

## SAC-CI 法によるシアノ化合物アニオンラジカルの励起状態

○中嶋 浩之、志田 忠正、中辻 博

量子化学研究協会研究所 (〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-3-6)

JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 番地)

**【緒言】** シアノ化合物は、シアノ基の大きな電子吸引性とアニオン化による  $\pi$  共役の拡大による安定化のため、アニオン状態が安定に存在し電子受容体として様々な材料設計に応用されている。その代表的な化合物はテトラシアノエチレン(TCNE)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、*p*-ジシアノベンゼンなどが挙げられる[1]。本研究では、幾つかの基礎的なシアノ化合物アニオンラジカルの基底・励起状態を SAC-CI 法により求め、定量的に電子状態の解析を行った。アニオンラジカルの実験吸収スペクトルは、志田により  $\gamma$  線照射した低温溶媒マトリックス中で測定され[2]、理論計算からその励起スペクトルの帰属を行った。

**【結果】** 図 1 に TCNE アニオンの励起スペクトルの計算結果と実験吸収スペクトルを示す。図 1 中の最低励起状態は  $\pi$ - $\pi^*_{\text{SOMO}}$  と帰属される。通常のアニオン化合物は、SOMO-Unocc. の励起状態(Type I)が Occ.-SOMO の励起状態(Type II)よりも低エネルギー位置に存在するが、TCNE は4つのシアノ基により SOMO が安定化し、Type II のピーク ( $\pi$ - $\pi^*_{\text{SOMO}}$ ) がより低エネルギー側に現れることが特徴的である。また、この状態付近に他に目立つピークはなく、実験スペクトルの細かなピークは振動に由来する励起であると考えられる。

図 2 に *p*-ジシアノベンゼンアニオンの励起スペクトルを示す。実験スペクトル中の最も強度の大きい 3.60eV 付近には3つのショルダーが見える。理論計算では、 $\pi^*_{\text{SOMO}}-\pi^*$  と  $\pi$ - $\pi^*_{\text{SOMO}}$  の2つの電子状態が計算され、残り1つは振動状態であることが示唆される。また、近赤外領域にも  $\pi^*_{\text{SOMO}}-\pi^*$  が最低励起状態として計算された。当初、実験では強度が弱く確定的ではなかったが、理論先行でこの状態を予測し、実験スペクトル中にも非常に弱いピークとしてその存在が改めて確かめられた。

他の分子の結果は、当日詳しく紹介する。

**References:** [1] M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. B. Bramwell, F. Wudl, J. H. Marshall, D. O. Cowan, and S. Gronowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 427 (1980). W. Kaim and M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.* **129**, 157 (1994). [2] T. Shida, *Physical Sciences Data* **34** "Electronic adsorption spectra of radical ions", Elsevier (1988).

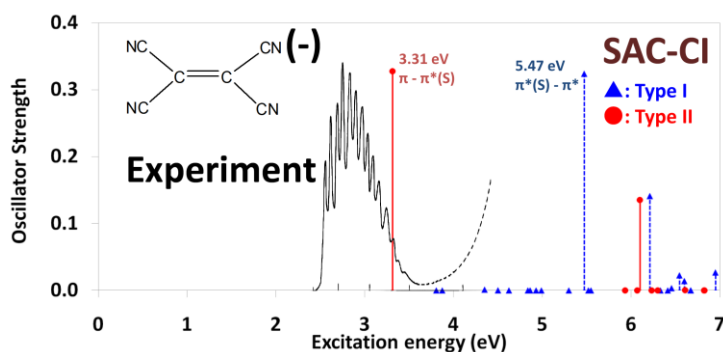
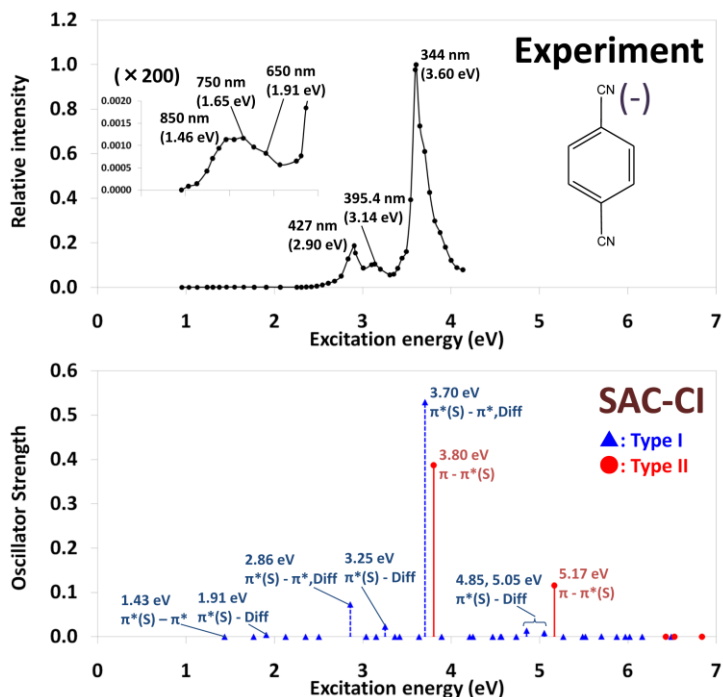


図 1. TCNE アニオンの励起スペクトル

図 2. *p*-ジシアノベンゼンアニオンの励起スペクトル