一般報文

(平成8年4月17日受理)

電解によるアゾ染料の分解に及ぼすハロゲンイオンの効果^{*1}熊本県立大学生活科学部 深津和彦
クイーンズランド工科大学 S. KokotEffects of Halogen Ions on Degradation of Azo Dyes with Electrolysis^{*1}Kazuhiko Fukatsu^{*2} and Serge Kokot^{*3}^{*2} Faculty of Life Sciences, Prefectural University of Kumamoto, Tsukide Kumamoto, 862 Japan^{*3} Centre for Instrumental and Developmental Chemistry, Queensland University of Technology, Brisbane, QLD, 4001 Australia

Abstract : The degradation of azo dyes such as Orange I ~ IV was investigated in an electrolyte solution containing chloride or bromide ions as halide ions with electrolysis. In the presence of halide ions, the electrolyzed degradation was accomplished because of the generated electrophilic halonium ions as active species with electrolysis that involve initial attack at azo groups. It was presumed that these degradations were due to the molecular structure of dyes relating to the existence of azo-hydrazone equilibria in hydroxyazo dyes and electron-donating group in aminoazo dyes. In the case of an electrolyte solution containing chloride ion, the degradation of dyes was significantly influenced by the pH of this electrolyte and decrease with rising pH. The ability of degradation with electrolysis was larger in bromide ion than that in chloride ion and the pH of electrolyte had no influence on the degradation in the case of bromide ion, compared with chloride ion.

(Received April 17, 1996)

1. 緒 言

綿織物の過酸化水素漂白において、しばしば起こる損傷について Meyer ら[1]は、綿織物中に微量含まれる鉄等の金属イオンが過酸化水素分解の触媒として作用し、生成する活性種がセルロースに損傷を与えるメカニズムを提案し、Kokot ら[2-4]はこの損傷モデルとして電気化学的手法を検討し、綿織物は陰極では損傷を受けないものの、陽極においては電極との接触面で著しく損傷を受けることを報告した。この電気化学的な損傷が起こる理由として、陽極で生成する活性酸素種がセルロースを攻撃するメカニズムを過酸化水素漂白による損傷と比較し、提案した。

本研究は電解により生成する活性種を綿織物の漂白に

応用する第一歩として、塩素イオンを含む支持電解質溶液が電解により次亜塩素酸イオンを生成する[5,6]ことに注目し、電解による水溶性アゾ染料の分解について検討した。次亜塩素酸イオンによる染料の分解については、Gregory ら[7]が、次亜塩素酸ナトリウムによる水溶性アゾ染料の分解について、染料の化学構造との関連を詳細に検討し、染料のアゾ型とヒドラゾン型の間の互変異性平衡が染料の分解に大きな影響を与え、ヒドラゾン型の β -窒素原子が攻撃を受けやすく、その攻撃種は次亜塩素酸ナトリウムから生成するクロロニウムイオン(Cl^+)であると報告した。また、この互変異性平衡の染料分解性への関与については、Griffiths ら[8]によりアゾ染料のアゾ-ヒドラゾン互変異性平衡が一重項酸素による酸化においても、大きく影響することが示された。

電解による染料の分解に関する系統的な報告はほとんど見られないので、染料としてオレンジ I ~ IV の4種の水溶性アゾ染料を用い、電気化学的分解におけるハロゲンイオンの影響についての知見を得るため、電解液中に

^{*1}この報文を「電解発生酸素による綿織物の漂白に関する研究(第3報); Bleaching of Cotton Fabric by Electro-Generated Oxygen (Part 3)」とする。

塩素, 臭素, ヨウ素イオンを添加し検討を行った。また, これら染料の分解について, 染料の化学構造との関連についても, 若干の検討を行った。

2. 実験

2.1 染料および試薬

水溶性アゾ染料は, ヒドロキシアゾ染料 (HAと略す) としてオレンジⅠとⅡ, アミノアゾ染料 (AAと略す) としてオレンジⅢとⅣのそれぞれ市販試薬特級品を用いた。使用前に, 水-エタノールでの再結晶を繰り返した後, 展開剤としてピリジン (30) -水 (70) 混合溶媒を用いて, シルカゲル薄層クロマトグラフィーで純度を確認した。これら染料の化学構造式と水溶液 (pH 6.8) 中での可視部における最大吸収波長を図1に示した。試薬は市販特級品をそのまま使用し, 水は市販試薬精製水を用いた。

Orange I $\lambda_{\max} = 495\text{nm}$

Orange II $\lambda_{\max} = 485\text{nm}$

Orange III $\lambda_{\max} = 478\text{nm}$

Orange IV $\lambda_{\max} = 460\text{nm}$

Fig. 1 Molecular structure and maximum absorption wavelength in aqueous solution (pH 6.8) of azo dyes used.

用いた。

2.2 電解溶液の調製

種々の pH の緩衝溶液 (pH 3.2~6.6: 1/10 N 酢酸-1/10M 酢酸ナトリウム, pH 6.8~8.0: 1/15 M リン酸二水素カリウム-1/15 M リン酸水素二ナトリウム, pH 9.2~11.0: 1/20 M ホウ砂-1/20 M 炭酸ナトリウム) を調製した。これらの緩衝液を用いて 0.1 M ハロゲン化カリウム水溶液を調製し, 電解溶液として用いた。

2.3 染料水溶液の電解

両極に白金線 (長さ 60mm × 径 0.5mm) を電極として備えた 250mL ビーカー型電解槽に, 2.2項で調製した電解溶液 190mL を入れ, さらに 2×10^{-3} M 染料水溶液 10mL を添加し, 染料濃度 1×10^{-4} M の溶液を調製した。電源装置 (アドバンテック東洋製エレボス PS-520D) を用いて, 電解槽を攪拌しながら, 定電流 40mA, 温度 30℃ のもとで 10 分間電解を行った。

2.4 染料水溶液の分解曲線

光路長 1 cm の石英ガラス製セミマイクロフローセルを接続した定量ポンプ (イワキ製ペリスタリーポンプ PST-100) を用い, 電解槽溶液を流量 12mL/min で循環させ, 分光光度計 (島津製 UV-160A) でそれぞれの染料の最大吸収波長における吸光度を連続的に測定した。極大吸収波長における吸光度 (A_i) が, 初期吸光度 (A_0) の半分になるまでの時間 (min) を吸光度の半減値 ($t_{1/2}$) として分解速度の指標に用いた[7]。また, 必要に応じて波長 300~600nm における吸収スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

アゾ染料の電解による分解性を検討するため, オレンジⅠ~Ⅳの 4 種の染料溶液 (濃度 1×10^{-4} M) を種々の pH で電解を行った。電解により繊維の損傷が起こることが知られており[2], 繊維の損傷をできる限り防ぐ意味で, 比較的温和な電解条件 (定電流 40mA, 温度 30℃) を採用した。表 1 に, 電解溶液にハロゲンイオンを含まない場合の電解時間に対する最大吸収波長における吸光度の変化を示す。いずれの染料も測定時間 (10 分間) の範囲では, pH にも影響されることなく, ほとんど分解は認められなかった。また, 吸収スペクトルにも変化は見られなかった。次に, ハロゲンイオンとして塩素, 臭素およびヨウ素イオンの分解への影響について検討を行った。しかし, ヨウ素イオンにおいては, 電解により陽極表面にヨウ素が析出するためヨウ素イオンの検討は, 本研究では見合わせた。

図 2 に, 塩化カリウムを電解溶液に添加し, ハロゲンイオンとして塩素イオン (濃度 0.1M) を共存させた pH

Table 1 Degradation of Orange I ~ IV in Various pHs with Electrolysis under a Constant Current of 40 mA at 30 °C in the Absence of Chloride Ion

	Dye	Absorbance		
	Orange	A ₀ (0min)	A _t (10min)	A _t /A ₀
pH 3.8	I	1.93	1.90	0.984
	II	1.22	1.20	0.984
	III	1.86	1.85	0.995
	IV	1.55	1.54	0.994
pH 6.8	I	1.91	1.90	0.995
	II	1.21	1.20	0.992
	III	1.83	1.83	1.00
	IV	1.58	1.58	1.00
pH 10	II	1.18	1.18	1.00
	III	1.75	1.73	0.989
	IV	1.52	1.52	1.00

(Initial concentration of dyes = 1×10^{-4} M)

Fig. 2 Degradation curves for Orange I ~ IV in 0.1 M KCl solution (pH 6.8) with electrolysis under a constant current of 40 mA at 30 °C (initial concentration of dyes = 1×10^{-4} M): ○; Orange I, ●; Orange II, □; Orange III, ■; Orange IV.

6.8の溶液における吸光度の減少率 ($A_t/A_0 \times 100$) と時間との関係を表す分解曲線を示す。いずれの染料においても分解が見られ、最大吸収波長における吸光度の減少割合は、オレンジII > I ≧ III > IVの順に大きく、染料の化学構造が分解速度に大きく影響することが示唆された。Rajeshwarら[6]は、塩素イオンの存在下において電解を行うと、次亜塩素酸イオンが陽極で次式により生成す

Fig. 3 UV spectra of 0.1 M KCl electrolyte solution electrolyzed with a Pt electrode under a constant current of 40 mA at 30 °C in pH 3.8 (a), and 10 (b).

ることを報告している。

本研究において図3に示すように、塩素イオンの電解により pH 3.8で220nmにショルダーを、pH 10では290nmに最大吸収を持つ吸収スペクトルを示し、これらの吸収は電解時間とともに増大した。また、次亜塩素酸イオンの吸収スペクトルは酸、アルカリにより同様の変化を示し、H型電解槽による電解で陽極では染料溶液の分解が見られるが、陰極ではほとんど分解が見られないことから、本研究の電解でも次亜塩素酸イオンが生成することは明かであり、この電解による染料の分解は、生成する次亜塩素酸イオンによるものと考えられる。アゾ系染料の発色は、電子吸引基と電子供与基がアゾ基により連結された分子内電荷移動型の発色系である。次亜塩素酸イオンによる染料の退色はこの発色系の分解によるものであり、そのメカニズムはアゾ基のβ-窒素原子へ親電子性のクロロニウムイオンの攻撃により不安定なN-クロロヒドラゾン中間体が生成し、最終的には分解生成物としてジアゾニウム塩およびキノン誘導体得られるとされている[7]。このクロロニウムイオンの生成は次亜塩素酸イオンから次式に従って生成し、その生成はpHに大きく依存し、pHが低いほど生成量は多くなると言われている[9]。

また、塩素イオンの電解により、陽極でクロロニウムイオンが生成することが知られている[10]。

Fig. 4 Relationship between half-life ($t_{1/2}$) for degradation and pH in degradation of Orange I ~ IV (initial concentration of dyes = 1×10^{-4} M) with electrolysis under a constant current of 40 mA at 30 °C in the presence of 0.1 M KCl: ○; Orange I, ●; Orange II, □; Orange III, ■; Orange IV.

図4に、塩素イオン存在下における染料の分解速度におよぼすpHの影響を示す。オレンジII, III, IVは、本研究の測定pH範囲において最大吸収波長など吸収スペクトルに大きな変化は見られなかったが、オレンジIはpH8を越えると吸収スペクトルが著しく変化するため、pH8以上におけるオレンジIの分解は検討しなかった。分解はpHの影響を大きく受け、ヒドロキシアゾ染料であるオレンジIとIIは、pH増加にともない複雑な挙動

を示した。オレンジIは、pH増加とともにpH6付近まで若干分解速度が増大する傾向にあるが、さらにpHが増加すると減少を示した。一方、オレンジIIはpHの影響を大きく受け、pH増加にともないpH5付近まで分解速度が減少し、ほぼpH5付近を極大にしてpH6付近まで分解速度が増大し、その後再度分解速度が減少する挙動を示した。pH6以上での分解速度の減少は、pH増加にともなうクロロニウムイオン生成量の減少によるものと考えられる。オレンジIIは極大値付近のpH領域を除きオレンジIに比べて分解されやすく、この違いは染料の化学構造が分解性の大小に大きく関与していることを示唆している。Gregoryら[7]の結果からすれば、アゾ型として存在するAAの分解速度は著しく遅くなるものと予想されるが、AAであるオレンジIIIとIVとではIVの分解は著しく遅いものの、IIIの分解はHAの分解とそれほど変わらないことがわかった。本研究において、HAとAA間の分解性をアゾ-ヒドラゾン互変異性平衡で説明することは難しいが、HA(オレンジIとII)間およびAA(オレンジIIIとIV)間それぞれの分解性の違いについては、次の様に考えられる。

水酸基をアリールアゾ残基のオルトまたはパラ位に持つ多くのHAは、アゾ-ヒドラゾン型互変異性平衡にあることがよく知られており、また、ヒドラゾン型がアゾ型に比べてクロロニウムイオン、一重項酸素、ペルヒドロキシイオンの攻撃を受けやすく、分解されやすいことが指摘されている[7,8,11]。つまり、オレンジIはアゾ基に対してパラ位に、オレンジIIはオルト位に水酸基を持つアリールアゾナフトール染料であり、いずれもアゾ-ヒドラゾン型互変異性体が存在する。一般に、*o*-ヒドロキシアゾ染料は*p*-ヒドロキシアゾ染料に比べてヒドラゾン型が優勢であるといわれており、またオルト効果も加わり、ヒドラゾン型が優勢であるオレンジIIの分解速度がオレンジIに比べて大きくなったものと考えられる。しかし、pH5付近でオレンジIIの分解が著しく減少する理由については、本実験では不明であり今後詳細な検討が必要である。

AAであるオレンジIIIとIVはpHの増加にともなって、分解速度の減少がみられた。これは、pHの増加によりクロロニウムイオンの生成量が減少するためと考えられる。オレンジIIIとIVとの分解性の違いについては、特にオレンジIVではクロラミン誘導体の生成が関与しているとも考えられる。クロラミンが生成すればオレンジIII, IVの吸収スペクトルの経時変化に大きな差異が認められるはずである。しかしながら、オレンジIVの吸収スペクトルの経時変化には、電解により360nm付近に等吸収点を示しながら、最大吸収波長が徐々に低波長側に約

Fig. 5 Relationship between half-life ($t_{1/2}$) for degradation and pH in degradation of Orange I ~ IV (initial concentration of dyes = 1×10^{-4} M) with electrolysis under a constant current of 40 mA at 30 °C in the presence of 0.1 M KBr: ○; Orange I, ●; Orange II, □; Orange III, ■; Orange IV.

30nm 移動する浅色効果が見られ、またオレンジⅢにも同様なスペクトル変化が見られたことからクロロミンの生成は考えにくい。分解性の違いは、アゾ基のクロロニウムイオンとの反応性の違いによるものと考えられる。オレンジⅢとⅣは、電子及引性アリールアゾ基に対してパラ位にそれぞれ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$ 基を有し、Hammett の σ^+ 値はそれぞれ -1.70 , -1.40 [12] であり、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 基の電子供与性が高い。すなわち、電子供与性の高い置換基を有するオレンジⅢのアゾ基の電子密度はオレンジⅣより高く、親電子性のクロロニウムイオンとの反応性も大きく、分解も速いと推察される。

図5に、臭素イオン共存下における染料分解の pH の影響を示す。分解は塩素イオン共存下と比べて pH の影響は小さく、オレンジⅡ > Ⅲ > Ⅰ > Ⅳ の順に分解されやすく、染料の化学構造が分解性に影響していることが示唆された。次亜臭素酸イオンとフェノールレッドとの反応によりプロモフェノールブルーの生成が知られており [13]、臭素イオンとフェノールレッドの共存下における電解で、電解とともにフェノールレッドにもとずく可視部435nm の吸収は完全に消失し、新たに591nm にプロモフェノールブルーにもとずく大きな吸収が現れ、この電解によりフェノールレッドは定量的にプロモフェノールブルーに変化することが認められた。これは、臭素イオンの存在下における電解で次亜臭素酸イオンの生成が

起こることを示すものである。それ故、生成した次亜臭素酸イオンから更にプロモニウムイオン (Br^+) が生成し、このイオンがクロロニウムイオンと同様にアゾ基を攻撃することによりアゾ染料の分解が起こるものと考えられる。臭素イオン共存下の電解においては、理由は不明であるがいずれの染料も塩素イオンの電解に比べて分解されやすく、プロモニウムイオンがクロロニウムイオンに比較して分解能が大きいがわかる。前述のように、プロモニウムイオンにおいても HA ではアゾ-ヒドラゾン型互変異性平衡が分解性に影響し、オレンジⅡがⅠより分解されやすく、また、AA は置換基の電子供与性の違いにより、オレンジⅢがⅣより分解されやすいものと解釈される。

文 献

1. U. Meyer, S. Kokot, R. Weber, and, J. Zürcher-Vogt, *Textilveredlung*, **22**, 185(1987).
2. L. D. Marahusin, S. Kokot, and D. P. Schweinsberg, *Corrosion Sci.*, **33**, 1281(1992).
3. S. Kokot, L. D. Marahusin, and D. P. Schweinsberg, *Text. Res. J.*, **63**, 313(1993).
4. S. Kokot, L. D. Marahusin, D. P. Schweinsberg, and M. Jermini, *Text. Res. J.*, **64**, 710 (1994).
5. 田村英雄, 松田好晴, 「現代電気化学」, 培風館, p. 219 (1994).
6. C. C. Chen and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2942 (1994).
7. P. Gregory and C. V. Stead, *J. Soc. Dyers Colour.*, **94**, 402 (1978).
8. J. Griffiths and P. Gregory, "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, New York, p. 189(1976).
9. M. Smith and K. Tatchell, "Organic Chemistry for General Degree Students : Vol. 1- Fundamental Aliphatic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, p. 120 (1965).
10. D. Kyriacou, "Modern Electroorganic Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, p. 171 (1994).
11. R. Ohura, A. Katayama, and T. Takagishi, *Text. Res. J.*, **62**, 552 (1992).
12. H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
13. 日本分析化学会編, 「分析化学便覧」, 丸善, p. 299 (1991).