

アントラキノン誘導体の研究 (第1報)

アントラキノン誘導体の塩基性

岡 本 巖*

Studies of The Derivatives of Anthraquinone

(the 1st report)

The Basicity of The Derivatives of Anthraquinone

Tsuyoshi OKAMOTO

Abstract

The basicity of the carbonyl groups in the anthraquinone derivatives is evaluated in terms of Hammett's pK_{BH^+} values for their conjugate acids. These pK_{BH^+} values have been determined by varying the acidity of the sulfuric acid, and measuring the absorption spectrum of these compounds at various concentration of the acid with the isobestic point method devised by T. Handa. The pK_{BH^+} values for these compounds are as follows: anthraquinone-9.1, 1-chloroanthraquinone-9.3, 2-chloroanthraquinone-9.1, 2-methylanthraquinone-8.9, 1-aminoanthraquinone-9.9, 2-aminoanthraquinone-9.9, 1-amino-2-methylanthraquinone-9.7.

These values are explained on the basis of the electronic theory, namely the inductive and resonance effects of their substituent groups on the anthraquinone nuclei, but not well interpreted by the simple HMO method calculated with the values for the Coulomb and resonance integral for these substituent groups illustrated by A. Streitwieser, Jr.

I. ま え が き

縮合多環芳香族化合物は濃硫酸に溶けて美しい深い呈色反応を示すことが古くから知られておりアントラキノン誘導体の場合はカルボニル基 ($>C=O$) にプロトン (H^+) が付加した化合物による呈色である。濃硫酸への可溶化はアントラキノン誘導体の除去、精製法としても利用されているが、呈色反応を利用してキノン類など芳香族化合物の塩基度が測定されている。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

本研究はアントラキノン誘導体を対象として、種々濃度の硫酸・水混合物に溶解し各々の可視吸収スペクトルを測定して、次の諸点を検討した。

- 1) アントラキノン誘導体の塩基度の決定。
- 2) 塩基度に及ぼす置換基の寄与効果。
- 3) 最大吸収波長に及ぼす置換基の寄与。

II. 実 験

1. 測定方法 アントラキノン誘導体の塩基度の測定方法は半田ら¹⁾の芳香族キノン類の塩基度測定に用いられた可視吸収スペクトル法に依る。測定分光器は日立139型分光光度計を使用し $20 \pm 3^\circ C$ で測定した。

2. 測定した物質 アントラキノン(1), 1-クロロアントラキノン(2), 2-クロロアントラキノン(3), 2-メチルアントラキノン(4), 1-アミノアントラキノン(5), 2-アミノアントラキノン(6), 1-アミノ-2-メチルアントラキノン(7)の7種でその構造式は Fig. 1 に示す。

3. 試料の精製 市販の試料を再結晶法、カラムクロマトグラフ精製法を反復実施して薄層クロマトグラフで純粋と確認できたものを使用した。

4. 測定溶液の調製 精製された試料0.5~2 mg 精秤し各酸度の硫酸・水混合物で50ml に調整して使用した。

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

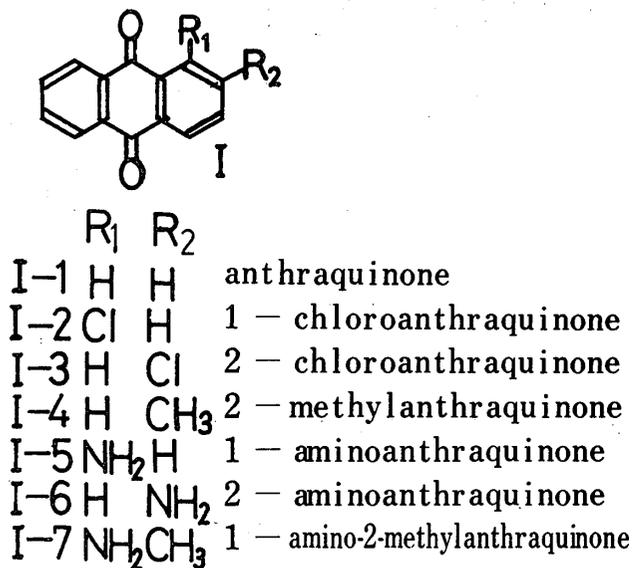


Fig.1 Derivatives of anthraquinone

使用した硫酸の酸濃度は既知濃度の濃硫酸と既知濃度の発煙硫酸または水を計算量混合した溶液を滴定によって決定した。

5. 測定結果と塩基度の計算

本研究において使用酸濃度付近で Beer の法則が成立することはアントラキノンで確認してあり、このことは対象とした化合物群が硫酸中で蛍光を持たずまた溶媒中で会合などを起していないことを示している。即ち、アントラキノンなど弱塩基(B)が硫酸中では次式(1)の平状態で存在していることを示唆している。



この平衡の逆反応の平衡定数を K_{BH^+} 、この逆対数を pK_{BH^+} で表わし半田ら¹⁾に従って Hammett の酸度関数 H_o を導入すると次のようになる。

$$K_{BH^+} = a_B \cdot a_{H^+} / a_{BH^+} \quad (2)$$

a_{BH^+} , a_B , a_{H^+} はそれぞれ BH^+ , B , H^+ の活量

$$pK_{BH^+} = -\log (a_B \cdot a_{H^+} / a_{BH^+}) \\ = H_o + \log (C_{BH^+} / C_B) \quad (3)$$

分子吸光係数 ϵ と吸光度の関係を考慮すれば、下のようになる。

$$pK_{BH^+} = H_o + \log [(\epsilon - \epsilon_B) / (\epsilon_{BH^+} - \epsilon)] \quad (4)$$

実際に式(4)を用いて塩基度を測定するときには次の仮定をおく。

- 1) これら化合物群は100% 硫酸中では完全にイオン化されている。
- 2) これら化合物群自身の分子吸光係数 ϵ_B は酸度の高い場合 ϵ_{BH^+} , ϵ に較べて小さいので省略する。

1) の仮定はアントラキノンについて 93%, 95%, 96%, 100% と酸度を高めていくと一定値に漸近することが確められ、本報においては100.4%硫酸の ϵ を ϵ_{BH^+} として使用する。また、 H_o として Jorgenson⁵⁾ らの値を使用し ϵ_{BH^+} , ϵ を吸収スペクトル曲線から求めて式(4)により化合物群の pK_{BH^+} を求めた。この際硫酸の濃度の上昇につれて溶媒効果により吸収スペクトル曲線がわずかに長波長側にずれる。Fig. 2, 3, 4 を見ればわかるように各酸濃度硫酸中における吸収スペクトル曲線は特定波長でほぼ一点 (isobestic point) に交わる。または、この点に一致するように横軸平衡移動させたのち ϵ , ϵ_{BH^+} を求めた。

a. 2-クロロアントラキノン(3)

補正した 2-クロロアントラキノンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル曲線を Fig. 2 に示すがこの場合約 2 nm 短波長にシフトさせて isobestic point に一致させてある。また、得られた pK_{BH^+} 値を表 1 に示す。二つの酸度硫酸における値はよく一致しており両者の平均値を 2-クロロアントラキノンの値とした。

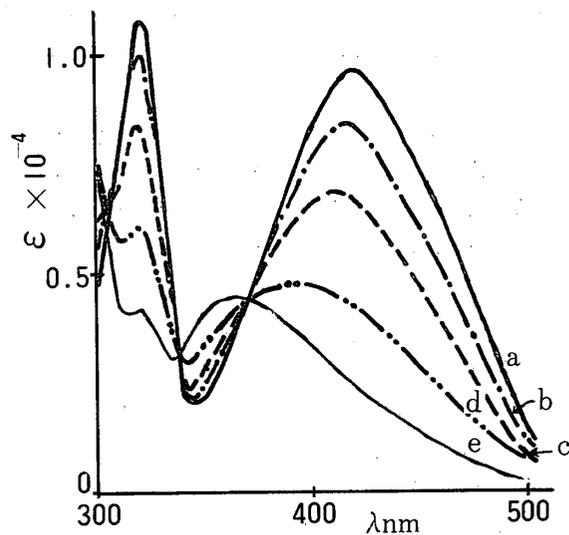


Fig.2 The absorption spectra of 2-chloroanthraquinone in H₂SO₄ and H₂O mixtures (corrected by the lateral shift)

- | | |
|---|--|
| (a) 100.4% H ₂ SO ₄ | (d) 88.7% H ₂ SO ₄ |
| (b) 95.7% " | (e) 86.6% " |
| (c) 93.6% " | |

表1 Isobestic point 法による
2-クロロアントラキノンの pK_{BH^+} 値

波長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 ($\epsilon \times 10^{-4}$)			$pK_{BH^+}^{a)}$	$pK_{BH^+}^{b)}$
	100.4%	95.7%	93.6%		
390	0.718	0.667	0.610	-8.88	-8.84
400	0.845	0.769	0.665	-8.99	-9.02
410	0.930	0.827	0.689	-9.10	-9.13
420	0.560	0.828	0.672	-9.17	-9.21
430	0.892	0.770	0.617	-9.20	-9.24
440	0.840	0.683	0.547	-9.25	-9.26
	平均値			-9.10	-9.11
				-9.1	

a) 100.4% H_2SO_4 と 95.7% H_2SO_4 における吸収
曲線より算出した。ただし 100.4% H_2SO_4 中で完
全にイオン化すると仮定する。

b) 100.4% H_2SO_4 と 93.6% H_2SO_4 における吸収
曲線より算出した。

b. アントラキノン(1)と1-クロロアントラキノン
(2)

補正したアントラキノンの各酸度硫酸中の吸収スペ
クトル曲線は Fig. 3 のようになり半田ら¹⁾の得た結
果とよく一致している。Hammett の酸度関数として
Jorgenson ら⁵⁾の値を使用して得た pK_{BH^+} 値を表
2に示す。

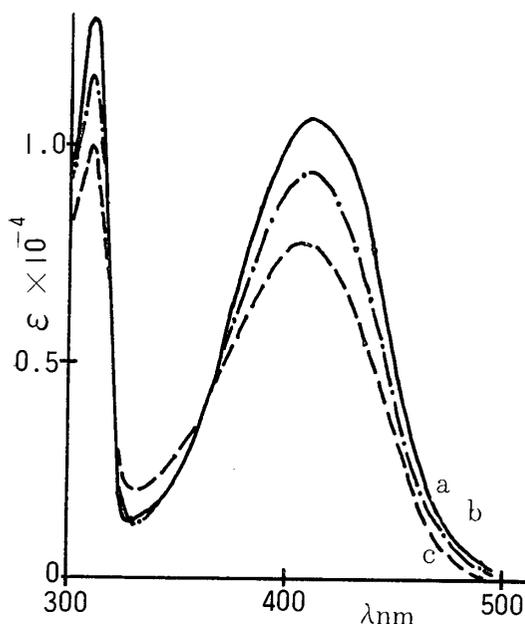


Fig.3 The absorption spectra of anthraquinone

in H_2SO_4 and H_2O mixtures
(corrected by the athermal shift)

a) 100.4% H_2SO_4 b) 95.7% H_2SO_4

c) 93.6% H_2SO_4

表2 Isobestic point 法によるアントラキノンの
 pK_{BH^+} 値

波長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 ($\epsilon \times 10^{-4}$)			$pK_{BH^+}^{a)}$	$pK_{BH^+}^{b)}$
	100.4%	95.7%	93.6%		
370	0.534	0.512	0.399	-8.63*	-8.44*
380	0.707	0.665	0.608	-8.80	-8.80
390	0.878	0.808	0.704	-8.94	-8.98
400	1.004	0.901	0.762	-9.06	-9.09
410	1.065	0.935	0.774	-9.14	-9.16
420	1.036	0.901	0.732	-9.18	-9.21
430	0.926	0.781	0.626	-9.27	-9.27
	平均値			-9.1	

a) 100.4% H_2SO_4 と 95.7% H_2SO_4 における吸収曲
線より算出した。

b) 100.4% H_2SO_4 と 93.6% H_2SO_4 における吸収曲
線より算出した。

* 平均値より大巾に偏位しているのを省略

半田ら¹⁾の pK_{BH^+} 値とは約1.6違うがこの差は主とし
て使用した硫酸高濃度域の酸度関数の差に帰せられ、
相加平均値を使用したことを考え合せるとよく一致す
るとみなすことができる。

1-クロロアントラキノンについては Fig. 4, 表3に
示す。吸収スペクトル曲線はアントラキノン, 2-ク
ロロアントラキノンとよく類似した形を示している。

c. 2-メチルアントラキノン(4)

吸収スペクトル曲線は Fig. 5に, pK_{BH^+} 値は表4
に示す通りである。

d. 1-アミノアントラキノン(5), 2-アミノアント
ラキノン(6)と1-アミノ-2-アミノアントラキノン
(7)

1-アミノアントラキノンについては Fig. 6, 表5,
2-アミノアントラキノンについては Fig. 7, 表6,
に1-アミノ-2-メチルアントラキノンについては
Fig. 8, 表7に示す。

2-メチルアントラキノン, 2-アミノアントラキノン
についてはデータの再現性などによって計算はある一酸
度の場合について求めた。

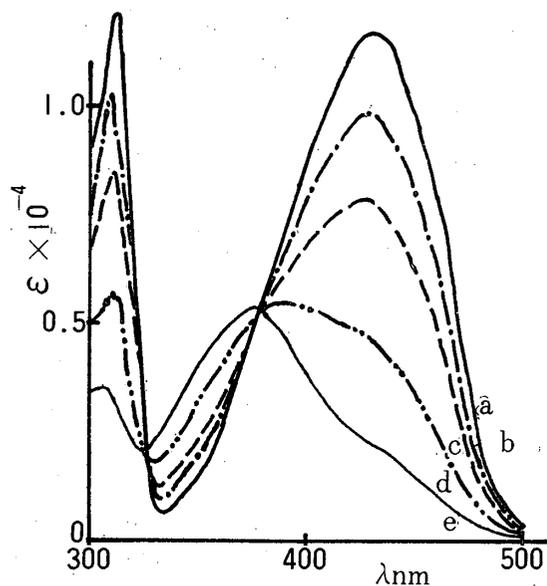


Fig.4 The absorption spectra of 1-chloroanthraquinone in H_2SO_4 and H_2O mixtures (corrected by the lateral shift)

- a) 100.4% H_2SO_4 b) 95.7% H_2SO_4
 c) 93.6% H_2SO_4 d) 88.7% H_2SO_4
 e) 86.6% H_2SO_4

表 3 Isobestic point 法による 1-クロロアントラキノンの pK_{BH^+} 値

波 長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 ($\epsilon \times 10^{-4}$)			$pK_{BH^+}^{a)}$	$pK_{BH^+}^{b)}$
	100.4%	95.7%	93.6%		
400	0.885	0.790	0.690	-9.08	-9.04
410	1.017	0.884	0.741	-9.18	-9.16
420	1.114	0.957	0.772	-9.21	-9.24
430	1.165	0.976	0.771	-9.29	-9.30
440	1.102	0.909	0.711	-9.33	-9.33
450	0.971	0.782	0.612	-9.38	-9.36
460	0.764	0.606	0.466	-9.42	-9.40
	平均			-9.3	

a), b) 表 1 を参照

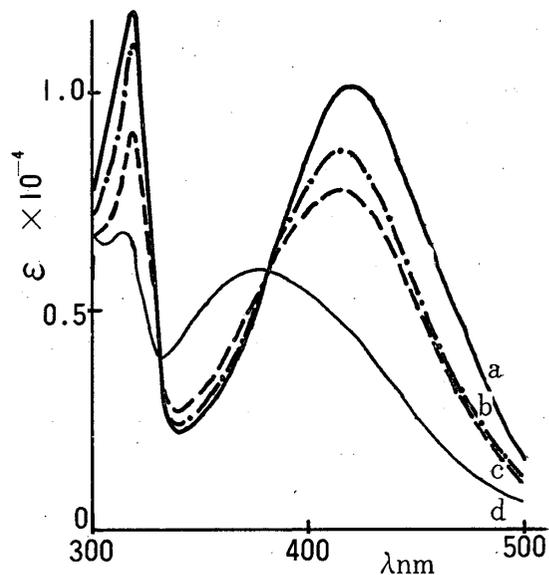


Fig.5 The absorption spectra of 2-methylanthraquinone in H_2SO_4 and H_2O mixtures
 a) 100.4% H_2SO_4 b) 93.6% H_2SO_4
 c) 88.7% H_2SO_4 d) 86.6% H_2SO_4

表 4 Isobestic point 法による 2-メチルアントラキノンの pK_{BH^+} 値

波 長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 ($\epsilon \times 10^{-4}$)		$pK_{BH^+}^{b)}$
	100.4%	93.6%	
400	0.850	0.794	-8.43*
410	0.660	0.856	-8.67
420	1.006	0.853	-8.84
430	0.980	0.780	-9.00
440	0.876	0.663	-9.10
	平均		-8.9

b) 表 1 を参照

* 平均よりの偏差が大きいため省略

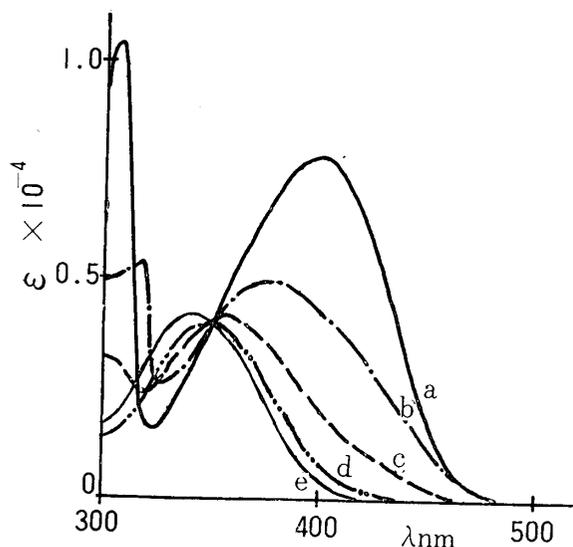


Fig.6 The absorption spectra of 1-aminoanthraquinone in H₂SO₄ and H₂O mixtures (corrected by the lateral shift)

- a) 100.4% H₂SO₄ b) 95.7% H₂SO₄
 c) 93.6% H₂SO₄ d) 86.6% H₂SO₄
 e) 83.9% H₂SO₄

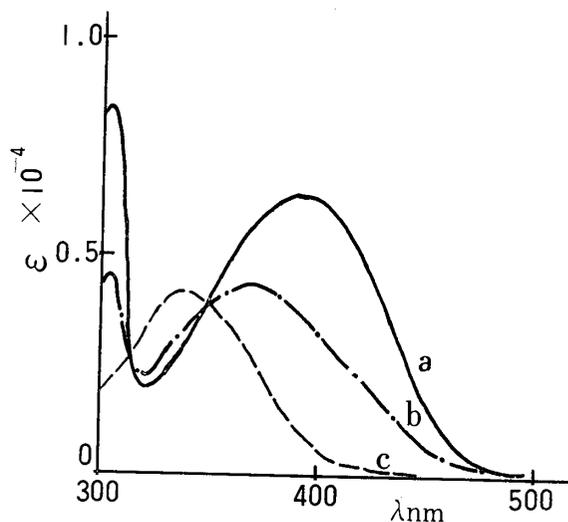


Fig.7 The absorption spectra of 2-aminoanthraquinone in H₂SO₄ and H₂O mixtures

- a) 100.4% H₂SO₄, b) 95.7% H₂SO₄,
 c) 83.9% H₂SO₄

表5 Isobestic point 法による1-アミノアントラキノンの pK_{BH⁺} 値

波長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 (ε × 10 ⁻⁴)			pK _{BH⁺} ^{a)}	pK _{BH⁺} ^{b)}
	100.4%	95.7%	93.6%		
360	0.509	0.454	0.407	-9.08*	-8.99*
370	0.617	0.491	0.381	-9.41*	-9.38*
380	0.704	0.496	0.523	-9.62	-9.66
390	0.759	0.477	0.261	-9.77	-9.87
400	0.783	0.428	0.199	-9.92	-10.06
410	0.738	0.381	0.147	-9.97	-10.19
	平均			-9.9	

a), b) は表1を参照

* 平均値よりの偏差が大きいのので省略

表6 Isobestic point 法による2-アミノアントラキノンの pK_{BH⁺} 値

波長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 (ε × 10 ⁻⁴)		pK _{BH⁺} ^{a)}
	100.4%	95.4%	
370	0.566	0.433	-9.49*
380	0.617	0.411	-9.70
390	0.640	0.371	-9.86
400	0.630	0.319	-9.99
410	0.583	0.264	-10.08
	平均		-9.9

a) 表1を参照

* 平均よりの偏差が大きいのので省略

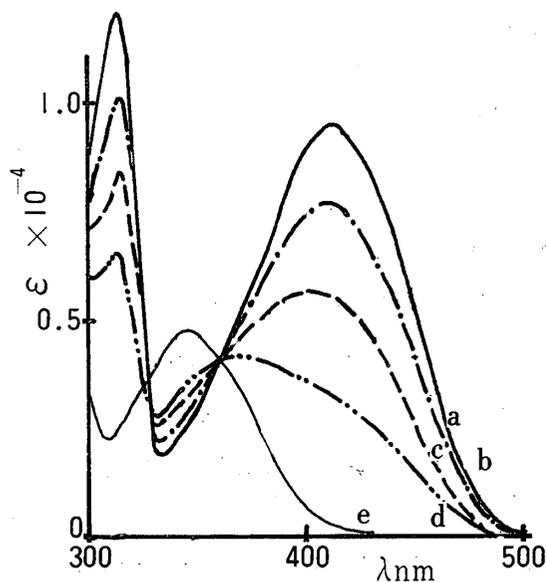


Fig. 8 The absorption spectra of 1-amino-2-methylanthraquinone in H_2SO_4 and H_2O mixtures (corrected by the lateral shift)

- a) 100.4% H_2SO_4 b) 96.0% H_2SO_4
 c) 95.7% H_2SO_4 d) 93.6% H_2SO_4
 e) 83.9% H_2SO_4

表 7 Isobestic point 法による 1-アミノ-2-メチルアントラキノンの pK_{BH^+} 値

波 長 (nm)	硫酸, 水混合物中の分子 吸光係数 ($\epsilon \times 10^{-4}$)			$pK_{BH^+}^{(a)}$	$pK_{BH^+}^{(b)}$
	100.4%	95.7%	93.6%		
370	0.514	0.457	0.413	-9.10 [*]	-8.98 [*]
380	0.645	0.501	0.402	-9.46	-9.37
390	0.778	0.537	0.386	-9.65	-9.60
400	0.890	0.557	0.362	-9.78	-9.75
410	0.947	0.553	0.333	-9.85	-9.86
420	0.921	0.519	0.300	-9.89	-9.91
430	0.825	0.452	0.255	-9.92	-9.94
	平均			-9.7	

a), b) 表 1 を参照

^{*}) 平均よりの偏差が大きいのので省略

以上で得られた pK_{BH^+} 値をまとめて表 8 に示した。

表 8 Isobestic point 法によるアントラキノント導體の pK_{BH^+} 値

化合物名	pK_{HB^+}
アントラキノン	-9.1
1-クロロアントラキノン	-9.3
2-クロロアントラキノン	-9.1
2-メチルアントラキノン	-8.9
1-アミノアントラキノン	-9.9
2-アミノアントラキノン	-9.9
1-アミノ-2-メチルアントラキノン	-9.7

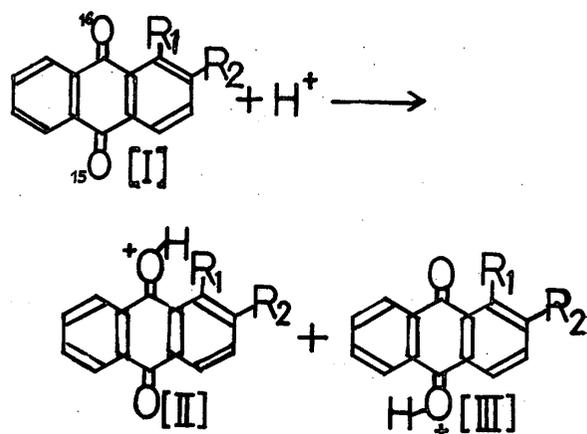
III. 考 察

1. 塩基度 (共役酸の解離定数) と置換基の及ぼす効果について

Hirshon, Gardner ら⁶⁾ によってアントラキノンは濃硫酸中でモノプロトン化されることが確認されている。アントラキノンのプロトン化は π 電子密度の最も高い原子 (どちらかのカルボニル酸素原子) しかも付加してエネルギー的に安定になる原子に起ると考えられる。

電子供与性誘起効果 (+I) と超共役 (+R) をもつメチル誘導体 (4) はアントラキノンより強い塩基であり, 強い -I 効果, 弱い +R 効果をもつ 1-クロロ誘導体 (2), 2-クロロ誘導体 (3) ではアントラキノンと同じか少し弱い塩基であることが説明できる。アミノ誘導体 (5), (6), (7) ではアミノ基がまずプロトン化して強い -I 効果のみを示すアンモニウム基に変ることを考えると非常に弱い塩基であり 1 位置換体 (5) と 2 位置換体 (6) に大差ないことも説明できる。

次にモノプロトン化の反応は Fig. 9 に示すように II,



R_1, R_2 ; ref. Fig. 1

Fig. 9 Protonation of derivatives of anthraquinone

Ⅲの二つの型が考えられるが、1-クロロ誘導体(2)と2-アミノ誘導体(6)がⅡ型で、2-クロロ誘導体(3)、2-メチル誘導体(4)、1-アミノ誘導体(5)、1-アミノ-2-メチル誘導体(7)はⅢ型であると説明される。

また、単純ヒュッケル分子軌道法(HMO法)を用い、各種積分値を Streitwieser⁷⁾による値とアンモニウム基については結合している炭素に+1βのクーロン積分増分を考へて計算して得られたπ電子密度及び全π電子エネルギー差(プロトン化の前後の)を表9に示すが電子論で得られたプロトンが付加する酸素原子が同一になることを示すのみで pK_{BH+} 値との直接的な相関関係は得られなかった。

表9 π電子密度と全π電子エネルギー差(計算値)

R ₁	R ₂	q(15O)	q(16O)	ΔE(15H ⁺)	ΔE(16H ⁺)
H	H	1.5207	1.5207	2.4366	2.4366
Cl	H	1.5219	1.5257	2.4419	2.4379
H	Cl	1.5242	1.5206	2.4363	2.4405
H	CH ₃	1.5268	1.5205	2.4361	2.4434
NH ₃ ⁺	H	1.5105	1.4771	2.4267	2.3998
H	NH ₃ ⁺	1.4897	1.5233	2.4065	2.4393
NH ₃ ⁺	CH ₃	1.5138	1.4769	2.5078	2.4793

以上の説明では1-クロロ誘導体(2)が2-クロロ誘導体(3)より弱くなる理由はないが、1-クロロ誘導体(2)ではプロトンが結合しやすい酸素原子が塩素原子に対してペリ位にあたり塩素原子の立体障害と考へプロトンが付加するのを妨害していると考えれば理解できる。

2. 最大吸収波長波数に及ぼす置換基の効果

電子論で考えればアントラキノン誘導体自身よりもプロトンが付加した誘導体Ⅱ、Ⅲの方が安定であり、また正に荷電しているため特に +R 効果が強く作用すると考へれば吸収波長についても理解ができる。特に1-クロロ誘導体においては +R 効果と共に O-H...Cl の弱い相互作用を考えられるので特に長波長側にシフトしたものと説明できる。これらのことはアントラキノン誘導体の最大吸収波数(ベンゼン溶液)と各誘導体の HMO 法から得られた遷移エネルギー、プロトン化誘導体の最大吸収波数(濃硫酸中)と各誘導体モノプロトン化体の遷移エネルギー計算値との間に表10, Fig.10に示すように相関関係が成り立つことから支持され、最大吸

収波数に対する電子論的説明の妥当性、プロトン化がモノプロトン化であることを支持している。

表10 最大吸収波長・波数と遷移エネルギー計算値

No.	R ₁	R ₂	H ⁺	λ _{max} [*] (nm)	ν × 10 ⁻⁴	ΔE
1	H	H		326	3.07	1.0000
2	Cl	H		337	2.97	0.9587
3	H	Cl		329	3.04	0.9626
4	H	CH ₃		329	3.04	0.9466
5	NH ₂	H		463	2.16	0.7882
6	H	NH ₂		411	2.43	0.7955
7	NH ₂	CH ₃		466	2.15	0.7681
8	H	H	15H ⁺	411	2.43	0.8469
9	Cl	H	16H ⁺	429	2.33	0.8150
10	H	Cl	15H ⁺	419	2.39	0.8248
11	H	CH ₃	15H ⁺	421	2.38	0.8155
12	NH ₃ ⁺	H	15H ⁺	398	2.51	0.8288
13	H	NH ₃ ⁺	16H ⁺	393	2.54	0.8366
14	NH ₃ ⁺	CH ₃	15H ⁺	412	2.43	0.8104

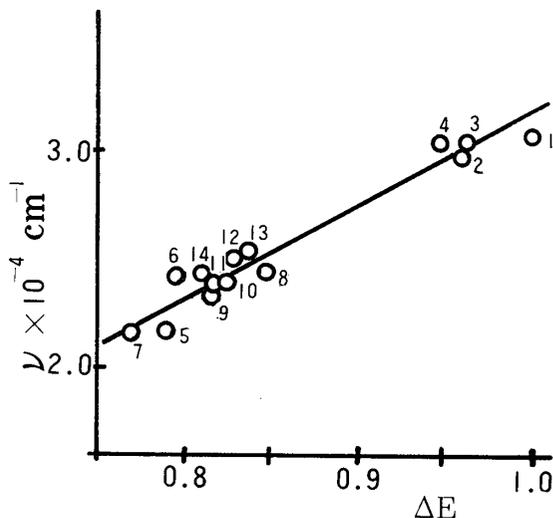


Fig.10 Correlation between wave numbers of anthraquinone derivatives and transition Energy calculated by HMO method.

IV. む す び

アントラキノンの塩基度は半田ら¹⁾の得た値の補正值とよく一致し、他のアントラキノン誘導体の塩基度を決定でき、これら得られた値の妥当性も説明できた。しかし各誘導体はかなり弱い塩基であるため測定に高濃度の硫酸使用の必要があり、溶液の調整、高濃度硫酸の酸度関数の精度などに問題点があるが高濃度硫酸数種をつく

りデータの再現性精度を向上させ、他の置換基を持つ誘導体について実験を重ね置換基効果をまとめてゆきたい。また、各誘導体の他の物性と共に HMO 法など分子軌道法による総括的な説明ができるよう検討を続けていきたい。

V. 謝 辞

本研究に当り実験の一部を実施してくれた51年度卒業生西野繁栄君、実験指導の柿並技官ならびに分子軌道法計算の便宜を計っていただきました山岡技官と電算室スタッフの方々に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1) 半田隆, 小林道夫 有機合成化学誌 **13**, 580(1955)

2) 半田隆 *ibid.* **14**, 337(1956)

3) 半田隆 *ibid.* **14**, 550(1956)

4) T. Handa *Bulle. Chem. Soc. Japan* **28**, 483 (1955)

5) M. J. Jorgensen, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 878 (1963)

岡本善之 講座有機反応機構 1. 酸と塩基 東化同人 (1974)

6) Hirshon, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1385 (1953)

7) A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry" John Wiley & Sons, New York 邦訳 "分子軌道法 有機化学への応用" p131 (広川)

(昭和53年9月1日受理)