

1P077

p-ニトロアニリン NO₂ 伸縮振動モードの溶媒依存性について

: 調和近似による考察

(千葉大融合^{*}, 京大院理^{**}) ○藤澤知績^{*}, 寺嶋正秀^{**}, 木村佳文^{**}

【序】

p-ニトロアニリンはもっとも典型的な push-pull 型分子の一つであり、ソルバトクロミズムや超分極などの分光学的性質を示す。また分子内に水素結合供与性の NH₂ 基と受容性の NO₂ 基を持つため溶質と溶媒との水素結合を評価する格好の対象として数多くの溶媒中で分光学的研究が行われてきた分子である。特に *p*-ニトロアニリンと溶媒との相互作用を反映する一つの現象として非常に興味深いのは、振動スペクトルにみられる2つの NO₂ 伸縮振動モードの強度が特殊な溶媒依存性を示すことである(図1)。これまで数種類の溶媒和状態の存在やフェルミ共鳴に対する溶媒効果などが原因として提案されてきたが、議論は収束に至っていない[1,2]。近年、われわれは溶媒に超臨界水を用いた *p*-ニトロアニリンの研究において、NO₂ 伸縮振動に対する溶媒効果が調和近似の範囲の電子状態計算により再現されることを見出した[3]。*p*-ニトロアニリンの NO₂ 伸縮振動モードの変化を詳らかにすることは、一般に振動スペクトルに対する溶媒効果を理解する意味でも重要となる。今回われわれは、連続誘電体モデルと、クラスターモデルを用いた計算をおこない、振動モードの強度変化や振動数シフトに対して詳細な検討を行った。

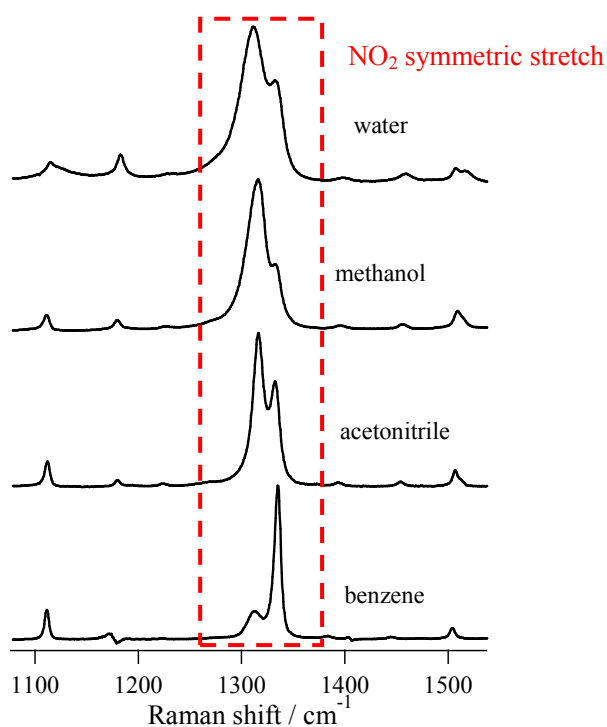


図1: *p*-ニトロアニリンのラマンスペクトル

【計算】

連続誘電体モデルは Polarizable Continuum Model (PCM) を用いて密度汎関数計算を行った (Gaussian03, B3LYP/6-311G(d,p))。モデル溶媒として水 (誘電率: $\epsilon = 78.4$)、メタノール ($\epsilon = 32.6$)、アセトニトリル ($\epsilon = 36.6$)、テトラヒドロフラン ($\epsilon = 7.58$)、ベンゼン ($\epsilon = 2.25$)、シクロヘキサン ($\epsilon = 2.02$) を用い、構造最適化および振動数計算を行った。ポテンシャルエネルギー分布 (PED) の導出には振動解析プログラム MOLVIB を用いた[4]。またクラスターは水ならびにメタノールをつけて構造最適化をおこなったのち振動数計算、PED の研鑽をおこなった。

【結果と考察】

PCM モデルにもとづく計算結果によると、溶媒の極性に応じて *p*-ニトロアニリンの電荷分離が大きく変化することが示された。図2には溶媒の誘電率に対し *p*-ニトロアニリンの双極子モーメントの大きさをプロットした結果を示している。溶媒の誘電率の増加に伴い *p*-ニトロアニリンに電荷分離が誘起されることがわかる。電荷分離により N-O 結合および C-N 結合の強度、NH₂ 基の面外角やベンゼン環骨格は変化を受ける。42 個の基準振動モードの中で、この構造変化 (電荷分離) の効果が最も顕

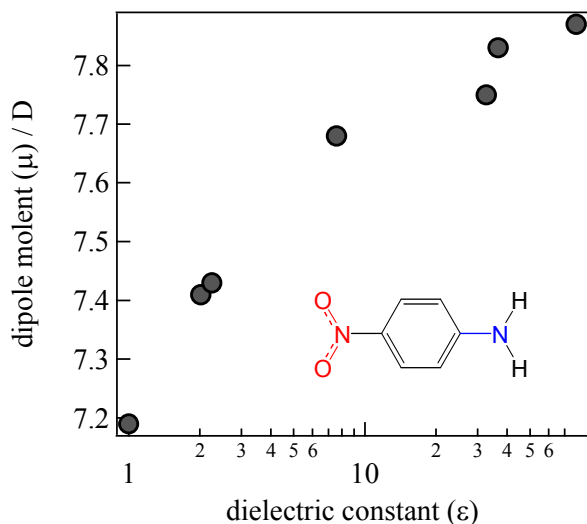


図 2: 溶媒による双極子モーメント変化

著に現れるのは NO₂ 伸縮振動モードであり、2 つの NO₂ 伸縮振動モード (Mode28 と Mode29) は C-NH₂ および NO₂ の伸縮運動が同位相および逆位相で混ざり合った結果、分裂したものであることも判明した。図 3 には計算された NO₂ 伸縮振動領域のラマンスペクトルに加え、C-NH₂ および NO₂ 伸縮運動の PED を示している。NO₂ 伸縮振動モードの強度の溶媒依存性が再現されると同時に、C-NH₂ および NO₂ 伸縮運動の PED に非常に大きな変化が起こっていることがわかる。

特に NO₂ 伸縮運動の PED とバンド強度は並行して変化しており、NO₂ 伸縮振動モードの強度の溶媒依存性は、2 つの振動モードの間で NO₂ 伸縮の PED が変化することが原因であると考えられる。

PED 計算からの重要な示唆は、実験的に NO₂ 伸縮振動に帰属される 2 つの振動モードも、強度の小さい場合 (つまり、NO₂ 伸縮運動の PED が小さいとき) は、NO₂ 基よりもむしろ C-NH₂ 結合を反映すると思われることである。実験事実としても、強度の大きい場合には N-O 結合、強度の小さい場合に C-NH₂ 結合の結合次数を反映すると思われる振動数シフトが観測されている。

講演では、振動数シフトと PED との関連性を詳細に議論し、調和近似の範囲内で *p*-ニトロアニリンの NO₂ 伸縮振動モードに対する溶媒効果についてクラスターモデルの計算結果を含めて合理的な解釈を示す。

[1] a) Mohanalingam, K.; Hamaguchi, H. *Chem. Lett.* **1997**, 537. b) Mohanalingam, K.; Yokoyama, D.; Kato, C.; Hamaguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 389., c)

[2] Dreyer, J.; Kozich, V.; Werncke, W. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 234505.

[3] Fujisawa, T.; Terazima, M.; Kimura, Y.; Maroncelli, M., *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 430, 303.

[4] K. Kuczera and J. Wiorcikiewicz--Kuczera, MOLVIB -- a program for analysis of molecular vibrational spectra.

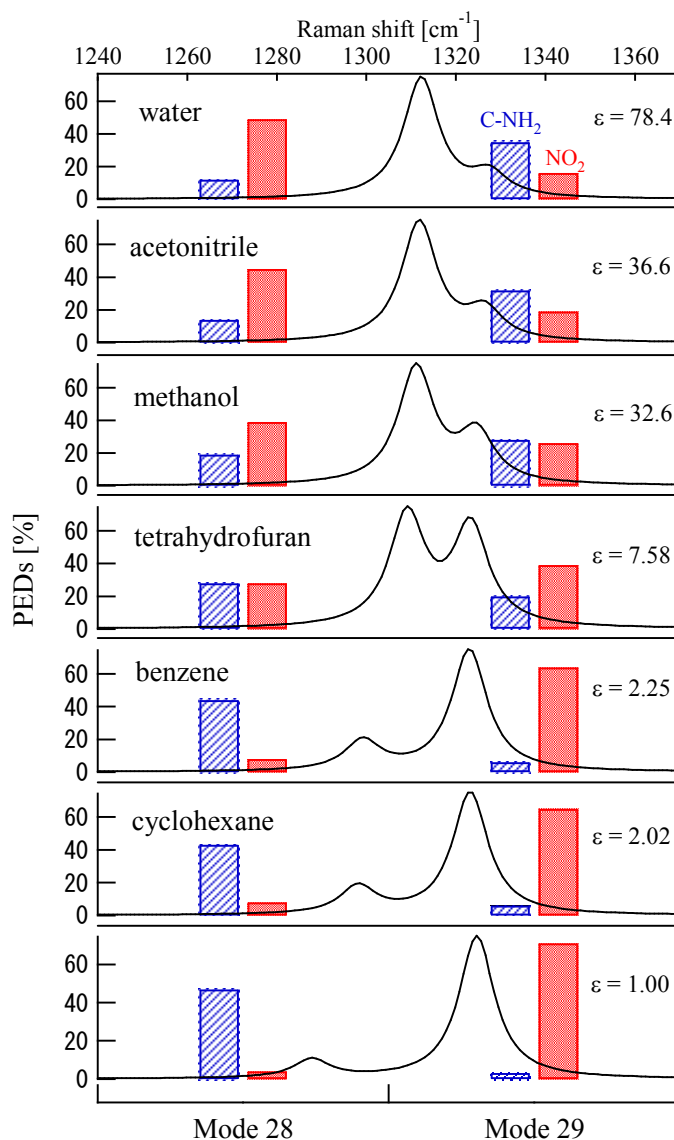


図 3: 計算された NO₂ 伸縮振動モードと PED