

氏名	岸本諭 きしもと さとし
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第995号
学位授与の日付	昭和52年7月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	1-ナフトールへのカップリング反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉田善一 教授 松浦輝男 教授 庄野達哉

論文内容の要旨

本論文は1-ナフトールをカップリング成分とするジアゾ・カップリング反応ならびに4-アリアルアゾ-1-ナフトール類の性質に関する研究結果をまとめたもので、緒論と3編八章の本論ならびに結論からなっている。

緒論ではカップリング成分としての1-ナフトールを用いるに至ったいきさつと、1-ナフトールへのカップリング反応の問題点が述べられ、本研究の重要性が指摘されると共に各章の紹介がなされている。

第1編は4-アリアルアゾ-1-ナフトール類の互変異性と分解に関する研究である。第1章は4-フェニルアゾ-1-ナフトールの加水分解について述べたもので、本反応の生成物が1,4-ナフトキノン、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、フェニルヒドラジン、ベンゼンジアゾニウム塩、2,4-ビス(フェニルアゾ)-1-ナフトールであることを確認し、本分解反応の速度論的研究から、水溶液中での分解機構を明らかにすると共に、この分解がピリジンのような塩基および空気中の酸素により促進されることを見出している。第1編第2章では各種の有機溶媒中における4-アリアルアゾ-1-ナフトール類のアゾ型とヒドラゾン型の存在比を可視吸収スペクトルから求め、互変異性平衡におよぼす置換基効果および溶媒効果を明らかにすると共に、この色素がDMFやDMSOのような極性非プロトン溶媒中では一部色素アニオンとして存在することを見出している。

第2編は置換ベンゼンジアゾニウム塩の1-ナフトールへのカップリング反応に関する速度論的研究である。第2編第1章では各種のpHでのカップリング反応の速度測定により、この反応の機構を明らかにしている。すなわち、カップリングは主に1-ナフトールの4-位に起こり(4-アゾ染料の生成)わずかに2-位にも起こる(2-アゾ染料の生成)こと、2-アゾ染料生成反応では1-ナフトラートイオンへのジアゾニウムイオンの親電子的攻撃による σ 錯体の生成が律速段階であり、他方、4-アゾ染料生成反応では塩基による σ 錯体の脱プロトン化が律速段階であるが、ジアゾ成分のパラ位置換基が

電子吸引性の大きなニトロ基の場合には塩基による脱プロトン化が容易となるため、 σ 錯体の生成が律速段階となることを明らかにしている。また、本反応の二次速度定数の対数値とジアゾ成分のバラ位の置換基定数との間には湯川—都野式が成立することを示している。

第3編は1—ジアゾ—2—ナフトール—4—スルホン酸の1—ナフトールへのカップリング反応の速度論的研究である。第3編第1章ではいろいろなpHでのカップリング反応の速度測定により、反応機構を考察し、1—ナフトールの2—位に選択的にカップリングの起る理由を説明をしている。すなわち、1—ナフトラートイオンと4—スルホ—1—ジアゾ—2—ナフトラートイオンが本カップリング反応の真の反応種で、2—アゾ染料生成の遷移状態において、水酸イオンが好都合に脱プロトン化を行なうことを明らかにしている。第3編第2章はこの反応に及ぼすフェノール類、ナフトール類、およびヒドロキシピリジン類のようなブレンステッド酸の触媒効果を研究したもので、速度定数は酸濃度の一次に比例し、酸触媒定数と酸性度との間に比例関係があることを明らかにしている。

結論は本論で得られた研究成果の概要をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

現在、アゾ染料は実用上最も重要な染料であるが、学術的には研究すべき問題が少なくなく、とくにカップリング成分が1—ナフトールの場合にはカップリング反応ならびに得られるアゾ染料の性質は殆ど未解明のまま残されていた。

本論文は1—ナフトールへのカップリング反応につき、初めて速度論的研究を中心とした詳細な研究を行ったもので、得られた成果の主なものを挙げると次の通りである。

1. 1—ナフトールへの置換ベンゼンジアゾニウム塩のカップリングにより2—アゾ染料を生ずる反応では1—ナフトラートイオンへのジアゾニウムイオンの親電子攻撃による σ 錯体の生成が律速段階であるのに反し、4—アゾ染料を生ずる反応では塩基による σ 錯体の脱プロトン化が律速段階であることを明らかにした。

2. 1—ナフトールへの置換ベンゼンジアゾニウム塩の4—位カップリングでは、一般塩基触媒効果が認められ、反応の速度定数は塩基濃度の一次に比例し、塩基触媒定数と塩基度との間に比例関係があること、異常に大きな触媒効果が認められたピリジン類の場合には遊離型の塩基触媒効果と共に、その共役酸の酸触媒効果が認められ、速度定数は遊離ピリジン類および共役酸の濃度に比例し、塩基触媒定数と塩基度、酸触媒定数と酸性度との間にそれぞれ比例関係があることを見出した。

3. 1—ナフトールへの置換ベンゼンジアゾニウム塩および1—ジアゾ—2—ナフトール—4—スルホン酸のカップリング反応の速度定数に及ぼすイオン強度の研究から、真の反応種は前者では1—ナフトラートイオン（—1価）とジアゾニウムイオン（+1価）であるのに対し、後者では1—ナフトラートイオン（—1価）と4—スルホ—1—ジアゾ—2—ナフトラートイオン（—1価）であることを明らかにした。

4. 1—ナフトールへの1—ジアゾ—2—ナフトール—4—スルホン酸のカップリングは位置選択的に2—位に起るが、これは脱プロトン化に好都合な水酸イオンを含む環状遷移状態を形成しうるためで

あることを明らかにした。また、本反応にヒドロキシ芳香族のようなブレンステッド酸が触媒効果を示すことを見出し、速度定数と酸濃度、酸触媒定数と酸性度の関係を明らかにした。

5) 4-アゾ染料は水を含まぬ有機溶媒中では安定であるが、水が存在するとゆっくり分解すること、ピリジンおよび酸素がこの分解を促進することを見出し、分解機構を明らかにした。また、染料の色変りの検討上重要な互変異性に及ぼす置換基効果、溶媒効果を明らかにした。

以上を要するに、本論文は1-ナフトールへのカップリング反応ならびに得られた染料の性質につき初めて詳細な研究を行ない、アゾ染料合成上重要な数多くの知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。