

報 文

ホスホン酸ジエチル-硝酸鉄(III) により得られた鉄(II) 化合物を用いる 1-ナフトールの吸光光度定量

宮内 俊幸^{®1}, 魚江 康輔¹, 石川 徳久¹, 田中 渥夫¹, 盛 秀彦¹

Spectrophotometric Determination of 1-Naphthol with Iron(II) Compound Prepared from Diethyl Phosphonate and Ferric Nitrate

Toshiyuki MIYAUCHI¹, Kousuke UOE¹, Tokuhisa ISIKAWA¹,
Atuo TANAKA¹ and Hidehiko MORI¹¹ Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University, 1200, Matumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

(Received 9 November 2004, Accepted 18 January 2005)

The new type Fe(II) compound, Iron(II)- μ -ethyl phosphate-(2-)-*o*′-ethyl phosphonate was prepared by the reaction of diethyl phosphonate with ferric nitrate in an acetonitrile solvent for 2 hours. Fe(II) compound reacted with 1-Naphthol to produce a reddish-purple color ($\lambda_{\max}$ 510 nm). The fundamental conditions of the spectrophotometric method for the determination of 1-naphthol with Fe(II) compound were investigated. Beer's law was obeyed over a concentration range of 2~10 mg/l of 1-naphthol. The optimum pH range was 2.0~3.5, and the apparent molar absorptivity was $1.46 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 510 nm. The determination of 1-naphthol was not interfered up to 100-times concentration of phenol and 2-naphthol in their presence, respectively. Mono-substitution products of phenol and 2-naphthol were permissible at a one-time concentration of 1-naphthol. The determination of 1-naphthol in the mixtures of 1-naphthol and 2-naphthol was also investigated.

Keywords : diethyl phosphonate; phosphorylation; spectrophotometry; 1-naphthol.

1 緒 言

1-ナフトールの定性及び定量法については、*p*-ニトロアニリンのジアゾニウム塩による定性法¹⁾及び硝酸セリウムアンモニウムによる定性法²⁾, 最近ではニトロソ化反応を用いた溶媒抽出吸光光度定量法³⁾及び鉄(III)-エチレンジアミン四酢酸(EDTA)錯体による吸光光度定量などの報告⁴⁾がある。

著者らは、これまでホスホン酸ジフェニルとホルムアルデヒドとの反応で得られたノボラック型の含リン縮合樹脂を発煙硫酸で処理して陽イオン交換樹脂を合成し、エステル化の固体酸触媒としての利用について報告^{5)~7)}した。

ホスホン酸ジアルキルはリンのオキシ酸の中でも特に不活性であり、金属塩との反応では塩化水銀(II)との反応の報告⁸⁾が見られるにすぎない。この反応はホスホリル化が主反応となり、水銀が析出し、水銀(II)誘導体は得られていない。

今回は、ホスホン酸ジエチル-鉄(II)化合物の合成を試み、その応用の一環として、合成した鉄(II)化合物の1-ナフトールの吸光光度定量試薬としての利用について検討した。反応溶媒及び金属塩の種類を変えて、ホスホン酸ジエチル-鉄(II)化合物の合成を試みたところ、アセトニトリル溶媒及び硝酸塩を用いるとホスホリル化を最小限に抑えることが可能となり、(2-)-*o*′-ホスホン酸エチル- μ -エチル-リン酸鉄(II)〔以下、鉄(II)化合物と略記〕を得ることができた。この鉄(II)化合物は1-ナフトールと反応し

¹ 中部大学工学部応用化学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町1200

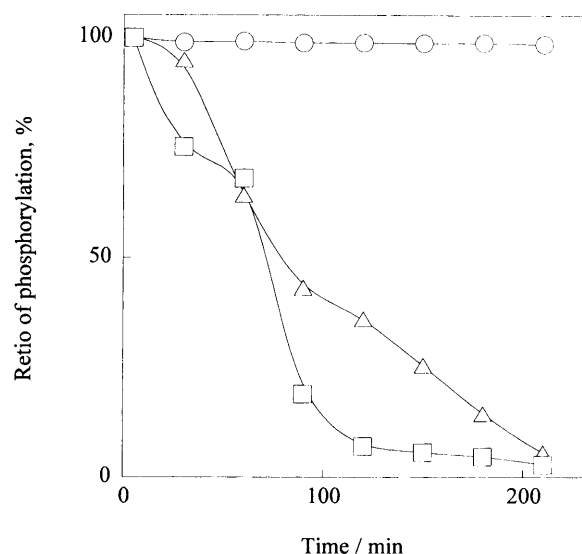


Fig. 1 Time dependence on phosphorylation of ethyl phosphonate in water and acetonitrile

○: Acetonitrile; △: Water-acetonitrile; □: Water

て赤紫色 ($\lambda_{\max} = 510$) に発色した。この呈色が 1-ナフトールの濃度に比例することが見いだされたので、この呈色に基づく 1-ナフトールの光度定量法の基礎的条件を確立した。本法は、フェノール及び 2-ナフトールの多量の共存が許容されるので、特に類縁化合物である 2-ナフトール中の 1-ナフトールの定量についても検討した。

2 実験

2.1 試薬及び装置

ホスホン酸ジエチル (以下、DEP と略記) は東京化成製で特に精製せずに使用した。反応に用いた溶媒はすべて 1 級試薬を使用し、硝酸第二鉄は 9 水和物をそのまま使用した。吸光度定量に用いた試薬はすべて市販の特級試薬であり、1-ナフトール及び 2-ナフトールはそれらの一定量をエタノールに溶解して用いた。

^{31}P NMR の測定は、鉄 (III) を除去した後、日本電子製 NMR 測定装置 GX-270 を使用した。X 線回折は、理学電気製 RAD-1B 型を使用した。元素分析には、住化分析センター製 SUMIGRAPH NCH-21 を使用した。吸光度の測定には、日本分光製紫外可視分光光度計 V-570 型を使用し、10 mm のガラスセルを用いた。pH の測定には東亜電波工業製 HM-30V を使用した。ガスクロマトグラフ装置は島津製 GC-8A を使用し、充填剤は Unipore S を用いた。

2.2 鉄 (II) 化合物の合成

2.2.1 DEP-硝酸鉄 (III) 反応における溶媒の影響
還流冷却器と加熱かくはん器を付した 30 ml 三つ口丸底フラスコに DEP 6 ml (0.03 モル) を取り、水 5 ml を加え、

反応系内を窒素ガスで置換し、沸騰浴中で加熱した。反応中所定時間ごとに 2 μl 取り、ガスクロマトグラフで DEP の分解率を測定した。また、水の代わりにアセトニトリル 5 ml を加え同じ反応条件下で反応の経時変化を測定した。その結果を Fig. 1 に示した。水溶媒中では DEP 中の 1 個のエチル基の脱離が起こり、リン酸エチルエステルが生成し、DEP の減少が観測されるのに対して、アセトニトリル溶媒中ではホスホリル化は起こらず、DEP は安定に存在していることが確認された。

2.2.2 鉄 (II) 化合物の合成 還流冷却器と加熱かくはん器を付した 100 ml 三つ口丸底フラスコに硝酸第二鉄 5 g (0.01 モル) 取り、アセトニトリル 10 ml を加え完全に溶解させ、続いて DEP 6 ml (0.03 モル) を加え、反応系内を窒素ガスで置換し、沸騰浴中で加熱した。2 時間反応させた後、反応液を水中に注ぐと鉄 (II) 化合物を約 71% 収率で得ることができた。

2.3 1-ナフトールの吸光度定量

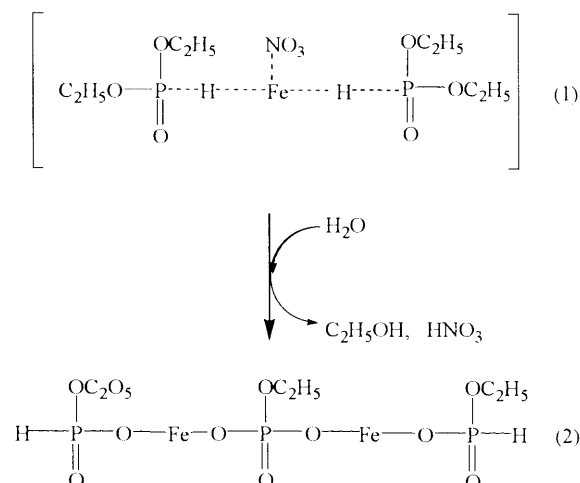
2.3.1 鉄 (II) 化合物試薬の調製 合成した鉄 (II) 化合物 0.5 g をエタノール 50 ml に溶解した。本試薬は室温では 24 時間安定であるが、以降は白濁した。しかしながら、冷暗所で保存すると 1 週間安定に存在する。また、本化合物を自然乾燥すると白色の固体粉末となり、褐色瓶中で保存すると 3 か月は安定であった。

2.3.2 検量線の作成 50 ml メスフラスコに 1-ナフトール (ナフトールとしては 0.10 ~ 0.50 mg) を含む基準溶液を加え、水を約 10 ml 加えた。次いで発色試薬 1 ml 加えて発色させ、全容を 50 ml にした。30 分後に 510 nm で吸光度を測定した。同時に同様な操作で空試験を行い、1-ナフトールの濃度に対して吸光度をプロットした。良好な直線性を示すので、最小自乗法にて直線の式を求め、この式を用いて以後の 1-ナフトール量を求めた。

3 結果と考察

3.1 DEP と硝酸鉄 (III) との反応機構及び鉄 (II) 化合物の構造

DEP と硝酸鉄 (III) との反応は、水溶液中とアセトニトリル中では反応の機構が異なり、生成物も異なる。また、アセトニトリル中では、空気中と窒素雰囲気下での反応が異なり、生成物も異なる。水溶液中では、DEP のホスホリル化が進行し、リン酸モノエチルとエタノールが生成した。これに対して、アセトニトリル溶媒中では、反応の様式が異なり、空気中では DEP と硝酸鉄 (III) とを混合すると数分後に爆発的な反応が起こり生成物が燃焼するので、再現性よく反応生成物を得ることができなかった。窒素雰囲気下では、DEP と硝酸鉄 (III) とは穏やかに反応し、約 2 時間後に反応液を水中に注ぐと、生成物を単離でき



Scheme 1 Mechanism of formation of iron(II)- μ -ethyl phosphate-(2-)-*o,o'*-ethyl phosphonate

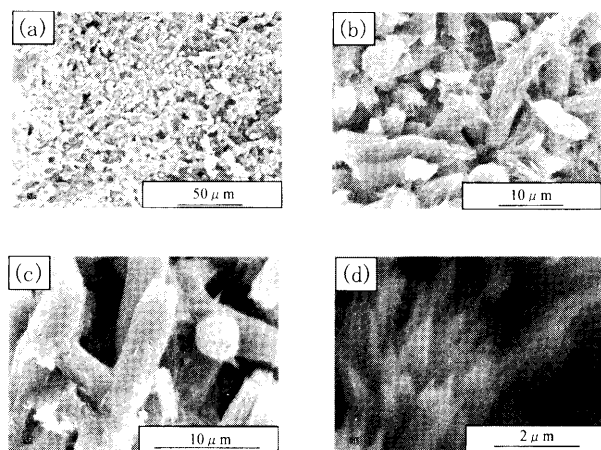


Fig. 2 SEM picture of Fe(II) compound

た. その生成機構と反応生成物の構造を Scheme 1 に示した.

DEP はアセトニトリル中ではケト型構造で安定に存在し (Fig. 1), 鉄(III) と水素結合を介して, DEP-鉄(III) 中間体 (1) を生成しているものと推定している. この中間体を水中に注ぐと, エチル基が 1 個脱離し, 鉄イオンと P-O をかいして結合する. また, このとき DEP のホスホリル化が一部起こり, DEP はリン酸モノエチルに酸化され, 同時に鉄(III) が鉄(II) に還元されて (2) を生成するものと推定した. 元素分析結果は, Fe: 24.15%, P: 20.09%, C: 16.22%, H: 3.20% であり, (2) の構造に基づく計算値 (Fe: 24.67%, P: 20.48%, C: 15.86%, H: 3.75%) と近似している. また, 凝固点降下法で求めた分子量は, 405 であった [(2) の構造に基づく分子量 453.6].

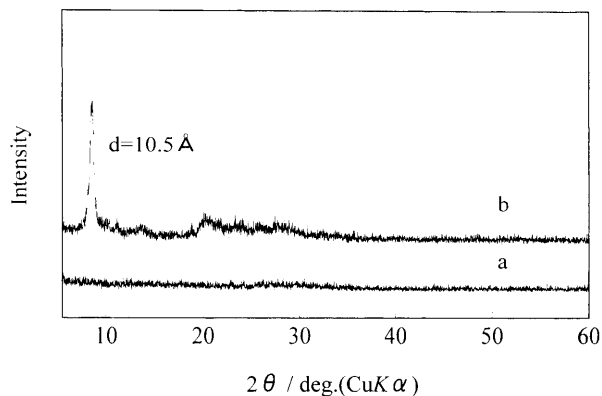


Fig. 3 Powder XRD patterns of Fe(II) compound
a: Fe(II) compound boiled in water at 100°C ; b: Fe(II) compound

赤外スペクトルで, P-H: 2425 cm^{-1} P=O: 1155 cm^{-1} P-O-C: 995 cm^{-1} が観測され, また, ^{31}P NMR で観測された P-H シグナルの結合定数は $J_{\text{PH}} = 675\text{ Hz}$ であり, ほぼ文献値⁹⁾と一致した. これらの結果を基に (2) の構造が示唆される. すなわち, P:Fe = 3:2 で両端はホスホン酸モノエチルで中央にリン酸の構造を有する.

この化合物を 100°C で 3 時間乾燥したものの SEM 観察を行った (Fig. 2). 全体としては球状にならずに積層状になっている. XRD では $2\theta = 10.5^\circ$ にのみ結晶ピークが観測され (Fig. 3,b), 層状構造を有する化合物と見なされるが, 詳細については目下検討中である. 本化合物を熱湯水中で処理すると $2\theta = 10.5^\circ$ のピークは消失し, アモルファスの化合物となった (Fig. 3,a).

本化合物はエタノール及び 1,4-ジオキサンには速やかに溶解するが, 水及びアセトンには不溶であった. 酸性溶液には溶解するがアルカリ性溶液では分解する.

3・2 1-ナフトールの定量

合成した鉄(II) 化合物がフェノール類及びナフトール類の吸光光度定量試薬として適用できるかどうかについて調べた. 実験操作 2・3・2 に従って, フェノールとそのモノ置換体及び 1-ナフトール, 2-ナフトール及びそれらのモノ置換体に対する発色操作を行い, 極大吸収波長とモル吸光係数をまとめて Table 1 に示した. フェノールは全く発色しないが, *o*-, *m*-, *p*-クレゾールは紫色を呈色した. 2-ナフトールの発色は認められないが, そのモノ置換体は黄褐色を呈した. しかしながら, 呈色した各物質のモル吸光係数はいずれも低い値となった. 一方, 1-ナフトールは赤紫色 ($\lambda_{\text{max}} = 510\text{ nm}$) を呈し, そのモル吸光係数の値からしても鉄(II) 化合物は 1-ナフトールの定量試薬として十分に使用できると考えられる. 以下, 鉄(II) 化合物を用いる 1-ナフトールの吸光光度定量の基礎的条件について

Table 1 Molar absorptivities of several substances by Fe(II) compound

Substances	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	Molar absorption coefficient/ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Phenol	—	—
<i>p</i> -Aminophenol	—	—
Nitrophenol	—	—
<i>o</i> -Cresol	480	1.20×10^2
<i>m</i> -Cresol	480	1.00×10^2
<i>p</i> -Cresol	480	1.00×10^2
1-Naphthol	510	1.50×10^3
2-Nitroso-1-naphthol	400	1.10×10^2
2-Naphthol	—	—
1-Amino-2-naphthol-4-sulfonic acid	350	1.20×10^2

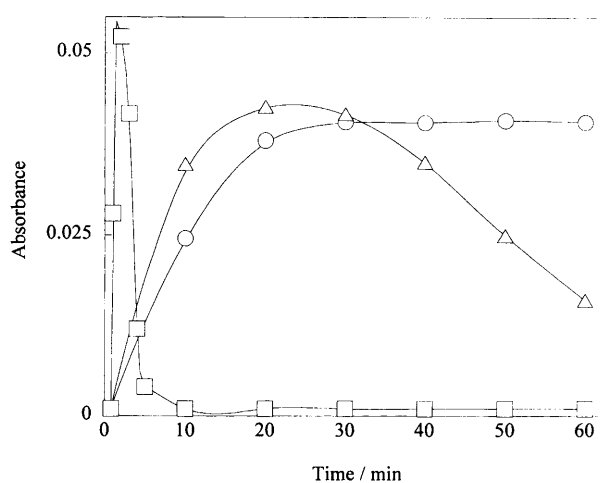
Temp. (25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C); pH: 2.58; 1% Fe(II) Compound: 1 ml

Fig. 4 Effect of temperature on coloration

[1-naphthol]: $2.77 \times 10^{-5} \text{ nmol l}^{-1}$; pH: 2.58; 1% Fe(II) compound: 1 ml; Wavelength: 510 nm; ○: Temp. 25 $^{\circ}$ C; △: Temp. 40 $^{\circ}$ C; □: Temp. 100 $^{\circ}$ C

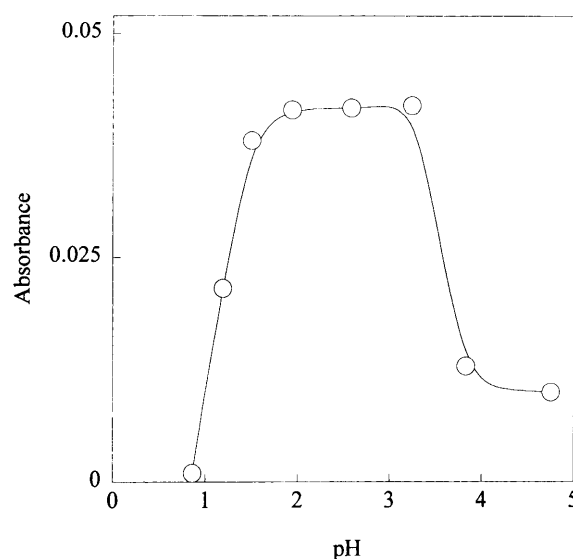


Fig. 5 Effect of pH on coloration

[1-naphthol]: $2.77 \times 10^{-5} \text{ nmol l}^{-1}$; Temp.: (25 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C; 1% Fe(II) compound: 1 ml; Wavelength: 510 nm

検討を加えた。

3・2・1 発色の安定性と温度の影響 鉄(II)化合物による1-ナフトールの発色は赤紫色でその極大吸収波長は510 nmであった。4 mg l⁻¹の1-ナフトールに対して、その発色の安定性を温度を変えて調べた。その結果をFig. 4に示した。温浴中(～100 $^{\circ}$ C)で発色操作を行うと、瞬間的に発色し、その吸光度も高くなるが(モル吸光係数 ϵ : $1.90 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、呈色は不安定で約2分経過すると吸光度は著しく低下した。次いで40 $^{\circ}$ Cで加温したものは、20分で最大の吸光度(モル吸光係数 ϵ : $1.60 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)を示すが、その後時間経過とともに吸光度が下がり、呈色は不安定であった。常温で発色させたものは、30分で最大吸光度(モル吸光係数 ϵ : $1.50 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)を示し、その後60分まで発色は安定であった。

3・2・2 pHの影響 4 mg l⁻¹の1-ナフトールに対し

て溶液の液性を変えて実験操作2・3・2に従って発色させて吸光度とpHの関係を調べ、その結果をFig. 5に示した。pH 2の前後の液性の調整には、0.01 mol l⁻¹塩酸を用い、pH 3以上では1 mol l⁻¹酢酸-1 mol l⁻¹酢酸ナトリウム緩衝液を用いた。pH 2以下の酸性領域ではほとんど発色せず無色であり、また、pHが3.5以上になると黄色を呈した。赤紫色の呈色はpHが2.0～3.5の領域であり、比較的広いpH領域の呈色と見なされる。

1%塩化鉄(III)でのpH 3.5の発色は、褐色であり、また、直ちに水酸化鉄の沈殿が見られるが、本鉄(II)化合物では1-ナフトール 20 mg l⁻¹に対しても沈殿現象は見られなかった。

3・2・3 発色試薬の添加量の影響 4 mg l⁻¹の1-ナフトールに種々の量の鉄(II)化合物を加えて発色させ、その吸光度を測定しFig. 6に示した。鉄(II)化合物は1-ナ

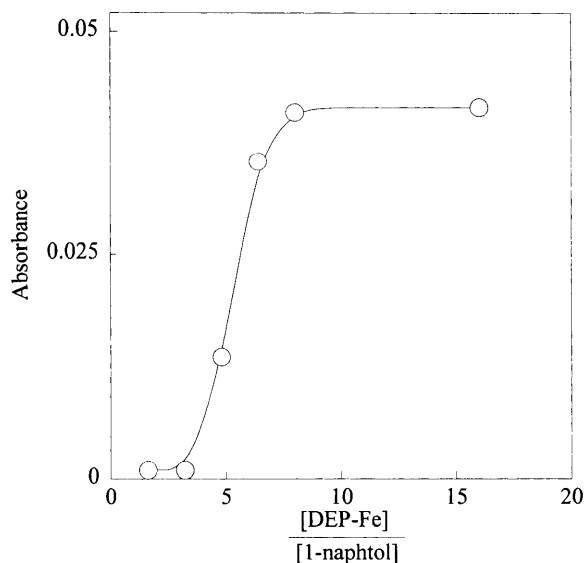


Fig. 6 Effect of Fe(II) Compound concentration on coloration

[1-naphthol]: $2.77 \times 10^{-5} \text{ nmol l}^{-1}$; pH: 2.58; 1% Fe(II) compound: 1 ml; Temp.: $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$; Wavelength: 510 nm

フトール濃度の約 6 倍以上の量が必要となるが, 一定の吸光度が再現性よく得られた。

3・2・4 共存物質の影響 4 mg l^{-1} の 1-ナフトールに対して種々の物質をそれぞれ単独に共存させ, 実験操作 2・3・2 によって 1-ナフトールを定量した。その結果を Table 2 に示した。フェノール及び 2-ナフトールは 1-ナフトールに対して 100 倍量共存しても定量を妨害しない。フェノール及び 2-ナフトールのモノ置換体である *p*-アミノフェノール, *p*-ニトロフェノール, *o*-, *m*-, *p*-クレゾール及び 1-ニトロソ-2-ナフトールは 1-ナフトールと同量までの共存が許容された。また, 塩類では, 塩化ナトリウムは 100 倍量までの共存が許容されるが, フェノール類との発色が鋭敏である塩化鉄(III) は, 1-ナフトールに対して半量までの共存が許容される結果となった。

3・2・5 2-ナフトール中の 1-ナフトールの定量 2-ナフトール 9.95 g と 1-ナフトール 0.05 g をそれぞれ 100 ml メスフラスコに正確に量り取り, エタノールで溶解して全容を 100 ml とした (0.5% 1-ナフトール溶液)。同様の操作で 1-ナフトールの 1%, 5% 及び 10% 溶液を調製し, 実験操作 2・3・2 に従って 1-ナフトールを定量し, その結果を Table 3 に示した。0.5% 混合物中の 1-ナフトールの定量は, 多量に存在する 2-ナフトールが発色操作中に析出するため測定不能であったが, 1%, 5% 及び 10% 混合物中での 1-ナフトールはほぼ 100% の精度で定量できた。

Table 2 Effect of foreign substances on determination of 1-naphthol

Substances	Molar ratio ^{a)}	Recovery, %
Phenol	100	100.0
<i>p</i> -Aminophenol	1	100.0
Nitrophenol	1	100.0
<i>o</i> -Cresol	1	100.0
<i>m</i> -Cresol	1	100.0
<i>p</i> -Cresol	1	100.0
2-Naphthol	100	100.0
1-Nitroso-2-naphthol	1	106.8
1-Amino-2-naphthol-4-sulfonic acid	1	100.0
Sodium chloride	100	100.0
Iron chloride	0.5	100.0

1-Naphthol $2.77 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; Temp. $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$; a) Substance/1-naphthol, pH: 2.58; 1% Fe(II) compound: 1 ml; Wavelength: 510 nm

Table 3 Determination of 1-naphthol in 1-naphthol-2-naphthol mixture

1-Naphthol concentration, %	Recovery, %
0.5	—
1.0	100.0
5.0	99.8
10.0	100.0

Temp. $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$; pH: 2.58; 1% Fe(II) compound: 1 ml; Wavelength: 510 nm

4 ま と め

DEP-硝酸鉄(III) との反応で得られた鉄(II) 化合物の応用の一環として, 本化合物の 1-ナフトールの吸光光度定量試薬としての評価を行ったところ, 1-ナフトールの定量試薬として十分に利用できることが認められた。発色の極大吸収波長は 510 nm, モル吸光係数 ϵ : $1.50 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり, $2 \sim 10 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲で良好な直線性を示した。呈色の安定性は室温で最もよく, 30 分後に最大となり, 以後 1 時間まで退色は認められなかった。発色の最適 pH は 2.0~3.5 と比較的幅広い領域であった。

フェノールの共存はその 100 倍量までの共存が許容されるが, フェノールのモノ置換体はその同量までが許容され, それ以上では定量を妨害した。しかしながら, 1-ナフトールの類縁化合物である 2-ナフトールの共存は 100 倍量まで許容されるという特長があり, 1-ナフトールと 2-ナフトール混合物中の 1-ナフトールの定量が精度よくできることが見いだされた。

文 献

- 1) F. Feigl: *Z. Anal. Chem.*, **193**, 274 (1963).

- 2) F. Feigl: *Israel J. Chem.*, **2**, 177 (1964): *Anal. Abstr.*, **13**, 4213 (1966).
- 3) CABIHbIX Y B, HEMEPHCKAA Z I: *Zh. Anal. Khim.*, **43**, No. 4, (1988).
- 4) S. Koch, G. Ackermann, I. Brunne: *Talanta*, **35**, No. 9, 757 (1988).
- 5) 盛 秀彦, 落合正律, 三宅広高, 渡邊 誠, 藤村義和: 日本化学会誌, **1997**, 621.
- 6) 盛 秀彦, 片岡良介, 渡邊 誠, 高橋 誠: 日本化学会誌, **2000**, 229.
- 7) 盛 秀彦, 木戸篤志, 山本康輔, 渡邊 誠: 日本化学会誌, **2001**, 175.
- 8) A. J. Kirby: *Chem. & Ind.*, 1877 (1963).
- 9) 有機合成化学協会: “有機リン化合物”, (1971), (技報堂).

要 旨

ホスホン酸ジエチルと硝酸鉄(III) とをアセトニトリル溶媒中で反応させて, 新規の鉄(II) 化合物, (2-)-*o,o'*-ホスホン酸エチル- μ -エチル-リン酸鉄(II) を得た. 本化合物は 1-ナフトールと反応して紫色 ($\lambda_{\max}$ 510 nm) を呈するので, この発色を利用した 1-ナフトールの吸光光度定量の基礎的条件を確立した. 1-ナフトール濃度が 2~10 mg/l の範囲で吸光度との間に直線関係が成立した. 最適 pH 領域は 2.0~3.5 で, モル吸光係数は $1.46 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった. フェノール及び 2-ナフトールの共存は 1-ナフトール 100 倍量まで許容された. フェノール及び 2-ナフトールのモノ置換化合物は 1-ナフトールと同量まで許容された. この結果を基に 1-ナフトールと 2-ナフトール混合物中の 1-ナフトールの定量についても検討した.