報 文

アゾ染料のオゾン反応性指標への
プロトン化学シフトの応用

Application of Proton Chemical Shifts to an Index of the Ozone Reactivities of Azo Dyes

男 成 妥 夫*

SUMMARY

The application of the proton chemical shifts obtained for the 3-position protons of 1-(m-substituted phenylazo)-2-naphthol-6-sulfonic acids(PANSA) to an index of the ozone reactivities of PANSA was investigated. The relationship between Hammett's substituent constants (σ_m) of the substituents of PANSA and the proton chemical shifts (δ -scale) obtained for the 3-position protons of PANSA showed a good linearity ($\delta = 7.13 - 0.221\sigma_m$ ($n=7$ $r = -0.965$, $\alpha = 0.01$), Fig. 2). From these results, the proton chemical shifts obtained for the 3-position protons of PANSA seem to be useful as an index of the ozone reactivities of PANSA.

概 要

フェニルアゾ基のm位に置換基を有する1-フェニルアゾ-2-ナフトール-6-スルホン酸類を取り上げ、そのナフトール基の3位のプロトン化学シフトの、これらの染料のオゾン反応性指標への応用について検討した。その結果、これらの染料の置換基のハメットの置換基定数(σ_m)と、ナフトール基の3位のプロトン化学シフト(δ 値)との間に良好な直線性が存在し、これらの染料の3位のプロトン化学シフトが、そのオゾン反応性指標の1つとして有用である事を示した。

1. 緒 言

染色工業废水は、溶存する染料による着色のため、著しい汚濁感を与えるが、その脱色は、活性汚泥法等の生物処理では困難で、一般に何らかの物理化学的処理法によって行なわれている。これらの処理法の一つとして、強力な酸化力を有するオゾンによるその脱色処理が行われ成果を上げている。

オゾンによって染色工業废水を効果的に脱色処理するには、溶存する個々の染料のオゾンに対する反応性を知り、その脱色処理効率の予測に資することが望まれる。しかし、現在のところ染料のオゾン反応性とその指標に関する知見は少なく、既報^{1), 2)}を除いてほとんど知られていない。

染料は、その母体の構造により、いくつかに分類することができるが、その中で、アゾナフトール構造を

有する染料は、多く用いられている。この様な同一の母体構造を有する染料間において、そのオゾン反応性を比較検討する場合に、置換基の極性効果の指標として最も良く知られたハメットの置換基定数(σ)を用いることが考えられる。この σ 値は、特定の位置の置換基が変化する様な限られた条件下では、染料のオゾン反応性の指標としても十分に有効であるが、置換基の数、位置及び種類が多様な多くの染料間のオゾン反応性の指標として用いるには、 σ の加成性³⁾に限界があり、すべての置換基の染料母体に及ぼす極性効果の総和を算定する事が困難なために、不都合で、仮にそれが可能でも、計算によって得られた σ 値が、極性効果の良好な指標となり得ることは、あまり期待できない。

既報^{1), 2)}では、染料の酸解離定数(pK_{OH})を測定し、そのオゾン反応性の指標としての応用を検討したところ、良好な指標となり得ることがわかった。この様に

* 三重県工業技術センター Yasuo ONARI

昭和60年5月31日受理

pK_{OH} 値は、良好な指標であるが、その値を正確に求めるのは簡単であるとは言えない。そこで、これに替わる測定容易な指標として、染料のいずれかのスペクトルに関するデータを用いる事が考えられ、その一つとして、染料分子の電荷密度分布を把握するのに有効な核磁気共鳴(NMR)スペクトルの可能性が期待されるが、現在のところ、その検討例は見られない。また、アゾ染料のNMRスペクトルの測定例は少なく、置換基の異なる一連のフェニルアゾナフトール染料のNMRスペクトルについては、ほとんど知られていない。

本報では、染料として、フェニルアゾ基のm位に置換基を有する1-フェニルアゾ-2-ナフトール-6-スルホン酸類を取り上げ、そのプロトン核磁気共鳴(1H -NMR)スペクトルにおける化学シフトのオゾン反応性指標としての可能性について基礎的検討を行なった結果、これらのアゾ染料の 1H -NMRスペクトルが、オゾン反応性指標として有用と思われる若干の新たな知見を得たので報告する。

2. 実験

1H -NMRスペクトルは、日立90MHzR-22K型核磁気共鳴装置を用い、4%NaOD-D₂Oを溶媒とし、3-(トリメチルシリル)-プロパンスルホン酸ナトリウム(DSS)を内部標準にして、外径5mmの試料管を使い、35℃で測定した。

オゾン脱色反応は、既報¹⁾に準じた。Sorensenの緩衝溶液でpH7.0に、硝酸カリウムでイオン強度(μ)を0.2に調整し、染料濃度を 4×10^{-5} mole/lとした反応溶液500mlを実験に用いた。この反応溶液中に、G2ガラス汙過器により、オゾン濃度1.94mg/lのオゾン化空気を、2.7l/minの流量で、連続的に吹き込んで、オゾン脱色反応を行なった。オゾン発生装置は、日本オゾン製0-3-3型を用い、染料濃度の測定には、日本分光製UVIDEC-1デジタルダブルビーム分光光度計を用いた。

元素分析は、柳本製作所製MT-3型元素分析装置によった。可視吸収スペクトルは、日立323型自記分光光度計を用い、室温下メタノールを溶媒として測定した。

3. 結果と考察

3.1 染料

アゾ染料は、対応するm置換アニリンと、シェーファー酸との常法によるカップリング反応によって合成

した。合成した染料は、セルロースを充填剤とするカラムクロマトグラフを用いて精製、有機溶媒中で再結晶を繰り返した後、元素分析により純度を確認して、実験に供した。以下に用いた染料とその性質を示す。

- (1) 1-(m-ブロモフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}474 (ϵ 15800)。実験値(計算値)：C/N, 6.99(6.86)
- (2) 1-(m-クロロフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}473 (ϵ 15900)。実験値(計算値)：C/N, 7.00(6.86)。
- (3) 1-(m-メトキシフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}482 (ϵ 15000)。実験値(計算値)：C/N, 7.37(7.29)。
- (4) 1-(m-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}475 (ϵ 15400)。実験値(計算値)：C/N, 6.86(6.86)。
- (5) 1-フェニルアゾ-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}478 (ϵ 14300)。実験値(計算値)：C/N, 6.89(6.86)。
- (6) 1-(m-メチルフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}482 (ϵ 15300)。実験値(計算値)：C/N, 7.39(7.29)。
- (7) 1-(m-カルボキシフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：UV_{max}472 (ϵ 14700)。実験値(計算値)：C/N, 7.40(7.29)。(以後これらの染料はその番号で示す。)

3.2 染料の 1H -NMRスペクトル

アゾ染料のNMRスペクトルによる研究は、NMR測定に一般的に用いられる溶媒に対して、染料の溶解度が低いために困難な事が知られている⁴⁾。この実験では、4%NaOD-D₂Oを溶媒として用いると、染料の溶解度を上げられることがわかったので、この溶媒を用いて、染料の 1H -NMRスペクトルを測定することにした。

実験に用いた染料は、各々9もしくは10：(5)個のリングプロトンを持っており、その 1H -NMRスペクトルは、個々のプロトンに基づくシグナルが重なり複雑で、そのシグナルを完全に帰属する事は困難であると予想される。しかし、幸いにもこれらの染料では、ナフタレン環の1位に電子吸引性基であるアゾ基を、また、その2位に電子供与性基であるヒドロキシル基を有しているために、ナフタレン環の3位のプロトンのシグナルは、個々の染料の有するすべてのリングプロトンの中でも、最も高磁場に二重線となって現われる

溶媒：4% NaOD-D₂O, 内部標準：DSS Temp: 35°C

A: 1-(m-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：(4)

B: 1-(p-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸

C: 1-(m-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸

図-1 染料の¹H-NMRスペクトル

ものと推定される。

1-(m-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸：(4), 1-(p-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸及び1-(m-スルホフェニルアゾ)-2-ナフトール3,6-ジスルホン酸の¹H-NMRスペクトルの測定結果を図-1に示す。これらのスペクトルを比較することにより、ナフタレン環の3位のプロトンの化学シフト(δ 値)を決定した。スペクトルAにおいて前述の理由から、 δ 7.10に現われる1個のプロトンに基づくオルソカップリング定数を示す二重線($J=9$ Hz)はナフタレン環の3位のプロトンに基づくものと推定される。スペクトルBでは、ベンゼン環の4個のリングプロトンは等価となり、 δ 7.95に、これ

ら4個のプロトンに基づく一重線を与える。また、このスペクトルで、 δ 7.10の1個のプロトンに基づくオルソカップリング定数を示す二重線($J=9$ Hz)は、スペクトルAの場合に比べ変化しなかった。これらのことから、 δ 7.10の二重線は、ナフタレン環のいずれかのプロトン1個に基づくものと結論付けられる。(4)のナフタレン環の3位にスルホ基を導入した染料のスペクトルであるスペクトルCにおいては、 δ 7.10の二重線は消失した。これらのことから、この二重線は、ナフタレン環の3位のプロトンに帰属することができる。アシッドオレンジ10の¹H-NMRスペクトル⁵⁾も、この結果を支持している。

測定によって得られたこれらの染料のナフタレン環

図-2 染料の3位のプロトン化学シフトと、その置換基のハメットの置換基定数との関係

$$\delta = 7.13 - 0.221 \cdot \sigma_m \quad (n=7, r=-0.965, \alpha=0.01)$$

図中各点に付した数字は染料の番号を示す。

の3位のプロトンの化学シフトと、フェニルアゾ基のm位の置換基のハメットの置換基定数 σ_m との関係を図-2に示す。結果は良好な直線性($n=7$, $r=-0.965$, $\alpha=0.01$)を示した。この負の傾きを有する直線関係から明らかな様に、ナフタレン環の3位のプロトンの化学シフト(δ 値)は、フェニルアゾ基のm位の置換基の電子吸引力の増大に伴ない、直線的に減少(すなわち高磁場シフト)する事を示した。この置換基の変化に伴う3位のプロトンの高磁場シフトの物理的機構は、現在のところ明らかではないが(置換基の極性効果の変化によるナフトール部分のナフトキノン性の変化が関与する事も考えられる。)図-2の結果で、良好な直線関

係が得られた事から、これらの染料では、ナフタレン環の3位のプロトンの化学シフトが、ハメットの置換基定数に代わり、染料のオゾン反応性指標となり得る事を示唆した。

3.3 染料のオゾン反応性指標としてのプロトン化学シフト

前項で明らかになった様に、これらの染料では、フェニルアゾ基のm位の置換基のハメットの置換基定数と、ナフタレン環の3位のプロトンの化学シフトとの間に、良好な直線関係が存在することがわかった。そこで、反応機構の考察に一般的に用いられるハメットの置換基定数と反応速度の相関すなわちハメットプロットに代わり、これらの染料のオゾン反応の考察に、ナフタレン環の3位のプロトンの化学シフトと、染料のオゾン脱色速度の関係を検討した。その結果を図-3に示す。

図-3に示す様に、(5)、(6)の2個の染料のデータは、回帰直線からはずれたが、他の5個の染料のデータは、良好な直線性を示した。前項で述べた様に、これらの染料のナフタレン環の3位のプロトンの化学シフトは、その置換基の電子吸引力の増大に伴ない減少した。従って、図-3の回帰直線が負の傾きを示すのは、これらの染料のオゾン脱色反応が、オーバーオールでは、求核

図-3 染料のオゾン脱色凝一次反応速度定数の対数値とその3位のプロトン化学シフトとの関係

オゾン供給量: 5.2 mg/min

染料初濃度: 4×10^{-5} mol/l

pH 7.0, μ : 0.2 (KNO₃), Temp.: 25°C

$$\log k_{\text{obs}} = 18.14 - 2.566 \delta \quad (n=5, r=-0.989, \alpha=0.01)$$

図中各点に付した数字は染料の番号を示す。

的であることによると考えられる。この事は、既報¹⁾²⁾にも述べた様に、これらの反応の初期過程が、オゾンの親電子的攻撃である可能性を否定するものではない。

図-3の関係において、(5)が直線からはずれたのは、この染料のオゾン脱色反応に伴うケト値(ケト-エノール比)の減少速度が、他に比べ小さい事に、主として由来するも⁶⁾と考えられる。また、(6)が直線からはずれたのは、既報の場合と同様に、電子供与性基部分では、脱色速度のハメットプロットの傾きが、電子吸引性基部分のそれに比べ大きい事に起因する⁶⁾ものと考えられる。この事を明らかにする目的でフェニルアゾ基のm位が、2個所共にメチル基で置換された1-(3,5-ジメチルフェニルアゾ)-2-ナフトール-6-スルホン酸($\sigma_m = -0.17$)についても検討を行なったが、本報の測定法で有効なNMRスペクトルを得るには、4%NaOD-D₂Oへのその溶解度は、十分ではなかった。

4. 結 言

1-フェニルアゾ-2-ナフトール-6-スルホン酸類において、フェニルアゾ基のm位の置換基のハメットの置換基定数(σ_m 値)と、そのナフタレン環の3位のプロトンの化学シフトの相関は、きわめて良好で、これらの染料のオゾン反応性の考察に、ハメットプロットに代わり、この位置のプロトンの化学シフトと、染料のオゾン脱色速度の相関を用いる事ができることを示唆した。

これらの事から、母体構造を同じくするアゾ染料の

オゾン反応においては、染料の特定の位置のリングプロトンの化学シフトは、その染料のオゾン脱色性の指標の一つとして有効であると考えられる(ヒドロキシアゾ染料では、OHのo位のプロトンのそれが、帰属も容易で、最も適切であると思われる。)

NMRスペクトルを用いる事の欠点としては、NMR測定溶媒に対する溶解度の低い染料には適用できないという事が上げられる。しかし、この問題は、用いた装置の感度に基づくものであり、本報のNMR測定法が、溶媒を除いて最も一般的な装置と測定条件を用いていることから、①高温測定を行う。②大口径の試料管を用いる。③感度の高いFT-NMR装置を用いる。等の方法によって、この問題点が解決でき、本法の適用可能な染料の範囲が広がる可能性は十分にある。

本研究を行うにあたり、¹H-NMRスペクトルの測定に、多大の援助を頂きました工業技術院名古屋工業技術試験所小平和夫技官に深謝の意を表します。(1982年4月、日本化学会第45春季年会発表)

参 考 文 献

- 1) 男成妥夫, 日化, **1978**, 1570.
- 2) 男成妥夫, 日化, **1983**, 1526.
- 3) 稲本直樹, “ハメット則”, 丸善(1983)p. 24.
- 4) N. R. Ayyangar, R. J. Lahoti, V. Parameswaran and D. R. Wagle, Indian J. of Chem., **16B**, 551 (1978).
- 5) No. 17286M in Sadtler Standard NMR Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Ph.
- 6) Y. Onari, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2526 (1985).