

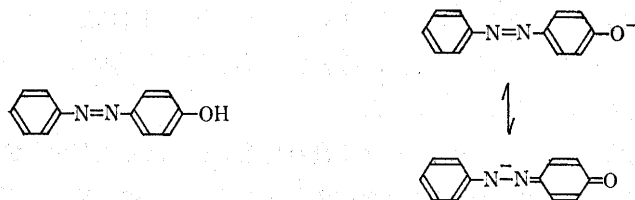
氏名 李 浩 喜
 学位の種類 薬学博士
 学位記番号 薬博第190号
 学位授与の日付 昭和55年9月24日
 学位授与の要件 学位規則第5条第1項該当
 研究科・専攻 薬学研究科薬学専攻
 学位論文題目 Study on protonation equilibria of azo dyes by resonance Raman and NMR spectroscopy
 (共鳴ラマン・NMR スペクトルによるアゾ系色素のプロトン付加平衡に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 宇野豊三 教授 中垣正幸 教授 岡田壽太郎

論文内容の要旨

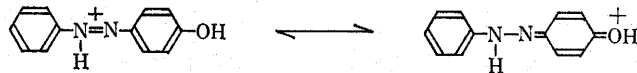
アゾ系色素は、現在最も広く用いられている酸塩基指示薬である。その変色機構は、プロトン付加に伴う電子構造変化に帰因するものとされている。アゾ系色素へのプロトン付加位置に関しては、紫外・可視吸収スペクトル及び pKa 測定等の研究方法が用いられて来た。しかし、これらの方法は、アゾ系色素の様な複雑な化合物の構造変化に関して十分な情報を与えていない。一方、共鳴ラマンスペクトルは、電子遷移に伴う構造変化を顕著に反映する。さらに指示薬が、かなり低濃度の水溶液で用いられるということも、共鳴ラマンスペクトル法の条件に適合している、又、最近開発された ^{15}N -NMR 及び ^{13}C -NMR も、プロトン付加に伴う分子の電子構造変化を反映することが期待される。

1) 本研究では、まずアゾ系色素のうち最も基本的な構造を有するパラヒドロキシアゾベンゼン(HAB), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ をとり上げ、中性及び塩基性溶液中の構造をベンゼン環重水素化物、及びO-重水素化物の共鳴ラマンスペクトルを用いて検討した。中性溶液では、アゾ基の N=N 伸縮が 1450 cm^{-1} に観測され、この波数は、アゾベンゼンに近いことから、アゾ型として存在し、塩基性溶液では、中性型に比べ約 50 cm^{-1} 低波数に N=N 伸縮が観測されるのでアゾ型の寄与の大きいアゾ型-キノイド型の共鳴混成体として存在することが明らかとなった。



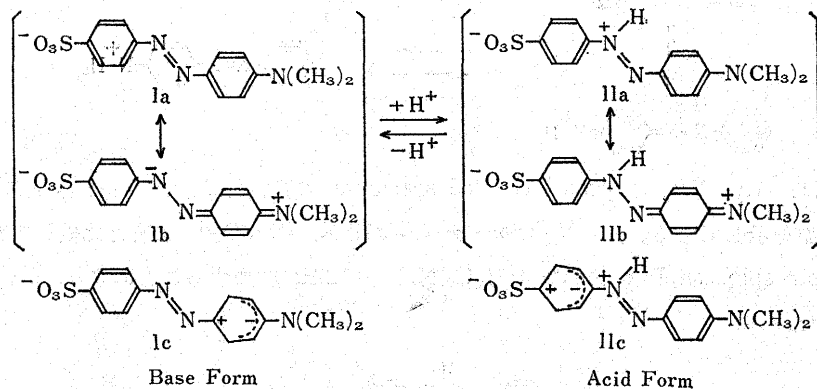
又、中性から塩基性への pH 変化に伴う $I(\nu_{\text{N}=\text{N}})/I(\nu_{\text{C}=\text{O}})$ の増加は、吸収極大が 350 nm (中性溶液) から 420 nm (塩基性溶液) に変化し、励起線波長 (488.0 nm) に近づいたためより強い共鳴効果をうけた結果であると結論した。

2) 次に HAB の塩基酸性溶液の構造について検討した。結果、HAB は、 β -位のアゾ窒素にプロトン付加したアゾ型とキノイド型の共鳴混成体として存在しており、かつアゾ型の寄与が大きいことが明らかとなった。

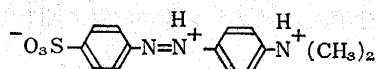


理論的な裏づけをするためモデル分子 $C-NH=N-C_6H_4-OH$ の基準振動計算を行った。その際パラ置換ベンゼン環がベンゼンとキノンの中間的な構造をとると想定して計算することにより実測値をよく再現する計算値を得ることができた。このことは、共鳴混成体に於けるキノイド型の寄与を示唆するものである。又、溶媒を塩酸から重塩酸に変えた時、 $N=N$ 伸縮が高波数シフトするのは、 $N=N$ 伸縮と NH 変角のカップリングがはずれたためであることが明らかとなった。

3) メチルオレンジ MO, $^-O_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ の中性及び塩基酸性溶液中の構造と電子状態との関連を明らかにするために MO の共鳴ラマンスペクトルを水溶液及び 0.1 M 塩基酸性溶液で測定した。ラマンバンドの各振動モードへの帰属を確立するため、ベンゼン環重水素化物及びアゾ- ^{15}N 誘導体による同位体シフトを観測した。その結果、中性及び酸性溶液では、共鳴ラマン効果を強くうけるベンゼン環が異なることが明らかとなった。すなわち、中性溶液では、 N -ジメチルアミノ基側のベンゼン環骨格伸縮モード 19a が enhance され、酸性溶液中では、スルホン酸基側の骨格伸縮モード 19a が enhance される。このことは、Sawicki が提唱した電子遷移に関する仮説——中性溶液では、基底状態はアゾ型で、最低励起状態でキノイド型の寄与が大きくなり、一方、酸性溶液は、基底状態では、キノイド型で最低励起状態でアゾ型の寄与が大きくなる——を支持するものである。

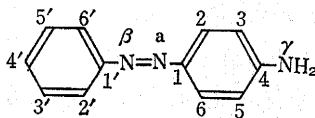


4) MO は、濃硫酸中でプロトンが 2 コ付加したイオン種として存在するとされている。2 コのプロトンのうち 1 つは、ジメチルアミノ基に付加することは、従来の研究者の見解が一致している。残る 1 つのプロトンの付加位置について α -窒素とする説と β -窒素とする説がある。この点を明らかにするために MO のベンゼン環重水素化物、アゾ- ^{15}N 誘導体の 95% 硫酸中の共鳴ラマンスペクトルを検討した。結果、 1630 cm^{-1} 付近に $^{15}N_{\alpha}\text{-H}$ 変角が観測され N_{α} プロトン付加が明らかとなった。



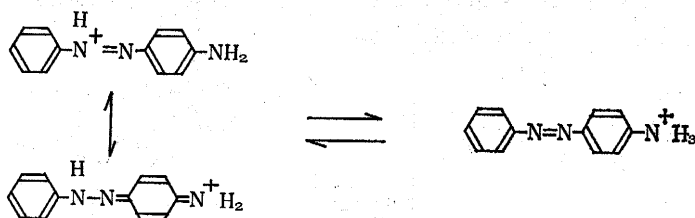
又、トロペオリン OO(TOO), $-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\beta}{\text{N}}=\overset{\alpha}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\gamma}{\text{NH}}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の場合には、メチルオレンジとは、異なりキノイド型の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ に由来するバンドが観測される。このことから TOO は、濃硫酸中では、 α -, β -窒素にプロトンが付加したキノイド型として存在することが明らかとなった。

5) 次にアゾ色素へのプロトン付加を NMR スペクトルで研究するため、 ^{15}N -enrich したパラアミノアゾベンゼン (AAB), $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ の ^{15}N -NMR 及び ^{13}C -NMR を測定した。又、NMR パラメーターへのプロトン付加による影響も合わせて検討した。中性溶液は、 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液、弱酸性溶液は、 $\text{DMSO}-d_6$ -20% HCl 混液を混合比 10 : 0.1 から 10 : 1 (V/V) までのものを用い、強酸性溶液としては、濃硫酸溶液を用いた。

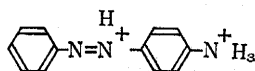


AAB

AAB- $^{15}\text{N}_8$, $\text{C}_6\text{H}_5-^{15}\text{N}=\overset{\beta}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-^{15}\text{NH}_2$ の $\text{DMSO}-d_6$ -20% HCl (10 : 1) の proton noise decoupling した ^{15}N -NMR スペクトルに於いて、 N_β と N_γ が負の NOE (Nuclear Overhauser Effect) をうけていることが観測された。このことから N_β , N_γ へのプロトン付加が明らかとなった。又、spin-spin coupling constant $^1J(\text{C}_4-\text{N}_\gamma)$ は、溶媒を $\text{DMSO}-d_6$ から上記酸性溶液に変えると 4 Hz 減少し、アンモニウムカチオンの存在を示している。



濃硫酸溶液では、AAB- $^{15}\text{N}_8$ の proton coupled spectrum に於いて N_γ がカルテットに観測され、 N_γ へのプロトン付加を示している。又、 N_α のケミカルシフトが、 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液と比較して約 190 ppm 高磁場シフトし spin-spin coupling constant $^1J(\text{C}_1-\text{N}_\alpha)$ が 12 Hz 増加することにより、 N_α プロトン付加が明らかとなった。



以上の実験事実を理論的に裏づけるため INDO-MO 近似の分子軌道計算を行なった。構造は、アゾベンゼンの結晶解析データを参照し、アミノ基部分は、平面を仮定した。これに基づき charge density 及び coupling constant を求め実測を良好に再現できた。

本研究を通じて、従来の方法では、明確にされなかったパラヒドロキシアゾベンゼン及びパラアミノアゾベンゼン系色素の弱酸性及び強酸性溶液のプロトン付加位置に関して明確な結論が得られたと考える。

論文審査の結果の要旨

アゾ系色素の変色はプロトン付加に伴う電子構造の変化に帰因するがプロトン付加の位置については従来から紫外、可視吸収スペクトル及び pKa の測定等により論ぜられてきた。しかしながら電子遷移に伴う構造変化を顕著に反映するものとして共鳴ラマンスペクトル、 ^{13}C -NMR、 ^{15}N -NMR が考えられ、申請者はこれらを巧に利用してパラヒドロキシアゾベンゼン (HAB)、メチルオレンジ (MO)、トロペオリン OO (TOO)、パラアミノアゾベンゼン (AAB) 等の変色機構を明らかにした。

HAB についてはベンゼン環重水素化物、O-重水素化物の共鳴ラマンスペクトルを測定し、中性ないし酸性溶液に於てはアゾ型として存在し、塩基性溶液ではアゾ-キノイド型の混成体として存在すること明らかにした。また濃塩酸中では β 位のアゾ窒素にプロトンの付加したアゾ型とキノイド型の共鳴混成体でアゾ型の寄与が大きい。パラ置換ベンゼン環がベンゼンとキノンの中間的な構造をとると想定して計算することにより実測値をよく再現する計算値を得て前記の結果を裏付けた。

MO についてベンゼン環重水素化物、アゾ- ^{15}N 誘導体による同位体シフトを観測し、中性ないし塩基性溶液と酸性溶液では共鳴ラマン効果を強くうけるベンゼン環が異なることを見出した。中性ないし塩基性溶液では基底状態ではアゾ型の寄与の大きい共鳴混成体で、励起状態ではジメチルアミノ基側のベンゼン環骨格伸縮モード 19a に沿った変形が起こり、酸性溶液ではキノイド型の寄与の大きい共鳴混成体を基底状態ではとるが、励起状態ではスルホン酸基側の骨格伸縮モード 19a に沿った変形がおこる。また濃硫酸中では2ケのプロトンが付加し、その1つはジメチルアミノ基に付加する。他の1つについてはアゾ ^{15}N 誘導体の95%濃硫酸溶液の共鳴ラマンスペクトルで $^{15}\text{N}_\alpha\text{-H}$ 変角が観測されることから N_α プロトン付加がおこっていることを明らかにした。

TOO については MO とは異なり、濃硫酸中では、 α -, β -窒素にプロトンが付加したキノイド型をとる。

AAB については ^{15}N -NMR、 ^{13}C -NMR の測定結果から酸性では N_β へのプロトン付加体が、アゾ型とキノイド型の共鳴混成体として存在し、また $^1\text{J}(\text{C}_4\text{-N}_\tau)$ が 4H_τ 減少することからアンモニウムカチオンの存在が考えられ、前記共鳴混成体とアンモニウムカチオンが互変異性体として存在することを明らかにした。また濃硫酸中では N_τ 及び N_α のプロトン付加を証明している。

以上本研究はアゾ色素の変色機構を共鳴ラマン、 ^{15}N -NMR、 ^{13}C -NMR 等を用い明らかにしたもので分析化学的に有意義な新知見を加えたものと云える。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。