

氏名	金 博 光 キム バツ カン
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 124 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 7 月 23 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	Resonance Raman Spectra of Some Azobenzene-dyes (アゾベンゼン系色素の共鳴ラマスペクトル)

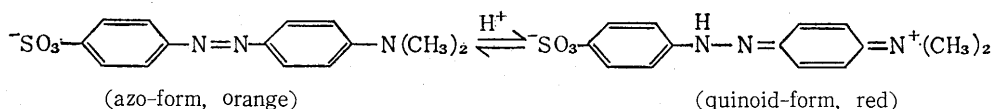
(主 査)
論文調査委員 教授 宇野豊三 教授 中垣正幸 教授 岡田寿太郎

論 文 内 容 の 要 旨

アゾベンゼン色素は、メチルオレンジやトロペオリンOなどの酸-塩基指示薬、あるいは、2-(4'-ヒドロキシベンゼンアゾ)安息香酸(HABA)のようにアルブミンの定量分析試薬として用いられる他、塩基類の分析試薬としても重要なものとなっている。これらの化合物は、pHの変化、あるいは、蛋白質との相互作用によって変色し、その変色が指示薬や分析試薬として利用されている。変色に伴う構造変化は、従来主に電子スペクトルや pKa を用いて研究されてきたが、複雑な分子構造に比して情報が少ないため大多数の場合明確な結論が得られていない。著者は、このような現状に鑑み、アゾ系色素のように着色した物質の希薄溶液中の構造研究に共鳴ラマンスペクトルが非常に有効であることに着目し、アゾベンゼン系分析試薬の変色に伴う構造変化等を明らかにするため以下(1)~(5)に述べるような研究を行った。

(1) メチルオレンジなどの p-aminoazobenzene 誘導体の変色機構としては、Kolthoff の図1に示す

(図1)

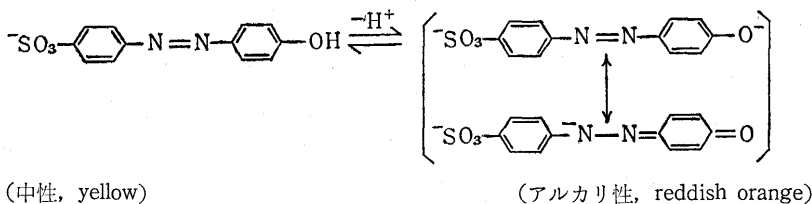


説の他多くの説が報告されている。著者は、メチルオレンジやメチルレッドなど6種の p-aminoazobenzene 誘導体を取り上げ種々の pH におけるこれらの希薄溶液の共鳴ラマンスペクトルを検討した。その結果、変色域前後の共鳴ラマンスペクトルは、互に全く異なり、これらの p-aminoazobenzene 系指示薬は橙黄色の中性溶液中では azo 型、赤紅色の酸性溶液中では quinoid 型であることを明らかにした。azo 型、quinoid 型の特徴的な共鳴ラマンバンドは、それぞれ1420および1620 cm⁻¹に見出され、また N₂ 重水素化は、構造決定や帰属に非常に有効な手段であった。

(2) アルカリ性側に変色域を持つ Tropaeolin O などの7種のヒドロキシアゾベンゼン誘導体の共鳴ラマンスペクトルを検討した。p-hydroxyphenylazobenzene sulfonic acid などでは、pH 変化に

伴う共鳴ラマンスペクトルの変化は図2に示すように azo 型から azo 型の寄与の大きい共鳴構造への変化としてこれを良く説明することができる。さらに、p-phenylazonaphthol は、中性溶液中では quinoid 型として存在し、アルカリ性溶液中では、図2と同じような共鳴構造であることを明らかにした。またト

(図2)



ロペオリン O の吸収極大は、pH の変化につれ、440 nm (pH 0.2), 380 nm (4.0), 427 nm (9.0), 491 nm (12.8) と変化し、これに伴って共鳴ラマンスペクトルも変化する。pH 12.8の溶液は、典型的な図2で示す共鳴構造のラマンスペクトルを示すが、他の溶液は、quinoid 型に特徴的な 1620cm^{-1} のバンドと重水素化による波数変化を示し、pH の増加による quinoid から azo 型への変化が認められた。

(3) アルブミンの定量に用いられる HABA は、pH の変化につれ4段階で変化するが、種々の pH で共鳴ラマンスペクトルを測定することによって、それぞれに対応する構造を明らかにした。特に中性付近では、HABA は、azo 型と quinoid 型との間の互変異性として存在する。アルブミンの添加による変色は、界面活性剤を加えた場合と同様であり、azo 型と quinoid 型との間の互変異性の平衡がずれるためであることを明らかにした。このような平衡のずれは、エタノール溶液中での、電子および共鳴ラマンスペクトルの濃度による変化としても見出すことが出来た。

(4) (1)で述べた帰属を確認するために、p-aminoazobenzene-d₅ や -d₁₁, dimethylaminoazobenzene-d₅ を aniline-d₅ 等から合成し、その共鳴ラマンスペクトルを測定した。その結果、C-重水素化による波数変化は、先の帰属に基づいてすべて合理的に説明された。また、azo 型では、azo 基が、quinoid 型では、NH-N や quinoid ring が強い共鳴効果を受けていることを明らかにした。

(5) メチルオレンジの蛋白誤差と呼ばれる相互作用を検討するため、蛋白や界面活性剤存在下のメチルオレンジの共鳴ラマンスペクトルを種々の pH で測定した。その結果、蛋白や界面活性剤の添加による影響は、共鳴ラマンバンドの振動数の変化としては認められず、励起光を変えた場合などにアゾ基のバンドと他のバンドとの間の相対強度の変化として見出されることが判った。すなわち、蛋白などを添加することにより、メチルオレンジの励起電子状態は変化を受けるが、基底電子状態は、ほとんど変化を受けないことを明らかにした。

上記の研究結果は、アゾベンゼン系分析試薬の希薄水溶液中での挙動に関し、分析学的あるいは構造化学的に重要なものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

アゾベンゼン色素は分析化学的に広く利用される色素であるが、その変色に関しては明確な結論がえられていない。共鳴ラマンスペクトルはアゾ色素の変色にともなう構造変化を明らかにするため極めて有効

なものであり、金はこれを利用してアゾベンゼン色素の変色と構造の関係を明らかにした。

アゾ型とキノイド型の特徴的な共鳴ラマンスペクトルはそれぞれ 1420cm^{-1} および 1620cm^{-1} にあることを見出し、これを用いてメチルオレンジの酸性からアルカリ性への変色はキノイド型からアゾ型への変化に基づくことを確めた。また Sudan I, Alizarine Yellow GG 等数種の *p*-hydroxyphenyl 化合物並びに Orange I, Orange II のような α および β -hydroxy naphthyl 化合物について検討した結果、前者は中性溶液でアゾ型であり、後者はキノイド型を示す。アルカリ性溶液に於ては両者共、アゾ型の寄与の大きい共鳴構造を示すことを明らかにしている。

Tropaeolin O は pH の変化によって紫外及び可視部に4つの異った吸収スペクトルを示す。これらに対応するものの共鳴ラマンスペクトルから、強酸性に於てはキノイド型を主とした共鳴構造を、pH 4では一価アニオンのキノイド及びアゾ型互変異性体の共存、pH 9では二価アニオンのキノイド型及びアゾ型の共存、強アルカリ性では三価アニオンのアゾ型の寄与の大きい共鳴構造を示していることを見出した。

またアルブミンの定量に用いられる 2-(4'-hydroxyphenylazo)-benzoic acid の種々の pH における構造を明らかにし特に中性付近でアルブミンを加えた場合は、界面活性剤を加えたときと同じく、アゾ型とキノイド型との互変異性の平衡にズレを生じ、発色することを明らかにした。

指示薬のたん白誤差についてメチルオレンジをとりあげ検討し、共鳴ラマンバンドの振動数は変化せず、アゾ基のバンドと他のバンドの相対強度の変化がおこることを見出し、たん白を加えた場合、励起電子状態は変化を受けるが、基底電子状態はほとんど変化を受けないことを認めた。

以上金の研究はアゾ色素の変色と構造の関係を共鳴ラマンスペクトルにより明らかにしたものであって薬品分析学に寄与するところ大である。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。