

**企画番号：32**

**企画タイトル：有機結晶の呈色原理についての  
調査・研究**



## 活動報告書

有機結晶の呈色原理についての調査・研究

企画ナンバー2022③

Y200438 岡 明澄

Y200448 河原 咲来

## 概要

### <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。これは配向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する。

### <計画>

1. 分子軌道計算を行う。
2. 吸光度を計測する。
3. 1・2 より得られた結果をもとに呈色原理について考察する。

### <調査方法>

内田研究室助教の服部先生にご協力いただき、分子軌道計算と吸光度測定を行った。

### <活動経過>

日時	内容
6月29日	<i>o,p</i> -ニトロアニリンの分子軌道計算を行った。
7月1日	<i>o,p</i> -ニトロアニリンの吸光スペクトルを計測した。
7月5日/7月8日	分子軌道計算の結果と吸光スペクトルとの関係について考察した。
9月10日~10月24日	報告書・ポスターの作成

### <結果・考察>

*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 HOMO-LUMO ギャップが小さく *p*-ニトロアニリンよりも長波長側にあることが分かった。また、アニリンとニトロメタンの分子軌道計算の結果と比較することで、*o,p*-ニトロアニリンの HOMO と LUMO のエネルギーの大きさの関係が考察できた。

実際の試薬と溶液では *o,p*-ニトロアニリンの色が異なった。その理由は、固体では分子間相互作用により、HOMO と LUMO のエネルギーの差が小さくなるため、少し波長が長波長側に移動したためであるとわかった。

吸光度測定を行うことにより、*o*-ニトロアニリンでは 230 nm と 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。

実際の試薬の色から予想される波長の大小関係と同様な結果となり、*o,p*-ニトロアニリンの波長の関係性を示していることがわかった。

## 報告書

### <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する。

### <計画>

- (1) *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う。
- (2) *o*-ニトロアニリンと *p*-ニトロアニリンの吸光度を測定する。
- (3) 分子軌道計算と吸光度の結果より呈色原理について考察をする。

### <調査方法>

- ・分子軌道計算

内田研究室助教の服部先生に教えていただきながら 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。

- ・吸光度測定

内田研究室助教の服部先生に教えていただきながら計算を行った。

- ・文献を調べた。

### <活動経過>

活動経過を次の表 1 にまとめた。

表 1. 活動経過

日時	活動者	内容
2022年6月29日	岡・河原	<i>o,p</i> -ニトロアニリンの分子軌道計算を行った。
2022年7月1日	岡・河原	<i>o,p</i> -ニトロアニリンの吸光スペクトルを計測した。
2022年7月5日	岡・河原	分子軌道計算結果と吸光スペクトルの関係について考察した。
2022年7月8日	岡・河原	分子軌道計算結果と吸光スペクトルの関係について考察した。
2022年8月3日	岡・河原	考察及びパワーポイントの作成を行った。
2022年8月4日	岡・河原	パワーポイントを作成した。
2022年9月10日	岡	報告書及び概要を作成した。
2022年9月12日	岡	報告書を作成した。
2022年9月28日	岡	報告書を作成した。
2022年10月8日	岡・河原	報告書を作成した。
2022年10月24日	岡・河原	報告書を作成した。

<成果・結果>

(1) *o,p*-ニトロアニリンについて

*o,p*-ニトロアニリンの HOMO と LUMO のエネルギーとその差を分子軌道計算により求めた (表 2)。

表 2. *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

*o,p*-ニトロアニリンの HOMO と LUMO のエネルギーの差は *p*-ニトロアニリンよりも *o*-ニトロアニリンのほうが小さかった (表 2)。また、HOMO-LUMO ギャップが小さいほどエネルギー差が小さく、長波長側にシフトするため、*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。

*o,p*-ニトロアニリンの HOMO と LUMO のフロンティア軌道図を図 1 に示した。

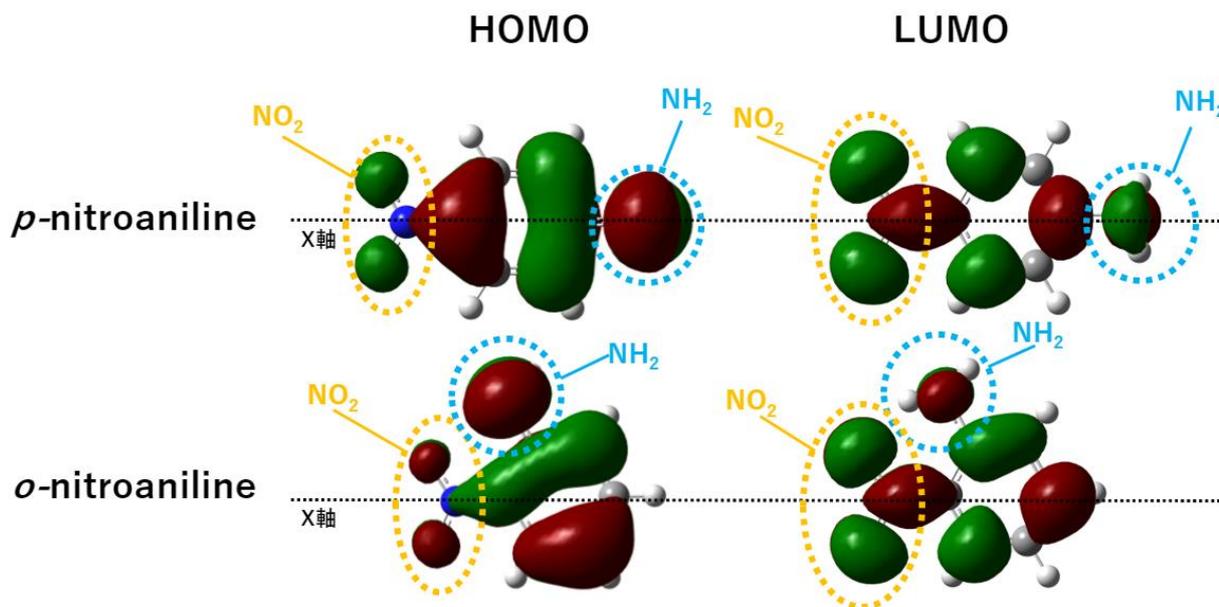


図 1. *o,p*-ニトロアニリンのフロンティア軌道図

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)。その際のエネルギーの偏りを見ると、*o*-ニトロアニリンは NO<sub>2</sub> 側に偏っていることが分かった。

*o,p*-ニトロアニリンの NH<sub>2</sub> の位置とその分布を見ると、*o*-ニトロアニリンはニトロ基のすぐ隣にあるのに対し、*p*-ニトロアニリンは 180° 反対側に存在していた。このことから、*o*-ニトロアニリンは NH<sub>2</sub>・NO<sub>2</sub> で相互作用が生じるが、*p*-ニトロアニリンでは NH<sub>2</sub>・NO<sub>2</sub> で相互作用しないのではないかと予想できた。

(2) アニリンとニトロメタンについて

*o,p*-ニトロアニリンは、アニリンにニトロ基がついた化合物である。そこで、アニリンとニトロメタンの分子軌道計算の結果と *o,p*-ニトロアニリンの結果を比較しそれらの相互作用を見ることで、位置異性により HOMO、LUMO のエネルギーに差が生じた原因について考えた。なお、ニトロ基だけでは分子軌道計算ができないため、ニトロ基を持つニトロメタンで分子軌道計算を行った。

アニリンとニトロメタンの HOMO と LUMO のエネルギーとその差を分子軌道計算により求めた (表 3)。なお、アニリンに関しては *p*-ニトロアニリンとの関係により LUMO+1 についても記載した。

表 3. 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

アニリンとニトロメタンの HOMO と LUMO のフロンティア軌道図を図 2 に示した。ここでニトロメタンの HOMO については *o,p*-ニトロアニリンと相互作用しないと考えたため、モデル図は添付していない (詳細は (3) に記載した)。

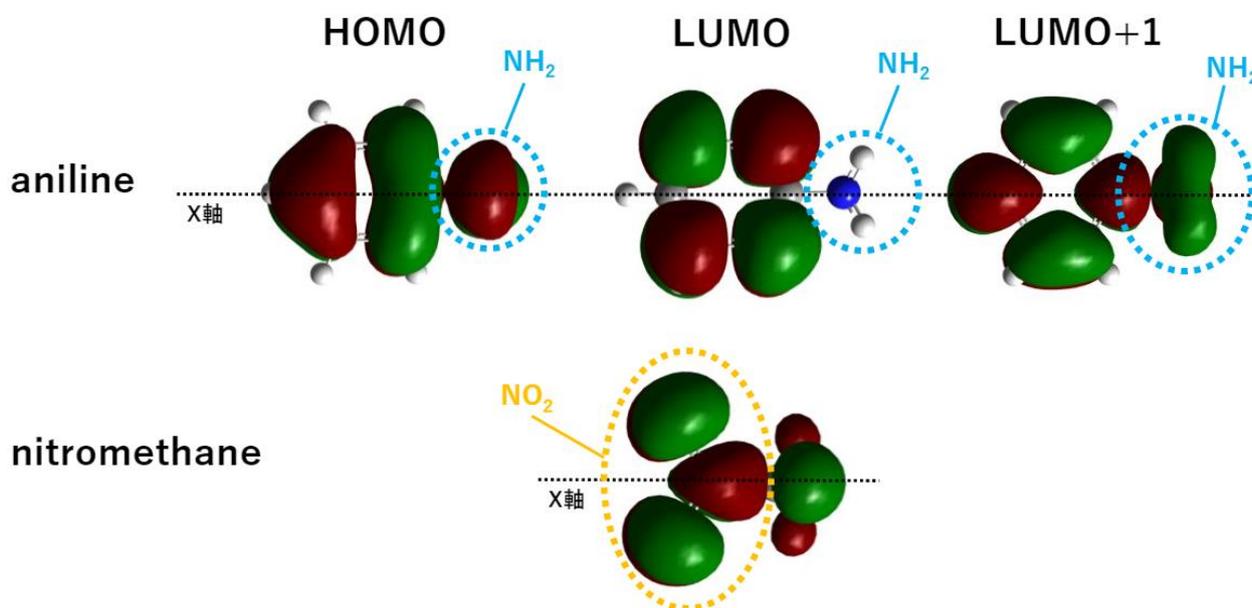


図 2. アニリンとニトロメタンのフロンティア軌道図

アニリンの LUMO を見ると、x 軸で対称に分布しており、*p* 位には分布が無いことが分かる。

ここで、アニリンとニトロメタンの LUMO 同士を重ね合わせた時を考えた。例えば、アニリンの LUMO は *o* 位上にお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、アニリンの LUMO とニトロメタンの LUMO について、*o*-ニトロアニリンでは相互作用が生じるが、*p*-ニトロアニリンでは生じないことが考えられた。

### (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について

*o,p*-ニトロアニリンとアニリン・ニトロメタンの HOMO と LUMO のエネルギーの関係性を下に示した (図 3)。

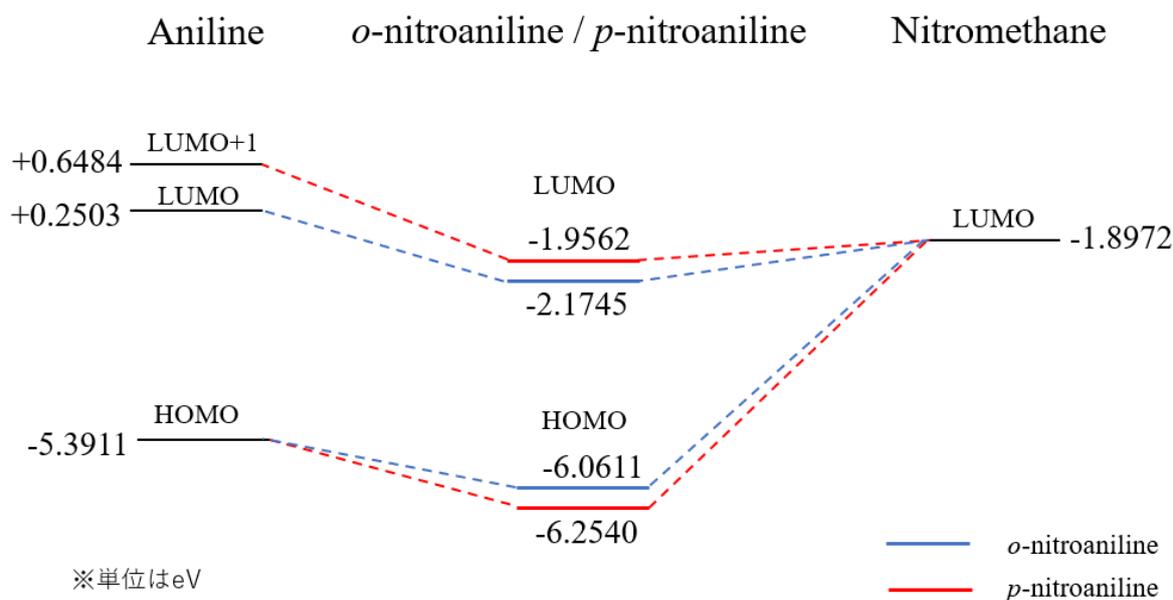


図 3. *o,p*-ニトロアニリンとアニリン・ニトロメタンの関係性

ここで *o,p*-ニトロアニリンの HOMO と LUMO のエネルギーは、ニトロメタンとアニリンがどのように相互作用しているのか考察したが、*p*-ニトロアニリンについては、アニリンの LUMO とニトロメタンの LUMO で相互作用しないとしたため、LUMO+1 のエネルギーを使用して考えた。

*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 が相互作用できており、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 に少しか影響を受け、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。

被占軌道同士が相互作用すると、結合性軌道と反結合性軌道の両方に電子が入っている状態になる。反結合性軌道は不安定であるため、その分エネルギー的に不利になり、エネルギーは上がってしまう。そのため、今回はアニリンとニトロメタンの HOMO 同士は相互作用していないものだと考えた。

#### (4) *o,p*-ニトロアニリンの実際の試薬と溶液の色の比較

実際の固体粉末の試薬の外観を図4に、試薬をトルエンに溶解させた際の外観を図5に示す。トルエンに溶解させたとき *o*-ニトロアニリンは薄黄色の溶液になり、*p*-ニトロアニリンは無色の溶液であった。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)。このことから *o*-ニトロアニリンのほうが長波長側に吸収ピークを持つと予想された。



図4. *o,p*-ニトロアニリン試薬の外観

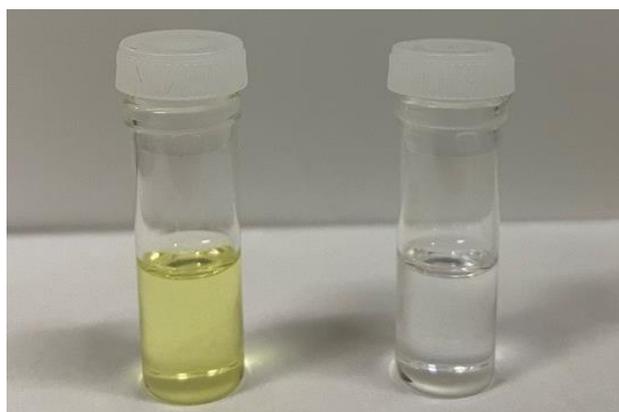


図5. *o,p*-ニトロアニリン溶液の外観

左：*o*-ニトロアニリン溶液，右：*p*-ニトロアニリン溶液

\* 溶媒にはトルエンを用いた。

実際の試薬の色と溶液の色が違ったことについて、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。

## (5)吸光度測定

*o*-ニトロアニリンと *p*-ニトロアニリンの吸光度測定の結果を示した (図 6)。

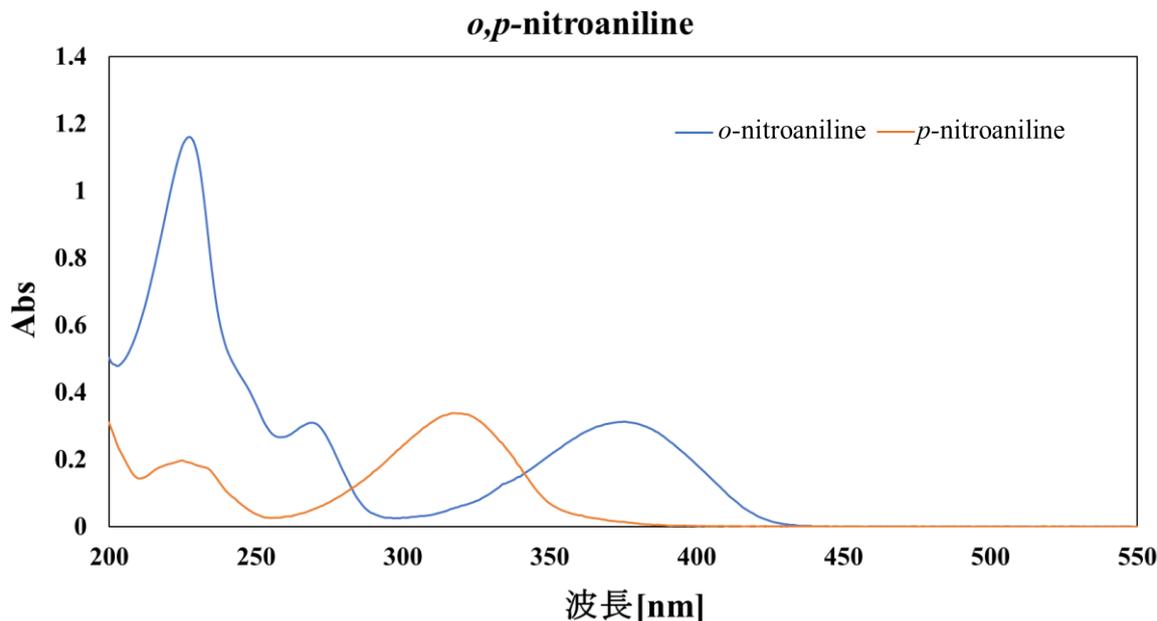


図 6. *o,p*-ニトロアニリンの吸光スペクトル

*o*-ニトロアニリンは波長が 230 nm、380 nm 付近に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)。

これらのことから、波長の大きさを比較すると *p*-ニトロアニリンのほうが短波長側にピークが現れることより、実際の試薬の色から予想される波長の大小関係と同様な結果となり、*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。なお、*o*-ニトロアニリンの 230 nm のピークに関して、250 nm 未満の吸収はほとんどの芳香族間化合物で見られるものであることから、可視光領域にある 380 nm のピークを用いて比較した。

### <結論>

*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が 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.