The Japan Society for Analytical Chemistry

2-(2-イミダゾリルアゾ)フェノール類の合成と金属指示薬としての応用

和田　弘子，　中川　元吉*

(1974 年 11 月 25 日受理)

2-(2-イミダゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (2-IAC)，2-(4,5-ジメチル-2-イミダゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (2-MIAC) 及び 2-(4,5-ジメチル-2-イミダゾリルアゾ)フェノール (2-MIAP) を合成し，酸解離定数及び銅，ニッケルのキレート生成定数を決定した．

2-IAC, 2-MIAC 及び 2-MIAP はニッケルを EDTA で滴定する場合の指示薬として優れており，滴定可能な pH 範囲は 5～8 であった．また，1,10-フェナントロリンを添加すると当量点における指示薬の変色速度が増大し，50°C で滴定可能であった．これらの指示薬は銅の滴定にも優れている．

1 緒　　言

近年，多数のピリジルアゾフェノール及びチアゾリルアゾフェノールの誘導体が合成され，その分析化学への応用が報告されている[1)2)]．チアゾリルアゾフェノール類はピリジルアゾフェノール類に比べて一般に金属キレート生成定数は小さいが，水に対する溶解度がやや大きく，しかも EDTA との置換反応速度が大きいために金属指示薬として優れているものが多い[1)]．チアゾール環の硫黄原子の代わりに窒素原子を有するイミダゾリルアゾ化合物は，山内ら[3)~5)]によって 2-(5-メチル-4-イミダゾリルアゾ)フェノール誘導体が二，三合成され，キレート生成定数などが報告されている．

著者はイミダゾールの2位にアゾ基を導入した 2-(2-イミダゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (2-IAC)，2-(4,5-ジメチル-2-イミダゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (2-MIAC) 及び 2-(4,5-ジメチル-2-イミダゾリルアゾ)フェノール (2-MIAP) を合成し，酸解離定数及び銅，ニッケルのキレート生成定数を決定した．2-(2-イミダゾリルアゾ)フェノール類は対応するピリジルアゾフェノール類とチアゾリルアゾフェノール類との中間の性質を示し，金属指示薬としても優れていると思われる．

2 試薬の合成

2-IAC は下記の方法で合成した．

2-アミノ-4-メチルフェノール 1.4 g を濃塩酸 3.7 ml と水 10 ml に溶解した後，0°C で亜硝酸ナトリウム 1.1 g の水溶液を加えてジアゾ化する．次に，イミダゾール 1.4 g の 6% 水酸化ナトリウム溶液 50 ml に (0～5)°C でジアゾニウム塩溶液を少量ずつ加える．全部加え終わったら徐々に温度を上げ，(10～15)°C で 1 夜放置する．反応液に氷酢酸を加えて中和するとかっ色の沈殿が析出する．沈殿を沪過し，水酸化ナトリウム溶液に溶解して氷酢酸で中和する再沈殿を (2～3) 回繰り返す．析出した沈殿を氷酢酸に溶解して水を加えると沈殿が析出する．はじめ析出した沈殿は除き，最後に酢酸が 50% ぐらいになったとき析出した沈殿を沪取する．アルコールと水から数回再結晶した後，沈殿を再び水酸化ナトリウム溶液に溶解し氷酢酸で中和すると純粋な 2-IAC が得られる．

2-MIAC 及び 2-MIAP も同様の方法で合成した．どちらの試薬も精製は 2-IAC より簡単で収率も良い．

合成した試薬の元素分析値を示す．

		H (%)	C (%)	N (%)
2-IAC	分析値	4.85	59.45	27.45
	計算値	4.98	59.40	27.71
2-MIAC	分析値	6.07	62.33	24.03
	計算値	6.13	62.59	24.33
2-MIAP	分析値	5.48	61.10	26.12
	計算値	5.59	61.04	25.91

* 名古屋工業大学工業化学科：愛知県名古屋市昭和区御器所町

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

3 試薬及び装置

3•1 試 薬

2-IAC, 2-MIAC, 2-MIAP 溶液：10^{-3}M ジオキサン溶液.

銅，ニッケル溶液：濃度を正確に定めた硝酸塩溶液 (10^{-2}M または 10^{-3}M).

緩衝液：平衡定数の決定にはモノクロル酢酸-モノクロル酢酸ナトリウム系，酢酸-酢酸ナトリウム系またはホウ酸ナトリウム-塩酸または水酸化ナトリウム系緩衝液を用いた.

EDTA 標準溶液：10^{-2}M EDTA·2Na 溶液を亜鉛標準溶液で標定した.

ジオキサン：既報[6]の方法で精製したものを冷蔵庫中で凝固させて保存し，使用の都度溶かして用いた.

蒸留水：硬質ガラス器で再蒸留したものを使用した.

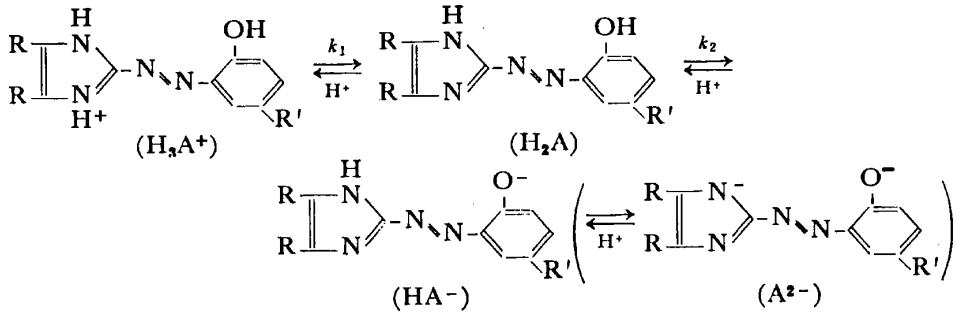
3•2 装 置

日立自記分光光度計 124 型，平間自動滴定装置及びラジオメーター pH メーター PHM24 を用いた.

4 結果及び考察

4•1 試薬の酸解離定数

2-IAC, 2-MIAC, 2-MIAP のいずれの水溶液も pH<3 では黄色，6<pH<8 では淡黄色，pH>10 では赤色を呈する．次のように解離すると考えられる.



	R	R′
2-IAC	H	CH_3
2-MIAC	CH_3	CH_3
2-MIAP	CH_3	H

Fig. 1 に 2-IAC, 2-MIAC 及び 2-MIAP の H_3A^+, H_2A, HA^- の吸収曲線を示す．$HA^- \rightleftarrows A^{2-}$ の解離は pH<12 以下ではみられなかった.

試薬濃度 2×10^{-5}M の 20%(v/v) ジオキサン溶液に種々の pH の緩衝液 (0.01M) を加え，硝酸カリウムでイオン強度を 0.1 に調節して，各化学種の吸光度の差の大きい波長で吸光度を測定した．吸光度から Hildebrand-Reilley の方法[7]で試薬の酸解離定数を決定した．各試薬の酸解離定数を Table 1 に示す.

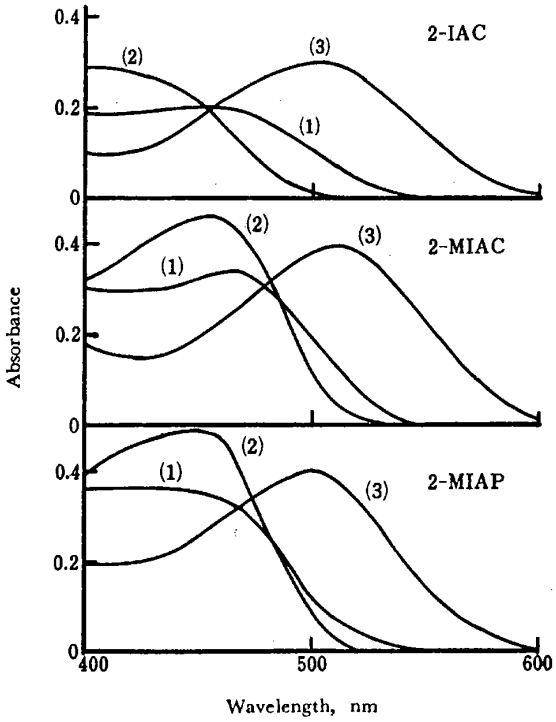


Fig. 1 Spectra of reagents
(1) H_3A^+; (2) H_2A; (3) HA^-;
Concentration : 2×10^{-5}M

2-IAC 及び 2-MIAC のイミダゾールの窒素の塩基性は対応する 2-(2-ピリジルアゾ)-4-メチルフェノール (PAC) の $pk_1=2.55$[8] 及び 2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (TAC) の $pk_1<0.5$[9] に比べて極めて大きい．また山内らの合成した 2-(5-メチル-4-イミダゾリルアゾ)-4-メトキシフェノール (IAM) の $pk_1=3.9$[4] とはほぼ同じ塩基性を示す．しかし，フェノール性水酸基の塩基性は TAC ($pk_2=8.27$)[9]に比べてやや大きいが，IAM の $pk_2=11.0$[4] に比べて極めて小さくなっている.

Table 1 Acid dissociation constants of reagents in 20%(v/v) dioxane ($\mu=0.1$, 25°C±1°C)

	2-IAC	2-MIAC	2-MIAP
pk_1	3.68	4.65	4.50
pk_2	9.22	9.62	9.40

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

4・2 金属イオンとの反応

いずれの試薬もピリジルアゾ化合物及びチアゾリルアゾ化合物と同様多くの金属イオンと反応して赤ないし青色のキレートを生成する．コバルトは容易に酸化されてコバルト(III) の緑色キレートを生成する．Table 2 に呈色反応の1例を示す．

Table 2 Color reactions of metals with reagents

Metal	2-IAC (pH)	2-MIAC (pH)	2-MIAP (pH)
Cu^{2+}	blue violet (2~10)	blue (2~10)	violet (2~10)
Ni^{2+}	red violet (4~10)	violet (4~10)	red (4~10)
Co^{2+}	red violet (4~10)	violet (6~ 8)	pink (6~ 8)
Co^{3+}	green (4~10)	green (4~10)	green (4~10)
Fe^{3+}	red violet (4~ 6)	violet (4~ 6)	violet (4~ 6)
Zn^{2+}	red violet (6~10)	violet (6~10)	red violet (6~10)
Cd^{2+}	red violet (6~10)	violet (6~10)	pink (6~10)
Pb^{2+}	red violet (6~10)	violet (6~10)	pink (6~10)

Fig. 2 に銅及びニッケルキレートの吸収曲線を示す．イミダゾールの 4，5 位にメチル基を導入した 2-MIAC は 2-IAC に比べてキレートのモル吸光係数が大きく，しかも極大吸収波長が長波長側にシフトしており深色効果がみられる．銅は試薬と 1：1 キレートを生成しやすいが，ニッケルは試薬が過剰に存在する場合は容易に 1：2 キレートも生成する．これは PAC，TAC の場合と同様である．

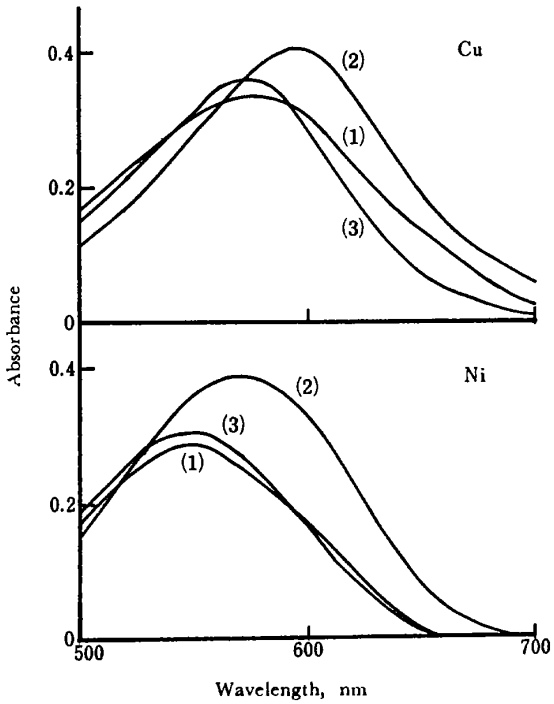


Fig. 2 Spectra of copper and nickel chelates
(1) 2-IAC; (2) 2-MIAC; (3) 2-MIAP; Metal : 2×10^{-3}M; Reagent : 2×10^{-5}M

4・3 銅及びニッケルキレートの生成定数

試薬に対して銅が過剰に存在する場合は，銅と試薬の比が 1：1 のキレートのみを生成する．また，酸性または弱アルカリ性溶液中では一般にイミダール環の2個の窒素のうちピリジン性の窒素が金属に配位し，もう一方のイミド基の水素は解離していないので，pH<2.5 では式 (1) の平衡が考えられる．

$$Cu^{2+}+H_3A^+ \rightleftharpoons CuHA^+ + 2H^+ \quad \cdots\cdots(1)$$

$$K^{H_3A}_{CuHA}=\frac{[CuHA^+][H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_3A^+]}=K_{CuHA}\times k_1\times k_2 \quad \cdots\cdots(2)$$

また

$$\log K^{H_3A}_{CuHA}=\log\frac{[CuHA^+]}{[H_3A^+]}-2pH-\log[Cu^{2+}] \quad \cdots\cdots(3)$$

銅 2×10^{-3}M，試薬 2×10^{-5}M のジオキサン 20%(v/v) 溶液のイオン強度を硝酸カリウムで 0.1 に調節し，モノクロル酢酸-モノクロル酢酸ナトリウム緩衝液 (0.04M) で pH を変えて吸光度を測定した．$\log([CuHA^+]/[H_3A^+])$ を pH に対してプロットすると傾斜2の直線が得られた．また式 (3) により $\log K^{H_3A}_{CuHA}$ を求め，式 (2) より $\log K_{CuHA}$ を計算した．

ニッケルは $NiHA^+$ と $Ni(HA)_2$ を逐次生成し，$Ni(HA)_2$ の極大吸収波長は $NiHA^+$ よりも 10nm ほど長波長側にシフトしており，モル吸光係数は $NiHA^+$ の2倍であった．$Ni(HA)_2$ の吸光度が $NiHA^+$ の吸光度の正確に2倍になる波長を選んで吸光度を測定すれば，ニッケルに配位している試薬の全濃度を知ることができ，平均配位数が求められ[9]，Bjerrum の生成関数を用いて K_{NiHA} 及び $K_{Ni(HA)_2}$ を求めることができる．

ニッケル 2×10^{-5}M，試薬 4×10^{-4}M のジオキサン 20%(v/v) 溶液（イオン強度 0.1）の pH を酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (0.04M) で変化させて，552.5nm (2-IAC, 2-MIAP) または 575nm (2-MIAC) で吸光度を測定し，生成曲線を描き K_{NiHA} 及び $K_{Ni(HA)_2}$ の近似値を求めた．K_{NiHA} と $K_{Ni(HA)_2}$ の差が非常に小さいので，逐次近似法により正確な値を計算した．

銅及びニッケルキレートの生成定数をまとめて Table 3 に示す．

これらの試薬の銅及びニッケルキレートの生成定数はいずれも PAC のキレートより小さく，TAC キレートよりも大きい．2-イミダゾリルアゾフェノール類はピリジルアゾフェノール類とチアゾリルアゾフェノール類との中間の性質を示すが，どちらかといえばチアゾリルア

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 3 Formation constants of copper or nickel chelates in 20%(v/v) dioxane (μ=0.1, 25°C±1°C)

	2-IAC	2-MIAC	2-MIAP
$\log K_{CuHA}$	11.8	12.4	12.5
$\log K_{NiHA}$	8.95	9.75	9.53
$\log K_{Ni(HA)_2}$	8.70	9.88	9.61

ゾフェノール類に近いようである．合成した試薬及び山内ら[5]が合成した 4-イミダゾリルアゾフェノール類について，試薬の塩基性 (pk_1+pk_2) に対してキレート生成定数 [$\log K_{CuHA}$ または $(\log K_{NiHA}+\log K_{Ni(HA)_2})/2$] をプロットすると Fig. 3 が得られた．Fig. 3 から分かるように 2-イミダゾリルアゾ化合物は 4-イミダゾリルアゾ化合物と同一直線上にプロットされるが，ピリジルアゾ化合物及びチアゾリルアゾ化合物とは異なった直線になる．イミダゾール環の場合でもピリジン性の窒素が配位していると考えられるが，イミド基の窒素との間にプロトトロピーに基づく互変異性が存在するため，ピリジン環あるいはチアゾール環とは多少異なった傾向を示すものと思われる．

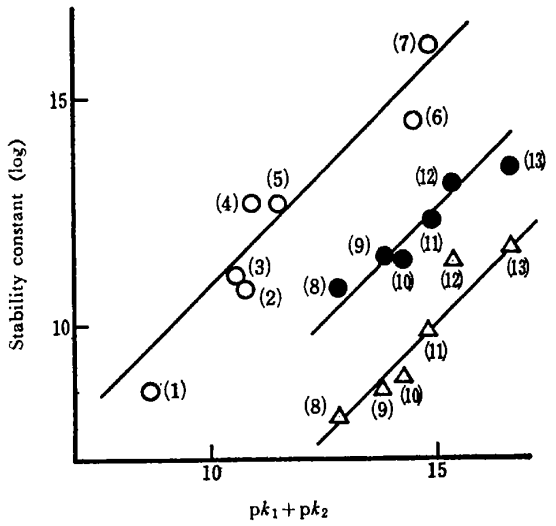


Fig. 3 The relation between the dissociation constants and formation constants of nickel and copper chelates

○ $\log K_{CuA}$, ● $\log K_{CuHA}$, △ $(\log K_{NiHA}\cdot K_{Ni(HA)_2})/2$; (1) TAC; (2) 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (TAN); (3) 1-(2-Thiazolylazo)-2-hydroxy-3-naphtholic acid (TAHN); (4) TAR; (5) PAC; (6) PAN; (7) PAR; (8) 2-IAC; (9) 2-MIAP; (10) 2-MIAC; (11) IAM; (12) 1-(5-Methyl-4-imidazolylazo)-2-naphthol (IAN); (13) 4-(5-Methyl-4-imidazolylazo)-4-dimethylaminophenol (DIP)

4・4 金属指示薬としての応用

ニッケルのキレート滴定の指示薬として PAC 及び TAC が優れていることを先に報告した[1]．2-IAC, 2-MIAC 及び 2-MIAP のニッケルキレートの生成定数から考えて pH 5～8 で滴定可能なことが予想される．実際に 2-IAC, 2-MIAC 及び 2-MIAP を指示薬としてニッケルの滴定を行ったところ pH 5～8 で鋭敏な変色が得られた (Fig. 4)．当量点における変色速度は PAC に比べて速く[10]，TAC の場合と同様[11]少量の 1, 10-フェナントロリン (ニッケル濃度の 1/100～1/200)

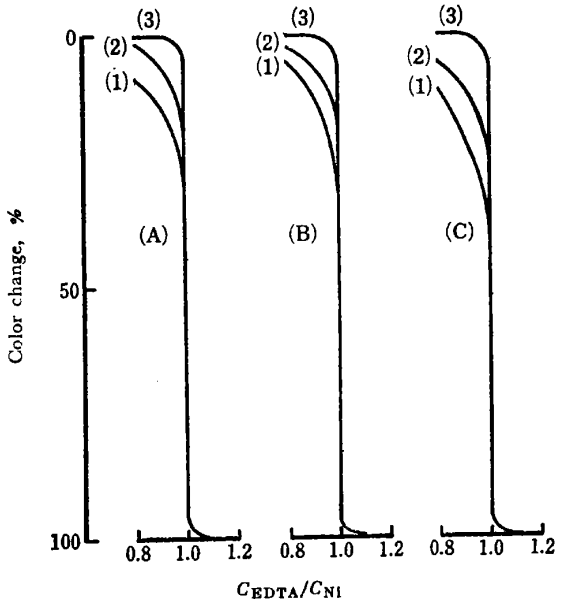


Fig. 4 Photometric titration curves of nickel

(A) 2-IAC (562 nm); (B) MIAC (575 nm); (C) 2-MIAP (562 nm); pH : (1) 5.0, (2) 6.0, (3) 6.5～8; C_{Ni} : 10^{-3}M; Indicator : 10^{-5}M; at (80～90)°C

Table 4 Titration of nickel

pH	Indicator	Ni taken (mg)	Ni found (mg)	Condition
4.0	2-IAC	6.73	6.58	a
	2-IAC	6.73	6.58	b
	2-MIAC	6.73	6.58	a
5.0	2-IAC	6.73	6.69	a
	2-MIAC	6.73	6.68	a
	2-MIAC	6.73	6.67	b
6.0	2-IAC	1.68	1.68	a
	2-IAC	6.73	6.73	a
	2-MIAC	1.68	1.67	a
	2-MIAC	6.73	6.71	a
7.0	2-IAC	6.73	6.70	a′
	2-MIAC	8.41	8.38	a′
8.0	2-IAC	6.73	6.75	a′
	2-MIAC	6.73	6.91	a′

a : 0.2M CH_3COOH-CH_3COONa buffer, 1, 10-phenanthroline was added, 50°C; a′ : 0.2M NH_3-NH_4Cl buffer, 1, 10-phenanthroline was added, 50°C; b : 0.2M CH_3COOH-CH_3COONa buffer, (80～90)°C

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

を加えると (40～50)°C の加温で十分滴定可能であった．特に，2-IAC 及び 2-MIAC は赤紫から黄色に変色するので色のコントラストの点で，また滴定可能な pH 範囲が広い点で TAC よりも優れていると思われる．実際に滴定した結果を Table 4 に示す．

また，2-IAC, 2-MIAC 及び 2-MIAP は銅の指示薬として pH 4～7 で用いることができ，変色の鋭敏さは銅に対して最も優れた指示薬といわれている 4-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシン (TAR)[1] と同様である．

文　献

1) 和田弘子：本誌，**21**, 543 (1972).
2) 柴田正三：同上，**21**, 551 (1972).
3) O. Yamauchi, et al. : *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **14**, 948 (1966).
4) O. Yamauchi, et al. : *ibid.*, **14**, 952 (1966).
5) O. Yamauchi, et al. : *Talanta*, **15**, 177, 459 (1968).
6) 中川元吉，和田弘子：日化，**84**, 639 (1963).
7) G. P. Hildebrand, C. N. Reilley : *Anal. Chem.*, **29**, 258 (1957).
8) 和田弘子，中川元吉：日化，**89**, 499 (1968).
9) 中川元吉，和田弘子：同上，**85**, 202 (1964).
10) G. Nakagawa, H. Wada : *Talanta*, **20**, 829 (1973).
11) 中川元吉，和田弘子，中沢　治：日本分析化学会第 23 年会講演要旨集，p. B 163 (1974).

☆

2-(2-Imidazolylazo)phenol derivatives as a metallochromic indicator. Hiroko WADA and Genkichi NAKAGAWA (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

2-(2-Imidazolylazo)-4-methylphenol(2-IAC), 2-(4,5-dimethyl-2-imidazolylazo)-4-methylphenol(2-MIAC) and 2-(4,5-dimethyl-2-imidazolylazo)phenol(2-MIAP) were synthesized. The acid dissociation constants of these reagents were determined spectrophotometrically in 20%(v/v) dioxane at $\mu=0.1$ and at 25°C : the values of pk_1 were 3.68, 4.65 and 4.50, and pk_2 9.22, 9.62 and 9.40 for 2-IAC, 2-MIAC and 2-MIAP, respectively. The dissociation of imido group in imidazole was not observed at a pH below 12. The formation constants of copper and nickel chelates were determined in 20%(v/v) dioxane at $\mu=0.1$ and at 25°C : $\log K_{CuHA}$ were 11.8, 12.4 and 12.5, $\log K_{NiHA}$ 8.95, 9.75 and 9.53, and $\log K_{Ni(HA)_2}$ 8.70, 9.88 and 9.61 for 2-IAC, 2-MIAC and 2-MIAP, respectively. The formation constants are smaller than those of 2-(2-pyridylazo)-4-methylphenol(PAC), but somewhat larger than those of 2-(2-thiazolylazo)-4-methylphenol (TAC). In the case of imidazolylazo compound the pyridine-like nitrogen in imidazole may co-ordinate with metal as in the case of pyridylazo compound or thiazolylazo compound. However, the nature of the nitrogen in imidazole might be somewhat different from that of pyridine or thiazole due to the presence of resonance between pyridine-like nitrogen and pyrrole-like one.

2-IAC, 2-MIAC or 2-MIAP could be used as an indicator for nickel-EDTA titration in the pH range between 5 and 8. This pH range is wider than that for TAC. Addition of a small amount of 1,10-phenanthroline improved markedly the rate of color change at the equivalence point, and the titration could be done at 50°C. These indicators could be used for copper-EDTA titration as well as 4-(2-thiazolylazo)resorcinol (TAR).

(Received Nov. 25, 1974)

Keywords

2-(2-Imidazolylazo)phenols

Metal indicator

Nickel-chelate

NII-Electronic Library Service