

CT 相互作用

(参考書「大学院有機化学」(講談社)、「励起状態の化学」(東京化学同人))

表 3.8 おもな有機化合物のイオン化電位

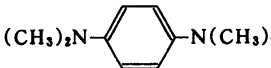
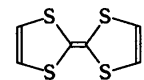
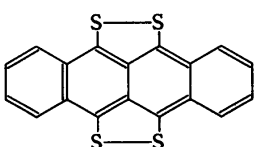
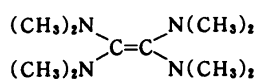
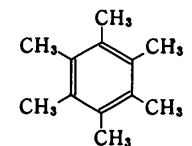
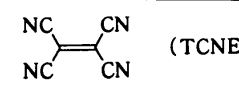
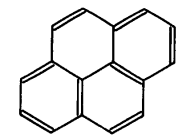
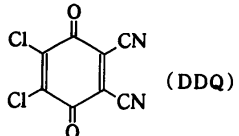
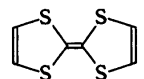
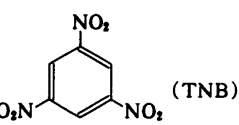
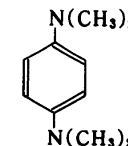
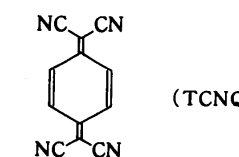
|         |          |  |         |
|---------|----------|--|---------|
| アセチレン   | 11.41 eV |  |         |
| エチレン    | 10.51    |  |         |
| ベンゼン    | 9.25     |  |         |
| ナフタレン   | 8.14     |  |         |
| アントラセン  | 7.36     |  |         |
| ピレン     | 7.37     |  |         |
| アニリン    | 7.69     |  |         |
| 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      |  |         |
| ビリジン    | 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    |

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-テトラシアノベンゼン | 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)        |         |

表 3.10 強い電子供与体と電子受容体の例

| 電子供与体   | 電子受容体  |
|---|--|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

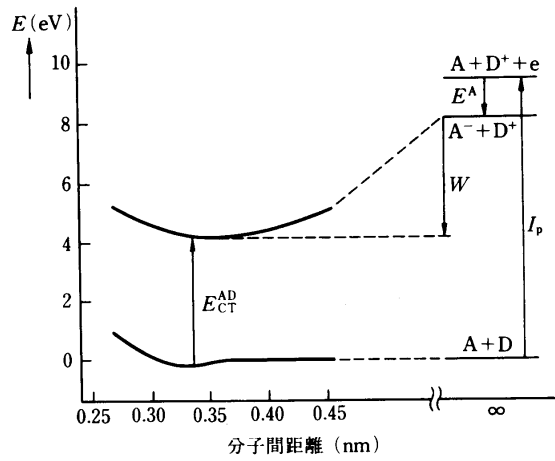


図 3.34 CT 錯体における励起エネルギー ( $E_{CT}^{AD}$ ) とイオン化電位 ( $I_p$ ), 電子親和力 ( $E^A$ ), クーロン引力 ( $W$ ) との関係

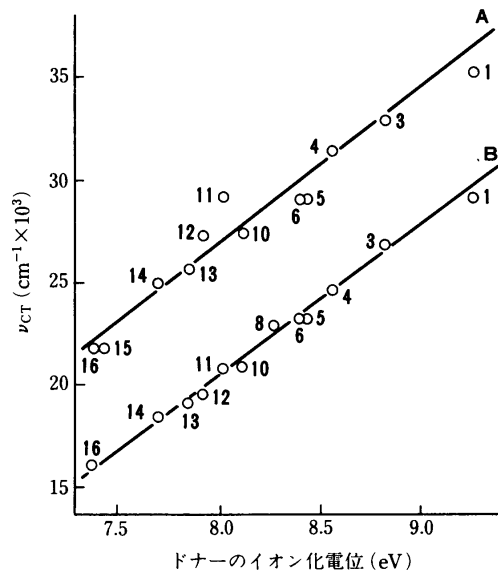
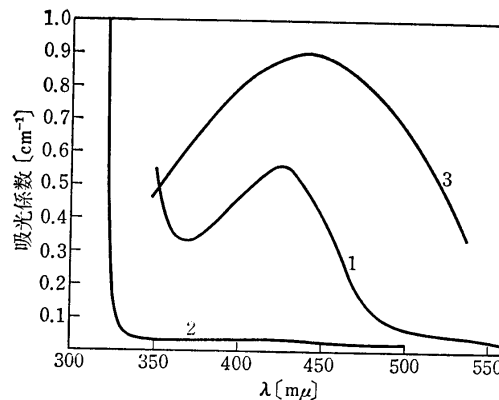


図 3.35 ドナーのイオン化電位と  $\nu_{CT}$  との関係。1:ベンゼン, 3:トルエン, 4:*o*-または *m*-キシレン, 5:*p*-キシレン, 6:メシチレン, 7:スチレン, 8:ビフェニル, 9:アニソール, 10:ナフタレン, 11:ズレン, 12:ペンタメチルベンゼン, 13:ヘキサメチルベンゼン, 14:アニリン, 15:アズレン, 16:アントラセン, A:1,3,5-トリニトロベンゼン, B:クロラニル  
[R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, p.45, Academic Press (1969)]

### 例 1) キンヒドロソ



1: *p*-ベンゾキノン 2: ヒドロキノソ 3: キンヒドロソ  
図 3.15 キンヒドロソの吸収スペクトル(酸性水溶液)

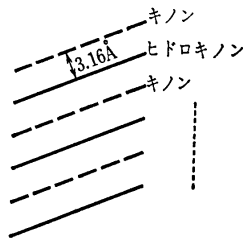


図 3・16

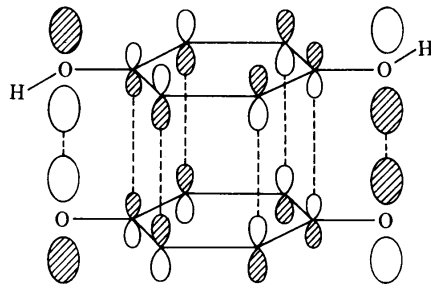
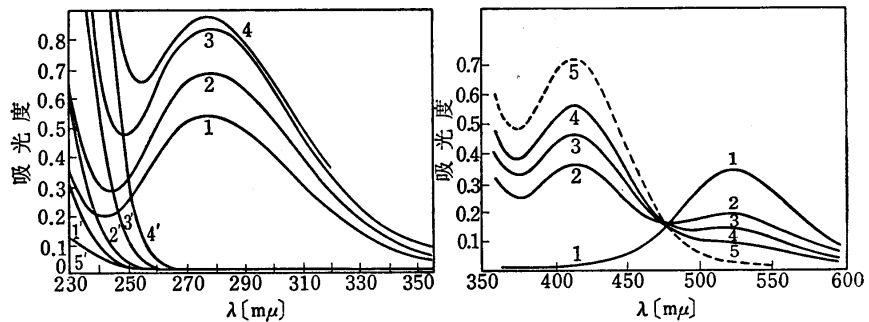


図 3.33 キンヒドロロンにおけるヒドロキノンの HOMO とキノンの LUMO の相互作用  
[福井謙一, 化学反応と電子の軌道, p.113, 丸善 (1976)]

例 2 ) アミン/ヨウ素



光路長=1.0cm

ヨウ素  $3.64 \times 10^{-5}$  [mol/l]

トリエチルアミン

1 :  $2.95 \times 10^{-4}$  [mol/l]

2 :  $5.90 \times 10^{-4}$

3 :  $1.965 \times 10^{-3}$

4 :  $5.90 \times 10^{-3}$

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  $3.55 \times 10^{-5}$  [mol/l]

トリエチルアミン

1 : 0 [mol/l]

2 :  $1.95 \times 10^{-4}$

3 :  $3.90 \times 10^{-4}$

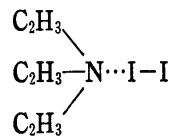
4 :  $7.80 \times 10^{-4}$

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

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<sup>19)</sup>. またトリエ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  $\sigma$  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  $2.27 \text{ \AA}$  で N と I の van der Waals 半径の和  $3.65 \text{ \AA}$  よりずっと短く, むしろ共有結合半径の和  $2.03 \text{ \AA}$  に近い. また I と I の間隔は  $2.83 \text{ \AA}$  で  $\text{I}_2$  分子の正規の間隔  $2.66 \text{ \AA}$  よりだいぶ長くなっている<sup>20)</sup>. 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ソン中での双極子モーメントは 12.0D と測定されている<sup>21)</sup>.