

アントラキノン誘導体の研究 (第2報)

2-アシルアミノアントラキノンの可視吸収スペクトル

岡 本 巖*

Studies of the Derivatives of Anthraquinone (the 2nd report)

The Visible Absorption Spectra of 2-Acylaminoanthraquinones.

Tsuyoshi OKAMOTO

Abstract

Several benzoyl derivatives of 2-aminoanthraquinone were synthesised, but they failed to use to dyes. Their absorption spectra in the visible region were measured. The plots of the wave numbers of their absorption maxima vis Hammett sigma values (σ) give a best fitted straight line among others.

$$\nu = 0.924\sigma + 27.16 \quad (R = 0.984)$$

The Yukawa-Tsuno equation for the wave numbers of their absorption maxima is

$$\nu = 0.912 (\sigma^\circ + 0.285 \overline{\Delta\sigma^+}) + 27.16 \quad (R = 0.983)$$

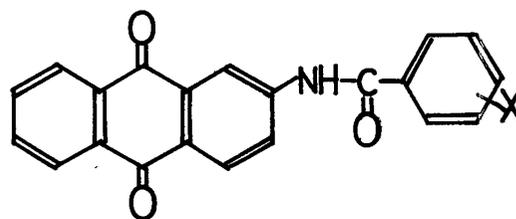
This result is explained on the basis of the electronic theory.

I. ま え が き

アシルアミノアントラキノン類は建築染料などとして数多く研究されているが、2-アミノアントラキノンのアシル誘導体については統一的な研究がなされていない。そこで各種の置換ベンゾイル誘導体を合成し、染料としての適合性とこれら誘導体の可視吸収スペクトルの極大吸収波数に及ぼす置換基効果を検討した。

II. 実 験

1. 誘導体の合成と精製 目的とした誘導体は Fig. 1 に示した 13種で、既によく知られている常法によって、2-アミノアントラキノンを置換安息香酸塩化物でアシル化して合成した。2-(4'-ニトロベンゾイルアミノ)-アントラキノン (以後 4'-ニトロ体と略称、他も同様) について次に実験例を示したが、他の置換体の合成も 2-アミノアントラキノン、無水炭酸ナトリウム の使用量、置換安息香酸の使用割合、反応温度及び反応



X=

- | | | |
|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| (1) H | (6) 3'-CH ₃ | (11) 4'-OCH ₃ |
| (2) 3'-NO ₂ | (7) 3'-NH ₂ | (12) 4'-CH ₃ |
| (3) 3'-Cl | (8) 4'-NO ₂ | (13) 4'-NH ₂ |
| (4) 3'-Br | (9) 4'-Cl | |
| (5) 3'-OCH ₃ | (10) 4'-Br | |

Fig. 1 Derivatives of 2-benzoyl-aminoanthraquinone

時間は実験例と全く同一にし塩化チオニルは置換安息香酸の3倍モル比使用した。その結果は表1に示した通りで、収率はいずれも55%以上であった。なお、3'-および4'-アミノ体は Ullmann の報告¹⁾に従って対応するニトロ体を亜二チオン酸ナトリウムで還元して合成し

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

た。これらの結果は表1に示す。

表 1 粗 製 品

No.	置換基	収量	収率	融点°C	形 状
1	H	1.1g	74	208—9	さえた黄色 微結晶
2	3'-NO ₂	1.8	98	>275	橙黄色 微結晶
3	3'-Cl	1.9	100	249—51	橙色 微粉末
4	3'-Br	1.8	90	255—6	さえた黄色 微結晶
5	3'-OCH ₃	1.0	57	199—200	黄赤色 粒状晶
6	3'-CH ₃	1.0	59	206—9	赤黄色 微結晶
7	3'-NH ₂	— ^{a)}	—	—	深い黄色 微粉末
8	4'-NO ₂	1.8	100	287—9	緑みの明黄色 微結晶
9	4'-Cl	1.6	81	238—54	緑みの明黄色 微結晶
10	4'-Br	1.5	75	258—60	緑みの明黄色 微結晶
11	4'-OCH ₃	1.8	89	209—10	黄褐色 微結晶
12	4'-CH ₃	1.5	89	227—37	さえた黄色 微結晶
13	4'-NH ₂	— ^{a)}	—	—	赤茶色 微粉末

a) 微粉末で別別が困難で Filter Cel 使用のため測定できず

(実験例) o-ジクロロベンゼン 110g に 4-ニトロ安息香酸 1.2g (1.3mol 比対アントラキノン) 及び塩化チオニル 3.0g を加えて還流冷却下 110°C で 2 時間かきま

表 2 精 製 品

No.	置換基	融 点°C	形 状
1	H	230 ~ 1	黄色 微結晶
2	3'-NO ₂	299 ~ 300	黄色 微結晶
3	3'-Cl	252.5~3.0	緑みの明黄色 微結晶
4	3'-Br	265 ~ 6	さえた黄色 微結晶
5	3'-OCH ₃	204 ~ 4.5	さえた黄色 針状結晶
6	3'-CH ₃	203.5~4.5	明黄色光沢のある 微結晶
7	3'-NH ₂	240 ~ 2	ふかい黄色 微結晶
8	4'-NO ₂	298 ~ 9	緑みの明黄色 微結晶
9	4'-Cl	261 ~ 1.5	緑みの明黄色 綿状結晶
10	4'-Br	268.5~9.0	緑みの明黄色 綿状結晶
11	4'-OCH ₃	209 ~ 10	さえた黄色 粒状結晶
12	4'-CH ₃	248 ~ 9	赤みのさえた黄色 微結晶
13	4'-NH ₂	260.5~1.5	赤橙黄色 微結晶

ぜた後、未反応塩化チオニルを留去、ついでこれに 2-アミノアントラキノン 1.1g (0.05mol), 無水炭酸ナトリウム 1.0g を加えて 140°C 2 時間かきまぜた後一夜放置、析出した沈殿を濾別、エタノール洗、熱水洗、乾燥

・収量 1.9g 薄黄色粉末, 融点 287~9°C

試料の精製は再結晶法およびアルミナーベンゼンアセトン系カラムクロマトグラフィーを使用し薄層クロマトグラムで純粋とみなされるまでくりかえした。精製品の物性を表 2 に示す。

2. 吸収スペクトルの測定と結果 可視吸収スペクトルは各化合物の約 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ベンゼン溶液について、日立 139 型分光光度計により $20 \pm 2^\circ \text{C}$ で測定した。ベンゼンは特級ベンゼンを常法により処理、沸点 80.4°C の留分を使用した。化合物は一般に難溶性で、特にニトロ体、アミノ体は溶解性が小さく飽和溶液で測定したため分子吸光係数は求められず、なかでも 3'-ニトロ体は吸収極大付近で曲線が平らになり極大吸収波長が決定できなかった。測定値は $\pm 1 \text{ nm}$ の範囲で再現できることを確認した。測定した極大吸収波長 λ_{max} nm, これに相当する波数 ν_{max} kK と分子吸光係数 ϵ を表 3 に示した。

表 3

No.	置換基	λ_{max} nm.	ν_{max} kK	ϵ
1	H	366.5	27.29	5231
2	3'-NO ₂	359.	27.86	—
3	3'-Cl	364.	27.47	5186
4	3'-Br	364.5	27.43	4842
5	3'-OCH ₃	368.	27.17	5543
6	3'-CH ₃	369.	27.10	5339
7	3'-NH ₂	—	—	—
8	4'-NO ₂	358.	27.93	—
9	4'-Cl	366.5	27.29	5383
10	4'-Br	364.5	27.43	5174
11	4'-OCH ₃	361.	26.95	5754
12	4'-CH ₃	370.	27.03	5053
13	4'-NH ₂	377.	26.53	—

3. 染料としての適合性 一、二の化合物について染色性など検討したが、極大吸収波長が可視最短波長域にあることから予想されるように色調が淡い黄色で染色性もよくなく染料として不適当であることが判明したので

他の化合物について検討を中止した。

4. 極大吸収波に数及ぼす置換基効果 極大吸収波数について Hammett 則の成立関係を検討すると、1-アシルアミノアントラキノン類で成立した Brown-Okamoto の σ^{+2} に対するよりも ($R=0.954$), Fig. 2 に示すように Hammett の σ^3 との間により良い相関関係が成立した. ($R=0.984$)

$$\nu_{max} = 0.924\sigma + 27.16$$

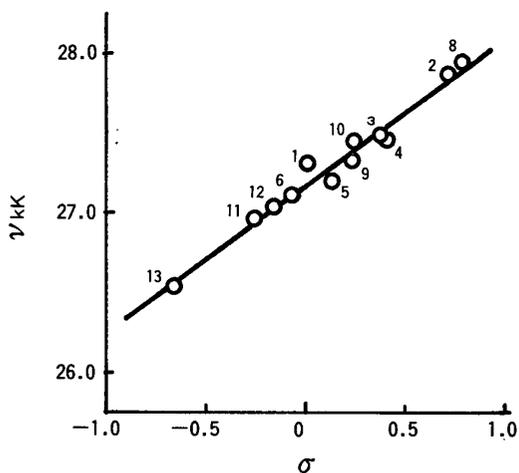


Fig. 2 Correlation between ν_{kk} and σ value ($R=0.984$)

さらに湯川・都野式⁴⁾を適用すると

$$\nu_{max} = 0.912 (\sigma^{\circ} + 0.285\Delta\sigma^{\circ+}) + 27.16$$

($R=0.983$)

となった. (Fig. 3 参照)

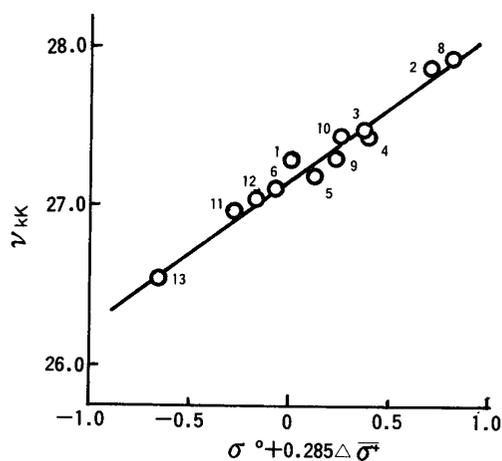


Fig. 3 Application of Yukawa-Tsuno equation to the maximum wave numbers of 2-acylaminoanthraquinones ($R=0.983$)

III. 考 察

1. 極大吸収波数に及ぼす置換基効果

林らは1-アシルアミノアントラキノン類において可視吸収スペクトルの極大吸収波数 ν と Hammett 則の Brown-Okamoto の σ^{+} との間によりよい相関関係が成りたったことを見だし、1-アミノアントラキノンで成立しているアミノ基とペリ位にあるキノン型カルボニル基の水素結合がベンゾイル化されても保持され、置換ベンゾイル基の共鳴効果が強く及ぶためと説明している⁵⁾。また、酸アミド類において酸アミド基とベンゼン環炭素原子はすべて同一平面性を持っていることを考慮すれば1-アシルアミノアントラキノン類はアントラキノン平面と置換ベンゾイル平面がほぼ同一平面性を持つと考えられ林らの考察を支持する。しかし2-アミノアントラキノンではアミノ基とキノン型カルボニル基が離れており分子内水素結合は形成されていない。従って2-置換ベンゾイルアミノアントラキノンではアントラキノン平面と置換ベンゾイル基平面が窒素原子を中心にかなりねじれており、Fig. 4 のイオン構造 (II) の寄与が小さく置換基の共鳴効果がアントラキノン環まで強く及ぼす Hammett の σ との間によりよい相関関係が成立したものと考えられる。

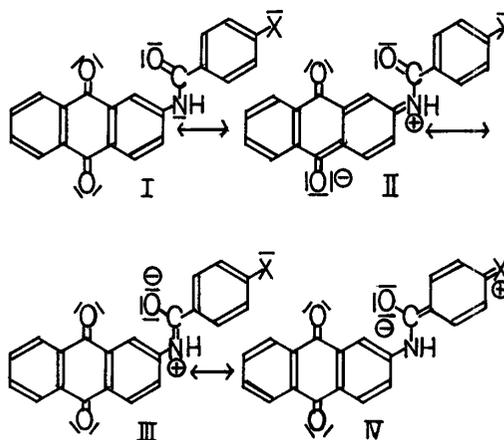


Fig. 4 Canonical structures of resonance hybrids of 2-(4'-substitutedbenzoylamino)-anthraquinone

このことは次の表4のアミノアントラキノン、アシルアミノアントラキノンベンゼン溶液の極大吸収波数からも考察できる。

2-アミノアントラキノンの吸収は1-ベンゾイルアミノアントラキノンよりも高波数(短波長)である。即

表 4 アミノおよびアシルアミノアントラキノン類の極大吸収波数 (ベンゼン溶液)

置 換 基	極大吸収波数	ベンゾイル化による差
1-アミノ	21.60kK	2.10kK
1-ベンゾイルアミノ	23.70	
2-アミノ	24.33	2.96kK
2-ベンゾイルアミノ	27.29	

ち、2-アミノアントラキノンにおける共鳴効果の寄与 (構造 (II) の寄与から構造 (III) の寄与を差し引いた寄与) より小さいことを示している。また、ベンゾイル化による波数の増加も 2-アミノアントラキノンの方が大きく、2-アシルアミノアントラキノンでは構造 (III) の寄与が1-アシルアミノアントラキノンより大きいことを示している。

表 5 単純 HMO 法によるアミノおよびアシルアミノアントラキノン類の遷移エネルギーと電子密度

置換基	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	q_N	q_O	q_0
1-NH ₂ -	0.7193	-0.0199	0.7392	1.8502	1.5305	1.5588
1-BzNH-	0.7520	-0.0122	0.7642	1.6856	1.5276	1.5479
2-NH ₂ -	0.8188	-0.0115	0.8303	1.9230	1.5358	1.5207
2-BzNH-	0.8387	-0.0069	0.8456	1.7330	1.5314	1.5207

但し NH₂-アミノ基, BzNH- ベンゾイルアミノ基

E_{HOMO} ; 最高被占準位, E_{LUMO} ; 最低空準位 ΔE ; 遷移エネルギー
 q_N , q_O , q_0 ; 窒素原子, キノン型カルボニル酸素原子上の π 電子密度

IV. む す び

13種の2-置換ベンゾイルアミノアントラキノン合成したが染料としての適用性はなかった。可視極大吸収波数に及ぼす置換基効果は1-アシルアミノアントラキノンとは異なり、共鳴効果の寄与が小さく、Hammett の σ とよりよい相関関係を示し、湯川・都野式を適用すると共鳴効果の寄与は0.285であった。この結果は電子論で説明でき HMO 法でも定性的に説明できた。その他の物性と共に HMO 法など分子軌道法による総合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大半を実施してくれた50年度卒業生山本清美、実験指導の柿並技官ならびに分子軌道法計

極大吸収波数に湯川・都野式を適用した結果、共鳴効果の寄与は0.285で1-アシルアミノアントラキノンの0.464よりかなり小さく、上述の考察を支持している。

一方、Hammett 則、湯川・都野式における反応定数 ρ が0.924, 0.912とかなり大きい。アミノアントラキノン誘導体は光の吸収で窒素原子上の非共有電子対からキノン型カルボニル基への電子移動を生じることを考えると、アシルアミノ基の窒素原子の非共有電子対電子密度はイオン構造 (III) の寄与の大きい2-アシルアミノアントラキノンではベンゾイル基の置換基効果に大きく作用され、大巾に変化すると考えられ、反応定数 ρ が大きくなると考察される。単純 HMO 計算でアミノアントラキノンの遷移エネルギー ΔE が極大吸収波数 ν に比例するとして $\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$ とし、 β_{c-N} は1-アミノアントラキノン; 0.95, 2-アミノアントラキノン; 0.70として求めた結果を表5に示すが、今までの考察を定性的に支持している。

等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します。

参 考 文 献

- 1) F. Ullmann, O. Fodor, *Ann.* **380**, 322 (1911)
- 2) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958)
- 3) H. H. Jaffe, *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953)
- 4) Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2274 (1966)
- 5) 林 隆之, 柴田麗子, 工業化学雑誌, **63**, 513 (1960), 林 隆之, 柴田麗子, *ibid.* **63**, 840 (1960), 林 隆之, *ibid.* **63**, 1241 (1960), 林 隆之, *ibid.* **63**, 1359 (1960)

(昭和55年9月1日受理)