

オルト-ヒドロキシ芳香族アルデヒド, パラ置換ベンジリデンヒドラゾンの
紫外吸収スペクトル¹⁾

小川建志, 小野行雄, 上田 陽
九州大学薬学部²⁾

Ultraviolet Absorption Spectra of *ortho*-Hydroxyaromatic Aldehyde
para-Substituted Benzylidenehydrazones¹⁾

KENJI OGAWA, YUKIO ONO and Yo UEDA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University²⁾

(Received June 7, 1975)

Ultraviolet absorption spectra of 18 aldehyde azines, derived from two kinds of aromatic aldehydes, were measured in ethanol. All spectra were separated into their component peaks by the method of peak analysis. Results of peak analyses showed that the substituent at the *para* position of $>C=N-N=CH-C_6H_5$ group does not exert any rational substituent effect expected from their electronic nature. In order to clarify the nature of transition of absorption bands, theoretical transition energies of all compounds were calculated by the ASMO-SCF-LCAO-CI-MO method. The reasonable agreement between the experimental and theoretical transition energies of each compound indicate that almost all of component peaks are assignable to $\pi-\pi^*$ transition.

1種類の芳香族アルデヒド2分子から誘導されるアルデヒドアジン類(以下対称型という.)では, 共役系中の $>C=N-N=C<$ 構造に対して同一の置換基が対称に配置している. このため置換基の電子的効果は明瞭でない. 例えば, 対称型アルデヒドアジン類の電子衝撃によるフラグメンテーション³⁾では, 置換基効果が認められない. しかし2種類の芳香族アルデヒドから誘導されるアルデヒドアジン類(以下, 非対称型という.)では2つの置換基は電子的効果を異にするので, 一つの置換基を固定すれば他の置換基の電子的効果が明瞭になるものと期待される. 著者らはこの観点から, これまでほとんど知られていない非対称型アルデヒドアジン類の物理化学的性質を検討することにした.

芳香族アルデヒドアジン類の紫外吸収(UV)スペクトルについては, 対称型では測定結果⁴⁾ また benzaldehyde azine,⁵⁾ salicylaldehyde azine^{4d)} の分子軌道法による遷移エネルギーの計算の報告があるが, 非対称型については全く報告がない. 著者らは合成した非対称型の化合物について紫外吸収スペクトルを測定し, 得られたスペクトルのピーク解析を行ない, さらに Pariser-Parr-Pople (以下 P-P-P と略す.) タイプの ASMO-SCF-LCAO-CI-MO 法によって遷移エネルギーおよび振動子強度を求めて吸収スペクトルの帰属を行なった.

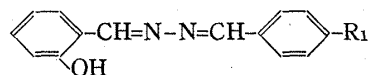
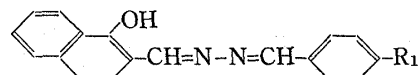
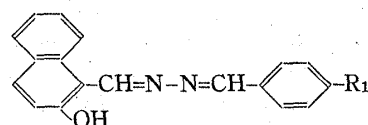
結 果 と 考 察

試料

この研究に使用した化合物は次に示す 18 種類である.

Salicylaldehyde *para*-substituted benzylidenehydrazones

- 1) この報文を“分子軌道法の応用”第7報とする. 第6報: 小川建志, 上田 陽, 薬誌, 95, 1317 (1975).
- 2) Location: Maedashi, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan.
- 3) 柘植乙彦, 田代昌士, 外間宏三, 日化, 90, 572 (1969).
- 4) a) E.R. Blout, R.M. Gofstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 13 (1945); b) L.N. Ferguson, T.C. Goodwin, *ibid.*, 71, 633 (1949); c) H.C. Barany, E.A. Braude, M. Pianka, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1889; d) M. Bossa, A. Sgamellotti, F.A. Gianturco, *ibid.*, 1969, 742; e) A. Weller, H. Wolf, *Ann. Chem.*, 657, 64 (1962).
- 5) O. Polansky, *Monatsh. Chem.*, 88, 670 (1957).

I: $\text{R}_1=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ II: $\text{R}_1=\text{CH}_3$ III: $\text{R}_1=\text{Cl}$ IV: $\text{R}_1=\text{Br}$ V: $\text{R}_1=\text{CN}$ 1-Hydroxynaphthalene-2-carbaldehyde *para*-substituted benzylidenehydrazonesVI: $\text{R}_1=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ VII: $\text{R}_1=\text{OCH}_3$ VIII: $\text{R}_1=\text{CH}_3$ IX: $\text{R}_1=\text{Cl}$ X: $\text{R}_1=\text{Br}$ XI: $\text{R}_1=\text{CN}$ 2-Hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde *para*-substituted benzylidenehydrazonesXII: $\text{R}_1=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ XIII: $\text{R}_1=\text{OCH}_3$ XIV: $\text{R}_1=\text{CH}_3$ XV: $\text{R}_1=\text{H}$ XVI: $\text{R}_1=\text{Cl}$ XVII: $\text{R}_1=\text{Br}$ XVIII: $\text{R}_1=\text{CN}$

測定結果

Fig. 1 に化合物 (XV) の同じ濃度のエタノールおよびトルエン溶液のスペクトルを示す。図からわかるようにエタノール溶液のスペクトルはトルエン溶液のスペクトルより、全般的に 5 nm ほど青色移動している。この結果は他のすべての化合物にも同様に認められ、いずれもほぼ 5 nm の青色移動を示した。溶媒がエタノールの場合には酸素および窒素原子への水素結合が考えられるので、この移動の主な原因は水素結合の形成であると思われる。したがってスペクトルの測定には脂肪族炭化水素の使用が望ましいが、試料が不溶であるため、やむなくエタノールを溶媒に用いた。Fig. 1 で代表されるように非対称型アルデヒドアジン類はすべて数個の見掛けの吸収極大を持つ幅広い複合スペクトルを示した。吸収帯が互に重なり合った複合スペクトルの場合には、そのままでは各吸収帯の帰属は不可能である。UV スペクトルの正確なピーク解析は非常に困難な問題であるが、著者らは先に近似的ピーク解析法を提出した。⁶⁾ そこで測定したすべての複合スペクトルのピーク解析をこの方法で行なうことにした。解析結果のいくつかを Fig. 2—4 に、またすべてのスペクトルについての見掛けの吸収極大と肩の

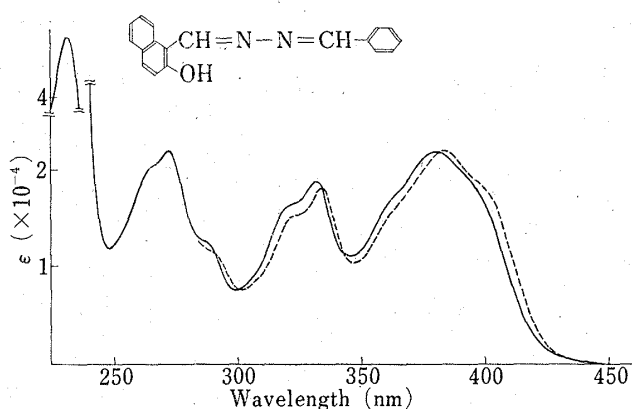


Fig. 1. Ultraviolet Spectra of 2-Hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde Benzylidenehydrazone [XV] in Ethanol (—), and Toluene (---)

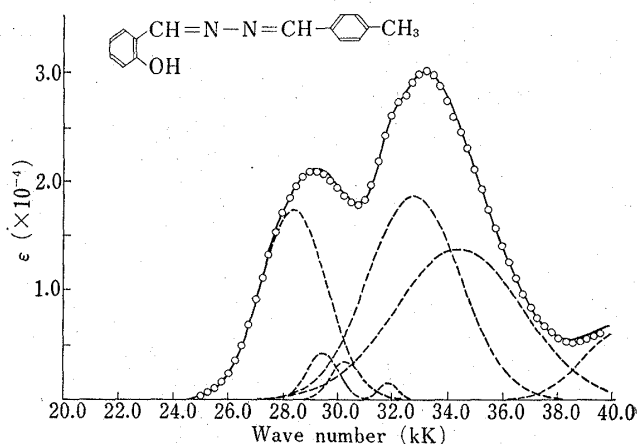


Fig. 2. Observed Spectrum (○) and the Result of Peak Analysis (Component peaks: ---, Calculated band shape: —) of Compound [II]

6) 小川建志, 上田 陽, 薬誌, 95, 1317(1975)

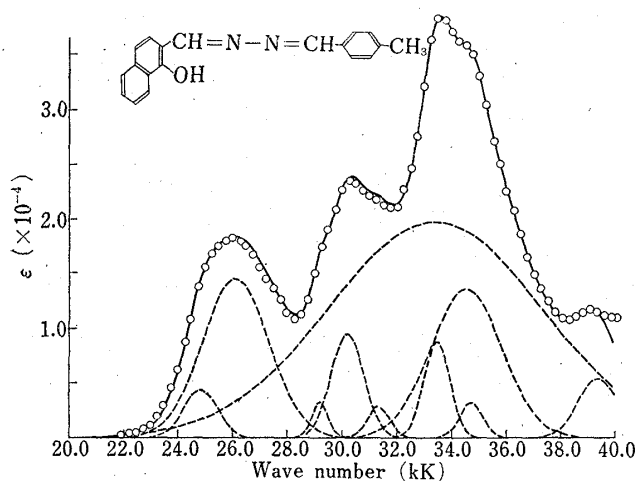


Fig. 3. Observed Spectrum (○) and the Result of Peak Analysis (component peaks: ---, calculated band shape: —) of Compound [VIII]

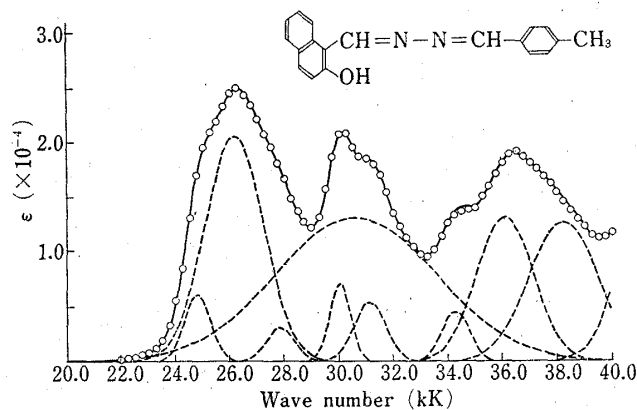


Fig. 4. Observed Spectrum (○) and the Result of Peak Analysis (component peaks: ---, calculated band shape: —) of Compound [XIV]

TABLE I. Ultraviolet Absorption Bands of Salicylaldehyde *para*-Substituted Benzylidenehydrazones in Ethanol

Compound	Observed		Results of peak analysis		Results of MO calculation	
	Apparent absorption max. (kK)	ϵ	Absorption max. (kK)	f	Transition energy (kK)	f
I	25.71	41200	24.26	0.065		
	30.77 ^{sh(a)}	9800	25.45	0.364	27.53	0.295
	36.10	11400	27.31	0.145	28.09	0.003
	40.98	14900	31.43	0.141	28.99	0.735
			33.61	0.015	34.14	0.016
			35.84	0.109	37.87	0.003
					39.30	0.098
			41.14	0.481	39.54	0.044
II	29.24	21100	28.40	0.226	27.58	0.195
	32.26 ^{sh}	27400	29.45	0.027		
	33.22	30300	30.30	0.021	28.36	0.006
	42.74 ^{sh}	13500	31.85	0.006	29.56	0.919
	44.64 ^{sh}	18700	32.79	0.340	35.08	0.015
			34.43	0.344	38.09	0.003
			40.37	0.098	39.32	0.110
					39.97	0.135
III	29.07	20500	27.48	0.017		
	32.26 ^{sh}	29300	28.88	0.273	27.58	0.215
	33.33	32900	31.87	0.035	28.36	0.005
	39.53 ^{sh}	7500	33.07	0.075	29.37	0.838
	40.82 ^{sh}	8500	33.89	0.589	34.68	0.000 ₄
	44.64 ^{sh}	19600	34.48	0.028	38.09	0.003
			40.26	0.115	39.45	0.089
					39.72	0.128

IV	28.99	21500	27.39	0.019		
	32.05 ^{sh}	29600	28.89	0.308	27.55	0.266
	33.22	31100	31.78	0.028	28.32	0.007
	39.37 ^{sh}	7700	32.90	0.031	29.09	0.747
	40.32 ^{sh}	8300	33.58	0.621	34.31	0.014
	42.74 ^{sh}	12500	36.89	0.027	37.97	0.003
	44.64 ^{sh}	18700	39.80	0.133	{ 39.41 39.58	{ 0.106 0.053
V	28.49	19000	27.09	0.111		
	31.85 ^{sh}	27500	28.86	0.169	27.46	0.296
	32.89	32100	31.41	0.016	28.39	0.015
	39.22	9900	32.57	0.022	29.14	0.910
	40.32	9000	33.03	0.360	34.39	0.018
	44.64	18000	35.00	0.439	{ 37.52 38.92	{ 0.009 0.089
			39.57	0.034	39.48	0.100

a) shoulder

波数, およびピーク解析による各成分吸収帯の吸収極大の波数と実験的振動子強度を Table I—III に示す.

これらの結果から非対称型アルデヒドアジン類の紫外吸収スペクトルでは置換基の相違による差がほとんど認められないことが明らかになった. これは電子衝撃に対する N-N 結合の開裂の場合⁷⁾と著しく異なった結果である. しかし置換基がジメチルアミノ基の場合の低波数側の吸収帯は明瞭な赤色移動を示している. この移動は後述の P-P-P タイプの分子軌道計算からも説明できない.⁸⁾

置換基の効果が認められない理由は, 測定した化合物がかなり長い共役系を持つためと思われる. この点を明白にするとともに解析した各吸収帯を帰属する目的で P-P-P タイプの分子軌道計算を行なった.

TABLE II. Ultraviolet Absorption Bands of 1-Hydroxynaphthalene-2-carbaldehyde
para-Substituted Benzyldenehydrazones in Ethanol

Compound	Observed		Results of peak analysis		Results of MO calculation	
	Apparent absorption max. (kK)	ϵ	Absorption max. (kK)	f	Transition energy (kK)	f
VI	24.69	44900	21.65	0.013		
	31.45 ^{sh a)}	11000	23.45	0.229	24.95	0.089
	33.33	13400	24.79	0.108	27.46	0.543
	36.17	22700	25.54	0.311	28.78	0.005
	37.52	19500	27.75	0.271	29.82	0.815
	39.22	18500	30.99	0.007	33.65	0.069
	44.74	28700	32.87	0.255	36.20	0.211
			36.14	0.044	37.04	0.020
			37.30	0.029	38.07	0.161
			39.35	0.552	38.58	0.430

7) Y. Ueda, K. Ogawa, Y. Ono, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 執筆中.

8) このような計算値と実測値の不一致はアニリン類の場合についても認められている (長倉三郎, 木村克美, 日化, 86, 1 (1965)).

VII	25.64	21400	24.81	0.070	24.94	0.079
	26.18	22200	26.17	0.132	27.58	0.481
	29.07 ^{sh}	22800	28.79	0.006		
	29.91	27000	29.82	0.037	28.96	0.003
	32.89	30500	30.75	0.726	30.09	0.956
	34.01 ^{sh}	27500	32.62	0.044	34.06	0.042
	38.39	14300	33.99	0.139	36.44	0.200
	39.37	14000	35.66	0.047	37.05	0.040
	45.45	30300	38.15	0.008	38.05	0.042
			39.39	0.296	{ 38.68 39.99	0.185 0.475
VIII	26.11	18300	24.82	0.029	24.96	0.081
	29.41 ^{sh}	18500	26.10	0.191	27.62	0.476
	30.30	23700	29.18	0.011		
	33.61	38600	30.18	0.062	28.84	0.002
	34.54	36000	31.31	0.013	30.21	1.023
	38.99	11700	33.38	0.823	34.27	0.057
	40.00 ^{sh}	36000	33.44	0.045	36.55	0.182
	45.45	30000	34.53	0.193	37.18	0.052
			34.70	0.015	37.93	0.051
			39.35	0.043	38.72	0.180
IX	25.77	18900	24.75	0.087	24.95	0.080
	30.40	25700	26.04	0.020		
	31.25 ^{sh}	24000	26.79	0.242	27.58	0.483
	33.90	40800	29.23	0.036		
	34.66 ^{sh}	38000	30.04	0.042	28.99	0.003
	38.61 ^{sh}	12000	30.84	0.171	30.07	0.936
	40.00 ^{sh}	10600	33.66	0.021	34.02	0.043
	45.45	32900	34.36	0.712	36.42	0.211
			36.89	0.004	37.05	0.036
			39.32	0.228	{ 38.06 38.67	0.040 0.184
X	25.84	13800	24.59	0.034	24.95	0.085
	30.30	19500	25.98	0.154	27.50	0.516
	31.15 ^{sh}	18100	29.12	0.008		
	33.84	29700	30.07	0.058	29.04	0.005
	34.72 ^{sh}	27100	31.21	0.021		
	38.54	9100	33.60	0.016	29.89	0.836
	39.68 ^{sh}	8000	33.80	0.651	33.78	0.063
	45.45	24400	34.40	0.158	36.29	0.225
			38.75	0.008	{ 37.03 38.10	0.021 0.026
XI	25.09	19300	21.14	0.005		
	30.03	27800	23.80	0.081	25.04	0.105
	33.90	39800	25.53	0.212	27.44	0.601
	34.97	35600	27.20	0.020		
	45.25	30700	29.76	0.037	28.49	0.006
			30.12	0.257	30.02	0.933
			31.02	0.006	33.78	0.029
			33.82	0.056	35.77	0.229
			34.59	0.665	37.38	0.124
			35.14	0.045	38.01	0.009
			36.56	0.006	39.44	0.097

a) shoulder

TABLE III. Ultraviolet Absorption Bands of 2-Hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde
para-Substituted Benzylidenehydrazones in Ethanol^{a)}

Compound	Observed		Results of peak analysis		Results of MO calculation	
	Apparent absorption max. (kK)	ϵ	Absorption max. (kK)	f	Transition energy (kK)	f
XII	24.54	41800	20.21	0.002		
	28.41 ^{shb)}	14700	23.02	0.042	25.20	0.427
	31.01 ^{sh}	10100	24.46	0.550	26.36	0.445
	35.46	6600	26.34	0.062	28.45	0.001
	38.76 ^{sh}	20200	28.38	0.257	30.72	0.202
	39.84 ^{sh}	24200	31.15	0.021	33.44	0.026
			32.37	0.035	35.28	0.027
			35.79	0.214	36.61	0.546
			38.52	0.104	37.59	0.026
			40.23	0.188	38.50	0.702
XIII	25.22 ^{sh}	23500	24.89	0.112	25.21	0.372
	26.18	28800	26.12	0.117	26.41	0.466
	29.90	24700	27.31	0.089		
	30.77 ^{sh}	20900	29.85	0.032	28.62	0.000 ₁
	33.56	13300	30.29	0.485	31.16	0.245
	36.23	12600	30.92	0.034	33.63	0.047
	43.10	42800	33.76	0.026	35.55	0.091
			36.42	0.179	36.75	0.453
			38.32	0.020	37.71	0.104
			40.43	0.175	38.59	0.665
XIV	25.32 ^{sh}	21300	24.81	0.032	25.18	0.366
	26.18	25100	26.16	0.240	26.42	0.475
	30.12	21100	27.85	0.018		
	31.01 ^{sh}	18500	30.03	0.030	28.59	0.004
	34.48 ^{sh}	13800	30.62	0.419	31.31	0.260
	36.43	19200	31.13	0.035	33.77	0.086
	43.20	47300	34.28	0.026	35.66	0.158
			36.08	0.149	36.84	0.401
			38.22	0.174	37.63	0.073
					38.67	0.710
XV	26.32	21900	25.18	0.107	25.18	0.349
	30.17	18800	26.36	0.070	26.43	0.473
	31.06 ^{sh}	16400	27.43	0.070		
	34.97 ^{sh}	12700	30.05	0.027	28.74	0.003
	36.76	21900	30.50	0.378	31.40	0.253
	37.59 ^{sh}	20400	31.17	0.036	33.82	0.088
	43.20	46200	34.72	0.038	35.71	0.190
			36.52	0.120	36.91	0.353
			38.02	0.021	37.67	0.103
XV (in toluene)			38.87	0.275	38.66	0.694
	25.00 ^{sh}	18000	24.78	0.070		
	26.08	22000	25.98	0.093		
	29.94	18100	27.20	0.081		
	30.86	15500	29.88	0.029		
	34.48	11600	30.49	0.372		
			30.99	0.034		
			34.18	0.017		
			35.34	0.061		

XVI	25.00 ^{sh}	19800	24.81	0.101	25.21	0.377
	26.11	24000	26.04	0.098		
	30.08	19500	27.24	0.075	26.40	0.461
	30.86 ^{sh}	17500	29.43	0.004		
	34.60 ^{sh}	14500	29.94	0.007	28.67	0.000 ₂
	36.36	21600	30.23	0.417	31.12	0.237
	43.29	49900	30.79	0.054	33.61	0.042
			34.32	0.030	35.53	0.080
			36.11	0.123	36.73	0.471
			37.70	0.048	37.71	0.093
XVII			39.34	0.302	38.58	0.667
	26.04	25000	24.75	0.101	25.22	0.408
	30.03	19500	26.00	0.114	26.37	0.445
	30.96 ^{sh}	17600	27.25	0.085		
	34.48 ^{sh}	15300	29.93	0.029	28.73	0.000 ₂
	36.23	21200	30.60	0.413	30.84	0.205
	43.20	44500	31.03	0.030		
			34.00	0.013	33.49	0.027
			34.68	0.042	35.37	0.038
			35.96	0.048	36.65	0.532
XVIII			37.08	0.149	37.64	0.044
	25.45	24600	23.87	0.022		
	29.76	17000	25.05	0.240	25.06	0.462
	30.30 ^{sh}	16300	27.19	0.211	26.33	0.455
	34.25 ^{sh}	15600	29.77	0.099		
	35.91	24200	30.87	0.030	28.49	0.009
	36.63 ^{sh}	23200	31.79	0.077	30.87	0.235
	43.29	49400	33.83	0.027	33.53	0.134
			35.64	0.016	35.32	0.061
			36.70	0.533	36.49	0.511

a) unless otherwise noted
b) shoulder

分子の Geometry

計算に必要な各分子の geometry はつぎのようにして定めた. Salicylaldehyde azine の結晶解析の結果⁹⁾ が示すように, 各分子ともオルト-OH-C₆H₄ (あるいは C₁₀H₆)-CH=N-部分は OH 基と N 原子間の水素結合形成によりほぼ平面構造であると考えられる. しかし N-N 結合と C-C₆H₄R 結合のまわりの回転の障害は不明である. この点を明らかにするため, モデル分子に C₆H₄(OH)-CH=N-N=CH-C₆H₅ をえらび, CNDO/2 法¹⁰⁾ によって二つの結合のまわりの回転に伴う全電子エネルギーの変動を計算した. まず s-トランス型のトランス, トランス配置の >C=N-N=C< 構造を基本として N-N 結合を回転 (この角度を θ_1 とする.) させて計算を行なった. その結果, θ_1 が 0° から約 60° までは全電子エネルギーの差は最大約 1.15 kcal/mole となり, 實際上回転は自由である¹³⁾ と思われるのに反し, θ_1 が 60° から 90° に変化すると約 25 kcal/mole のエネルギーが増加し, 実

9) G. Arcovito, M. Bonanico, A. Domenicano, A. Vaciago, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 733.

10) J.A. Pople, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966). 各原子の結合角はすべて 120° とし, 原子間結合距離は Ar-C, C=N 結合に対しては文献⁹⁾ および Sutton らの表¹¹⁾ を参照して 1.48, 1.27 Å を, それ以外の結合には Pople らの値¹²⁾ を用いた.

11) L.E. Sutton (ed.), "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions," The Chemical Society, London, 1965.

12) J.A. Pople, D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill Inc., New York, N.Y., 1970, p. 111.

13) 単結合のまわりの自由回転に対するエネルギー障壁はこれより大きいと考えられる. 例えば sp^3 炭素間では 3 kcal/mole といわれる (湯川泰秀他訳, "ヘンドリックソン・クラム・ハモンド 有機化学," 広川書店, 1973, p. 183).

際上回転は障害されると考えられる。つぎに θ_1 を 0° に固定し $-N=CH-$ と C_6H_5 の間の回転角 (θ_2) を 30° , 60° , 90° と変化させて、全電子エネルギーを計算した。その結果、 θ_2 の回転は实际上自由であると判明した。以上の結果からオルト $-OH-C_6H_4$ (あるいは $C_{10}H_6$)- $CH=N-N=CH-C_6H_4R$ ($R=H$) 分子は平面分子として取扱うことが可能と考えられる。また C_6H_4R 部分の置換基 R はいずれもアジン部分のパラ位に存在することから分子全体の同一平面性を障害しないものと考えた。

TABLE IV

Atom	n_r	Valence state	I_r^a (eV)	(rr/rr) (eV)	Z^*
C (=C)	1	trtrtr π	11.16	11.13	3.25
C ($\equiv$ C)	1	didid $\pi\pi$	11.19	11.09	2.90
N ($\gg$ N)	1	tr ² trtr π	14.12	12.34	3.90
N ($\gg$ NH)	2	trtrtrtr π	28.59	16.63	4.25
N ($\equiv$ N)	1	di ² di $\pi\pi$	14.18	12.52	3.55
O ($\gg$ C=O)	1	tr ² tr ² tr π	17.70	15.23	4.55
O ($\gg$ O)	2	tr ² trtrtr π	33.90	18.60	4.90
Cl	2	s ² p $\pi^2\pi^2$	23.80 ^{b)}	10.83	6.45
Br	2	s ² p $\pi^2\pi^2$	21.60 ^{b)}	9.76	7.95
H ₃	1	p	10.26 ^{c)}	9.33 ^{c)}	2.83 ^{c)}

a) J. Hinze, H.H. Jaffè, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962); M.J.S. Dewar, T. Morita, *ibid.*, **91**, 796 (1969), unless otherwise noted.

b) C.E. Moore, "Atomic Energy Levels," National Bureau of Standards Circular No. 467, Washington, D.C., 1949.

c) Reference 15

P-P-P タイプの分子軌道計算

計算¹⁴⁾ に用いた各原子の原子価状態, π 電子数, 原子積分, イオン化ポテンシャル, 有効核荷電は Table IV に示す。Br 原子の場合は有効主量子数を 4.0 とし, $2P\pi-4P\pi$ の重なり積分を Mulliken らの式¹⁶⁾ によって計算した。メチル基は超共役として取扱い, Morita の値¹⁵⁾ を用いた。またパラメータ κ は, 化合物 [XV] のエタノール溶液のスペクトルをピーク解析して求めた最低遷移エネルギー (25.18 eV) が再現できるように定めた。計算結果を Table I—III に示す。この計算では $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が求められないので, 表中で計算値が与えられていない遷移は $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応される。

結 論

Table I—III が示すようにピーク解析の結果と分子軌道計算の結果はかなり良く対応している。したがって非対称型アルデヒドアジン類が約 25 から 40 kK の範囲に重って示す多くの吸収帯 (サリチルアルデヒド誘導体で約 7 個, ヒドロキシナフトカルバルデヒド誘導体で約 10 個) のうち $n \rightarrow \pi^*$ 遷移によると思われるもの 1—2 個を除くすべての吸収帯はいずれも $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移によるものであることが明らかになった。

実 験 の 部

試料の合成——Salicylaldehyde hydrazone (または 2-hydroxy-1-naphthalenecarbaldehyde hydrazone, 1-hydroxy-2-naphthalenecarbaldehyde hydrazone) の無水エーテル溶液に等モル量の N-(*p*-置換 benzylidene)-aniline の無水エーテル溶液を加え, 室温で 1—2 日間放置する。析出した結晶をろ取り, 無水エーテルで洗浄する。得られた化合物の形状, 融点, 元素分析の結果を Table V に示す。

吸収スペクトルの測定——各化合物を 2×10^{-5} mole/liter のエタノールおよびトルエン溶液とし, 島津 MPS-50 L 型自記分光光度計を用いて測定した。

14) CNDO/2 計算で用いたものと同じ結合角, 原子間距離の他に, $C \equiv H$, $C \equiv N$, $C-Cl$, $C-Br$ の結合距離は文献^{11,12,15)} を参照して 1.1, 1.16, 1.7, 1.85 Å とし, また結合角は 180° を用いた。

15) T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1486 (1960).

16) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).

TABLE V

Compd. No.	Appearance	mp ^{a)} (°C)	Analysis (%)					
			Calcd.			Found		
			C	H	N	C	H	N
I	yellow needles	278	71.91	6.37	15.73	72.19	6.59	15.50
II	yellow prisms	133	75.63	5.88	11.76	75.33	5.99	11.51
III	yellow needles	150	64.99	4.26	10.83	65.12	4.36	10.86
IV	yellow needles	154	55.46	3.66	9.24	55.58	3.72	9.21
V	yellow needles	180	72.29	4.42	16.87	72.57	4.55	16.88
VI	orange red plates	189	75.71	5.99	13.25	75.67	6.08	13.21
VII	yellow needles	120	75.00	5.26	9.21	75.26	5.43	9.19
VIII	yellow needles	138	79.14	5.59	9.72	79.42	5.69	9.60
IX	yellow needles	169	70.02	4.21	9.08	70.21	4.33	9.10
X	yellow needles	194	61.21	3.71	7.93	60.92	3.84	7.83
XI	orange red needles	247	76.25	4.35	14.05	76.01	4.40	14.00
XII	orange red prisms	188	75.71	5.99	13.25	75.99	6.19	13.23
XIII	yellow needles	147—148	75.00	5.26	9.21	75.08	5.44	9.21
XIV	yellow needles	146	79.14	5.59	9.72	79.37	5.68	9.65
XV	yellow plates	139—140	78.83	5.11	10.22	78.99	5.17	10.03
XVI	yellow needles	163	70.02	4.21	9.08	70.17	4.35	9.08
XVII	yellow needles	154	61.21	3.71	7.93	61.42	3.77	7.93
XVIII	yellow needles	180	76.25	4.35	14.05	76.41	4.52	14.04

a) uncorrected

ピーク解析——前報⁶⁾の方法により九州大学中央計数施設の FACOM 230-45 S を用いて計算した。収束の条件は前報と同様に分散が 1×10^{-5} (吸光度単位) 以下となるようにした。またスペクトルの解析は 40 kK より低波数側について行なった。これはこれより高波数側には測定不可能な波数範囲にわたる強度の大きい吸収帯が存在するためである。

分子軌道法の計算——九州大学大型計算機センターの FACOM 230-60 を用いた。