(日本化学会誌, 1975, (8), p. 1365~1368)

2-ナフトアルデヒドの Rotational Conformation について

(1975 年 2 月 15 日 受理)

吉野 純子・佐々倉 純一・星 敏彦*

延伸高分子膜法による 2-ナフトアルデヒドの偏光吸収スペクトルの測定から、各電子遷移の分極方向を決定し、これを PPP 計算による結果と比較することにより、この分子の rotational conformation の問題を考察した。その結果、この分子は (1) 式の構造 A がより安定であることがわかった。このことは拡張 Hückel 法によるポテンシャルエネルギーに関する計算結果からも支持される。

1 緒 言

2-ナフトアルデヒドのように分子内にアルデヒド基を含む化合物の rotational conformation に関する報告はこれまでにいくつか見られる。たとえば Klabuhn ら¹⁾は数種の芳香族アルデヒド化合物についてこの問題を双極子モーメントの測定、PPP 計算の結果などから検討している。本研究では延伸高分子 (ポリビニルアルコール) 膜法による偏光吸収スペクトルの測定および MO 計算 (PPP および拡張 Hückel 法) とから 2-ナフトアルデヒドの rotational conformation の問題を考察する。この分子はつぎの二つの安定な構造 A および B が考えられる。

この化合物のアルデヒド基の回転に関する活性化エネルギーは 8 kcal/mol 程度であると推定されており¹⁾、この活性化エネルギーはスチルベンなどの場合のように二重結合のまわりの回転に関する活性化エネルギー (40 kcal/mol)²⁾ にくらべいちじるしく小さな値となっている。このことは両分子種 A, B が仮に存在するにしても、エネルギー的により安定な構造へ熱的に容易に変換できることを意味する。ここで (1) 式の平衡に関して Boltzmann 分布を仮定すると、両分子種 A および B の存在比はつぎの式で与えられる。

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{g_B}{g_A} \exp(\Delta\epsilon/kT) \quad (2)$$

ここで、 N_i は成分分子の数、 g_i は統計的重み、 $\Delta\epsilon$ は分子種 A, B 間の内部エネルギーの差、 k は Boltzmann 定数および T は絶対温度である。上の式から両分子の存在比は $\Delta\epsilon$ と温度により定まる。たとえば室温で A の存在確率が 90% であるような $\Delta\epsilon$ は 1.3 kcal/mol となり、このエネルギー差は構造 A および B の間で十分に期待される。すなわち 2-ナフトアルデヒドの場合に

は構造 A あるいは B の一方だけが安定に存在する可能性が期待される。

2 実 験

2-ナフトアルデヒドは市販品を減圧蒸留により精製した (mp 61.0~62.3°C)。偏光吸収スペクトルの測定はすでに報告されている方法により行なった^{3)~5)}。用いた記号の意味はつぎのようである。 R_s は膜の延伸率、 $D_{//}$ および $D_{\perp}$ は膜の延伸方向に対して入射偏光の電気ベクトルがそれぞれ平行および直角な場合の吸光度、 R_d は吸光度比 ($D_{//}/D_{\perp}$)、 θ は配向角 (分子の配向軸と遷移モーメントのなす角度) である。

3 MO 計 算

MO 計算は variable β 近似を含む PPP 法と拡張 Hückel 法を採用した。

PPP 計算では各原子価状態でのイオン化電圧 $I_P(r)$ と電子親和力 $E_A(r)$ はそれぞれつぎのようにした。

$$\begin{aligned} I_P(C) &= 11.22 \text{ eV} & E_A(C) &= 0.62 \text{ eV} \\ I_P(O) &= 17.32 \text{ eV} & E_A(O) &= 2.649 \text{ eV} \end{aligned}$$

共鳴積分 β_{CC} および β_{CO} は西本・Forster の式⁶⁾により求めた。配置間の相互作用は 5 個の被占軌道と 5 個の最低空軌道との間のすべての一電子励起配置について考慮した。

拡張 Hückel 法の計算は Hoffman による、いわゆる標準的な方法により行なった。なお水素、炭素および酸素原子の各イオン化電圧はそれぞれつぎのようにとった。

$$\begin{aligned} I_P(H_{1s}) &= 13.6 \text{ eV} \\ I_P(C_{2s}) &= 21.43 \text{ eV} & I_P(C_{2p}) &= 11.42 \text{ eV} \\ I_P(O_{2s}) &= 35.3 \text{ eV} & I_P(O_{2p}) &= 17.76 \text{ eV} \end{aligned}$$

- 1) T. Hoshi, Y. Tanizaki, *Z. Phys. Chem. NF*, **71**, 230 (1970).
- 2) H. Inoue, T. Hoshi, T. Masamoto, J. Shiraishi, Y. Tanizaki, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 441 (1971).
- 3) T. Hoshi, J. Yoshino, H. Toma, K. Ota, *Chem. Lett.*, 1972, 819.
- 4) K. Nishimoto, L. S. Forster, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **3**, 407 (1965).

* 青山学院大学理工学部, 157 東京都世田谷区千歳台

1) B. Klabuhn, E. Clausen, H. Goetz, *Tetrahedron*, **29**, 1153 (1973).2) R. H. Dyck, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2326 (1962).

4 結果および考察

Klabuhn らはさきに述べたように PPP 計算と実測による双極子モーメントとの比較から芳香族アルデヒド化合物の rotational conformation の問題を考察し、たとえば本報で取り扱っている 2-ナフトアルデヒドは B の構造がより安定であると報告している¹⁾。本研究ではこの問題をおもに各吸収帯の遷移モーメントの実測値と計算値との比較から考察した。このためにはまず各吸収帯の帰属を明らかにしなければならない。

4.1 吸収帯の帰属

図 1 に 2-ナフトアルデヒドの偏光吸収スペクトル (a) を構造 A に基づく PPP 計算の結果 (b) と比較して示した。この化合物の近紫外部の吸収スペクトルは 28.7, 33.8, 39.4 および 43.5 kK の四つの吸収帯からなっており、これらはそれぞれ計算による遷移 I~III および VI に対応することは明らかである。図 1 の (c) は全波動関数を図式的に示したものであるが、遷移 I~III に対応する全波動関数 (Ψ_i) はそれぞれつぎの式で近似される。

Fig. 1 The polarized absorption spectrum of 2-naphthaldehyde in the stretched polymer film

In this figure the results of the PPP calculation for conformation A are also shown for comparison.

- (a): Polarized absorption spectrum.
 (b): Calculated transition energies.
 (c): Diagrammatical representations of the total wave functions, in which x_{i-j} represents the configuration wave function and the radius of the circle is proportional to the magnitude of the coefficient of the total wave functions, Ψ_i .

Fig. 2 The diagrammatic representations of the MO's for naphthalene and 2-naphthaldehyde

The radius of the circle is proportional to the magnitude of the MO coefficients.

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= a_1 x_{5-7} + b_1 x_{6-7} + c_1 x_{6-8} \\ \Psi_{II} &= a_2 x_{6-7} + b_2 x_{6-8} + c_2 x_{6-9} \\ \Psi_{III} &= a_3 x_{5-7} + b_3 x_{6-8} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで、 a_i , b_i および c_i は係数であり、 x_{i-j} は i 番目の π 軌道から j 番目の π 軌道に 1 個の電子が励起した配置の波動関数である。各遷移に關与する MO を対応するナフタレンの MO と比較して図示すると図 2 のようになる。この図と (3) 式から 2-ナフトアルデヒドの遷移 I~III はそれぞれナフタレンの 1L_b , 1L_a および 1B_b 遷移に対応することが明らかである。すなわち 2-ナフトアルデヒドの 28.7, 33.8 および 39.4 kK 帯はそれぞれ 1L_b , 1L_a および 1B_b 帯に帰属される。 1L_b , 1L_a および 1B_b 帯の配向角はそれぞれ 43.5° , 37.0° および 37.2° となっている (図 1 a)。ここで興味あることは 1L_a と 1B_b 遷移はナフタレンの場合、本来たがい直交した方向に分極した遷移であるが、2-の位置へのアルデヒド基の導入により両遷移はたがい平行に分極したものとなっている。同様の現象はイソキノリン、2-ナフトールの場合にすでに報告されている¹⁾。

4.2 遷移モーメントの相対的方向と conformation

さきに述べたように 2-ナフトアルデヒドは二つの安定な構造 A および B が考えられる。それぞれの構造を仮定した場合の PPP 法による結果を表 1 に示した。また各遷移モーメントを図示すると図 3 のようになる。この遷移モーメントの方向と実測の配向角と比較するためには高分子膜の延伸にともなう 2-ナフトアルデヒド分子の配向軸を求めなければならない。この分子の場合、構造 A あるいは B のいずれに対してもおのおの二つの配向軸 (OA_1 , OA_2) が考えられる (図 3)。しかし OA_2 を配向軸と考えると MO 計算による各遷移モーメントの方向に対する相対的角度に矛盾を生じるので、この場合は配向軸は OA_1 であると推定される。すなわち OA_2 を配向軸と考えると、たとえば構造 A の場合 1L_a (33.8 kK) および 1B_b (39.4 kK) 帯の遷移モーメントの相対的角度は両配向角の和で表わされ、 $74.2^\circ (=37.0^\circ + 37.2^\circ)$ となるが、これに対応する MO 計算の結果は 119.6° となり、 OA_2 を

Table 1 The results of the PPP calculations for the conformations A and B

	Transition energy			Oscillator strength		$\epsilon \times 10^{-4}$	Polarization direction ^{b)}	
	Calc.		Obs. eV (kK)	Calc.			Calc. (°)	
	A eV (kK)	B eV (kK)		A	B		A	B
I	3.62(29.2)	3.63(29.3)	3.59(29.0)	0.0290	0.0287	0.20	—57.2	—32.8
II	4.08(32.9)	4.08(32.9)	4.26(34.4)	0.2131	0.1508	0.90	—41.6	—31.4
III	4.88(39.3)	4.84(39.1)	5.00(40.3)	1.4970	1.3082	4.96	18.8	26.6
IV	5.01(40.4)	5.05(40.7)		0.0273	0.1560		—85.4	51.9
V	5.30(42.7)	5.33(43.0)		0.0329	0.0820		78.0	—85.7
VI	5.52(44.5)	5.51(44.5)	5.51(44.4)	0.5127	0.4672	2.24	—38.4	—46.8
VII	5.68(45.8)	5.69(45.9)		0.2235	0.2849		—2.6	—9.2

a) In alcohol.

b) With respect to the x -axis.

Fig. 3 The directions of polarization calculated for the conformations A and B

配向軸と考えると実測値をよく説明できない。しかし OA_1 を配向軸と考えればこのような矛盾は生じない。また配向軸 OA_1 はこの分子の長い方向にそっており、これまでの延伸高分子膜中での分子の配向に関する知識と一致している。この配向軸 OA_1 を用いることにより各吸収帯の遷移モーメント間の相対的角度を求めることができる。たとえば 1L_b 帯と 1L_a 帯の遷移モーメントの相対的角度は両配向角の差で、 1L_a 帯と 1B_b 帯の相対的角度は両配向角の和で表わされる(図3参照)。このようにして求めた実測および MO 計算による各遷移モーメント間の相対的角度を比較して表2に示す。この表から明らかなように構造Aによる計算結果が実測値とよく一致していることを示している。したがって2-ナフトアルデヒドは構造Aがより安定であると推定される。

4.3 拡張 Hückel 法による conformation の考察

PPP 法と偏光吸収スペクトルの結果から2-ナフトアルデヒドの conformation はAの構造が妥当であることがわかったが、ここでアルデヒド基の回転にともなうポテンシャルエネルギーの変化を全価電子を考慮した MO 法により考察することは非常に興味あることである。全価電子を考慮した MO 計算の方法は CNDO/2 法、拡張 Hückel 法などが一般的に用いられているが、この種

Table 2 A comparison of the calculated and observed values of polarizations

Angle	Relative polarization (°)		
	Obs.	Calc.	
		A	B
$\angle_{I,II}$	6.5	15.6	1.4
$\angle_{II,III}$	74.2	60.4	58.0
$\angle_{I,III}$	80.7	76.0	59.3

Fig. 4 Changes in potential energies with respect to the rotation of aldehyde group

の計算には CNDO/2 法は不適当であることが Gropen らにより報告されているので本報では拡張 Hückel 法を採用した。図4に拡張 Hückel 法によるアルデヒド基の回転にともなう2-ナフトアルデヒドの全エネルギーの変化を示した。この図から明らかなように、回転角度が 0° のとき全エネルギーが最小となり、拡張 Hückel 法の立場からも構造Aがより安定であることが示される。また本計算による rotational barrier は 5.7 kcal/mol であり、拡張 Hückel 法の近似の限界を考慮すれば、Klabuhn らにより見積られた値(約 8 kcal/mol)によく対応している。

7) O. Gropen, H. M. Seip, *Chem. Phys. Lett.*, 11, 445(1971).

Rotational Conformation of 2-Naphthaldehyde

Junko YOSHINO, Junichi SASAKURA and Toshihiko HOSHI

*Department of Chemistry, College of Science and Engineering,
Aoyama Gakuin University; Chitosedai, Setagaya-ku,
Tokyo 157 Japan*

The polarized absorption spectrum of 2-naphthaldehyde was measured in a stretched polymer film, and the direction of the polarization with respect to each electronic transition was determined. Next the rotational conformation of the aldehyde was discussed by comparison with the results of the PPP calculations, and it has been found that the conformation A in the equation (1) is more stable than B. The above results are also supported by the extended Hückel calculations concerning the potential energy changes with respect to the rotation of the aldehyde group.