

4p055 *p*-アミノフェノール-N₂CO 錯体の分子間相互作用と幾何構造
—溶媒分子は置換基と芳香環上のどちらに結合するか—

(九大院理・分子研*) ○釘崎瞳・森寛敏・井口佳哉*・西信之*・迫田憲治・大橋和彦・関谷博

【序】フェノール(PhOH)-N₂CO 錯体においては、水素結合相互作用によって溶媒分子が PhOH の水酸基に結合する。アニリン(AN)-CO 錯体においては、CO 分子はアミノ基と水素結合相互作用し、さらに芳香環とファンデルワールス(vdW)相互作用すると考えられている。本研究では、水酸基とアミノ基の両方の置換基を有する *p*-アミノフェノール(AP)と N₂CO の錯体の電子(UV)スペクトルと赤外(IR)スペクトルを測定することにより、分子間相互作用と幾何構造について調査した。

【実験】AP-N₂CO 錯体を超音速ジェット中で生成させ、S₁←S₀ 蛍光励起(LIF)スペクトルおよび IR ディップスペクトルを測定した。また、MP2/cc-pVDZ レベルの *ab initio* 計算により、構造最適化と振動解析を行った。

【結果と考察】AP-N₂CO 錯体の LIF スペクトルにおいて、バンドオリジンは AP モノマーに比べて、それぞれ 152.8cm⁻¹、141.4cm⁻¹ レッドシフトして観測された。一般に、PhOH-N₂CO や AN-N₂CO のように N₂CO 分子が同じサイトに結合する場合、モノマーに対する錯体のオリジンのレッドシフトは N₂ 錯体よりも CO 錯体のほうが大きい。しかし、AP 錯体では、N₂ 錯体のほうが CO 錯体よりもレッドシフトの値が大きくなっている。したがって、AP-N₂CO では溶媒分子の結合サイトが異なることが予想される。図 1(a)に AP モノマー、(b)に AP-CO 錯体、(c)に AP-N₂ 錯体の IR ディップスペクトルを示す。AP-CO の OH 伸縮振動は、モノマーに比べて 28cm⁻¹ レッドシフトしているが、AP-N₂ の場合はシフトが観測されなかった。また、NH₂ 対称、NH₂ 逆対称伸縮振動はどちらの錯体においても、わずかにレッドシフトしている。このことから、AP-CO では CO が水酸基と水素結合相互作用しており、AP-N₂ では N₂ は芳香環上に結合していることが示唆される。MP2/cc-pVDZ レベルの *ab initio* 計算から得られた安定構造は実験結果と一致する。AP-CO については、水素結合構造の中でも OH-CO と OH-OC の2つのタイプの構造が考えられるが、OH-CO タイプの構造がわずかに安定であった。また、OH-CO 構造の振動解析の結果は、実験結果を良く再現した。N₂ と CO はどちらも電気四重極モーメントを持つが、その大きさは CO のほうが大きい。AP-N₂ と AP-CO の構造の違いは、電気四重極モーメントの大きさの違いによると考えられる。

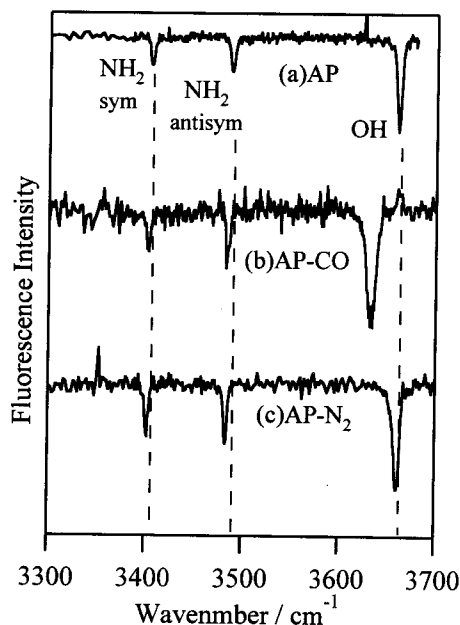


図1 AP 錯体の IR ディップスペクトル