

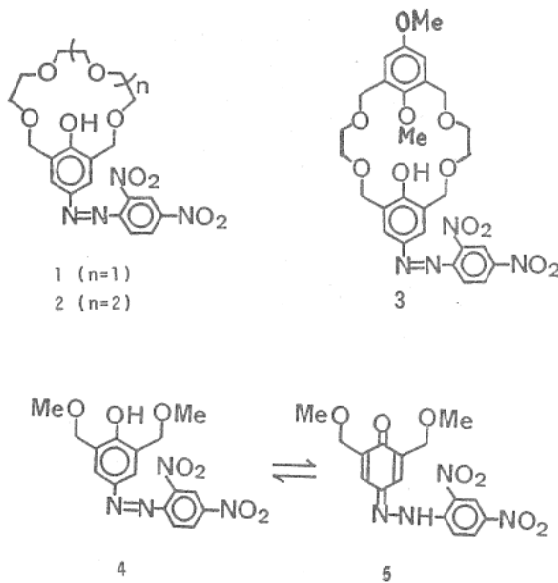


## 研究ノート

アゾフェノール色素クラウン  
エーテルの金属塩選択呈色

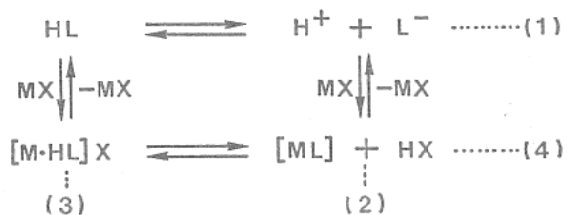
兼田 隆 弘\* 三 角 荘 一\*\*

金属イオンを選択的に取込むことにより、イオン輸送とか無機塩の脂溶化剤として脚光を浴びているクラウンエーテル類に、さらに選択的イオン発色の機能をもたせた化合物の合成は興味ある研究課題である。この目的に沿ってデザインし、合成した表題のアゾフェノール色素基をもつクラウンエーテル(1~3)は、フェノール性水酸基がクラウンエーテル環の空孔内に向いており、金属塩と選択的な呈色を示すことがわかったので、以下これについて紹介する。



クラウン色素1~3および開環比較化合物4はそれぞれ対応するキノン体にヒドラジン誘導体の作用で合成した。アゾフェノール類は溶液中で、その互変異性体であるキノンヒドラゾンとの平衡混合物として一般に存在することが知られており、4~5の場合でも、クロロホルム中で1.5:1の比で、また極性溶媒中では完全

に4型に平衡がかたよっている。ところが、クラウン色素1~3では水酸基プロトンのキレーション安定化がその平衡を大きく支配して、予期したように非極性溶媒中でも100%アゾ型を示す。



アゾフェノール類(HL)の酸一塩基平衡(1)は溶媒の極性と共存塩基により影響を受ける。エタノール中での色素1~4の酸解離は部分的であるが、トリエチルアミンを加えると完結して、溶液はアゾフェノレートイオン(L<sup>-</sup>)に基づく青色を呈する。この青色溶液は、アルカリあるいはアルカリ土類金属塩(MX)の結晶を加えると、塩の種類に依存して、青紫~橙色に変色する。イオン交換平衡(2)に示される塩MLの生成が原因しているのであるが、金属イオンの選択性はこの場合観察されない。

リチウム塩に対する良好な選択的呈色はクロロホルム中で観察された。クラウン色素1~3はピリジンが存在しても解離せず、クロロホルム溶液は黄色のままであるが、これに種々のアルカリ金属塩化物および過塩素酸塩を加えると、リチウム塩の場合のみすみやかに赤紫色に呈色する。特に化合物3はさらに選択性が大きく、アルカリ土類金属をも含む全塩化物の中でリチウム塩とのみ発色し、選択的呈色の構造依存性がきわめて大きいことを示した。同様な条件では比較化合物4は金属塩添加によるスペクトル変化を示さない。従って、この呈色反応の主役をなす有色塩LiLは(1)と(2)の過

\*兼田隆弘 (Takahiro KANEDA), 大阪大学, 産業科学研究所, 助手, 理学博士, 有機化学

\*\*三角荘一 (Soichi MISUMI), 大阪大学, 産業科学研究所, 教授, 理学博士, 有機化学

程ではなく、(3)と(4)の過程、つまり錯形成の後に脱プロトン化によって生成したと考えられる。そこで後者二過程を支配する因子を解明するために、種々のアルカリ金属塩(ハロゲン化物、過塩素酸塩、硝酸塩、硫酸塩)を用いて可視スペクトルを測定し、図1と2の結果を得た。

図2の曲線1のように3自身は400nmに唯一の吸収極大を持つ。この吸収帯はLiClO<sub>4</sub>を加えると23nmブルーシフトして曲線3となるが、沈殿している過剰の塩を口過により除去すると、また元の曲線1に戻る。LiI(Br)の場合も同様である。すなわち、クラウン色素が

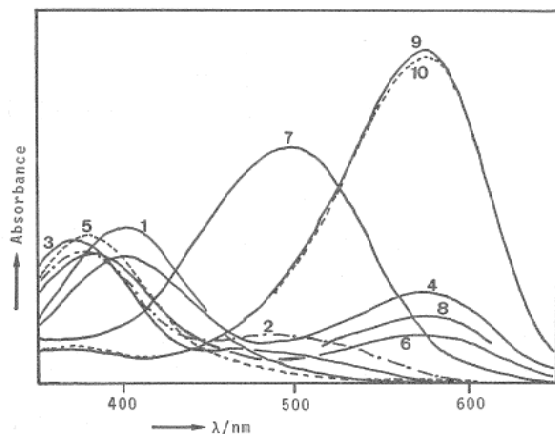


図1 色素2のアルカリ金属塩—塩基依存可視スペクトル(溶媒:クロロホルム)。

曲線1: 金属塩と塩基が存在しない時; 2: LiBr; 3: LiI; 4: NaBr; 5: NaI; 6: KI; 7: LiI-ピリジン; 8: NaI-ピリジン; 9: NaI-2,6-ルチジン; 10: KI-2,6-ルチジン。

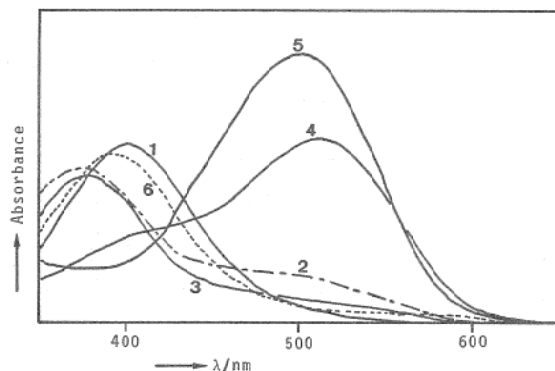


図2 色素3のアルカリ金属塩—塩基依存可視スペクトル(溶媒:クロロホルム)。

曲線1: 金属塩と塩基が存在しない時; 2: LiI; 3: LiClO<sub>4</sub>; 4: LiCl-ピリジン; 5: LiI-ピリジン; 6: NaI-ピリジン。

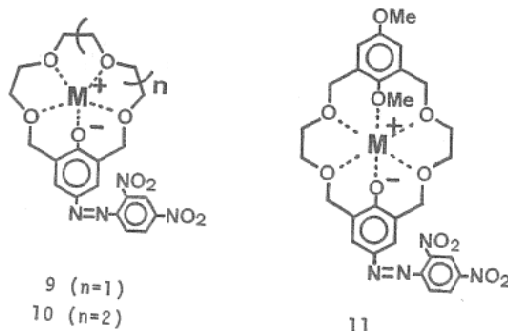
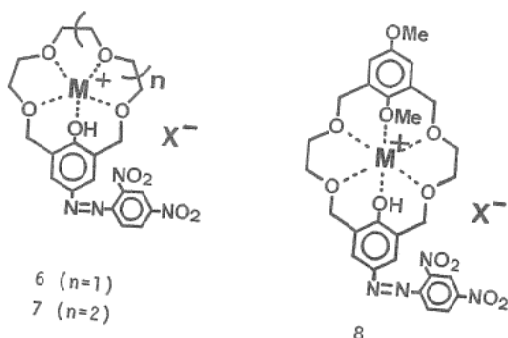
(3)式によって錯体〔M・HL〕Xを形成すると、吸収帯はブルーシフトする。興味あることには、3は同じリチウム塩でも過塩素酸塩の場合と異なり、硝酸塩ではブルーシフトしない。逆に、アニオンが同じであるヨウ化物の場合には、リチウムやナトリウム塩と異なり、カリウム塩ではシフトが認められない。しかし、色素を2に換えると、LiNO<sub>3</sub>とKIの場合にも錯形成によるブルーシフトが観察される。要約すると、クロロホルム中における錯形成過程(3)はカチオンと対アニオンの両イオン種に、つまり金属塩の種類とクラウン色素の構造に強く支配される。

色素2はそれぞれLiBr, NaI, KIと相互作用をして、図1の曲線2, 4, 6のように、400nmよりも長波長部に新しい吸収極大が現われる。2自身はこの条件下では酸解離しないので、有色塩MLの生成は錯体〔M・HL〕Xの形成によって(4)式の脱プロトン化が容易になったこと、言い換えれば、2の酸性度が大きくなったことを意味する。図1のヨウ化物の曲線3, 5, 6あるいはナトリウム塩の曲線4, 5を比較すると、脱プロトン過程(4)がカチオンと対アニオンの両方に、つまり金属塩の種類に支配されることは明らかである。ピリジンが存在する時の2のNaI錯体は一部酸解離するが、3のNaI錯体はほとんど解離しない。色素の構造は脱プロトン過程(4)に影響を与える。NaIとKIの場合、ピリジンを2, 6-ルチジンに換えると、2が鮮明に青色を呈することから、強い塩基が脱プロトン化を促進することは明白である。曲線7, 9, 10の吸収帯の位置から、リチウム塩LiIの遷移エネルギーはNaIとKIよりも大きい。その原因はフェノレートアニオンとリチウムイオンとの共有結合性が大きいためであろう。

ピリジン存在下にNaIとLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をそれぞれ単独で用いても、3は呈色しない。ところが興味あることには、二つの塩が共存すると赤紫色に呈色し、LiIを用いる時と同じスペクトルが得られる。NaIの代わりにNa錯体を形成しにくいNaBrを用いると呈色しないことから、最初に生成する3のNaI錯体がLiI錯体に変

わるイオン交換過程が、この呈色に重要な役を演じている。

以上のように、クロロホルム中のクラウンエーテルアゾフェノール色素の金属塩選択呈色は、錯形成と錯体の脱プロトン化の両過程を通じて進行すること、およびクラウン色素の構造と金属塩の種類に大きく依存することは明らかである。すなわち、呈色は多くの因子に影響されるのであるが、最も重要なことは錯体  $[M \cdot HL]$  6~8 の生成である。この錯形成により



金属イオンはフェノール性水酸基に効率よく近づくことができ、アゾフェノールの酸性度はカチオンの正電荷の影響を受けて増加し、有色塩 9~11 が生成する。錯形成能力のない色素 4 は呈色しないのである。

以上の結果より、クラウン色素と加える塩基の種類を選ぶことによって、無色の金属塩を呈色により区別・同定することが可能であり、現在検討中である。

## 限りある資源を大切に……

## の姿勢を守るDNT

●創造と調和をめざす●

# DNT

## 大日本塗料

●大阪市此花区西九条6-1-124  
〒554 (06) 461-5371 (大代)  
●東京都千代田区丸の内3-3-1  
〒100 (03) 216-1861 (大代)

現在は、“鉄の文明”と評され、今日の世界から鉄を無くしたら、恐らく一切の文化は終息するだろうといわれています。

DNTは、創立の礎となった重防食塗料「ズボイド」を通じて既に半世紀近く私たちの大切な鉄を守りつづけてきました。

そして、これからもDNTはズボイドを生みだした重防食技術をベースに、独自の技術開発を進め、さらに、海外の優れた技術と協力しあって、より優秀な重防食システムとして結合させ、限りある資源を守りつづけていきます。