

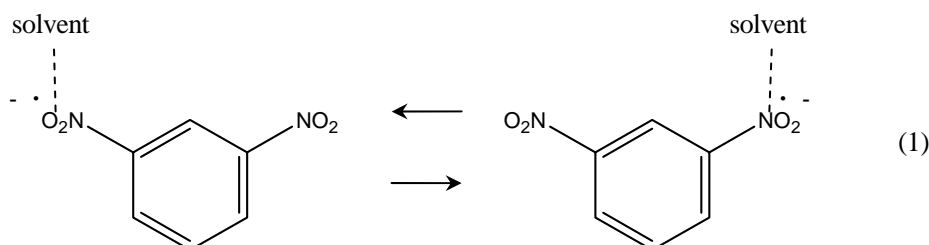
2P15

1,3-ジニトロベンゼンラジカルアニオンの構造に関する量子化学計算

(お茶大院人間文化¹・理研²) 栢沼愛¹・細井晴子²・古谷明子¹・鷹野景子¹・益田祐一¹

g0670604@edu.cc.ocha.ac.jp

【研究背景と目的】1,3-ジニトロベンゼンを一電子還元して得られるラジカルアニオンは、溶液中で分子内電子移動反応(式(1))を示すことが、電子スピン共鳴測定により知られている。その移動速度は溶媒の極性によって変化し、一方のニトロ基が瞬間的に溶媒和することによる電荷の揺らぎに伴い2つのニトロ基間を電子が移動するという、溶媒和に誘起された電子移動反応であるとされている[1, 2]。本研究では、一方のニトロ基に不対電子の局在化する構造が、溶媒がなくとも存在するラジカルアニオン固有の性質であるか否かを *ab initio* 分子軌道計算により明らかにすることを目的とする。



【計算対象と方法】不対電子が一方のニトロ基に局在化する構造(分子平面に鏡面を持つ C_s 対称構造)と、非局在化する構造 (C_{2v} 対称構造)を対象とした。1,3-ジニトロベンゼンの異性体 1,2-置換体および 1,4-置換体のラジカルアニオン及びこれら 3 種の異性体の中性分子も比較のために計算を行った。CASSCF 法による構造最適化計算を行った。アニオンに対する active space は 9 電子 8 軌道、基底関数は aug-cc-pVDZ である。さらに、得られた CASSCF 最適化構造で CASPT2 法および MRCI 法によりエネルギー一点計算を行った。

【結果及び考察】構造最適化計算を行った結果、1,3-ジニトロベンゼンラジカルアニオンの C_s 構造は C_{2v} 構造より 4.4 kcal/mol 安定であった。この構造での CASPT2 法によるエネルギー一点計算でも、 C_s 構造が 4.8 kcal/mol 安定であった。一方、異性体 1,2-置換体および 1,4-置換体のラジカルアニオンでは CASSCF 法では C_s 構造の方が安定であったが、CASPT2 法では C_{2v} 構造が安定という結果になった。また、中性分子では全ての異性体において、 C_s 対称の初期構造は C_{2v} 対称構造に収束した。MRCI 法でのエネルギー一点計算の結果は当日報告する。

【参考文献】

[1] H. Hosoi, Y. Mori, and Y. Masuda, *Chem. Lett.*, (1998) 177

[2] H. Hosoi and Y. Masuda, *J. Mol. Liq.*, 90 (2001) 279