5-ヒドロキシフラボンおよび 5-ヒドロキシイソフラボンと 金属イオンとの錯体生成ならびに溶媒抽出

村田 旭, 富永 正憲, 井上 尚光, 鈴木 哲夫*

(1972 年 8 月 8 日受理)

さきに報告した 5-ヒドロキシクロモンの 2- および 3-フェニル誘導体である 5-ヒドロキシフラボンおよびイソフラボンについて, 約 40 種の金属イオンとの反応を検討した. 反応する金属イオンの種類は両試薬とも 5-ヒドロキシクロモンと大差なく, 不溶性錯体を生成し, 有機溶媒 (ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素) に抽出可能なものは銅, ベリリウム, アルミニウム, チタン, 鉄(III), パラジウムであり, コバルト, ニッケルはイソフラボン錯体のみ抽出可能であり, またマグネシウム, ガリウム, ジルコニウム, トリウム, アンチモン, ウランは抽出されないか不完全であった. 抽出可能なものについて吸収スペクトル, 抽出時の pH の影響などを検討した. また試薬の酸解離定数および鉄(III)との 1:1 錯体の生成定数を測定し (メタノール 50 vol%), 5-ヒドロキシフラボンについては $pK_a=11.34$, $\log K_1=14.12$, 5-ヒドロキシイソフラボンについては $pK_a=11.76$, $\log K_1=13.83$ を得た.

1 緒 言

さきに 5-ヒドロキシクロモンと各種金属イオンとの反応を検討し¹⁾, さらにそのアルキル誘導体をはじめ種類の誘導体を合成し, 鉄(III) 錯体の生成定数の測定, 鉄(III), パラジウム, ベリリウムなどの吸光光度定量用試薬としての優劣の比較など, 一連の報告を行ってきた. またベリリウム錯体については, そのけい光特性に及ぼす置換基の種類と位置との影響についても検討した²⁾. 今回は 5-ヒドロキシクロモンの 2 および 3-フェニル誘導体である 5-ヒドロキシフラボンおよび 5-ヒドロキシイソフラボンについて金属イオンとの反応を検討し, 顕著な反応の認められた金属イオンに関しては 5-ヒドロキシクロモンの場合とも比較し, 2 または 3 位へのフェニル基置換効果を考察し, あわせてフラボンおよびイソフラボン系化合物の分析用試薬としての利用の可能性を検討した. なお, 試薬の酸解離定数, 鉄(III) との 1:1 錯体の生成定数も測定した.

フラボン系化合物は, 4 位のカルボニル基とともにキレート生成の可能な 3 位および 5 位に水酸基を有するモリン, ケルセチンなどが古くから吸光光度定量あるいはけい光光度定量用試薬として知られているが, ポリヒドロキシ誘導体であるため錯体の有機溶媒への抽出に難点があり, またキレート生成機構についても不明の点が多

い. 錯体の抽出が容易と予想されるモノヒドロキシフラボンに関しても, カルボニル基に対してオルト位にのみ水酸基のある 3-ヒドロキシフラボン (フラボノール) については種々の金属イオンとの反応が検討されているが, ペリ位にのみ水酸基のある 5-ヒドロキシフラボンについてはわずかに Saxena ら³⁾ による銅錯体の生成定数の測定, Dev ら⁴⁾ によるウランの吸光光度定量が報告されているにすぎず, また 5-ヒドロキシイソフラボンに関してはまったく報告されていない.

2 試薬の合成ならびに酸解離定数

2.1 5-ヒドロキシフラボンの合成⁵⁾

2,6-ジヒドロキシアセトフェノン⁶⁾ 20 g をピリジン 80 ml に加熱溶解し, 塩化ベンゾイル 50 ml を加え, 水浴上で 90 分間加熱する. 反応液を濃塩酸 70 ml を含む氷水 300 ml に注ぎ, 析出した黄色結晶をメタノールで再結晶し, 2,6-ジベンゾイルオキシアセトフェノン 41 g を得る. この 20 g を脱水したピリジン 200 ml に溶解し, あらかじめ脱水乾燥した水酸化ナトリウム粉末 30 g とともに 4 時間激しく振り混ぜる. 暗緑かっ色の反応生成物を濃塩酸 200 ml + 氷 1 kg 中に注ぎ, 1 夜放置する. 析出物を水で洗い, メタノールで再結晶する. これを氷酢酸 150 ml と 160°C の油浴で 2 時間加熱還流する. 反応液を 400 ml の氷水に注ぎ, 析出した黄色沈殿を吸引濾過し, エタノールで再結晶し, 5-ヒド

* 静岡大学工学部: 静岡県浜松市城北 3 丁目

ロキシフラボン 4.6 g を得た。淡黄色針状結晶, mp 155~156°C (文献値 155~156°C)。

2.2 5-ヒドロキシイソフラボンの合成⁷⁾

Shah らの方法により, まずレゾルシン, 炭酸カリウム, ドライアイスをおートクレープ中で反応させて 4,6-ジヒドロキシイソフタル酸を合成する。これをメタノールに溶解し, 濃硫酸を加えて加熱し, 4,6-ジヒドロキシイソフタル酸ジメチルエステルにする。この 10 g を脱水したニトロベンゼン 150 ml に溶解し, 塩化アルミニウム粉末 20 g を加え, 冷却しつつフェニルアセチルクロライド 10 ml を滴下する。1 夜放置後水蒸気蒸留でニトロベンゼンを追い出し, 淡かっ色の析出物を希エタノール水溶液から再結晶し, 3,5-ジカルボメトキシ-2,6-ジヒドロキシフェニルベンジルケトン 12.4 g を得る。この 5 g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液 500 ml と 1.5 時間加熱還流し, 冷却後塩酸で酸性にし, 淡黄色の 2,6-ジヒドロキシフェニルベンジルケトン 2.7 g を得る。この 2 g をピリジン 45 ml に溶解し, ピペリジン 2 ml, オルトギ酸エチル 3.8 g を加えて 5 時間加熱する。冷却後これを希塩酸に少しずつ注ぎ, 最後に塩酸を加えて酸性度を 1~2*N* 程度にする。析出物を希エタノール水溶液から再結晶し, さらに真空昇華で精製し, 5-ヒドロキシイソフラボン 0.6 g を得た。白色板状結晶, mp 102°C (文献値 102°C)。

2.3 酸解離定数

5-ヒドロキシフラボンについては, Saxena ら³⁾ が $pK_a=8.10^*$ と報告しているが, この値は著者らの 5-ヒドロキシクロモンおよびその誘導体などの値より考えて非常に小さく疑問がある。また 5-ヒドロキシイソフラボンに関しては報告されていない。

酸解離定数は 5-ヒドロキシクロモン¹⁾ およびその誘導体⁸⁾ と同様の方法, すなわち各試薬の水溶液について pH を変化させて吸収スペクトルを測定し, 吸光度差の大きい波長での吸光度と pH との関係から求めた。ただし, 本試薬は溶解度がかなり小さく, 5-ヒドロキシクロモン類のようにメタノール 10 vol% 程度では溶解しないので, 測定はメタノール 50 vol% で行なった。5-ヒドロキシイソフラボンの場合の吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。等吸収点は 346 nm ($\epsilon=3.32 \times 10^3$) にある。なお, 5-ヒドロキシフラボンのそれは 359 nm ($\epsilon=4.46 \times 10^3$) であった。

酸解離定数は 5-ヒドロキシフラボンが $pK_a=11.3_4$,

* 水: ジオキサン=2:1

Fig. 1 Absorption spectra of 5-hydroxyisoflavone

Concentration: $1 \times 10^{-4} M$; Methanol: 50 vol%; μ : 0.1; $20 \pm 1^\circ C$; pH: I 3.25, II 11.19, III 11.51, IV 11.74, V 11.93, VI 12.15, VII 12.43

5-ヒドロキシイソフラボンが $pK_a=11.7_6$ となり, メタノール濃度が異なるため厳密な比較はできないが, 5-ヒドロキシクロモン ($pK_a=10.7_6^{11}$) (メタノール 4 vol%) とほぼ同程度か若干弱い酸と考えられる。また 2,3-ベンゾ-5-ヒドロキシクロモンである 1-ヒドロキシキサン-ton ($pK_a=11.3_1^{9)}$ (メタノール 50 vol%) と同程度である。3-ヒドロキシフラボン ($pK_a=10.25^{10}$) (アセトン 60 vol%), 9.48^{11}) (メチルセロソルブ 60 vol%) より弱いのは, 5-ヒドロキシクロモンが 3-ヒドロキシクロモン ($pK_a=8.3_7^{12}$) (メタノール 4 vol%) より弱いと同様, 4~5 位間の分子内水素結合のためであろう。

3 金属イオンとの反応

5-ヒドロキシクロモン¹⁾ の場合と同様に約 40 種の金属イオンについて試薬との反応性を検討した。その結果, 両試薬の金属イオンに対する反応性はほとんど同じで, 14 種の金属イオンが不溶性の, 1 種の金属イオンが水溶性の錯体を生成した。そこでこれら錯体の有機溶媒 (ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素) による抽出性, さらに抽出される場合には吸収スペクトル, 抽出時の pH の影響などについて検討した。なお, 本試薬はメタノール溶液として用いるが, 溶解度がかなり小さく所定量の試薬を加える際相当量のメタノールが共存するので, メタノールは 50 vol% で実験することにした。したがって抽出も相の分離の関係で一応上記の 3 種の溶媒について試みたが, その他の溶媒については各金属イオン特に抽出不完全であったものについてはあらためて

詳細に検討する予定である。

3.1 実験方法

金属イオン 3×10^{-7} mol をとり, $3 \times 10^{-3} M$ 試薬メタノール溶液 10 ml (3×10^{-5} mol), メタノール 2.5 ml, 緩衝液 5 ml (ホウ酸と水酸化ナトリウム水溶液を混合し pH 7.5~12 のもの各種を調製, ホウ酸について 0.25M), さらに必要に応じて適量の過塩素酸を加え, 水で全容を正確に 25 ml にする. 約 1 時間後有機溶媒を正確に 10 ml 加え, 約 1 分間激しく振り混ぜて抽出し, 両相を分離し, 有機相は約 1 g の無水硫酸ナトリウムで脱水して吸収スペクトルを測定し, 一方水相について pH を測定した. 吸収スペクトルの測定には日立 139 型分光光度計, 層長 10 mm のセルを, pH の測定には東亜電波 HM-5A 型 pH メーターを使用した. なお, 今後 5-ヒドロキシフラボン錯体をフラボン錯体, 5-ヒドロキシイソフラボン錯体をイソフラボン錯体, また 5-ヒドロキシクロモン錯体をクロモン錯体とそれぞれ略記する.

3.2 銅

両試薬とも pH 約 6 以上で反応して黄色沈殿を生成し, 有機溶媒に抽出される. 吸光度はクロモン錯体と同様にクロロホルムに抽出した場合が最大で, 以下ベンゼン, 四塩化炭素の順になる. 両錯体をクロロホルムに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 2 に示した. 吸収極大波長はフラボン錯体が 415 nm, イソフラボン錯体が 402 nm で, クロモン錯体の 405 nm に比較してフラボン錯体が若干長波長側にある. 吸光度はフラボン錯体が非常に大きく, イソフラボン錯体はクロモン錯体よりかなり小さい. 抽出時の pH の影響を Fig. 3 に示した. 一定の吸光度を与える pH 範囲は, フラボン錯体が pH 8.7 以上, イソフラボン錯体が pH 9.2 以上で, クロモン錯体の pH 7.5~9.5 に比較して高くなっている.

3.3 ベリリウム

両試薬とも pH 約 4 以上で反応して黄色沈殿を生成し, 有機溶媒に抽出される. 吸光度は溶媒によって大差がないが, ベンゼンに抽出した場合が若干大きい. ベンゼンに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 2 に示した. 吸収極大波長はフラボン錯体が 412 nm, イソフラボン錯体が 401 nm で, クロモン錯体の 398 nm より若干長波長側にある. 吸光度は両錯体ともクロモン錯体より大きく, 特にフラボン錯体が多い. 抽出時の pH の影響

Fig. 2 Absorption spectra of copper and beryllium complexes in organic solvents

Cu^{2+} , Be^{2+} : 3×10^{-7} mol; Reagent: 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent: 10 ml; I: Cu-5-hydroxyflavone extracted into chloroform at pH 9.3; II: Cu-5-hydroxyisoflavone, chloroform, pH 9.3; III: Be-5-hydroxyflavone, benzene, pH 8.3; IV: Be-5-hydroxyisoflavone, benzene, pH 8.3; V: 5-Hydroxyflavone, benzene, pH 8.3; VI: 5-Hydroxyisoflavone, benzene, pH 8.3

Fig. 3 Effect of pH on extraction of copper and beryllium complexes

Cu^{2+} , Be^{2+} : 3×10^{-7} mol; Reagent: 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent: 10 ml; I: Cu-5-hydroxyflavone extracted into chloroform, 415 nm; II: Cu-5-hydroxyisoflavone, chloroform, 402 nm; III: Be-5-hydroxyflavone, benzene, 412 nm; IV: Be-5-hydroxyisoflavone, benzene, 401 nm

を Fig. 3 に示した. 両錯体とも pH 6.5~10.5 程度の範囲で一定の吸光度を示し, クロモン錯体の pH 7.0~8.0 より相当広い. なお, 両錯体ともけい光性で, クロモン錯体の場合と同様試薬にアルキル基を置換するとけい光強度が相当大きくなるが, これについては別に報告する. また 3-ヒドロキシクロモンがベリリウムと反応しない¹²⁾ことから, モリン, ケルセチンなどがベリリウ

ムとけい光性錯体を生成するのは、4位のカルボニル基と5位の水酸基によるキレート生成と考えられる。

3.4 アルミニウム

両試薬とも pH 約4以上で黄色を呈し、pH 約5以上で黄色沈殿を生成し、有機溶媒に抽出される。吸光度は溶媒によって大差ないが、ベンゼンに抽出した場合が若干大きい。ベンゼンに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 4 に示した。吸収極大波長はフラボン錯体が 412 nm, イソフラボン錯体が 399 nm で、クロモン錯体の 395 nm より長波長側にある。吸光度は両者ともクロモン錯体より相当大きく、イソフラボン錯体が最大である。抽出時の pH の影響を Fig. 5 に示した。一定の吸光度を与えるのは、フラボン錯体が pH 6.5~7.5, イソフラボン錯体が pH 7.0~8.8 で、クロモン錯体の pH 7.5~8.0 と同様にかなり狭い。なお両錯体ともけい光性である。

3.5 チタン

両試薬ともクロモンと同様に pH 約3以上で黄色沈殿を生成する。しかしクロモン錯体がアミルアルコールにのみ抽出可能で他の溶媒では分解して試薬のみ抽出されたのに対して、本錯体はベンゼン、クロロホルム、四塩

Fig. 4 Absorption spectra of aluminum and titanium complexes in organic solvents

Al^{3+} , Ti^{4+} : 3×10^{-7} mol; Reagent : 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent : 10 ml; I : Al-5-hydroxyflavone extracted into benzene at pH 7.2; II : Al-5-hydroxyisoflavone, benzene, pH 7.2; III : Ti-5-hydroxyflavone, benzene, pH 7.9; IV : Ti-5-hydroxyisoflavone, benzene, pH 7.2; V : 5-Hydroxyflavone, benzene, pH 7.2; VI : 5-Hydroxyisoflavone, benzene, pH 7.2

Fig. 5 Effect of pH on extraction of aluminum and titanium complexes

Al^{3+} , Ti^{4+} : 3×10^{-7} mol; Reagent : 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent : 10 ml; I : Al-5-hydroxyflavone extracted into benzene, 412 nm; II : Al-5-hydroxyisoflavone, benzene, 399 nm; III : Ti-5-hydroxyflavone, benzene, 402 nm; IV : Ti-5-hydroxyisoflavone, benzene, 396 nm

化炭素に抽出されかつ安定である。吸光度はフラボン錯体はベンゼンに抽出した場合が最大で、以下クロロホルム、四塩化炭素の順になるが、イソフラボン錯体はほとんど同じである。両錯体をベンゼンに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 4 に示した。吸収極大波長はフラボン錯体が 402 nm, イソフラボン錯体が 396 nm にある。吸光度は両錯体ともクロモン錯体をアミルアルコールに抽出した場合よりかなり大きく、フラボン錯体のほうが大きい。抽出時の pH の影響を Fig. 5 に示した。一定の吸光度を与える pH 範囲はやや狭く、フラボン錯体は pH 5.2~7.0, イソフラボン錯体は pH 7.0~9.0 である。なお両錯体ともけい光性である。

3.6 鉄(III)

両試薬とも pH 約1以上で暗緑色を呈し、pH の上昇とともにしだいに赤味を増し、pH 4~5 以上でとう赤色の沈殿を生成する。この不溶性錯体は各溶媒に抽出され安定である。吸光度は溶媒によって大差ないが、ベンゼンが最大である。両錯体をベンゼンに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。吸収極大波長はフラボン錯体が 434 nm, イソフラボン錯体が 406 nm で、クロモン錯体の 420 nm の両側にある。吸光度はフラボン錯体が最大で、以下イソフラボン錯体、クロモン

Fig. 6 Absorption spectra of iron(III) and palladium complexes in organic solvents

Fe^{3+} , Pd^{2+} : 3×10^{-7} mol; Reagent: 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent: 10 ml; I: Fe-5-hydroxyflavone extracted into benzene at pH 9.3; II: Fe-5-hydroxyisoflavone, benzene, pH 9.3; III: Pd-5-hydroxyflavone, chloroform, pH 8.5; IV: Pd-5-hydroxyisoflavone, benzene, pH 8.5; V: 5-Hydroxyflavone, benzene, pH 9.2; VI: 5-Hydroxyisoflavone, benzene, pH 9.2

錯体の順になる。抽出時の pH の影響を Fig. 7 に示した。フラボン錯体は pH 7.0~9.5, イソフラボン錯体は pH 8.5~10.3 の範囲で一定の吸光度を与え、クロモン錯体の pH 7.0~9.0 と大差ない。

Fig. 7 Effect of pH on extraction of iron(III) and palladium complexes

Fe^{3+} , Pd^{2+} : 3×10^{-7} mol; Reagent: 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent: 10 ml; I: Fe-5-hydroxyflavone extracted into benzene, 434 nm; II: Fe-5-hydroxyisoflavone, benzene, 406 nm; III: Pd-5-hydroxyflavone, chloroform, 435 nm; IV: Pd-5-hydroxyisoflavone, benzene, 418 nm

3.7 パラジウム

両試薬とも pH 約 1.5 以上で黄色沈殿を生成し、有機溶媒に抽出される。吸光度は溶媒によって大差ないが、フラボン錯体はクロロホルム、イソフラボン錯体はベンゼンに抽出した場合が最大である。両錯体をそれぞれの溶媒に抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。吸収極大波長はフラボン錯体が 435 nm*, イソフラボン錯体が 418 nm で、クロモン錯体の 430 nm (ベンゼン抽出) の両側にある。吸光度はフラボン錯体が非常に大きく、イソフラボン錯体はクロモン錯体と大差ない。抽出時の pH の影響を Fig. 7 に示した。両者ともクロモン錯体の pH 3.0~9.5 と同様 pH 4.0~10.0 の広い範囲で一定の吸光度を与える。

3.8 コバルト, ニッケル

両試薬とも pH 8~9 以上で黄色沈殿を生成する。クロモンも pH 6.5~7.0 以上で黄色沈殿を生成するが、有機溶媒にはまったく抽出されなかった。これに対して、フラボン錯体は各溶媒に一部抽出されるが両相の界面に膜状物残り、抽出された錯体も非常に不安定である。イソフラボン錯体は各溶媒に抽出され、吸光度は四塩化炭素が最大で以下ベンゼン、クロロホルムの順になる。ただし、いずれの溶媒に抽出した場合でも錯体はやや不安定で、1 時間後には数%程度吸光度が減少する。四塩化炭素に抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 8 に示した。吸収極大波長はコバルト錯体が 393 nm, ニッケル錯体が 395 nm にある。抽出時の pH の影響を Fig. 9 に示した。コバルト錯体は pH 11.3 以上で、ニッケル錯体は pH 10.7 以上で一定の吸光度を与える。

3.9 スズ(IV)

両試薬とも pH 約 5 以上で黄色を呈し、pH の上昇とともに色が濃くなるが沈殿は生じない。有機溶媒に抽出可能であるが、クロモン錯体と同様に最大の吸光度を示すベンゼン抽出の場合でも吸光度は相当小さい。ベンゼンに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 8 に示した**。吸収極大波長はフラボン錯体が 395 nm, イソフラボン錯体が 399 nm で、クロモン錯体の 398 nm にほとんど等しい。抽出時の pH の影響を Fig. 9 に示した。pH 約 8 で吸光度が最大になるが、クロモン錯体 (pH 8.5 で最大) と同様一定の吸光度を与える pH 範

* ベンゼンに抽出した場合は 444 nm.

** 吸光度が小さいので金属採取量を 1×10^{-6} mol にした。

Fig. 8 Absorption spectra of cobalt, nickel and tin(IV) complexes in organic solvents

Co^{2+} , Ni^{2+} : 3×10^{-7} mol; Sn^{4+} : 1×10^{-6} mol;
Reagent : 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent :
10 ml; I : Co-5-hydroxyisoflavone extracted into
carbon tetrachloride at pH 11.6; II : Ni-5-hydroxy-
isoflavone, carbon tetrachloride, pH 10.8; III : Sn-
5-hydroxyisoflavone, benzene, pH 7.9; IV : Sn-5-
hydroxyisoflavone, benzene, pH 7.9; V : 5-hydroxy-
isoflavone, benzene, pH 8.3; VI : 5-Hydroxyisoflavone,
benzene, pH 8.3

Fig. 9 Effect of pH on extraction of cobalt, nickel and tin(IV) complexes

Co^{2+} , Ni^{2+} : 3×10^{-7} mol; Sn^{4+} : 1×10^{-6} mol;
Reagent : 3×10^{-5} mol; Volume of organic solvent :
10 ml; I : Co-5-hydroxyisoflavone extracted into
carbon tetrachloride, 393 nm; II : Ni-5-hydroxy-
isoflavone, carbon tetrachloride, 395 nm; III : Sn-5-
hydroxyisoflavone, benzene, 395 nm; IV : Sn-5-hydroxy-
isoflavone, benzene, 399 nm

図はない。

3.10 マグネシウム

両試薬とも pH 約 10 以上で 淡黄緑色沈殿を生成する。有機溶媒に一部抽出されるが不完全で、界面に膜状物が残る。他の各種溶媒による抽出を今後検討する必要がある。

3.11 ガリウム、ジルコニウム

両試薬とも pH 約 3 以上で 淡黄色の沈殿を生成するが、有機溶媒による抽出はマグネシウムと同様不完全である。

3.12 トリウム

フラボン は pH 約 1 以上で 黄色を呈し、pH 約 4 以上で 淡黄色の沈殿を生成する。イソフラボン は pH 約 4 以上で 黄色を呈し、pH 約 7 以上で 黄緑色の沈殿を生成する。両者とも有機溶媒と振り混ぜると分解し、試薬のみが抽出される。

3.13 アンチモン(III)

フラボン は pH 約 6 以上で、イソフラボン は pH 約 4 以上で 淡黄色沈殿を生成する。有機溶媒による抽出は不完全である。

3.14 ウラン

両試薬とも pH 約 4 以上で 黄色を呈し、長時間放置すると沈殿が生成する。有機溶媒による抽出は不完全である。

4 鉄(III) との 1:1 錯体の生成定数

すでに 5-ヒドロキシクロモン¹³⁾およびその誘導体⁸⁾¹⁴⁾について鉄(III) との 1:1 錯体の生成定数を測定し、試薬の 酸解離定数が小さくなると生成定数が大きくなり、 $\text{p}K_a$ と $\log K_1$ との間にはほぼ直線関係の認められることを報告した。そこで本試薬についても鉄(III) との 1:1 錯体の生成定数を求めた。

Fig. 10 Absorption spectra of iron(III)-5-hydroxyisoflavone complex

Fe^{3+} : $1 \times 10^{-3} M$; Reagent : $3.2 \times 10^{-4} M$; Methanol :
50 vol%; μ : 0.1; pH : I 1.12, II 1.31, III 1.47,
IV 1.59, V 1.68, VI 1.79

鉄(III) はすでに述べたように, 水溶性の 1:1 および 1:2 錯体を経て不溶性の 1:3 錯体を生成するものと思われる. そこで 1:1 錯体の存在しやすい条件, すなわち試薬に対して鉄(III) を過剰とし, pH をなるべく低い範囲で変化させて吸収スペクトルを測定し, これから既報¹³⁾ と同様に Lang¹⁵⁾ の方法により, 錯体の組成が 1:1 であることを確認するとともにその生成定数を計算した. 5-ヒドロキシイソフラボンの場合の吸収スペクトルを Fig. 10 に示した.

両錯体について生成定数ならびに同時に求められる吸収極大波長およびその波長でのモル吸光係数を Table I に示した. 両者の生成定数には大差なく, また 5-ヒドロキシクロモンのそれに比較して pK_a 値が若干大きいと同様 $\log K_1$ も若干大きくなる傾向が認められる.

Table I Stability constants, absorption maxima and molar absorption coefficients of 1:1 iron(III) complexes

Reagent	$\log K_1$	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ ($\times 10^3$)
5-Hydroxyflavone	14.1 ₂	570	1.60
5-Hydroxyisoflavone	13.8 ₃	575	1.28
5-Hydroxychromone ¹³⁾	12.7 ₄	565	1.62

Methanol: 50 vol%; μ : 0.1, 20 $\pm$ 1°C

5 総 括

5-ヒドロキシクロモンの 2- および 3-フェニル誘導体である 5-ヒドロキシフラボンおよび 5-ヒドロキシイソフラボンと金属イオンとの反応を検討し, 5-ヒドロキシクロモンの場合と比較した. その結果,

(1) 反応する金属イオンは 3 者ともほとんど同じで, フェニル基置換による特異性, 選択性の向上は特に認められない.

(2) 有機溶媒による抽出性はクロモン錯体より若干よくなる傾向がある.

(3) 吸収極大波長はクロモン錯体とイソフラボン錯体は大差ないが, フラボン錯体は若干長波長側にシフトする傾向がある.

(4) 吸光度はフラボン錯体が非常に大きく (モル吸光係数が 10^4 以上), イソフラボン錯体はクロモン錯体と大差ない場合が多い.

(5) 一定の吸光度を与える抽出時の pH 範囲はフラボン錯体, イソフラボン錯体ともにクロモン錯体と同じかまたは若干広くかつ高くなる場合がある.

(6) 抽出された錯体はコバルト, ニッケルのイソフラボン錯体以外は少なくとも 3 時間は安定である.

(7) 両者の酸解離定数, 鉄(III) との 1:1 錯体の生成定数は大差なく, かつ 5-ヒドロキシクロモンの場合に比較して pK_a , $\log K_1$ とともに若干大きい. などの傾向がみられた.

なお, 本試薬と反応する金属イオンはそのほとんどが 3-ヒドロキシクロモン¹²⁾, 3-ヒドロキシフラボン¹⁶⁾とも反応することが知られており, したがって, これらがモリン, ケルセチンなどと反応する場合, 3 位および 5 位のどちらの水酸基でキレートを生成するかは, すでに若干の報告が見られるが, なお, 詳細な比較検討が必要であろう. また 3-ヒドロキシフラボン, モリンなどと鋭敏に反応することが知られているモリブデン¹⁶⁾, バナジウム¹⁷⁾, タングステン¹⁸⁾ などが本試薬や 5-ヒドロキシクロモン¹⁾ とまったく反応しないことは, これらの金属イオンが従来考えられているように 3 位の水酸基とのみキレートを生成するものとしてよからう.

文 献

- 1) 村田 旭, 鈴木哲夫, 伊東琢史: 本誌, **14**, 630 (1965).
- 2) 伊東琢史, 村田 旭: 同上, **20**, 1422 (1971).
- 3) G. M. Saxena, T. R. Seshadri: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **46A**, 218 (1957).
- 4) B. Dev, B. D. Jain: *Z. Anal. Chem.*, **196**, 178 (1963).
- 5) J. H. Looker, J. R. Edman, J. I. Dappen: *J. Heterocyclic Chem.*, **1**, 141 (1964).
- 6) "Organic Syntheses", Collective Vol. 3, p. 281 (1955), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 7) K. H. Shah, K. Venkataraman: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **36A**, 552 (1952).
- 8) 村田 旭, 伊東琢史, 鈴木哲夫: 本誌, **17**, 1284 (1968).
- 9) 村田 旭, 中村 基: 同上, **21**, 1365 (1972).
- 10) 菅野卓治: 同上, **8**, 718 (1959).
- 11) 岡 好良, 田中玲子: 日化, **81**, 1846 (1960).
- 12) 村田 旭, 伊東琢史, 藤安洗一郎, 鈴木哲夫: 本誌, **15**, 143 (1966).
- 13) 村田 旭, 伊東琢史, 鈴木哲夫: 日化, **89**, 54 (1968).
- 14) 村田 旭, 平野文代, 鈴木哲夫: 本誌, **19**, 1346 (1970).
- 15) R. P. Lang: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1185 (1962).
- 16) M. Katyal: *Talanta*, **15**, 95 (1968).
- 17) 小原人司, 石橋信彦, 伊藤 豊: 本誌, **16**, 315 (1967).
- 18) R. S. Bottei, B. A. Trust: *Anal. Chem.*, **35**, 1910 (1963).

☆

Complex formation of 5-hydroxyflavone and 5-hydroxyisoflavone with metallic ions and their solvent extraction. Akira MURATA, Masanori TOMINAGA, Hisamitsu INOUE and Tetsuo SUZUKI (Faculty

of Engineering, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka-ken)

The reaction of 5-hydroxychromone with about forty metallic ions has been reported previously. Similar studies were carried out on its 2- and 3-phenyl derivatives, *i. e.*, 5-hydroxyflavone(I) and 5-hydroxyisoflavone(II).

(I) was prepared by the reaction of 2,6-dibenzoyloxyacetophenone with sodium hydroxide in pyridine by the method of Look *et al.*⁵⁾, and (II) was prepared by the reaction of 2,6-dihydroxyphenylbenzylketone with piperidine and ethyl formate in pyridine by the method of Shah *et al.*⁷⁾. The acid dissociation constants (K_a) of (I) and (II) were determined spectrophotometrically to be $pK_a=11.3$ and 11.7 , respectively.

The investigations were carried out on the solutions ranging in pH from 1 to 12, which contained 3×10^{-7} mol of metallic ion, 3×10^{-5} mol of the reagent and 50%(vol) of methanol in 25 ml. When precipitation or coloration was observed, extraction of the complexes with the organic solvents such as benzene, chloroform and carbon tetrachloride was attempted. Both (I) and (II) reacted with fifteen metallic ions. The absorption spectra and the effects of pH on extraction of typical complexes are shown in Fig. 2~Fig. 9. Copper, beryllium, aluminum, titanium, iron(III), and palladium reacted with (I) and (II) to form insoluble complexes, which could be extracted into organic solvents and were stable for at least three hours. The molar absorption coefficients of these complexes extracting into suitable organic solvent were of the order

of 10^4 . The complexes of beryllium, aluminum and titanium were fluorescent. Cobalt and nickel formed also precipitates with these reagents, but the complexes of (II) only could be extracted into organic solvents. Magnesium, gallium, zirconium, thorium, antimony (III) and uranium reacted with (I) and (II) to form yellow insoluble complexes, but extraction of them was incomplete or impossible. Tin(IV) formed yellow soluble complexes with (I) and (II). They could be extracted into organic solvents, but their absorbances were small. The stability constants of their iron(III) complexes with molar ratio 1:1 were determined spectrophotometrically. The results are shown in Table I.

The following conclusions can be reached on the basis of the experimental results; (1) Similar kinds of metallic ion form the complexes with (I), (II) and 5-hydroxychromone. (2) The extractability of the complexes of (I) and (II) is slightly superior to that of the complexes of 5-hydroxychromone. (3) The maximum absorption wavelengths of the complexes of (I) are shifted a little to the longer wavelength comparing with those of the complexes of (II) and 5-hydroxychromone which have similar peaks. (4) The absorbances of the complexes of (I) are greater than those of the complexes of (II) and 5-hydroxychromone which are nearly equal. (5) (I) and (II) have nearly equal pK_a and $\log K_1\{K_1$: stability constant of 1:1 iron (III) complex} and these values are slightly larger than those of 5-hydroxychromone.

(Received Aug. 8, 1972)