

報 文

5-(4-ニトロフェニルアゾ)-7-(4-エチル-1-メチルオクチル)-
8-キノリノールによる亜鉛(II)の自己付加錯体抽出とその
溶媒効果大橋弘三郎^{®*}, 松田信弘^{*}, 井村久則^{*}, 山本 宏^{**}, 平谷和久^{***}Solvent effect on the self-adduct extraction of zinc(II) with
5-(4-nitrophenylazo)-7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-quinolinolKousaburo OHASHI, Nobuhiro MATSUTA, Hisanori IMURA^{*},
Hiroshi YAMAMOTO^{**} and Kazuhisa HIRATANI^{***}^{*}Department of Environmental Sciences, Ibaraki University, 2-1-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki 310-8512^{**}Faculty of Education, Ibaraki University, 2-1-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki 310-8512^{***}National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1, Higashi, Tukuba-shi, Ibaraki 305-8565

(Received 17 September 1997, Accepted 11 November 1997)

The extraction of zinc(II) with 5-(4-nitrophenylazo)-7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-quinolinol(HNEQ) was investigated using chloroform, 1,2-dichloroethane, isobutylmethyl ketone (MIBK), and 1-octanol as diluents. HNEQ exhibited a higher extractability toward zinc(II) than did 8-quinolinol and Kelex 100. The extractability of zinc(II) with HNEQ increased in the following order of chloroform < 1,2-dichloroethane < MIBK < 1-octanol. The extraction constants ($K_{ex,n} = [Zn(NEQ)_2(HNEQ)_n]_{org}[H^+]^2/[Zn^{2+}][HNEQ]_{org}^{(2+n)}$) and the formation constants ($\beta_{s,n} = [Zn(NEQ)_2(HNEQ)_n]_{org}/[Zn(NEQ)_2]_{org}[HNEQ]_{org}^n$) of the self-adduct complexes $[Zn(NEQ)_2(HNEQ)_n]$ in the organic solvents were dependent on the characteristics of the organic solvents. MIBK and 1-octanol provided larger formation constant of the self-adduct complex than did chloroform and 1,2-dichloroethane. This may be ascribed to the coordination of MIBK or 1-octanol to the Zn(II)-HNEQ complex and/or to the hydration of Zn(II)-HNEQ complex with MIBK or 1-octanol. It was also found that Zn(II)-HNEQ strongly absorbs at 522 nm ($\lambda_{max} = 8.40 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, chloroform) and 543 nm ($\lambda_{max} = 8.40 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 1-octanol).

Keywords : 5-(4-nitrophenylazo)-7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-quinolinol; zinc(II); solvent extraction; self-adduct complex; equilibrium constants.

^{*} 茨城大学理学部地球生命環境科学科: 310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

^{**} 茨城大学教育学部化学教室: 310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

^{***} 工業技術院物質工学工業技術研究所: 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

1 緒 言

亜鉛(II)の抽出分離については8-キノリノールやその誘導体、 β -ジケトン類、ジチゾンなど多くの抽出試薬により検討されている。例えば、8-キノリノール HQ

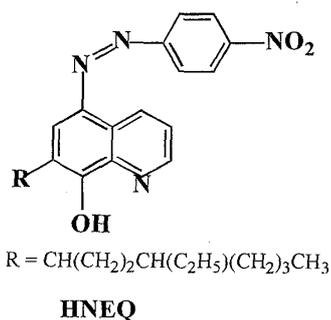


Fig. 1 The structure of HNEQ

は最もよく研究されている抽出試薬の一つであるが¹⁾, 8-キノリノールの有機相/水相間の分配係数がそれほど大きくないために, 試薬自身の水相への分配による抽出能の低下²⁾³⁾や Zn(Q)₂(H₂O)₂ などの水分子を含む抽出種が界面へ沈殿する. このような抽出種が界面に沈殿する場合, アミン類の添加により抽出率が改善される⁴⁾. 又, 8-キノリノールの濃度を大きくすると, 自己付加錯体 Zn(Q)₂(HQ) が生成し, 亜鉛(II) の抽出が可能である⁵⁾.

8-キノリノールの7位に長鎖アルキル基を有する Kelex 100 による亜鉛(II) の抽出が検討されているが, その組成や抽出定数は明らかでない^{6)~8)}.

著者らは, これまでに長鎖 8-キノリノール誘導体によるガリウム(III) 等の金属イオンの抽出挙動について検討し, 2位のアルキル基が選択性を支配する因子の一つであることを明らかにした⁹⁾.

本研究では, 8-キノリノールの7位に長鎖アルキル基及び5位に電子吸引基を有する 5-(4-ニトロフェニルアゾ)-7-(4-エチル-1-メチルオクチル)-8-キノリノール (HNEQ, Fig. 1) による亜鉛(II) の抽出錯体の組成及び自己付加錯体生成に及ぼす溶媒効果を, 不活性溶媒として, クロロホルムと 1,2-ジクロロエタン, 配位性溶媒としては, イソブチルメチルケトン (MIBK) と 1-オクタノールを用い, 平衡論的に検討した.

更には, HNEQは銅(II) に対して高感度に発色することから¹⁰⁾, 本研究では HNEQ による亜鉛(II) の発色についても吸光光度法により検討した.

2 実験

2.1 試薬

5-(4-ニトロフェニルアゾ)-7-(4-エチル-1-メチルオクチル)-8-キノリノール (HNEQ): 既報に従って合成し精製した¹⁰⁾.

亜鉛(II) 標準溶液: 原子吸光分析用標準液 (1000 µg/ml, 和光純薬) の亜鉛(II) の硝酸酸性溶液に過塩素酸を加え, 蒸発乾固し, 過塩素酸塩に変えた後, 0.1 M (1 M = 1 mol dm⁻³) 過塩素酸溶液として保存した. 使用に際して希釈して用いた.

pH の調整には, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液及びピペラジン-*N,N*-ビス(2-エタンスルホン酸) (PIPES) (同仁化学研究所) を使用した. 但し, 緩衝溶液の濃度は, 亜鉛(II) との錯生成が無視できるよう低濃度 (3.0 × 10⁻³ M⁻³) とした.

過塩素酸 (精密分析用, 60%, 和光純薬), 過塩素酸ナトリウム (試薬特級, 関東化学) はそのまま使用した.

クロロホルム (試薬特級, 和光純薬) は, 使用直前に純水で 2 回洗浄してから用いた.

その他の試薬は, 試薬特級をそのまま使用した.

2.2 装置

亜鉛(II) の定量には日立 170-30 型原子吸光光度計を, pH の測定には堀場 M-7 型 pH メーターを使用した. 振り混ぜには, ヤマト科学シェーカー SA-31 型 (333 ストローク/分) を使用した.

2.3 抽出操作

亜鉛(II) 水溶液 (2.4 × 10⁻⁵ ~ 6.1 × 10⁻⁴ M, イオン強度 = 0.1 M (H, Na) (ClO₄) 及び HNEQ (6.4 × 10⁻⁵ ~ 3.2 × 10⁻² M) を含む有機相を遠心分離管にそれぞれ 5 ml 採取し, 25°C で振り混ぜた. 二相を遠心分離後, 水相の一定量を採取した. 必要に応じて希釈後, 過塩素酸を用い酸濃度を 0.1 M に調整し, 亜鉛(II) を原子吸光光度計 (213.9 nm) により定量した. 一方, 有機相の一定量を採取し, 等量の 0.1 M 過塩素酸で亜鉛(II) を逆抽出後, 定量し両相の亜鉛濃度の比より分配比 *D* を決定した. 実験はすべて 25°C の恒温室で行った.

3 結果と考察

3.1 振り混ぜ時間の影響

溶媒にクロロホルムを用い, HNEQ (2.0 × 10⁻³ M) による亜鉛(II) (6.1 × 10⁻⁵ M) の正抽出及び亜鉛(II)-HNEQ 錯体の逆抽出平衡に達するのに要する振り混ぜ時間を検討した. pH 6.1 における抽出では約 10 分, 逆抽出では約 30 分で平衡に達する. 従って, 以下の実験では正逆抽出とも振り混ぜ時間を 1 時間とした.

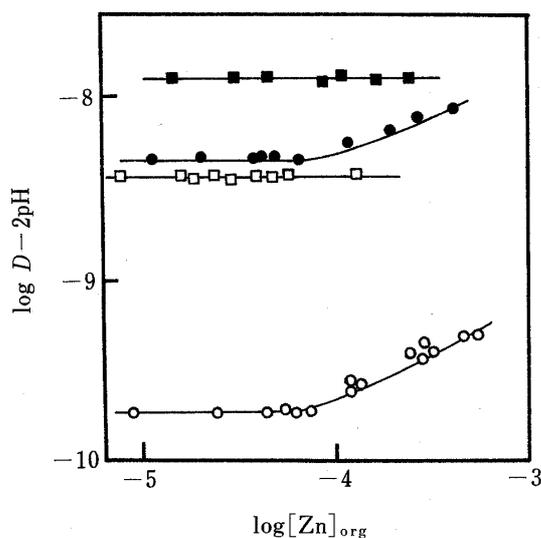


Fig. 2 Effect of the Zn(II) concentration in the organic phase on the distribution ratio of Zn(II)

○: chloroform, 1.0×10^{-2} M HNEQ, pH 4.47~6.70;
●: 1,2-dichloroethane, 1.0×10^{-2} M HNEQ, pH 3.46~5.37; □: MIBK, 5.0×10^{-3} M HNEQ, pH 3.77~4.26; ■: 1-octanol, 2.5×10^{-3} M HNEQ, pH 3.51~4.48

3.2 抽出種の重合

8-キノリノールによる亜鉛(II) やニッケル(II) の抽出において抽出種の重合が起こることが知られている^{11)~14)}. 従って, まずはじめに亜鉛(II)-HNEQ 錯体のクロロホルム相中での重合の可能性を検討した. 一般に, 一定 pH で, 金属イオン (M^{n+}) 濃度を変化させ, $\log D$ vs. $\log [M^{n+}]$ プロットの様子から, 抽出種の重合についての知見が得られる. 本実験条件下では, 亜鉛(II) 濃度を変化させると, 溶液の pH が変化することから以下のような取り扱いを行った. 後述するが, HNEQ による亜鉛(II) のクロロホルム中への抽出では, 2 個のプロトンが関与していることから, 縦軸には $\log D - 2pH$, 横軸には有機相中の亜鉛(II) 濃度の対数をプロットした (Fig. 2). 有機相中の亜鉛(II) $\{Zn(II)-HNEQ\}$ 濃度が 1.0×10^{-4} M 以上では, $\log D - 2pH$ は亜鉛(II) 濃度と共に増大し, 抽出には抽出種の重合が関与し, 重合種が亜鉛(II) 濃度によって異なることが示唆される. 1,2-ジクロロエタンにおいてもクロロホルムと同様に有機相中の亜鉛(II) 濃度が 1×10^{-4} M 以上では, 分配比は亜鉛(II) 濃度によって変化し, 抽出種の重合が起こっていると考えられる. ところが, MIBK や 1-オクタノールでは, 分配比は有機相中の亜鉛(II) 濃度に依存しない (Fig. 2). 以下の実験では, いずれ

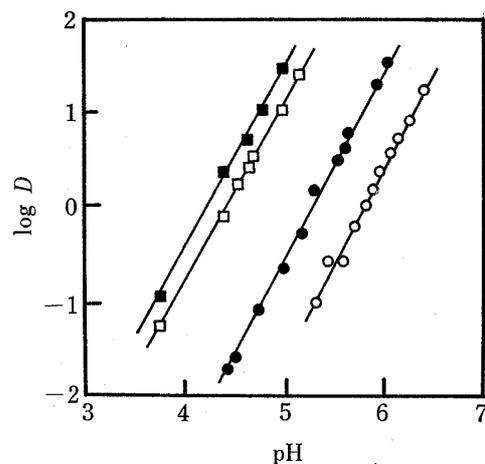


Fig. 3 Effect of pH on the distribution ratio of 6.10×10^{-5} M Zn(II) with 2.0×10^{-3} M HNEQ

○: chloroform, ●: 1,2-dichloroethane, □: MIBK, ■: 1-octanol

の有機溶媒系も重合の起こらない亜鉛(II) の濃度を 5.91×10^{-5} M とし, 抽出平衡を解析し抽出定数を決定した.

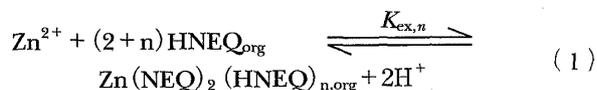
3.3 抽出に対する pH の影響

クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, MIBK, 1-オクタノールを溶媒とする亜鉛(II) の HNEQ による抽出における pH 対 $\log D$ プロットを Fig. 3 に示す. 半抽出 pH ($pH_{1/2}$) は, 1-オクタノール, MIBK, 1,2-ジクロロエタン, クロロホルムではそれぞれ 4.30, 4.45, 5.32 及び 5.82 であり, 抽出性はクロロホルム < 1,2-ジクロロエタン < MIBK < 1-オクタノールの順に増大する. 1-オクタノールや MIBK のような配位性溶媒のほうがクロロホルムや 1,2-ジクロロエタンより抽出性が高い. 更に, pH 対 $\log D$ プロットの直線のこう配はクロロホルム, 1,2-ジクロロエタン及び 1-オクタノールのいずれでもほぼ 2 で, 2 個のプロトンが亜鉛(II) の抽出に関与している.

3.4 自己付加錯体の抽出平衡

8-キノリノール及びその誘導体による亜鉛(II) の抽出においては, プロトン解離した抽出試薬が 2 分子配位した後, 更にその錯体にプロトン解離していない抽出試薬が配位する自己付加錯体が生成する¹⁾⁴⁾⁵⁾¹⁵⁾¹⁶⁾. 後述するが, $\log [HNEQ]_{org}$ 対 $\log D - 2pH$ プロットはこう配 2 の直線よりずれ, $\log D - 2pH$ の値は予想される値より大きい. このことは, HNEQ による亜鉛(II) の

抽出に自己付加錯体の生成が関与していることを示唆している。従って、抽出が自己付加錯体の生成を伴うと仮定すると、抽出反応は次のように表される。



ここで下付きの org は有機相を、 $\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_n$ は $\text{Zn}(\text{NEQ})_2$ に中性の HNEQ 分子が n 分子付加した錯体を表す。抽出定数 $K_{\text{ex},n}$ は次のように定義される。

$$K_{\text{ex},n} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_{n,\text{org}}] [\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^{(2+n)}} \quad (2)$$

又、垂鉛(II)の分配比 D は次のように表される。

$$D = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2]_{\text{org}} + \sum_{n=0}^{\infty} [\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_{n,\text{org}}]}{[\text{Zn}^{2+}] + \sum_{m=0}^{\infty} [\text{Zn}(\text{NEQ})_m]^{(2-m)+}} \quad (3)$$

HNEQ の有機相/水相の分配係数は非常に大きく、又垂鉛(II)の抽出される pH 範囲が中性付近であることから、水相中に存在する HNEQ は無視できるものと考えられる。よって、式(2)、(3)より式(4)が得られる。

$$D = \frac{K_{\text{ex},0} [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^2 (1 + \sum_{n=0}^{\infty} \beta_{s,n} [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^n)}{[\text{H}^+]^2} \quad (4)$$

ここで、 $\beta_{s,n}$ は有機相中での自己付加錯体の生成定数で、次のように定義される。

$$\beta_{s,n} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_{n,\text{org}}]}{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2]_{\text{org}} [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^n} \quad (5)$$

式(4)の両辺の対数をとって整理すると式(6)が得られる。

$$\log D = \log K_{\text{ex},0} + 2 \text{pH} + \log \left([\text{HNEQ}]_{\text{org}}^2 + [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \beta_{s,n} [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^n \right) \quad (6)$$

ここで、 $K_{\text{ex},0}$ は $\text{Zn}(\text{NEQ})_2$ に対する抽出定数で、式(2)における $n=0$ の場合に対応する。同様に、 $\log K_{\text{ex},1}$ 及び $\log K_{\text{ex},2}$ はそれぞれ $\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_1$ 、 $\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_2$ の抽出定数である。 $\beta_{s,1}$ は $\text{Zn}(\text{NEQ})_2$ に 1 分子の HNEQ が付加する自己付加錯体及び、 $\beta_{s,2}$ は $\text{Zn}(\text{NEQ})_2$ に 2 分子の HNEQ が付加する自己付加錯体の生成定数である。Fig. 3 に示されるように、HNEQ 濃度が一定では pH 対 $\log D$ プロットの直線のこう配は 2 である。このことは、抽出にプロトン解離した 2 個の NEQ^- が関与していることを示唆している。HNEQ 濃度を $6.4 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の範囲で変化させたところ、HNEQ 濃度が増すにつれて、プロットはこう配 2 の直線からずれ、HNEQ 濃度が低い領域では 2 分子の HNEQ が、高い領域では 3 分子以上の HNEQ が抽出に関与していると考えられる。更に、式(6)における pH の項を左辺に移行し、 $\log D - 2 \text{pH}$ がクロロホルム中の HNEQ 濃度によってどのように変化するかを示したのが Fig. 4 で、プロットは HNEQ 濃度が増すにつれて傾き 2 の直線からずれる。このプロットに対する最小二乗フィッティングより、 $\log K_{\text{ex},0} = -6.70 \pm 0.04$ 、 $\log \beta_{s,1} = 2.87 \pm 0.09$ 、 $\log \beta_{s,2} = 4.2 \pm 0.2$ が得られた。Fig. 3 中の実線は、これらの定数を式(6)に代入して得られたものでプロットとよく一致する。更に、 $K_{\text{ex},n} = \beta_{s,n} K_{\text{ex},0}$ の関係式より、 $\log K_{\text{ex},1} = -3.83 \pm 0.01$ 、 $\log K_{\text{ex},2} = -2.5 \pm 0.2$ が得られた。以上の結果を 8-キノリノール及びその誘導体の文献値と共に

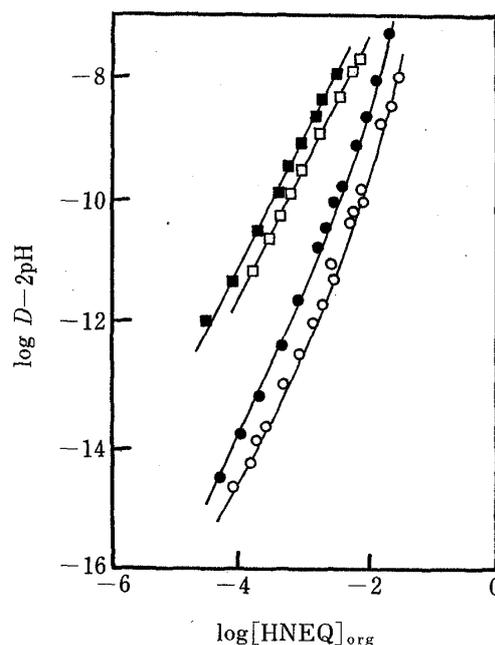


Fig. 4 Effect of the HNEQ concentration on the distribution ratio of $6.10 \times 10^{-5} \text{ M}$ Zn(II)

○: chloroform, pH 4.43~7.01, ●: 1,2-dichloroethane, pH 3.82~6.98, □: MIBK, pH 4.26~4.64, ■: 1-octanol, pH 4.17~5.32

(NEQ)₂ に 1 分子の HNEQ が付加する自己付加錯体及び、 $\beta_{s,2}$ は $\text{Zn}(\text{NEQ})_2$ に 2 分子の HNEQ が付加する自己付加錯体の生成定数である。Fig. 3 に示されるように、HNEQ 濃度が一定では pH 対 $\log D$ プロットの直線のこう配は 2 である。このことは、抽出にプロトン解離した 2 個の NEQ^- が関与していることを示唆している。HNEQ 濃度を $6.4 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の範囲で変化させたところ、HNEQ 濃度が増すにつれて、プロットはこう配 2 の直線からずれ、HNEQ 濃度が低い領域では 2 分子の HNEQ が、高い領域では 3 分子以上の HNEQ が抽出に関与していると考えられる。更に、式(6)における pH の項を左辺に移行し、 $\log D - 2 \text{pH}$ がクロロホルム中の HNEQ 濃度によってどのように変化するかを示したのが Fig. 4 で、プロットは HNEQ 濃度が増すにつれて傾き 2 の直線からずれる。このプロットに対する最小二乗フィッティングより、 $\log K_{\text{ex},0} = -6.70 \pm 0.04$ 、 $\log \beta_{s,1} = 2.87 \pm 0.09$ 、 $\log \beta_{s,2} = 4.2 \pm 0.2$ が得られた。Fig. 3 中の実線は、これらの定数を式(6)に代入して得られたものでプロットとよく一致する。更に、 $K_{\text{ex},n} = \beta_{s,n} K_{\text{ex},0}$ の関係式より、 $\log K_{\text{ex},1} = -3.83 \pm 0.01$ 、 $\log K_{\text{ex},2} = -2.5 \pm 0.2$ が得られた。以上の結果を 8-キノリノール及びその誘導体の文献値と共に

Table 1 Equilibrium constants of Zn(II) in the 8-quinolinol derivatives-CHCl₃ systems at 25°C and I=0.10 M

Extractant	log $K_{ex,o}$	log $\beta_{s,1}$	log $K_{ex,1}$	log $\beta_{s,2}$	log $K_{ex,2}$
HNEQ	-6.70	2.87	-3.83	-4.2	-2.5
HQ*	-7.37 ^{a)}	2.17 ^{b)}	-5.2 ^{c)}	— ^{d)}	— ^{d)}
HMQ**	-7.8 ^{e)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}
HDCMQ***	-6.15 ^{f)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}

*8-Quinolinol, **2-Methyl-8-quinolinol, ***5,7-Dichloro-2-methyl-8-quinolinol.

^{a)}Calculated using the constants in Ref. 15 and 16.

^{b)}Ref. 17. ^{c)}Ref. 15. ^{d)}Not reported. ^{e)}Ref. 5.

^{f)}Ref. 17.

Table 1 に示す。

HNEQ による銅(II) の抽出定数 (log $K_{ex,o}$ =4.09) は, 8-キノリノールによる銅(II) の抽出定数 (log $K_{ex,o}$ =1.77) よりもかなり大きいことを以前に著者らは報告した¹⁰⁾。Table 1 に示されるように, 亜鉛(II)-HNEQ 抽出系の log $K_{ex,1}$ の値は 8-キノリノール (log $K_{ex,1}$ =-5.2) のそれよりも 20 倍も大きく, HNEQ は亜鉛(II) に対しても高い抽出能を有する。更に, HNEQ は Kelex 100 よりも亜鉛(II) に対し高い抽出能を示すことが本研究で明らかになった (Fig. 5)。

8-キノリノール誘導体の K_a が大きいほど銅(II) の抽出定数が大きくなる¹⁰⁾。従って, HNEQ の亜鉛(II) に対する高い抽出能は, HNEQ の大きな酸解離定数に基づくものと考えられる。

自己付加錯体の生成定数は, HNEQ のほうが 8-キノリノールよりも大きく, 自己付加錯体の生成には, 抽出試薬の塩基性よりも, 付加を受ける錯体の安定性が影響しているように思われる。抽出試薬の K_a が大きいほど錯体の生成定数が小さくなり, それに伴って錯体自身の安定性が低下し, 錯体自身が付加を受けやすくなるものと考えられる。

従って, HNEQ による亜鉛(II) の高い抽出性は, HNEQ の大きな酸解離定数 K_a に基づく $K_{ex,o}$ の増大と安定な自己付加錯体の生成による分配比の増加によると推察される。

3・5 自己付加錯体の抽出に及ぼす溶媒効果

HNEQ による亜鉛(II) の自己付加錯体の抽出に及ぼす溶媒効果を 1,2-ジクロロエタン, MIBK, 1-オクタノールについて検討した。これらの溶媒系での, log [HNEQ]_{org} 対 log D -2 pH プロットを Fig. 4 に示す。

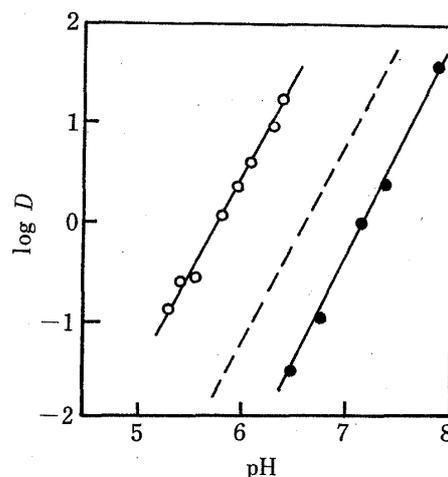


Fig. 5 Effect of pH on the distribution ratio of 6.1×10^{-5} M Zn(II) with 2.0×10^{-3} M 8-quinolinol derivatives in chloroform.

○: HNEQ; ●: Kelex 100; ·····: calculated value for 8-quinolinol

1,2-ジクロロエタンでは, HNEQ 濃度が増すにつれてプロットの傾きは 2.3 から 3.4 へと変化し, 自己付加錯体はクロロホルムよりも 1,2-ジクロロエタンのほうが生成しやすい。ところが, MIBK では HNEQ 濃度の増大による直線の傾きの変化 (2.0 から 2.5) は小さく, クロロホルムより自己付加錯体が生成しにくい。1-オクタノールでは, 傾き 2.0 の直線となり, HNEQ による自己付加錯体の生成は認められない。

1-オクタノールでの $K_{ex,o}$ の値が, MIBK でのそれよりも大きいのは, 1-オクタノールの配位能力が MIBK よりも大きく, 1-オクタノールのほうが Zn(NEQ)₂ に強く配位 (あるいは溶媒和) するためと考えられる。 $\beta_{s,1}$ 及び $\beta_{s,2}$ の値は, 1,2-ジクロロエタンのほうがクロロホルムよりも大きい。各溶媒での平衡定数を Table 2 にまとめて示した。

クロロホルムとピリジンとの間に水素結合が存在することが, IR スペクトルより確認されている¹⁸⁾ことから類推すると, クロロホルムの水素原子と HNEQ の孤立電子対を持つ N 原子 (あるいは水酸基の O 原子) との間にも同様な相互作用が存在するものと思われる。クロロホルム中での自己付加錯体の生成定数が 1,2-ジクロロエタンよりも小さいのは, クロロホルムと HNEQ との会合による HNEQ の活量の低下によるためと推察される。一方, Zn(NEQ)₂ 錯体では, クロロホルムと強く相互作用するような塩基性部位がなく, 溶媒和を受けにくいものと考えられる。クロロホルム中での $K_{ex,1}$,

Table 2 Equilibrium constants of Zn(II)-HNEQ-various solvents system

Solvent	$\log K_{\text{ex},o}^{\text{a)}}$	$\log \beta_{s,1}^{\text{b)}}$	$\log K_{\text{ex},1}^{\text{c)}}$	$\log \beta_{s,2}^{\text{d)}}$	$\log K_{\text{ex},2}^{\text{e)}}$
CHCl ₃	-6.70±0.04	2.87±0.09	-3.83±0.10	4.2±0.2	-2.5±0.2
DCE ^{f)}	-6.08±0.02	3.50±0.04	-2.58±0.04	5.1±0.1	-1.0±0.1
MIBK	-3.66±0.05	2.2 ±0.3	-1.5 ±0.3	— ^{g)}	— ^{g)}
1-Octanol	-3.29±0.03	— ^{g)}	— ^{g)}	— ^{g)}	— ^{g)}

$$\text{a) } K_{\text{ex},o} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^2}, \quad \text{b) } \beta_{s,1} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})]_{\text{org}}}{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2]_{\text{org}} [\text{HNEQ}]_{\text{org}}},$$

$$\text{c) } K_{\text{ex},1} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})]_{\text{org}} [\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^3}, \quad \text{d) } \beta_{s,2} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_2]_{\text{org}}}{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2]_{\text{org}} [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^2},$$

$$\text{e) } K_{\text{ex},2} = \frac{[\text{Zn}(\text{NEQ})_2(\text{HNEQ})_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HNEQ}]_{\text{org}}^4}, \quad \text{f) 1,2-ジクロロエタン, } \text{g) Not observed.}$$

$K_{\text{ex},2}$ はいずれも 1,2-ジクロロエタンでのそれらよりも小さいのは、クロロホルム中での自己付加錯体の生成定数 $\beta_{s,n}$ 及び $K_{\text{ex},o}$ が、1,2-ジクロロエタン中でのそれらよりも小さいためと推察される。

$\beta_{s,1}$ は、MIBK ではクロロホルムや 1,2-ジクロロエタンよりも小さく、1-オクタノールでは観察されない。この理由として、以下のことが考えられる。一つには、1-オクタノールのほうが MIBK よりも $\text{Zn}(\text{NEQ})_2$ の中心金属へ強く配位（あるいは溶媒和）するため HNEQ の自己付加錯体の生成が、MIBK よりも 1-オクタノールでは起こりにくいと考えられる。更には、ルイス塩基である MIBK と HNEQ との相互作用よりも、 H_2O と同様にルイス塩基と弱いルイス酸の両方の性質を合わせ持つ 1-オクタノールと HNEQ との相互作用が大きいと考えられる。よって、有機相中の HNEQ の活量の減少は MIBK よりも 1-オクタノールのほうが大きいと推察される。

3・6 Zn(II)-HNEQ 錯体の発色

Zn(II)-HNEQ 錯体の可視部におけるモル吸光係数はクロロホルム中で $5.91 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}}=522 \text{ nm}$)、1-オクタノール中で $8.40 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}}=546 \text{ nm}$) と極めて大きく、亜鉛(II) の高感度な抽出/吸光度定量法に利用できるものと期待される。

本研究費の一部は文部省科学研究費補助金によった。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) J. Stary: *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).
- 2) 関戸栄一: 日化, **80**, 375 (1959).
- 3) L. L. Merritt, Jr.: *Anal. Chem.*, **25**, 718 (1953).
- 4) 大木昭八郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **18**, 822 (1969).
- 5) F. Chou, Q. Fernando, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **37**, 361 (1965).
- 6) T. Sato, T. Nakamura, H. Oishi: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 45 (1984).
- 7) T. Sato: *J. Radio. Nucl. Chem. Articles*, **101**, 77 (1986).
- 8) T. S. Urbanski: *Isotopenpraxis*, **22**, 288 (1986).
- 9) K. Ohashi, R. Iwata, S. Mochizuki, H. Imura, K. Hiratani, H. Sugihara: *Talanta*, **43**, 1481 (1996).
- 10) H. Imura, H. Ikeda, K. Nakayama, K. Ohashi: *Anal. Sci.*, **9**, 355 (1993).
- 11) E. Sekido, Y. Yoshimura, Y. Masuda: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1183 (1976).
- 12) E. Sekido, Y. Yoshimura: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1187 (1976).
- 13) H. Kiriya, T. Fukuda, Y. Yamagata, E. Sekido: *Acta Cryst.*, **41**, 1441 (1985).
- 14) H. Kiriya, Y. Yamagata, K. Yonetani, E. Sekido: *Acta Cryst.*, **42**, 56 (1986).
- 15) C. Woodward, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **40**, 345 (1968).
- 16) F. Chou, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **40**, 34 (1968).
- 17) A. Izouierdo, R. Compano, E. Bars: *Talanta*, **33**, 463 (1986).
- 18) A. Allerhand, P. V. R. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1715 (1963).

要 旨

5-(4-ニトロフェニルアゾ)-7-(4-エチル-1-メチルオクチル)-8-キノリノール (HNEQ) (Fig. 1) による亜鉛(II) の抽出平衡及び溶媒効果について検討した. 抽出性はクロロホルム<1-オクタノール<MIBK<1,2-ジクロロエタンの順に増大する. HNEQ は, 8-キノリノールや Kelex 100 よりも亜鉛(II) に対して高い抽出性を示す. 抽出種は, $Zn(NEQ)_2$ 及び自己付加錯体, $Zn(NEQ)_2(HNEQ)_n$ ($n=1,2$) であることが, 抽出平衡解析より示唆された. 自己付加錯体生成定数 ($\beta_{s,n} = [Zn(NEQ)_2(HNEQ)_n]_{org} / [Zn(NEQ)_2]_{org} [HNEQ]_{org}^n$) 及び抽出定数 ($K_{ex,n} = [Zn(NEQ)_2(HNEQ)_n]_{org} [H^+]^2 / [Zn^{2+}] [HNEQ]_{org}^{(2+n)}$) は溶媒によって異なる. $\beta_{s,1}$ 及び $\beta_{s,2}$ の値は, 1,2-ジクロロエタンのほうがクロロホルムより大きい. イソブチルメチルケトンや 1-オクタノールでは, 自己付加錯体の生成は認められなかった. $Zn(II)$ -HNEQ 錯体は, 可視部に強い吸収を示し, クロロホルム及び 1-オクタノール中でのモル吸光係数はそれぞれ $5.91 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda_{max}=522 \text{ nm}$) 及び $8.40 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda_{max}=543 \text{ nm}$) である.