解説

芳香族 N-oxide 類の電子スペクトルによる 研究並びに電子状態

窪 田 種 一*

(昭和 36 年 11 月 24 日受理)

Studies of the Aromatic N-oxide Compounds by the Method of Electronic Spectra and their Electronic State

Tanekazu KUBOTA

(Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Fukushima-ku, Osaka, JAPAN)

§ 1. 結 言

一般に 3 級 Amine N-oxide と云われる化合物の中には脂肪族系のもと芳香族系のもの 2 種類がある。前者は例えば trimethyl amine N-oxide, dimethylaniline N-oxide の様なものであり、後者は Pyridine N-oxide, Quinoline N-oxide 等を代表的な化合物とするものである。なお後者には又 N-methyl benzaldoxime ( ) の様な化合物も入れ得るであろう。これ等化合物の N→O 結合は何れも N 原子の lone pair 電子に酸素原子が配位結合的に結合したもので N⁺→O⁻ と記される性質のものである。脂肪族系化合物では、N-オキサイドを形成する窒素原子は正四面体に近い構造を持っている事が N に結合する 3 つの基が異なる場合光学活性体に分割し得る事¹⁾、あるいは X 線結晶解析 (§ 8 参照) 等から推定されている。そして N-O 結合は一重結合に近いと考え得る。しかし芳香族系 N-oxide の場合では、N→O の結合を形成する前の N の lone pair 電子は sp² に近い混成軌道に入っていたものであり、したがって N→O を含む共役系は平面に近い構造を持っている。そして N→O 結合と残りの π 電子系との間に種々の電子的相互作用が考えられ脂肪族系のもと顕著に異なる所である。例えば Pyridine N-oxide の場合 [I] の様な種々の共鳴構造式が考えられる。

従つて普通の N-複素環化合物とは異なつた種々の化学的性質を示すのであつて、この方面の反応性については落合並びにその協力者によつて詳しく調べられた²⁾。ここではこの様な興味ある N-oxide 系化合物の電子スペクトルと電子状態について、最近の研究結果をもとに他の N-複素環化合物等々のそれらと比較しながら考察する事にする。

§ 2. 複素環 N-oxide 類の吸収スペクトルの 一般的性質

脂肪族系 N-oxide 化合物の吸収スペクトルは N→O 基と他の π 電子系との相互作用をほとんど示さない様な挙動を示す。例えば tribenzylamine N-oxide のスペクトルは Fig. 1 の様になる³⁾。この吸収は tribenzylamine のそれに似ており、~260 mμ を中心とした微細構造を示す弱い吸収帯は明らかに分子内に 3 個ある benzyl 基の ¹L_b band に対応するものであつて N→O 基との相互作用は少ない。しかし芳香族 N-oxide 系化

* 塩野義製薬株式会社研究所

1) Meisenheimer: *Ber.*, **41** 3966 (1908); *Ann.*, **385** 117 (1911), **428** 252 (1922), **449** 191 (1926).2) E. Ochiai: *J. Org. Chem.* **18** 534 (1953).落合: 化学の研究: **2** 1 (1948) 朝倉書店.落合: 実験化学講座 **21** 277 (1958) 丸善書店.3) M.M. Davis, H.B. Hetzer: *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4247 (1954).

Fig. 1.

化合物では [I] の様な種々の π 電子の相互作用に基き母体塩基とは非常に異なる吸収スペクトルを示す^{4a-4j} ⁵ ⁶ ⁷ ⁸。1 例として基礎的化合物である Pyridine^{4a,c,g}, Quinoline^{4e}, Isoquinoline^{4e}, Acridine^{4e}, および Phenanthridine⁹ の各 N-oxide 類の各種溶媒中での吸収スペクトルを対応する塩基の H^+ 附加体のそれと一所に Fig. 2~Fig. 6 に示す。ここで各吸収帯の性質について少し調べて見る。Pyridine, Quinoline, Acridine の様ないわゆる N-複素環化合物およびその H^+ -附加体の各吸収帯の挙動に関しては先に Zanker¹⁰ 等により

- 4) a) 平山, 窪田: 塩野義研 年報 **2** 121 (1952); b) 平山, 窪田: 薬学雑誌 **72** 1025 (1952); c) 窪田: ibid. **74** 831 (1954); d) T. Kubota: *Ann. Rep. Shionogi Res. Labo.* **6** 31 (1956); e) 窪田: 日化誌 **79** 930 (1958); f) N. Ikekawa, Y. Sato: *Pharm. Bull. Japan* **2** 400 (1954); g) M. Ito, N. Hata: *Bull. Chem. Soc. Japan* **28** 260 (1955); h) N. Hata: *Bull. Chem. Soc. Japan* **31** 255 (1958); i) N. Hata: ibid. **31** 224 (1958); j) N. Hata: ibid. **29** 82 (1956).
- 5) H.H. Jaffé: *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4451 (1955).
- 6) N.M. Colonna, A. Risaliti: *Atti Acca. Nazio. Lincei* **14** 809 (1953); N.M. Colonna: *Bolle Sci. fac. Chim. Ind. Bologna* **15** 1 (1957).
- 7) A.R. Katritzky et al.: *J. Chem. Soc.* 3721 (1958).
- 8) B. Klein, J. Berkowitz: *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5160 (1959).
- 9) T. Kubota, H. Miyazaki: *Chem. & Pharm. Bull.* **9** 948 (1961).
- 10) a) V. Zanker: *Z. Physik. Chem. N.F.* **2** 52 (1954); b) V. Zanker, W. Schmid: *Chem. Ber.*, **90** 2253 (1957).

詳細に調べられた。そして対応するポリアセン類の各吸収帯をもとに Platt's¹¹ model でよく説明し得る事が示された^{*1}。今 Fig. 2~Fig. 6 で $N \rightarrow O$ に H^+ が附加して N^+-OH 型になったもののスペクトルは、もとの塩基の H^+ 附加体 N^+-H のそれに非常に類似している事がわかる^{*2}。この様な事から合理的に N^+-OH 体の吸収体を図に示した様に帰属し得る。また Fig. 3~Fig. 6 を見るに N^+-OH 型の吸収から水溶媒となると 1L_a 帯は強く強度を増し, 1L_b 帯は逆に強く強度を減少するか (acridine NO, phenanthridine NO,

Fig. 2. Pyridine N-oxide のスペクトル。Pyridine-HCl 塩の吸収帯は 4 の curve に非常に近い。

- 11) J.R. Platt: *J. Chem. Phys.*, **17** 484 (1949).
- *1) N-複素環類のスペクトルの実験並びに理論的研究は文献 12) の総説に詳しい。
- 12) T. Kubota: *Progress Reports on Electronic Processes in Chemistry* (Published by the Japanese Research Group on the Electronic States) **2** 39 (1960).
- *2) ここで完全に一致しないで少し red shift しているのは N^+-OH でもなお弱い OH と核の π 電子間に相互作用があるためである。この事は最近 pyridine NO の塩酸塩の結晶解析からもわかった¹⁰⁷⁾。

Fig. 3. Quinoline N-oxide 及び Quinoline のスペクトル

Fig. 4. Isoquinoline N-oxide のスペクトル.
Isoquinoline HCl 塩の吸収は 4) の curve と殆んど同じである

Fig. 5. Acridine N-oxide 及び Acridinium ion のスペクトル

Fig. 6. Phenanthridine NO 及び phenanthridine H⁺ 附加体のスペクトル

isoquinoline NO)あるいは余り変らない (quinoline NO の場合に当るが、しかしこの時は 1L_a , 1L_b は強く重なっている。)かである^{4e)}。一方溶媒が alcohol→n-heptane の様に漸次無極性溶媒となると微細構造が明瞭となつて各吸収帯共 (1L_a , 1L_b , 1B_b) 大きく red shift する^{*3)}。Pyridine n-oxide の場合は Fig. 2 に見られ

*3) Fig. 3 からわかる様に、たとえば quinoline NO の場合 1B_b 帯は n-heptane 中 2 つに分かれる。そして強度の低い方の Band は大きく red shift している。同様の傾向は phenanthridine NO にも見られる。

る様に n-heptane 中 $\sim 281 \text{ m}\mu$ に示す強度の大きな Band は丁度上記物質の ${}^1\text{L}_a$ 帯類似の挙動を示す上にガス状態でも微細構造を示さない^{4g)}. そして $\text{H or } \text{N}^+-\text{OH}$ 型の ${}^1\text{L}_b$ 帯の変型されたものとは考えにくく後述 (§9 参照) の様に, この Band は分子軸の方向に遷移モーメントを持った $\pi \rightarrow \pi^*$ Band と考えられる. そしてまた ${}^1\text{L}_b$ はこの Band にかくされているであろう (§8, §9 参照). さてここで見られた様な n-heptane $\rightarrow$ alcohol $\rightarrow$ water と活性水素を含む極性溶媒へ変化するに従って各吸収帯が顕著に blue shift を引起す事は上記基礎的化合物に限らず誘導体にも強く見られる^{4a,b,f,h,i,j)}. 其の後 Pyrimidine mono NO, Pyrazine mono NO の様に核窒素の導入を含む各種の置換基が導入された相当複雑な構造を持つ化合物約40種類について測定されたが, 矢張り上記溶媒の変化で吸収帯の blue shift を引起す事がわかつた⁹⁾. そしてこの様な性質は全く芳香族 N-oxide 類について一般に適用し得る一般則であつて化合物の同定に便利に応用され得るものである⁴⁴⁾. 何故ならば $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 化されていない元の複素環類, あるいは普通の炭化水素置換体等においては上記溶媒の変化でほとんど shift しないかあるいは逆に red shift するものがほとんどであつて N-oxide 類の様な大きな blue shift を示す例は少ないからである. なおこの様な極性溶媒中で blue shift を引起す物は Fig. 7 の様に活性水素を含む極性溶媒中での安定化エネ

Fig. 7. 水素結合に基づく吸収帯の移動

ルギー(主に水素結合効果に基づく)が励起状態よりも基底状態より大きな物質である. 一般にこの様な性質を示すものには基底状態で双極イオンのな共鳴構造の寄与が非常に大きいと思われる物で meso-ionic compound¹³⁾

*4) もちろん元の塩基を $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 化する事により吸収帯も相当変化するのであるから, この点からもわかる.

13) C.A. Coulson: Valence 324 (1953) Oxford University Press.

と呼ばれる一群の化合物も入るであろう^{4c,d)}. 例えば既述の N-oxide 類似外に antipyrine 類¹⁴⁾, N-methylpyridone 類¹⁵⁾, 或る種の merocyanine 系色素¹⁶⁾, N-phenylsydnone 類¹⁷⁾ あるいはニトロ系化合物 (§9 等参照) 等々がある. この他 dimethylaniline¹⁸⁾ の様に水素結合の proton acceptor 力が基底状態より大きいと考えられるもの, (励起状態では N から核への電子移動がより増大する事により N 系子がより+性を増し水素結合能が減少する.) また同様な理由で $\text{n} \rightarrow \pi^*$ 遷移も上記溶媒の変化で blue shift を引起すと云う事は一般則として知られている事である¹⁹⁾.

置換基の効果に関しては先ず Benzene heterocyclic N-oxide 類に関しては多くの測定がなされている⁴⁾. Pyridine N-oxide の場合例えば CH_3 ^{4f)}, COOH あるいは CH_2OH ^{4h,j)} 基が導入された場合何れも 4-位置置換体が一番大きな red shift を引起すが, Pyridine 置換体では丁度この逆である^{20)*5)} この様に前者の $\pi \rightarrow \pi^*$ band と後者の ${}^1\text{L}_b$ band は互いに異なる振舞をすると云う事は興味ある事である. また 2 位置に置換基が入つて [II] の型の相互作用の考えられる場合には, 無極性溶媒中でもその程度に応じて $\pi \rightarrow \pi^*$ 帯の blue shift と共に強度の減少が起るのが普通である^{4f,h,j)}. 2, 6-Lutidine N-oxide の分子間水素結合能が比較的小さいもの [II] 型の相互作用も幾分寄与しているためである

う (§3 参照). 次に Naphthalene heterocyclic 化合物およびその N-oxide 類に関する置換基の効果に関しては興味ある一般的事実がある^{9)*12)}. すなわち [III] で置換基が 1, 4, 5, 8, の位置に入つた時と; 2, 3, 6, 7 の位置に入つた時とでは ${}^1\text{L}_a$ 及び ${}^1\text{L}_b$ band の挙動が

14) 平山, 窪田: 塩野義研年報 1 53 (1951); 窪田: 薬学雑誌 77 818 (1957); N. Ōi et al. Pharm. Bull. Japan 5 141 (1957).

15) L.C. Anderson, N.V. Seeger: J. Am. Chem. Soc. 71 343 (1949); 浜本, 窪田: 薬学雑誌 83 1162 (1953).

16) L.G.S. Brooker et al.: J. Am. Chem. Soc. 73 5332 (1951); 73 5350 (1951); 73 5356 (1951).

17) T. Kubota, H. Miyazaki: unpublished data.

18) H.E. Ungnade: J. Am. Chem. Soc. 75 432 (1953).

19) M. Kasha: Technical Report No. 3 to the Physics Branch, Office of Naval Research. (Electronic Levels of Complex Molecules) の中に詳しい総説がある.

20) 坪村: 日化誌 78 293 (1957).

*5) 次の文献に詳しい総説がある²¹⁾.

異なる傾向にある。すなわち Naphthalene あるいはそれと類似の電子構造を持つ Quinoline あるいは Isoquinoline の各吸収帯の中前者の位置では $1L_a$ の red shift が大きく $1L_b$ と重なり見掛上 1 つの band と

なるが (例えば Fig. 3 の様に), 後者の位置の場合には逆に $1L_b$ に対する red shift が大きくて $1L_a$, $1L_b$ の両者は互いに分かれる傾向にある。(たとえば Fig. 4 の様に). そしてこれは Naphthalene 類において見られるものと同一である。これは共鳴論的にはたとえば [IV],

[V] の様になり夫々 $1L_b$, $1L_a$ の遷移モーメントの方向と対応する。

N-oxide 系化合物の場合置換基が 2 つ (あるいは 3 種) 異なる位置に入った時でも, 置換基の能力を次の様に仮に位付し, 電子供与性置換基:

$NR_2 \approx NH_2 > OR \approx OH \approx N \rightarrow O \gg$

CH_3 , halogen 等, 電子吸引性置換

基: $NO_2 > C=O \approx COOR(H) > N \rightarrow O \gg N > halogen$ 等, これらの置換基が上記の同じ組の位置に導入された時には全体として上述の関係を強調し, 異なった組に入った時には最も強い置換基が属する位置に対応して吸収帯が移動すると仮定すると多くの化合物のスペクトルを予想し得るのであつて有用な関係と思われる⁹⁾. なおこの様な関係は置換基能力の大きな NH_2 , NO_2 , $N \rightarrow O$ 類でも成立する事は興味深いと思われる。この様な問題に関し Naphthalene の NH_2 , OH 置換体に対し ASMO-CI 計算の観点から考察されている²²⁾. なお同様の規則性は Anthracene heterocyclic 化合物にも適用されるであろう¹²⁾.

§ 3. 複素環 N-oxide 類の吸収スペクトルに対する水素結合効果

前章で述べた活性水素を含む極性液媒中での吸収帯の blue shift の現象は $\gg N \rightarrow O \cdots H$ (溶媒) の型の水素結合の形成が相当大きな影響を及ぼしていると思われる。電子スペクトルによる水素結合の定量的取扱に関しては長倉, 馬場等により phenol 系化合物の $1L_b$ 帯に注目して無極性溶媒中の 3 成分系の取扱がなされて以来

多くの研究が行なわれた²³⁾. 複素環 N-oxide 類の場合も無極性溶媒中 3 成分系の実験より定量的に水素結合の効果を取り出し得る事がわかった。そしてこの場合水素結合の形成により吸収帯は blue shift を示す²⁴⁾ c) d)。実験結果の 1 例を Fig. 8 に示す。吸収帯は isosbestic point を通つて規則正しく変化する²⁶⁾. ここで N-oxide

Fig. 8 A.

Fig. 8 B.

Fig. 8 C.

23) 馬場: 化学と工業 **12** 1000 (1959) に詳しい総説がある。

24) 窪田: a) 薬学雑誌 **75** 1540 (1955); b) *ibid.* **77** 785 (1957); c) 日化誌 **79** 916 (1958).

*6) この様な水素結合の生成は赤外吸収での N—O 伸縮 (ν_{NO}) および proton donor の ν_{OH} band の挙動からも明瞭に見出し得る²⁵⁾.

21) 窪田: 12回日本薬学大会要旨集 P. 118 (1959) “シンポジウム異項環 $N \rightarrow O$ の化学”の中の総説。

22) H. Baba, S. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 82 (1961).

類の濃度は proton donor のそれに比して非常に稀薄であるから (1) 式の平衡系に対して Lambert-Beer の法則の適用により容易に (2) あるいは (3) 式の関係が得られるので平衡常数 K を定め得る.

$$K = \frac{C_{HB}}{(C_D - C_{HB})(C_{N \rightarrow O} - C_{HB})} = \frac{\{C_D(\epsilon_{N \rightarrow O} - \epsilon') + C_{D'}(\epsilon - \epsilon_{N \rightarrow O})\}}{C_D \cdot C_{D'}(\epsilon' - \epsilon)} \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{1}{K} \left(\frac{\epsilon_{N \rightarrow O} - \epsilon}{C_D} \right) + \epsilon_{HB} \quad (3)$$

ここで ϵ , ϵ' は夫々 proton donor を C_D , $C_{D'}$ 加えた時の見掛け上の分子吸光係数であり, $\epsilon_{N \rightarrow O}$ および ϵ_{HB} は夫々 N-oxide のみの時および水素結合生成体の分子吸光係数である. また K の温度変化から水素結合の生成熱を求め得る. この様にして得られた値を Table 1 及び Table 2 に示す^{24)4c,d)}.

Table 1.

化 合 物	プロトンドナー	溶 媒	K 値	温 度	長波長測吸収帯の 水素結合に基づく blue shift
ピ リ ジ ン N→O	C ₂ H ₅ OH	n-ヘプタン	14.9	23° C	1241 cm ⁻¹
β-ピ コ リ ン N→O	"	"	16.4	22° C	1290 cm ⁻¹
2-6-ル チ ジ ン N→O	"	"	6.06	24° C	963 cm ⁻¹
イ ソ キ ノ リ ン N→O	"	"	14.0	24° C	411~446 cm ⁻¹ *
キ ノ リ ン N→O	フェノール	四塩化炭素**	146	26.7° C	1120 cm ⁻¹
キ ノ リ ン N→O	CH ₃ OH	"	6.3	21.4° C	1000 cm ⁻¹
ピ リ ジ ン N→O	"	"	6.2	22° C	~1000 cm ⁻¹
ア ク リ ジ ン N→O	フェノール	n-ヘプタン	140	26° C	~500 cm ⁻¹
"	C ₂ H ₅ OH	"	6.7	26° C	~340 cm ⁻¹
"	CH ₃ ·COOH	ベンゼン	54	28° C	~510 cm ⁻¹

* これは 310 mμ 附近の ¹L_a band についての値である.

** 四塩化炭素は溶質と幾分交互作用をするから n-heptane 中の値に比し小さくなると考えられる³³⁾.

Table 2. (同一条件での水素結合能の比較)

プロトン受容体	プロトン提供者	溶 媒	水素結合の強さ (kcal/mol)	測定方法	文 献	プロトン受容体の イオン化電圧
キ ノ リ ン N→O	フェノール	CCl ₄	5.10	紫外吸収	—	(~10.26ev*)
1.4.ジ オ キ リ ン	フェノール	CCl ₄	4.7~5.5	紫外吸収 → 赤外吸収 →	1* 2*	9.524*
エチルアセテート	フェノール	CCl ₄	4.8	紫外吸収 →	1*	9.974*
ピ リ ジ ン	フェノール	CCl ₄	~5	赤外吸収 →	3*	9.85*

1*: 長倉: 日化誌 74 153 (1953).

2*: 関: 化学と工業 6 226 (1953).

Flett: *J. Soc. Dyers Colourists* 68 59 (1952).

3*: 坪井: 日化誌 72 146 (1951); *Bull. Chem. Soc. Japan* 25 60 (1952).

4*: Tables of Ionization Potentials of Molecules and Radicals (Mono. Ser. Res. Ins. Appl. Elect. 北大 No. 4).

5*: C. Reid, R.S. Mulliken: *J. Am. Chem. Soc.* 76 3869 (1954).

K. Higasi, I. Omura, H. Baba: *J. Chem. Phys.* 24 623 (1956).

: 10.26 ev は Pyridine N-oxide について測定された値である^{4}. この場合 n→π* 吸収が最長波長域にある事を参照して N→O の酸素の n-電子に基づくと考えられる. そして水素結合等にはこの n-電子が問題なのであるから, Quinoline N→O の場合でも, この n-電子に基づく I.P. は Pyridine N→O の時とそう変わらないであろうと考えられる.

また Quinoline N-oxide と種々の phenol 置換体との間の水素結合能が詳細に調べられた。そしてすでに長倉²⁶⁾によつて示された様に [VI], [VII] の様に自分自身

[VI]

[VII]

で分子内水素結合を作り得るものは proton donor としての性質が非常に弱まる事が明瞭になった²⁴⁾。一方伊藤等は Pyridine N-oxide の蒸気の状態での吸収スペクトルを検討し、この状態でも Ethanol と水素結合に基づく相互作用を起して吸収帯は blue shifts する事を見出している^{4g)}。この様な吸収帯の移動に関する energy level の関係は Fig. 7 の様に表わせる。red shift する場合は $S_g < S_e$ の関係にある。phenol 類では酸素原子の lone pair 電子 (π -electron) から benzene 核への電子移動は励起状態においてより増大する事は理論的にもよく知られている事である²⁷⁾。したがつて [VIIIb] の様な寄与

[VIII]

は励起 $\pi \rightarrow \pi^*$ (1L_b) 状態であり大きく、したがつて proton donor としての性質も増す。しかし光吸収物質である N-oxide 類の場合は proton acceptor であり丁度 phenol 類の場合と逆の関係になる。そして水素結合の形成により顕著な blue shift を引起すのであるから当然 $S_g > S_e$ でなければならない。この事はたとえば [I] の共鳴構造で、励起状態では酸素から核へ電子移動した [Ic, d, e] の様な共鳴構造の寄与が増大し、したがつて酸素の有効荷電の減少が起り、水素結合能の減少が起ると考えられる (§7, §9 参照)。一般に水素結合生成能には重要な寄与をすると考えられる静電気力の他に、いわゆる charge transfer force の寄与も重要である^{*7)}。糠沢等²⁸⁾は MO 的取扱のもとにこの寄

与は (4) 式で表わされる事を示した。

$$\Delta\epsilon = 2\beta^2/(I_P - E_A) \quad (4)$$

ここで I_P は proton 受容体のイオン化電圧, E_A は proton donor の X—H 結合の反結合性軌道のエネルギーである。そして β は両者の共鳴積分である。Table 2 よりもわかる様に Quinoline N-oxide ($\approx$ pyridine N-oxide) は一番大きな I_P を示すと思われるにもかかわらず、一番大きな水素結合能を示す。この様な事から N $\rightarrow$ O 類の水素結合には静電的な力も相当大きく作用していると考えられる。そしてこの事は $N^+ \rightarrow O^-$ 結合の性質を考慮して妥当な事である。この様な静電気力を bond moment あるいは MO 計算から得られた電荷分布を用いて点電荷近似で計算すると^{24a)} pyridine N-oxide と phenol 及び alcohol の場合夫々 -8.1 および -5.6 Kcal/mol 程度と見積られる。

§ 4. 複素環類 N-oxide 類の吸収スペクトルに対する非水素結合性溶媒の効果

§2 および §3 で述べた様に N-oxide と水素結合の形成が考えられる様な極性溶媒中では吸収帯の大きな blue shift を引起すが、一方この様な水素結合の形成が考えられない様な各種溶媒中での挙動を調べる事は興味深い。吸収スペクトルに対するこの種溶媒の効果に関してはすでに大鹿²⁹⁾, McRae³⁰⁾, Pople-Longuet-Higgins³¹⁾等によつて摂動論の適用のもとに詳しい理論的研究が行なわれている。そして物理的な意味ではほとんど同様な結果を得ている。主な相互作用は分散力、溶質双極子とそれによつて誘起された溶媒双極子、溶媒双極子—溶質双極子、および quadratic Stark effect の様な項から形成されているが比較的 low polarity の溶媒中では最後の項は無視し得る程度のものである³⁰⁾。今波長 ∞ を含む総ての波長での溶媒の屈折率として Na-D 線での n_D を用いると MacRae によつて与えられた溶媒効果の一般式 (系報の14式) は (5) 式で表わさる³⁰⁾⁽³²⁾。(quadratic Stark 効果の項は無視されている)。ここで

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{abs} = \bar{\nu}_{abs}^g + (A+B) \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \\ + C \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] \quad (5) \end{aligned}$$

25) H. Shindo: *Pharm. Bull. Japan* 4 460 (1956); *Chem. Pharm. Bull.* 7 191 (1959).

26) 長倉: 日化誌 75 734 (1954).

27) H. Baba: Monograph Ser. Rersearch Inst. Applied Electricity Hokkaido Univ., No. 4, 61 (1954).

*7) これは $O-H \cdots O$; $OH^+ \cdots O^-$ $O^- \cdots H-O^+$ の様な共鳴混成体の中 3 番目の構造に基づく寄与とも云い得る。

28) K. Nukasawa, J. Tanaka, S. Nagakura: *J. phys. Soc. Japan* 8 792 (1953).

29) Y. Ooshika: *J. Phys. Soc. Japan* 9 594 (1954).

30) E.G. McRae: *J. Phys. Chem.*, 61 562 (1957).

31) H.C. Longuet-Higgins, J.A. Pople: *J. Chem. Phys.* 27 192 (1957).

32) T. Kubota, M. Yamakawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*. 35 No. 3 (1962) in press.; 日化第 14 年会 (1961) 要旨集 p. 205.

ν_{abs}^g は気体状態での吸収位置である. A, B, C は夫々 (6), (7), (8) 式で表わされ, 溶質に特有で溶媒に依存しない項と考えられる^{*8)}. ここで f_{j0} は $\tilde{\nu}_{j0}$ と云う吸収 band に相当する Oscillator Strength である. $\vec{M}_{00}^u$, $\vec{M}_{ii}^u$ は夫々溶質の基底状態及び i 番目の励起状態での双極子モーメントである. a はいわゆる溶質の Onsager's reaction radius である. 今代表的な化合物として Pyridine N-oxide, Acridine N-oxide および 4-nitro-pyridine N-oxide を選び (5) 式を元に最長波長 $\pi-\pi^*$ band について多くの溶媒中での実験結果を解析すると次の様

$$\nearrow A = 1.07 \times 10^{-14} \frac{1}{a^3} \left[L_0 \left\{ -2f_{i0}^u + \sum_{j \neq 0, i} (f_{ji}^u - f_{j0}^u) \right\} + \sum_{j \neq 0, i} \left(\frac{f_{j0}^u}{\tilde{\nu}_{j0}^u} - \frac{f_{ji}^u}{\tilde{\nu}_{ji}^u} \right) \right] \quad (6)$$

$$B = \frac{1}{hc} \left[\frac{(\vec{M}_{00}^u)^2 - (\vec{M}_{ii}^u)^2}{a^3} \right] \quad (7)$$

$$C = -\frac{2}{hc} \left[\frac{\vec{M}_{00}^u (\vec{M}_{00}^u - \vec{M}_{ii}^u)}{a^3} \right] \quad (8)$$

になる. すなわちこれらの物はいずれも極性溶媒中では n-heptane 等に比べて blue shift する. そして (5) 式の各係数を最小自乗法で定めると各常数に関して Table 3 の

Table 3. 5 式 の 関 係^{***}

化 合 物	$\tilde{\nu}_{abs}^g$	$A+B$	C
Pyridine N-oxide	35980 cm ⁻¹ *	-3260 cm ⁻¹	+1280 cm ⁻¹
Acridine N-oxide**	{24410 22900}	{-5290 -4660}	{+130 +250}
4-Nitro-Pyridine N-oxide	30380	-8760	+10

* この値は vapour state における実測値 36080 cm⁻¹ とほとんど一致している.

** 2つの値は夫々 n-heptane 中 427.5 m μ および 454.8 m μ の vibrational component についての値である.

*** 表中の各値より, 実験誤差内で実験値をよく再現する.

✓値が得られる.

一方 Table 3 の数値を用いて計算した $\nu_{calc.}$ と実測の $\tilde{\nu}_{obs.}$ との関係は例えば Fig. 9, Fig. 10 の様になり, 不規則な挙動を示すとして良く知られている特殊の溶媒^{*9)}を除き実験誤差以内でよく一致している. Table 3 からわかる様にこの場合 dispersion force からの寄与は比較的大きくガス状態よりも red shift を与えるが双極子-双極子相互作用の項は blue shift を与える. この事は (8) 式の関係より $\vec{M}_{00}^u > \vec{M}_{ii}^u$ である事を示している. そしてこの事は既述の水素結合効果の場合に期待された様に励起状態では酸素から核への電子移動の増大により分子全体としての $(\sigma+\pi)$ 双極子能率の減少する事を示し合理的である. なお 4-nitro pyridine N-oxide が非常に小さな C -値(実験誤差内で 0)を示す事はこの物の $\vec{M}_{00}^u$ がほとんど 0 である事 (§8 参照) より当然理解される. 後述の様に (§9 参照) 上記 $\pi-\pi^*$ band は最高被占軌道から最低空軌道への電子遷移の寄与の非常に大きな

Fig. 9. Relation between $\tilde{\nu}_{obs.}$ and $\tilde{\nu}_{calc.}$ for pyridine N-oxide.

尚, Fig. 9, Fig. 10, Fig. 15 で各番号は夫々次の溶媒を示す.

1: n-heptane	11: benzo nitril
2: cyclohexane	12: acetone
3: methyl cyclohexane	13: methyl acetate
4: carbon tetrachloride	14: ethyl acetate
5: carbon disulfide	15: n-butyl acetate
6: dioxane	16: i-amyl acetate
7: benzene	17: di-ethyl oxalate
8: toluene	18: ethyl ether
9: acetonitril	19: n-buthyl ether
10: nitro methane	20: i-amyl ether

*8) ここで (6) 式は dispersion force からの寄与である. この中の L_0 はいわゆる溶媒の weighted mean wavelength であつて³⁰⁾ 溶媒により異なるわけであるが, 大抵の溶媒は L_0 は遠紫外領域にあり (100~125 m μ) 溶質の吸収帯とかけ離れているから近似的に constant と見て差支えない.

*9) Dioxane あるいは時には CCl_4 ³⁸⁾ の様なものである.

Fig. 10. Relation between $\tilde{\nu}_{obs}^{\pi}$ and $\tilde{\nu}_{calc}^{\pi}$ for Acridine N-oxide.

ものであるから夫々の MO⁽³⁴⁾⁽⁹⁰⁾ を使用して π 電子移動の様子は Fig. 11, Fig. 12 の様に模型的に表わされる⁽⁸²⁾. pyridine N-oxide の方が Acridine N-oxide のそれよ

Fig. 11. Distribution of an electron in a highest occupied orbital and a lowest empty orbital of pyridine N-oxide.

Fig. 12. Distribution of an electron in a highest occupied orbital and a lowest empty orbital of acridine N-oxide.

Table 4. Pyridine N-oxide, Acridine N-oxide の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく π -moment 変化の計算値および (5) 式から見積られた実測値

化 合 物	$\pi \vec{M}_{ii}^u$ (計算値)	$\pi \vec{M}_{00}^u$ (計算値)	$(\pi \vec{M}_{ii}^u - \pi \vec{M}_{00}^u)$ (計算値)	$(\pi \vec{M}_{ii}^u - \pi \vec{M}_{00}^u)/1.6^{**}$ (計算値)	$(\vec{M}_{00}^u - \vec{M}_{ii}^u)^*$: (5) 式 から
Pyridine NO	5.58 D.	1.88	3.70	2.31	~1.3 D. 比
Acridine NO	4.24	3.01	1.23	0.77	0.22~0.4 3.2~5.9

* $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移により σ -moment (§8 参照) の変化は無いと近似し得るから $\vec{M}_{ii}^u < \vec{M}_{00}^u$ となる原因は $\pi \vec{M}_{ii}^u > \pi \vec{M}_{00}^u$ となる事に基づいている。そして σ - および π -moment は夫々反対方向を向いている (§8).

** 本文文献 94). 参照

りも電子移動の程度は大きい。実際に電子遷移に基づく π -moment 変化を計算すると Table 4 の様になる⁽¹⁰⁾. 一方溶質分子の “a” 値として多くの文献参照のもとに合理的と思われる値——pyridine NO で 3.5 Å, Acridine NO で 4 Å——を採用して励起状態での双極子能率の減少度を (8) 式から求めると Table 4 の様になる. ($\vec{M}_{00}^u$ は §8 で見られる実測値を使用する.) 取扱上のいくつかの仮定もあつて絶対値についての一致性は良好とは云えないが, $(\pi \vec{M}_{ii}^u - \pi \vec{M}_{00}^u)$ の値を pyridine NO と Acridine NO の間で比を取つて比較すると実験, 理論値とも良い一致性を示す事がわかる。これより核が大

きくなると電子移動の特性は弱まり $1L_a$ 特性が増すと考えられる。また Table 3 の数値を用いる事によつて Ethanol あるいは水溶液中での水素結合がないとした時の $\tilde{\nu}_{abs}$ の値が近似的に計算し得るから⁽¹¹⁾, 逆に水素結合の生成に基づく吸収帯の blue shift の程度を計算する事ができる。この結果を Table 5 に示す。3 成分系の実験より得た Table 1 の値 (Ethanol 中) と比較してよい対応を示す。しかし今の方が一般に blue shift の程度が大きい。この理由の 1 つとして前者では 3 成分系中 1:1 の水素結合に基づくものであるが, 今の場合は純アルコールあるいは水溶液中のものであつて 1:1 とは限らないであろうし, また水素結合生成体のスペクトル自身もさらに溶媒効果を受け得る事にも基づくであ

33) A. Kuboyama: Symposium on Electronic States (in Japan) 9 13 (1954).

34) 窪田: 日化誌 80 578 (1959).

10) σ -moment からの寄与は $\pi \rightarrow \pi^$ 遷移ではほとんど無視し得ると考えられる。

*11) この種溶媒, ことに水溶液中では quadratic Stark 効果は無視し得ないであろうから近似的な値である。

Table 5. (5)式を用いる事によつて近似的に見積つた、水素結合効果による abnormal blue shift (cm^{-1}) の値、および水、アルコール中の観測値.

化 合 物	water (実測値)	ethanol (実測値)	water ethanol
Pyridine NO	4860(39400)	1410(37660)	3.4
4-Nitro Pyridine NO	5430(31690)	1200(30010)	4.5
Acridine NO	2270(24200) 2260(22980)	700(23980) 750(22730)	3.2 3.0

ろう。もう1つ興味ある事は Table 5 で水および Alcohol について shift の比を取ると皆3~4倍前者の方が大きい。そしてこれだけ水溶媒の方が水素結合に基づく shift の程度が大きいと云える。

§ 5. 螢光スペクトルの示す挙動

Pyridine, Quinoline, Acridine 等の heterocyclic 化合物は無極性溶媒中で螢光を非常に出しにくい。しかし Alcohol の様な水素結合性溶媒中では相当強い螢光を発する。これらの理由については $n \rightarrow \pi^*$ band の位置と関係づけて次の様に考えられている³⁵⁾。すなわちこれら化合物は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の長波長側あるいはそれと重なつて $n \rightarrow \pi^*$ 遷移を持っている。 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移はその性質上 $^1\Gamma_{n \rightarrow \pi^*}$ の強度は小さく、 $^1\Gamma_{n \rightarrow \pi^*}$ と $^3\Gamma_{n \rightarrow \pi^*}$ との oscillator strength の比 $f(^1\Gamma_{n \rightarrow \pi^*})/f(^3\Gamma_{n \rightarrow \pi^*})$ は対応する $f(^1\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*})/f(^3\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*})$ に比して相当小さく Spin-orbital coupling の確率が非常に増大するため、 $^1\Gamma_{n \rightarrow \pi^*} \rightarrow ^3\Gamma_{n \rightarrow \pi^*}$ への内部転換が起り易いと考えられる。 $(^1\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*} \rightarrow ^3\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*})$ に比し 100~1000 倍の factor で増大する)。したがつて $\pi \rightarrow \pi^*$ state へ励起された energy は $^1\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*} \rightarrow ^1\Gamma_{n \rightarrow \pi^*} \rightarrow ^3\Gamma_{n \rightarrow \pi^*}$ へ無輻射遷移の過程を通り易く $^1\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*}$ からの螢光の輻射は起りにくい。しかし水素結合性溶媒中では水素結合効果により $n \rightarrow \pi^*$ 吸収は blue shift するため最長波長帯が $^1\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*}$ となる傾向が強いから螢光を出し易くなると考えられる。しかし今 Acridine N-oxide, Isoquinoline N-oxide, の様になると n-heptane の様な無極性溶媒中でもすでに相当強い螢光を出す^{36)4e)}。しかし pyridine N-oxide は螢光を出さない。この様な事は $N \rightarrow O$

化される事により §2 で記した様に、無極性溶媒中ことに $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の red shift が起り、したがつて $^1\Gamma_{\pi \rightarrow \pi^*}$ からの螢光の輻射が起り易くなつたと考えられる。Pyridine N-oxide の場合は長波長部に $n \rightarrow \pi^*$ band が存在する事により (§8 参照) N-heterocyclic 化合物と同じ理由で螢光能が減少していると考えられる。さて螢光は励起 $\pi \rightarrow \pi^*$ state の平衡状態から発せられるものであるから、これら螢光スペクトルに対する溶媒効果を検討することは、興味深い。Acridine N-oxide, Isoquinoline N-oxide 等について螢光スペクトルを n-heptane $\rightarrow$ Ethanol $\rightarrow$ 水溶帯中で測定すると既述の吸収スペクトルの blue shift に対応して螢光スペクトルも明らかに blue shift する (Fig. 13

Fig. 13. Acridine N-oxide の吸収並に 螢光帯の溶媒による shift の関係。

- 1: n-heptane
3: 95% C₂H₅OH
4: water

参照)。しかし吸収帯の shift に比して螢光帯のそれは相当小さい。この事は基底ならびに励起状態で Proton donor との相互作用に基づく Potential 曲線の極小値が一致せず電子遷移が Franck-Condon の原理に従つていていると考えられる。なおこの様な関係は Pimentel によつても論じられている³⁷⁾。しかしいづれにせよ上述の事実は励起状態で分子間相互作用（主に水素結合）能

35) M. Kasha: *Discussion Faraday Soc.* **9** 14 (1950).

M. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan* **29** 373 (1956).

36) 窪田: 日誌 **79** 916 (1958).

37) G.C. Pimentel: *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3323 (1957).

の減少する事を示している. この事は Fig. 7 のそれとよく対応している. Fig. 7 では $\Delta\nu = S_g - S_e$ となり Quinoline NO + phenol + CCl_4 系では $\Delta\nu = 1120 \text{ cm}^{-1} = 3.18 \text{ Kcal/mol}$, $S_g = 5.10 \text{ Kcal/mol}$ なるゆえ $S_e = 1.92 \text{ Kcal/mol}$ となり励起状態で相当減少する事がわかる. 一方, 例えば 4-methyl-quinazoline 3-oxide の様なものでは [IX], 既述の u.v. の顕著な blue shift にもかかわらず

[IX]

ず蛍光スペクトルの方はほとんど変化しない. この様な関係を相当複雑な置換基を持つ多くの化合物について test した結果は⁹⁾ 蛍光スペクトルで逆に少し red shift するものもある. したがって

§2 で述べた様な吸収スペクトルに対する溶媒効果の一般則は, 蛍光の場合には広範囲の物についても適用できるか否かにはなお疑問がある^{*12)}. しかし今電子スペクトルの shift を論ずる場合には吸収ならびに蛍光スペクトルの両者から考察する事が望ましい. このためには吸収ならびに蛍光スペクトルの shift の度合 $\Delta\tilde{\nu}_a$ と $\Delta\tilde{\nu}_f$ の値を用いて (9) 式の様に近似するのが合理的である.

$$\Delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2}(\Delta\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_f) \quad (9)$$

N→oxide 類の場合この様にして求めた $\Delta\tilde{\nu}$ の値は複雑な物でも極性溶媒中 blue shift するのが普通であつて⁹⁾, これには $\Delta\tilde{\nu}_a$ の大きな blue shift が大きく寄与している. 一方, 蛍光の life time は許された $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の場合, 吸収帯の強度より見積つても³⁸⁾ また実測値も $\sim 10^{-9} - 10^{-8} \text{ sec.}$ の order である. したがつてもし水素結合生成の速度が酸解離平衡等の場合について Onsager

*12) 化合物 [IX] の様に Ring に N→O 化されていない異節 N 原子のある様な場合, あるいは -NH₂ 基などが結合すると, 蛍光スペクトルの変化は少ない. そしてこれらはいずれも励起状態で水素結合能を増大すると考えられる置換基である.

38) T.H. Förster: Fluoreszenz Organischer Verbindungen (1951).

の理論から期待される以上に非常に早い場合には^{*13)}, 励起状態で水素結合の再平衡が近似的に成り立つとして取扱い得るであろう⁴¹⁾. Acridine N-oxide と proton donor の系について n-heptane 溶媒中励起状態における再平衡が成立するとした次の様なモデルを考えると (10) 式の関係が得られる. また Acridine NO + C₂H₅OH +

C₂H₅OH 濃度 (mol/l)
1: 0~0.100, 2: 0.401, 3: 0.681
4: 1.26, 5: 2.04, 6: 4.77

Fig. 14. Acridine N-oxide + C₂H₅OH + n-heptane 系の蛍光スペクトル変化

*13) $HA \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^- + H^+$ なる酸解離反応では, 再結合反

応速度定数 $\xrightarrow{k_2}$ は, onsager の理論によると³⁹⁾ $\sim 10^{11} (\text{sec})^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$ の程度である. 一方われ

われが $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O} + \text{H}^+$ の $\xrightarrow{k_2}$ を, この物のポーラログラフ還元波の

kinetic current から計算すると $\xrightarrow{k_2} \approx [10^{11} \sim 10^{12}] (\text{sec})^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$ と見積られる⁴⁰⁾. Fig. 14 の様に proton donor の濃度は $10^{-1} \sim 1 \text{ mol/l}$ の order である. 水素結合でもその rate が上記 $\xrightarrow{k_2}$ と同じ位であるとする, proton acceptor の量は圧倒的に少ないのであるから, $\xrightarrow{k_2}$ (proton donor) はほとんど一定で $1 \sim 10^{11} (\text{sec})^{-1}$ となる. そしてその life time は $\sim 10^{-11} \text{ sec.}$ となる (擬一次反応と見得る).

39) L. Onsager: J. Chem. Phys. 2 599 (1934).

40) 宮崎, 窪田: 日化第 14 年会 (1961) 講演; T. Kubota, H. Miyazaki: Bull. Chem. Soc. Japan 投稿予定.

41) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Japan 29 115 (1956).

n-heptane 系の蛍光スペクトルの変化は Fig. 14 に示す。

ここで f^2 は λ なる波長での蛍光強度である。E, ϵ は夫々励起光の波長での光学密度および分子吸光係数である。NO, および NO...H なる suffix は自由な NO および水素結合の状態にある時を指す。また Fig. 14 の様な実験条件では Donor は励起されない上に N-oxide 体比べて大過乗であるから $(D)=(D)'$ と置ける。なお分光量子収率の比 $(\alpha\lambda)$ ($(\alpha\lambda)=(\Phi_{NO...H^2}/\Phi_{NO^2})$) $= (f_{NO...H^2} \cdot E_{NO}/f_{NO^2} \cdot E_{NO...H})$ で、 $(\alpha\lambda)$ の proton

donor の濃度による変化の外挿値から決定される。この様な時 (10) 式は (11) 式の様な直線関係の式に導かれるから

$$\left[1 - \frac{f_{NO^2} \cdot E}{f_{\lambda} \cdot E_{NO}}\right] / (D) = -K_e + \left[\frac{f_{NO^2} \cdot E}{f_{\lambda} \cdot E_{NO}}\right] \cdot K_e(\alpha\lambda) \quad (11)$$

K_e を求め得る。Fig. 14 の蛍光強度の大きく変わる波長を用いて実験から得られた結果を、吸光ならびに蛍光スペクトルの shift の度合から得られた K_e の値と合わせて Table 6 に示す⁸⁰⁾。スペクトルの shift から期

Table 6. Acridine N-oxide の励起状態での水素結合力能

Proton donor	溶媒	K_e (平衡定数)								温度
		励起エネルギーよりの計算値*				蛍光スペクトルの変化よりの測定				
		$\Delta\nu_{abs.}$	$\Delta\nu_{flu.}$	平均 $\Delta\nu$	K_e 計算値	波 長	$(\alpha\lambda)$	K_e	スペクトルの変化し初める濃度	
C ₂ H ₅ OH	n-heptane	~340 cm ⁻¹	~320 cm ⁻¹	~335 0.96 Kcal/m	~1.3	510 mμ 附近	1.20	0.6~0.9	~0.1 mol/l	26° C
CH ₃ ·COOH	Benzene	~510 cm ⁻¹	~200 cm ⁻¹	~360 1.02 Kcal/m	~9.8	476 mμ 附近	1.17	5~8	0.01~0.02 mol/l	28° C
C ₆ H ₅ ·OH	n-heptane	~500 cm ⁻¹	/			この場合は顕著な消光が起る．消光常数≒240~280**				26° C

* 吸収並に蛍光スペクトル共 blue shift する。

** 励起状態での再平衡を考えた時と、考えない時で値が異なる。

待される様に励起状態で水素結合ができにくい状態にある。なおこの場合 proton donor が phenol の様な π 電子系と共役した化合物である時には蛍光の顕著な消光が起る。この様な現象は他の多くの化合物についても認められており⁴²⁾ 水素結合を通しての励起エネルギーの散逸性について又賀等により論じられた⁴²⁾。ただ、この場合 Table 6 でもわかる様に消光常数が相当大きく Table 1 の K_g の値よりも大である。この様な異常性は水素結合以外の分子間相互作用が、Acridine NO と π 電子系物質では、励起状態であるのではないかと考えられる。

次に蛍光スペクトルに対する非水素結合性溶媒の効果に関しては §4 で述べた吸収スペクトルの時と関連して Lippert⁴³⁾、又賀⁴⁴⁾、McRae⁸⁰⁾ 等によつて論じられてい

る。これらの結果吸収極大と蛍光極大との間の波数差をとる時 (12) 式の関係が得られる。ここで K は近似的に常数である。

$$\bar{\nu}_{abs} - \bar{\nu}_{flu} = \frac{2}{hc} \left[\frac{(\bar{M}_{00}^u - \bar{M}_{ii}^u)^2}{a^3} \right] \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] + K \quad (12)$$

この関係は、蛍光スペクトルの溶媒効果についても(5)式と類似の関係が得られるのでその差として得られるものである(厳密には 0-0 帯のずれとして得られる)。したがつて (12) 式の場合には (5) 式の第 2 項から来る寄与は相殺されて無くなるのでより精度のよいものと考えられる。 K の中主なるものはガス状態での $(\bar{\nu}_{abs}^g - \bar{\nu}_{flu}^g)$ の値である。Acridine N-oxide について種々の非水素結合性溶媒中で測定した $\bar{\nu}_{obs}$ および $\bar{\nu}_{flu}$ の値を用いて (12) 式の関係を見ると Fig. 15 の様になり比較的良く直線関係が満されている³²⁾。ただ benzene や toluene の様な溶媒が直線からずれるのは、前にも

42) この方面の励起状態の性質に関しては、国分による、よくまとまつた総説がある。国分: 分光研究 7 (No. 4) 1 (1959)。

43) E. Lippert: *Z. für Elektrochem.* 61 962(1957)。

44) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 465 (1956)。

Fig. 15. Relation between $(\nu_{obs}^I - \nu_{flu}^I)$ and $[(D-1)/(D+2) - (n_D^2-1)/(n_D^2+2)]$ for Acridine N-oxide.

ここで最長波長側光帯は 1, 2, 3 の溶媒中では doublet に分かれる傾向があるが、他の溶媒では無い。この差を補正する為 doublet の重量平均した極大を定め、これを 1', 2', 3' で表わした。

述べた様に溶媒分子の π 電子系と溶質の間に特に励起状態において short range の相互作用が起るためではないかと思われる。Fig. 15 の直線の勾配と (12) 式の関係から励起状態における双極子能率を求める事が可能である。§4 で仮定したと同じ Reaction Radius “ a ” を用いて光吸収に基づく π -moment 変化^{*10)} ($\pi \vec{M}_{ii}^u - \pi \vec{M}_{00}^u$) は 1.6~1.8 D. と得られる。そして全-moment の関係は $\vec{M}_{00}^u > \vec{M}_{ii}^u$ になる事は §4 までの結果と合して明らかであろう。今の場合吸収スペクトルの shift は §4 の様に相当 blue shift するが螢光の方はほとんど変化しない。 $\vec{M}_{00}^u > \vec{M}_{ii}^u$ なる時この様になる事はすでによく知られている事である⁴³⁾。そして $\vec{M}_{00}^u < \vec{M}_{ii}^u$ の時はその shift の方向が逆になると共に螢光帯の大きな red shift に反し吸収帯は少ししか shift しない様になる⁴³⁾。なおここで得られた 1.6~1.8 D. の値は Table 4 の実験値とは良く一致しないが、計算値とは良い一致を示す。(5) 式を使用した時と (12) 式を用いた時で一致した ($\vec{M}_{00}^u - \vec{M}_{ii}^u$) が得られないと云う主な理由は、殊に (5) 式第 2 項の近似的取扱にも関係しているのではないかと思われる。後者ではこの項は考える必要がない。

§ 6. 沃素分子との分子化合物生成能

§3 で述べた $N \rightarrow O$ 類の水素結合能と関連して Pyri-

dine N-oxide 類の沃素との分子化合物について検討された。また Pyridine + I_2 系の結果とも比較された⁴⁵⁾。四塩化炭素 + Pyridine NO + I_2 系の吸収スペクトルの変化を沃素の可視部吸収帯について示すと Fig. 16 の様に

Fig. 16. Pyridine N-oxide と I_2 の分子化合物の生成

なりスペクトルは綺麗に等密度点を通り 1:1 の分子化合物の生成が考えられる。そしてここでの実験条件より (2) 式と同じ取扱い、あるいは Benesi, Hildebrand の関係式⁴⁶⁾ を用いて平衡常数 K を、さらに K の温度変化から生成熱 ΔH を求め得る。これらについて得られた諸数値を Table 7 に示す。なお比較のために同様の条件で得られた Pyridine + I_2 + 四塩化炭素の系での結果も記した^{*14)}。さてこの種分子化合物の生成はいわゆる Mulliken によつて提唱された分子間電荷移動力 W_R (13) 式が主に寄与すると考えられる⁴⁸⁾⁴⁹⁾。

$$W_R = (H_{10} - SW_0)^2 / (W_1 - W_0) \quad (13)$$

$$W_1 = W_0 + I(D) - A(A) + E(D^+ - A^-) \quad (14)$$

45) 窪田：日化誌 78 196 (1957)。

46) H.A. Benesi, J.H. Hildebrand: *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2703 (1949)。

*14) Pyridine + I_2 + n-heptane の系については先に Reid と Mulliken によつて研究され $\Delta H = -7.8$ Kcal/mol を得ている⁴⁷⁾。われわれの値はこれより幾分小さい。これは溶媒として用いた四塩化炭素に基づくと思われる。四塩化炭素が溶質と幾分交互作用をする事はよく知られている事である³³⁾ (§4, §5 参照)。

47) C. Reid, R.S. Mulliken: *J. Am. Chem. Soc.* **76** 3869 (1954)。

Table 7. N→O 類の I₂ との分子化合物生成能

試 料	ΔF_{25}° (Kcal/mole)	ΔH^* (Kcal/mole)	ΔS^{**} (e.u.)	可視部 I ₂ バ ンドの位置 (m μ)	I ₂ バンドの blue shift の 度合 (Kcal/mole)	イオン化ポ テンシアル (ev)
ピ リ ジ ン	-2.75	-7.47	-15.8	417	13.47	9.8***
ピ リ ジ ン N→O	-2.53	-5.59	-10.3	438	10.18	10.26
α -ピ コ リ ン N→O	-2.80	-6.02	-10.8	437	10.33	10.06
β -ピ コ リ ン N→O	-2.91	-6.09	-10.7	435	10.63	10.16
γ -ピ コ リ ン N→O	-2.92	-6.15	-10.8	434	10.78	10.01
2,6-ルチジン N→O	-2.97	-6.69	-12.5	435.5	10.57	9.92

* ± 0.2 Kcal/mol.** ± 0.3 e.u.

*** Table 2. 5* 参照. なお表中 N→O 類の I.P. は Table 2. 4* より取った.

ここで $I(D)$ は電子供与体の最低イオン化ポテンシアル, $A(A)$ は電子受容体の電子親和力である. $E(D^+-A^-)$ は D^+ と A^- 両イオン間の相互作用エネルギーでこれにはクーロン力が一番大きな寄与をすると考えられる. なお上記電荷移動力以外に両分子間の分散力あるいは静電的相互作用に基づく力 $E(D\cdots A)$ もいくぶん寄与すると考えられる. $E(D\cdots A)$ については Briegleb 等⁴⁹⁾によつて以前に双極子-誘起双極子間相互作用のエネルギー等が計算されている.

しかしこの値は余り大きいとは考えられず例えば N→O 分子の双極子とこれによつて I₂ 分子に誘起された双極子間の相互作用を色々のモデルで近似計算しても 2 Kcal/mol 以下である⁴⁹⁾. 今ここで問題になる様な分子化合物は $n-x\sigma_a$ 型⁴⁸⁾に属する同種類のものと考えられる. そして (13) あるいは (14) 式からも推定できる様に I_a の小さなものほど大きな分子間力が期待される. この観点から Table 7 を見ると ΔH と I_p が良く比例している事がわかる. そして N→O 類が大きな極性を持つているにもかかわらず Pyridine, $(C_5H_5)_3N^{*15)}$ 等より小さな ΔH を示すのはこの charge transfer force

の減少として説明できる. 一方同程度の I_p を持つエーテル類 ($I_p=10.2$ ev⁵¹⁾, $\Delta H=-4.4$ Kcal/mol⁵²⁾) よりも大きな ΔH を示すのは charge transfer force 以外の分子間力も無視できない事を示していると思われる.

上述の結果を §3 の水素結合の場合と比較すると興味深い. 水素結合の場合で, N→O 類の場合は Table 2 に見られる様にピリジン, 1-4-dioxane, 醋酸エチルと同程度の強さを示した (むしろ一番大きい). 今もし水素結合に寄与する力の中で電荷移動力によるものがより重要であるならば, Table 7 で見られる様に, 大きな I_p を持つ proton acceptor の方がより小さな ΔH を示してよいはずである. しかし Table 2 の結果はその様にはなっていないで同程度の値を示す. この事は $N \rightarrow O$ 類では (4) 式に基づく charge transfer 力以外に静電的効果に基づく力も水素結合能に相当寄与している事を示す (§3 参照). なお Table 7 よりもわかる様に Pyridine N-oxide の CH₃ 置換体は大きな ΔH を示す. これには [X] で表わされる様な超共役効果を考

[X]

えたと理解し易い. すなわち [Xb] 構造の寄与により酸素原子の負電性が Pyridine N-oxide に比して増大する結果, その I_p が減少し charge transfer 力が増大すると考えられるからである. これと類似の関係は次章の酸解離定数の測定値においても明瞭に見られる. 一方分子化合物に特有ないわゆる分子間電荷移動吸収帯の位置は, 一定の電子

48) R.S. Mulliken: *J. Am. Chem. Soc.* **72** 600 (1950); **74** 811 (1952); *J. Phys. Chem.* **56** 801 (1952). なお最近坪村, 久保山の詳しい総説がある (化学と工業 **14** 537 (1961)). そして記号の意味は, これと同じである.

49) G. Briegleb: *Z. Physik. Chem.* **31** (B) 58 (1936).

G. Briegleb, J. Czekalla: *Z. für Elektrochemie* **59** 184 (1955).

*15) n-heptane + I₂ + $(C_5H_5)_3N$ の系の分子化合物生成能は長倉⁵⁰⁾によつて詳しく研究され $\Delta H=-12.0$ Kcal/mol と求められている. 一方 $(C_5H_5)_3N$ のイオン化電圧は測定法により幾分異なるが少なくとも 8.88 ev 以下である⁵⁰⁾.

50) S. Nagakura: *J. Am. Chem. Soc.* **80** 520 (1958).

51) S.H. Hastings, J.L. Franklin, J.C. Schiller, F.A. Matsen: *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2900 (1953).

受容体について, electron donor の I.P. と密接な関係にある事は理論的にも実験的にもよく知られている⁵³⁾⁵¹⁾. Hastings⁵¹⁾ 等の関係式を用い Table 7 の I.P. を使って charge transfer spectra (CTS) の位置 $h\nu$ を見積ると Pyridine およびその N-oxide において夫々 264 および 245 $m\mu$ 程度となる (いずれも I_2 との分子化合物についての値). Reid と Mulliken⁴⁷⁾ が Pyridine + I_2 + n-heptane の系でその CTS が 235 $m\mu$ に現われることを報告している. 同様の系で Pyridine およびその N-oxide について測定した値は夫々 (234~235 $m\mu$) および 227 $m\mu$ で⁴⁵⁾ ある. いずれにしても理論的推定値から大分短波長にずれている. これら分子化合物は $n \rightarrow \pi^*$ 型の相当大的な結合エネルギーを持っており夫々の計算に入つて来るパラメーターの値あるいは I.P. の絶対値の評価⁴⁷⁾ が適当でないためと考えられる. しかし Pyridine に比し Pyridine N $\rightarrow$ O となると CTS は blue shift し, また $| \Delta H |$ の値が小さくなる事等は後者の I.P. が前者よりも大きくなる事実と合して合理的な結果である.

§ 7. 解離常数について

すでに今迄も述べた様に複素環 N-oxide 類はその共役酸になるとスペクトルは顕著に変化するから, 逆にこの方法によつて PK_a を求める事ができる. すでに報告されている脂肪族 N-oxide 類の値も含めて, 吸収スペクトル法により基礎的な化合物についての測定結果を Table 8 に示す^{54)*16)} これよりも明らかな様に脂肪族類ではほとんど一定の PK_a を示すが複素環類になると PK_a 値は相当減少する. この事は N $\rightarrow$ O 基と複素環の間に [I] の様な相互作用が水溶液中でも相当存在して

52) K. Hartley, H.A. Skinner: *Trans. Faraday Soc.* **46** 621 (1950).

53) H. McConnell, J.S. Ham, J.R. Platt: *J. Chem. Phys.* **21** 66 (1953).

54) 窪田: a) 薬学雑誌 **75** 1546 (1955); b) 窪田, 宮崎: 日化誌 **79** 924 (1958).

*16) 例えば $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+-\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \rightarrow \text{O} + \text{H}^+$ (H_3O^+) なる解離反応で

$$pK_a^* = pH + \log \left[\frac{\epsilon_{\text{NO}} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{N}^+-\text{OH}}} \right] + \log \left[\frac{f_{\text{N}^+-\text{OH}}}{f_{\text{NO}}} \right]$$

$$= pK_a + \log \left[\frac{f_{\text{N}^+-\text{OH}}}{f_{\text{NO}}} \right]$$

と表わされる. 活量係数から来る項は, 近似的に $f_{\text{NO}} \approx 1$ とし, $f_{\text{N}^+-\text{OH}}$ は使用した緩衝液のイオン強度 μ を用いて Debye-Hückel の式に従つて計算される⁵⁵⁾. pK_a には, この様な補正はほどこされていない.

Table 8. N $\rightarrow$ O 類の解離定数 (本文*16) 参照)

種類	化 合 物	PK_a	PK_a^*	温度 $^{\circ}\text{C}$
脂肪族	(CH_3) ₃ NO	4.48a) 4.60b)		$\sim 20^{\circ}$
	(C_2H_5) ₃ NO	4.96a)		"
	($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$) ₃ NO	4.70c)		$\sim 22^{\circ}$
	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}(\text{CH}_3)_2$	4.04a)		$\sim 20^{\circ}$
芳香族	Pyridine NO	0.79d) 0.78	0.56	$\sim 23^{\circ}$
	Quinoline NO	0.92	0.70	$\sim 20^{\circ}$
	Isoquinoline ^{e)} NO	1.01d) 1.05	0.81	23°
	Acridine NO	1.57	1.37	23°
	Phenanthridine ^{f)} NO*	0.82	0.56	23°
	Phenazine mono NO	1.32	1.13	23°
	Phenazine di NO	-1.62	—	23°C

a: P. Nylén: *Tids. Kjem. Bergvesen* **18** 48(1938).

b: T.D. Stewart, S. Maeser: *J. Am. Chem. Soc.* **46** 2583 (1924).

c: M.M. Davis, H.B. Hetzer: *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4247 (1954).

d: H.H. Jaffé, G.O. Doak: *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4441 (1955).

*: 10v% の 94% Alcohol を含む Buffer solution についての結果である (難溶).

e, f: 著者等によりその後測定された未発表 data.

いる事を示している. すなわち [I c, d, e] の様な共鳴構造が寄与する結果, 脂肪族系のものよりも酸素の負電性が減少し, したがつて H^+ に対する親和性を減じ小さな PK_a になると考えられる. 今 (CH_3)₃N $\rightarrow$ O および Pyridine NO の値を用いて, (15) 式から⁵⁶⁾ Unsaturation energy ΔR_e を見積ると 5.2~5.6 Kcal/mol となる⁵⁴⁾.

$$\Delta R_e = R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{K_a^{\text{Pyr.NO}}}{K_a^{\text{Trimethylam.NO}}} \right] \quad (15)$$

この様な $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 基の効果は Pyridine N-oxide 置換体の PK_a と Hammett σ 値の間の関係について調べられた H.H. Jaffé の結果⁵⁷⁾—Fig. 17—を見るとより明瞭である. 電子を出す置換基である CH_3 , OH , NH_2 等では PK_a は Pyridine N-oxide よりも大きくなり [X],

55) E.F.G. Herington: *Discussions Faraday Soc.* **9** 26 (1950).

56) L. Pauling: *The nature of the chemical bond* (3-edition). p. 276.

57) H.H. Jaffé, G.O. Doak: a) *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4441 (1955); b) H.H. Jaffé: *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4445 (1955).

Fig. 17. Pyridine N-oxide 置換体の PK_a と σ の関係 (by H.H. Jaffé).

1: 4-NO ₂	7: 3-CH ₃
2: 4-COOH	8: 3-NH ₂
3: 3-COOC ₄ H ₉	9: 4-CH ₃
4: 3-COOH	10: 4-OH
5: Isoquinoline N-oxide	11: 4-NH ₂
6: Pyridine N-oxine	

[XI] の様な共鳴構造の寄与がこの種置換基のないもの

[XI]

[XII]

よりも大である事を示している。一方 COOH, NO₂ 基の様な場合は逆であつて例えば [XII] の様な共鳴構造の寄与の増大により N→O 基に H⁺ が結合しにくくなつていゝと考えられる。N→O 基はこの様に結合する置換基の種類によつて、電子を出す性質と逆に電子を吸引する性質のいずれか一方が強くなる傾向がある。そしてこの事は MO 的にも当然予想し得る事である。Fig. 17 の関係は正確な σ 値の確定されていない置換基 (—4 位 NH₂ 基の様な) を除きよく Hammett 則が成立している事を示す。この場合の反応常

数 ρ は +2.09 (求核反応) で、この値は phenol の $\rho = +2.11$ ⁵⁸⁾ と同程度の値である。この事は N⁺—O⁻ と C—O⁻ が iso-electronic groups であると共に活性点が ring の外にある事よりもうなずける事である。なお 4-NH₂-Pyridine N-oxide の様な場合最初の H⁺ が NH₂ 基ではなくて酸素原子に結合すると云う事は上記の様な PK_a の測定と共に⁵⁹⁾ 濃硫酸中で 4-Aminopyridine あるいは 4-Aminoquinoline と、それらの各 N-oxide 化合物について吸収スペクトルを測定する事よりも云える⁵⁹⁾。非常に濃い濃硫酸溶媒になつて初めて

H₃N⁺—C₅H₄N⁺—H あるいは H₃N⁺—C₅H₄N⁺—OH に相当する吸収帯に変化する。そしてこの過程での PK_a も決定され脂肪族系 Amine の PK_a との比較から (15) 式の様な取扱で [XIII] の様なイオンに基因する共鳴エネルギーは 22~23 Kcal/mol と非常に大きくなる事が

[XIII]

推定された。この様な事は Jaffé による Hammett σ 値の解析から⁵⁷⁾、あるいは類似化合物のスペクトル測定結果⁶⁰⁾ からの結論と一致している。なお 4-OH-Pyridine N-oxide 類の水溶液中での種々の型の解離平衡についても論じられている^{57) 60) 61)}。

また最近 N.M.R. の測定からも検討された⁶²⁾。なおこの他 heterocyclic N-oxide 類のスペクトルの測定結果がいくつか報告されている⁶³⁾。

§ 8. N-oxide 類の電子状態

前章迄に述べて来た以外に他の方面からの基礎的性質について知る事は興味深い。

A: $n \rightarrow \pi^*$ band § 2 で述べた Pyridine N-oxide の 281 m μ (n-heptane 中) 附近の強度の大きな吸収帯の長波側に $\log \epsilon \approx 3$ 位の比較的強度の弱い吸収帯が存在するが、これが酸素の n 電子の関係した $n \rightarrow \pi^*$ 遷移である事が伊藤一泰によつて^{4g)} 気体で明瞭に表われる振動構造の解析等から証明された。そしてこの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ の allow transition で Pyridine の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の対称性と偶然一致する事が見出された⁶⁴⁾。そして heterocyclic 化合物を含めて (Acetophenone の様な化合物も)、この種 $n \rightarrow \pi^*$ band とそれに続く $\pi \rightarrow \pi^*$ band の Oscillator Strength f の間で、 $[f_{n \rightarrow \pi^*}/f_{\pi \rightarrow \pi^*}]$ は 0.05 を中心とした値になつて ~0.1 以上になるものは無い事が見出された。その後この様な性質も考慮

60) J.N. Gardner, A.R. Katritzky: *J. Chem. Soc.* 4375 (1957).

61) 落合, 林: 薬学雑誌 **67** 151 (1947); 154 (1947).

62) Katritzky et al.: *Chem. & Ind.*, 870 (July) (1960).

63) H.H. Jaffé: *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4451 (1955).
N.M. Colonna, A. Risaliti: *Atti Acca. Nazio. Lincei* **XIV** 809 (1953).

N.M. Colonna: *Bolle Sci. fac. chim. Ind. Bologna* **XV** 1 (1957).

B. Klein, J. Berkowitz: *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5160 (1959).

64) M. Ito, W. Mizushima: *J. Chem. Phys* **23** 495 (1956).

58) H.H. Jaffé: *Chem. Rev.* **53** 191 (1953).

59) 平山, 窪田: 薬学雑誌 **73** 140 (1953).

して 4-Cl, Br-Pyridine N-oxide⁴⁾, Pyrazine di N-oxide, 同 mono N-oxide, 4-methyl-Pyrimidine 1-oxide⁶⁵⁾ 等についても $n \rightarrow \pi^*$ の存在が見出された。しかしこの $n \rightarrow \pi^*$ band に接近して強度の比較的小さなお 1 つの band の存在する事が例えば 4-Br-Pyridine N-oxide⁴⁾, 4-methyl-Pyrimidine 1-oxide の band analysis⁶⁵⁾ からわかる。そしてこれは後述の 1L_b band に対応すると考えられる (§9 参照)。

B: 双極子能率 Pyridine N-oxide の双極子能率は最初 Linton⁶⁶⁾ によつて測定され、その結果から [Ic, d, e] の様な共鳴構造の寄与の大きな事が示された。その後 Katritzky 等によつて⁶⁷⁾ 多くの Pyridine N-oxide 置換体について詳しく測定された。そして Benzene 置換体について適用される mesomeric moment の取扱を⁶⁸⁾ 4-置換 Pyridine N-oxide 類に対しても拡張されている。これら各種化合物について測定された値を Table 9

Table 9. NO 系化合物の双極子能率の値 (Benzene 中)

化 合 物	双極子能率 D.	備 考
Pyridine N-oxide	4.20	a)
4-Me- " "	4.74	b)
4-Cl- " "	2.82	b)
4-OMe- " "	5.08	b)
4-NMe ₂ - " "	6.76	b)
4-COOC ₂ H ₅ - " "	3.80	b)
4-CO · Me- " "	3.19	b)
4-NO ₂ " "	~0	b)
acridine N-oxide	3.90	c)
(CH ₃) ₃ N-O	5.02	a)
Quinoline N-oxide	4.00	d)

a) 本文・文献⁶⁶⁾

b) 本文・文献⁶⁷⁾

c) R.M. Acheson, B. Adcock, G.M. Glover, L.E. Sutton: *J. Chem. Soc.* 3367 (1960).

d) Z.V. Pushkareva et al.: *Doklady Akad. SSSR* 108 1098 (1956); *Chem. Abst.* 51 21 (1957).

65) T. Kubota: *Bull. Chem. Soc. Japan*: 35 No. 7 (1962) in press.

窪田：日化第 13 年会要旨集 p. 226 (1960).

66) E.P. Linton: *J. Am. Chem. Soc.* 62 1945 (1940).

67) A.R. Katritzky, E.W. Randall, L.E. Sutton: *J. Chem. Soc.* 1769 (1957).
C.M. Bax, A.R. Katritzky, L.E. Sutton: *J. Chem. Soc.* 1258 (1958); 1254 (1958).

68) Everard, Sutton: *J. Chem. Soc.* 2818 (1951).

に示す。4 位置換 Pyridine 並びにその N-oxide 類の mesomeric moment $\vec{\mu}_m$ を (16), (17) 式で定義し、夫々の moment の Vector 和から求めた $\vec{\mu}_m$ は Fig. 18 の様である。Benzene, Pyridine 置換体の時に比し置換基 Z が電子吸引性の場合にはより (-) の方へ、

$$\vec{\mu}_m(\text{Pyridine}) = \vec{\mu}\left(Z - \langle \text{Pyridine} \rangle \text{N} \right) - \left[\vec{\mu}(\text{Py.}) + \vec{\mu}(\text{Alk.} - Z) \right] \quad (16)$$

$$\vec{\mu}_m(\text{Pyridine NO}) = \vec{\mu}\left(Z - \langle \text{Pyridine NO} \rangle \text{N} \rightarrow \text{O} \right) - \left[\vec{\mu}(\text{Py. NO}) + \vec{\mu}(\text{Alk.} - Z) \right] \quad (17)$$

Fig. 18. Benzene, Pyridine, Pyridine N-oxide の 4 位置換体の mesomeric moment の比較

逆に電子反撥性置換基の時にはより (+) の方へずれている事がわかる。この事は置換基の種類により [XIV], [XV] の様な共鳴効果がより起り易い事を示していて、

双極子 moment を N に関して同じ混成状態にあると

§7 の Fig. 17 の結果と平行的である。Pyridine N-oxide 自身のモーメントについては [Ic, d, e] の寄与と、[If, g, h] の様な共鳴式の寄与がどの様な関係にあるかと言う事が Bax, Katritzky⁶⁷⁾ 等によつて調べられた。すなわち Pyridine NO の

考えられると共に [Ic, d, e] 型共鳴構造のほとんど無視できる [Pyridine⁺—BX₃] 型 complex の moment と比較する. 同様な意味で (CH₃)₃N→O と (CH₃)₃N⁺—BX₃ の moment を比較する. そして酸素から核への電子移動 [Ic, d, e] に基づく moment $\vec{\mu}_{in}$ を (18) 式より求めた.

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{in} = & [\vec{\mu}(\text{pyridine NO}) - \vec{\mu}(\text{trimethylamine NO})] \\ & - [\vec{\mu}(\text{Pyridine boron complex}) - \vec{\mu}(\text{trimethylamine boron complex})] \end{aligned} \quad (18)$$

ここで右側第1項は Pyridine NO の delocalization moment で 0.78 D で酸素から核に向かっている. 第2項は [XVI] に基づく moment と考えてよく 1.31 D で

ある*17). 結局 $\vec{\mu}_{in} = 2.09$ D と見積られている. すなわち Pyridine N-oxide 全体では酸素原子の π 電子による inward drift に基づく寄与が少し (0.78D) 勝っている状態にある.

C: 分子構造 N-oxide 系化合物の X-線結晶解析あるいは電子線解析による分子構造の研究は (CH₃)₃N→O については以前より報告されている⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾. 文献 (69) では電子線回折で研究され $r_{NO} = 1.36$ Å と報告されている. しかし文献 (71) では $r_{NO} = 1.44$ Å である. 文献 (70) では (CH₃)₃N→O · HCl の結晶解析が行なわれ $r_{NO} = 1.424$ Å と報告されている. 他の atom の配置は Fig. 19 の様である. 芳香族系化合物についても最近報告され, 特に 4-nitro-Pyridine NO⁷²⁾, Phenazine mono NO⁷³⁾ について詳しく結晶解析が行なわれている. これらの結果を Fig. 20, 21 に夫々示す. そしてこれらでは N—O 距離が相当短くなっており前者で 1.26 Å, 後者で 1.24 Å である. 小田, 南波等はまた phenazine di N→O の結晶解析を用い $r_{NO} \approx 1.27 \sim 1.33$ Å と算出している⁷⁸⁾. この事は N—O 結合が相当 2 重結合性のある事を示す (§ 9 参照). 南波, 小田等は⁷⁴⁾⁷⁵⁾ また

*17) この値は BX₃ のハロゲン X の種類にかかわらずほとんど同程度の値を示し 1.24~1.39 D. の中に入る.

69) M.W. Lister, L.E. Sutton: *Trans. Faraday Soc.* **35** 495 (1939).

70) C. Rérat: *Acta Cryst.* **13** 63 (1960).

71) P.W. Allen, L.E. Sutton: *Acta Cryst.* **3** 46 (1950).

72) E.L. Eichhorn: *Acta Cryst.* **9** 787 (1956).

73) R. Curti, V. Riganti, S. Locchi: *Acta Cryst.* **14** 133 (1961).

Fig. 19. (CH₃)₃NO · HCl の結晶解析

Fig. 20. 4-Nitro-Pyridine N-oxide の分子構造

Fig. 21. Phenazine mono N-oxide の分子構造

Pyridine N-oxide · HCl 塩についても結晶解析の結果を報告している. 前者の場合 $r_{NO} = 1.3$ Å のもとに N—O...H—Cl の r (O...Cl) = 2.9 Å を得て相当強い水素結合の存在を示した. そしてこの結果は一連の脂肪族あるいは芳香族 NO の HCl 塩, HBr 塩等々についての赤外測定から得られた結論⁷⁶⁾と良く一致している. ま

74) Y. Namba, T. Oda, H. Ito, T. Watanabe: *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 1618 (1960).

75) Y. Namba, T. Oda, T. Watanabe: *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 889 (1961).

た最近 Tsoucaris¹⁰⁷⁾ は Pyridine NO の塩酸塩について詳しい結晶解析を行ない $r_{NO}=1.37 \text{ \AA}$ を得ている。また Pyridine N-oxide の電子線回折⁷⁷⁾ も試みられている。

D: 赤外スペクトル Pyridine N-oxide およびその置換体の IR-およびラマンスペクトルは最初 Costa 等⁷⁹⁾, 伊藤一泰等⁸⁰⁾, および進藤⁸¹⁾ によつて詳しく研究された。Pyridine N-oxide 類に特有に強く現われる吸収帯に $1200\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 範囲と, 835 cm^{-1} 附近の 2 種がある。この中後者の band は Pyridine N-oxide に CH_3 基を置換してゆくとその強度を減少し, Pentamethyl 体になるとほとんど現われなくなる事がわかつた⁸¹⁾。さらに $1200\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 附近の band は置換基の導入に非常に敏感⁸¹⁾⁷⁹⁾ で Fig. 17 で見られた様な関係——すなわち波数と Hammett の置換基常数 σ の間に良い比例性を示す⁸¹⁾。また水素結合効果を明瞭に示し低波数へ shift する^{*18)}。この他ニトロ化合物, 脂肪族 NO 化合物も含めて非常に多くの同族化合物についての研究より $1200\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ に現われる band が N—O 振縮振動に基づくと帰属された⁸¹⁾⁷⁹⁾⁸²⁾。その後も heterocyclic N—O 系化合物について多くの IR スペクトルの測定結果が報告されている⁸²⁾。そして置換基の効果が論じられている。Lüttke は N—O 結合の長さと ν_{NO} の間には 1 つのなめらかな曲線で現わされる事を見出した⁸³⁾。Pyridine N-oxide の場合 $\nu_{NO}=1265 \text{ cm}^{-1}$ であるから, これに相当する距離 $r_{NO}\approx 1.28 \text{ \AA}$ と見積られる⁹⁰⁾。そして Fig. 20~21 の結果と比べて合理的な値であると

思われる。

B: その他の性質 3級アミン N-oxide 類のポーログラフイーについてはすでにいくつか報告されている⁸⁴⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾。そして還元は $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 基に対して 2 電子還元で行くとして合理的に解析し得る。Pyridine N-oxide の場合次の機構で還元が進むとして合理的である⁴⁰⁾。そして $\vec{k}$ に基づく kinetic current

として定量的に取扱う事によつて $\vec{k}\approx [1 \times 10^{12}] \sim [1 \times 10^{14}] (\text{sec})^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$ と見積られる^{*18)40)}。また半波還元電位と MO 計算で得られる最低空軌道の energy との間にもよい比例性がある事がわかつた(後述)。また最近 4 位置換 Pyridine N-oxide の NMR スペクトルの測定より電子状態が考察された(後述)。なお最初述べた Pyridine N-oxide 類の $n\rightarrow\pi^*$ 遷移と $\pi\rightarrow\pi^*$ 遷移の各波長で Pyridine N-oxide およびその CH_3 置換体について, Vapour での, 光化学変化の相違等について詳しく調べられている⁸⁷⁾。

§ 9. 理論的研究

前節迄の種々の物理化学的性質あるいは反応性等との関聯で複素環 N-oxide 系化合物の分子軌道法による研究がいくつか行なわれている。この場合もつとも問題になるのは SMO 計算の元での $\text{N}^+\rightarrow\text{O}^-$ からくるクーロン積分 α_N, α_O , あるいは交換積分 β_{NO} の評価である。すなわち $\alpha_\mu = \alpha + k_\mu \cdot \beta$; $\beta_{\mu\nu} = \rho_{\mu\nu} \cdot \beta$ と置いた時のパラメーター k_N, k_O, ρ_{NO} および誘起効果の選択にある。今迄も述べた様に $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 基は電子を出す性質と逆に電子を引張る性質の 2 種類がある。そして例えば $-\text{NO}_2$ 基, あるいは $-\text{N}=\text{O}$ 基など $\text{N}\equiv\text{O}$ の結合とその性質が相当異なっている事はすでに明らかである。また一方 $\text{N}^+\rightarrow\text{O}^-$ Bond が相当 2 重結合性を示す事も § 8 の結果よりもうなづける。この様な色々の多様性のために——さらに同族列がないために——パラメーターの選択を適当に仮定して見積る事は困難である。しかし便利な 1 つの関係が Jaffé によつて見出された⁸⁸⁾。すなわち非常に

76) 松井, 窪田: 日化第 12 年会 (1959) 発表, 要旨集 p. 81. 日化誌投稿中。

松井, 窪田: 第五回赤外, ラマン討論会要旨集 p. 105 (1958)。

77) 木村, 和田: 日化第 14 年会 (1961) 発表, 要旨集 p. 209。

78) Y. Namba, T. Oda: Private communication.

79) G. Costa, P. Blasina: *Z. Physik. Chem. N.F.* 4 24 (1955)。

80) M. Ito, N. Hata: *Bull. Chem. Soc. Japan* 28 353 (1955)。

81) H. Shindo: *Pharm. Bull. Japan* 4 460 (1956); *Chem. & Pharm. Bull.* 6 117 (1958) etc.

*18) 水素結合 $\text{N}^+-\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{O}-\text{R}$ によつて, [Ic, d, e] の様な効果は防害され, 従つて NO 間の 2 重結合性が減少し ν_{NO} は長波長へ shift する事になる。

82) A.R. Katritzky et al.: *J. Chem. Soc.* 2192 (1958); 2195 (1958)。

83) W. Lüttke: *J. Phys. Radium* 15 633 (1954); *Z. f. Elektrochemie* 61 976 (1957)。

84) I. Aiko: *Pharm. Bull.* 1 335 (1953)。

85) 落合 et al.: 薬学雑誌 69 1 (1949)。

86) A. Foffani, F. Fornasari: *Gazz. Chim. Ital.*, 83 1051, 1059 (1953)。

87) N. Hata: *Bull. Chem. Soc. Japan* 34 1444, 1440, (1961) in press.

88) H.H. Jaffé: *J. Chem. Phys.* 20 279, 778, 1554 (1952)。

広範囲に置換基の Hammett 常数 σ と電子密度の関係が SMO 計算の観点から調べられ (19) 式の関係が見出された (Fluorobenzene を基にしている).

$$\sigma_r = -15.5(q_r - 1) = -15.5 \cdot \delta q_r \quad (19)$$

そしてこの関係を σ_r のわかっている hetero-atom を含む多くの系に適用して, SMO 計算の結果との比較より逆に k_μ 等のパラメーターを求めると, 他の方法で得られたものと合理的に一致する事を見出した. またハ

ロゲン置換 N-複素環系化合物の eQq の測定結果とも (19) 式の関係は一致する¹⁰³⁾. (19) 式の関係は Pyridine N-oxide に適用する事が最初 Jaffé によって試みられた⁸⁹⁾. そしてこの時必要になってくる, $\gg N \rightarrow O$ を置換基と考えた時の σ_{meta} , σ_{para} の値は水溶液中 mono 置換 Pyridine N-oxide 類の PK_a の測定結果を元に常法により $\sigma_m = +1.47 \sim 1.50$, $\sigma_p = +1.34 \sim 1.37$ を得これを満たす様にして Table 10, 2 の Parameter を

Table 10. NO 類の SMO 計算のパラメーター

条 件	溶 媒	α_N	α_O	誘 起 効 果	ρ_{NO} 等	化 合 物	備 考
1	無 極 性	$\alpha + 1.6\beta$	$\alpha + 0.595\beta$	$(\frac{1}{3})^n k_N$	$\rho_{NO} = \rho_{CN} = 1$	$\gg N \rightarrow O$	—
2	水 溶 液	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + \beta$	" "	" "	" "	g)
3	酸 溶 媒	$\alpha + 2.4\beta$	$\alpha + 2\beta$	Nに隣接するC につき $\alpha + 0.4\beta$	$\rho_{NO} = 0.6$ $\rho_{CN} = 1$	$\gg N^+ - OH$	a)
4	酸 溶 媒	" "	—	" "	$\rho_{CN} = 1$	Pyridinium ion	b)
5	無 極 性	$\alpha + 1.6\beta$	—	$(\frac{1}{3})^n \cdot k_N$	$\rho_{CN} = 1$	条件1をNとO に分けた時のピ リジン部分	—
6	無 極 性	$\alpha + 1.6\beta$	$\alpha + 0.8$	$(\frac{1}{3})^n \cdot k_N$	$\rho_{NO} = 1$	Pyridine NO 最 適パラメーター	—
7	—	$\alpha + 1\beta$	$\alpha + 1\beta$	Nに隣接するC につき $\alpha + 0.1\beta$	$\rho_{NO} = 0.6$ $\rho_{NC} = 1.2$	Pyridine NO	c)
8	—	$\alpha + 1.5\beta$	$\alpha + \beta$	—	$\rho_{NO} = \sqrt{0.5}$	Azo benzene N-oxide	d)
9	—	$\alpha + 0.6\beta$	$\alpha + \beta$	Nに隣接するC につき $\alpha + 0.06\beta$	$\rho_{NO} = 1$ etc. $\rho_{CN} = 1$	Pyridine N-oxide	e)

a: b) の場合を考慮して決定. Phenol 性 OH の k_O は $\rho_{CO} = 0.7$ の時 1.5 がよいとされているが^{f)}, 今の場合 N^+ に基づく効果が入るから 1.5 よりは増大すると考えられる.

b: 本文・文献 99). SCF 計算より.

c: 本文・文献 92 a). 反応性を目的に仮定.

d: W. Maier, A. Saupe, A. Englert: *Z. Physik. Chem. N.F.* **10** 273 (1957) スペクトル説明のため仮定

e: 本文・文献 92 b). 反応性を目的に仮定.

f: Nishimoto, Huzishiro: *Bull. Chem. Soc. Japan* **31** 1036 (1958).

g: 本文・文献 89).

h: K. Fukui 等は発癌性の計算に次のパラメーターを採用している¹⁰⁸⁾. $\alpha_{Na} = \alpha + 3.5\beta$; $\alpha_{Oa} = \alpha + 0.6\beta$.

得ている^{*19)89)}. しかしこの様にして得られた Parameter ことに α_N の値などは Table 10, 3 の α_{N^+H}

89) H.H. Jaffé: *J. Am. Chem. Soc.* **76** 3527(1954).

*19) $\delta q_r = \sum_s \pi_{rs} \cdot \delta \alpha_s$ を使用して $\langle \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \rangle$ から振動計算で求める. なおこの時 (19) 式の導出に用いられたと同じ Inductive effect $= (\frac{1}{3})^n \cdot \delta \alpha_n$ を入れている. (酸素の Inductive は N に組入れて一所に取扱う.)

などに比して少し大き目に出ているのではないかと思われる. この条件で3および4位の atom-localization energy を求め核反応および求電子反応等について計算

した結果は, 前者では [XVII] の番号付で $4 > 3 > 2$, 後者では $4 > 2 > 3$ となりよく異常性を示す2の位置を除けば実験結果とよい比例性を示す事がわかった. Aromatic N-oxide 類の N—O 結合の性質は水溶液中と無極性溶媒中とではその電子状態が異なるであろう

事が前章迄の実験結果よりうなづける事である。この様な観点から進藤は無極性溶媒中 $\text{CH}_3\text{-CO-}$ X の置換基 X による >C=O 伸縮振動の変化および N-複素環類, Pyridine N-oxide 類について比べる事により $\sigma_m = +1.18$, $\sigma_p = +0.25$ を得ている⁸¹⁾。この値は先の水溶液中の結果と比べて σ_m の値は同程度であるが σ_p の値は相当小さくなっている事がわかる。しかしいづれも+である。この結果は主に無極性溶媒中では酸素から核への電子移動の増大がより多く期待されるので合理的な結果である。これらの値を用いて前と同様に^{*19)} α_N , α_O を撰動論的に求めて見ると Table 10, 1 の様に全般的に少し小さくなっている。そしてこの Parameter の基で多くの基礎的複素環 N-oxide 類の SMO 計算が行なわれた⁹⁰⁾。これら各種 N-oxide 類の分子図を示すと Fig. 22 の様になる^{*20/90)}。そしてこの MO を用いて先ず基底状態での種々の性質について考察された。(i) 分子図より $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 基に基づく電子的効果は $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 基を含む環に大きく現われる(ことに電子密度において)。したがって Quinoline N-oxide, Isoquinoline N-oxide の様な場合 Benzene ring の方の反応性はもとの塩基のそれに類似している事が予想される。ここで π -電子分布を見ると Pyridine N-oxide の場合 $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 基を除くと 2 の位置に電子が一番多く集まっている。これは他の計算でも皆この様になる^{89/92)}。これは $\text{N}^{\delta+}$ の σ -core の誘起効果が 2-位で一番大きく、しかも交互則の位置にあるため、この所に酸素原子から π -電子が流れこむ可能性が強いからであると近似的に云える。Katritzky⁹⁶⁾ は最近 4-位置換 Pyridine N-oxide 類の NMR スペクトルの測定を行ない、この結果から charge 分布は $4 \sim 3 > 2$ (XVII) の順になると報告している。しかし、この結果を直接 MO 計算から得れる π 電荷分布のみと比較するのは無理であると思われる。なぜならばこの種計算で直接出てくるのは π -電荷分布であつて、 σ 電子の方はあらわにはわからないからである。したがってプロトンに注目する NMR の結果と直接比較するためには σ 電子も見積りに入れた計算を行なう必要があると思われる。

(ii) N—O 結合の bond order が相当大きく約 1.5 重結合を示す。これから N—O 距離を Gordy の関係式⁽⁹¹⁾から見積ると 1.27 Å 程度となる。そしてこの値は既述の結晶解析の値に近いと思われる。しかし少し短い方にずれている傾向にある。(iii) 反応性については、こ

*20) C の最大係子価は 4.732 を使用する.

90) 窪田: 日化誌 **80** 578 (1959); *Bull. Chem. Soc. Japan*: **35** No. 7 (1962) in press. 分子の電子状態討論会要旨集 (1960) p. 19.

Acridine N-oxide

Fig. 22. N→O 類の分子図
(Table 10. 条件 1. の時の値)

に各位置の活性度については、[I]の様な相異なる電子効果のために予想はむづかしい。実際に電子密度等に着目して計算と実験を一致さすべく適当な Parameter の選択の元に計算が試みられているが⁹²⁾その選択の任意性の故に疑問が残る (Table 10 参照)。反応性については非常に多くの実験事実を満足に説明するフロンティア電子密度法が福井等によつて提唱されている⁹³⁾。そして上で得られた MO にこの方法を適用する時 Pyridine NO, Quinoline NO, Acridine NO 共によく実験事実を説明し得る事がわかつた^{*21)90)}。(iv) Fig. 22 の分子図から π -moment (μ_π) を計算するとこの値は相当大きくなる。そして方向はいずれも酸素原子から核へ電子移動する方向にある。MO 計算から得られる μ_π は通常大きく出るのが普通であるが、今の場合 (ii) の N—O 距離でも見られた様に k_0 が少し小さく、酸素からの電子移動が強調されている事に基づくであろう。Orgel 等に従つて⁹⁴⁾ ($\mu_\pi/1.6$) の値をとると §8 で述べた Bax-

Katritzky 等の解析値に近い値が得られる。今 Parameter k_0 を若干変えて他は Table 10, 1 の値を使用して (電子スペクトルの項参照) Pyridine N—O について種々計算した結果 $k_0=0.8$ が最適である。そしてこの場合合理的な μ_π を与えると共に、N—O 結合次数から上述の様に推測される距離は $\sim 1.28 \text{ \AA}$ ($\gamma^{\theta^+N=O}$ の選択の可能性より ~ 1.28 より少し増大する可能性がある。)で赤外吸収から期待される値と一致する。(v) ポーラログラフで測定される半波還元電位 $E^{1/2}$ が MO 計算で得られる最低空軌道のエネルギー値と比例性を示す事はよく知られている⁹⁵⁾。§8 で述べた基礎的複素環 N-oxide 類は酸性側 Buffer 中で綺麗な還元波を示す。そして Pyridine N-oxide について見られた様に $\text{N} \rightarrow \text{O} \longrightarrow \text{N}^+ - \text{OH}$ を経過して還元されると「推定さ」れる。今、上で得られた最低空準位の energy, 並びにこれを元にして摂動論的に得られた $\text{N}^+ - \text{OH}$ 型の最低空準位の energy を、対応する化合物の $E^{1/2}$ に対して (一定 pH の元での) plott すると両者共良い比例性が得られる事がわかつた⁴⁰⁾。この勾配から得られる β の値は 2.00ev, および 2.82 ev である^{*22)}。

紫外吸収スペクトルについて §2. でも述べた様に Pyridine N-oxide の $\sim 281m\mu$ の強い吸収は 1L_b band とは考えにくい。したがつて Pyridine N-oxide の電子スペクトルの特徴を考察する事は興味ある事である。電子スペクトルの特性を良く掴めるには長倉, 田仲⁹⁷⁾および Longuett-Higgins, Murrell⁹⁸⁾等によつて発展させられた分子内電荷移動に関する取扱をするのがよいであろう。既述の Table 10. 1 の条件で得られた MO を用い Pyridine N-oxide を Pyridine 核部分と酸素系子に分けて考えるとわかり易い (Table 10. 5 の場合)。この時の energy level の関係は Fig. 23A の様になる。最低空準位 ϕ_5 は b_2 の対称性を持つ。したがつて $\phi_0 \rightarrow \phi_5$ の電子移動に基づく吸収は 1A_1 となり分子軸 (C_2 軸) 方向の遷移モーメントを持つ様になり 1L_b Band のそれとは当然異なってくる。そしてこの遷移により、直ぐわかる様に比較的大きな電荷移動が期待される。この状態で Oscillator strength f を計算すると 0.61 と相当大

91) 次の文献に詳しい総説がある。W.J.O. Thomas: *Chem. Rev.* **57** 1179 (1957) そして距離 r に相当する結合次数 P は 1 重結合 および 2 重結合の距離 r_1, r_2 と次式で関係づけられる。

$$P = \{[r^{-2} - r_2^{-2}] / [r_2^{-2} - r_1^{-2}]\} + 2$$

92) a) S. Basu, K.L. Saha: *Naturwissenschaften* **24** 633 (1957).

b) R.A. Barnes: *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1935 (1959).

93) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu: *J. Chem. Phys.* **20** 722 (1952).

K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu: *ibid.* **22** 1433 (1954).

*21) Isoquinoline NO の時のみ実験結果との一致性は悪い。この場合は の 1-位が何時

も一番活性にあるが、実験では、たとえばニトロ化の様な場合 Benzene 核の方に入る。この様な場合互いに 0-位を占める NO_2 と NO の間に相当相互作用があるのではないかと考えられる。

94) L.E. Orgel et al.: *Trans. Faraday Soc.* **47** 113 (1951).

95) 例えば A. Maccoll: *Nature* **163** 178 (1949). A. Pullman et al.: *Bull. Soc. Chim. France* **17** 591 (1950); G.j. Hoijtink et al.: *Rec. trav. Chim.* **71** 1089 (1952); **74** 1525 (1955) etc. 小出: 電化 **23** 484 (1955) etc.

*22) $\text{N}^+ - \text{OH}$ 型の場合, Isoquinoline $\text{N} \rightarrow \text{O}$ の時のみずれる。多分摂動による近似が悪いためと思われる。

96) A.R. Katritzky, J.M. Lagowski: *J. Chem. Soc.* **43** (1961).

97) S. Nagakura, J. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **22** 236 (1954).

S. Nagakura: *J. Chem. Phys.* **23** 1441 (1955). J. Tanaka, S. Nagakura: *J. Chem. Phys.* **24** 1274 (1956) etc.

98) L. Higgins, Murrell: *Proc. Phys. Soc.* **A68** 601 (1955).

Murrell: *Proc. Phys. Soc.* **A68** 969 (1955).

Fig. 23. SMO levels of Pyridine N-oxide and its conjugated acid.

きくなる. 一方 $\beta \approx 3 \text{ eV}$ と見積られるから $\phi_0 \rightarrow \phi_5 = 4.05 \text{ eV}$ となり実測に近い. これらの関係は電子間反撥および C.I. を入れて計算するとより明瞭になる⁹⁰⁾. Pyridine 部分の MO は上述の様に Table 10. 5 の条件で計算される. この様にして得られる MO は, 津野一又賀等⁹⁹⁾が Pyridinium Ion の計算で採用した Virtual Proton Model¹⁰⁰⁾ の Hamiltonian 20 式を用いて半経

$$H = \sum_i \left[\frac{H_i^{\text{cor}} - Z_{H^+} \cdot e^2}{\gamma_{pi}} \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{\gamma_{ij}} \quad (20)$$

験的 SCF-MO 計算をするに当たり Proton Potential の場として $Z_{H^+} = 1.0$ (この時は完全に $\text{N}^+ - \text{H}$ となっている時に相当する) としないで $Z_{H^+} = 0.5$ として計算した SCF-MO およびその Energy Level と非常に良く一致する値が得られる^{*23)}. Pyridine N-oxide は [I] でも見られる様に, また §8 でもわかる様に [I c, d, e] と [I f, g, h] が同程度寄与している事よりも N^{+1} と N^0 の中間と考えられ上記 $Z_{H^+} = 0.5$ は合理的な結果である. 一方酸素原子の方の energy level は近似的に $(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ の双極子能率 5.02 D を γ_{NO} の推定

99) S. Thuno, N. Mataga: *Z. Physik. Chem. N. F.* **19** 231 (1959).

100) R.D. Brown, A. Penfold: *Trans. Faraday Soc.* **53** 397 (1957).

*23) 20 式で入れられる静電的な proton potential は $\text{N}^+ - \text{H}$ の結合そのものの性質と云うよりは, N^+ に基づく σ -core の変形を, この形で入れていると解釈すべきである.

101) 窪田, 山川, 田中, 森: 分子の電子状態討論会 (1961) 発表. 同要旨集 p. 23.

102) W. Maier, A. Saupe, A. Englert: *Z. Physik. Chem. N.F.* **10** 273 (1957).

103) P.T. Bray, R.G. Barnes: *J. Chem. Phys.* **27** 551 (1957); **28** 99 (1958).

Fig. 25. Composite System による Pyridine N-oxide の ASMO-CI 計算結果.

Fig. 24. Composite System による Pyrazine di-N-oxide の ASMO-CI 計算結果.

値 $1.40 \text{ \AA}$ で割って得られる負電荷を持つ状態での原子価状態イオン化電圧 (sp^2 あるいは混成の無い時) を, 等電子的な系子のイオン化電圧と Slater の有効核電荷 Z_{eff} との間の Parabolic relation から求める^{*24)}. こ

うして energy level は Fig. 24A の様になる. 次に各 local excitation, charge transfer excitation あるいはそれ等の相互作用を計算する事により Fig. 24B の結果が得られ実測に近い値が得られる. 同様なやり方で得られた Pyrazine di N-oxide の結果を Fig. 25 に示す. Fig. 24B で Ψ_1 (1A_1) に近く Ψ_2 (1B_1) があるが, これは元々 Pyridine 核の 1L_b から来たものである. Pyridine N-oxide ではこの band は明瞭に見出せないが置換体等にはこれに基づくと考えられる吸収帯が見出されている (§8A および §2 参照). なお Fig. 24B, Fig. 25 の Ψ_1 Band はいずれも分子軸の方向に遷移モーメントを持っており酸素からの電子移動構造が相当大きく寄与したもので charge transfer band と云える. もちろん最初にも述べた様に, 今の場合各吸収帯の特徴を過大に評価している事は明らかである. 今分子全体について計算した既述の MO では (Table 10. 1) Fig. 11~Fig. 12 の様になる. いずれにせよ最長波長帯は ($\pi-\pi^*$) 最高被占軌道から最底空軌道への 1 電子遷移の寄与の大きなものと考え得る (§4 参照). 2 員環以上のものでは上記 band はいずれも 1L_a 帯と同じ種類の対称性となる (Acridine NO の様な時). そして SMO の範囲で考察された⁸⁰⁾.

ニトロ系化合物の電子スペクトル 今迄複素環 N-oxide 系化合物の電子スペクトル等について見て来たが, これと類似の共役系 N-oxide 系化合物と考えられるものにアドオキシ化合物 (たとえば [XVIII]), ニトロ系化合物 (たとえば [XIX]) がある. これらがや

はり $N^+ \rightarrow O^-$ なる dative bond を持つのであれば §2, §3 で見られた様な電子スペクトルの変化を示してもよいと思われる. この中多くのニトロ系化合物について詳しい研究が行なわれつつある¹⁰¹⁾. これらは対応するオキシム系化合物 (たとえば [XX]) とは異なる, red shift した吸収

を示し, また 活性水素を含む極性溶媒中では吸収帯の blue shift が起る. また 3 成分系の 実験より, また 赤外吸収より水素結合の平衡常数を見積る事もできる.

*24) この様にして定められた O^- の energy より逆に SMO 計算時のパラメーター k_0 を見積ると $k_0=0.9\sim 1.0$ を得る. これは既述の最適値 0.8 に近いものである.

そして全般的に複素環 N-oxide 類と同じ様な吸収帯の挙動を示す事は興味ある事である. 1 例として [XIX] のスペクトルを Fig. 26 に示す. また Table 10.

Fig. 26.

6, 8 を参照にした 2 つの条件 $k_0=0.8$, $k_N=1.6$, Ind. $=\left(\frac{1}{3}\right)^n \cdot k_N$, $\rho_{NO}=1$; および $k_0=0.8$, $k_N=1.6$, $\rho_{NO}=0.7$, Ind.=無視の元で SMO 計算が行なわれ遷移エネルギー, 遷移モーメントの計算結果あるいは類似化合物との比較より吸収帯の性質が検討された. そして Fig. 26 の最長波長 band が最高被占準位から最底空準位への遷移に対応する事は確かであると思われる. [XVIII] については実験並びに計算結果が一部報告されている¹⁰²⁾.

§ 10. 結 語

3 級アミン N-oxide 系化合物は非常に興味ある生理作用を示す事が知られている. たとえば抗菌, 変異誘起作用, 制ガン, 発ガン作用等々である¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾. また有機化学的にも N-複素環化学の 1 分野をなし興味ある色の反応を示す. しかしこれらは皆 $N \rightarrow O$ と云う結合の特殊性に基づいていると云える. したがってこの種結合のより詳細な電子構造, 分子構造を解明する事が重要であると思われる.

そしてさらに多くの研究が期待されるゆえんである. このための手段としても紫外, 赤外を初め多くの分子分光学の理論並びに装置に関する発展が望まれる.

104) 岡林: 薬学雑誌 **73** 946 (1953) etc.

105) a) 岡林: 醸酵工学誌 **33** 513 (1955).

b) S. Mashima, Y. Ikeda: *Appl. Microbiol.* **6** 45 (1958).

106) 福岡: 癌の生化学 (中原等編) p 235 (1960) 東京医学書院発行.

107) P.G. Tsoucaris: *Acta Cryst.* **14** 901 (1961).

108) K. Fukui, A. Imamura, C. Nagata: *Gann*, **51** 119 (1960).