

## 分子軌道法の火薬化学への応用 (第4報)

ベンゼン及びトルエンのニトロ誘導体の電子スペクトルの CNDO/S 計算

安藤隆之\*, 堤 敦司\*, 田村昌三\*, 吉田忠雄\*

CNDO/S のニトロ芳香族爆薬の電子スペクトルに対する適用性を調べるために, 代表的な芳香族ニトロ化合物について全価電子 SCF-MO-CI 計算を行なった。入力データとしては標準的な分子構造を用いた。ニトロベンゼン, *p*-ジニトロベンゼンおよび全ニトロトルエン異性体の極大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) については計算値と実測値は 3nm の範囲で良い一致を示した。*m*-ジニトロベンゼン, *s*-トリニトロベンゼンおよび *s*-トリニトロトルエンでは  $\lambda_{\max}$  の計算値は測定値より約 10nm 長くなった。立体障害のあるジニトロ化合物である *o*-ジニトロベンゼン, 2,4-, 2,6-および 3,4-ジニトロトルエンでは計算値と実測値との差は 16~20nm であった。測定された積分吸収強度と計算振動子強度との相関は利用できる 5つのニトロ化合物について良好であった。計算スペクトルに対する分子構造の影響も示した。

## 1. はじめに

芳香族ニトロ化合物は化合火薬類の中で重要な位置を占めている。また, 芳香族ニトロ化合物の電子スペクトルは火薬類の定性, 定量分析や性質を知る上で重要である。ここでは電子スペクトルの計算用に開発された全価電子を考慮した半経験的 SCF 分子軌道法, CNDO/S 法<sup>1)2)</sup> を代表的な芳香族ニトロ化合物に適用し, その適用性と問題点について考察した。

芳香族ニトロ化合物の電子スペクトルの分子軌道法による研究は従来軌道のみを考慮した Pariser-Parr-Pople (PPP) 法によって行なわれてきた。長倉ら<sup>3)</sup> はニトロベンゼンを 2つの成分, すなわち, フェニル基とニトロ基の 2つに分け, それぞれの性質の相互作用からニトロベンゼンの電子励起エネルギーを計算し, 実測値と対応させて考察している。芳香族ポリニトロ化合物に対する PPP 法の適用は Bonnett<sup>4)</sup>, Gordonら<sup>5)</sup> によって行なわれている。単純な PPP 法ではポリニトロ化合物の吸収位置の計算値と実測値との整合性が悪いことから, Gordon らは  $\sigma$ -コアの電荷密度に CNDO/2 法による計算で得られた値を用い, 計算値と実験値との整合性が改善されたとしている。

CNDO/S 法は PPP 法に較べて計算量が多いが, 分子構造を入力するだけで計算を実行できるという実用

的な利点をもっている。ここではいくつかの標準ならびに実測された分子構造を入力し, 計算された電子スペクトルと実測値とを比較して整合性を調べ, 計算結果に及ぼす入力分子構造の影響についても考察した。

## 2. 実験

紫外吸収スペクトルの測定に用いたニトロ化合物は購入試薬又は合成した化合物を精製して用いた。スペクトルの測定に用いた溶媒のヘキサンは分光用試薬を用いた。ニトロ化合物のヘキサン溶液を 10mm 光路長の石英セルに入れ, 日立 124 スペクトル分光計で紫外吸収スペクトルを測定記録した。

## 3. 計算

電子スペクトルの計算は CNDO/S 法によって行なった。得られた結果に対して, 60の最低一電子励起配置を考慮した配置間相互作用 (CI) 計算を行ない, 励起エネルギー及び振動子強度 ( $f$ ) を求めた。計算機プログラムは量子化学プログラム交換会 (QCPE) より購入した QCPE174 を部分的に改良して用いた。パラメータは Del Bene-Jaffé によるもの (DBJ2)<sup>2)3)</sup> を用いた。

入力データとして次の分子構造を用いた。

- (1) Popleら<sup>2)</sup> による標準的な構造  $C_3-C_3=1.40\text{\AA}$ ,  $C_3-H=1.08\text{\AA}$ ,  $C_3-N_3=1.40\text{\AA}$ ,  $N_3-O_1=1.24\text{\AA}$ ,  $C_3-C_4=1.52\text{\AA}$ ,  $C_4-H=1.09\text{\AA}$ ,  $\angle C_3-C_3-C_3=120^\circ$ ,  $\angle C_3-C_3-N_3=120^\circ$ ,  $\angle O_1-N_3-O_1=120^\circ$ ,  $\angle C_3-C_3-C_4=120^\circ$ ,  $\angle H-C_3-C_3=120^\circ$ ,  $\angle H-C_4$

昭和55年2月20日 受理

\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-812-2111 内線 7291

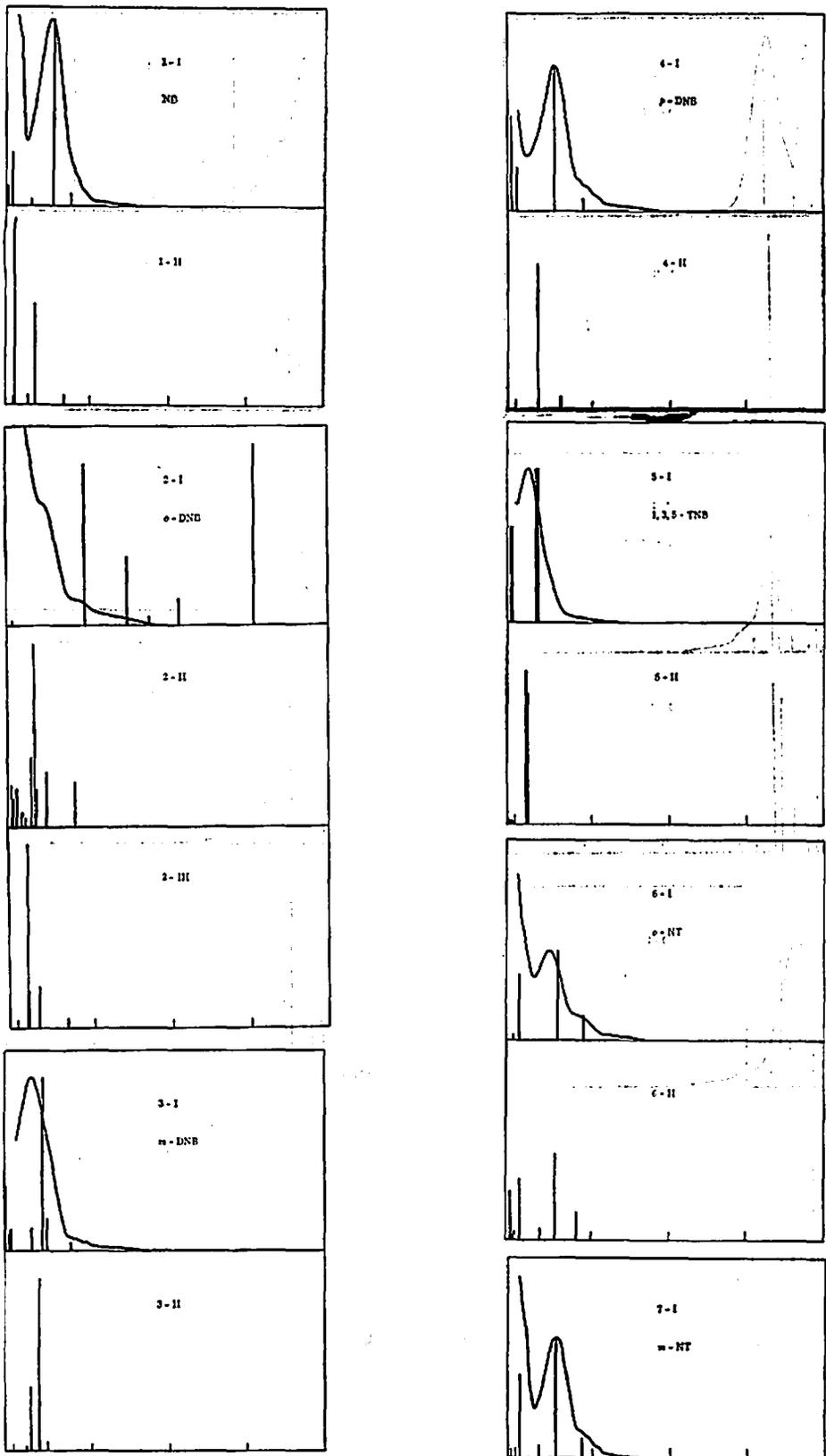


Fig. 1

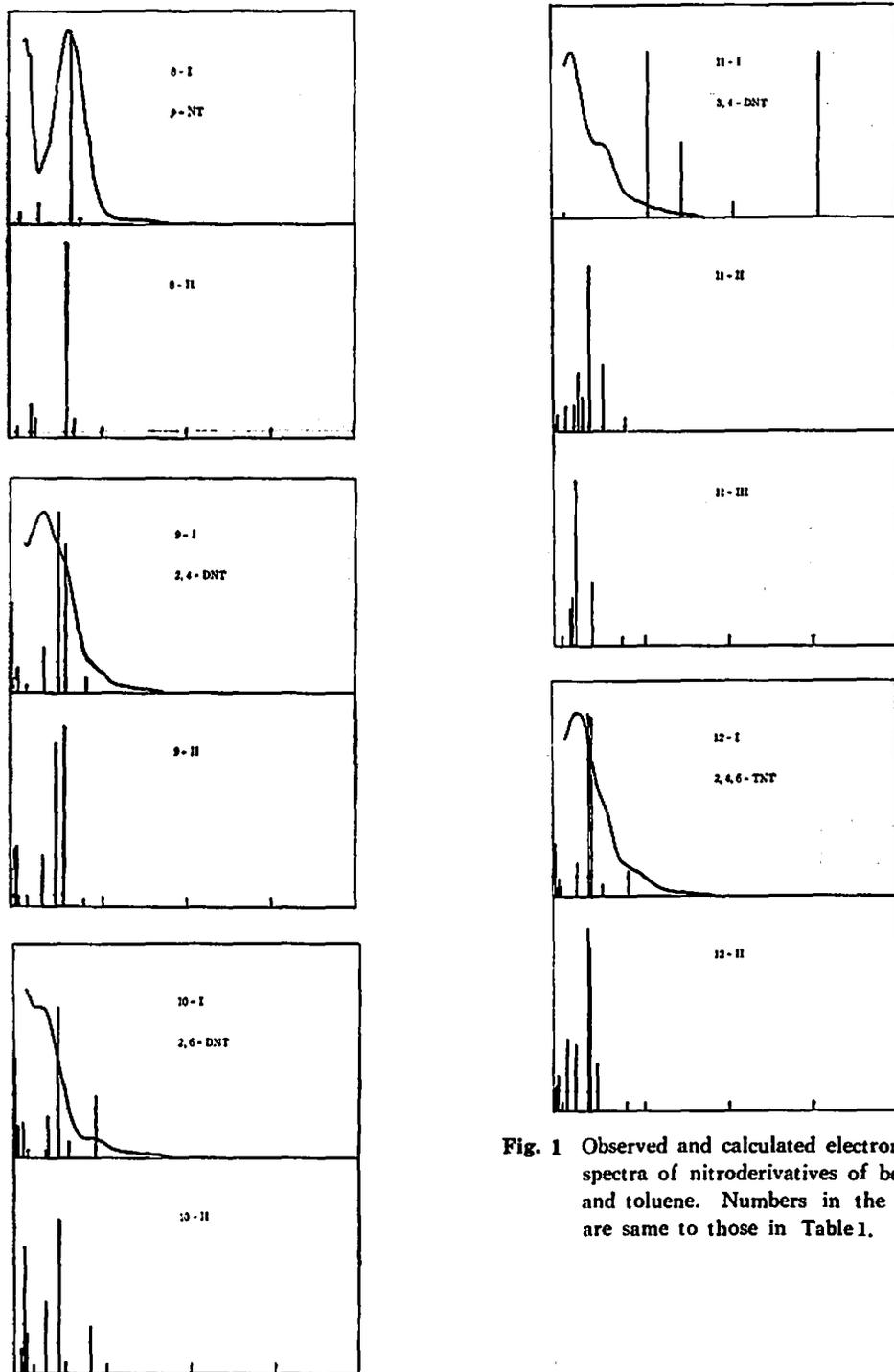


Fig. 1 Observed and calculated electronic spectra of nitroderivatives of benzene and toluene. Numbers in the figure are same to those in Table 1.

$-H=109.47^\circ$ , ニトロ基の面はベンゼン環の面と同一面上。

(2)  $C3-N3=1.48\text{\AA}$ として他はPopleらの標準構造と同じ。

(3) ニトロ基同士が隣り合った時は両方のニトロ基を

$C3-N3$ 結合のまわりに $45^\circ$ 回転させ、ニトロ基がメチル基と隣り合った場合はニトロ基だけを $34^\circ$ 回転させた構造。他は(2)と同じ。

(4) 実測された結晶構造のあるものはその構造も入力して計算を行なった。実測値について計算を行なっ

Table 1. Electronic spectra of nitrobenzene derivatives

Compound	Absorption peak(nm) <sup>a)</sup>		Est. $\lambda_{\max}(f)$ <sup>e)</sup>	$\Delta\lambda_{\max}^{k)}$	
	Obs. $\lambda_{\max}^{j)}$	Calc. $\lambda_{\max}(f)$			
1. Nitrobenzene	251	I 252 (0.345) <sup>a)</sup>		+1	
		II 229 (0.211) <sup>b)</sup>		-22	
2. <i>o</i> -Dinitrobenzene	(205)	I 290 (0.654) <sup>a)</sup>		+85	
		II 225 (0.054) <sup>c)</sup>		223 (0.412)	+18
		224 (0.258)			
		219 (0.100)			
III 214 (0.072) <sup>d)</sup>	212 (0.423)	+7			
212 (0.351)					
3. <i>m</i> -Dinitrobenzene	227	I 238 (0.591) <sup>a)</sup>		+11	
		II 233 (0.516) <sup>e)</sup>		230 (0.706)	+3
4. <i>p</i> -Dinitrobenzene	255	I 252 (0.589) <sup>a)</sup>		-3	
		II 230 (0.483) <sup>f)</sup>		-25	
5. 1,3,5-Trinitrobenzene	221	I 228 (0.529) <sup>a)</sup>		+7	
		228 (0.528)		228 (1.057)	+7
		II 217 (0.454) <sup>g)</sup>			
		215 (0.533)		216 (0.987)	-5
6. <i>o</i> -Nitrotoluene	251	I 256 (0.286) <sup>a)</sup>		+5	
		II 253 (0.182) <sup>b)</sup>		+2	
7. <i>m</i> -Nitrotoluene	256	I 254 (0.296) <sup>a)</sup>		-2	
8. <i>p</i> -Nitrotoluene	264	I 263 (0.379) <sup>a)</sup>		-1	
		II 258 (0.334) <sup>h)</sup>		-6	
9. 2,4-Dinitrotoluene	233	I 255 (0.318) <sup>a)</sup>		+18	
		247 (0.386)		251 (0.704)	+18
		II 254 (0.332) <sup>b)</sup>			
		244 (0.303)		249 (0.635)	+16
10. 2,6-Dinitrotoluene	226	I 243 (0.409) <sup>a)</sup>		+14	
		231 (0.112)		240 (0.521)	+14
		II 242 (0.307) <sup>b)</sup>			
		228 (0.146)		237 (0.453)	+11
11. 3,4-Dinitrotoluene	215	I 303 (0.722) <sup>a)</sup>		+88	
		II 233 (0.290) <sup>e)</sup>		231 (0.350)	+16
		224 (0.060)			
		III 217 (0.319) <sup>d)</sup>		215 (0.486)	$\pm 0$
		213 (0.093)			
		211 (0.072)			
12. 2,4,6-Trinitrotoluene	224	I 236 (0.475) <sup>a)</sup>		+10	
		233 (0.481)		234 (0.956)	+10
		II 233 (0.359) <sup>b)</sup>			
		232 (0.399)		232 (0.758)	+8

a) Pople's standard geometries<sup>7)</sup> except that C-N=1.48Å. b) Crystallographic data<sup>9)</sup>. c) Pople's standard geometries except that C-N=1.48Å, and each ortho-NO<sub>2</sub> is twisted 45°. d) Pople's standard geometries except that C-N=1.51Å, N-O=1.21Å and each ortho-NO<sub>2</sub> is twisted 45°. e) Crystallographic data<sup>9)</sup>. f) Crystallographic data<sup>10)</sup>. g) Crystallographic data<sup>11)</sup>. h) Pople's standard geometries except that C-N=1.48Å and each NO<sub>2</sub> ortho to -CH<sub>3</sub> is twisted 34°. i) Crystallographic data<sup>12)</sup>. j) in hexane. k)  $\Delta\lambda_{\max} = \text{Calc. } \lambda_{\max} - \text{Obs. } \lambda_{\max}$ . l) Estimated maximum wave length and oscillator strength from the calculation.

た化合物は、ニトロベンゼン<sup>9)</sup>、*m*-ジニトロベンゼン<sup>9)</sup>、*p*-ジニトロベンゼン<sup>10)</sup>、1,3,5-トリニトロベンゼン<sup>11)</sup>、および *p*-ニトロトルエン<sup>12)</sup>である。

#### 4. 結果と考察

#### 4.1 計算値と実測値との比較

##### 4.1.1 極大吸収波長

5種のニトロベンゼン誘導体と7種のニトロトルエン誘導体のヘキサン中での極大吸収波長 (obs  $\lambda_{\max}$ )

同計算値 (calc  $\lambda_{max}$ ), 対応する振動子強度 ( $f$ ) 及び極大吸収波長の計算値と実測値の差 ( $\Delta\lambda_{max}$ ) を Table 1 にのせた。

Fig. 1 には12種のニトロ芳香族誘導体のヘキサン中での実測紫外吸収スペクトルとそれに対応する化合物の吸収波長と振動子強度の計算値を示した。但し吸収スペクトル実測値の縦軸の単位は任意であり、振動子強度はその最大が極大吸収の高さに一致するように描いた。

実用的な見地から C-N=1.48Å, およびオルト位の場合のニトロ基の回転のみを考慮した標準構造を入力データとして採用すると、ニトロベンゼン, *o*-, *m*-および *p*-ニトロトルエンの極大吸収波長は計算値と実測値は差2nm以内で良い一致を見た。

*o*-ニトロトルエンの場合にはニトロ基は34°回転させて計算されたが、この回転によって極大吸収波長は僅かに3nm短波長側に移動するのみであった。

ジニトロベンゼンやジニトロトルエンの場合は計算値と実測値の整合は悪くなる。*p*-ジニトロベンゼンは計算と実測の極大吸収波長の差は-3nmで良い一致を示している。しかし、*m*-ジニトロベンゼンの場合はその差は+11nmとなってかなり大きくなる。*o*-ジニトロベンゼンは205nm以上のスペクトル実測可能領域では極大吸収はない。類似構造の3,4-ジニトロトルエンの吸収スペクトルとの比較から*o*-ジニトロベンゼンの極大吸収は205nm付近にあるようである。この値を用いると計算と実測の極大吸収波長の差は+18nmとなる。類似構造の3,4-ジニトロトルエンの場合も対応する差は+10nmとなり、標準値を用いた計算では*o*-ジニトロベンゼン誘導体の極大吸収位置の推定には問題のあることを示している。

GordonらはPPP法による*o*-ジニトロベンゼンの電子スペクトル計算に当って C3-N3=1.51Å, N3-O1=1.21Å, ニトロ基の回転角45°を用いた。この値を用いて CNDO/S 計算を行なうと計算と実測の極大吸収波長の差は*o*-ジニトロベンゼンおよび3,4-ジニトロトルエンに対してそれぞれ+7および±0nmとなりかなり改善された。しかし、このようなパラメータを選ぶことが妥当かどうかは今後の課題である。

2,4-ジニトロトルエンの計算値と実測値の差は+16nmであった。

2,4-ジニトロトルエンはメチル基とニトロ基とはオルトとパラの位置関係にあり、ニトロ基同士は互にメタの位置関係にある。*o*-および *p*-ニトロトルエンは計算値と実測値の一致は良好であった。*m*-ジニトロベンゼンは差が+11nmであった。加成性から予想されるより計算値と実測値の差は大きくなっている。2,6-

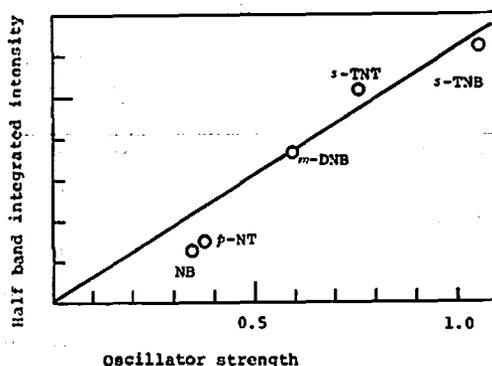


Fig. 2 Plot of half band integrated intensity vs. CNDO/S oscillator strength

ジニトロトルエンについても事情は同様である。

1,3,5-トリニトロベンゼンや2,4,6-トリニトロトルエンのようなトリニトロ化合物となると計算と実測の差はジニトロ化合物に比べて小さくなった。

#### 4.1.2 振動子強度

いくつかの芳香族ニトロ化合物のメタノール溶液についてハーフバンド積分強度が測定されている<sup>11)</sup>。これらの値を計算された振動子強度に対してプロットしたのがFig. 2である。計算値と実測値はかなり良い相関を示している。

#### 4.2 計算値に対する分子構造の影響

CNDO/S法が火薬類に関係の深い芳香族ニトロ化合物のスペクトルの予測や性質を知る上で有用かどうかはなお今後に残された課題である。しかし、入力する分子構造が計算された結果にどのような影響を与えるかを知ることは今後の検討にとって有用であろう。

他の構造を変えずにニトロ基とベンゼン環との距離を0.08Å短縮すると置換基間の立体障害のないニトロベンゼン, *m*-ジニトロベンゼン, *p*-ジニトロベンゼン, 1,3,5-トリニトロベンゼン, *m*-ニトロトルエンおよび *p*-ニトロトルエンではそれぞれ8, 10, 13, 13, 15および8nm, 極大吸収波長が長波長側に移動した。

オルトジニトロ化合物で2つのニトロ基を45°回転させたものではC-N結合距離を0.08Å短縮すると、極大吸収波長は*o*-ジニトロベンゼンの例では12nm短波長側に移動する。オルト位置にメチル基とニトロ基がある場合はニトロ基は34°回転させたが、この場合もC-N結合距離を0.08Å短縮すると、*o*-ニトロトルエン, 2,4-ジニトロトルエンおよび2,4,6-トリニトロトルエンに対して極大吸収波長はそれぞれ6nm, 8nmおよび8nm長波長側に移動した。

*o*-ジニトロベンゼンおよび3,4-ジニトロトルエンでニトロ基を平面構造として扱い CNDO/S 計算を実行すると Fig.1の2-I 及び11-I に見られるように502nm

および506nmに強い吸収が見れる。これは2つのニトロ基の酸素原子が接近しすぎて結合状態に入ったためと思われる。この吸収は禁制を解かれたHOMOからLUMOへの電子遷移に主として依存する吸収である。

*o*-ニトロトルエン、2,4-ジニトロトルエン、2,6-ジニトロトルエンおよび2,4,6-トリニトロトルエンのニトロ基を34°回転させる代わりにベンゼン環と同じ面上に在るとして計算すると極大吸収波長は6nm, 4nm, 1nm および 1nm 長波長側に移動する。また、*o*-ジニトロベンゼンの場合に見られたような500nm付近の新しい強い吸収は現れない。しかし、Fig. 1の6-I/6-II, 9-I/9-II, 10-I/10-II 及び 12-I/12-IIの比較でわかるように主要吸収のところでもかなりの変化が見られる。

CNDO/S 計算によって極大吸収波長や極大吸収の積分強度をある程度予測することができる。しかしながら、主要吸収以外の吸収の位置と大きさは入力分子構造の僅かな変化によって大きく変化する。したがって現段階ではCNDO/S法によって主吸収以外の肩や小さな吸収について論ずることは問題があろう。

#### 文 献

1) J. Del Bene and H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*,

48, 1807 (1968)

2) R. L. Ellis, G. Kuehnlenz and H. H. Jaffé, *Theoret. Chim. Acta*, 26, 131 (1972)

3) K. W. Schulte and A. Schweig, *ibid.*, 33, 19 (1974)

4) S. Nagakura, M. Kojima and Y. Maruyama, *J. Mol. Spectr.*, 13, 174 (1964)

5) M. Bonnet, *Theor. Chim. Acta*, 11, 361 (1968)

6) M. D. Gordon and J. F. Neumer, *J. Phys. Chem.*, 78, 1868 (1974)

7) J. A. Pople and M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4253 (1967)

8) J. Trotter, *Acta Cryst.*, 12, 884 (1959)

9) J. Trotter and C. S. Williston, *ibid.*, 21, 285 (1966)

10) J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 39, 1638 (1961)

11) C. S. Choi and J. E. Abel, *Acta Cryst.*, B28, 193 (1972)

12) J. V. Barve and L. M. Pant, *ibid.*, B27, 1158 (1971)

13) M. J. Kamlet, J. C. Hoffsonmer and H. G. Adolph, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3925 (1962)

### Some Applications of M.O. Theories to the Chemistry of Explosives (IV) The CNDO/S Calculations on Electronic Spectra of the Nitroderivatives of Benzene and Toluene

by Takayuki ANDOH\*, Atsushi TSUTSUMI\*, Masamitsu TAMURA\*  
and Tadao YOSHIDA\*

Using the CNDO/S method and a set of standard molecular geometries, all valence electron SCF-MO-CI calculations have been made on a representative sample of nitroaromatic species in order to examine the applicability of the method to the electronic spectra of nitroaromatic explosives.

For the main absorption maxima ( $\lambda_{max}$ ) of nitrobenzene, *p*-dinitrobenzene and all isomers of mononitrotoluene, the calculated and observed  $\lambda_{max}$  agreed well within 3 nm. For *m*-dinitrobenzene, *s*-trinitrobenzene and *s*-trinitrotoluene the calculated  $\lambda_{max}$  were about 10nm longer than the observed. For *o*-dinitrobenzene, 2, 4-, 2,6- and 3,4-dinitrotoluenes which are sterically hindered dinitrocompounds the differences were between 16 and 20nm. The correlation between observed integrated absorption intensity and calculated oscillator strength for available nitrocompounds were good. The effects of molecular geometries on the calculated spectra were also shown.

(\*Department of Reactions Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University. Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo. 113, Japan)