縮合多環系建染染料類及びその誘導体の 硫酸呈色反応に関する研究 (第1報)

Studies on the Color-reactions of the Vatdyestuffs, mainly of Polycondensed Systems and their Derivatives in Sulfuric Acid.

アントラキノン, ピオラントロン等多環芳香族キノン類の,
カルボニル基の硫酸溶液中に於て有する塩基度に対する考察

The Basicity of the Carbonyl-group of Polycondensed Aromatic Quinones
in Sulfuric Acid.

半 田 隆*・小 林 道 夫*
Takashi Handa Michio Kobayashi

要旨 縮合多環系建染染料類及びその誘導体は濃硫酸溶液中において黄色より緑色迄美麗にして深い呈色反応を示し、其の有する吸収スペクトルの山は、有機溶剤中におけるものよりも、いずれも長波長側に偏位し、その形状も全く異なる。この反応は硫酸中の H^+ とこれら縮合多環系建染染料類及びその誘導体の有するカルボニル基 ($>C=O$) との間に ($>C=OH$) $^+$, ($>C-O-H$) $^+$ の混成共鳴 (hybrid resonance) の形を有する、附加化合物が生成し、観測される吸収も其の附加化合物の有する吸収と解釈される。著者はこの反応を Brönsted の意味における広義の酸、塩基反応と見て硫酸の酸度を変化し、その酸度において生ずる附加化合物の量を、Beckman DU 型分光器を使用して、新たに生じた吸収の山の吸光係数を測定する事により、イオン化された塩基の解離恒数を測定しこれを pK で表示した。これら化合物群の pK で表示された塩基度の測定結果を観察すると、アントラキノン、 α -ナフトキノン等の有する pK と、アントアントロン、ピオラントロン等の有する pK との間に、核の増大によつて生ずる pK の差は殆んど見られず、核が増大してその有する共軛二重結合の有する π 電子の数が増加しても、これらキノン類の有するカルボニル基に対する影響は殆んど見られず、pK-7~8 の間において飽和状態となる。又メチレンアントロン、ベンゾナフテノン、ベンゾアントロン等カルボニル基 1 個のみを有する化合物群とこれらカルボニル基 2 個を有するキノン類との間に数千倍以上の塩基度の見掛上の著るしい差が観測される。著者は上述の現象を説明するために、これら化合物群の有する pK は H^+ 附加以前の共鳴エネルギーと附加後の共鳴エネルギーの差に比例するものとし、又この共鳴エネルギー差は H^+ 附加後の主要共鳴構造数と附加前の主要共鳴構造数の比に指数函数的に対応すると考え更にアントラキノン等キノン類には 2 段階の解離があり実測値は第二段階の pK であると仮定すれば、ベンゾアントロン類等カルボニル基 1 個を有する群とアントラキノン等カルボニル基 2 個を有する群との pK の見掛上の著るしい差は、その主要共鳴構造数を計算することによつて簡単に説明され、又アントラキノン類とアントアントロン類等の間に見られる pK の飽和現象も説明されうる事を見出した。

1. 緒 言

多環芳香族建染染料, 及び縮合多環芳香族炭化水素類

* 東大理学部化学教室

は濃硫酸中において美麗なる色彩を呈し、その有する吸収スペクトルは有機溶剤中のものに比して遙かに長波長側に偏位し、吸収曲線の形も全く異なる。この現象についてはカルボニル基 ($>C=O$) を有する建染染料に於ては

カルボニル基 ($>C=O$) に硫酸中の H^+ が作用して ($>C=OH^+$) ($>C-O-H^+$) なる混成共鳴を有する附加化合物が生成し、測定される吸収曲線はこの新しい附加化合物の有する吸収と推察され、又基本縮合多環芳香族炭化水素に就ては $-C=C-$ の二重結合の有する π 電子系と H^+ との間に所謂 M.J.S. Dewar の π -complex 的なものでなく H.C. Brown 等の主張する σ -complex 的な附加化合物が生成し其の有する吸収と解釈されている。この現象は硫酸中の H^+ のみならず、液体フッ化水素、塩化アルミニウム、塩化第一スズ、塩化チタン等の間にも観察されるものである。著者はこの現象より各硫酸酸度におけるこれら化合物の示す吸収スペクトルを測定する方法を用い、各濃度硫酸中における附加化合物の生成量より逆にその有する解離恒数を求めこれを pK で表示する事により、これら化合物群の塩基度を示し、アントラキノン等とピオラントロン等との間の pK の関係、及びカルボニル基 2 個を有するアントラキノン類と、カルボニル基 1 個を有するベンゾアントロン類との間の pK の数千倍以上に及ぶ塩基度の見掛け上の著しい差は、共鳴エネルギーの概念を利用する事により比較的簡単に説明されうる事を見出した。

II. 実験の部

(1) 測定方法 これら化合物の塩基度の測定方法は L.P. Hammett¹⁾ 等のベンゾフェノン等極めて微弱なる塩基の塩基度を測定する際に用いられた、紫外線吸収スペクトルによる方法を更に極めて長波長の部分に拡張したものである。此の方法の精度に関しては後述する。使用分光器はベックマン DU 型分光器を使用した。

(2) 試料の精製 第1表に記載せる吸収測定用の試料は通常の文献記載の方法に従つて総て合成し、 α -ジクロロベンゼン、 α -メチルナフタリン等による溶剤精製後、ハイドロサルファイト精製を行い、後真空昇華法により不純物の分離精製を行つた。即ちハイドロサルファイト精製、溶剤精製後の試料を試験管に入れてその尖端を長くひいて、これを電気炉を附したる第1図の如き真空昇華装置に入れてヒックマンポンプ、箱型真空ポンプを使用して 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg 迄真空度をあげて後、各化合物について適当なる昇華温度迄電気炉を調節して上昇させて割温昇華を行ふ。縮合多環系芳香族炭化水素については既に昇華熱と炭素結合数との間の関係が求められており、比較的これらは昇華しやすいが、キノン類については分子量が増大すると $>C=O$ 基の影響のためか昇華しにくくなるが、ピオラントロン A、ピラントロン等高分子量の多環建染染料を、分子量の小なる不純物又は

第1図 真空昇華装置

タール状物質より比較的簡単に単離できる。本法を溶剤精製法、硫酸精製法、クロマトグラフ法等と併用すれば縮合多環系建染染料類及び縮合多環芳香族炭化水素を最も有効に高純度をもつて精製しようとする。

(3) 吸収測定溶液の調製 上述の方法により合成、再結晶、真空分別昇華の順に依つて精製された極めて純粋なる試料 4~7 mg を純硫酸 20 cc に溶解し、この 1 cc を精確に採取しこれをさらに 10 cc の各酸度* の硫酸に希釈したものについて測定を行つた。本試料及び溶液の作製方法に関しては、実験誤差の 3% 以下で Beer の法則が成立することを、アントラキノン、ピオラントロンについて本試料作製の濃度附近において確認した。使用セルは石英製 $1.0 \times 1.0 \times 3.0$ cm³ のものを使用し、測定は総て室温 $20^\circ C \pm 3^\circ C$ において行つた。

(4) 測定結果と塩基度の計算 Beckman DU 型分光器の分光機構上螢光の分離ができないためにアントラセン等の螢光を有する物質を消光しない有機溶剤中例えばベンゼン中で測定する波長領域により濃度が一定限度以下にならぬと Beer の法則が成立しない。本測定の場合上述の如くアントラキノン等に於て本研究の場合の濃度の近傍で Beer の法則が成立するのは対象とする化合物群が殆んど硫酸中に於て螢光を有しない事と、溶媒中で会合等の起つてない故と推察せられる。上記の結果より次式が成立する。

$$\epsilon = \log(D_0/D)/Cl \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに ϵ : 分子吸光係数

$\log(D_0/D)$: 光学濃度

C : 濃度 (mol/liter)

l : 液層の厚さ (1.0 cm)

分子吸光係数に対する各濃度の一定酸度硫酸中の測定誤

* 硫酸濃度 100% 附近では ϵ_{BH^+} の変化が大であり 100% の測定方法に重大な意味を有するが本報では、大部分の試料が $pK > -8$ であり 96~99% 附近で ϵ_{BH^+} が一定となるので 既知濃度発煙硫酸と既知濃度濃硫酸とを計算量混合したものを測定できめて、氷点降下法による決定を行なかつた。

第 1 表

差は3%以下の範囲で一致する。これより次の仮定を置けば塩基度の計算式の誘導ができる。すなわち溶質がイオン化された塩基 BH^+ と原塩基 B の二つの形で存在しているとすれば全濃度 C は二つの形の濃度の和にならねばならぬ。即ち

$$C = C_B + C_{BH^+} \quad (2)$$

又イオン化された塩基間、又は原塩基との間に会合等の相互作用がないとすれば(3)式が成立する。

$$\log D_0/D = (\varepsilon_B C_B + \varepsilon_{BH^+} C_{BH^+})/l \quad (3)$$

故に(1),(2),(3)式より(4)式が誘導される。

$$C_{BH^+}/C_B = (\varepsilon - \varepsilon_B)/(\varepsilon_{BH^+} - \varepsilon_B) \quad (4)$$

又は ε_B が $\varepsilon, \varepsilon_{BH^+}$ に対して無視しうる範囲では

$$C_{BH^+}/C \approx \varepsilon/\varepsilon_{BH^+} \quad (5)$$

但しこの際 ε_{BH^+} は何を標準とするかに対しては、これら化合物群はいずれも100%純硫酸中で完全にイオン化されているという仮定をおき100%硫酸中でのこれら化合物群の有する吸光係数を ε_{BH^+} としている。これは又実験的にも96,98,100%という順に酸度を上昇させてゆくと ε が一定の値に漸近することで確かめられ、この ε を BH^+ の ε とする。又 ε_B は酸度の小さい即ち BH^+ が殆んど存在しない溶液における吸収曲線の吸光係数であり、

これら多環系化合物の場合溶解度その他の関係より実際的には $\varepsilon_{BH^+}, \varepsilon$ に対して省略される。又 $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ なる反応において共軛酸の解離恒数を K と置けば

$$K = a_B a_{H^+} / a_{BH^+} \quad (6)$$

(6)式で K は規定され此処に

a_{BH^+} : BH^+ の活量

a_B : B の活量

a_{H^+} : H^+ の活量

である。又 K の逆対数を pK で表示すれば(7)式となる。

$$pK = -\log(a_{H^+} a_B / a_{BH^+}) \quad (7)$$

又この関係を Hammett の酸度函数 H_0 で表示すれば

$$pK = H_0 + \log C_{BH^+} / C_B \quad (8)$$

となる。

本報では Hammett の酸度函数表¹⁾ を H_0 に使用し $\varepsilon_{BH^+}, \varepsilon_B, \varepsilon$ を吸収スペクトルより求めて(8)式よりこれら化合物群の pK を計算した。 $\varepsilon_{BH^+}, \varepsilon$ より pK を算出する際には溶媒の酸の濃度の変化により溶媒との相互作用に基づく所謂溶媒効果を考慮に入れて吸収曲線を補正しなければならぬ。一般に酸の濃度の上昇に従って僅かに長波長側に吸収曲線はずれる。この補正としては後に

掲げる第 2, 3, 4 図を参照すれば判明するが各酸度硫酸中における吸収曲線は特定波長において大凡一点 (isobestic point) に会する。この点に各吸収曲線が会する様に横軸平行移動を行えば各酸度における吸収曲線の山の位置は一致する。本報において報告する化合物群は硫酸中で長波長部に急激な吸収の山を有しており、この補正を行い吸収カーブの傾斜のなるべく緩やかな部分で pK の計算を行なわねばならぬ。

アントラキノン、イソジベンゾピレンキノン、ピラントロン等について実際の計算例を後に掲げておいた。

(5) *p*-ナフトキノン, 9,10-アントラキノン, ナフトアセンキノンの硫酸中の吸収スペクトルと塩基度 アントラキノンの各酸度硫酸中における吸収スペクトル曲線は第2図に示すが如く得られ L.P. Hammett¹⁾ の得たアントラキノンの結果と完全に一致する。但しこの際酸度函数として Hammett の後表²⁾ を使用し、又最小自乗平均を用いずに相加平均を使用したために pK 単位で約 0.5 の差を生じた。紫外部において同じくカルボニル基を有するベンゾフェノン等の追試結果に比して pK の数値の揺ぎの大きなのはこの領域における分光器の分解能の低いためと推察される。

p-ナフトキノン, ナフトアセンキノンの各硫酸々度における補正吸収曲線を第3図, 第4図に例示する。

本報において計算せられた pK の値は水平移動によって補正した吸収曲線より算出せられた。次に各酸度, 各波長における吸光係数, 又は光学濃度, 及び pK を第2表及び第3表に例示する。

(6) ベンゾアントロン, ベンゾナフテノン, メチレンアントロン, アントロンの硫酸中の吸収スペクトルと塩基度 ベンゾアントロン, ベンゾナフテノン, メチ

第2図 アントラキノンの各濃度硫酸中の吸収スペクトル(補正)

第3図 *p*-ナフトキノンの各濃度硫酸中の吸収スペクトル

第4図 ナフトアセンキノンの各種硫酸濃度中の吸収スペクトル(補正)

第2表 isobestic point 法に依るアントラキノンの pK 値

波 長 (Å)	硫酸, 水, 混合物中の吸 光係数 ($\epsilon \times 10^{-4}$)					
	100%	96%	93%	89%	$pK^{(1)}$	$pK^{(2)}$
3,700	0.57	0.56	0.55	0.54	-7.12	-7.13
3,800	0.75	0.73	0.68	0.59	-7.43	-7.43
3,900	0.92	0.86	0.76	0.60	-7.15	-7.56
4,000	0.99	0.92	0.81	0.59	-7.45	-7.54
4,100	0.98	0.93	0.80	0.56	-7.45	-7.58
4,200	0.92	0.88	0.75	0.53	-7.46	-7.52
4,300	0.75	0.70	0.59	0.45	-7.48	-7.40
4,400	0.60	0.50	0.40	0.30		
平均値					-7.5	

1) 100% H_2SO_4 と 96% H_2SO_4 における吸光曲線より算出せるもの。但し 100% H_2SO_4 中で完全にイオン化せるとの仮定をおく

2) 100% H_2SO_4 と 93% H_2SO_4 における吸光曲線より算出

レンアントロン等は比較的低濃度硫酸に溶解し、これよりその有する pK はアントラキノン等カルボニル基2個を有するキノン類よりも遙かに大であるという事が直ちに予想される。又これら化合物は硫酸中において強い螢

第3表 isobestic point 法に依るナフト
センキノンの pK 値

波 長 (Å)	硫酸、水混合物の吸収係数			pK	
	*** 100%	96%	91%	(100 ~96%)	(100 ~91%)
5,600	0.83	0.62	0.55	-8.07*	-7.80*
5,700	0.85	0.60	0.50	-8.17**	-8.01**
5,800	0.84	0.55	0.44	-8.29	-8.10
5,900	0.90	0.50	0.36	-8.45	-8.28
6,000	0.93	0.47	0.30	-8.53	-8.42
6,100	0.90	0.42	0.25	-8.60	-8.51
6,200	0.72	0.34	0.19	-8.59	-8.68
6,300	0.48	0.23	0.13	-8.57	-8.52
平 均 値				-8.4	-8.4

*,** 平均値よりの偏差が大なるもので省く

*** 100% 附近では ϵ_{BH^+} は急激に変化する故精密なる % 決定を氷点降下法より行わねばならぬが、本報では逆に ϵ_{BH^+} の飽和点をとりこれを 100% H_2SO_4 として取扱った

光を有する。第5, 6図にこれら物質の各硫酸々度における吸収スペクトル曲線を示す。この曲線に対しても溶媒効果を補正して山の位置を合せて pK の計算を行った。上述の如くベックマン DU 型分光器において蛍光による吸収係数の変化を除去できず、Beer の法則は厳密には成立せず正確なる pK の計算は行えずメチレンアントロンにおいてこの傾向は著しいが、一般に Stokes の法則により蛍光の山は長波長部にずれるので、吸収係数に及ぼす影響は pK の算出の際、酸度函数 H_0 に比して小と考へて一応近似的に pK を算出した。此の様に稍稍不正確であるが一応近似的に求めた pK の値は、ベンゾアントロンについて pK 単位で -3.2、ベンゾナフテンについて -0.8、メチレンアントロンについて -3.3、アントロンについて -5.3 でありアントロンを除きいずれもアントラキノン等カルボニル基2個を有するキノン類の pK 値よりも遙かに大である。

(7) ビオラントロン、ピラントロン、アントアントロン等の硫酸溶液中の吸収スペクトルと塩基度 此等縮合多環系建築染料類の硫酸溶液中の吸収スペクトルは(5)に述べたアントラキノン類の吸収よりも更に長波長部に偏り、又吸収曲線の傾斜も急激になるために pK 値の変動もアントラキノン等 に比して稍々大となるが一応各波長における pK の平均は一連の系列に対して比較しうると考えられる。ビオラントロン A(X), ピラントロン(IX), ジベンゾピレンキノ(Ⅷ), アンとアントロン(Ⅶ), イソビオラントロン(XI)等について各硫酸酸度に於ける吸収曲線を第7~11図に又アントアントロンの各波長に於ける pK 値の算出を第4表に示す。

第5図 ベンゾアントロンの各濃度硫酸中の吸収スペクトル

第6図 ベンゾナフテンの各濃度硫酸中の吸収スペクトル

* 98~100% 硫酸中における吸収曲線については測定中であり 96% 硫酸中における ϵ をもつて ϵ_{BH^+} と大体考へうる。

第7図 ビオラントロンAの各濃度硫酸中の吸収スペクトル

これら化合物群の示す pK はアントラキノン類の pK に対応し、核の増加の影響は見られない。

(8) ジアントラキノン、メソナフトジアントロン、ベンゾペリレンキノ、等の硫酸溶液中の吸収スペクトルと塩基度 ジアントラキノン(XV)の硫酸中の吸収

第8図 ジベンゾピレンキノンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル

第9図 アントアントロンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル

第4表 各酸度硫酸中のアントアントロンの吸収と pK

$\lambda(\text{\AA})$	log D/D & H_2SO_4 %				pK	
	*** 100%	96%	92%	85%	pK ₁ *	pK ₂ *
6,500	0.500	0.450	0.360	0.310	-7.6	-7.5
6,600	0.56	0.51	0.34	0.25	-7.5	-7.7
6,700	0.63	0.55	0.30	0.20	-7.7	-7.8
6,800	0.66	0.55	0.26	0.15	-7.8	-8.0
6,900	0.58	0.44	0.22	0.12	-8.1	-8.1
7,000	0.38	0.28	0.17	0.09	-8.0	-8.0
7,100	0.25	0.16	0.13	0.07	-8.2**	-7.8
平均					-7.8	-7.9
					∴ pK = -7.9	

* pK₁ は 100% H_2SO_4 と 96% H_2SO_4 より算出せし pK 値

pK₂ は 100% H_2SO_4 と 92% H_2SO_4 より算出せし pK 値

** 省略 pK 値の幅が大きいため省く

*** 100% の決定を精密に行わねばならぬが本報では計算量の SO_3 と 96% H_2SO_4 を混じて ϵ_{BH^+} が大体一定の所で 100% と考えた。

第10図 ピラントロンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル

第11図 イソピラントロンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル

スペクトルは時間と共に変化するが1時間以内においては物質に変化のない事を確認し、試料調整後1時間以内に各酸度における吸収スペクトルを測定した。この他にメゾナフトジアントロン (XII), ベンゾペリレンキノン (XIV) 等の如く二個の核が一つの共軛二重結合により共軛されている系列は、その有する pK を各吸収曲線より算出すれば大体 -5~-6 の間にありベンゾアントロン (V), 類の有する -3 附近の pK とカルボニル基2個を有するアントラキノンの pK -7~-8 の中間にあり、アントロン (XVII) ベンゾフェノンの pK 値に対応する。第12, 13 図にジアントラキノン, メゾナフトジアントロンの硫酸中の吸収スペクトル図を示す。

この系列中ジフェノキノン (XVI), については硫酸溶液中の変化が速く、重合、分解等が本測定条件では起っていると推察される。

本研究に使用した各試料の構造式及び pK は第5, 6 表に纏めておいた。

第12図 ジアントラキノンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル

第13図 メゾナフトジアントロンの各酸度硫酸中の吸収スペクトル

第5表 アントラキノンのH⁺添加物の共鳴構造

III. 実験結果に対する考案 (その1)

以上の実験結果より考察すると、ベンゾアントロン (V)、メチレンアントロン (VI)、ベンゾナフテノン (IV) 等カルボニル基1個を有する縮合多環系ケトン類は、アントラキノ (II)、フェナントラキノ (XVII)、アントアントロン (VII) 等カルボニル基2個を有する縮合多環系キノン類に比して遙かに大なる塩基度を有し pK 単位で約4即ち1万倍の差を有する。此の現象は A. Albert 等⁴⁾ の行つた含窒縮合系多環系芳香族炭化水素類の塩基度の研究に於て、窒素原子1個を含有するピリジン、キノリン、アクリジン等が窒素原子2個を含有する、ピリミジン、キノキサリン、フェナジンに比して其の有する塩基度が遙かに大であり pK 単位で約4の差を有する事と対比される。A. Albert 等の説明としては一つの窒素原子が、電子吸引的であり他の一つのプロトン親和力を減ずると説明しており、本研究におけるキノン類についても共軛系に属しているカルボニル基の一つが、他の一つのカルボニル基の塩基度を減ずると、A. Albert の見解をそのまま適用できる。本報における実験結果によれば、カルボニル基1個を有するものについては、2個の核の共軛のきれた非平面的なベンゾフェノン (XIX) の pK は約 -6、それよりも平面的なアントロン (XVIII) では約 -5.3 各核が完全に共軛されている平面構造のメチレンアントロン (VI) では約 -3.5、同じくベンゾアントロン (V) では約 -3.2 となりカルボニル基の属する核の π 電子系の状態でその有する塩基度も著しく異つており、完全に共軛されている核程カルボニル基の塩基度を高める結果となつている。アントロン (XVIII) の水素を酸素原子で置換したアントラキノ (II)、縮合多環炭化水素アントアントレンの水素2個を酸素で置換したアントアントロン (VII) 等の様にカルボニル基2個を含む化合物になると実測される pK 値は急激に小さくなり約 -8 となる。A. Albert 等の見解に従えば形式的な対比説明ができるが、二つのカルボニル基の一つが electron-donor となり、他の一つが electron-acceptor となつれば、electron-acceptor となつた方のカルボニル基の塩基度が増加しなければならぬ筈である。又ビオラントロン (X)、アントアントロン (VII) の実測 pK 値が -7~-8 となることも説明しにくい。故にむしろ L.P. Hammett, J.A. Deyrup⁵⁾ のアントラキノンの硫酸中における氷点降下の測定結果を無視する事になるが、まず一個目のカルボニル基に H⁺ が附加して、その結果として他の一個のカルボニル基を含む残りの共軛系の電子を吸引し、残余の系のカルボニル基の塩基度を低下させる

と考えた方が考えやすいと判断されるので(その2)に後述する如き説明を一応行つた。

IV. 実験結果に対する考案 (その2)

一般に H^+ がカルボニル基に附加して $(>C=OH)^+$ ($>C-O-H^+$) の混成共鳴をなす形となり、全般的に附加前の形よりイオン構造を含めた共鳴構造が増す度合の大なるもの程 pK が大になる事は予想される。 pK は熱力学的に (1)' で表わすことができる。

$$RTpK = \Delta F = \Delta H - T \Delta S \dots (1)'$$

この際 ΔH を二つの部分 即ちプロトンとカルボニル酸素の結合エネルギー H' と共鳴エネルギー R の差とにわけて考えれば (2)' 式となり、

$$\Delta H = \Delta H' + \Delta R \dots (2)'$$

$\Delta H'$ とエントロピー項 ΔS は本報におけるキノンの系列に対して一定とみて $\Delta H' - T \Delta S = k$ とおけば (3)' 式を得る。

$$RTpK = k + \Delta R \dots (3)'$$

ΔR はプロトン附加型の共鳴エネルギー R_{H^+} と、キノンの共鳴エネルギー R_Q の差となる。又縮合多環芳香族炭化水素の場合においては下記の経験式 (4)' により、その共鳴エネルギーは近似される³⁾。

$$R = a + bD + c \ln N \dots (4)'$$

この際 D は二重結合数、 N は Kekulé 構造の数である。P.G. Carter のキノン、ハイドロキノンの場合における取扱法に類似して、(4)' 式がカルボニル基を有する縮合多環芳香族化合物や、それらのプロトン附加物にも適用できると仮定すると、温度一定 ($T = 293 \pm 3^\circ K$) で次式が成立する。

$$pK = b'' + c' \log(N_{H^+}/N_Q) \dots (5)'$$

但し N_{H^+} は H^+ 附加物の Kekulé 構造数、 N_Q はキノンの Kekulé 構造数である。

(5)' 式より考えれば各化合物の有する塩基度を pK で表示すれば、それは H^+ 附加前のキノンの型と、附加後の型の Kekulé 構造数の比に対応すると考えられる。今アントラキノン (II)、ビオラントロン (X)、メゾナフトジアントロン (XII)、ベンゾアントロン (V)、アントロン (XVIII) についてプロトンが一個だけカルボニル基に附加すると考えて 第6表 に示す如く、最も粗い近似を考え同一型に属する各共鳴構造を等価と見做して、プロトン附加後の共鳴構造数と附加前のキノンの共鳴構造の比 (N_{H^+}/N_Q) の対数を評価* すれば、各々約 0.7, 1.05, 1, 0.82, 0.7 となり実測 pK 値と直線的な対応を示さず、全くばらばらで、各化合物の pK は (5) 式より説明がつかなくなる。故に L.P. Hammett, A.J. Deyrup³⁾

の硫酸溶液中の氷点降下の結果とは相反するが、アントラキノン等カルボニル基2個を有するキノン類についてはプロトンが2個附加加するとして、すなわち2個のカルボニル基の夫々に対してプロトンの解離平衡を考えて、実測された $pK \sim 7 \sim 8$ なる実験値は第二段目の解離恒数と考え、第一段階のものはアントラキノン類等キノンの硫酸に対する溶解度より析出するために実測不能と解釈すれば、第6表に示す各段階の共鳴構造数より $\log(N_{H^+}/N_Q)$ を算出して各化合物の pK との関係は第14図上に示す様に、大体 (5) 式に表示される直線上に並ぶ事を見出した。

第14図 共鳴構造比 (対数) と pK の関係

以上の見解は飽迄、実験値の説明を合理的にせんがための見解であり、実際に各化合物について厳密に氷点降下の実験により H^+ が何個附加したかを定めねばならないと考える。然しながら著者等があえて L.P. Hammett, A.J. Deyrup の測定結果を無視して、これ等共軛系のキノン類にプロトンの二重荷電を許し、各カルボニル基に H^+ の解離平衡を考えたのは次の様な理由による。(1) これ等キノン類の硫酸溶液を二価のクロムイオン (Cr^{++}) で還元すれば溶液の呈色変化を来し、ベンゾアントロン類の硫酸溶液の場合の如く強い蛍光をいずれも有する様になり⁹⁾ 恰かもカルボニル基の一個のみが還元されたかの如く思われ^{**}、又ベンゾアントロン類においては Cr^{++} イオンでは還元されない事、又この反応に酸化還元平衡が見られ、次式 (6)' の如き平衡が予想される事。これについては後報において詳述する予定である。

* 後出 共鳴構造数の詳細を見よ

** これについては全く逆の見解も成立する、既にアントラキノン等にはプロトン1個しか附加していなく、これが還元されると同時に他のカルボニル基にプロトンが附加してベンゾアントロン等の場合と同じになると考えればこれに必ずしも有力なる傍証とはならない

(2) 又酸素原子より電気陰性度の低い炭素原子、水素原子のみよりなる縮合多環芳香族炭化水素類に属するジベンゾピレン、ピオラントロンBの還元生成物たるピオランスレンB等の硫酸溶液の吸収スペクトルの研究において硫酸酸度の変化により吸収曲線より2個の解離平衡が予想される事⁷⁾より***, ジベンゾピレンキノンにおいて当然2個のH⁺の附加を考えても良く、アントラキノン等他のキノン類についても同様と考えられる事。

(3) 同様に縮合多環芳香族炭化水素に対するAg⁺イオンの附加平衡についても明瞭に2個の解離定数が求められている事⁸⁾⁹⁾。

以上の如き理由に基き此等縮合多環キノン類とH⁺との間に、2段の解離平衡を敢て考えると、一例としてアントラキノンをとれば、後章に述べるが如き方法で各段階の共鳴構造数N_{II}を評価すると、第一段階の解離平衡即ちアントラキノンの有する一個のカルボニル基に初めてH⁺が附加する平衡に対し、アントラキノンのKekulé構造数N_Q=4、アントラキノンにH⁺が一個附加した時のKekulé構造数、N_{II}+20となり、之よりlog

(N_{II}/N_Q)=0.699の値を求めて図(XIV)から逆にこの平衡に対するpKを求めるとpK≈-4となる。この値がベンゾアントロン類の様にカルボニル1個しか持たない化合物のpK値に対応するわけであり、この値は核の大きさその他より妥当と思われる。その他、*h*-ナフトキノン等、他のキノン類についても同様のpKの評価をなす。又ピオラントロン、アントアントロン、ジベンゾピレンキノンの実測pK値を二個目のH⁺の解離平衡に対するpK値と解釈すれば、第6表に記載するプロトン1個附加物のイオン構造数とプロトン2個附加物のイオン共鳴構造数の比はどの化合物についても、大体一定となり、アントラキノンのそれに等しくなり核が増大してもN_{2H}⁺/N_H⁺****の値が飽和してpKの値も変化しない事が説明される。

V. 各H⁺附加段階の共鳴構造数の評価法

キノンとその附加段階の共鳴構造についてアントラキノンを例として考察してみる。第5表に示す如くアントラキノ分子の共鳴構造には、(i) 安定なるKekulé構造(I)4個とイオン分極構造(II)32個が考えられる。この場合各構造に属する共鳴構造間にはエネルギー

*** これについては第2報に報告の予定である

**** N_{2H}⁺はH⁺2個附加物の一次共鳴構造数、N_H⁺はH⁺1個附加物の共鳴構造数

第6表 各種縮合多環系建築材料及び其の基本誘導体のH⁺附加物の共鳴構造数とpK

Index No.	物質名	キノン構造	H ⁺ 1個カルボニル基附加構造	H ⁺ 1個附加カルボニル基附加型構造	H ⁺ 2個カルボニル基附加型構造	H ⁺ 2個附加一次カルボニル基附加型構造	H ⁺ 2個附加二次カルボニル基附加型構造	硫酸呈色	pK実測値	二次共鳴構造寄与構造	
(I)	<i>h</i> -ナフトキノン	2	2	7	2	14	16	赤色	-7.5	≈0.1	*螢光の為測定精度悪し
(II)	9,10-アントラキノン	4	4	16	4	32	40	黄色	-7.5	≈0.1	
(III)	ナフタセンキノン	6	6	25	6	50	114	赤色	-8.4	≈0.1	
(IV)	ベンゾナフトキノン	3	3	20				黄(強黄緑螢光)色	-0.8*		
(V)	ベンゾアントロン	6	6	36				赤(強赤橙色螢光)色	-3.2*		
(VI)	メチレンアントロン	4	4	20				赤(強赤橙色螢光)色	-3.4*		
(XVII)	フエナントラキノン	4	4	13	4	26	47	緑色	-7.1	≈0.1	
(VIII)	アントアントロン	9	9	60	9	120	285	暗緑色	-7.9	≈0	
(X)	ピオラントロンA	36	36	369	36	738	2,314	赤紫色	-7.3	≈0.1	
(XI)	イソピオラントロン	36	36	363	36	726	2,369	緑色	-6.5	≈0.2	
(XII)	3,10-ペリレンキノン	5	5	42	5	84	228	赤色	-5.5	≈0.5	**時間的变化有る為測定不能
(XIII)	メゾナフトジアントロン	16	16	144	16	288	864	赤色(赤色螢光)	-6.0	≈0.4	
(XIV)	ベンゾペリレンキノン	12	12	90	12	180	(>400)	赤色(橙色螢光)	-5.3	(>0.5)	
(XV)	ジアントラキノン	16	16	128	16	256	632	赤色	-5.0	≈0.7	
(XVI)	ジフエノキノン	1	1	6	1	12	18	茶褐色	**		
(IX)	ピラントロン	24	24	176	24	352	(≈1,500)	青色	-6.0	~	
(VII)	ジベンゾピレンキノン	12	12	81	12	162	(>300)	檸檬黄色	-7.4	≈0	
(XVIII)	アントロン	4	4	16				黄(微黄色螢光)色	-5.5		
(XIX)	ベンゾフエノン	4	4	16				微黄色	-6.0		

差はないと仮定する。(ii) 次にアントラキノンのカルボニル酸素に H^+ が1個附加したものの共鳴構造は、カルボニル酸素上に形式陽電荷をもつ型(Ⅲ) 4個と、この⊕電荷をカルボニウムイオンの形で共軛系内の移動しうる炭素原子上に移動させた型(Ⅳ) 16個が考えられる*****。(iii) 最後に2個のカルボニル酸素がそれぞれプロトンを附加したものの共鳴構造(Ⅴ) 4個と、酸素原子上の⊕電荷2個の中1個を、カルボニウムイオンの型で共軛系内炭素原子上に移動した型(Ⅵ) 32個と、酸素原子上⊕電荷2個を2個ともカルボニウムイオンの型で共軛系内炭素原子上に移動した型(Ⅶ) 40個が考えられ、この際⊕電荷の移動に関しては隣接せる炭素原子がそれぞれ荷電を持つ構造はあり得ないもの(隣接荷電の通則)として省略した。この際構造(Ⅶ)は構造(Ⅵ)に比して、2個の陽電荷が共に炭素原子にある関係上、エネルギー的に不安定と考え同時に評価する事を避けて、前者を二次共鳴構造、後者を一次共鳴構造と區別して、一次共鳴構造に比して、二次共鳴構造は $1:x$ なる比をもつて寄与すると考えた。この様にして種々のキノンとそのプロトン附加体の共鳴構造式の数をかぞえ第6表に示してある。さてアントラキノン分子について各段階の構造の寄与を、最も粗なる近似で考え、同一構造に属する共鳴構造は皆等価であると考えれば、(i) Kekulé構造数4に対してイオン分極構造数(Ⅱ) 32個をイオン分極構造の寄与がごくすくないとして省略する。(ii) H^+ 1個附加物については第6表の如く(Ⅲ)と(Ⅳ)と合計20とみる。(iii) H^+ 2個附加物については第6表の如く一次の共鳴構造(Ⅴ)、(Ⅵ)計36個が考えられ、⊕電荷を2個カルボニウムイオンの形で共軛系内炭素原子に移動した二次構造(Ⅶ)の40個の寄与は第14図の直線上に位置する為には殆んど考えなくてもよい様である。

又ベンゾナフテノンについては第6表に記載する如く H^+ 附加前の Kekulé 構造数は3、カルボニル基に H^+ が附加した構造数は3であり、このカルボニル基に附加した⊕電荷をカルボニウムイオンの型で共軛系内炭素原子上に移動した構造数は20である。以上よりアントラキノンの pK_{II} とベンゾナフテノンの pK_I との比較に於て $\log N_{2H^+}/N_{H^+}$, $\log N_{H^+}/N_Q$ を出せば夫々 $\log 2.25$, $\log 7.7$ となりアントラキノン類とモノケトン類との pK の大きな差が説明できるようにも思われる。又ビオラントロン(X), イソビオラントロン(XI), アント

アントロン(VII)等についても第6表に記載せるが如き、 H^+ 1個附加共鳴構造数、 H^+ 2個附加の一次共鳴構造、二次共鳴構造数を有しており、実測 pK 値は第二段の解離平衡の pK_{II} と考え N_{2H^+} として一次共鳴構造のみを考えれば $\log(N_{2H^+}/N_{H^+}) \approx \log 2$ となり、アントラキノン類のそれに略々等しく、共軛核が大となつてもカルボニル基の塩基性に変動がなく一定値 $-7 \sim -8$ に飽和してくる事実が説明できる。一方メゾナフトジアントロン(XII), ジアントラキノン(XV), 等の系列は pK 値 $-5 \sim -6$ を有しており第6表に記載せる一次共鳴構造数のみを N_{2H^+} にとると、アントラキノン類の $\log(N_{2H^+}/N_{H^+})$ に近似してその pK 値を説明できず、第14図の直線上に存在するためには、二次の共鳴構造の寄与を、相当程度考慮せねばならない。今一次共鳴構造(N'_{2H^+})の係数を1とし、二次共鳴構造(N''_{H^+})の寄与係数の自乗を x^2 とすれば $N'_{2H^+} + x^2 N''_{H^+} = N$ において此等系列が第14図の直線上に並ぶ様に x を定めて此等系列の化合物に対して二次の共鳴構造の寄与を考え第6表に記載した。ジアントラキノンについては二次共鳴構造の係数は一次構造に比して ≈ 0.7 の比率を有する。アントラキノン、アントアントロン等では、前述の様に $x \approx 0$ である。

VI. 結 論

縮合多環芳香族系建築染料及びその基本誘導体の硫酸中における呈色反応を利用し、硫酸の酸度を変化した時に生成する化合物の量を Beckmann DU 型分光器を使用して測定する事によりその有する塩基度を求めこれを pK で表示した。その結果ベンゾナフテノン、ベンゾアントロン、メチレンアントロン等カルボニル基1個を有する化合物群はアントラキノン、*p*-ナフトキノ、アントアントロン、ビオラントロン等カルボニル基2個を有する化合物群に比して著るしく大なる pK を有する事を発見した。又ビオラントロン、アントアントロン等の様にカルボニル基の属する共軛系が大になつても、アントラキノン、*p*-ナフトキノ等に比して pK は殆んど変化しない。この結果は A. Albert 等の縮合多環系窒素系炭化水素の塩基度の研究に於てピリジン、キノリン、アクリジン等窒素原子一個を含む系列が、ピリミジン、キノキサリン、フェナジン等窒素原子二個を含む系列の pK よりも遙かに大なる pH を有する事と形式的に対比される。又 pK が H^+ 附加以前と附加後の状態の共鳴エネルギーの差に対すると考え、アントラキノン類等キノン類の pK 実測値は二段目の解離恒数であると解釈すればベンゾアントロン、メチレンアントロン等モノケト

***** H^+ 1個附加の場合にもカルボニル酸素に附加した型(Ⅲ)とカルボニウムイオン型(Ⅳ)とは同等に評価できないが、この場合は(Ⅲ)と(Ⅳ)のエネルギー差は小と仮定して一次構造二次構造に分けず同等に評価した

ン類とアントラキノ等キノンの pK 値は第 14 図の如くそのプロトン附加前と附加後の共鳴構造の比の対数に対応し略々直線上にあり、二系列間の pK の大きな差を定性的ながら説明できる。又ビオラントロン、アントアントロン等のカルボニル基の有する pK は、その属する共軛系のベンゼン環が増大してもアントラキノ等の pK に比して変化がなく $-7 \sim -8$ に飽和する事の説明も一応行えるが、前述した様に Hammett 等は氷点降下法によつて、アントラキノンではプロトンが 1 個しか附加しないと云う結果を報告しているのこゝに述べた解釈と一致しない。この点に関しては、氷点降下法によるこれら化合物の附加するプロトン数の測定を現在計劃中である。ジアントラキノ等一つの共軛二重結合で二つの核が共軛される系列の pK 値は $-5 \sim -6$ でありモノケトン類とキノンの中間にありそのプロトン附加の状態の共鳴構造数のとり方についてもアントラキノン、アントアントロン類の如く一次共鳴構造数のみでは第 14 図の直線上に位置せず、二重荷電を核内に許す二次の共鳴構造数の寄与を相当程度迄考慮しなければ説明できない。これは又二つの核を共軛する二重結合の二重結合性が小さく二つの核がある程度独立である事を意味してい

ると思われる。

終りに本実験を御指導下さつた、赤松秀雄教授、井口洋夫博士、松永義夫氏に対して心より、感謝の意を捧げる。猶本実験は日化 1953 年会、1954 年会講演に於て講演せしものの一部であり、研究費用の一部は文部省科学試験研究費によつた。(昭和 30 年 6 月 27 日受理)

文 献

- 1) L.A. Flexer, L.P. Hammett, A. Dingwall: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2103 (1935)
- 2) L.P. Hammett: "Physical Organic Chemistry" Mac Graw Hill Co. New York. 1940
- 3) P.G. Carter: *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 597 (1949)
- 4) A. Albert, R. Goldacre, J. Philips: *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2240
- 5) L.P. Hammett, J.A. Deyrup: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1900 (1933)
- 6) 半田隆: 未発表
- 7) 半田隆: 未発表
- 8) R.E. Kohfal, H. Lucas: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3931 (1954)
- 9) L.J. Andrews, R.M. Keefer: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3644 (1949)

羊毛防虫剤の研究 (第 22 報)

On the Moth-proof Agents for Wool (XXII)

Mitin FF の 合 成

Synthesis of Mitin FF

松 井 弘 次*・小 保 方 悦 雄*

Koji Matsui

Etsuo Obokata

要旨 Mitin FF (I) (その *s*-ベンジルチウロニウム塩, mp 209.5°C) を次の順序で合成した。*p*-クロルフェノールと 2,5-ジクロルニトロベンゼンより得た 4,4'-ジクロル-2-ニトロジフェニルエーテル (II) を濃硫酸でスルホン化して 4,4'-ジクロル-2-ニトロジフェニルエーテル-2'-スルホン酸 (III) を得た (97%), 塩化物 (III') mp 128.5°C, アミド mp 226°C; スルホン基の導入位置は次の結果から明かとなつた。(III') は五塩化磷-塩素と共に加熱すると mp 85.5°C の 2,4,4'-トリクロル-2'-ニトロジフェニルエーテル (V) を, 又塩化チオニルとの加熱により mp 73.5°C の 2,4,2',4'-テトラクロルジフェニルエーテル (IV) を与えた。(III) は酢酸と鉄粉により 4,4'-ジクロル-2-アミノジフェニルエーテル-2'-スルホン酸 (IV) を与えた (95%)。そして (I) は (IV) より次の方法で得られた。

(a), (IV) + 3,4-ジクロルフェニルイソシアナート (85~90%), (b), (IV) + クロルギ酸フェニルエステル $\rightarrow$ (IV)-NHCO $\cdot$ OC₆H₅ (IV'), (IV') + 3,4-ジクロルアニリン $\rightarrow$ (I) + フェ

* 群馬大学工学部有機合成化学教室 (桐生市天神町)