

TCNQ の配座異性体探索

○酒井 賢作¹, 山門 英雄¹, 大野 公一^{2, 3}

(和歌山大学システム工¹, 量子化学探索研究所², 東北大院理³)

[序] TCNQ は、導電性電荷移動錯体 TTF(Tetrathiafulvalene)-TCNQ(7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)を形成するなど、電子材料を構成する基本分子として重要である。通常 TCNQ は、平面構造をとることが知られているが、もしも非平面構造をとるなら、その電子構造も変化し、電荷移動錯体の形成の仕方に大きな変化が及ぶものと予想される。最近、GRRM 法[1]によって、異性体の自動探索が可能になったので、今回、本研究では、TCNQ にはどのような立体配座があるか、また、通常の平面構造とその他の立体配座とは、どのような関係にあるのか、GRRM 法を用いて明らかにすることを試みた。

[方法] 電荷をもたない TCNQ の singlet 状態について、反応経路自動探索プログラム GRRM11 [2] を使用し、ポテンシャルエネルギー計算は MP2/6-31G レベルを用いて異性体の探索を行った。初期構造は同じレベルで構造最適化した平面構造(D_{2h})を用いた。オプションとして LADD[3](非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を何番目まで辿るかの指定)=5、Bond Condition(結合条件を満たす EQ(平衡構造)以外の EQ では、その先の反応経路探索を行わない設定)を使用した。結合条件としては分子内の結合長が初期構造の 1.1 倍の長さまでを満たすものとした。

[結果と考察] 平衡構造として初期構造 EQ0 以外に EQ1 が見つかった。図 1 に各 EQ、TS(遷移構造)の構造と最安定構造(EQ0)を基準とした相対エネルギーを示す。EQ0 は平面分子(D_{2h})であり、EQ1 では配座異性体(C₁)が得られた。記号 TS_{n/m} の n は、TS の通し番号であり、m は、その TS を介してつながった先の EQ の番号を表す。ただし、DC は解離チャンネルを意味している。TS0/0 は、EQ0 から末端の 2 つの C(CN)₂ 基が、それぞれの付け根の C-C 軸の周りで、同じ向きに回りだす経路の TS であり、1 回転すると EQ0 に戻る。TS2/0 は、2 つの C(CN)₂ 基が互いに逆方向に回りだす経路の

TS であり、1 回転すると EQ0 に戻る。TS1/1 は、2 つの C(CN)₂ 基が面外方向に回転または変形し、EQ1 に至る経路の TS である。TS3/DC は、CN 基を含む部分が非常に大きく変形して、2 つの C(CN)₂ が TCNQ の六員環から解離し、C で二重結合する経路の TS である。EQ1 への変化や解離する変化の TS は非常に高いことから、TCNQ の平面構造は、極めて安定であることがわかった。

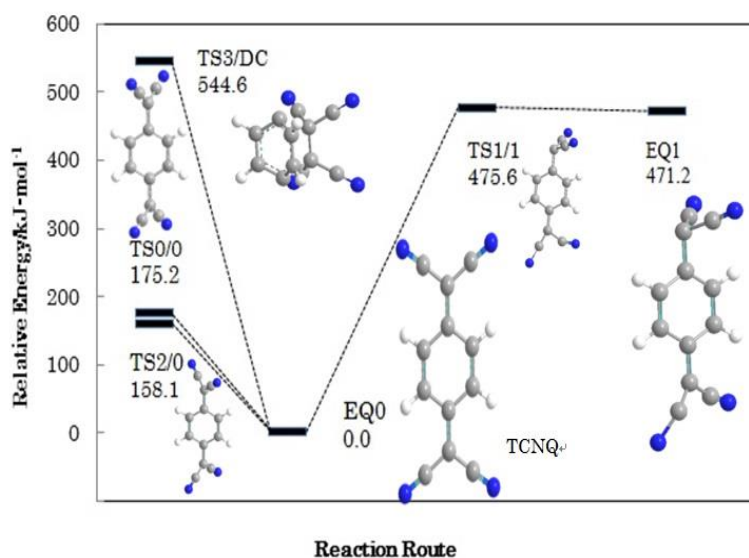


図 1 TCNQ の配座異性体(EQ0,EQ1)と EQ0 の周囲の遷移構造(TS)

[1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277 (2004).; S. Maeda, K. Ohno, *J. phys. Chem. A*, **109**, 5724 (2005).; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **100**, 8933 (2006).

[2] 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第 14 回理論化学討論会 (岡山) (2011), 2D1b.

[3] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4527 (2007).