

2P105

制約密度汎関数計算を用いた極性溶媒中の分子内電子移動過程

(筑波大院・化) ○村岡 慧, 守橋 健二

Intramolecular electron transfer in polar solvents calculated by constrained density functional theory

(Dep. of Chem., Univ. of Tsukuba) ○Muraoka Satoshi, Morihashi Kenji

[序論]

対称構造を持つジニトロ芳香族化合物のラジカルアニオンは、二つのニトロ基間での分子内電子移動 (Electron Transfer, ET) 反応を起こすものがある。この反応は ESR スペクトル測定を用いて研究されており、その分子内 ET 速度定数 k_{ET} は化合物及び溶媒の種類によって変化することが知られている^[1]。溶媒効果を取り入れた計算の一つに連続体モデルを用いた計算^[2]があるが、この方法では溶質分子付近の溶媒を分極可能な連続体として近似するため、溶質分子 - 溶媒分子間の直接的な相互作用を見積もることができない。本研究では制約密度汎関数理論 (Constrained Density Functional Theory, CDFT) 計算^[3]を用いて、溶質分子 - 溶媒分子間の直接的な相互作用を取り込んだ電子カップリング行列要素と再配向エネルギーを見積もり、分子内 ET 速度定数を評価することを目指した。

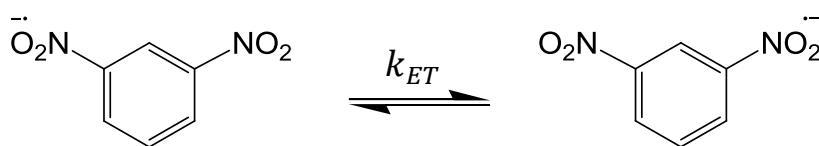


Fig.1 *m*-dinitrobenzene の分子内電子動

[計算方法]

m-dinitrobenzene (*m*-DNB) のラジカルアニオンは、ニトロ基間で分子内 ET 反応を起こす化合物である^[1]。*m*-DNB のラジカルアニオンを溶質分子とし、溶媒分子には acetonitrile (MeCN), tetrahydrofuran (THF), *N,N*-dimethylformamide (DMF) の 3 種類の極性溶媒を使用した (Fig.2)^[1]。それぞれの溶媒について、*m*-DNB 一分子の周囲に溶媒一分子を配置した 14 種類の構造を作成した (Fig.3)。①~⑦は双極子モーメントを *m*-DNB に向けて配置した構造、⑧~⑭は逆に配置した構造を表す。さらに、①~⑭のそれぞれの構造について、*m*-DNB と溶媒の距離を 1.5~6.0 Å もしくは 3.0~6.0 Å の範囲で 0.5 Å ごとに変化させた構造を作成した。当研究室で開発した CDFT プログラムを用いて、それぞれの構造についてエネルギー一点計算を行った。汎関数は B3LYP, 基底関数は 6-31G(d)を使用した。

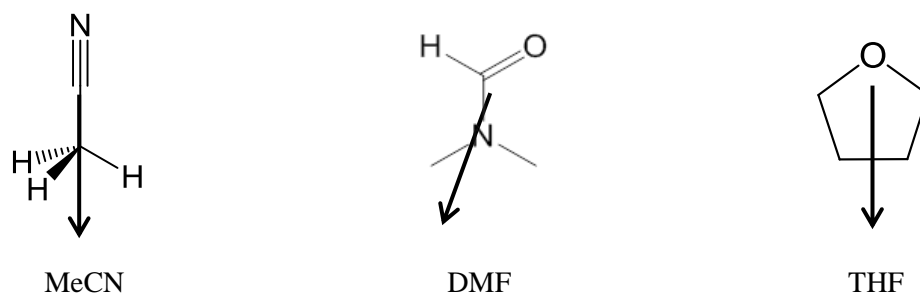


Fig.2 計算に用いた極性溶媒分子 (矢印は溶媒分子の双極子モーメント)

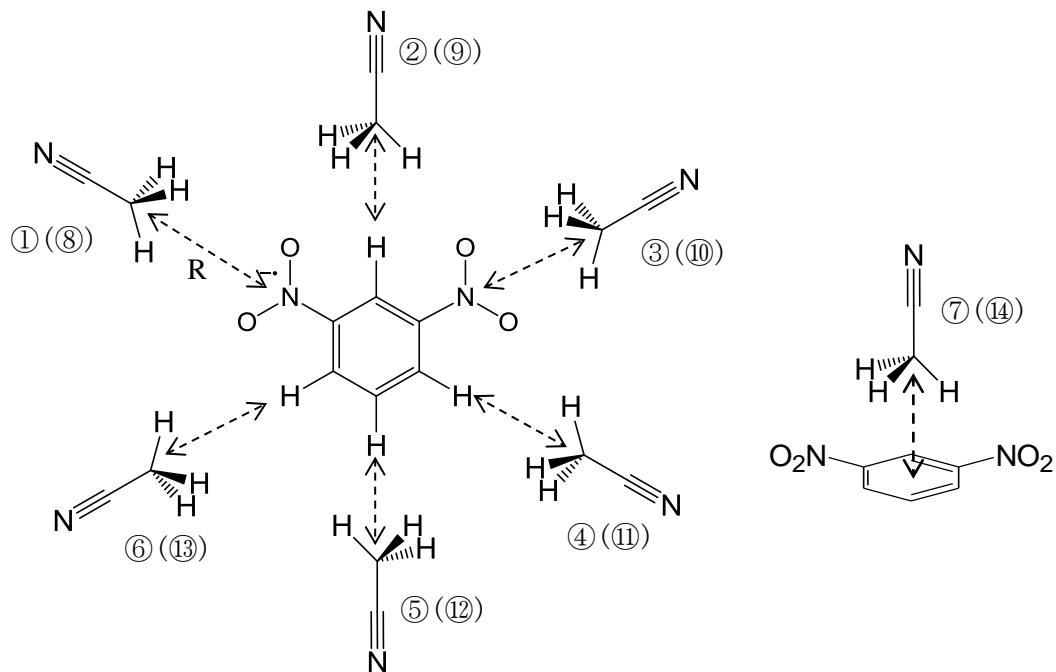


Fig.3 14種類の構造及び距離 R (Å) の取り方 (括弧内は逆向きの配置)

[結果]

MeCN : ①~⑦の構造はエネルギー的に比較的安定, ⑧~⑭の構造は非常に不安定であり, 最も安定な構造は① ($R = 4.0 \text{ \AA}$) であることが確認できた. また k_{ET} は①の構造で最も小さく, ③の構造で最も大きくなり, 溶媒の存在位置の違いによって値が大きく異なっている. このことから, 溶媒分子が k_{ET} に与える影響を CDFT 計算によって表現可能であることが確認できた.

Table 1 ①,③の k_{ET} (MeCN)

	① ($R = 4.0 \text{ \AA}$)	③ ($R = 4.0 \text{ \AA}$)	vac	expt ^[1]
k_{ET} [s ⁻¹]	7.87×10^8	2.30×10^{13}	2.09×10^{11}	4.63×10^{10}
$\log k_{ET}$	8.90	13.36	11.32	10.67

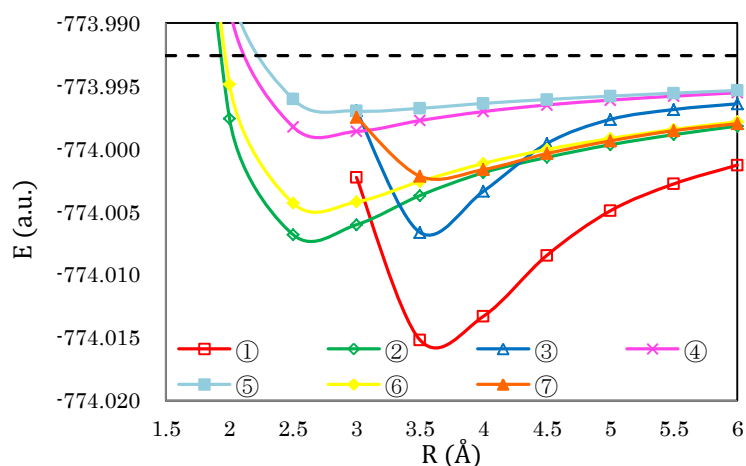


Fig.4 ①~⑦のエネルギー変化(MeCN)

[1] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.* **2001**, 90, 279.

[2] O. Kikuchi, T. Matsuoka, H. Sawahata, O. Takahashi, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **1994**, 305, 79.

[3] Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 765.