

アントラキノン誘導体の研究 (第3報)

1-アシルアミノアントラキノンの可視吸収スペクトルに及ぼす溶媒の影響

岡 本 巖*

Studies of The Derivatives of Anthraquinone (the 3rd report)

The Solvent Effects on The Visible Spectra of
1-Acylaminoanthraquinones.

Tsuyoshi OKAMOTO

Abstract

The visible spectra of 1-substitutedbenzoylaminoanthraquinones were measured in some solvents; benzene, ethanol and acetone; to discuss solvent effect on spectra. Taking the data of o-dichlorobenzene solution into consideration, following relations are found.

1) Independent of polarity of solvents, the maximal absorption wavenumbers (ν) are linearly related to Brown-Okamoto's σ^+ values.

2) The ν_{\max} of 1-benzoylaminoanthraquinone in the solution increases linearly with the value of dielectric constant of solvent.

3) Applying the Yukawa-Tsuno's Equation to the ν_{\max} s of 1-acylaminoanthraquinones in the solution, the contribution (r) of resonance effect of substituent increases in proportion to the value of dielectric constant of solvent.

4) Correlation between ρ values and the values of dielectric constant of solvents is under investigation.

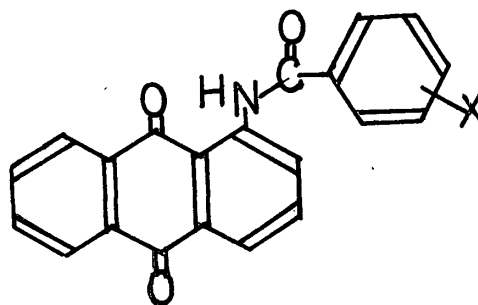
I. ま え が き

極性溶媒中では極性構造が安定化されて紫外可視吸収スペクトルも大きく影響されることが知られている。アシルアミノアントラキノン類は建染染料として多く研究されたが、それらは難溶性のため研究はすべて極性溶媒中でなされている。1-アシルアミノアントラキノン類は比較的溶けやすいので、溶媒の相違によるこれらの可視吸収スペクトルの影響を検討した。

II. 実 験

1. 誘導体の合成と精製 目的とした化合物は Fig. 1 に示す13種で、既によく知られている常法により、1-アミノアントラキノンに置換安息香酸塩化物でアシ

ル化して合成した。実験は林の文献¹⁾と同一条件下で実



X =	(5) 3'-OCH ₃	(10) 4'-Br
(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	

Fig. 1 Derivatives of 1-benzoylaminoanthraquinone

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

施, 収率は85パーセント以上であった。

試料の精製は再結晶法とアルミナーベンゼン系カラムクロマトグラフィーを併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。精製品の物性は文献値¹⁾とよく一致した。

2. 吸収スペクトルの測定と結果 可視吸収スペクトルは試料の $0.5 \sim 1 \cdot \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のベンゼン溶液, アセトン溶液, エタノール溶液について, 日立 139型分

光光度計により $20 \pm 2^\circ \text{C}$ で測定した。溶媒は各々市販特級を常法により処理, 所定の沸点の留分を使用した。ニトロおよびアミノ誘導体は難溶性のため飽和溶液で測定した。また, エタノールにはすべて難溶のため飽和溶液で測定し, この溶液の分子吸光係数は求めていない。測定値は $\pm 1 \text{ nm}$ の範囲で再現できることを確認した。測定結果を表1に示す。

表 1 各溶液における 1-アシルアミノアントラキノンの極大吸収波長, 極大吸収波数と分子吸光係数

No.	置換基	ベンゼン			エタノール			アセトン		
		$\lambda_{\text{max}} \text{ nm}$	$\nu_{\text{K}} \text{ K}$	ϵ	$\lambda_{\text{max}} \text{ nm}$	$\nu_{\text{K}} \text{ K}$	ϵ	$\lambda_{\text{max}} \text{ nm}$	$\nu_{\text{K}} \text{ K}$	ϵ
1	H	422.5	23.67	6070	407	24.57	—	410	24.39	5960
2	3'-NO ₂	415	24.10	5940	400	25.00	—	401	24.94	6000
3	3'-Cl	419	23.87	6160	403	24.81	—	404	24.75	5650
4	3'-Br	419	23.87	6130	403	24.81	—	404	24.75	—
5	3'-OCH ₃	422.5	23.67	6110	408	24.51	—	409	24.48	6120
6	3'-CH ₃	422.5	23.67	6270	408	24.51	—	410	24.39	6050
7	3'-NH ₂	425	23.53	5430	409	24.45	—	413	24.21	—
8	4'-NO ₂	413	24.21	5690	399	25.06	—	400	25.00	6030
9	4'-Cl	421	23.76	6120	405	24.65	—	408	24.51	6160
10	4'-Br	420	23.81	6040	405	24.65	—	407	24.57	6120
11	4'-OCH ₃	428	23.36	5980	416	24.04	—	420	23.81	—
12	4'-CH ₃	424.5	23.56	6310	410	24.39	—	414	24.15	—
13	4'-NH ₂	437	23.88	—	427	23.42	—	429	23.31	—

3. 極大吸収波数 (ν_{max}) に及ぼす置換基効果 極大吸収波数について Hammett 則

$$\nu = a(\sigma) + b \quad (1)$$

の成立性を検討し, 各溶媒による置換基定数, a, b と相関係数Rを表2に示す。どの溶媒においても林, 柴田によるo-ジクロロベンゼン溶液の結果¹⁾と同様にBrown-Okamotoの $\sigma^{+2)}$ との間に最もよい相関関係を示した。

さらに, 湯川・都野式³⁾

$$\nu = \rho(\sigma^{\circ} + r \cdot \overline{\Delta\sigma^+}) + c \quad (2)$$

を適用した結果を, ベンゼン溶液, エタノール溶液, アセトン溶液について Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4に, o-ジクロロベンゼン溶液¹⁾については Fig. 5に示すと共に(2)式の ρ, r, c , 相関係数Rの結果を表3に示す。

表 2 各溶液の極大吸収波数への Hammett 則の適用

溶 媒	置換基定数	a	b	R
ベンゼン	σ°	0.880	23.54	0.915
	σ	0.822	23.58	0.977
	σ^+	0.568	23.69	0.987
エタノール	σ°	1.058	24.35	0.858
	σ	1.018	24.40	0.944
	σ^+	0.731	24.53	0.991
アセトン	σ°	1.198	24.20	0.896
	σ	1.135	24.26	0.969
	σ^+	0.799	24.41	0.998
o-ジクロロベンゼン ^{a)}	σ°	0.665	23.66	0.930
	σ	0.853	23.62	0.963
	σ^+	0.596	23.74	0.995

R : 相関係数

a) : 林, 柴田; 工化, 63, 513 (1960) のデータから算出した値

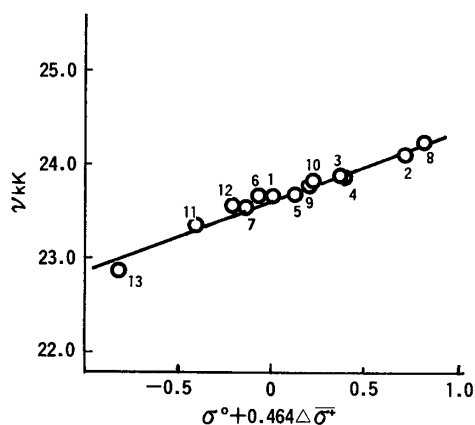


Fig.2 Application of Yukawa-Tsuno equation to the wavenumber (ν/kK) of UV spectra of 1-substitutedbenzoylaminoanthraquinones in Benzene solution ($R=0.981$)

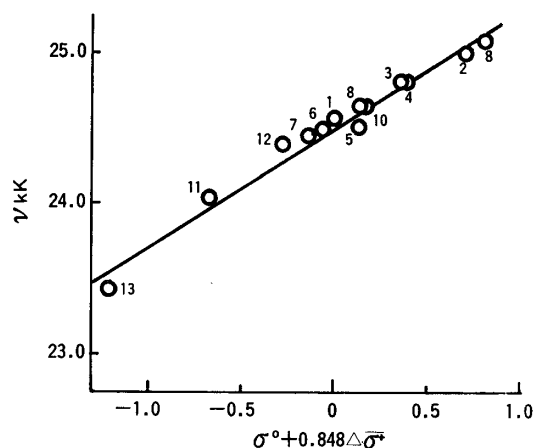


Fig.3 Application of Yukawa-Tsuno equation to the wavenumbers of 1-substitutedbenzoylaminoanthraquinones in Ethanol solution ($R=0.985$)

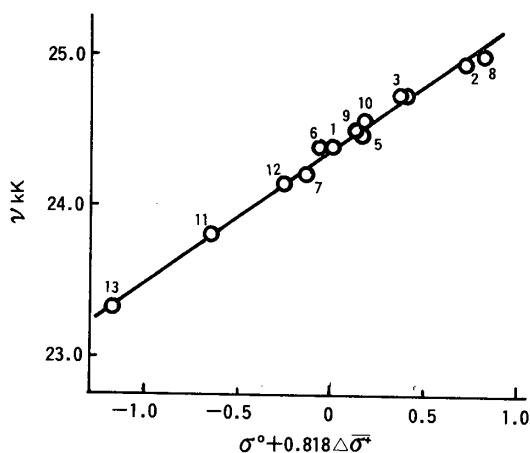


Fig.4 Application of Yukawa-Tsuno equation to The wavenumbers of UV spectra of 1-substitutedbenzoylaminoanthraquinones in Acetone solution ($R=0.995$)

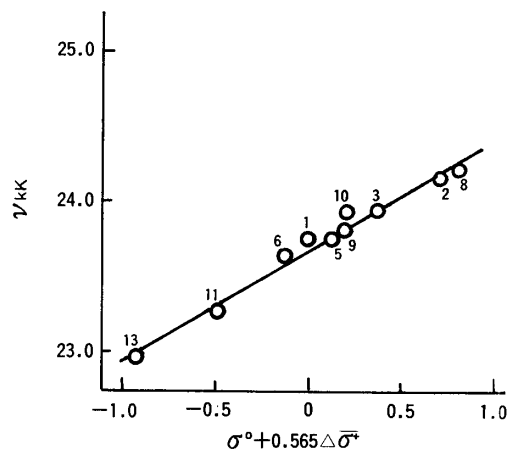


Fig.5 Application of Yukawa-Tsuno equation to the wavenumbers of UV spectra of 1-substitutedbenzoylaminoanthraquinones in o-Dichlorobenzene solution ($R=0.988$)

表 3 各溶液中の1-アシルアミノアントラキノンの可視極大吸収波数への湯川・都野式の適用

溶 媒	ρ	τ	c	R
ベンゼン	0.736	0.464	23.62	0.982
エタノール	0.776	0.848	24.51	0.985
アセトン	0.864	0.818	24.38	0.995
o-ジクロロベンゼン	0.736	0.565	23.73	0.988

III. 考 察

1. 極大吸収波数 (ν/kK) に及ぼす置換基効果 表2より明らかなように溶媒の極性にかかわらず1-アシルアミノアントラキノンの可視極大吸収波数と Brown-Okamoto の σ^+ との間に最良の相関関係が成立している。林らは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間の水素結合がベンゾイル化されても Fig. 6の(1)に示すように保持され、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。また、ベンズアミド類で酸アミド

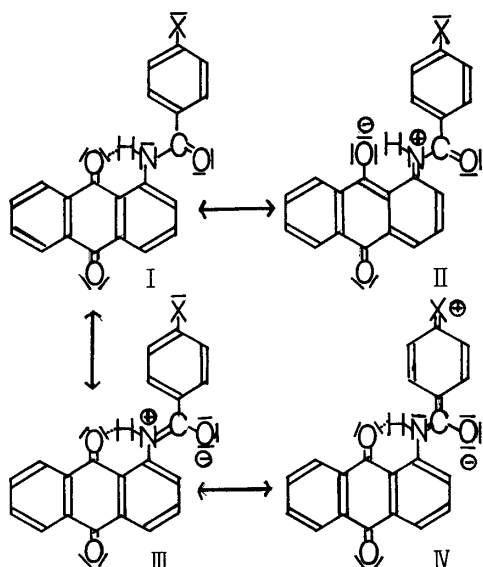


Fig.6 Canonical structures of resonance hybrids of 1-(4'-substitutedbenzoylamino)anthraquinones

基とベンゼン環炭素原子はほぼ同一平面性を持つ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かなり同一平面性を持つと考えられ、Fig. 6の(IV)の構造の寄与、従って(II)の構造の寄与が大きくなり林らの考察と一致する。

2. 極大吸収波数 (ν K) に及ぼす溶媒効果 溶媒の極性が大きく影響することから溶媒の種々の極性値⁴⁾と ν との相関関係を検討し、双極子能率、誘電率と1-ベンゾイルアミノアントラキノンの各溶液中の極大吸収波数を表4に示す。双極子能率と ν の相関関係はみられないが誘電率 D と ν の関係はFig. 7に示すようによい相関関係が成立する。

表4 各溶媒の双極子能率、誘電率と各溶液中の1-ベンゾイルアミノアントラキノンの極大吸収波数

溶 媒	双極子能率	誘電率	極大吸収波数
ベンゼン	0.	2.283	23.67
エタノール	1.67	25.8	24.57
アセトン	2.85	21.3	24.39
o-ジクロロベンゼン	2.53	9.82	23.75 ^{a)}

a) 林, 柴田, 工化, **63**, 513 (1960) のデータ

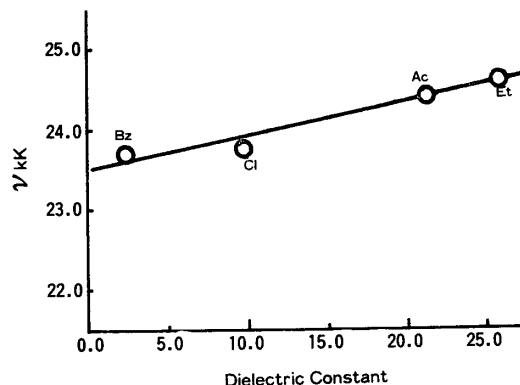


Fig.7 Relation between the dielectric constants of solvents and the wavenumbers of maximal absorption of 1-benzoylaminoanthraquinone in their solvents ($R=0.976$)

この場合の関係式は、溶媒の誘電率を D とすれば

$$\nu = 0.0412 D + 23.49 \quad (R=0.976) \quad \dots(3)$$

となる。溶媒の極性が大きくなるほど ν は大きくなる、いわゆる短波長シフトを示している。この原因については基底状態が極性のため溶媒の極性で安定化するためか、励起状態が $n-\pi^*$ 遷移によるためかなど現在検討中である。上の関係式から1-ベンゾイルアミノアントラキノンは無極性($D=0$)の溶媒中及び本質的に23.49 ν K (425.7nm)の ν 極値を持つことを示している。

次に湯川・都野式の適用結果の表3の各種の値と溶媒の極性値の相関を検討すると定数 c との関係は、 c が $\sigma^\circ = 0$, $r = 0$ の置換基即ち水素原子の計算値で、実際の1-ベンゾイルアミノアントラキノンの値に近似しており、前述と同様誘電率との相関関係が成立する。

共鳴効果 $\Delta\sigma^\circ$ の寄与を示す r と誘電率との相関関係を示すとFig. 8となり、よい直線関係が成立している。関係式を求めると次の通りである。

$$r = 0.0175D + 0.415 \quad (R=0.991) \quad (4)$$

この式は溶媒が極性になるほど置換基の共鳴効果の寄与が大きくなることを示し、一般に置換基は共鳴効果を及ぼすとイオン解離型となり極性が増すと考えられ、極性溶媒中では極性構造が安定化されることと矛盾しない。この(4)式がすべての溶媒で成立するならば、1-アシルアミノアントラキノン類の可視極大吸収波数には無極性($D=0$)の時即ち溶媒の影響なしに本質的に0.415の共鳴効果の寄与が存在することを示している。

最後に反応係数 ρ と溶媒の極性との相関は一見無いと考えられる。仮にアセトンに溶質との間にカルボニル

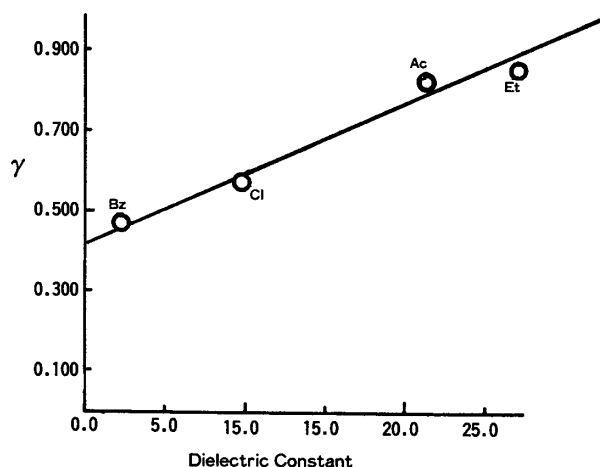


Fig.8 Relation between the dielectric constants of solvents and r of Yukawa-Tsuno equation ($R=0.991$)

Bz ; Benzene, Et ; Ethanol, Ac ; Acetone
Cl ; o-Dichlorobenzene

—カルボニル相互作用が余分に作用しているとして、除外すれば相関関係が成立しそうである。

(3), (4)式をまとめれば、 ρ は未定であるが本質的に

$$\nu = \rho (\sigma^\circ + 0.415 \Delta \sigma^+) + 23.40$$

の関係が1-アシルアミノアントラキノンの可視極大吸収波数に成立すると考えられる。

IV む す び

1) 1-アシルアミノアントラキノンの可視極大吸収

波数は溶媒の極性にかかわらず置換基数 σ^+ とよりよい相関関係を示した。2) 1-ペンゾイルアミノアントラキノンの極大吸収波数は溶媒の誘電率に比例して増大する。3) 湯川・都野式で共鳴効果の寄与 r は溶媒の誘電率に比例して増大する。しかし ρ には特別な関係はみられなかった。

以上の結論が多くの溶媒に適用できるか、アセトンが特例で他の多くの溶媒では ρ にも相関関係があるのか、極大吸収波数が短波長シフトする原因などを溶媒を変えて追求し、分子軌道法を適用して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49年度卒業生山本早苗、実験指導の柿並技官に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 林 隆之, 柴田麗子, 工業化学雑誌, **63**, 513 (1960)
- 2) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958)
- 3) Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2274 (1966)
- 4) 浅原照三編 妹尾 学, 新井 健, 有機化学反応における溶媒効果 産業図書 (1970)

(昭和55年9月1日受理)