(日本化学会誌, 1974, (12), p. 2440~2442)

シクロデキストリン存在下におけるアゾメチン 化合物の半波還元電位¹⁾²⁾

(1974 年 3 月 4 日 受理)

上原 巳芳・中谷 純一*

1 緒 言

非水溶媒中における有機化合物の電極反応の解析において、プロトン供与剤を加えることによってそのポーラログラフ還元波の挙動変化を考察するという方法は、近年さかに行なわれるようになってきた^{1)~3)}。しかしながら電極反応に先行あるいは後続する化学反応の関与や、有機溶媒、プロトン供与剤、有機復元剤ないしは支持電解質等の酸・塩基性の問題が、半波還元電位の解釈を非常に困難にしている。かつて Cramer らは、中性付近の溶液においてシクロデキストリンの存在がメチレンブルー、ジクロロフェノール-インドフェノールなどの酸化還元電位をそれぞれ数十 mV 貴に移行すること⁴⁾、 α -シクロデキストリンと各種アゾ染料との間に形成される錯体が染料自身の立体構造に支配されること⁵⁾などを述べた。一方、著者らは既報において、オルト位に水酸基を有する *N*-ベンジリデンアニリンの DMF 中におけるポーラログラフ半波還元電位から、分子内水素結合の強さに対応するエネルギー値を見積った⁶⁾。他方、*N*-ベンジリデンアニリンは、*p*-ニトロフェノールと分子間水素結合をつくることが IR 測定(四塩化炭素溶液)から明らかになっている⁷⁾。本報では α -シクロデキストリンを含む DMF 溶液中でアゾメチン化合物のポーラログラフ波を測定した。すなわち *N*-ベンジリデンアニリンおよび *N*-(ジフェニルメチレン)アニリンの一定濃度において α -シクロデキストリンの濃度変化がそれらのポーラログラフ半波還元電位におよぼす影響を調べ、とくに分子間水素結合生成の可能性に関する考察を行なった。

2 実 験

試料の *N*-ベンジリデンアニリン(BA)⁸⁾、*N*-(ジフェニルメチレン)アニリン(DA)⁹⁾ および立体的観点からとりあげた *N*-(1-ナフチルメチレン)-2-ナフチルアミン(NA)¹⁰⁾ はそれぞれ文献記載の方法で合成したものをを用いた。一方、 α -シクロデキストリン(CD)は Sigma 社のものを使用した。また CD と比較のため非環状オリゴ糖であるマルトヘプタオース¹¹⁾(MH)をも用いた。その他の試料(ニトロベンゼン(NB)、アゾベンゼン(AZ))やプロトン供与体(安息香酸、フェノール)は市販特級品をそれぞれ蒸留または再結晶して用いた。ニトロベンゼン $\sim\alpha$ -シクロデキストリン包接錯体(NB $\sim$ CD)¹²⁾は、CD の飽和水溶液中に等モルのニトロベンゼンをよくかきまぜながら少量ずつ加え、生じた白色沈殿物を少量の 30% エタノールで洗浄し、よく水洗したのち 3 昼夜減圧乾燥したものをを用いた。このものの窒素分析値は 0.98% ($C_{12}H_{10}O_{12}N$ としての計算値 1.28%)、比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ は 133° (0.2, 0.5, 1% 水溶液として測定)であった。測定用の非水溶液は各種濃度の CD を含む DMF (水分 0.03% 以下)中にテトラブチルアンモニウムペルクロラートが 0.1 mol/l、試料が 0.2 または 0.5 mmol/l となるように調製した。ポーラログラフ滴下極定数は同溶液中、開回路で $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1.712 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec}^{-1/6}$ 、また半波還元電位 ($E_{1/2}$) は水銀池対極 $\sim$ SCE 参照電極のいわゆる 3 電極方式で測定した(この場合 SCE と試料溶液間は DMF $\sim$ メチルセルロース-ブリッジで接続)。また交流ポーラログラム頂点電位 (E_p) は SCE を対極として測定した。

3 結果と考察

3.1 DMF 溶液中におけるアゾメチン化合物のポーラログラフ挙動

BA, DA は DMF 溶液中においてそれらの DC 第 1 波よりやや負電位に第 1 波の AC 波をも示す。BA の AC 波の第 1 ピーク波高は第 2 波高の約 10 倍であったから、これらの DMF 中における第 1 波相当の電極反応の可逆性はかなり大きいようである。

1) この報文を“アゾメチン化合物のポーラログラフ (第 8 報)”とする。

2) 前報(第 7 報), 上原巳芳, 中谷純一, 日化, 1974, 1370.

* 大阪府立大学教養部化学教室, 591 堺市百舌鳥梅町

1) M. E. Peover, “Electroanalytical Chemistry”, Edited by A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y. (1967) Vol. 2, p. 23.

2) 藤永太郎, 伊豆津公佑, 新居敏男, 高岡和則, 日化, 89, 105(1968).

3) 高橋玲爾, “非水溶液反応”, 化学同人(1970) p. 147.

4) F. Cramer, *Chem. Ber.*, 86, 1582(1953).

5) F. Cramer, W. Saenger, H. Ch. Spalz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 14(1967).

6) M. Uehara, J. Nakaya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 3136 (1970).

7) J. Weinstein, E. McIninch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6064(1960).

8) L. A. Bigelow, H. Eatough, “Organic Syntheses”, Coll. Vol. I, p. 78(1932).

9) A. W. Weston, R. J. Michaels, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1381(1951).

10) J. W. Scott, W. H. Jura, *Can. J. Chem.*, 45, 2375(1967).

11) 大阪府立大学農学部高木正之助氏から提供されたもの。

12) D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, E. Norberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 353(1949).

DMF 溶液中における BA の DC 波波高の温度係数は第1波について 2.1%, 第2波について 2.5% (25°C) であり, また波高の水銀平方根に対する比はとくに第1波についてはほぼ一定の値 ($0.115 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1/2}$) が得られたので, これらの波は拡散支配であると思われる。

いま DMF 溶液に 0.3 mmol/l の CD または MH を添加したときの溶液粘度は DMF 単独の場合と変わりなく, DMF に BA と CD とを等モル混合したときの電気毛管曲線はやはり DMF 単独の場合と一致したので, CD 添加にもとづく電極での脱吸着の現象は認められない。他方, NB~CD 包接錯体の還元波は, そ

の限界電流が水銀平方根に比例したこと, 温度係数が 0.7% (25°C) であったこと, および拡散電流定数がほぼ 1.4 であったことなどから, この場合にも拡散支配に相当するものと思われる。

3.2 アゾメチン化合物の半波還元電位におよぼす α -シクロデキストリン添加の影響

さて表1にみられるように BA に CD を添加した場合, その第1波は等モル混合時に正電位へ移行し, それ以上加えたときもなおわずかずつ正に移行する。一方, DA に CD を添加した場合, その第1波は等モル混合時までには一部が正電位に現われるが, 等モル混合時には合致して1段波となり, そののちはほぼ一定の電位をたもつ。一方, BA に CD を添加した場合の第2波は第1波に合一するのに対し, DA の第2波は波高, 電位とも無添加の場合と変わりがない。DA に安息香酸を添加した場合には, そのポーログラフ挙動は CD 添加の場合と類似する。他方, NB~CD の場合には第1波のみが存在し, BA に CD を添加した場合に類似する。BA および DA に多量 (10 倍モル) のフェノールを添加した場合の電位は CD を十分添加した場合に近い。一方, Cramer らの報告⁹⁾から CD との混合により包接錯体を形成しうるとされるアゾベンゼンの場合には, 半波電位は CD 添加によって正に移行し, CD の倍モル添加時にはほぼ一定値に達する。なお立体的見地から包接し難いと思われる NA に CD を添加したとき, および BA に非環状オリゴ糖である MH を添加したとき, それらの第1波の電位に関しては添加の影響はみられなかった。

他方, 表2に見られるように, BA の第1波の AC 波は CD 添加によってその頂上電位に変わりはないが, ピーク波高は減少する。DA の第1波の AC 波は等モル添加時まで2段にわかれる。一方, CD 添加によるアゾベンゼンの第1波の挙動は BA の場合に類似するが, その第2波はいちじるしく減少して CD の倍モル添加時に消滅する。

3.3 α -シクロデキストリン添加時における半波還元電位の正電位移行に関する考察

BA に CD を添加したときのポーログラフの形状は, 従来の報告中ベンゾフェノンに安息香酸¹³⁾または水¹⁴⁾を加えた場合に類

Table 1 Half-wave reduction potentials ($E_{1/2}$)^{a)} and wave heights (i_l) of *N*-benzylidenaniline (BA), *N*-(diphenylmethylene) aniline (DA) and their related compounds^{b)} in the presence of α -cyclodextrin (CD) in DMF solution

Component		1st wave		2nd wave	
(mmol/l)	(mmol/l)	$E_{1/2}$ (V)	i_l (μA)	$E_{1/2}$ (V)	i_l (μA)
BA 0.5	CD 0	-1.86	1.41	-2.34	0.41
BA 0.5	CD 0.5	-1.77	1.80	no	
BA 0.5	CD 1.0	-1.73	1.84	no	
BA 0.5	CD 1.5	-1.71	1.93	no	
BA 0.2	CD 0	-1.86	0.65	-2.43	0.40
BA 0.2	CD 0.2	-1.79	0.77	no	
BA 0.2	CD 0.4	-1.77	0.75	no	
BA 0.2	CD 0.6	-1.75	0.75	no	
DA 0.5	CD 0	-1.82	1.92	-2.83	1.2
DA 0.5	CD 0.125	-1.68	0.68	-2.83	1.2
		-1.84	0.60		
DA 0.5	CD 0.25	-1.68	0.84	-2.85	1.2
		-1.86	0.68		
DA 0.5	CD 0.5	-1.68	1.86	-2.83	1.2
DA 0.5	CD 0.75	-1.68	1.90	-2.84	1.1
DA 0.5	CD 1.0	-1.69	1.90	-2.83	1.1
DA 0.5	CD 1.5	-1.68	1.98	-2.81	1.1
(ref.)					
DA 0.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 0.2	-1.68	0.53	-2.83	1.1
		-1.83	1.20		
DA 0.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 0.5	-1.69	1.20	-2.83	1.3
		-1.83	0.64		
DA 0.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 1.0	-1.72	2.04	-2.84	1.1
NB 1.0	CD 0	-1.15	2.42	-2.06	5.30
NB~CD 0.5		-1.12	1.18	no	
NB~CD 0.75		-1.12	1.50	no	
NB~CD 1.0		-1.11	2.20	no	
BA 0.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 5.0	-1.74	2.08	no	
DA 0.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 5.0	-1.68	1.84	—	
AZ 0.5	CD 0	-1.30	1.82	-2.02	2.46
AZ 0.5	CD 0.5	-1.26	2.23	no	
AZ 0.5	CD 1.0	-1.19	2.40	no	
AZ 0.5	CD 1.5	-1.21	2.38	no	
NA 0.2	CD 0	-1.58	0.55	-1.79	0.40
NA 0.2	CD 0.3	-1.56	0.54	-1.75	0.47

a) $E_{1/2}$ was measured by the three-electrode system.

b) NB: Nitrobenzene.

NB~CD: Nitrobenzene- α -Cyclodextrin inclusion complex.

AZ: Azobenzene.

NA: *N*-(1-Naphthylene)-2-naphthylamine.

Table 2 Summit reduction potentials (E_s)^{a)} and summit currents (i_s) of *N*-benzylidenaniline (BA), *N*-(diphenylmethylene) aniline (DA) and azobenzene (AZ) in the presence of α -cyclodextrin (CD) in DMF solution

Component		1st wave		2nd wave	
(mmol/l)	(mmol/l)	E_s (V)	i_s (μT)	E_s (V)	i_s (μT)
BA 0.5	CD 0	-2.00	186	-2.54	18
BA 0.5	CD 0.2	-1.98	118	-2.53	17
BA 0.5	CD 0.5	-2.02	78	-2.56	13
DA 0.5	CD 0	-1.98	173	no	
DA 0.5	CD 0.125	-1.90	92	no	
		-2.11	64		
DA 0.5	CD 0.25	-1.91	94	no	
		-2.06	52		
DA 0.5	CD 0.5	-2.06	120	no	
DA 0.5	CD 1.0	-2.03	75	no	
AZ 0.5	CD 0	-1.42	317	-2.30	416
AZ 0.5	CD 0.5	-1.46	228	-2.11	44
AZ 0.5	CD 1.0	-1.44	96	no	

a) vs. SCE.

似し、アゾベンゼンにフェノールを加えた場合¹⁵⁾にはほぼ一致する。一方、DA に CD を添加したときの形状はステルベンに酢酸を加えた場合¹⁶⁾に類似する。一般に含窒素複素環化合物においてその窒素原子の四級化はポーログラフ半波還元電位を約 1.1 V 正に移行させる¹⁷⁾のに対し、本実験におけるアゾメチンに対する CD 添加の影響は百数十 mV の移行である。その他非水溶液中で

アゾメチン化合物がフェノール類と水素結合をつくりうること⁷⁾、本実験における DA に対する CD の効果は DA に対する安息香酸のそれに類似することなどを考慮すると、CD 添加による第 1 液の正電位移行の原因としてアゾメチンに対する CD の水素結合の生成が予想される。さらにアゾベンゼンが CD と 1:2 包接錯体を形成しうること⁸⁾、BA, DA, NA 間の立体的な大きさと CD の効果の差、および CD のかわりに MH を用いると効果がなかったこと、アゾベンゼンとアゾメチンの CD 添加による電位移行の比較、アゾメチンに対し CD の等モル添加時に正電位移行がほぼ一定値となることなどの実験事実は、BA や DA の場合には CD と 1:1 包接錯体の生成を仮定すれば都合よく理解されるが、その詳細は続報で述べる。

- 13) P. H. Given, M. E. Peover, "Advances in Polarography", Pergamon, Oxford (1960/59) Vol. 3, p. 948.
- 14) K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1058 (1967).
- 15) G. H. Aylward, *Rev. Polarog.*, 14, 322 (1967).
- 16) 高橋玲爾, 篠原長政, 斎木加代子, 第 15 回ポーログラフ討論会講演要旨集, p. 30 (1969).
- 17) S. Kato, J. Nakaya, E. Imoto, *Rev. Polarog.*, 17, 1 (1971).

Half-wave Reduction Potentials of Azomethine Compounds in the Presence of α -Cyclodextrin†

Miyoshi UEHARA and Jun-ichi NAKAYA

*Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Sciences, University of Osaka Prefecture ;
Mozu-Umemachi, Sakai-shi 591 Japan*

As one of studies on the effect of proton donor on the half-wave reduction potential, DC polarographic behavior of *N*-benzylideneaniline (BA) and *N*-(diphenylmethylene)aniline (DA) was investigated in DMF solution in the presence of α -cyclodextrin (CD) by the three-electrode system. The half-wave reduction potential of the 1st wave shifted to a less negative potential (100~150 mV) by the addition of CD. As a most plausible interpretation on the results, the formation of hydrogen bond was suggested between BA or DA and CD.

† Polarography of Azomethine Compounds. VIII.