

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 1 (1984)〕

Relation between the First and Second Nonaqueous Reduction Potentials of Substituted Stilbenes

BUNJI UNO, YOSHIO MATSUHISA, KENJI KANO,
TANEKAZU KUBOTA

スチルベン誘導体の非水系ポーラログラフの第1と第2還元電位の関係

宇野文二, 松久嘉夫, 加納健司, 窪田種一

4, 4'-2置換スチルベン類の非水系ポーラログラフでは2つの還元波が得られる。第1還元電位 ($E_{1/2.1}^{r.e.d}$), 第2還元電位 ($E_{1/2.2}^{r.e.d}$) はそれぞれモノアニオンラジカル及びダイアニオンラジカルの生成に対応している。我々は $E_{1/2.1}^{r.e.d}$ および $E_{1/2.2}^{r.e.d}$ の物理化学的意味を Born-Haber 型熱力学的サイクルおよび分子軌道計算を用いて明らかにした。用いた計算方法は PPP-SCFMO, LP-SCFMO, および CNDO/2 の各方法である。この結果, ($E_{1/2.1}^{r.e.d} + E_{1/2.2}^{r.e.d}$) および ($E_{1/2.1}^{r.e.d} - E_{1/2.2}^{r.e.d}$) という物理量に関してその物理化学的意味を明らかにする理論式を提出した。これらの理論式に上記 4, 4'-2置換スチルベン類の実験データを適用して解析した結果, よく理論式の関係を満した。ただし, ニトロ基置換体については $E_{1/2.1}^{r.e.d}$ と $E_{1/2.2}^{r.e.d}$ の差が通常の有機化合物に比べて大きく, $E_{1/2.2}^{r.e.d}$ が非常に negative に shift する事実を見出した。共役系ニトロ置換体についてこの事実をより確かめるために, 高速サイクリックボルタンメトリ法を用いて $E_{1/2.1}^{r.e.d}$ および $E_{1/2.2}^{r.e.d}$ を測定した。ニトロ置換基は強い electron acceptor であるので, モノ-及びダイアニオンの電荷分布は中性分子より相当ずれていると考えられる。したがって溶媒との short range の相互作用が大きく効いてくるため, 上記理論式よりずれる傾向にあると思われる。

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 1691 (1984)〕

New Description of the Substituent Effect on Electronic Spectra by Means of Substituent Constants. II.* n- π^* and π - π^* Transitions

BUNJI UNO, YOSHIO MATSUHISA, KENJI KANO,
TANEKAZU KUBOTA

電子スペクトルに対する置換基効果の置換基定数による新しい取扱い。

II.* n- π^* と π - π^* 遷移について

宇野文二, 松久嘉夫, 加納健司, 窪田種一

電子スペクトルに対する置換基効果は分子軌道理論を背景として種々研究されてきた。IR の group 振動, NMR の chemical shift 等の物理定数に対する置換基効果がいわゆる Hammett 型置換基定数で説明できることはよく知られている。しかし, 電子スペクトルは互いに異なる2つ以上の電子状態間の電子遷移に起因するため, その置換基効果は単純に置換基定数で説明できない。我々は先に, Swain 等の F, R 置換基定数を用いて電子スペクトルの置換基効果を説明する(1)式を提出した。 ${}^1{}^3E_{n\sigma \rightarrow 1u}^{u,v} = aF + bR + c \cdots (1)$ この(1)式は HOMO \rightarrow LUMO 遷移の寄与が高く同じ性格の π - π^* 吸収帯に対して, 分子軌道理論を背景に理論的に導かれた。本報告では(1)式が共役系の上記 π - π^* 吸収帯のみならず n- π^* 吸収帯にも適用でき, 電子スペクトルに対する置換基効果に置換基定数を適用する一般式であることを証明した。用いた化合物は4-置換アゾベンゼン類である。これらの置換体について CNDO/S法を用いて配置間相互作用に考慮に入れた励起状態を計算し, 電子状態および電子スペクトルの性格について詳細に検討した。その結果, この系に対する(1)式の適用は理論的に確認され, 実験結果も理論と良い一致を示した。

* 第1報: Chem. Pharm. Bull., 31, 373 (1983)