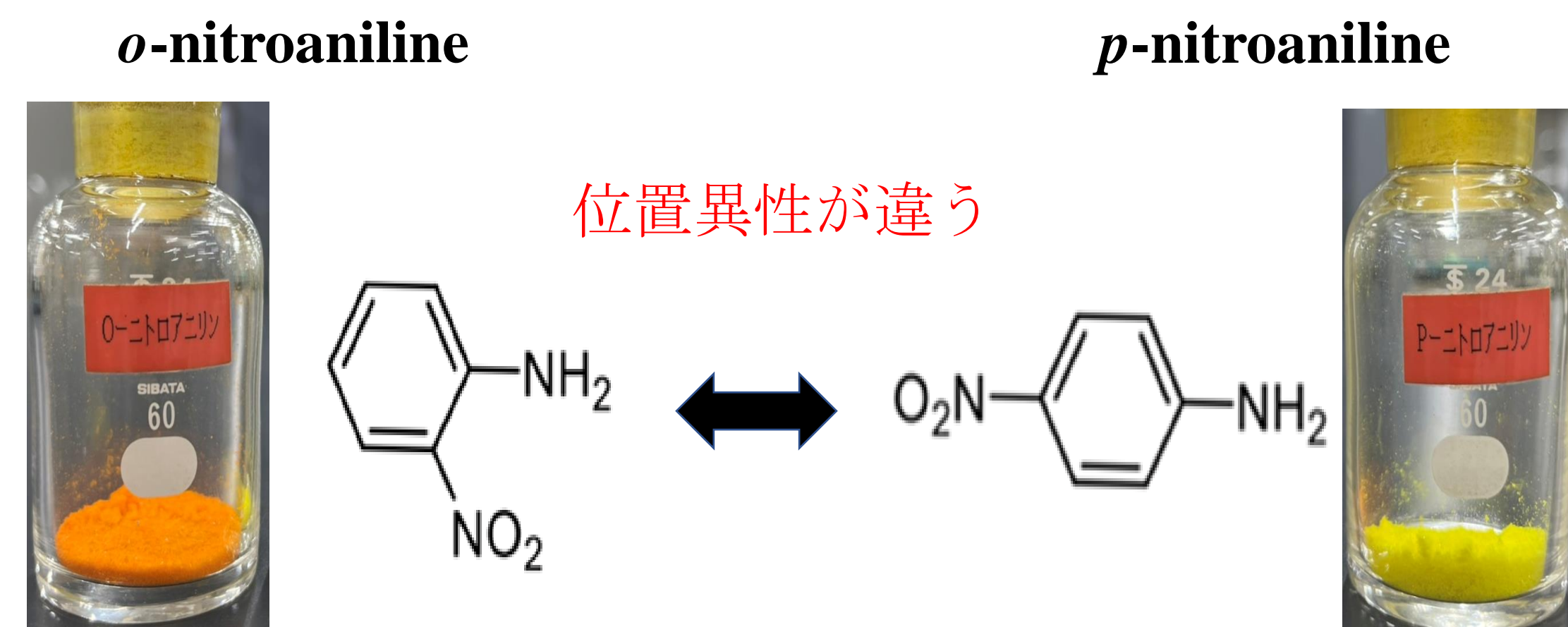


<目的>

o-ニトロアニリンは橙色の化合物であり、*p*-ニトロアニリンは黄色の化合物である。これは位置異性の違いによるものである。そんなニトロアニリンに興味を持ち、その色を示す原理をより詳しく知りたいと考えた。

呈色原理は化合物の分子軌道を計算することで知ることができる。そこで*o*-ニトロアニリンと*p*-ニトロアニリンの分子軌道計算を行いそれぞれの分子軌道やエネルギー準位などを比較することで呈色原理について考察した。



<分子軌道計算結果>

(1) *o,p*-ニトロアニリンについて

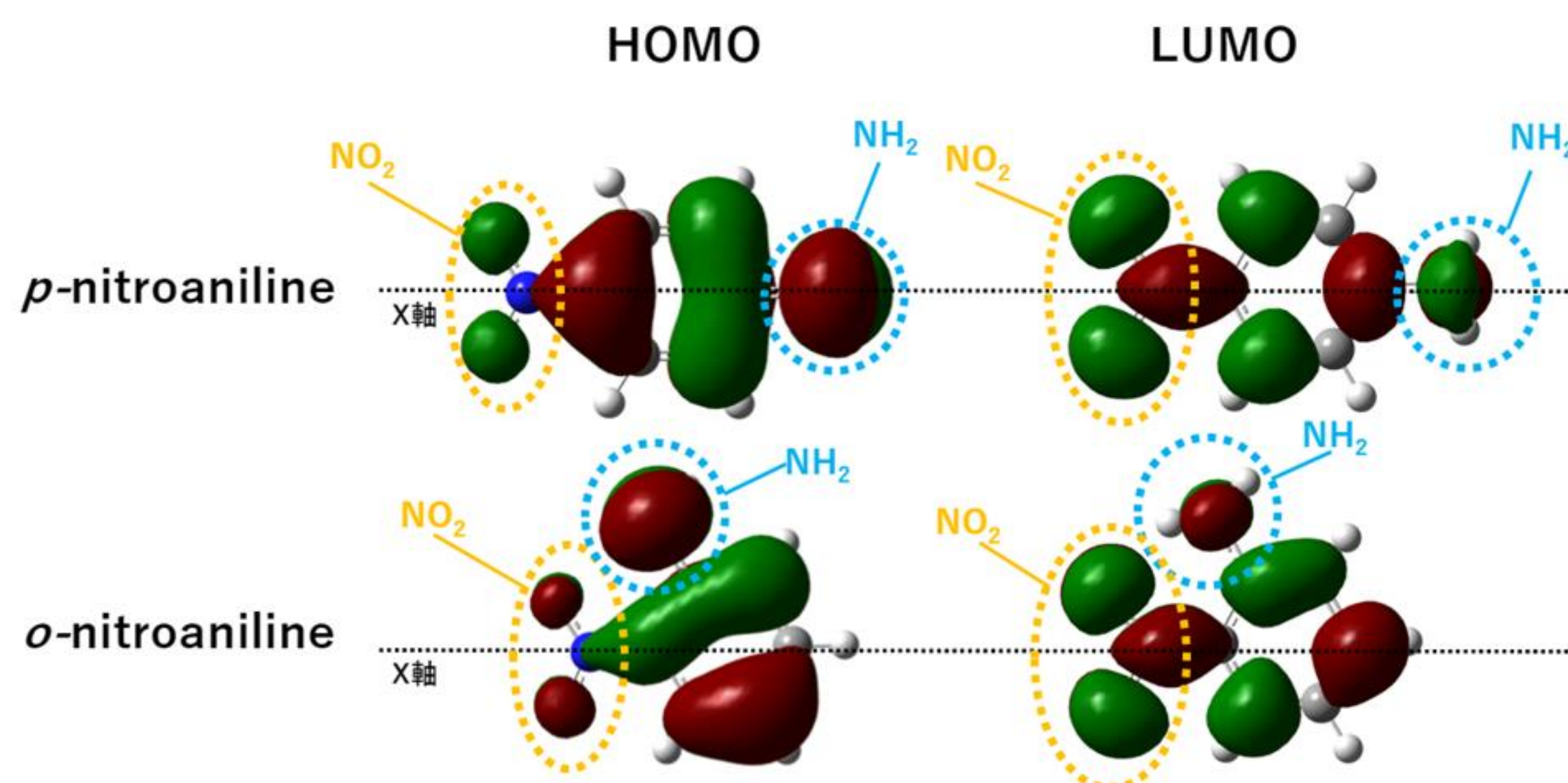
Gaussian 16ソフトを用いてB3LYP/6-31G(d)条件で、分子軌道計算を行ったところ、*o,p*-ニトロアニリンのHOMOとLUMOのエネルギーの差は*o*-ニトロアニリンのほうが小さかった(表1)。このことより、*o*-ニトロアニリンの吸収は*p*-ニトロアニリンよりも長波長側に存在していることが分かった。

表1. *o,p*-ニトロアニリンのHOMO・LUMOのエネルギーとその差

	<i>o</i> -nitroaniline	<i>p</i> -nitroaniline
LUMO(eV)	-2.1745	-1.9562
HOMO(eV)	-6.0611	-6.2540
HOMO-LUMOギャップ(eV)	3.8866	4.2978

x軸で分けると、*p*-ニトロアニリンには軌道の分布の対称性があるが、*o*-ニトロアニリンのほうは対称性が無かった(図1)。

また、*o,p*-ニトロアニリンのNH₂の位置とその電子密度の分布より、*o*-ニトロアニリンはNH₂・NO₂で相互作用が生じるが、*p*-ニトロアニリンでは相互作用しないと予想した。

図1. *o,p*-ニトロアニリンのフロンティア軌道図

(2) アニリンとニトロメタンについて

ニトロメタンとアニリンのHOMOとLUMOのエネルギーとその差について示した(表2)。

表2. アニリンとニトロメタンのHOMO・LUMOのエネルギーとその差

	aniline	nitromethane
LUMO+1(eV)	0.6484	-
LUMO(eV)	0.2503	-1.8972
HOMO(eV)	-5.3911	-8.0222
HOMO-LUMO+1ギャップ(eV)	6.0395	-
HOMO-LUMOギャップ(eV)	5.6414	6.1250

o,p-ニトロアニリンの部分構造であるアニリンとニトロメタンの軌道同士を重ね合わせて、*o,p*-ニトロアニリンの軌道をつくることを考えた(図2)。例えば、アニリンのLUMOは*o*位上のみ軌道の分布が見られ、*p*位には分布がなかった。このことから、*o*-ニトロアニリンではニトロメタンのLUMOとの相互作用が生じるが、*p*-ニトロアニリンでは生じないと考えた。

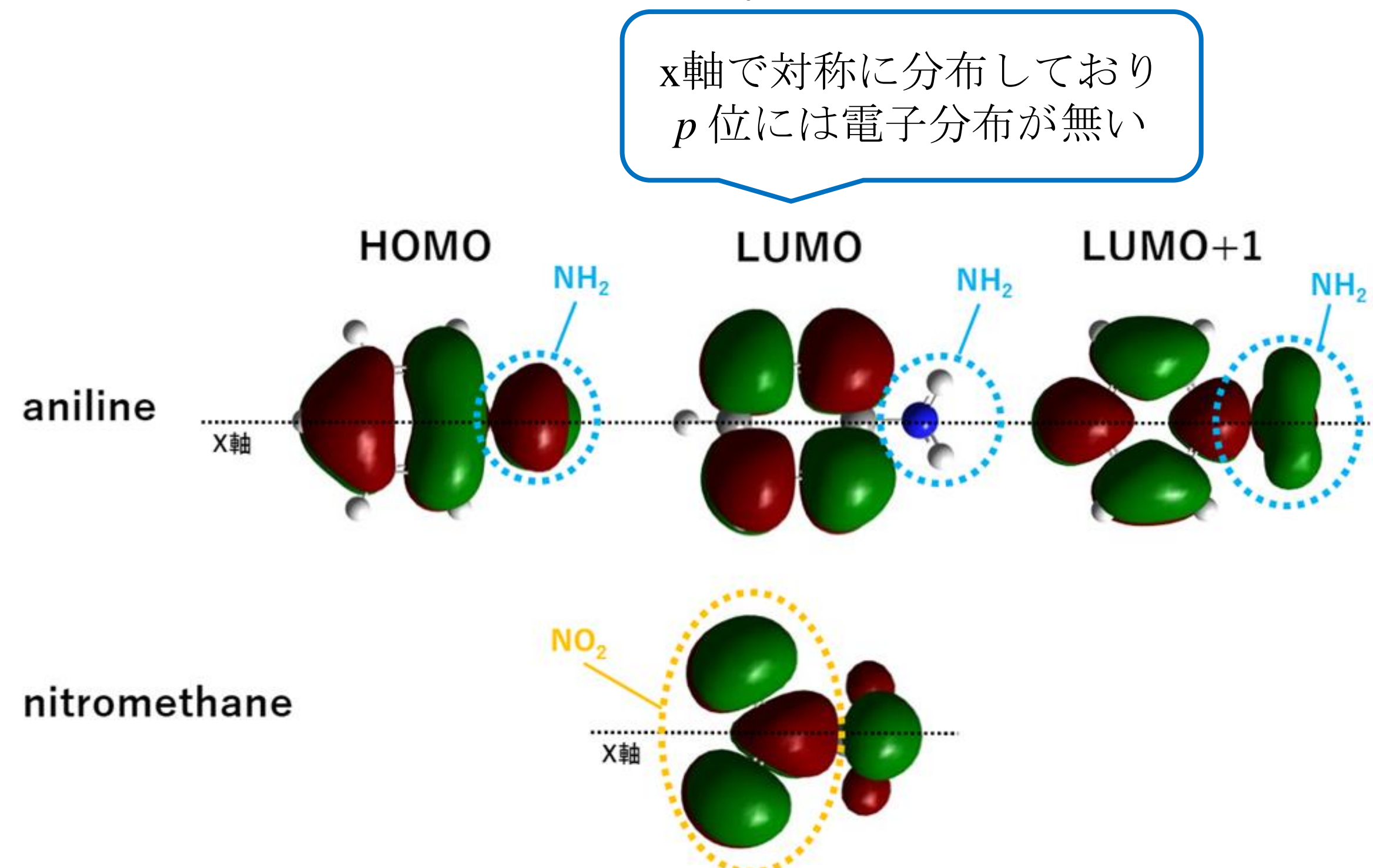
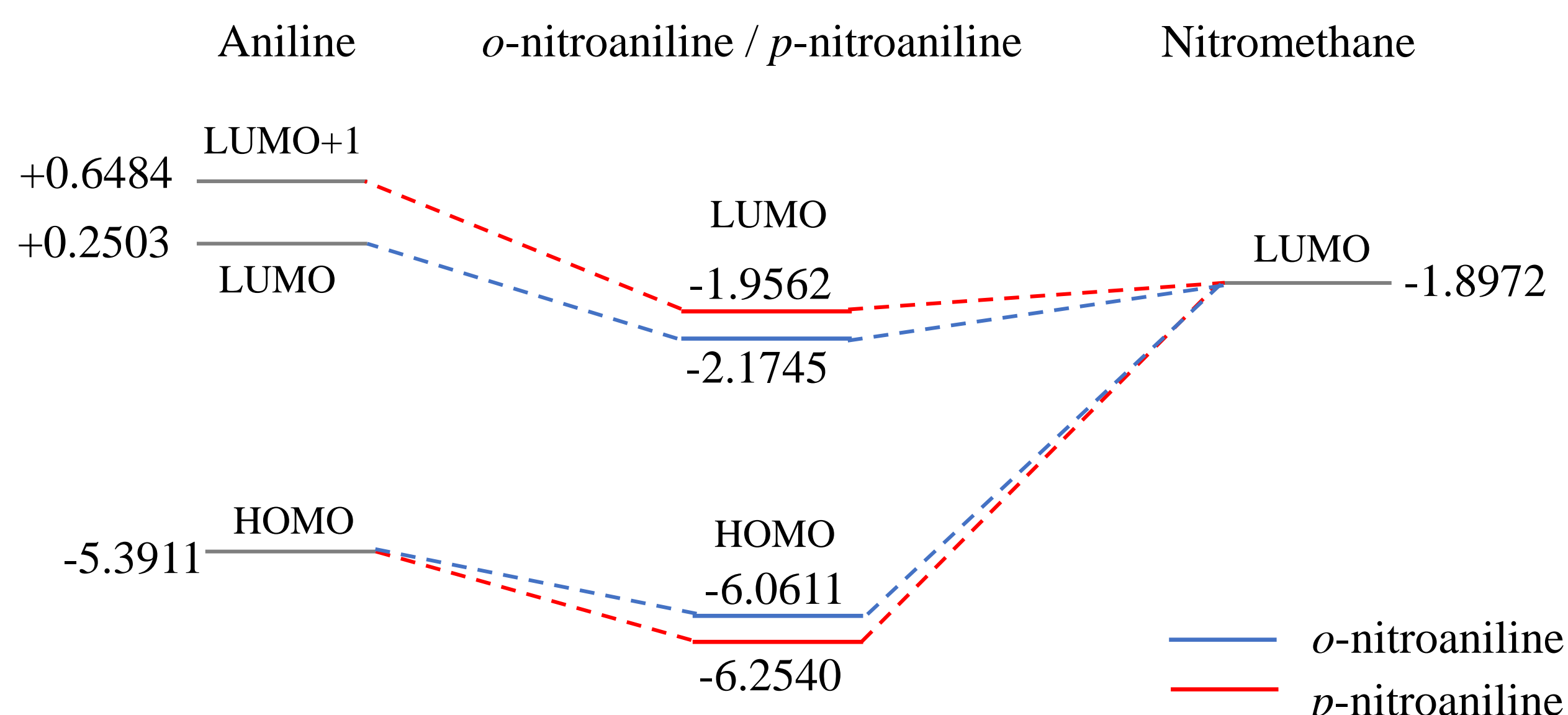


図2. アニリンとニトロメタンのフロンティア軌道図

(3) *o,p*-ニトロアニリンとアニリン・ニトロメタンの関係性図3. *o,p*-ニトロアニリンとアニリン・ニトロメタンの関係性

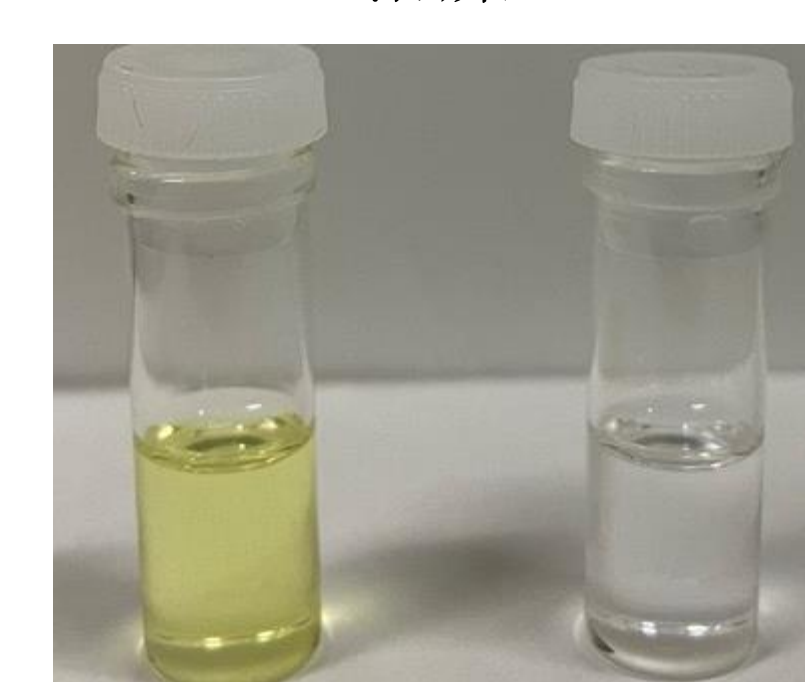
o-ニトロアニリンのLUMOは、ニトロメタンのLUMOにアニリンのLUMOが相互作用してできているのに対し、*p*-ニトロアニリンのLUMOは、ニトロメタンのLUMOにアニリンのLUMO+1が相互作用してできている、LUMO+1のほうがLUMOよりエネルギーが高い分エネルギーが高くなったと考えられた(図3)。

o-ニトロアニリンのHOMOは、アニリンのHOMOがニトロメタンのLUMOに少しだけ影響を受け、アニリンのHOMOよりも少しエネルギーが下がったと考えられた。一方、*p*-ニトロアニリンのHOMOは、アニリンのHOMOがニトロメタンのLUMOとより強く相互作用し、アニリンのHOMOよりも大きくエネルギーが下がり、*o*-ニトロアニリンのHOMOよりもエネルギーが低くなったと考えられた。

<*o,p*-ニトロアニリン実際の試薬と溶液の色の比較>

実際の固体粉末の試薬と溶液は異なる色になった(図4,5)。その理由は、一般に固体では分子間相互作用により、電子バンドができるため、HOMO由来の価電子帯とLUMO由来の伝導帯のエネルギー差が小さくなり、溶液よりも長波長側で吸収を示したと考えた。

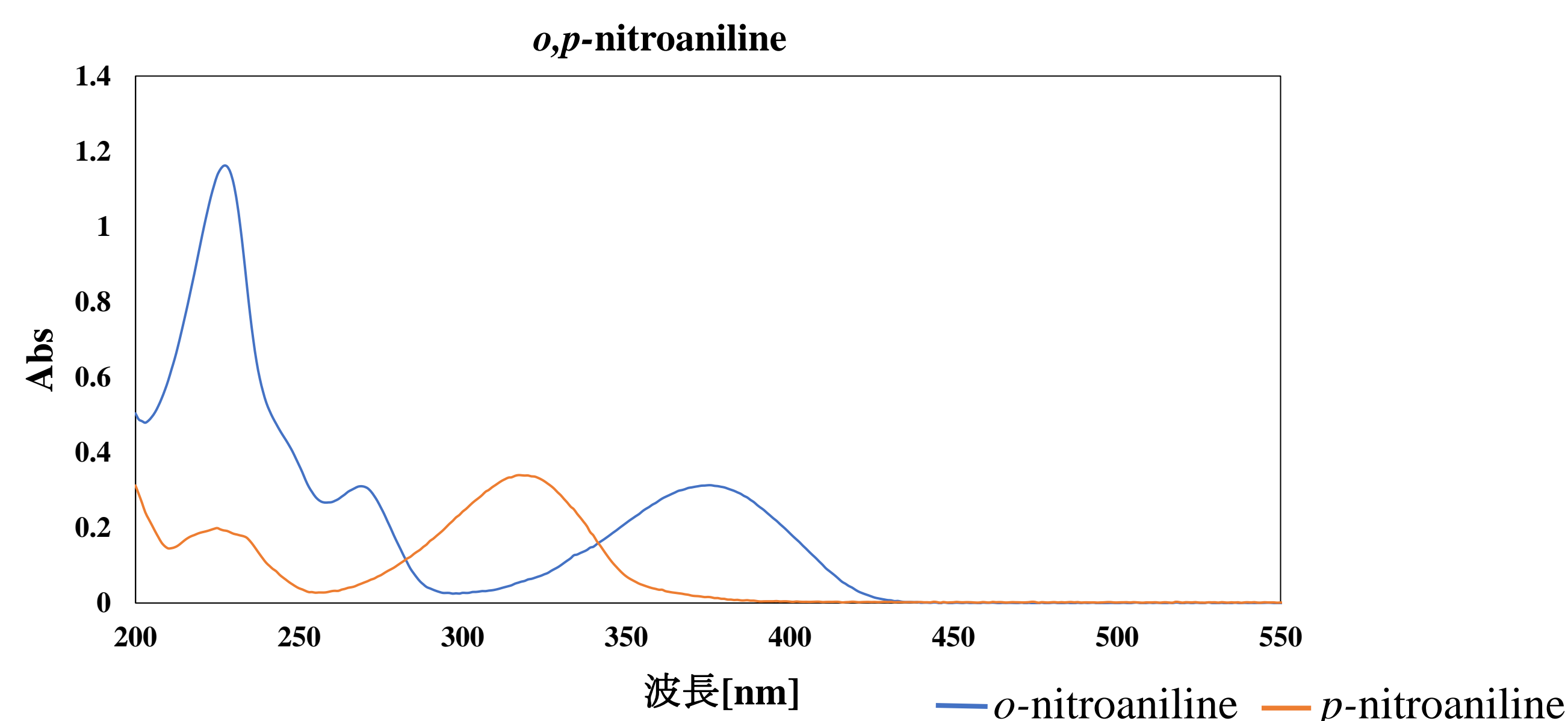
*溶媒にはトルエンを用いた

図4. *o,p*-ニトロアニリン試薬の外観図5. *o,p*-ニトロアニリン溶液の外観
左: *o*-ニトロアニリン, 右: *p*-ニトロアニリン

<吸光度測定>

o-ニトロアニリンは波長が230 nm、380 nm付近に吸収のピークが見られているのに対し、*p*-ニトロアニリンは320 nm付近にピークが現れていることが分かった(図6)。

波長の大きさを比較すると*p*-ニトロアニリンのほうに短波長側にピークが現れ、実際の試薬の色から予想される波長の大小関係と一致する結果となり、*o,p*-ニトロアニリンの溶液や固体の吸収波長の関係性を反映していることがわかった。

図6. *o,p*-ニトロアニリンの吸光スペクトル

<まとめ>

o,p-ニトロアニリンの分子軌道計算を行うことにより、*o*-ニトロアニリンのほうにHOMO-LUMOギャップが小さく*p*-ニトロアニリンよりも吸収が長波長側にある理由が分かった。また、アニリンとニトロメタンの分子軌道から *o,p*-ニトロアニリンのHOMOとLUMOを構成することで、その原因を考察した。

吸光度測定を行うことにより、トルエン中で*o*-ニトロアニリンでは230 nm、380 nm付近に吸収ピークが見られ、*p*-ニトロアニリンでは320 nm付近に吸収ピークが見られることが分かった。

実際の試薬の色と溶液の色が異なった理由について、固体では分子間相互作用により、HOMOとLUMOのエネルギーギャップが小さくなり、少し波長が長波長側に移動したためであると考えられた。

吸収スペクトルの測定結果は、実際の試薬の色から予想される波長の大小関係と一致し、計算と測定の両面から *o,p*-ニトロアニリンの呈色について説明することができた。

<参考文献>

• K. Semba, BCSJ. 1960, 33, 1640-1645.