UDC 547.655.6 : 543.41-4

131. 長瀬雄三^{*1}, 松本 潮^{*2}: ナフトキノン誘導体の有機試薬への利用研究 (第1報)

Isonaphthazarin と金属イオンとの沈殿・呈色反応

Yûzô Nagase and Ushiho Matsumoto: Studies on Application of Naphthoquinone Derivatives as Organic Reagents. I. Precipitation and Color Reactions of Isonaphthazarin with Metal Ions.

(Tokyo College of Pharmacy^{*1} and Gifu Prefectural Medical School^{*2})

Examinations were made on the precipitation and color reactions of 2,3-dihydroxy-1,4-naphthoquinone (isonaphthazarin) and metal ions, and limit of identification was determined. Of the 26 kinds of common metal ions, isonaphthazarine reacted with Bi^{III} and Cu^{II} at pH 3.2, and with Bi^{III}, Cu^{II}, Hg^{II}, Cd^{II}, Sn^{IV}, Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}, Fe^{III}, Al^{III}, Mg^{II}, Ca^{II}, Sr^{II}, and Ba^{II} at pH 6.8, forming a bathochromic violet to blue precipitate or colored solution. The reaction with Cu^{II}, Bi^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, and Zn^{II} was comparatively sensitive and pH at which these metal ions begin to color or form precipitate with isonaphthazarin and the pH at which these reactions are completed were measured. The pH at which the reaction begins was 0.9~1.9 with Bi^{III}, 2.7~2.9 with Cu^{II}, and above 4.2~6.0 with other metals. Consequently, specific or selective detection of Bi^{III} and Cu^{II} can be made by adjusting pH of the reaction mixture.

(Received August 1, 1960)

金属イオンに対する有機試薬として、従来多数のアントラキノン誘導体ならびに数種のベンゾキノン誘導体が検討された結果、前者では alizarin, alizarin-S, quinalizarin, quinizarin, purpurin, 1,2-ジアミノアントラキノン-3-スルホン酸などが、後者では chloranilic acid, テトラヒドロキシ-*p*-ベンゾキノンなどが実用されている。これらに比べナフトキノン誘導体で繁用されている有機試薬は少ない。juglone (5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン) が酢酸ニッケル溶液と紫色を呈し、Ni^{II} の定性試薬になること¹⁾, naphthazarin (5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン) がエチレンジアミンとともに Mg^{II} と青色の沈殿・呈色反応²⁾, Be^{II} と赤紫色の呈色反応³⁾, アルカリ性で Al^{III} と紫色の沈殿・呈色反応²⁾ を示すこと、およびその他の通常金属イオンとの反応性⁴⁾ が報告され、また naphthazarin 系の植物色素 alkannin ないしアルカンナチンキがアルカリ性で Mg^{II}^{2,5,6)} と青色, Al^{III}^{2,5,7)} と中性で赤紫色, アルカリ性で青色, Fe^{II,III}^{2,5,7)} と中性で青色, アルカリ性で赤褐色, Co^{II}⁵⁾ と中性で紫色, Ni^{II}⁵⁾ と中性で紫色, アルカリ性で青色, Zn^{II}⁵⁾ とアルカリ性で紫色, U^{VI}O₂⁵⁾ と中性, アルカリ性で緑色にそれぞれ沈殿・呈色反応し, Be^{II} とアルカリ性で橙赤色蛍光反応⁸⁾ を, エチレンジアミンとともに赤紫色呈色反応³⁾ を示すことが報告されている。以上は試験管中、滴板あるいは濾紙上での金属イオンの定性試験ないしハンプ点反応として鋭敏度が求められたものである。また phthiocol (2-メチル-3-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン) と Cu^{II}, Zn^{II}, Fe^{II,III}, Co^{II}, Ni^{II}, Mg^{II}, U^{VI}O₂ とがつくる着色化合物の組成、吸収スペクトルが測定され⁹⁾, naphthazarin, alkannin が Be^{II} とつくる紫色化合物に2種の結合比のものがあること、その吸収スペクトル、pH 滴定の結果が報告された¹⁰⁾。ウニの色素ならびにその基本構造をなすポリヒドロキシ-1,4-ナフトキノン類 (その多くは na-

^{*1} Kashiwagi, Shinjuku-ku, Tokyo.^{*2} Kitano-machi, Gifu.1) R. Ciusa: Ann. Chim. applic. **16**, 127(1926) (C. A. **20**, 2325(1926)).2) J. V. Dubsky, E. Wagner: Mikrochemie **17**, 186(1935).3) J. V. Dubsky, E. Krametz: Ibid. **20**, 57(1936).4) J. V. Dubsky, A. Langer, E. Wagner: Ibid. **22**, 108(1937).5) J. Formánek: Z. anal. Chem. **39**, 409, 673(1900).6) F. Eisenlohr: Ibid. **67**, 300(1925/26).7) H. W. Estill, R. L. Nugent: J. Am. Chem. Soc. **48**, 168(1926).8) H. Goto: Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ. **29**, 287(1940).9) B. P. Geyer, G. McP. Smith: J. Am. Chem. Soc. **63**, 3071(1941).10) A. L. Underwood, T. Y. Toribara, W. F. Neuman: Ibid. **72**, 5601(1950).

phthazarin 誘導体)の spinazarin, spinochrome-BI, -F, -Aka, -MI と Ge^{IV} ないし Ge^{VO} との中性における呈色反応について吸収スペクトルから検討されたが¹¹⁾, いずれも顕著な反応は示されていない. 最近 2-アルキル-8-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノ数種と Cu^{II} , Pb^{II} , Cd^{II} , Fe^{III} , Ni^{II} , Zn^{II} , Mn^{II} , Al^{III} , Mg^{II} , Ca^{II} , U^{VO_2} , Zr^{IV} との 50%以上のエタノール溶液中の呈色反応, Cu^{II} キレート組成と吸収スペクトルが報告されたが¹²⁾, 難溶性その他の理由から分析試薬として適当でないという. 以上のうち, 現在までに金属イオンの有機試薬として発展し, 比色定量に適用されるに至つたものは naphthazarin および alkannin のみにすぎない. すなわち Underwood 等¹³⁾ はこれら両者を用いて Be^{II} を, Moeller 等¹⁴⁾ は naphthazarin により Th^{IV} を, Przheval'skii 等¹⁵⁾ は naphthazarin により Be^{II} を, いずれも吸光光度法で定量している.

このように, 有機試薬としての検討が, それが一応のものにせよ行なわれたナフトキノ誘導体はその化合物の種類において少なく, 定量分析に應用されたものはさらにわずかにとどまる. その原因の一つとして, 上述のナフトキノ類には動植物から抽出できる天産色素, または naphthazarin のように合成法が簡単なものが多いことからわかるように, 染料として使用されるアントラキノ誘導体のごとく容易に入手できないこともあざかついていと考えられる.

著者等は, 以下の数報でヒドロキシ-1,4-ナフトキノ類の金属イオンに対する沈殿・呈色の反応性を検討して, ナフトキノ核における水酸基その他の置換基の位置と反応性との関係を考察し, 興味ある反応を行なう化合物を見だし有機試薬として応用する目的で本研究を行なつた. 本報では, まだ有機試薬として検討されていない isonaphthazarin について報告する.

ロジゾン酸 (I), テトラヒドロキシ-*p*-ベンゾキノ (II) は, いずれも Ba^{II} , Sr^{II} , Pb^{II} その他の金属イオンと鋭敏に反応して着色沈殿を生じ, 特に前2者に対する有機試薬の乏しいため, それらの検出試薬として繁用さ

れている. 両者はともに $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ なる dionediol 構造を有し, Feigl¹⁶⁾ はこれが Ba^{II} , Sr^{II} に対する作用

原子団であると考えている. 著者等は同じく dionediol 構造をもつナフトキノ誘導体の isonaphthazarin (2,3-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノ) (III) について, アルカリ土類を初め通常金属イオンとの反応性, その鋭敏度ならびに反応しうる pH 範囲などを検討した.

試薬, 試液類

isonaphthazarin: 著者等¹⁷⁾ の方法で α -ナフトールを H_2O_2 酸化するか, 文献記載¹⁸⁾ の方法によつて 2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノをつくり, これを Gates 等¹⁹⁾ の方法で H_2O_2 酸化して合成した. ジオキサンから再結晶した mp 282°, 深赤色結晶の純品を使用. その 0.1% Me_2CO 溶液(黄色)を試液とする.

金属標準溶液: 金属, 酸化物の純品一定量を HNO_3 , HCl に溶解するか, 市販特級金属塩を精製し溶解後重量法で定量した濃度 10 mg/cc 前後の貯蔵用液の一定量を希釈して調製. $\text{Sn}^{\text{II}}, \text{V}$, $\text{As}^{\text{III}}, \text{V}$, $\text{Sb}^{\text{III}}, \text{V}$ は塩化物その他のはずべて硝酸塩として溶存のものを使用.

11) K. Kimura, K. Saito, M. Asada: Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 635(1956).

12) 庄司: 本誌 **79**, 1044(1959).

13) A. L. Underwood, W. F. Neuman: Anal. Chem. **21**, 1348(1949).

14) T. Moeller, M. Tecotzkey: Ibid. **27**, 1056(1955).

15) E. S. Przheval'skii, T. A. Belyavskaya, A. P. Golovina: Anal. Abstr. **5**, 1786(1958).

16) F. Feigl(R. E. Oesper 訳): "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions," 176(1949).

17) 長瀬, 松本: 本誌 **74**, 9(1954).

18) L. F. Fieser, E. L. Martin: Org. Syntheses **21**, 58(1941).

19) M. D. Gates, Jr., F. Misani: J. Am. Chem. Soc. **64**, 1979(1942).

緩衝溶液：0.1M HCl-AcONa, 0.1M AcOH-AcONa, 0.1M Tris-AcOH 各緩衝溶液を目的の pH に応じて使用。

実験方法

金属イオンとの反応性と確認限度：試験管中での反応 $[T]_R$ は、各濃度の金属標準溶液 0.1 cc に 0.1% isonaphthazarin 試液 0.1 cc, つぎに pH 3.2 または 6.8 の緩衝溶液 0.8 cc を加えて全量 1.0 cc とし、沈殿・呈色の有無をみる。沈殿・呈色を示さなくなるまで標準溶液を順次希釈して確認限度 ($\gamma/1cc$) を求める。表中の値は混和して 10~20 min 室温放置後のもので、時間を経れば鋭敏度はよくなる。pH 3.2 には 0.1M AcOH-AcONa, pH 6.8 には 0.1M Tris-AcOH 緩衝溶液を使用。滴板上 $[T]_P$, 濾紙上 $[T]_F$ でのハン点反応は、pH 3.2, 6.8 の緩衝溶液で 10 倍に希釈した標準溶液 1 滴 (0.05 cc) に 0.1% 試液 1 滴を加え、上と同様にして行なう。白色滴板, 東洋濾紙 No. 5 C を使用。以上はいずれも試薬ブランクの呈色を対照として比較。

沈殿・呈色反応と pH の関係：各金属標準溶液 0.1 cc に、金属イオン (M) : isonaphthazarin の混合比が, $M^{I,II}$ のときは 1 : 2.5, $M^{III,IV}$ のときは 1 : 5 mol 比となるような濃度の isonaphthazarin Me_2CO 溶液 0.1~0.2 cc を加え、つぎに pH 0.2~0.4 間隔の一系列の緩衝溶液を加えて全量 1 cc とし、一夜放置後沈殿の有無、その見かけの多寡、上清の色調を観察。この予試験的操作によつて沈殿・呈色し始める pH, 沈殿量または色調が一定になると思われる概略の pH 値を知る。沈殿量一定とみられる pH の前後、通常 5 種の pH 範囲について予試験の 10 倍量の規模で反応させ、沈殿を一夜放置後マイクロ・ガラスフィルターで濾取、洗浄乾燥し秤量して沈殿生成量が一定となる個所を求め、その濾液をガラス電極 pH 計 (島津 GU-1 型) で測定して pH を知る。呈色強度一定または最大となる pH は、光電光度計 (コタキ A. K. A. 5 号 D 型) で吸光度を測定して決定。緩衝溶液には 0.1M HCl-AcONa, 0.1M AcOH-AcONa を使用。反応混液は 10~20% の Me_2CO を含むから、測定された pH は見かけの pH 値である。

実験成績と考察

金属イオンとの反応と確認限度：26 種の通常金属イオンについて行なつた試験管中での沈殿・呈色反応 $[T]_R$ の成績を Table I に、ミクロ法の滴板上でのハン点反応 $[T]_P$ ならびに濾紙上でのハン点反応 $[T]_F$ の成績を Table II に示した。

Table I. Reaction with Common Metal Ion and Limit of Identification $[T]_R$ ($\gamma/1cc$)
(In ordinary test tube)

	Isonaphthazarin				Rhodizonic Acid			
	pH 3.2 ^{a)}		pH 6.8 ^{b)}		pH 3.2 ^{a)}		pH 6.8 ^{b)}	
Cu ^{II}	{bluish violet C	6	bluish violet P	0.6	(-)		orange red P	
Hg ^{II}	{bluish violet P	5	violet P	5	(-)		orange red P	
Cd ^{II}	(-)		deep blue P	15	(-)		brownish red P	
Bi ^{III}	{violet C	20	bluish violet P	5	(-)		reddish brown C	30
	{bluish violet P	30					reddish brown P	40
Sn ^{IV}	(-)		dark violet P		(-)		(-)	
Ni ^{II}	(-)		dark blue P	5	(-)		(-)	
Co ^{II}	(-)		dark blue P	1	(-)		(-)	
Zn ^{II}	{		bluish violet C	20	(-)		brownish violet P	
	{		deep blue P	3				
Mn ^{II}	(-)		deep blue P	3	(-)		(-)	
Fe ^{III}	(-)		blue C (fade on standing)		blue green C		bluish green C	
Al ^{III}	{		purplish blue C	20	(-)		(-)	
	{		purplish blue p	10				
Mg ^{II}	{		carmine C	30	(-)		(-)	
	{		reddish violet P	1000				
Ca ^{II}	(-)		violet P	100	(-)		(-)	
Sr ^{II}	(-)		bluish violet P	220	(-)		brownish red P	10
Ba ^{II}	(-)		bluish violet P	200	red P		brownish red P	4
Blank	yellow C		reddish violet C		yellow C		dark yellow C	
Ag ^I : Reduction to metal					Pb ^{II} carmine P		bluish violet P	

a) 0.1M AcOH-AcONa buffer, b) 0.1M Tris-AcOH buffer

C : color reaction, P : precipitation reaction

Pb^{II}, Hg^I, As^{III,V}, Sb^{III,V}, Sn^{II}, Cr^{III}, Na^I, and K^I give no reaction.

Table II. Spot Reaction of Isonaphthazarin and Limit of Identification
($\gamma/0.05$ cc.)

	[T] _P (On the drop plate)				[T] _F (On filter paper)			
	pH 3.2		pH 6.8		pH 3.2		pH 6.8	
Cu ^{II}	{ violet C violet P	0.5 0.5	bluish violet P	0.5	deep violet C	0.5	deep violet C	0.3
Hg ^{II}	{ (—)		carmine C violet P	0.1 0.25	(—)		brownish violet C	0.5
Cd ^{II}	(—)		blue P	0.6	(—)		violet C	1.2
Bi ^{III}	bluish violet P	2.5	bluish violet P	0.5	brownish violet C	1	brownish violet C	2
Sn ^{IV}	(—)		violet C	25	(—)		brownish violet C	20
Ni ^{II}	(—)		blue P	0.5	(—)		blue C	1
Co ^{II}	{ (—)		blue C blue P	2.5 0.5	(—)		blue C	0.5
Zn ^{II}	(—)		blue P	0.25	(—)		brownish violet C	0.5
Mn ^{II}	(—)		blue P	0.6	(—)		blue C	1.5
Fe ^{III}	(—)		blue P	0.6	—		—	
Al ^{III}	{ (—)		purplish blue C purplish blue P	0.25 0.25	(—)		deep blue C	0.2
Ca ^{II}	(—)		blue P	12.5	(—)			
Sr ^{II}	(—)		deep blue P	12.5	(—)		deep blue C	30
Ba ^{II}	(—)		blue P	25	(—)			
Blank	yellow C		reddish violet C		light yellow C		reddish violet C	

Table I のように, isonaphthazarin は Bi^{III}, Cu^{II}, Cd^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Hg^{II}, Mn^{II}, Al^{III}, Sr^{II}, Ca^{II}, Ba^{II}, Mg^{II}, Sn^{IV}, および Fe^{III} と反応して強く着色した沈殿・呈色を生成した。Bi^{III}, Cu^{II} とは酸性 (pH 3.2) においても反応陽性であるが, その他のものとは弱酸性〜中性 (pH 6.8) でのみ反応するようになる。Fe^{III} との青い呈色は不安定で, フェノール反応と考えられる。pH 3.2 と 6.8 のいずれの液性でも反応する Bi^{III}, Cu^{II} の場合は, 中性におけるほうが確認限度がよくなる。特に Cu^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Bi^{III}, Zn^{II} に対して比較的鋭敏であった。また Table II のように [T]_P, [T]_F のハン点反応においてもほぼ同様な反応性を示し Bi^{III}, Cu^{II}, Zn^{II}, Hg^{II}, Al^{III}, Ni^{II}, Co^{II}, Cd^{II} などと鋭敏に反応する。滴板上では呈色とともに着色沈殿が生成するので, いわゆる “不確定反応の領域” (region of uncertain reaction)²⁰⁾ における反応有無を判別しうる。これに比べ濾紙上では呈色だけなので, 特に中性のとき対照との差が認めにくく, 低濃度では判定不可能な場合もあるから, 本試薬によるハン点反応には滴板を使用するほうが有効であった。

予期したごとく, Ba^{II}, Sr^{II} とともに中性では反応して着色沈殿を生ずるが, その確認限度は同じ条件で求めたロジゾン酸 (I) のそれ (Table I) に比べかなり劣る。これに反し (I) やテトラヒドロキシン-*o*-ベンゾキノ (II) と反応しない Ca^{II} や Mg^{II} とともに反応陽性である。一般に (I), (II) に比べ増大した isonaphthazarin (III) の分子量に基づく増量効果 (weighting effects) は認められなかった。isonaphthazarin が与える沈殿・呈色反応の色は, (I), (II) のそれよりかなり深色的である。(I) は Na 塩の水溶液のみが試液として使用できるがきわめて不安定であり, (III) のアセトン溶液は (II) のそれよりもずっと安定である。なお, 溶媒としてアセトンのかわりにエタノール, NaHCO₃ 溶液を用いても全く同じに反応し, アセトンは反応に関与していないことを示す。ただし, 上記両試液はアセトン溶液よりもかなり不安定になる。以上のように, isonaphthazarin は有機試薬の比較的少ない Cd^{II}, Zn^{II} や典型元素イオン Bi^{III}, Sn^{IV}, アルカリ土類などとも反応する。中性溶液では選択性がよくない反面, ペーパークロマトグラフィーでの一斉顕色試薬などとして有用と考えられる。

pH の影響: 上述のように, isonaphthazarin は通常金属イオンのうち 15 種と沈殿・呈色反応を行なうことを明らかにしたが, Bi^{III} と Cu^{II} は酸性 (pH 3.2) ですでに反応し, 他は検液を中性に近づけると初めて反応陽性となる。このことは isonaphthazarin が各金属イオンと反応しうる pH がそれぞれ異なっていることを示唆し, その pH 値にかなりの差が認められればオキシソ, ジチゾン, チオナリド, EDTA などのように, 液性の調節によつて isonaphthazarin を特異的ないし選択的に使用できる可能性が考えられる。そこで各金属イオンに

20) F. Feigl (R. E. Oesper 訳): “Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions,” 14(1949).

ついて沈殿または呈色し始めるときの pH と、沈殿量または呈色強度が一定となるときの pH を測定した。これらの pH 値と反応域は Fig. 1 のとおりである。

Fig. 1.
Relation of pH and Reactivity
of Isonaphthazarin

----- P, C Beginning and increasing regions
of precipitation or coloration.

———— P, C Regions of complete precipitation
or coloration.

沈殿する pH と呈色する pH とはほぼ平行し、いずれも Bi^{III} が最も低い pH から、つぎに Cu^{II} が反応し以下これに続く。なお、沈殿は pH 8 ないし 10 以上でいわゆるレーキになつて重量が変化したり、分解して金属水酸化物、水和酸化物や塩基性塩を生ずるので、沈殿が恒量である高いほうの限界の pH 値は求められなかつた。呈色反応の色原体もアルカリ性で分解し、pH 10 付近以上では isonaphthazarin 自身に基づく青色に移行する。金属イオンが沈殿または呈色する pH 順位と電離溶度の順序あるいは元素周期表で占める位置との間には、特別な相関性は認められない。Sn^{IV} は別として、むしろ金属塩の加水分解の受けやすさ、塩基性塩の生成しやすさ、ないし olation, oxolation の起こりやすさの傾向と関係があるように考えられる。Fig. 1 の Cd^{II} 以下の各金属イオンが反応する pH 値の間にはあまり大きな差はないが、Bi^{III} との沈殿生成は pH 1.7、呈色は pH 0.9 から行なわれ、つぎの Cu^{II} ではそれぞれ pH 2.9, 2.7 からである。それゆえ、検液の pH を 2 またはそれより少し下に調整してから isonaphthazarin を加えれば、Cu^{II} 以下の金属イオンの共存下に Bi^{III} のみを特異的に検出、定量できる。同様にして Cu^{II} についても、pH の調節により選択的に反応させうることがわかつた。以上の性質を利用した定量法その他については続報で報告する。

東京薬科大学, 岐阜県立医科大学