U. D. C. 547.564.6

146. 金庭延慶：Azophenol 系化合物の金属錯塩に関する研究 (第4報*)

Phenylazo-*p*-cresol, Phenylazoresorcinol の解離について

Nobuyoshi Kaneniwa: Studies on the Metal Chelate Compounds of Azophenols. IV.
On the Dissociation of Phenylazo-*p*-cresols and Phenylazoresorcinols.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa**)

The effect of the position and kind of substituents on the dissociation as an acid of 26 kinds of compound of phenylazo-*p*-cresol and phenylazoresorcinol series, possessing nitro, bromo, methyl, or methoxyl on the phenyl ring, was examined.

(Received February 20, 1957)

著者は第1報¹⁾に於いて主に phenylazo-*p*-cresol 系及び phenylazoresorcinol 系化合物が銅と錯塩を作る場合の置換基の種類による差異を論じた。今回はこれ等の系統の色素がフェノールとして解離する場合に置換基の種類及び位置が解離に如何に影響するかを検討し、合わせて錯塩生成能との関係を吟味する目的で実験を行つた。使用した色素は phenylazo-*p*-cresol 系及び phenylazoresorcinol 系で phenyl 基の *p*, *m*-, *o*-位にそれぞれ -OCH₃, -CH₃, -Br, -NO₂ を有する化合物 24 と無置換の2つを合わせ計 26 の化合物である。これ等の色素はいずれも水に不溶か、極めて難溶の爲、約 50%のエタノール (実験方法の部参照) 溶液を使用した。その爲分光化学的に解離定数を測定しようとする場合、pH 値の測定に困難を來たし測定値の信頼度に疑問を生ずる事を考慮して解離の度合を相対的に決定するに止めた。

実験方法 phenylazo-*p*-cresol 系化合物は $4 \times 10^{-5} M$ 無水エタノール溶液, phenylazoresorcinol 系化合物では $2 \times 10^{-5} M$ 無水エタノール溶液を作り、その 5 cc を 10 cc のメスフラスコに取り、これに緩衝液を加えて 10 cc とした。吸収スペクトル測定はこの溶液をベックマン分光光度計 DU 型を使用して行つた。又使用した緩衝液は次の如くである。pH 2: 0.2 *N* HCl, 0.2 *M* KCl; pH 2.6~3.4: 0.1 *N* HCl, 0.1 *M* biphthalate; pH 4.0~5.6: 0.2 *M* CH₃COOH, 0.2 *M* CH₃COONa; pH 6.0~7.4: 0.1 *N* NaOH, 0.1 *M* KH₂PO₄; pH 7.6~9.1: 0.1 *N* HCl, 0.05 *M* borax; pH 9.5~11.1; 0.1 *N* NaOH, 0.05 *M* borax; pH 11.6: 0.1 *N* NaOH, 0.1 *M* Na₂HPO₄; pH 12~14: NaOH. pH 値の測定は硝子電極 pH メーターを使用したのであるが、pH 12~14 は pH 12 は 0.01 *N* NaOH, pH 13 は 0.1 *N* NaOH, pH 14 は *N* NaOH を以つてその値とした。又本文中の pH の値は緩衝液の pH 値を表わして 50%エタノール溶液の pH 値を示したものではない。

実験結果 色素の解離と pH との関係: phenylazo-*p*-cresol 系化合物は次の如く解離する。

(I) 型化合物の吸収曲線は acetate 緩衝液 pH 5.6 で測定した場合を当てる。又 (II) 型化合物の吸収曲線は *N* NaOH を使用して測定した曲線を当てた。これ等の二つの溶媒で測定した吸収曲線はいずれも二つの $\lambda_{\max}$ を示し緩衝液 pH 5.6 のものに於いては、いずれの化合物も $\lambda_{\max}$ はほぼ 330~350 $\text{m}\mu$ と 380~400 $\text{m}\mu$ とであるが後者はこの溶媒でははつきりしたものでなく shoulder 様のものである。*N* NaOH を使用した場合は 320~340 $\text{m}\mu$ に一つ、470~500 $\text{m}\mu$ に一つの二つである (Table I)。これ等を 480 $\text{m}\mu$ (R=OCH₃, CH₃ H, の場合 500 $\text{m}\mu$ (R=Br, R=NO₂ の *m*-体及び *o*-体の場合) 及び 540 $\text{m}\mu$ (R=NO₂ の *p*-体の場合) 等の波長に固定して種々の pH に於ける吸光度を測定すれば色素の変色曲線が得られる。その変色の大概の pH を緩衝液の pH で示せば Table I 中央の如くなる。

* 第3報: 本誌 76, 795(1956).

** Tsuchitoribanaga-machi, Kanazawa.

1) 金庭: 本誌 76, 787(1956).

Table I.

	$\lambda_{\max}$ (m μ) (in 50% ethanol-buffer (pH 5.6))	$\lambda_{\max}$ (m μ) solution	Interval in pH*	η_{sp}/c	k_{ph}	$k/25000$ (pH)	$[ph]/[ph^-]$ (pH)
2- <i>p</i> -Methoxyphenylazo- <i>p</i> -cresol	353~354	ca 390	476	9.0~11.5	480	575 6000	1.52 (9.97) 0.34 (11.07)
2- <i>m</i> -Methoxyphenylazo- <i>p</i> -cresol	322	ca 380	475	9.0~11	725	5700	0.63 (9.97) 0.20 (11.07)
2- <i>o</i> -Methoxyphenylazo- <i>p</i> -cresol	"	"	480	9.5~12	1150	5325	3.51 (9.97) 1.04 (11.07)
2- <i>p</i> -Methylphenylazo- <i>p</i> -cresol	334~335	ca 390	478	9.0~11.5	600	5450	1.00 (9.97) 0.30 (11.07)
2- <i>m</i> -Methylphenylazo- <i>p</i> -cresol	327	ca 380	475	"	575	5250	0.93 (9.97) 0.27 (11.07)
2- <i>o</i> -Methylphenylazo- <i>p</i> -cresol	332~333	ca 390	450~465	9.5~11.5	750	4625	1.93 (9.97) 0.55 (11.07)
2-Phenylazo- <i>p</i> -cresol	328	"	478	9.0~11.0	575	4900	0.59 (9.97)
2- <i>p</i> -Bromophenylazo- <i>p</i> -cresol	334~337	388~397	490	8.5~10.5	500	375 6000	0.23 (9.97) 0.64 (9.50)
2- <i>m</i> -Bromophenylazo- <i>p</i> -cresol	323~324	395	485~490	"	325	5175	0.25 (9.97) 0.66 (9.50)
2- <i>o</i> -Bromophenylazo- <i>p</i> -cresol	332	405	475~480	9.0~11.0	525	5150	1.00 (9.97) 3.41 (9.50)
2- <i>p</i> -Nitrophenylazo- <i>p</i> -cresol	340	405~415	545	7.5~9.5	540	325 7575	0.31 (9.09) 1.34 (8.51)
2- <i>m</i> -Nitrophenylazo- <i>p</i> -cresol	324	395~400	495~500	8.0~10.0	500	375 5975	0.68 (9.09) 3.07 (8.51)
2- <i>o</i> -Nitrophenylazo- <i>p</i> -cresol	328	405	"	"	850	5550	0.77 (9.09) 3.59 (8.51)

* cf. experimental

Table II.

	$\lambda_{\max}$ (m μ) in 50% ethanol- buffer (pH 3.4) solution	$\lambda_{\max}$ (m μ) in 50% ethanol- NaOH solution	Interval in pH*	η_{sp}/c	k_{ph}	$k/50000$ (pH)*	$[ph]/[p/h^-]$ (pH)*
4- <i>p</i> -Methoxy- phenylazoresor- cinol	384~388	448~450	6.0~8.0	12~14	440 7000	0.237 (6.80) 0.332 (13.)	1.59 (6.80) 2.19 (13.)

4- <i>m</i> -Methoxy-phenylazoresorcinol	384~391	432~436	472~478	5.3~7.3	12.5~14	440	5700 19400 10600	0.332 (6.80) 0.353 (13.)	0.26 (6.80) 1.66 (6.00) 4.03 (13.)
4- <i>o</i> -Methoxy-phenylazoresorcinol	397~400	448~450	450~454	5.0~7.0	13.0~	"	7650 19050 16050	0.340 (6.80) 0.3795 (13.)	0.22 (6.80) 1.38 (6.00) 39.00 (13.)
4- <i>p</i> -Methyl-phenylazoresorcinol	381~382	436~442	468~472	5.5~7.5	12.5~14	"	4700 21000 10950	0.295 (6.80) 0.375 (13.)	0.62 (6.80) 3.47 (13.)
4- <i>m</i> -Methyl-phenylazoresorcinol	"	436	462~470	"	"	"	4150 20750 11300	0.323 (6.80) 0.382 (13.)	0.38 (6.80) 2.41 (6.00) 4.73 (13.)
4- <i>o</i> -Methyl-phenylazoresorcinol	385~389	440~442	440~444	5.2~7.2	13.0~	"	5200 20250 15350	0.343 (6.80) 0.392 (13.)	0.26 (6.80) 1.56 (6.00) (13.0)
4-Phenylazoresorcinol	380	430~432	474~476	5.5~7.5	12.0~14	"	3850 19350 9800	0.301 (6.80) 0.258 (13.)	0.38 (6.80) 2.15 (13.)
4- <i>p</i> -Bromo-phenylazoresorcinol	385~389	434	484~488	5.0~7.5	"	"	6200 22500 10350	0.375 (6.80) 0.3605 (13.)	0.30 (6.80) 0.69 (6.40) 5.39 (5.60) 1.72 (13.)
4- <i>m</i> -Bromo-phenylazoresorcinol	385~387	428	484~486	5.0~7.0	"	"	5100 19350 9800	0.3345 (6.80) 0.3255 (13.)	0.22 (6.80) 0.52 (6.40) 3.84 (5.60) 2.11 (13.)
4- <i>o</i> -Bromo-phenylazoresorcinol	393~396	428~434	436~442	"	13~	"	6050 18350 11850	0.3205 (6.80) 0.355 (13.)	0.23 (6.80) 0.50 (6.40) 3.56 (5.60) 9.83 (13.)
4- <i>p</i> -Nitrophenyl-azoresorcinol	412~420	450	575	4.0~6.5	11.5~14	450	11000 28850 15400	0.4895 (5.60) 0.308 (13.)	0.32 (5.60) 1.03 (5.00) 0.74 (13.)
4- <i>m</i> -Nitrophenyl-azoresorcinol	384~388	420~424	490~500	4.0~6.0	11.5~13.5	450 (420)	4000 12450 10200	0.138 (5.60) 0.2205 (13.)	1.91 (5.60) 7.45 (5.00) 0.58 (13.)
4- <i>o</i> -Nitrophenyl-azoresorcinol	406~416	370~376, 454~458	375~380, 465	5.0~7.0	13~	450	7800 14550 11200	0.277 (5.60) 0.285 (13.)	0.12 (5.60) 0.58 (5.00) 10.17 (13.)

* cf. experimental

次にphenylazoresorcinol 系化合物では解離は2段階に行われる。

(III) 型化合物の吸収スペクトル測定は OCH_3 , CH_3 置換体の場合は biphthalate pH 3.4 緩衝液を使用した。また Br , NO_2 置換体の場合は biphthalate pH 2.6 の緩衝液を使用した。また (IV) 型化合物の吸収スペクトル測定はいずれの置換体の場合も pH 9.97 の borax 緩衝液を使用した。最後の (V) 型化合物では $2N$ NaOH 溶液を使用して測定したものを当てた。以上いずれの場合も吸収の極大は一つであつたが *o*-nitrophenylazoresorcinol のみ (IV), (V) 型に於いて二つの吸収極大を示した (Table II)。

次に波長を $440 \text{ m}\mu$ (OCH_3 , CH_3 , Br , H 置換体の場合) 及び $450 \text{ m}\mu$ (NO_2 置換体の場合) の二つに固定して種々の pH に於ける吸光度を測定すれば変色曲線が得られる。その変色の大略の pH を緩衝液の pH で示せば Table II 中央の如くなる。

これ等から OCH_3 , CH_3 , Br 置換体はいずれもほぼ pH 8 から 11 の間が (IV) 型の状態にある事を示し, NO_2 置換体の場合は pH 7.5 から 11 の間が (IV) 型の状態を示すことが明らかとなつた。これ等の間では色素の濃度が一定ならば吸光度は実験誤差の範囲内で一定である。

次にこれ等の変色の pH 内に於いて同一条件のもとに (I) 型化合物と (II) 型化合物, (III) 型化合物と (IV) 型化合物, (IV) 型化合物と (V) 型化合物の比率を測定した。分光化学的方法による解離定数の測定は次式によつて求められる。今、色素の酸としての解離定数を k とすれば次の関係式が成立する。

$$-\log k = pK = \text{pH} + \log [\text{ph}]/[\text{ph}^-] \dots \dots \dots (1)$$

ここで $[\text{ph}]$ は色素分子の濃度 (第2解離の場合は1価アニオンの濃度) を, $[\text{ph}^-]$ は色素のアニオンの濃度 (第2解離の場合は2価アニオンの濃度) を示す。

今或る温度で、適当な pH の緩衝液を加えて色素の 50%エタノール溶液を作り一定波長に於ける吸光係数 k を測定すれば (1) 式の $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ は

$$[\text{ph}]/[\text{ph}^-] = [k\text{ph}^- - k]/[k - k\text{ph}]$$

によつて求められる。ここで $k\text{ph}$, $k\text{ph}^-$ はそれぞれ上の液と濃度の等しい同一色素の分子及びアニオンの吸光係数である。従つて 50%エタノール溶液でも pH さえ正確に測定出来れば一応解離定数は算出出来る。解離の度合の相対的比較だけならば同一緩衝液を使用して吸光係数を測定すれば $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ は容易に計算出来る。

以上の方法により phenylazo-*p*-cresol 系, phenylazoresorcinol 系化合物に就いて置換基の位置及び種類が解離に及ぼす影響を検討する事とした。測定に使用した波長及び緩衝液の pH, $k\text{ph}$, $k\text{ph}^-$, k , $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ 等を Table I, II に示した。先ず phenylazo-*p*-cresol 系化合物に於いて置換基の位置の影響をみるに OCH_3 置換体では *p*-, *m*-, *o*- 体いずれも $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ の値の間にかなりの差があるが CH_3 置換体では *p*-体と *m*-体が極めて接近している。これ等に比し *o*-体はかなり解離しにくい。Br 置換体でも *o*-体が他の二つに比して解離しにくい。 NO_2 置換体は pH 10 近辺では解離が殆んど完全で *m*-体と *o*-体のそれぞれの $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ 値が接近しこれ等に比し *p*-体はかなり解離しやすい事を示している。置換基の種類による影響は phenylazo-*p*-cresol と他の四つの *p*- 及び *o*-体置換体に於いて置換基の種類による影響がかなりはつきりあらわれている。然し *m*-置換体での比較は無置換体と OCH_3 置換体の $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ の値に殆んど差がない。

phenylazoresorcinol 系化合物で同様の事を試みたところ置換基の位置が第1解離に及ぼす影響は OCH_3 置換体では *p*-体が最も解離しにくく, *m*-, *o*-体は殆んど同程度の解離状態を示した。Br 置換体は三つの化合物いずれも殆んど $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ の値に変化なく *p*-体がやや解離しにくい様である。 NO_2 置換体の *o*-体では第1解離の測定にあまり適当な波長がない。第2解離についてはいずれの種類の置換体に於いても *o*-置換体は (IV) 型と (V) 型の化合物の吸収曲線が類似しておりかつ完全解離に高濃度のアルカリを要する等で正確を期し難い。 NO_2 置換体では *m*-体は $450 \text{ m}\mu$ の波長は適当でなく, $420 \text{ m}\mu$ 或いは $500 \text{ m}\mu$ が便利である。解離に及ぼす置換基の種類による影響は phenylazoresorcinol 系化合物では第1解離は *p*-, *m*-, *o*-体を通じて NO_2 置換体が最も解離しやすく, *p*-置換体での比較は Br 置換体と無置換体が同程度の $[\text{ph}]/[\text{ph}^-]$ 値を示している。 *m*-置換体及び *o*-置換体での比較では解離の度合に殆んど順位をつけ難い程に接近している。又第2解離は *p*-置換体に関し 50%エ

タノール溶液と水溶液の両者で測定したが水溶液の場合 OCH_3 置換体と Br 置換体はかなり接近した値であつた。むしろ OCH_3 置換体が解離しやすい傾向であつた。

考 察 phenylazo-*p*-cresol 系及び phenylazoresorcinol 系化合物について測定した以上の結果を総合すれば置換基の位置及び種類がその酸としての解離に及ぼす影響は Table III の如くである。

Table III. Influence of Substituents on the Dissociation of Phenylazo-*p*-cresols and Phenylazoresorcinols

Effect of the position (← increasing the dissociation)		Effect of the kind (← increasing the dissociation)	
2-Methoxyphenylazo- <i>p</i> -cresol	$m > p > o$	<i>para</i>	$\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$
2-Methylphenylazo- <i>p</i> -cresol	$m > p > o$	<i>meta</i>	$\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$
2-Bromophenylazo- <i>p</i> -cresol	$p > m > o$	<i>ortho</i>	$\text{NO}_2 > \text{H} > \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$
2-Nitrophenylazo- <i>p</i> -cresol	$p > m > o$		
1 st. step 2 nd. step		1 st. step 2 nd. step	
4-Methoxyphenylazoresorcinol	$o > m > p$ $p > m > o$	<i>para</i>	$\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ <i>para</i> $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$
4-Methylphenylazoresorcinol	$o > m > o$ $p > m > o$	<i>meta</i>	$\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ <i>para</i> * $\text{NO}_2 > \text{OCH}_3 \approx \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{H}$
4-Bromophenylazoresorcinol	$o > m > p$ $p > m > o$	<i>ortho</i>	$\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ <i>meta</i> $\text{NO}_2 > \text{Br}; \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$
4-Nitrophenylazoresorcinol	$o > p > m$ $m > p > o$		
reference ¹⁾			
Hydroxybenzoic acid	$o > m > p$	<i>para</i>	$\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OH}$
Methylbenzoic acid	$o > m > p$	<i>meta</i>	$\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{OH} > \text{H} > \text{CH}_3$
Chlorobenzoic acid	$o > m > p$	<i>ortho</i>	$\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{OH} > \text{CH}_3 > \text{H}$
Nitrobenzoic acid	$o > p > m$		

* in water solution.

1) R.Kuhn, A. Wassermann: Helv. Chim. Acta (1928) 1.

Table III で明らかなのは phenylazo-*p*-cresol 系化合物では置換基の位置による影響はいずれも *o*-置換体の解離の度合が最も少ない事である。又この系の化合物で置換基の種類による影響が *p*-, *o*-置換体と *m*-置換体で必ずしも一致していない事である。phenylazoresorcinol 系化合物では置換基の位置による影響が第1解離と第2解離とは全く逆になつているのが特徴的である。然し第2解離も亦 phenylazo-*p*-cresol 系化合物の場合とかなり違つた傾向を示している。Br-置換体のみ同じ傾向を示したにすぎない。

置換基の種類による影響では phenylazo-*p*-cresol 系化合物ではほぼ置換基の電気的な陰性に準じて $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ の順に解離の度合が減少した。然し *m*-置換体での比較は $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3$ の順となつた。また phenylazoresorcinol 系化合物では第1解離の *p*-置換体での比較のみが置換基の電気的な陰性に準じているが *m*-, *o*-置換体での比較は $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3$ の順であつた。第2解離にいたつては *p*-置換体に関してもかなり順序がくいちがつている。種類による影響で特に目立つのは OCH_3 置換体で OCH_3 基がかなり解離を促進するように作用している事である。

最後に phenylazoresorcinol 系化合物とこれに対応する benzoic acid の誘導体とを比較すれば (benzoic acid 系化合物の場合はハロゲンに Br の代りに Cl, OCH_3 の代りに OH を使用) phenylazoresorcinol 系の第1解離は置換基の位置の影響が benzoic acid 系に於ける解離と全く同じであり、又置換基の種類による影響もほぼ同様の傾向を示している事がわかる (phenylazoresorcinol 系の第1解離はほぼあらゆる立体障碍から開放されているとみてよいであろう。benzoic acid 系でも同様に考えられる)。従つて以上の解離に比して phenylazo-*p*-cresol 系化合物の解離と phenylazoresorcinol 系化合物の第2解離が置換基の位置による影響を著しく異にするのはアゾ基がその *o*-位の OH の解離にかなりの作用を及ぼしている と解する事が出来る。しかも phenylazo-*p*-cresol と phenylazoresorcinol との相互の比較では置換基の位置及び種類による影響が必ずしも同じでないので作用の仕方はかなり複雑なものと推定される。

終りに御指導並びに御援助を戴いた恩師石館教授に謹謝する。また金沢大学薬学部板谷芳京氏の御協力に感謝する。