UDC 547.567:543.422.4

142. 小寺啓司：キノン系分子化合物とその赤外部吸収スペクトル(第2報^{*1})

1,4-ナフトキノンの分子化合物と複合物の形成について

Keishi Kotera: Molecular Compounds of Quinones and their Infrared Spectra. II.
Formation of Molecular Compounds and Complexes of 1,4-Naphthoquinone.(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.^{*2})

Infrared absorption spectra of a mixture of 1,4-naphthoquinone and phenol, hydroquinone, or 1,4-naphthohydroquinone in various molar ratios were measured in Nujol and cyclohexane. The spectra of mixtures with phenol in various ratios in liquid or solid state exhibited three absorptions of $\nu_{C=O}$, one of which agreed with that of 1,4-naphthoquinone. This fact suggests that, differing from the mixture of *p*-benzoquinone and phenol, there does not seem to be complex formation and formation of a molecular compound must be assumed. The mixtures with hydroquinone or 1,4-naphthohydroquinone gave characteristic spectra differing from the spectra of each individual component in equimolar ratios and formation of a complex was recognized from their absorptions. The complex of 1,4-naphthohydroquinone and 1,4-naphthoquinone colored dark violet and absorption of $\nu_{C=O}$ appeared in the lowest wave number. However, these complexes showed absorption band of 1,4-naphthoquinone in cyclohexane, so that the complex was considered to be dissociated into their molecular compound and 1,4-naphthoquinone. It was thereby learned that the molecular compound is far more labile than that of *p*-benzoquinone series.^{*1}

(Received July 15, 1959)

第1報に引き続いて、1,4-ナフトキノンのフェノール、ヒドロキノン、および1,4-ナフトヒドロキノンとの混合物について IR スペクトルを測定し、分子化合物および複合物の形成を検討した。

1,4-ナフトキノンのフェノールの混合物 1,4-ナフトキノンのフェノールとの混合物は、黄色の液状あるいは半熔融状を示し、*p*-ベンゾキノンのフェノールとの混合物に認められた強い赤色の結晶を形成しない。両成分を種々の mol 比で混合し、Nujol 法または capillary 法で IR スペクトルを測定した。

各々の混合組成における吸収帯の変化は Fig. 1 に示すように連続的であり、*p*-ベンゾキノンの場合に認められた一定組成における単一のスペクトルを与えない。すなわち複合物を形成しないことが予想される。

当量混合物の $\nu_{C=O}$ 伸縮振動は、 $\nu_{C=O}$ 1674, 1668, 1660 cm^{-1} (liquid) の三つが存在するが、このうち $\nu_{C=O}$ 1668 cm^{-1} (liquid) は 1,4-ナフトキノンの Nujol 中における位置と一致する。また 1,4-ナフトキノンの δ'_{C-H} 862 cm^{-1} (Nujol) は、混合物中では δ'_{C-H} 855 cm^{-1} (liquid) に変化するが、当量組成では完全に移動しない。またフェノールの吸収帯についても δ'_{C-H} 752 cm^{-1} (Nujol) の δ'_{C-H} 755 cm^{-1} (Nujol) への移動変化において同様の結果が認められたので、両者の混合物中において 1,4-ナフトキノンの一部は遊離して存在するものと考えられる。

したがって複合物のカルボニル吸収帯は、 $\nu_{C=O}$ 1674, 1660 cm^{-1} (liquid) の二つとみなされる。このような二つのカルボニル吸収帯は、第1報にのべた *p*-ベンゾキノンのフェノールまたはヒドロキノンとの溶媒中における分子化合物において認められたものと類似の吸収位置を示す^{*3}。この事実は 1,4-ナフトキノンのフェノールとの混合物が強固な分子間水素結合を有するキノヒドロン状複合物を形成せず、分子化合物の生成にとどまるものと解釈した。これらの混合物が液状を示すのは、分子間電子遷移による分子化合物の形成が原因である固熔体の生成のためおこる融点降下現象であると考えられる。

この際、当量混合物の ν_{O-H} 3350 cm^{-1} (liquid) を示し、フェノールの 4 当量において ν_{O-H} 3300 cm^{-1} (liquid) へ移動するが、この位置はフェノールおよび *p*-ベンゾキノンの複合物が示す位置より高波数である。これは 1,4-ナフトキノンの存在によつてフェノール自身の会合が妨害されたものと考察された。

^{*1} 第1報：本誌 80, 651(1960)；第79回日本薬学会で発表(1959).
yodogawa-ku, Osaka.

^{*2} Kashima-cho, Higashi-

^{*3} 固態においては一定の割合いで複合物を形成し、 ν_{O-H} , $\nu_{C=O}$, δ'_{C-H} はおのおのの吸収帯を示すのみである。

当量混合物の $0.05M$ シクロヘキサン溶液および $0.1M$ クロロホルム溶液を測定し、分子化合物の安定性を検討した結果、いずれの場合も $\nu_{C=O}$ 1674 cm^{-1} (シクロヘキサン), (クロロホルム) に強い吸収帯が存在し、その前後に弱い shoulder band が認められた。また、キノン環面外振動¹⁾は δ'_{C-H} $862, 855\text{ cm}^{-1}$ (シクロヘキサン), (クロロホルム) の二つが認められた。すなわち無極性溶媒中では、かなりの量の 1,4-ナフトキノンの遊離して存在し、この分子化合物は解離し易く不安定であると思われる。

1,4-ナフトキノンの混合物 1,4-ナフトキノンの混合物は暗赤色の結晶状粉末で、その組成による吸収帯の変化 (Fig. 2) から、両者の当量混合物は、その前後の組成のもの、および両成分と異なつた単一な特徴あるスペクトルを与え、当量組成において複合物の形成が考えられる。

この当量混合物は ν_{O-H} 3270 cm^{-1} (Nujol), $\nu_{C=O}$ 1652 cm^{-1} (Nujol), δ'_{C-H} 852 cm^{-1} (Nujol) を示し、フェノールとの混合物の位置より低波数側にある。しかしこの当量混合物をシクロヘキサン中で測定したところ、フェノールとの混合体の場合と同一のスペクトルが得られ、両者の分子化合物は溶液中で解離しやすいことがわかる。

Phenol Molecular Compound Hydroquinone Complex
of 1,4-Naphthoquinone (in liquid) of 1,4-Naphthoquinone

1,4-Naphthohydroquinone
Complex of 1,4-Naphthoquinone

1,4-ナフトキノンの混合物 *p*-ベンゾキノンの 1,4-ナフトキノンの酸化電位^{4,2)}の比較から、1,4-ナフトキノンは水キノロンより酸化され易い。すなわち電子供与性とプロトン供与性は水キノロンより大きく、1,4-ナフトキノンの間に強い分子間結合が予想される。両成分の混合物は濃紫色のキノヒドロ状を示し、種々の割合の混合物を測定することによって起こる吸収帯の変化、Fig. 3 から当量の割合で複合物が形成され、単一な特徴あるスペクトルが観察された。カルボニル伸縮振動に $\nu_{C=O}$ $1657, 1645\text{ cm}^{-1}$ (Nujol) の二つが存在する事実は、*p*-ベンゾキノンの水キノロンとの混合によるキノヒドロが一つの $\nu_{C=O}$ に変化したのと異なる。この二つの吸収帯は、どの割合の混合物においても、ほぼ一

Fig. 1.
Band Position of Mixtures
of Phenol in
1,4-Naphthoquinone

1) R. D. Kross, V. A. Fassel: J. Am. Chem. Soc. **79**, 38(1957).

2) J. B. Conant, L. F. Fieser: *Ibid.* **45**, 2194(1923).

* *p*-ベンゾキノンの $E_0=0.711$, 1,4-ナフトキノンの $E_0=0.484$.

Fig. 2.
Band Position of Mixtures
of Hydroquinone in
1,4-Naphthoquinone

Fig. 3.
Band Position of Mixtures of
1,4-Naphthohydroquinone
in 1,4-Naphthoquinone

定の強さの比をもち、二つのカルボニル基の間に結合次数の差がつねに存在すると考えられる。この当量混合物のシクロヘキサン溶液は、今までのべたものと同様に分子化合物の一部分が両成分に解離しているのがわかった。

このように 1,4-ナフトキノンの種々の複合物を溶解したとき分子化合物は不安定で解離し易い。

実験の部

赤外部吸収スペクトルの測定 Perkin-Elmer 21 型分光器を使用し、NaCl プリズムで測定。

固体混合物の製法 1,4-ナフトキノンの 1 mol に対し、フェノールの 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mol のおのおのを秤量し、両者を混合し、40~50° に加温溶解させ、2 枚の NaCl 板にはさんで測定。ハイドロキノンの上記 mol 比混合物および 1,4-ナフトハイドロキノンの各混合物は、両者を秤量後 Et₂O または EtOH に溶解した後、溶媒を蒸発し、析出する着色結晶を Nujol 法で測定。

試料溶液 1,4-ナフトキノンの溶液に、フェノール、ハイドロキノン、または 1,4-ナフトハイドロキノンを溶解させ、液層 0.1 mm の NaCl セルを使用。

本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜った田辺製薬研究部長 藤沢正男博士、杉本典夫博士、佐藤善重博士に厚く御礼申し上げる。

田辺製薬株式会社大阪研究所