カルボジイミドの立体および電子構造

(1982 年 10 月 26 日 受理)

星 敏彦*・伊 藤 尚・大 窪 潤・森 匠 志

N, N' -ジフェニルカルボジイミド (DPC) および N -メチル- N' -フェニルカルボジイミド (MPC) について, シクロヘキサンおよびエタノール中で電子吸収スペクトルを測定し, この結果と MINDO/2 法による MO 計算とからこれらの化合物の立体構造について考察した。DPC は直線的で二つのベンゼン環がたがい直交した構造であることがわかった。DPC および MPC の延伸高分子膜法による偏光吸収スペクトルを測定し, 各電子帯の分極方向を明らかにした。その結果と三次元に拡張した PPP 法による MO 計算とから各電子遷移の性格を明らかにした。たとえば DPC の 284nm 帯および 202nm 帯はともに分子短軸に分極しており, 前者は中央の $N=C=N$ からベンゼン環への分子内 CT 遷移によるものであり, 後者はその逆 CT 遷移によるものである。

1 緒 言

カルボジイミド類はペプチド, スクレオチドなどの合成のさい, 脱水縮合剤として広く用いられている。しかしながら, この化合物の物理化学的性質に関する研究は Schneider¹⁾ および Rapi と Sbrana²⁾ によるいくつかの報告があるにすぎない。たとえば, Schneider は種々のカルボジイミド化合物の双極子モーメントを測定し, これらの化合物の立体構造について考察している。Rapi らは N, N' -ジメチルカルボジイミドについて, 紫外吸収, 赤外吸収, ラマンおよび NMR スペクトルを測定している。これによるとたとえばこの化合物のヘプタン溶液中における紫外吸収スペクトルは, 206.6nm の強い吸収帯とその長波長側部分 247.5, 254.0 および 260.0nm にある三つの弱い吸収帯とからなっている。これらのうち 247.5, 254.0 および 260.0nm にある吸収帯は $\pi^* \leftarrow n$ 遷移によるものであると帰属されている。Gordon と Fischer はカルボジイミドについて種々の立体構造を仮定し, INDO 法により各立体構造の全エネルギーを計算している³⁾。これによるとカルボジイミドは, 二つの C-N-H 結合を含む平面がほぼ直交している構造がもっとも安定であると報告されている。しかしこれまでの報告の結論は必ずしも満足できるものではない。

本研究では N, N' -ジフェニルカルボジイミドおよび N -メチル- N' -フェニルカルボジイミドについて種々の立体構造を仮定し, 各構造の全エネルギーを MINDO/2 法⁴⁾により計算した。また, 溶液中での吸収スペクトルおよび延伸高分子膜法⁵⁻⁷⁾による偏光吸収スペクトルの測定を行ない, この結果と三次元に拡張し

た PPP 法による MO 計算⁸⁾⁻¹⁰⁾とから, これらの化合物の立体構造および電子構造について考察する。

2 実 験

2.1 試 料

N -メチル- N' -フェニルカルボジイミド (以下 MPC と略記する) および N, N' -ジフェニルカルボジイミド (以下 DPC と略記する) は N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミドの合成方法を参考にして合成した¹¹⁾¹²⁾。

N -メチル- N' -フェニル尿素 (あるいは N, N' -ジフェニル尿素): シクロロメタン 250ml に 0.38mol のアニリンを溶解したのちイソシアヌ酸メチル (あるいはイソシアヌ酸フェニル) 0.44mol を加え, 室温で約3時間かきまぜた。数時間放置後, 析出した結晶を濾別した。この結晶をシクロロメタンから再結晶し無色の N -メチル- N' -フェニル尿素 (あるいは N, N' -ジフェニル尿素) を得た (収率: 90%)。

MPC (あるいは DPC): N -メチル- N' -フェニル尿素 (あるいは N, N' -ジフェニル尿素) 0.042mol を 30ml のピリジンに溶解し, この溶液に 12.0g の p -トルエンスルホンクロリドを加え 65°C で1時間かきまぜたのち, 2.4g の p -トルエンスルホンクロリドをさらに加えて1時間かきまぜた。この反応液を冷却

6) T. Hoshi, J. Yoshino, H. Funami, H. Kadoi, H. Inoue, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76, 888(1972).

7) T. Hoshi, J. Yoshino, K. Hayashi, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 83, 31(1973).

8) T. Hoshi, M. Kobayashi, J. Yoshino, M. Komuro, Y. Tanizaki, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 821(1979).

9) R. Pariser, R. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 466, 767(1957).

10) J. Pople, *Proc. Phys. Soc., A* 68, 81(1955).

11) S. R. Sandler, W. Karo, "Organic Functional Group Preparation", Academic Press (1971) Vol. II, p. 213.

12) H. Ito, N. Takamatsu, I. Ichikizaki, *Chem. Lett.*, 1977, 539.

青山学院大学理工学部, 157 東京都世田谷区千歳台

1) W. C. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 761(1950).

2) G. Rapi, G. Sbrana, *ibid.*, 93, 5213(1971).

3) M. S. Gordon, H. Fischer, *ibid.*, 90, 2471(1968).

4) N. C. Bird, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262(1969).

5) T. Hoshi, Y. Tanizaki, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 71, 230(1970).

したのち2倍量の氷水にそそぎ、エーテルで3回抽出した。この抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち溶媒を留去し、減圧蒸留した(収率:約50%)。

各化合物の物性はつぎのようであった。

MPC: bp 75°C/1mmHg, MS m/e 132 (M^+), IR 2140 cm^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$)

DPC: bp 73°C/1mmHg, MS m/e 194 (M^+), IR 2140 cm^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$)

2.2 延伸高分子膜法による偏光吸収スペクトルの測定

偏光吸収スペクトルの測定は島津 UV-360 型自記分光光度計に Rochon 型偏光子を取り付けて行なった^{5)~7)}。試料膜はつぎのようにして作製した。水で膨潤したポリ(ビニルアルコール)(PVA)膜を試料溶液(溶媒, エタノール)に約3分間浸し, 試料分子を膜に吸着させた。この膜を濾紙にはさんで乾燥したのち60°Cで延伸した。同様にして試料を含まない延伸した PVA 膜をつくり, 補正のために用いた。

3 MO 計算

MINDO/2 法: すべての価電子を含む MO 計算には, 標準的な MINDO/2 法を採用した⁴⁾。

PPP 法: π 電子系についての MO 計算には, Variable β 近似¹³⁾を含む PPP 法⁹⁾¹⁰⁾を三次元に拡張して用いた⁸⁾。たがい直交する π 電子系間の相互作用は電子間の反発のみを考慮した。炭素および窒素原子の原子価状態でのイオン化電圧($I_p(r)$)および電子親和力($E_a(r)$)にはつぎの値を用いた。

$I_p(\text{C})=11.22\text{eV}$, $E_a(\text{C})=0.62\text{eV}$, $I_p(\text{N}\cdot)=14.16\text{eV}$, $E_a(\text{N}\cdot)=1.34\text{eV}$, $I_p(\text{N}^+)=25.00\text{eV}$, $E_a(\text{N}^+)=10.00\text{eV}$

ここで, $\text{N}\cdot$ および N^+ は窒素原子の π 軌道にそれぞれ電子が1個および2個入っていることを意味する。炭素-炭素および炭素-窒素間の共鳴積分の値は西本-Forster の式により SCF 計算のたびごとに新たに計算した¹³⁾。MPC の場合, メチル基の π 電子系におよぼす効果は省略した。配置間の相互作用は MPC についてはすべての一電子励起一重項配置について, DPC については被占軌道の上から8個と空軌道の下から8個の間のすべての一電子励起一重項配置について考慮した。

4 結果と考察

4.1 MINDO/2 法による MPC および DPC の立体構造

N , N' -位を R および R' 基で置換したカルボジイミドには種々の立体構造が考えられる。Gordon らは R, R' 基がともに水素あるいはフッ素原子である場合について, INDO 法により全エネルギーを計算し, 基底および励起三重項状態の立体構造について考察している⁸⁾。これによると, たとえばカルボジイミドの二つの C-N-H 結合を含む平面が直交している構造がもっとも安定であるとしている。しかしながら, N -メチル- N' -フェニルカルボジイミド(MPC)あるいは N , N' -ジフェニルカルボジイミド(DPC)の立体構造についての研究報告はこれまでまったくみられない。また, Gordon らのカルボジイミドの立体構造についての推論をそのまま MPC や DPC にあてはめることはできないように思わ

Fig.1 The calculated total energies for the estimated structures of N , N' -diphenylcarbodiimide by MINDO/2

れる。そこで本研究では MPC および DPC について種々の立体構造を仮定し, MINDO/2 法により各構造の全エネルギーを計算した。

DPC については図1に示した14個の立体構造を仮定した。この図でたとえば DPC1 は, 二つのフェニル基が同一平面上にありシス形の構造である。DPC2 は DPC1 の一方のフェニル基が N-Cf 軸のまわりに 90° 回転した形である。また各構造の右側に示した全エネルギーは DPC8 を基準にした値である。ここでの計算結果では DPC13 および DPC14 に対する全エネルギーの値が他の構造の場合と比較していちじるしく小さくなっている。したがって MINDO/2 法による計算結果からは, DPC の立体構造は DPC13 あるいは DPC14 がもっとも妥当であると思われる。DPC14 の全エネルギーの値は一応最低の値となっているが, DPC13 の値との差がわずか 0.184 kcal/mol であり, この計算結果のみからはこの分子の立体構造が DPC14 であると推定することは困難である。

さきに述べた Gordon らの INDO 法による計算では⁸⁾, カルボジイミド ($\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$) および N , N' -ジフルオロカルボジイミド ($\text{F}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{F}$) は DPC についての上の結論のような直線構造をとっていない。そこで著者らはカルボジイミドについて MINDO/2 法による計算を行なったが, その結果は彼らと一致しなかった。このことはこの種の MO 計算結果だけから, ここで取り扱っているような分子の立体構造を推定することは非常に危険であることを意味している。

MPC についても上と同様な計算を行ない, その結果を図2に示した。この図から明らかなように MPC の場合も直線的な構造, MPC10 がもっとも安定であった。なお, MPC の場合には

13) K. Nishimoto, L. Forster, *Theor. Chim. Acta*, 3, 407 (1965).

Fig. 2 The calculated total energies for the estimated structures of *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide by MINDO/2

No. 3 Ultraviolet absorption spectra of *N,N'*-diphenylcarbodiimide (DPC) in cyclohexane (—) and ethanol (.....)

図2に示した10個の構造の他におおのについてメチル基を任意の角度に回転した構造が考えられる。しかしこのメチル基の回転については全エネルギーの変化はほとんどみられなかった。

4.2 溶液中での紫外吸収スペクトル

図3にDPCのエタノールおよびシクロヘキサン中での吸収スペクトルを示す。この化合物のシクロヘキサン中での吸収スペクトルは、242.5nmの主吸収帯と283および275nmにある弱い吸収帯からなっている。

本研究でのMINDO/2法によるMO計算によると、DPCの場合にはDPC 14についての全エネルギーが一応一番小さな値となっている(図1)。もしDPC 14の構造が正しいとすれば、DPCの π 電子系はたがいに直交した二つの π 電子系をもっていることになる(図4参照)。このことを確かめる目的でDPCの

Fig. 4 The π electronic structure of *N,N'*-diphenylcarbodiimide (DPC) predicted from MINDO/2 calculations

Fig. 5 Ultraviolet absorption spectra of *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide (MPC) in cyclohexane (—) and ethanol (.....)

半分の π 電子系をもつMPCを合成しその吸収スペクトルを測定した(図5)。MPCのシクロヘキサン中での吸収スペクトルは249.0nmにある主吸収帯と284および276nmにある弱い吸収帯とからなっており、DPCのスペクトルとその形、波長位置ともに酷似している。しかしMPCの各吸収帯の分子吸光係数の値はDPCの場合のほぼ半分の値となっている。このことは、DPCの π 電子系が上に述べたようにたがいに直交した二つの π 電子系からなっていることを示唆している。すなわち、そのうちの一方の π 電子系はベンゼン環Aから窒素原子2まで、もう一方はベンゼン環Bから窒素原子1までの間でそれぞれ共役している(図4参照)。

4.3 偏光吸収スペクトルおよびPPP法によるMO計算; 電子帯の帰属

DPC: 図6にDPCの延伸高分子膜法による偏光 $S_n \leftarrow S_0$ 吸収スペクトルを示す。この図で $D_{//}$ および $D_{\perp}$ は入射偏光の電気ベクトルと膜の延伸方向が平行および直角な場合の吸光度、 R_d は $D_{//}$ と $D_{\perp}$ の比($R_d = D_{//}/D_{\perp}$)、 R_s は膜の延伸率を表す。この化合物はPVA膜中では246nmと202nmの比較的強い吸収帯と、284および277nmの弱い吸収帯(肩)を示す。270nmから190nmにかけて R_d 値が徐々に低下していることから、246nm帯と202nm帯はともに分子長軸および短軸に分極した帯の重なりであることがわかる。また、284nmおよび277nm

Fig. 6 The polarized $S_n \leftarrow S_0$ absorption spectrum of N,N' -diphenylcarbodiimide (DPC) in the stretched PVA film

Fig. 7 Assumed structures of N,N' -diphenylcarbodiimide (DPC) used for the PPP calculations

The symbols and represent the number of π electrons 1, 1.5 and 2, respectively.

で R_d 曲線に極小がみられることから、284 および 277nm 帯はともに分子短軸に分極していることになる。

上の実験結果を解釈する目的で、PPP 法を三次元に拡張した MO 計算⁹⁾を行なった。計算を行なうにあたっては、図 7 に示すような七つの構造（あるいは電子配置）を仮定した。この図で、D 1, D 2, D 3 は分子の骨格は同じであるが共役系に関する

窒素原子の π 電子の配置が異なっている。たとえば D 1 は窒素原子の 3 と 17 の π 電子軌道に 2 個の電子があり、D 2 では 2 と 18 の軌道に 2 個の電子がある。また D 3 では窒素原子の 4 個の π 電子軌道に 6 個の電子が均等に配分されている。D 4~D 7 は DPC の二つのベンゼン環が同一平面上にある構造について種々の電子配置を考慮したものである。MINDO/2 法による MO 計算と溶液スペクトルの結果から、DPC は直線的であり二つのベンゼン環がたがいに直交しているような構造であると推定される（図 4 参照）。しかし MINDO/2 法による計算結果では二つのベンゼン環がたがいに直交した構造（図 1 の DPC 14）と同一平面内にある構造（図 1 の DPC 13）についての全エネルギーの差がわずかであったので、ここでは三次元に拡張した PPP 法の立場から両構造についての計算をふたたび試みた。

本研究で取り扱っている分子の場合には図 7 に示したように一つの分子の中にたがいに直交した二つの π 電子系をもっている。この二つの π 電子系間の相互作用については、電子間の反発積分のみを考慮した。この電子間の反発積分の値には、DPC と同様の電子構造をもつジフェニルブタジインについて実測値と計算値が一致するように半経験的に求めた反発積分の値を用いた。ここで求めた直交する π 電子系間の反発積分の値は、通常の π 電子系について Pariser-Parr あるいは西本-又賀の方法によって得られる値のほぼ 20% 程度であった。

二つのベンゼン環が同一平面内にある構造についての計算結果は、いずれの電子配置（図 7 の D 4~D 7）についても実測値をまったく満足しなかった。一方、二つのベンゼン環がたがいに直交した構造（図 7 の D 1, D 2, D 3）についての計算結果は実測値をかなりよく再現している（表 1）。

実測の 284nm および 246nm 帯については D 1~D 3 のいずれの構造によってもよく説明される。しかし実測の ~210nm 帯と 202nm 帯については、その強度、遷移モーメントの方向を考慮すると、D 2 の構造による計算結果では説明できない。すなわち、D 2 の計算結果では実測の ~210nm 帯および 202nm 帯にそれぞれ $S_0 \leftarrow S_0$ および $S_7 \leftarrow S_0$ ($S_8 \leftarrow S_0$) 遷移が対応することになる。計算によるこれらの遷移の振動子強度は 0.9007 ($S_8 \leftarrow S_0$ 遷移) および 0.9742 ($S_7 \leftarrow S_0$ 遷移と $S_8 \leftarrow S_0$ 遷移の振動子強度の和) となり、対応する帯の実測の強度はほぼ等しいことになる。実際には ~210nm 帯は 202nm にある主吸収帯の長波長側にかくされた弱い吸収帯であるので、D 2 についての計算結果では実測の帯の相対強度を十分に説明することはできない。同様の考察を行なうと表 1 の D 3 の計算結果がもっとも実測値を満足している。

D 3 の構造に基づいて計算した全波動関数を図 8 に図式的に示した。 ϕ_1 および ϕ_2 の main contributor はそれぞれ χ_{10-14} および χ_{9-13} であり、 ϕ_7 および ϕ_8 の main contributor はそれぞれ χ_{8-11} および χ_{7-12} である。これらの遷移に関与する MO を図 9 に図示した。この図から、実測の 284nm 帯 (ϕ_1 および ϕ_2 に対応) は中央の $N=C=N$ からベンゼン環への分子内 CT 遷移によるものであり、実測の 202nm 帯 (ϕ_7 および ϕ_8 に対応) はその逆 CT 遷移によるものであると解釈することができる。同様に、実測の 246nm 帯 (ϕ_4) および ~210nm 帯 (ϕ_6) は分子全体に非局在化した遷移である。

なお、実測の 284nm 帯はその位置および形から考えて N,N' -

Table 1 The calculated results for D1, D2 and D3 and the observed one for *N,N'*-diphenylcarbodiimide (DPC)
 T : Transition energy, f : Oscillator strength, Po : Polarization,
 d : Optical density, Forb.: Forbidden

	D1			D2			D3			Observed results		
	T (nm)	f	Po	T (nm)	f	Po	T (nm)	f	Po	T (nm)	d	Po
S ₁	298	0.00876	X	298	0.01939	Y	298	0.01573	Y	284	0.076	X,Y
S ₂	298	0.00876	Y	298	0.01939	X	298	0.01573	X			
S ₃	294		Forb.	279		Forb.	297		Forb.			
S ₄	285	1.98369	Z	277	1.70504	Z'	283	1.90281	Z	246 (Max)	0.255	Z
S ₅	219		Forb.	225		Forb.	224		Forb.			
S ₆	218	0.48799	X	212	0.90070	Z	216	0.34362	Z	~210	0.15	Z
S ₇	218	0.48799	Y	212	0.48707	Y	215	0.50121	Y			
S ₈	216	0.25954	Z	212	0.48707	X	215	0.50121	X	202	0.510	X,Y
S ₉	208		Forb.	202	0.19949	Z	206	0.74604	Z			
S ₁₀	208	0.80566	Z	201		Forb.	203		Forb.

Fig. 8 Diagrammatic representations of the total wave functions *N,N'*-diphenylcarbodiimide (DPC) calculated for D3

The radius of the circle is proportional to the magnitude of the coefficient of the total wave function, and the white and the black circles represent the sign of the coefficients.

ジメチルカルボジイミドの 260nm 帯 (ヘプタン中) に対応すると思われる。*N,N'*-ジメチルカルボジイミドの 260.0 nm 帯は $\pi^* \leftarrow n$ 遷移であると帰属されているが²⁾、本研究での実験および計算結果からは $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移に帰属される。

MPC: 図 10 に MPC の延伸高分子膜中で測定した偏光吸収スペクトルを示す。MPC は PVA 膜中で 246nm に比較的強い吸収帯を、283nm と 206nm 付近に弱い帯 (肩) を示す。また 200nm より短波長側 (~190nm) には非常に強い吸収帯の存在が予想される。246nm 帯は大きな R_d 値をもっていることからこの帯は分子長軸に分極している。283nm と 206nm 帯は R_d 値が極小をとっていることから、これらの帯は分子短軸に分極していることがわかる。また 200nm 付近から短波長側へいくにつ

Fig. 9 Diagrammatic representations of MO's for *N,N'*-diphenylcarbodiimide (DPC, D3)

Fig. 10 The polarized $S_n \leftarrow S_0$ absorption spectrum of *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide (MPC) in the stretched PVA film

Table 2 The calculated results for M1, M2 and M3, and the observed one for *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide (MPC)

T : Transition energy, f : Oscillator strength, Po : Polarization, d : Optical density, Forb.: Forbidden

	M1			M2			M3			Observed results		
	T (nm)	f	Po	T (nm)	f	Po	T (nm)	f	Po	T (nm)	d	Po
S ₁	298	0.00944	X	299	0.02112	X	298	0.01701	X	283	0.051	X
S ₂	291	0.80609	Z	283	0.71903	Z	293	0.70912	Z	246	0.318	Z
S ₃	221	0.01438	Z	226	0.03058	Z	227	0.08768	Z			
S ₄	218	0.47762	X	213	0.43172	X	215	0.47583	X	206	0.695	X
S ₅	212	0.05379	Z	206	0.96816	Z	207	0.19478	Z			
S ₆	204	1.29400	Z	197	0.28181	Z	206	1.13016	Z	~190	>1.0	Z
S ₇	189	0.00433	X	184	0.32562	X	189	0.00125	X			
S ₈	179	0.00034	Z	178	0.02882	Z	178	0.00133	Z

Fig. 11 Diagrammatic representations of the total wave functions of *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide (MPC) calculated for M3

The radius of the circle is proportional to the magnitude of the coefficient of the total wave function, and the white and the black circles represent the sign of the coefficients.

れて R_d 値が増大していることから, ~190nm 帯は分子長軸に分極しているものと思われる。

以上の実験結果を計算結果と比較して表2に示した。この表で構造 M1, M2, M3 の電子配置のとり方は表1の DPC の場合と同様である。表2に示した構造 M1, M2, M3 についての計算結果はいずれも実測値を一応説明することができる。しかしここでは表1に示した DPC についての計算結果との比較から、以

Fig. 12 Diagrammatic representations of MO's for *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide (MPC, M3)

下の議論では構造 M3 による結果を用いる。

図11に MPC の全波動関数を図示した。また図12に各遷移に関する MO を図式的に示した。実測の 283nm 帯に対応する全波動関数 (ψ_1) の main contributor は χ_{7-9} であり、この遷移は $N=C=N$ からベンゼン環への分子内 CT 遷移であるとみなすことができる。実測の 246nm 帯に対応する全波動関数 (ψ_2) の main contributor は χ_{7-8} で分子全体に非局在化した軌道間の遷移である。同様に 206nm 帯はベンゼン環から $N=C=N$ への分子内 CT 遷移に帰属される。~190nm 帯は、計算による遷移 5 と 6 の重なりであり、遷移 5 は分子全体に非局在化した軌道間の遷移 (40%+25%, $\pi^* \leftarrow \pi$) とベンゼン環の π 軌道とは直交した $N=C=N$ の π' 軌道内の遷移 (25%, $\pi'^* \leftarrow \pi'$) との重なり (量子論的な意味での重なり) である。遷移 6 はベンゼン環内に局在化した $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移 (65%) と $N=C=N$ 内の $\pi'^* \leftarrow \pi'$ 遷移 (19%) との重なりである。

The Molecular and Electronic Structures of Carbodiimides

Toshihiko Hoshi*, Hisashi Ito, Jun Okubo and Shoji Mori

*Department of Chemistry, College of Science and Engineering,
Aoyama Gakuin University; Chitosedai, Setagaya-ku,
Tokyo 157 Japan*

The electronic absorption spectra of *N,N'*-diphenylcarbodiimide (DPC) and *N*-methyl-*N'*-phenylcarbodiimide (MPC) were measured in cyclohexane and ethanol, and MINDO/2 calculations were performed for these compounds. It has been clarified that the structure of DPC is linear with the two benzene rings orthogonal to each other. The polarized absorption spectra of DPC and MPC were measured by means of a stretched polymer film technique, and the polarization of each electronic transition was determined. From the above experimental results together with PPP calculations extended to the 3-dimensional system, the nature of each electronic transition was clarified. The 284 nm and 202 nm electronic bands of DPC are polarized along the short molecular axis. The former band is interpreted as an intramolecular charge transfer transition from the N=C=N group to the phenyl groups, and the latter as the back charge transfer one.

~~~~~