

3190：電荷移動力

キーポイント：電荷移動力の原因は、HOMO-LUMOの相互作用；電荷移動力と交換力の違い；電荷移動力と配位結合が区別される場合

特定の分子同士が強固な結合をつくることがあります。たとえば、*p*-ヒドロキノン (**1**) と *p*-ベンゾキノン (**2**, *p*-キノンともいう)。**1**は無色、**2**は淡黄色の結晶です。これらを当量ずつエーテルに溶かし、混合すると（濃度により）濃い黄色から赤褐色の溶液となり、やがて金属的光沢をもつ黒緑色の針状結晶が析出します。この物質をキンヒドロ（quinhydrone）とよびます。機器分析を用いてこの新物質を調べると、**1**と**2**の分子を保ちながらもしっかりと結合しているのがわかります。このような例は他にもいっぱいあります。分子の中の原子価はすべて満たされており、化学結合の範囲からは外れます（じゃ、配位結合は？・・・あとで述べます）。

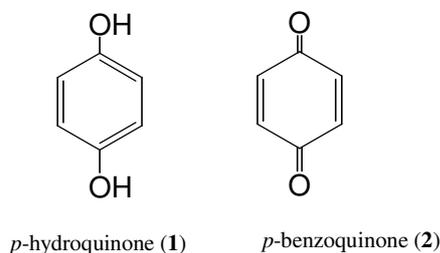


図 1. *p*-ヒドロキノンと *p*-ベンゾキノンの構造

このように原子価が満たされている分子同士が合わさってきた化合物を**錯体 (complex)**¹⁾あるいは**分子化合物 (molecular compound)**²⁾とよびます。この結合、場合によっては化学結合に相当するほどの強さとなることがあります。

ところで、*p*-ヒドロキノンと *p*-ベンゾキノンの結合は、結合の強さ、色の変化などの物理的変化が大きすぎ、これまで述べた分子間相互作用（分散力、交換力、静電相互作用）では、説明できません。これ以外の分子間力の存在が示唆されます。それが**電荷移動相互作用 (charge-transfer interaction)**です。

[電荷移動相互作用]

原子価が満たされている分子 A, B が近づくと A の電子は B へ、B の電子は A へ広がろうとします（電子は広がるとその運動エネルギーは低下します）。このとき、すべての原子の原子価は満たされていますので、交換反発が発生します (3170)。しかし、分子 A の HOMO (最高被占軌道) と分子 B の LUMO (最低空軌道) のエネルギー準位が近い場合、分子 A から B へ電子（電荷）が流れます（このとき、電子がラジカルのように独立して動くのではなく、電子対が流れると考えてください）。電子の運動範囲が広がるため、電子の運動エネルギーは低下し、さらに、A は正に B には負に荷電するため両者には静電的な結合 (A^+B^-) が生じます。これら（電子の運動エネルギー低下と静電相互作用）が合わさった結合力を電荷移動力といい、生成した結合体を電荷移動錯体とよびます。電子を供給する分子（この場合 A）を**ドナー (donor)**、電子を受ける分子 (B) を**アクセプタ (acceptor)**とよびます。

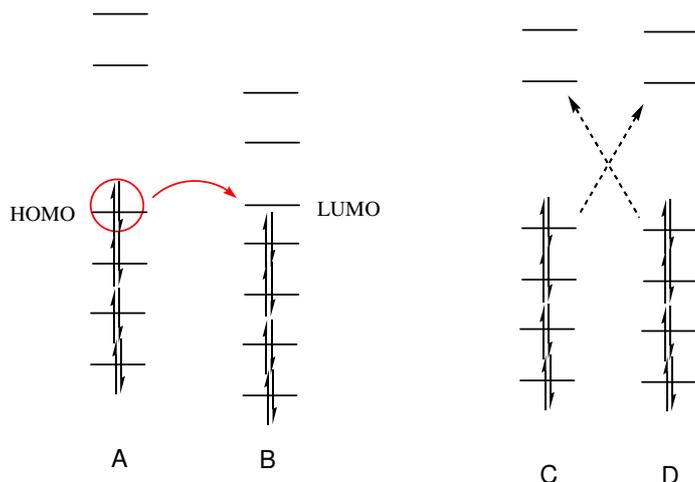


図 2. 電荷移動相互作用の条件. 電荷移動力が顕著になるのは, ドナーの **HOMO** とアクセプタの **LUMO** の準位が近いとき (**A** と **B**). 準位差の大きい **C** と **D** の場合電荷移動力は小さい (相互作用の大きさは準位のエネルギー差の 2 乗に反比例する).

HOMO と **LUMO** の軌道のエネルギー準位が近いことがポイントですので, すべての化合物間で電荷移動相互作用が強く働くのではありません. **HOMO** と **LUMO** の準位が近いという条件が必要です. 電荷移動錯体は選ばれた分子間で形成するのです. 電荷移動錯体を形成するとき, 分子の比率は簡単な整数比となり, 1:1 とか 1:2 ですが, それ以上の例もありますが, 大部分は 1:1 です.

[配位結合と電荷移動錯体]

BH_3 と NH_3 の結合は配位結合であると説明しました (2280). 配位結合の形成原因は電荷移動錯体形成と全く同じです. つまり, 配位結合は強力な電荷移動力による結合です. この場合のドナーの

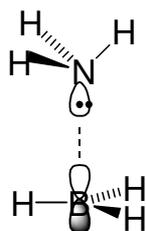


図 3. 配位結合体? 電荷移動錯体? (どちらともいえます.)

HOMO は孤立電子対, アクセプタの **LUMO** は空の原子軌道です.

$\text{R-NO} + \text{O} \rightarrow \text{R-NO}_2$ のように, 反応前の化合物や原子の特質を全く失ってしまうような反応体を与える場合は, 電荷移動反応とはいわず配位結合とよんでいます.

[色の変化の説明]

p-ヒドロキノンは無色, *p*-キノンは淡黄色の物質で, 電荷移動相互作用でできたキンヒドロンは黒色, 溶液は濃褐色です. 電荷移動相互作用によるこの色の変化はどのように説明されているのでしょうか.

原子軌道と原子軌道が相互作用して新たな軌道である分子軌道がつくられるという考え方が現在の化学結合の理解です (2410)。この考え方を分子にも適用します。つまり、分子 A と B が近づくと分子 A の波動関数と B の波動関数 (それぞれ複数あります)、が相互作用して A, B が一体となった新たな波動関数が形成されということです。このいきさつを説明しましょう。

その前に、分子の波動関数について考えましょう。A 分子の波動関数 (Ψ_A) は、電子のスピンを考慮に入れなければ A の被占分子軌道の積で表されます^{3,4)}。B 分子についても同様です。

$$\Psi_A = \psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2 \dots \quad 1$$

ここで $\psi_1^2 \cdot \cdot$ は分子軌道 ψ_1 に電子 2 個入ることを表します。電荷移動相互作用は、分子の波動関数を用いて次のように理解されます。“A と B が近づくと A の波動関数 Ψ_A と B の波動関数 Ψ_B が混ざりあい全体の波動関数で結合性の Φ と反結合性の Φ^* が生じる。それらは、 Ψ_A と Ψ_B の一次結合で近似できる” というものです⁵⁾。2 式で、 a および b は Φ に対する Ψ_A および Ψ_B の寄与の大きさを

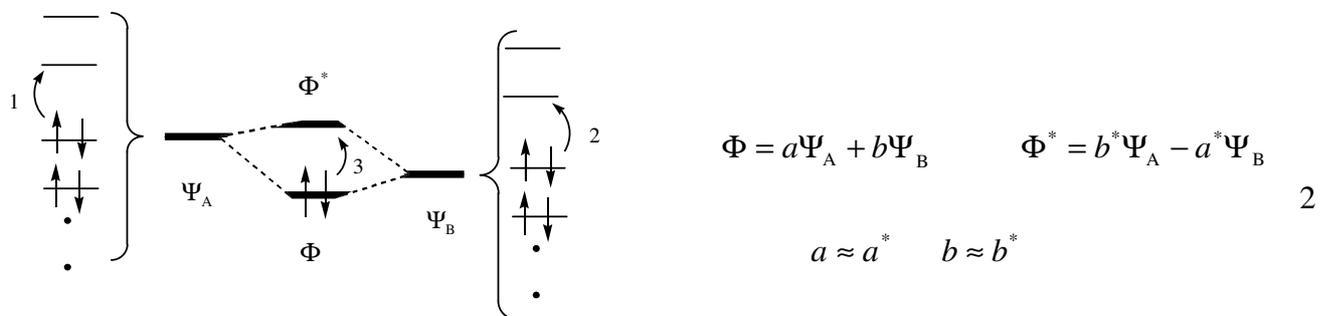


図 4. 電荷移動相互作用の波動関数表現。

表す定数で、それらは反結合性の波動関数 (Φ^*) の係数(a^* , b^*)とそれぞれ大体等しい値を持ちます。もし Ψ_A および Ψ_B の準位が等しければ $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ですが、一般には $a \neq b$ となります。ここで、 Φ^* では a^* , b^* の位置が逆になることに注意してください。

光の吸収は電子を低いエネルギーの状態から高い準位に上がることに対応します。ひとは、400 (紫) ~800nm (赤) の波長の電磁波を色として感じます。それらの電磁波が太陽の光線と同じスペクトルで目に入った場合、無色あるいは白色 (=無色の光の乱反射) に見えます。400~800nm の光スペクトルの一部が欠損するとその補色が見えます。たとえば、白色 (無色) から 400nm 付近の光を除くとその補色として黄色系の色となります。また白から 800nm 付近の赤を除くと青色系の色となります。以上が、電荷移動錯体の色の変化の説明の準備です。

電荷移動相互作用する前の光の吸収の最長波長は、波動関数 Ψ_A または Ψ_B の基底状態から最も低いエネルギー準位の励起状態への電子励起 (Ψ_A^* または Ψ_B^*) に対応します。多くの場合は図 4 の 1 および 2 の矢印で示すように Ψ_A および Ψ_B の HOMO から LUMO への励起になります。

電荷移動相互作用した状態での電子励起は、 Φ から Φ^* への励起です (3 の矢印の励起)。この励起は Φ の HOMO から LUMO への電子遷移に対応します。

Φ は Ψ_A および Ψ_B の MO から構成されていますので、 Ψ_A または Ψ_B のよりエネルギーの高い準位の HOMO から、 Ψ_A または Ψ_B のより低い準位の LUMO への電子励起となりますので、励起エネルギーは必ず小さくなります。キノヒドロンの例では、相互作用の前の *p*-ヒドロキノンの吸収する光は可視光線より波長の短いので無色、*p*-キノンは 400nm 付近の光を吸収するので、黄色となります。それらが電荷移動相互作用すると、励起エネルギーの差が小さく可視光線のほとんどを吸収するようにあるため黒色となるのです。

-
- 1) 錯体は、本来は中心イオンまたは中心原子に別種の分子、イオン結合した集合体をいいます。たとえば、 $\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 。有機化学では主として原子価が満たされている化学種同士の結合体を指しますので、分子化合物と同意に用いられます。
 - 2) 分子化合物の例。有機化合物では、アミノピリンとバルビツール酸、ヨウ素とでんぷんやトリエチルアミン、テトラチアフルバレンとテトラシアノキノジメタン (TTF-TCNQ 錯体) 等々、無機化合物では、フッ化水素 (HF)、ボラン (BH_3) の二量体、塩類と水などの付加化合物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) など。
 - 3) 分子軌道は“独立電子モデル”を用いています。ある電子の行動は他の電子に影響を与えないという意味です。各電子が独立した事象を与えますので、全体の事象を表す分子の波動関数は分子軌道の積となります。身近な例をあげます。コインを投げたとき、表と裏の出る確率はそれぞれ、1/2 です。2枚のコインで、両方とも表の出る確率は $1.2 \times 1.2 = 1/4$ となります。これは、コインの表裏の事象は独立だからです。
 - 4) 電子のスピンを考慮すると、波動関数に“同じ分子軌道に α スピンと β スピンの 2 個以上の電子は入らない”という条件を付けることとなります。この条件を満たす波動関数は分子軌道の行列式の形になります。このテキストでは、複雑を避けるためスピンは考慮しませんが、全体の議論には差し障りはありません。
 - 5) このとき、 Ψ_A および Ψ_B の分子軌道の準位も変化します。新しい分子軌道の中身を見ますと、被占軌道のうち準位の高い軌道である HOMO, 空軌道のうち準位の低い LUMO が大きく変化します。もう少し詳しく説明すると、被占軌道のうちより HOMO に近い軌道ほどと、空軌道のうちより LUMO に近い軌道ほど変化が大きくなります。