



TITLE:

キレート試薬としてのimidazole誘導体に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

山内, 脩

CITATION:

山内, 脩. キレート試薬としてのimidazole誘導体に関する研究. 京都大学, 1967, 薬学博士

ISSUE DATE:

1967-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212101>

RIGHT:

【 211 】

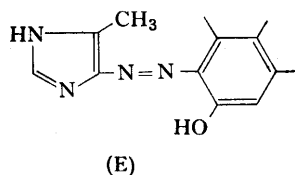
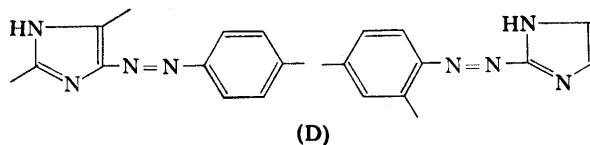
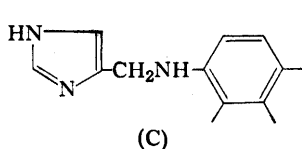
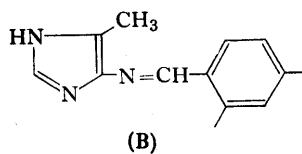
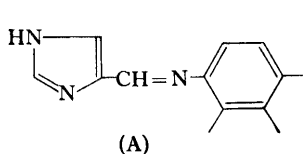
氏 名	山 内 脩 やま うち おさむ
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 51 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	キレート試薬としての imidazole 誘導体に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 宇野豊三 教授 中垣正幸 教授 田中久

論 文 内 容 の 要 旨

Imidazole 核は pyridine 性 N と pyrrole 性 NH 基を有し、種々の金属イオンと錯体を形成することが古くから知られている。従って imidazole 核を有するキレート剤を合成すれば興味あるキレート生成能が期待されるが、少数の化合物を除いてはほとんど検討されておらず、ことにそれらの分析学的応用性に関しては全く研究されていない状態にある。

著者はキレート剤として有望と考えられる化合物としてシッフ塩基類 [A], [B], 4(5)-aminomethyl imidazole 類 [C], azoimidazole 類 [D], [E] を選んで合成し、これらについて酸塩基平衡、キレート生成能、分析学的応用性などに関する系統的研究を行ない、キレート剤としての有用性を明らかにした。



1. 水溶液中での解離平衡と金属イオンとの反応性に関する考察

合成した imidazole 誘導体はキレーションに関与する pyrrole 性 NH 基, [E] ではさらに phenol 性 OH 基を有するが, これはいずれも強く水素結合をしており IR スペクトルでは 3000 cm^{-1} 前後に $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{O-H}$ が存在することを重水素化によって認めた。各化合物中には酸性基あるいは塩基性が存在するので, 水溶液中での挙動をスペクトル法, 電位差滴定法により検討した。シッフ塩基類 [A], [B] は一般のシッフ塩基類と同様に酸によりアルデヒドとアミンに容易に加水分解を受けるが, 4(5)-aminomethyl 体 [C], およびアゾ体 [D], [E] は酸, アルカリに対して安定であることが判明したので, [C], [D], [E] について水中または 50% ジオキサソーン水中で電位差滴定法により酸解離定数 (pK_a) を測定し, 溶液中での解離平衡を明らかにした。また [D], [E] はそれ自体着色しているので種々の pH における吸収スペクトルを測定して, pH によるスペクトル変化を明らかにした。

[A], [C] に属する化合物は Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Au(III) などと緑色~褐色に呈色したが, [B] は Cu(II), Pt(IV), Au(III) などと弱く呈色するのみであった。[D], [E] に属する化合物は Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Zr(IV), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Au(III), Bi(III), VO(II), UO₂(II) などで顕著に赤色を呈し, 可視部における種々のキレートの分子吸光係数 ϵ は [A], [C] の Cu(II) キレートの 60~230 に対して 10000 以上であり, [E] のキレートはクロロホルムなどの有機溶媒に可溶であった。

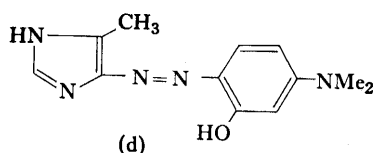
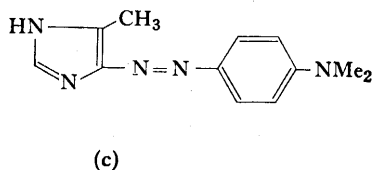
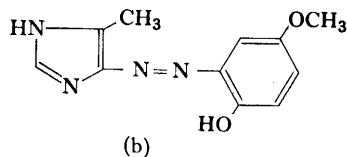
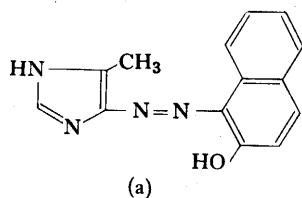
[A], [C], [D], [E] の各化合物と金属イオンとの結合比をスペクトル法により決定し, Bjerrum-Calvin 法に従い [C] の Ni(II), Cu(II) キレート, [D], [E] の Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) キレートの安定度数を測定した。データの処理には最小自乗法または逐次近似法を用い, 京大計算センター KDC-II 型電子計算機 (HITACHI HITAC 5020) を用いて計算を行なった。この結果, [D], [E] の各種キレートは [C] のキレートに比べて安定であり, [C], [D], [E] いずれの系列においても安定度はほぼ $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ の順であって, Mellor-Maley の安定度序列に従うものであることが判明した。

一方 [A], [C], [D], [E] の各系列に属するいくつかの化合物の Cu(II) キレートを単離して組成を決定し, 配位子の pK_a , キレートの安定度数, IR スペクトルなどの知見から pyrrole 性 NH 基, phenol 性 OH 基の金属との結合への関与を明らかにすると共に, キレート構造の推定を行なった。

2. キレート滴定における金属指示薬としての応用性の理論的考察

検討した imidazole 誘導体のうち OH 基, NMe₂ 基を有するつぎの 4 種のアゾ体はキレートの呈色の著しさ, 高い安定度から見て, 分析試薬としてすぐれた性能を有すると予想されたので 1. で得られた基礎的知識をもとにして, EDTA を用いるキレート滴定における金属指示薬としての応用性に関する理論的検討を行なった。

滴定終末点における指示薬の変色に関しては 2, 3 の理論式が提出されているが, 一般的応用性に乏しいので著者は Fortuin, Flaschka, Reilley らの式を基礎として変色率と金属イオンに対して加えられた EDTA などの滴定剤の量の割合との関係を示す一般式を導いて, 滴定誤差を計算し, 応用の至適 pH 範囲を推定した。計算はすべて KDC-II 型電子計算機にて行なった。この結果, (a), (b), (c) は広い pH



範囲で Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) などの指示薬となり得、(c) は中性～酸性で Cu(II) の指示薬となり得ることが判明した。

3. Azoimidazole 類の金属指示薬としての応用

アゾ体 (a), (b), (c), (d) を EDTA を用いる Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) などの直接滴定に実際に応用して、滴定可能な pH 範囲を実験的に求め、これらが理論的推定値とよく一致することを確認した。(c) は Cu(II) の直接滴定、光度滴定の指示薬としてすぐれており、(a), (b), (d) は Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III) の直接滴定の指示薬として応用可能であった。

また (a), (b), (d) の Cu(II) キレート安定度が非常に高いことから、Flaschka らにより考案された Cu(II)-EDTA との組合せによる滴定に応用し、これらのアゾ体では著しい呈色の認められない Ca(II), Mg(II), あるいは直接滴定の困難な Co(II) などの滴定が可能であることを見出した。

これらのアゾ体は検討した金属イオンに限らず、同様の性質を有する他の多くの金属イオンの滴定への応用性も期待される。

以上の諸検討から、一般に imidazole 核を有するシッフ塩基類、4(5)-aminomethylimidazole 類および azoimidazole 類のキレート生成能に関する基礎的知見が得られ、さらには種々の置換基のキレーションに及ぼす影響を解明することが出来た。

また著者の新たに合成した化合物のうち (a), (b), (c), (d) のアゾ体は [A], [C] 系列の化合物に比べて金属キレートの呈色が著しく、ことに [E] 系列に属する (a), (b), (d) は呈色する金属イオンの種類の多いこと、キレートの安定度の高いこと、キレートの有機溶媒への溶解性あるいは試薬自体の安定性の点ですぐれたものであり、金属指示薬として広範囲に応用可能であるのみならず、抽出分離定量試薬としても応用性が期待され、現在広く使用されている 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) に匹敵する優秀な分析試薬であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

イミダゾール核を有するキレート試薬については現在ほとんど未開拓の状態にある。山内はイミダゾールアゾメチン誘導体、アゾイミダゾール類、4(5)-アミノメチルイミダゾール類を中心として新しいキレ

ート試薬を開拓することを目的として研究を行ない、4(5)-methyl-5(4)-(p-dimethylaminophenylazo)-imidazole, o-hydroxyphenylazoimidazole 類等の PAN に匹敵する優秀な金属指示薬を見出した。

山内はこれら合成した試薬について水溶液中での解離平衡および金属イオンとの反応性を検討すると共に金属キレートの安定度定数，組成を決定し，更に配位子の pKa, IR 等の知見からピロール性 NH 基，フェノール性 OH 基の金属との結合への関与を明らかにし，キレート構造を推定した。金属指示薬の滴定終末点における変色に関する従来の理論式に改良を加え，変色率と，金属イオンに対して加えられた EDTA 等の滴定剤の量との間の関係式を導き，これをアゾイミダゾール類に応用して，滴定終末点における指示薬による誤差を計算すると共に，滴定時の至適 pH 範囲を見出す方法を考案した。

本研究はイミダゾール核を有する金属指示薬の開拓，金属キレートの構造の探求，指示薬としての単なる応用にとどまらず，理論的に滴定終末点における誤差をも詳細に検討し，キレート分析の発展に寄与した。

本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。