

4p056

p-アミノフェノール・H₂O, CH₃OH錯体の電子・振動分光(九大院理・分子研・九大総理工^{*)})○森寛敏, 釘崎瞳, 井口佳哉^{*}, 西信之^{*},三好永作^{**}, 迫田憲治, 大橋和彦, 関谷博

【序】

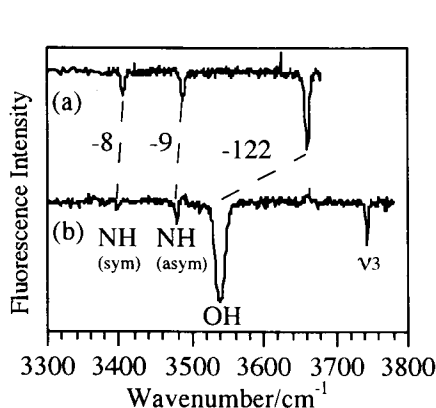
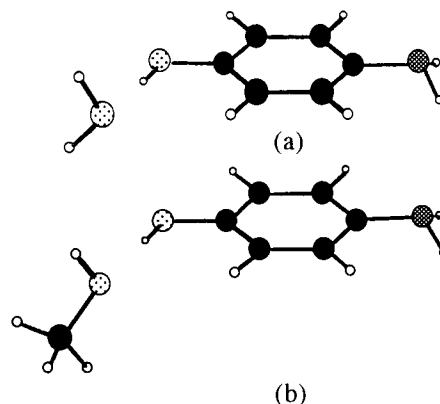
アニリンとH₂Oの錯体においてNH₂基はプロトン受容体として作用するが、アニリンの*p*-位にCN基を導入すると、NH₂基はプロトン供与体になる。このように複数の置換基の存在は水素結合様式に大きな影響を及ぼす。今回、アニリンの*p*-位のH原子を電子供与基であるOH基に置換した*p*-アミノフェノール (*p*AP) のH₂O, CH₃OH錯体の幾何構造と分子間水素結合について検討した。

【実験・計算】

超音速ジェット冷却された*p*APおよび*p*AP-M (M=H₂O, CH₃OH) 錯体のS₁-S₀蛍光励起 (LIF) スペクトル, 分散蛍光 (DF) スペクトル, 及びIR-dipスペクトルを測定した。また、錯体の構造最適化と基準振動解析を様々な基底関数を用いた*ab initio*, 及びDFT計算により行った。

【結果・考察】

H₂O錯体のLIFスペクトル中にはモノマーの系列からレッドシフトした一つ遷移系列のみが観測された。LIFスペクトル中に観測されたH₂O錯体のバンドオリジンを検出しながらIR-dipスペクトルを測定した (図1)。OH伸縮振動が水錯体の形成に伴い122cm⁻¹レッドシフトしたことから、*p*AP・H₂O錯体において、H₂Oは*p*APモノマーのOH基に配位することが分かった。また、NH対称伸縮振動、及びNH逆対称伸縮振動についてもそれぞれ8cm⁻¹, 9cm⁻¹レッドシフトしている。これは、分子間水素結合の形成が水素結合に直接関与していないNH₂基の振動にも影響することを示している。一方、*ab initio*計算 (MP2/6-31G^{*}) とDFT計算 (B3LYP/6-31G^{*}) からは4つの安定構造が得られた。*p*AP・H₂O錯体と*p*AP・CH₃OH錯体の最安定構造を図2に示す。*p*AP・H₂O錯体の構造はIR-dipスペクトルの結果と一致する。図2aの構造について、様々な基底関数を用いて基準振動解析を行った。小さい基底関数を用いた場合には、観測されたIR-dipスペクトルを再現できなかった。しかし、6-311+G^{**}基底関数を用いたところ、観測されたIR-dipスペクトルを再現することができた。この結果は、*p*AP・H₂O錯体の分子間水素結合を精密に記述するためには、十分に大きな基底関数を用いる必要があることを示している。

図1 (a) *p*AP, (b) *p*AP・H₂OのIR dipスペクトル図2 (a) *p*AP・H₂O, (b) *p*AP・CH₃OHの安定構造 (B3LYP/6-311+G^{**})