



## Nagoya City University Academic Repository

学位の種類	博士（生体情報）
学位記番号	論 第 5 号
氏 名	岩瀬 彰孝
授与年月日	平成 26年 3月 4日
学位論文の題名	ピリジニウムアゾ色素のラマンスペクトルと分子構造に関する研究 1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP)
論文審査担当者	主査： 桑江 彰夫    副査： 熊澤 慶伯, 片山 詔久, 多賀 圭次郎

## 要 旨

1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP) は陰イオン界面活性剤定量試薬として樋口らによって 1979 年に合成されたアゾ色素である。この化合物はベンゼン環とピリジニウム環をアゾ基で結合した分子構造で、モル吸光係数は吸収極大波長(569nm)で約 67,000[l/mol・cm]であり、吸光分析試薬として非常に大きな値を持っている。また構造化学的観点より、いくつかの興味ある特性を示し、その一つとして、この色素は水溶液を中性から酸性にした場合、紫色から黄色に変色する。これは、同じアミノアゾベンゼン系色素であり、酸・塩基中和指示薬としてよく知られているメチルオレンジ (MO) が、同じ操作で黄色から赤色に変色する挙動と全く異なる。MO については、水溶液中における分子構造と pH 変化に伴う変色機構は既に明らかにされている。しかし、本研究対象物質である MDP の水溶液中での分子構造に関する研究はほとんどされておらず、このような課題に価値ある情報を与えるラマンスペクトルに関する研究もない。それらの背景のもと、この論文において MDP の中性および酸性水溶液の FT および共鳴ラマンスペクトルを報告し、分子構造について議論する。

ラマンスペクトルに出現する主要バンドを正確に帰属するためには、可能な限り多くの安定同位体化合物を合成する必要がある。筆者は MDP の 4 種類の重水素置換体、3 種類の  $^{15}\text{N}$  置換体、合計 7 種類の安定同位体化合物を新規に合成した。それらのラマンスペクトルに現れる同位体シフトを詳細に検討することにより、分子構造を解析するために必要なバンドを確実に帰属した。また MDP の濃厚水溶液と固体結晶の FT ラマンスペクトル、希薄水溶液の共鳴ラマンスペクトルを比較検討した。その結果、三種のスペクトル間で、共鳴効果により対応するバンドの強度の差は大きいですが、出現位置はほとんど変化しないことにより、中性の場合も、酸性の場合も、三つの状態における MDP の分子構造はほぼ同じであることが判った。そのため、中性結晶の X 線構造解析を行い、結晶中の各原子間の結合距離を基に、MDP の分子構造の特色を調べ、ラマンスペクトルより考えられる水溶液中の分子構造と比較した。更に、酸性水溶液中でのプロトネーションの位置を確定するために  $^{15}\text{N}$  および  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトルも測定した。

これらの実験および解析の結果、中性水溶液中の MDP のラマンスペクトルでは通常のアゾ基に期待されるバンドがなく、分子構造はアゾ基の二重結合性が弱まり、ベンゼン環とピリジニウム環がともにキノイド構造に近づいていることが判った。また  $^{15}\text{N}$  NMR のシグナルと、ラマンスペクトルに出現する N-H 変角振動バンドの振舞いより、MDP の酸性水溶液中では、ピリジニウム環に結合しているアゾ窒素でプロトネーションが起きていることが明らかになった。酸性水溶液中のラマンスペクトルでは、中性水溶液中の場合と同じく通常のアゾ基に期待されるバンドがなく、 $1600\text{ cm}^{-1}$  あたりに現れるベンゼン環の 8a 振動バンドが中性水溶液中の場合より高波数側に観察される。これらのことから中性の場合と同じくアゾ基の二重結合性が弱く、ベンゼン環が中性水溶液中の場合に比してさらにキノイド構造に近づいていることが判った。また、中性水溶液中で紫色を与える発色団は、アミノ基からベンゼン環、アゾ基、ピリジニウム環まで広がっており、酸性水溶液の場合の黄色をあたえる発色団は、アミノ基からアゾ基までの比較的狭い領域であることが明らかになった。

## 博士論文審査結果の要旨及び試問結果の要旨 ㊦

論文提出日	平成25年12月 2日
学位試験日	平成26年 1月20日

[illegible]