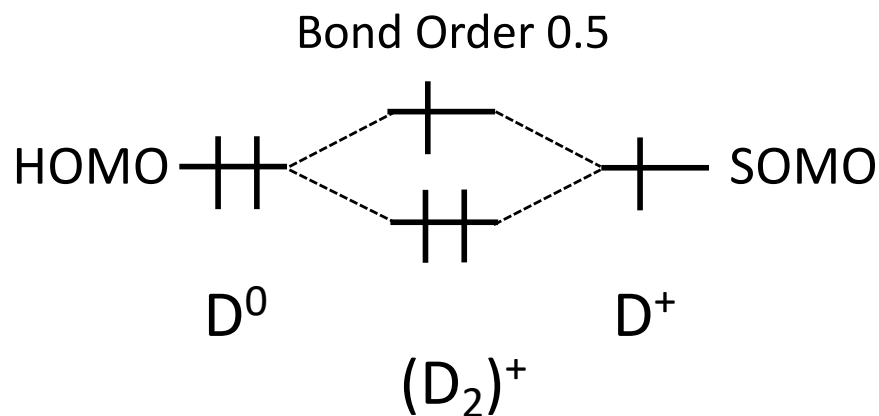


図4・19 TTF-TCNQの(1:1)錯体

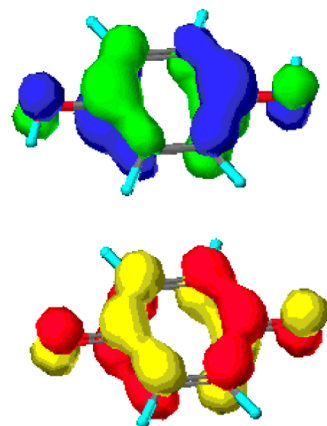
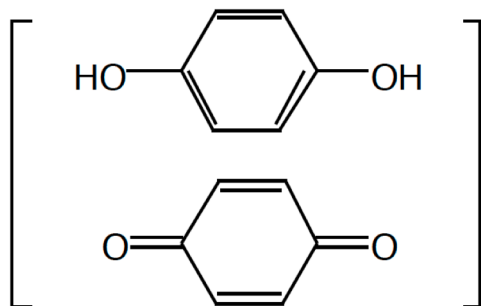
分子平面に対して鉛直に積み重なる結晶構造をカラム構造と呼ぶ。
 カラム構造には DADADA---「交互積層」と、DDD---&AAA---「分離積層」がある。
 電荷量の小さいとき、例えば0.5価程度であるときには後者が得られやすい。



Charge Transfer Interaction

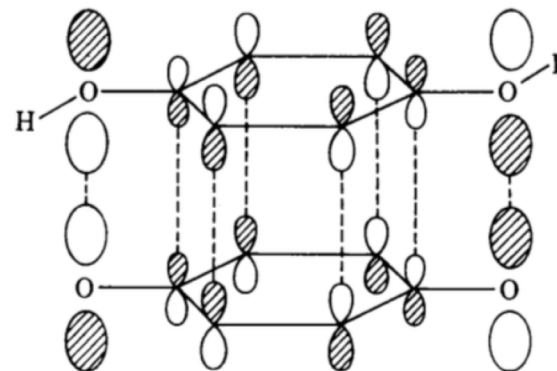
Quinhydrone

$C_{12}H_{10}O_4$, mp. 169-172 °C



HOMO -8.755eV

LUMO -1.706eV



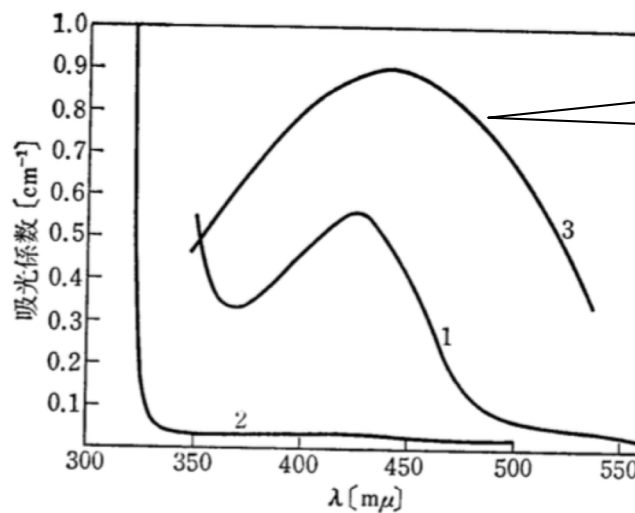
キンヒドロンにおけるヒドロキノンのHOMOとキノンのLUMOの相互作用
[福井謙一, 化学反応と電子の軌道, p.113, 丸善 (1976)]

交互積層型の典型例



図 3・16

注: グラファイトの面間隔は 3.35 Å である。



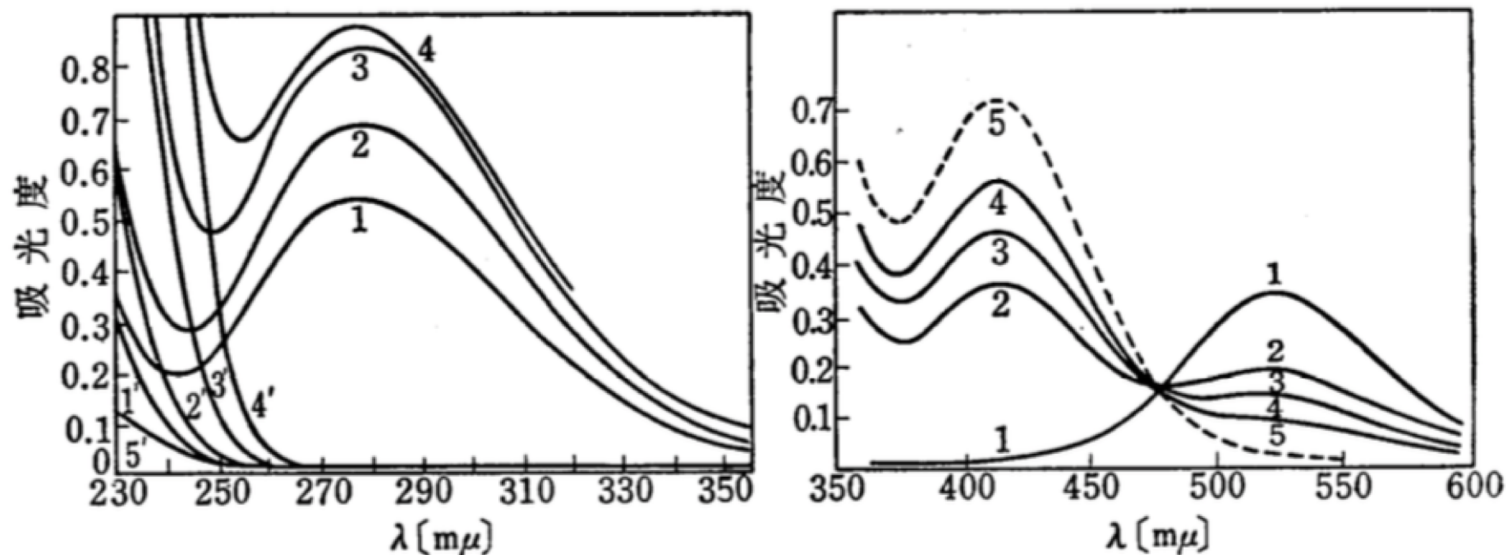
CT band

1: *p*-ベンゾキノン 2: ヒドロキノン 3: キンヒドロン

図 3・15 キンヒドロン吸収スペクトル(酸性水溶液)

Charge Transfer Interaction

アミン/ヨウ素



光路長=1.0cm

ヨウ素 3.64×10^{-5} [mol/l]

トリエチルアミン

1 : 2.95×10^{-4} [mol/l]

2 : 5.90×10^{-4}

3 : 1.965×10^{-3}

4 : 5.90×10^{-3}

曲線 1', 2', 3', 4' はトリエチルアミンのみの溶液のスペクトル (濃度はそれぞれ曲線 1, 2, 3, 4 に対応する). 曲線 5' はヨウ素のみの溶液スペクトル

(a) 近紫外部 (25°C)

光路長=10.002cm

ヨウ素 3.55×10^{-5} [mol/l]

トリエチルアミン

1 : 0 [mol/l]

2 : 1.95×10^{-4}

3 : 3.90×10^{-4}

4 : 7.80×10^{-4}

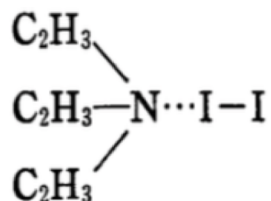
曲線 5 は完全に分子化合物を生成したヨウ素分子の吸収スペクトル

(b) 可視部

図 3・14 トリエチルアミンとヨウ素の混合溶液 (溶媒: *n*-ヘプタン) の吸収スペクトル

Charge Transfer Interaction

二つの分子の結合エネルギーは吸収スペクトルの温度変化から 12kcal と決定されている¹⁹⁾. またトリメチルアミンとヨウ素の分子化合物結晶の X 線回折から分子化合物は,



のようにヨウ素分子はアミンの対称軸上にあることがわかっているが, これは電荷移動が N の孤立電子対からヨウ素の σ 反結合性軌道へ起こると考えた場合, 両軌道間の重なり積分を最大にするような構造である. NI 間隔は 2.27\AA で N と I の van der Waals 半径の和 3.65\AA よりずっと短く, むしろ共有結合半径の和 2.03\AA に近い. また I と I の間隔は 2.83\AA で I_2 分子の正規の間隔 2.66\AA よりだいぶ長くなっている²⁰⁾. これらの事実は N \cdots I 間に強い結合ができていていることを示す. この分子化合物のジオキササン中での双極子モーメントは 12.0D と測定されている²¹⁾.

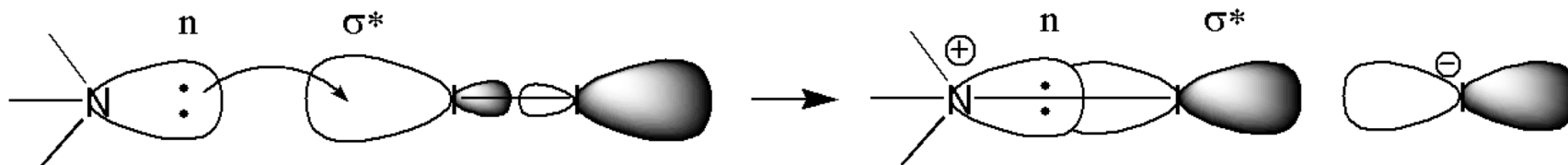
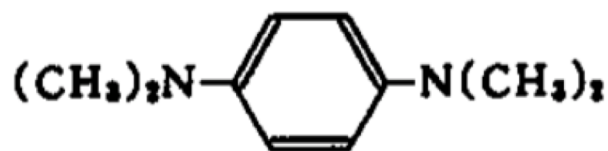
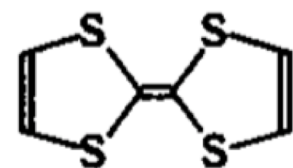
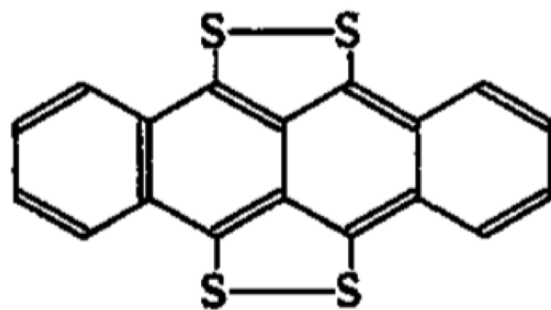
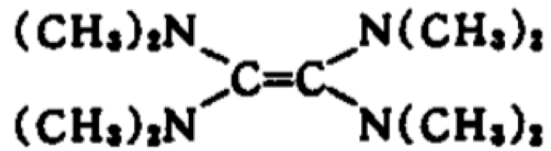


表 3.8 おもな有機化合物のイオン化電位

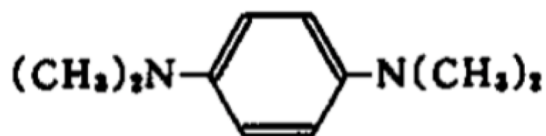
アセチレン	11.41 eV		
エチレン	10.51		
ベンゼン	9.25		
ナフタレン	8.14		
アントラセン	7.36		
ピレン	7.37		
アニリン	7.69		
フェノール	8.50		
クロロベンゼン	9.06		
ニトロベンゼン	9.9		
ピリジン	9.27		
ピロール	8.27		
フラン	8.89		
チオフェン	8.87		
			6.20 eV
			6.4
			6.07
			5.36

Molecular design for organic (electron-) donors

(1) π -conjugate molecules.

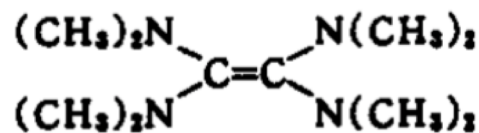
Because π molecular orbitals are frontier.

(2) **Electron-donating substituents** are applied.



TMPDA

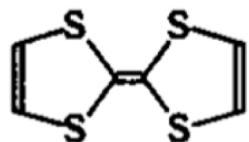
tetramethylparaphenylenediamine



TDAE

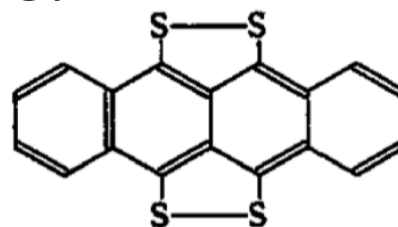
tetrakis(dimethylamino)ethylene

(3) Gain of **aromatic** stabilization energy.



TTF

tetrathiafulvalene



TTT

tetrathiotetracene

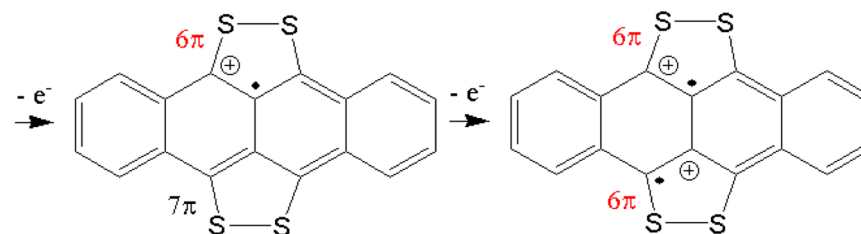
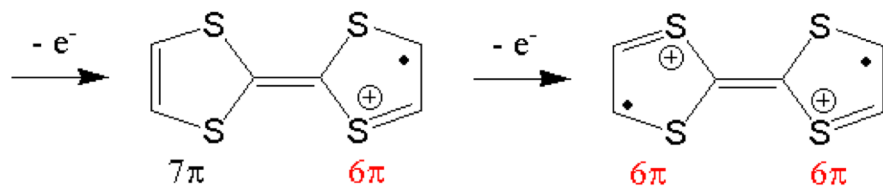
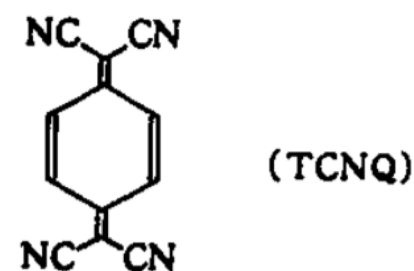
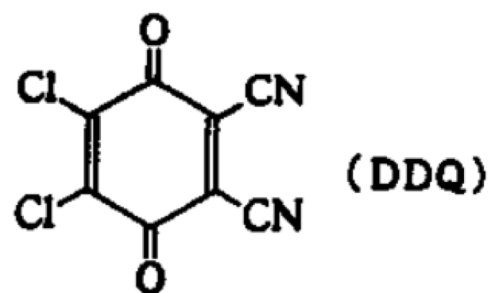
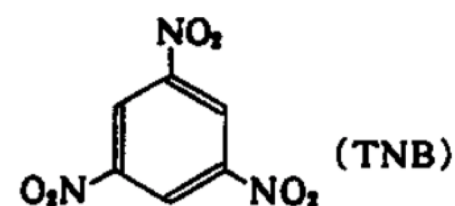
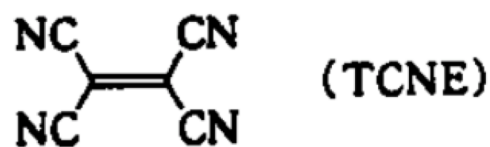


表 3.9 おもな有機化合物の電子親和力

エチレン	-1.78 eV	1,2,4,5-テトラシアノベン	2.15 eV
ベンゼン	-1.15	ゼン	
ナフタレン	-0.19	ベンゾキノン	1.89
アントラセン	0.56	クロラニル	2.76
ピレン	0.59	2,3-ジクロル-5,6-ジシア	3.13
フマロニトリル	0.75	ノベンゾキノン (DDQ)	
ニトロベンゼン	1.19	テトラシアノエチレン	2.3
1,3,5-トリニトロベンゼン	1.73	(TCNE)	
無水マレイン酸	1.4	7,7,8,8-テトラシアノキノ	2.83
ピロメリット酸無水物	2.04	ジメタン (TCNQ)	

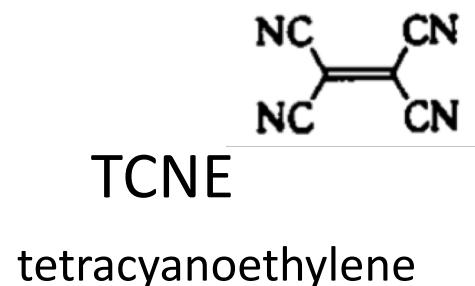
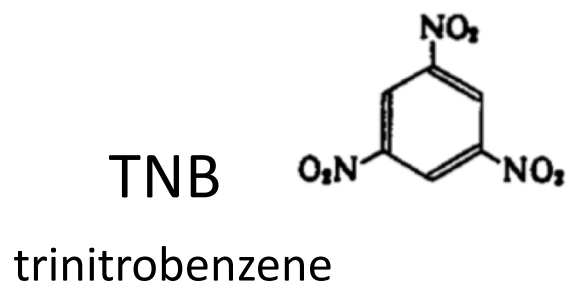


Molecular design for organic (electron-) acceptors

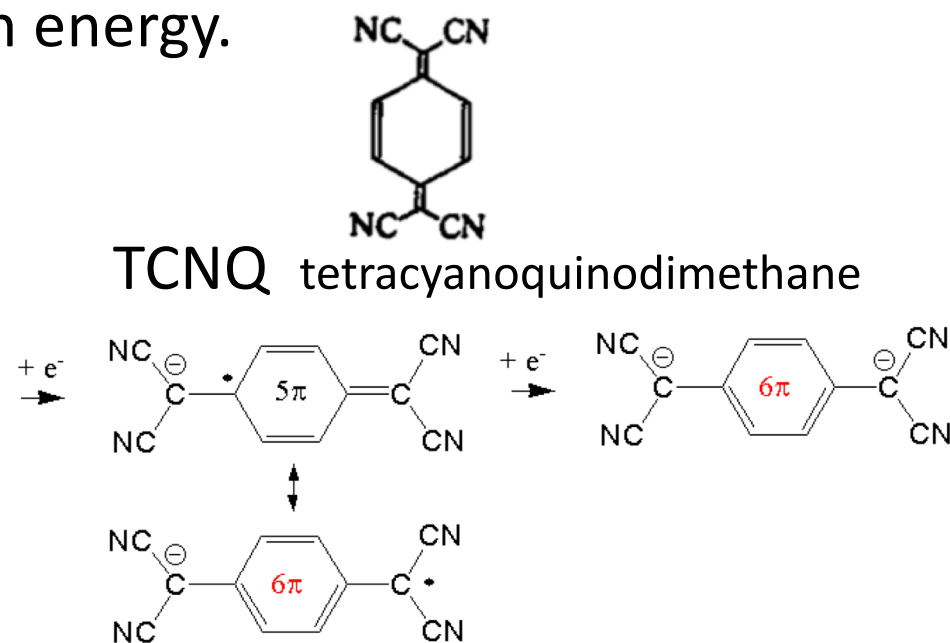
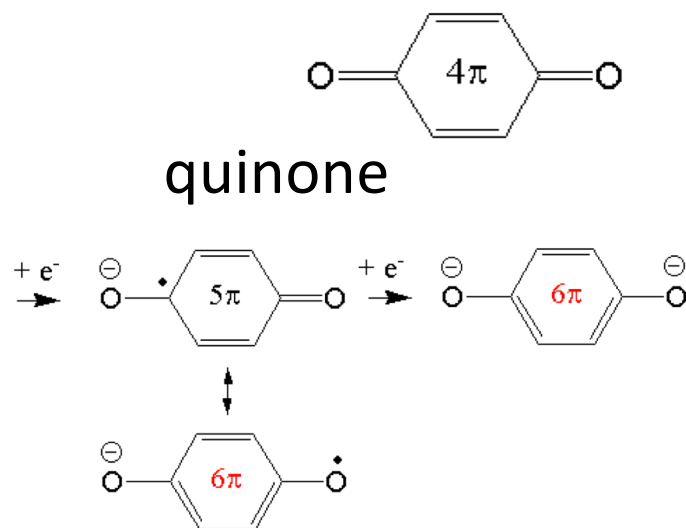
(1) π -conjugate molecules.

Because π^* molecular orbitals are frontier.

(2) Electron-withdrawing substituents are applied.



(3) Gain of aromatic stabilization energy.



Quiz:

This figure shows a plot of the redox potential (measured in a cyclic voltammetry) against the Hammett substituent constant σ for various TCNQ's.

- 1) What is "redox potential"?
- 2) What is "Hammett σ constant"?
- 3) Why are they correlated? A molecular-orbital level diagram would be helpful.

