(日本化学会誌, 1976, (1), p.128~132)

ナフタレンの π -電子系におよぼすメルカプト基の効果

(1975 年 6 月 11 日 受理)

吉野 純子*・河合 久夫**・星 敏彦*

1- および 2-ナフタレンチオールは偏光吸収スペクトルの測定および PPP 計算から各遷移モーメントの方向などを決定し、メルカプト基の π -電子系への効果について考察した。PPP 計算に必要なメルカプト基の empirical パラメーターの値はつぎのように評価した。すなわち硫黄原子の第 2 イオン化電圧は $I_P(S^+) = I_P(S) + (SS|SS) = 22.30 \text{ eV}$ で近似した。ここで、 $I_P(S)$ は硫黄原子の第 1 イオン化電圧である。炭素-硫黄間の共鳴積分 β_{CS} は偏光吸収スペクトルの結果を参考にして推定した (最適の $\beta_{CS} = -2.8 \text{ eV}$)。これらの empirical パラメーターを用いた 1- および 2-ナフタレンチオールについての計算結果は遷移モーメントの方向も含めて実測値と非常によく一致している。メルカプト基の π -電子系への共鳴効果の大きさを他の置換基 (アミノ基など) と比較した。その結果共鳴効果の大きさはつぎのような順序であった。

1 緒 言

窒素や酸素を含む芳香族化合物の電子状態に関する研究はこれまで理論的および実験的な立場から非常に多くの人々によりなされてきた。またこれらのように π -電子系をもつ化合物の電子状態の研究には PPP 法による計算が重要な役割を果たしてきた。PPP 法が提案されて以来 20 年以上経った現在でもこの方法の有用性は少しも失われていない。近年硫黄を含む芳香族化合物は有機合成化学的あるいは生物化学的に非常に重要視されているにもかかわらず、この種の化合物の電子状態に関する研究の報告はそう多くない。

本研究ではまず MO 計算に必要なメルカプト基の empirical パラメーターを評価する。つぎに 1- および 2-ナフタレンチオールのように分子内にメルカプト基をもつ化合物をモデル物質に選び、延伸高分子膜法による偏光吸収スペクトルの測定結果をもとにして、ここで評価した empirical パラメーターの妥当性について考察する。またメルカプト基の π -電子系への置換基効果をほかの 2, 3 の官能基の場合と比較し考察する。

2 実 験

2-ナフタレンチオールは市販品をエタノールと水の混合溶媒から 2 回再結晶したものを、1-ナフタレンチオールは市販品をそのまま用いた。偏光吸収スペクトルの測定はすでに報告された方法により行なった^{1)~3)}。

3 計 算

MO 計算は modified PPP 法を採用した。したがってここでは標準的な PPP 法と異なる点と用いたパラメーターの値を簡単に述べる。炭素原子の原子価状態でのイオン化電圧 ($I_P(C)$) および電子親和力 ($E_A(C)$) はそれぞれ 11.22 eV および 0.62 eV とした。硫黄原子の第 2 イオン化電圧 ($I_P(S^+)$) は適当な実験値が見あたらなかったのをつぎのように近似した。

$$I_P(S^+) = I_P(S) + (SS|SS) = 22.3 \text{ eV} \quad (1)$$

ここで、 $(SS|SS)$ は一中心反発積分で、 $(SS|SS) = I_P(S) - E_A(S)$ により評価した。また硫黄原子の第 1 イオン化電圧 ($I_P(S)$) および電子親和力 ($E_A(S)$) はそれぞれ 12.50 eV および 2.70 eV とした⁴⁾。二中心反発積分は西本・又賀の式により評価した⁵⁾。炭素-炭素間の共鳴積分 β_{CC} は西本・Forster の式により SCF 計算のたびごとに新たに計算した。 β_{CS} の評価については後で述べる。配置間相互作用は被占軌道の上から 5 個と空軌道の下から 5 個との間のすべての一電子励起配置について考慮した。各分子の座標は炭素-炭素結合距離を 1.395 Å, 炭素-硫黄原子間の結合距離を 1.700 Å とし、結合角度を 120° として求めた。

4 結果および考察

4.1 硫黄原子の empirical パラメーターの評価

さきに述べたように PPP 計算を行なうにさいしては、各原子の原子価状態のイオン化電圧、電子親和力および各原子間の共鳴積分などの値を半経験的に求めなければならない。炭素原子、窒素原子、酸素原子などについてのこれらの値はこれまで十分に吟

* 青山学院大学理工学部, 157 東京都世田谷区千歳台

** 現在 エイボンプロダクツ株式会社, 130 東京都墨田区緑

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) H. A. Skinner, O. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1254 (1953).5) N. Mataga, K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. NF.*, **13**, 140 (1957).

味されてきている。しかしながら硫黄原子についての適切なパラメーターの評価はいまのところ行なわれていない。本研究では硫黄原子についてのこれらのパラメーターのうち、イオン化電圧の値は原子スペクトルのデータを基にして(1)式により評価し、また電子親和力の値は原子スペクトルから直接推定した。

一般に共鳴積分の評価は重なり積分の大小などから推定する方法がよく用いられている。たとえば Mulliken 近似では共鳴積分を重なり積分に比例させ、 $\beta_{rs} = lS_{rs}$ 、比例定数 l を半経験的に求めている。しかしながら硫黄原子についての適当な l の値はいまのところ見つからないので、本研究では 2-ナフタレンチオール の偏光吸収スペクトルの結果から β の値を直接推定することにした。

図 1 に延伸高分子 (ポリビニルアルコール) 膜中における 2-ナフタレンチオール の偏光吸収スペクトルを示す。この図で 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。この化合物は近紫外部に四つの吸収帯を 29.8, 33.9, 40.7 および 45.8 kK にもっている。これらの吸収帯の配向角は低波数側から 48° , 47° , 36° および 41° となっている。たとえば 29.8 kK 帯と 33.9 kK 帯の遷移モーメントのなす角度は両吸収帯の配向角の和 ($\theta_I + \theta_{II} = 48^\circ + 47^\circ = 95^\circ$) あるいは差 ($\theta_I - \theta_{II} = 48^\circ - 47^\circ = 1^\circ$) で表わされ、両吸収帯はたがいにほぼ直角あるいは平行に分極していることになる。このように本実験だけからは両吸収帯の相対的分極方向を一義的に決定することは困難であるが、つぎの理由によりこの場合の二つの吸収帯はほぼ同方向に分極しているものと思われる。すなわちこの 29.8 および 33.9 kK 帯は後に述べるようにそれぞれナフタレンの 1L_b および 1L_a に対応している。西本ら⁶⁾および谷崎ら⁷⁾はナフタレン骨格の

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

6) K. Nishimoto, L. S. Forster, *J. Phys. Chem.*, **72**, 914 (1968).

7) Y. Tanizaki, S. Kubodera, *J. Mol. Spectry.*, **24**, 1(1967).

2 の位置に電子供与性の置換基を導入することにより 1L_b 帯の分極方向が大きく 1L_a 帯の分極方向にかたむけられると報告している。

図 2 に 2-ナフタレンチオール の炭素-硫黄間の共鳴積分 (β_{CS}) の値を種々に変化させた場合の PPP 計算による各遷移エネルギーを示した。この図から明らかなように、いずれの共鳴積分の値を用いても遷移エネルギーに関しては実測値に近い値をとっている。したがってこのことから最適の β_{CS} の値を見いだすことは不可能である。そこで本研究では遷移モーメントの実測値と計算値との比較から最適の β_{CS} を見いだすことにした。図 3 に種々の β_{CS} の値を用いた場合の実測値および計算による 33.9 kK 帯の相

Fig. 2 Changes in the transition energies of 2-naphthalenethiol for the variation of the resonance integrals (β_{CS})

Fig. 3 The variation of $\Delta\theta$ for the second electronic transition of 2-naphthalenethiol with the change in the value of the resonance integral (β_{CS})

$\Delta\theta$: Difference between the calculated value of the relative polarization direction, with respect to the polarization of the first transition, and the observed one.

Table 1 Comparison of the calculated results with observed ones for 2-naphthalenethiol

	Transition energy eV (kK)		Intensity		Polarization direction ^{e)} (°)	Relative polarization ^{e)} (°)	
	Calc.	Obs. ^{a)}	Calc. ^{b)}	Obs. ^{c)}		Calc.	Obs.
I	3.66(29.5)	3.69(29.8)	0.0421	852	-59		
II	4.14(33.4)	4.20(33.9)	0.1388	3215	-60	1	1
III	5.12(41.3)	5.05(40.7)	1.6727	3458	13	72	84
IV	5.13(41.4)		0.0311		-63		
V	5.40(43.6)		0.1488		30		
VI	5.67(45.7)	5.68(45.8)	0.5801	3268	-57	2	7
VII	5.76(46.4)		0.0643		69		

a) In the PVA film. b) Oscillator strength. c) Molar extinction coefficient. d) With respect to the *x*-axis. e) Relative polarization direction with respect to the first band.

対的分極方向(第1吸収帯の分極方向に対する)の差を示した。この図から最適の β_{CS} の値は -2.8eV であることがわかる ($\beta_{CS} = -2.8\text{eV}$ のところで最小値を示している)。この β_{CS} の値を用いた場合の計算結果を実測値と比較して示せば表1のようになり、遷移エネルギー、吸収強度および相対的分極方向のいずれも実測値とのよい一致を示している。

4.2 2-ナフタレンチオール電子帯の帰属

さきに述べたように 2-ナフタレンチオールの近紫外部の吸収スペクトルは 29.8, 33.9, 40.7 および 45.8 kK の四つの吸収帯からなっており、これらの吸収帯はそれぞれ表1に示した計算結果の遷移 I, II, III および VI に対応している。遷移 I, II および III に関する各励起状態の全波動関数は

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= 0.543 \chi_{5,7} - 0.261 \chi_{5,8} + 0.559 \chi_{6,7} + 0.535 \chi_{6,8} \\ \Psi_{II} &= 0.420 \chi_{5,7} - 0.764 \chi_{6,7} + 0.434 \chi_{6,8} \\ \Psi_{III} &= 0.696 \chi_{5,7} - 0.663 \chi_{6,8} \end{aligned} \right\} (2)$$

となる。ここで、 $\chi_{i,j}$ は *i* 番目の被占軌道から *j* 番目の空軌道へ1個の電子が励起した配置の波動関数である。なお(2)式では各励起状態が5%以下である配置の波動関数は省略した。各電子遷移に関する MO を模式的に図4に示した。なおこの図には比較のため対応するナフタレンの MO も示してある。この図と(2)式の波動関数から、2-ナフタレンチオールの遷移 I ~ III のナフタレンの 1L_a , 1L_b および 1B_b の寄与の割合を見れば表2のようになり、2-ナフタレンチオールの第1遷移は 1L_b の寄与が58%であり 1L_a の寄与が31%であり、この遷移はそのほとんどが 1L_b の性格をもったものであると解釈できる。同様に第2遷移は 1L_a の寄与が58%で、この遷移は 1L_a に対応させることができる。また第3遷移は 1B_b の寄与が92%である。

4.3 1-ナフタレンチオール電子帯の帰属

図5に1-ナフタレンチオールの延伸高分子膜中における偏光吸収スペクトルを示す。この化合物は 28.0, 33.1, 41.6 および 45.0 kK に四つの吸収帯を示す。これらの吸収帯に対応する配向角は低波数側からそれぞれ $51^\circ, 50^\circ, 46^\circ$ および 49° となっている。これらの実測値を計算値と比較して示せば表3のようである。この表から明らかなように、ここで選んだ empirical パラメーターを用いた MO 計算の結果は各遷移の分極方向も含めて実測値に非常によく一致している。たとえば 33.1, 41.6 および 45.0 kK 帯の分極方向の相対的角度(28.0 kK 帯の分極方向に対する角度)はそれぞれ $101^\circ, 5^\circ$ および 3° となっており、これらに対応する計算値は $104^\circ, 5^\circ, 12^\circ$ である。各励起状態の波動関数は

Table 2 Contributions of the 1L_a , 1L_b and 1B_b transitions to the first, second and third bands of 2-naphthalenethiol (%)

	I	II	III
1L_a	31	58	—
1L_b	58	36	—
1B_b	—	—	92

Fig. 4 The diagrammatical representations of the MO's for 2-naphthalenethiol and naphthalene

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

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= 0.593 \chi_{5,7} + 0.780 \chi_{6,8} + \dots \\ \Psi_{II} &= 0.963 \chi_{6,7} + \dots \\ \Psi_{III} &= 0.221 \chi_{3,7} - 0.453 \chi_{4,8} - 0.563 \chi_{5,7} - 0.362 \chi_{6,9} \\ &\quad + 0.454 \chi_{6,8} + \dots \\ \Psi_{IV} &= 0.459 \chi_{4,7} - 0.267 \chi_{5,8} - 0.826 \chi_{6,9} + \dots \\ \Psi_V &= -0.288 \chi_{4,7} + 0.381 \chi_{4,8} - 0.520 \chi_{5,7} + 0.349 \chi_{5,9} \\ &\quad + 0.393 \chi_{6,8} - 0.326 \chi_{6,9} + 0.237 \chi_{6,10} + \dots \end{aligned} \right\} (3)$$

で表わされる。ここで 2-ナフタレンチオールの場合と同様に各遷移に関する MO を模式的に示すと図6のようになる。この図と(3)式から、1-ナフタレンチオールの遷移 I (28.0 kK 帯) およ

Table 3 Comparison of the calculated results with observed ones for 1-naphthalenethiol

	Transition energy eV (kK)		Intensity		Polarization direction(°) Calc. ^{d)}	Relative polarization ^{e)} (°)	
	Calc.	Obs. ^{a)}	Calc. ^{b)}	Obs. ^{c)}		Calc.	Obs.
I	3.72(30.0)	3.47(28.0)	0.0303	530	7		
II	3.93(31.7)	4.10(33.1)	0.2448	7240	83	104	101
III	5.04(40.7)	5.16(41.6)	0.6725	8100	2	5	5
IV	5.26(42.5)		0.0205		77		
V	5.43(43.8)	5.58(45.0)	0.9031	44800	-5	12	3
VI	5.46(44.0)		0.1136		29		

a) In the PVA film. b) Oscillator strength. c) Molar extinction coefficient. d) With respect to the x -axis. e) Relative polarization direction with respect to the first band.

Table 4 The band positions of the 1L_b and 1L_a transitions of naphthalene and its derivatives in polyvinyl alcohol films

	Band position(Ref.) (kK)	Band position($\Delta\nu$) ^{a)} (kK)	Band position($\Delta\nu$) (kK)	Band position($\Delta\nu$) (kK)	Band position($\Delta\nu$) (kK)
1L_b	31.3	30.1(1.2)	28.6(2.7)	29.4(1.9)	29.8(1.5)
1L_a	34.7	34.7(0.0)	33.8(0.9)	33.8(0.9)	33.9(0.8)

1L_b		30.9(0.4)	28.0(3.3)		28.0(3.3)
1L_a		33.6(1.1)	29.8(4.9)		33.1(1.6)

a) $\Delta\nu$: The difference in wave number from the corresponding band of naphthalene.

Fig. 5 The polarized absorption spectrum of 1-naphthalenethiol in the stretched polymer film

びII(33.1kK帯)はそれぞれナフタレンの 1L_b および 1L_a に帰属される。すなわち遷移Iは 1L_b の寄与が96%であり、遷移IIは 1L_a の寄与が93%である。

4.4 他の置換基の π -電子系への効果との比較

水酸基、アミノ基などの π -電子系への効果については多くの人々により詳しく研究されている。たとえば谷崎⁸⁾はナフタレ

Fig. 6 The diagrammatical representations of the MO's for 1-naphthalenethiol

ンスルホン酸の水酸基、アミノ基などの置換体について近紫外部の吸収スペクトルを測定し、これらの官能基の π -電子系への効果について考察している。その結果、水酸基、アミノ基などの π -電子系への共鳴効果の大きさは $-\text{NH}_3^+ < -\text{OH} < -\text{NH}_2 < -\text{O}^-$ の順番であると報告している。メルカプト基と2, 3の官能基の π -電子系への共鳴効果の大きさを比較する目的で、ナフタレンの 1L_b および 1L_a 帯の位置を表4に示した。31.3および34.7kKにあるナフタレンの 1L_b および 1L_a 帯は置換基の導入によりいずれも低波数側へ移行している。置換基の導入による両吸収帯のシフトの度合から官能基の π -電子系への共鳴効果の大小を推定するとつぎのような順番となる。

8) Y. Tanizaki, H. Inoue, N. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1419(1965).

The Resonance Effect of the Mercapto Group on π -Electronic Systems

Junko YOSHINO, Hisao KAWAI and Toshihiko HOSHI

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

From the measurements of polarized absorption spectra using stretched polymer films and PPP calculations, we determined the polarization direction of each electronic transition of 1- and 2-naphthalenethiol and discussed the influence of the mercapto group on π -electronic systems. The empirical parameters of the mercapto group required for the PPP calculations were estimated as follows: The second ionization potential of the sulfur atom has been approximated by $I_P(S^+) = I_P(S) + (SS|SS) = 22.3 \text{ eV}$, where $I_P(S)$ is the first ionization potential of the sulfur atom. The resonance integral between carbon and sulfur atoms, β_{CS} , was assumed from the results of the polarized absorption spectrum; the optimum value of β_{CS} was -2.8 eV . The results of the PPP calculations by use of the empirical parameters obtained here were in good agreement with the observed ones. The magnitude of the resonance effect of the mercapto group on π -electronic systems was compared with those of the other substituents (amino group etc.). The order of the magnitude of the resonance effect was as follows; $-\text{OH} < -\text{SH} < -\text{NH}_2 < -\text{O}^-$.