UDC 547.775' 532 : 544.63

窪田種一：有機化合物の分光化学的研究（第9報*）

アンチピリンの近紫外外部吸収に対する水素結合効果について

Tamekazu Kubota : Spectrophotometric Studies of Organic Substances. IX.

Hydrogen-Bonding Effect on the Ultraviolet Absorption

Spectra of Antipyrine.

(Research Laboratory, Shionogi & Co. Ltd.**)

Effect of hydrogen bond on the near-ultraviolet spectrum of antipyrine was quantitatively examined in a three-componental system with ethanol in heptane as a solvent. It was thereby learned that a distinct hydrogen-bond formation existed between antipyrine and ethanol at 1:1 ratio, the value of equilibrium constant, K , being 5.42. The absorption band at 280.5 m μ undergoes a blue shift of 713 cm $^{-1}$ by the formation of a hydrogen bond but the band at 239.5 m μ undergoes red shift of 1020 cm $^{-1}$. Such experimental results were considered from structural point of antipyrine as a mesoionic compound. The band at 239.5 m μ was thought to be chiefly due to the benzene ring in the antipyrine molecule.

(Received April 3, 1957)

アンチピリン類の構造については以前に Knorr 構造 (I) 並びにベタイン型構造 (II) をめぐって主に北村、駒田等¹⁾によつて盛んに論議された。著者等²⁾は以前にアンチピリン類の近紫外外部吸収を詳細に検討し、このものが活性水素を含む極性溶媒中で吸収帯が顕著に blue shift することを見出した。そしてこの原因は、(III)、(IV) (V) のような極性共鳴構造の寄与が極性溶媒になる程大きくなることによるとして説明した。更にこの種溶媒効果の本質として、水素結合が重要であることを報告した。その後アンチピリン類の構造については種々量子論的

な考察もされたが、Bieber²⁾等の取扱いによるといわゆる mesoionic な化合物となる。この種化合物は基底状態で大きな双極子能率をもつていると考えられる。そして上述の吸収スペクトルに対する溶媒効果の点より考えても $\mu_0 > \mu_e$ であると思われる^{†1}。従つてこのアンチピリンの近紫外外部吸収について純粋な水素結合効果を検討することは、溶媒効果の本質を確かめる上にも有意義であると思われるので、ヘプタン溶媒中エタノールとの3成分系について研究した。実験方法は今迄と同様である^{†2}。使用した試料は当社製品を数回ベンゼンより再結晶した純アンチピリンである (mp 113°)。種々の濃度の無水エタノールを加えた場合の吸収スペクトルの変化を Fig. 1 に示す。何れも少量のエタノールの添加により長波長側の吸収帯は顕著に blue shift する。この変化は全く可逆的であり、また温度の上昇によつて吸収は自由な分子のそれに近づく。このような変化は水素結合の形成に基づくとして全く合理的である。前報と全く同様にして水素結合の形成に基づく平衡定数 K 、並びに吸収帯の移動度を求めた結果を Table I に示す。得られた K 値 5.42 (25°) は既報*の N→O 類に比べると小さな値である。ここに於いて注目されるのは、239.5 m μ に存在する吸収帯は逆に水素結合の形成によつて red shift (長波長側への移動) することである^{†3}。このことは前報*で述べた論議からしても、また吸収帯の位置よりしても異

* 第8報：本誌 77, 785 (1957).

** Imafuku, Amagasaki, Hyōgo-ken.

1) 平山、窪田：塩野義研究所年報 1, 53 (1951) 並びにその付属文献。

†1 第8報参照。ここで μ_0 , μ_e はそれぞれ基底状態並びに励起状態における双極子能率である。

†2 第8報並びにその脚註文献。

2) T. I. Bieber : Chemistry & Industry 20, 1055 (1955).

†3 この弱い吸収帯は先の報告では綺麗な極大としては測定出来ず殆んど見のがしていた。

なつた種類の電子遷移に基づくと考えられる。アンチピリン分子中のベンゼン核部分の寄与する吸収帯であると思われる。上述のようにアンチピリンに於ける近紫外外部吸収も水素結合の形成により blue shift することが明瞭になつた。このことより励起エネルギーから計算するとアンチピリンは水素結合の形成によつて基底状態は励起状態†4 よりも約 2 Kcal 安定化されていることになる

Fig. 1.
Antipyrine + EtOH + Heptan
(temp. 25°C)

No.	Antipyrine (M)	EtOH Concn. (M)
1	8.66×10^{-5}	nil
2	" "	4.98×10^{-2}
3	" "	9.97×10^{-2}
4	" "	19.9×10^{-2}
5	" "	39.9×10^{-2}
6	" "	79.7×10^{-2}

Table I.

Equilibrium Constant and the Degree of Band Shift due to the Hydrogen Bond
Formation with Ethanol. (Solvent: Heptane)

Sample	$\lambda_{m\mu}$	K	K_{mean}	Concn. M	Free (cm^{-1})	H-Bond (cm^{-1})	$\Delta\nu$
Antipyrine	290	4.45	5.42	$C_{Anti} = 8.66 \times 10^{-5}$	35650	36363	-713
	295	4.72					
	300	6.51					
	275	5.00	temp. = 25°C	$C_{EtOH} = 4.98 \times 10^{-2} \sim$ 9.97×10^{-2}	41753	40733	+1020
	270	5.71					
	265	5.17					
	260	6.39					

終りに種々御指導御鞭撻を賜つた当研究所長武田健一博士並びに中川俊夫研究員に謹謝する。また実験に種々協力された宮崎 寛氏に感謝する。

塩野義製薬株式会社研究所

†4 Bayliss等³⁾ のいう Franck-Condon State に当る。

3) N. S. Bayliss, E. G. McRae: J. Phys. Chem. **58**, 1002(1954).