

報 文

1-ノナノール/オクタン混合溶媒を用いる 2-(2-ピリジルアゾ)-1-
ナフトール-4-スルホン酸イオンとその 2 価金属陰イオン錯体の
テトラブチルアンモニウムイオンによる抽出機構

内田 賢宏¹, 安井 孝志¹, 内藤 哲義², 山田 碩道^{®1}

Solvent extraction mechanism of 2-(2-pyridylazo)-1-naphthol-4-sulfonate
and its divalent metal complex anions with tetrabutylammonium
cation using 1-nonanol/octane mixed solvents

Takahiro UCHIDA¹, Takashi YASUI¹, Tetsuyoshi NAITO² and Hiromichi YAMADA¹

¹ Department of Applied Chemistry, *Shikumi* College, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

² Fuji Chemical Co., LTD., Nakagaito, Nasubigawa, Nakatsugawa-shi, Gifu 509-9132

(Received 12 May 2003, Accepted 2 July 2003)

From the standpoint of the development of a less toxic solvent, the ion-pair extraction of 2-(2-pyridylazo)-1-naphthol-4-sulfonate (α -PAN-4S anion: HL^- and L^{2-}), its metal(II) complex anions (ML_2^{2-} : M = Fe(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)) and 2-(2-pyridylazo)-1-naphthol-6-sulfonate (α -PAN-6S anion: HL^- and L^{2-}) with tetrabutylammonium cation (Q^+) using the 1-nonanol/octane mixed solvent were carried out at 25°C. The partition and stepwise formation constants of respective ion-associates were determined according to an analysis of the respective extraction equilibria. The ion-pair formation constants on the sulfonate substituent with tetrabutylammonium cation in the aqueous phase were found to be dependent on the concentration of 1-nonanol in the mixed solvent, but those on the naphtholate to be independent of it. The partition constant ($\log K_D$) of each ion-pair was found to increase linearly with the concentration of 1-nonanol in the mixed solvents. With respect to the ion-pair, $(Q^+)_2 \cdot ML_2^{2-}$, the slope of the plots of $\log K_D$ against $[ROH]_0$ increases in the order: $Q_2 \cdot FeL_2 < Q_2 \cdot NiL_2 < Q_2 \cdot CuL_2 \leq Q_2 \cdot ZnL_2$. This suggests that the affinity of the ion-pair to 1-nonanol increases in this order. The difference between the respective partition constants was observed to increase with increasing the concentration of 1-nonanol for each ion pair, $(Q^+)_2 \cdot ML_2^{2-}$. To the contrary, it was found to become smaller with decreasing the concentration of 1-nonanol, and can be expected to become vanishingly small in the pure octane solvent systems.

Keywords : stepwise formation constant of ion-pair; mechanism of ion-pair extraction; 1-nonanol/octane mixed solvent; α -PAN-4S; tetrabutylammonium cation.

1 緒 言

溶媒抽出で広く利用されてきているクロロホルムや 1,2-ジクロロエタンのような塩素系溶媒やベンゼン, トルエン

などの芳香族系溶媒は, 地球環境や発がん性などの有害性からそれらの使用を自粛すべき時に来ている. イオン対抽出系でも, クロロホルムや 1,2-ジクロロエタンは最も使用頻度の高い溶媒である. このような状況を考慮して, 著者らは, 比較的有害性の低い溶媒としてアルコールとアルカンに着目して, 1-オクタノールとオクタンの混合溶媒を利用して, その有用性を幾つかのイオン対抽出系の解析を行

¹ 名古屋工業大学: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

² 富士化学株式会社: 509-9132 岐阜県中津川市茄子川字中垣外 1683-1880

うことにより報告してきた¹⁾²⁾。イオン対抽出に対して抽出性の極端によりオクタノールと抽出試薬やイオン対の溶解度が低いために抽出性のわるいオクタンを任意の割合で混合することにより、それぞれの抽出系に適した溶媒の調製を可能にした。その結果、抽出対象イオンとそのイオン対とが水相に共存する領域における抽出平衡の解析が可能になり、イオン対生成定数とその分配定数を個々に求めることができ、イオン対抽出における水相でのイオン対生成が有機相の組成に影響されることなどを明らかにしてきた³⁾。

炭素数や水酸基の位置の異なる種々のアルコール溶媒を用いた抽出において、2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトール-4-スルホン酸 (α -PAN-4S, H_2L) の HL^- イオンが対カチオンを添加しなくても 1-オクタノールの場合のみ極端に分配比が高くなることを見いだした。この抽出系を 1-オクタノール/オクタン混合溶媒を用いて解析することにより、1-オクタノール分子が 3 個溶媒和したヒドロキソニウムイオンが対カチオンとして抽出されることを明らかにした²⁾。

本研究では、テトラブチルアンモニウム (Q^+) イオンを対カチオンとして α -PAN-4S とスルホン酸基の位置の異なる α -PAN-6S の陰イオンや α -PAN-4S の $Fe(II)$ などの陰イオン性錯体 ML_2^{2-} のイオン対抽出平衡の解析を行うために、溶媒和したヒドロキソニウムイオンによる抽出が無視できる 1-ノナノールを溶媒和性溶媒に選り非溶媒和性溶媒にはオクタンを選んで、それぞれのイオン対抽出系の抽出平衡の解析を行った。

2 実験

2.1 装置

2 相の振り混ぜ、遠心分離、水相の pH 測定、 α -PAN-4S、 α -PAN-6S 及び鉄の定量に用いた紫外/可視吸収スペクトルの測定には、既報³⁾と同様の装置を使用した。また、銅、ニッケル及び亜鉛の定量には原子吸光度計（セイコー電子製 SAS-727 原子吸光度計）を利用した。

2.2 試薬及び溶液

α -PAN-4S 水溶液と α -PAN-6S 水溶液は、それぞれ研究室で合成したものを超純水に溶解して調製した⁴⁾。

Q^+ イオン水溶液は、テトラブチルアンモニウムブロミド (QBr) (東京化成製、純度 99.0%) をそのまま超純水に溶解して調製した。各種金属塩水溶液は、それぞれ和光純薬製の硫酸鉄(II) (99.0~102.0%)、硫酸ニッケル(II) (99.3~100.0%)、硫酸銅(II) (99.5%) 及び硫酸亜鉛(II) (99.9%) をそのまま超純水に溶かして調製した。

オクタン (和光純薬製、特級) は、濃硫酸、0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液、0.1 mol dm^{-3} 過塩素酸水

溶液、超純水で順次洗浄したものを使用した。1-ノナノール (ナカライテスク製、特級) は、0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液、0.1 mol dm^{-3} 過塩素酸水溶液、超純水で順次洗浄して使用した。

1-ノナノール/オクタン混合溶媒は、既報³⁾に準じて調製したものを使用した。

その他の試薬は、すべて市販の特級試薬をそのまま用いた。

2.3 実験手順

α -PAN- nS の抽出においては、水相には α -PAN- nS 、QBr 水溶液を、有機相には、1-ノナノール/オクタン混合溶媒を用いた。 α -PAN- nS の濃度は 1.5×10^{-4} mol dm^{-3} 、QBr の濃度は $2.25 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} とした。水相の pH は MES-NaOH 緩衝液 { 7.5×10^{-2} mol dm^{-3} : 2-モルフォリノエタンスルホン酸一水和物 (MES, 同人化学研究所製) を水に溶かし、pH を測定しながら NaOH 水溶液を滴下して調製} により pH 5.6 に、又は水酸化ナトリウム水溶液 (7.5×10^{-2} mol dm^{-3}) により pH 12 に調整した。溶液を調製後、分配平衡に達することを確認し、遠沈管を 25℃ の恒温槽中で 1 時間振とうした。その後、遠心分離を 3000 rpm で 5 分間行った。次に、水相の pH を測定し、水相の α -PAN-4S については極大吸収波長である 478 nm (pH 5.6) または 492 nm (pH 12) における吸光度を測定し、 α -PAN-6S については極大吸収波長である 495 nm (pH 5.6) または 513.5 nm (pH 12) における吸光度を測定し、あらかじめ調製しておいた α -PAN- nS 溶液を用いて作成した検量線から水相中の α -PAN- nS 濃度を測定した。有機相中の α -PAN- nS の濃度は、総濃度から水相中の濃度を差し引くことにより求めた。

2 価の陰イオン性金属錯体の抽出には、水相には金属硫酸塩、 α -PAN-4S、QBr 水溶液を、有機相には、抽出系に応じて適切な割合に調製した 1-ノナノール/オクタン混合溶媒を用いた。金属硫酸塩の濃度は 1.0×10^{-5} mol dm^{-3} 、 α -PAN-4S は 1.0×10^{-4} mol dm^{-3} 、QBr の濃度は $2.25 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} とした。鉄(II) の場合のみ α -PAN-4S の濃度は 3.0×10^{-4} mol dm^{-3} 、硫酸鉄(II) 濃度は 3.0×10^{-5} mol dm^{-3} とした。水相の pH は CAPS-NaOH 緩衝液 { 7.5×10^{-2} mol dm^{-3} : *N*-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸 (CAPS, 同人化学研究所製) を水に溶かし、pH を測定しながら NaOH 水溶液を滴下して調製} により pH 10.5 に調節した。振り混ぜ時間は分配平衡に達することを確認し、1 時間とした。鉄(II) の場合のみ 6 時間振り混ぜた。その後、遠心分離を 3000 rpm で 5 分間行った。次に、水相の pH を測定し、有機相の金属イオンを逆抽出し、金属イオン濃度を原子吸光度法によって測定することにより、抽出後の有機相中の金

属イオン濃度を求めた。鉄(II)のみ, 分光光度計で水相における FeL_2^{2-} の極大吸収波長 (713.5 nm) における吸光度を測定し, あらかじめ作成しておいた検量線から鉄(II)の濃度を定量した。水相中の金属イオンの濃度は, 総濃度から有機相中の濃度を差し引くことにより求めた。

3 結果と考察

3.1 Q^+ イオンによる α -PAN-*n*S の抽出平衡

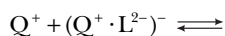
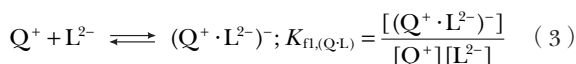
α -PAN-4S と α -PAN-6S は 2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトールのナフトール環に結合するスルホン酸基の位置が異なる異性体であり, 酸解離定数は, α -PAN-4S が $pK_{a1} = 2.80$, $pK_{a2} = 7.95$, α -PAN-6S が $pK_{a1} = 3.15$, $pK_{a2} = 8.50$ と報告されている⁴⁾。したがって, Q^+ イオンによる α -PAN-*n*S のイオン対抽出平衡は水相の pH に依存し, 次の 5 種類の平衡に依存すると考えられる。



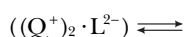
$$(Q^+ \cdot HL^-); K_{f,(Q \cdot HL)} = \frac{[Q^+ \cdot HL^-]}{[Q^+][HL^-]} \quad (1)$$



$$(Q^+ \cdot HL^-)_o; K_{D,(Q \cdot HL)} = \frac{[Q^+ \cdot HL^-]_o}{[Q^+ \cdot HL^-]} \quad (2)$$



$$((Q^+)_2 \cdot L^{2-}); K_{f2,(Q^2 \cdot L)} = \frac{[(Q^+)_2 \cdot L^{2-}]}{[Q^+][(Q^+ \cdot L^{2-})^-]} \quad (4)$$



$$((Q^+)_2 \cdot L^{2-})_o; K_{D,(Q^2 \cdot L)} = \frac{[(Q^+)_2 \cdot L^{2-}]_o}{[(Q^+)_2 \cdot L^{2-}]} \quad (5)$$

ここで, 添字の o は有機相に存在する化学種を示し, K_f はイオン対生成定数, K_D はイオン対分配定数を表す。

3.1.1 臭化物イオンによる Q^+ イオンの抽出平衡 既報³⁾に準じて Br^- により抽出される Q^+ イオン濃度を補正して抽出平衡後水相に存在する遊離の Q^+ イオン濃度 $[Q^+]$ を求めた。以下の解析においては $[Q^+]$ はこの値を使用した。

3.1.2 Q^+ イオンによる HL^- の抽出平衡 pH を 5.6 に保って Q^+ イオンにより α -PAN-*n*S (H_2L) の抽出を行った。その酸解離定数からこの pH 領域では HL^- 以外の化学種 (H_2L , L^{2-}) は無視できる。したがって, 分配比 D_{HL} は式 (1) 及び (2) から, 次のように表すことができる。

$$D_{HL} = \frac{[Q^+ \cdot HL^-]_o}{[HL^-] + [Q^+ \cdot HL^-]} = \frac{K_{f,(Q \cdot HL)} K_{D,(Q \cdot HL)} [Q^+]}{1 + K_{f,(Q \cdot HL)} [Q^+]} \quad (6)$$

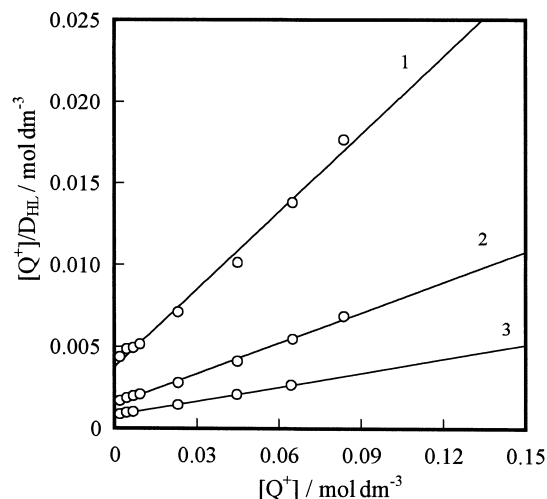


Fig. 1 Determination of the formation and partition constants on the ion-associate of α -PAN-4S anion (HL^-) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems

Numbers refer to the mixed solvents in Table 1. The solid lines are straight ones drawn by the least-squares method.

式 (6) を整理すると, 次式が得られる。

$$\frac{[Q^+]}{D_{HL}} = \frac{1}{K_{D,(Q \cdot HL)}} [Q^+] + \frac{1}{K_{f,(Q \cdot HL)} K_{D,(Q \cdot HL)}} \quad (7)$$

式 (7) に基づき, $[Q^+]$ に対して $[Q^+]/D_{HL}$ をプロットすると, 直線関係が得られるはずである。 α -PAN-4S と α -PAN-6S の結果を, それぞれ Fig. 1 及び 2 に示す。プロットは少しばらついてはいるが, いずれの条件下でも直線関係を示し, 式 (6) が成立することが確認された。得られたそれぞれの直線の傾きと切片の値からイオン対生成定数及びイオン対分配定数を求めた。また, 本条件下では抽出定数は, 次のようにイオン対生成定数とイオン対分配定数の積で表される。

$$K_{ex,(Q \cdot HL)} = K_{f,(Q \cdot HL)} K_{D,(Q \cdot HL)} \quad (8)$$

それぞれの条件下で得られた各定数を Table 1 に示す。

高柳らは電気泳動法を用いてナフタレン-1-スルホン酸 (1-NS) 及びナフタレン-2-スルホン酸 (2-NS) と Q^+ イオンとのイオン会合定数を求めているが⁵⁾, 本研究で得られた値は, α -PAN-4S, α -PAN-6S いずれも対数値でそれらの化合物系に比べて約 0.5 大きくなっている。また, α -PAN-4S と α -PAN-6S を比較すると, 後者のほうが 0.05 ほど大きな値となっている。この差は, 1-NS と 2-NS の場合と一致している。高柳らはこの差を 2 位に存在する官能基のネガティブチャージ (negative charge) が 1 位よりも

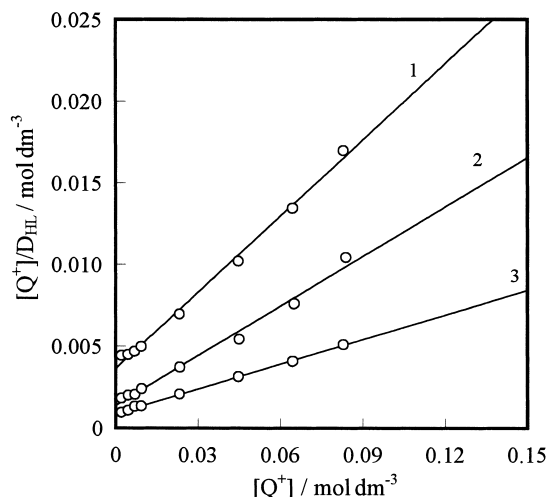


Fig. 2 Determination of the formation and partition constants on the ion-associate of α -PAN-6S anion (HL^-) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems

Numbers and solid lines are the same as in Fig. 1, respectively.

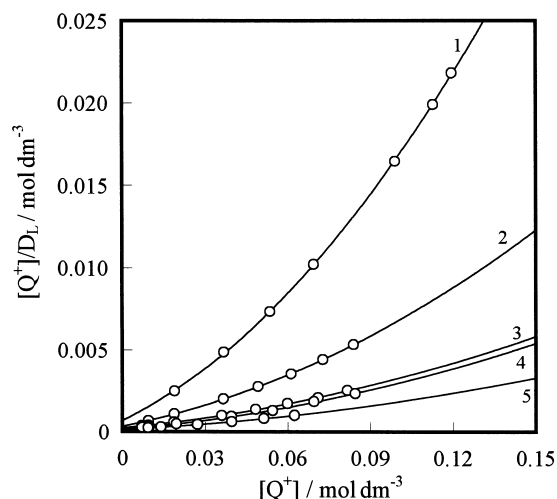


Fig. 3 Determination of the formation and partition constants on the ion-associates of α -PAN-4S anion (L^{2-}) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems

Numbers refer to the mixed solvents in Table 2. The solid lines are the calculated curves drawn by the least-squares method on the basis of equation (10).

大きいことに起因すると説明している⁵⁾。

いずれのイオン対でも、混合溶媒の1-ノナノールの割合が増加するとともにイオン対分配定数 $K_{D,(Q \cdot HL)}$ は増加している。これは1-ノナノールに対するこれらのイオン対の親和性が高いことを示唆している

3・1・3 Q^+ イオンによる L^{2-} の分配平衡 α -PAN- n Sの酸解離定数から、pH 12においては L^{2-} 以外の α -PAN- n Sの化学種 (H_2L , HL^-) は無視できるので、 α -PAN- n Sの分配比は、式(3)～(5)を用いて次のように表される。

$$D_L = \frac{[(Q^+)_2 \cdot L^{2-}]_0}{[L^{2-}] + [(Q^+ \cdot L^2)^-] + [(Q^+)_2 \cdot L^{2-}]} \\ = \frac{K_{D,(Q^2L)} K_{f1,(Q \cdot L)} K_{f2,(Q^2L)} [Q^+]^2}{1 + K_{f1,(Q \cdot L)} [Q^+] + K_{f1,(Q \cdot L)} K_{f2,(Q^2L)} [Q^+]^2} \quad (9)$$

式(9)を整理すると、次式が得られる。

$$\frac{[Q^+]^2}{D_L} = \frac{1}{K_{D,(Q^2L)}} [Q^+]^2 + \frac{1}{K_{f2,(Q^2L)} K_{D,(Q^2L)}} [Q^+] \\ + \frac{1}{K_{f1,(Q \cdot L)} K_{f2,(Q^2L)} K_{D,(Q^2L)}} \quad (10)$$

なお、本条件下での抽出定数は、次のように表される。

$$K_{ex,(Q^2L)} = K_{f1,(Q \cdot L)} K_{f2,(Q^2L)} K_{D,(Q^2L)} \quad (11)$$

式(10)に基づき、 $[Q^+]$ に対して $[Q^+]^2/D_L$ をプロットすると、適切な係数の二次曲線と一致するはずである。 α -PAN-4S 及び α -PAN-6S に対するプロットをそれぞれ Fig. 3 及び 4 に示す。プロットは最小二乗法で決定した係数を持つ2次曲線と非常に一致を示し、この条件下では分配比を式(9)で表すことができることが確認された。この時、最小二乗法で決めた各係数から、抽出定数、イオン対生成定数及びイオン対分配定数を求めた。それぞれの

Table 1 The formation, partition and extraction constants on α -PAN- n S (HL^-)

Anion		$[\text{ROH}]_o / \text{mol dm}^{-3}$	$\log K_{D,QHL}$	$\log K_{f,QHL}$	$\log K_{ex,QHL}$
α -PAN-4S (HL^-)	1	1.0	0.80	1.64	2.44
	2	1.5	1.21	1.64	2.85
	3	2.0	1.54	1.58	3.12
α -PAN-6S (HL^-)	1	1.0	0.80	1.69	2.49
	2	1.5	1.00	1.88	2.88
	3	2.0	1.30	1.78	3.08

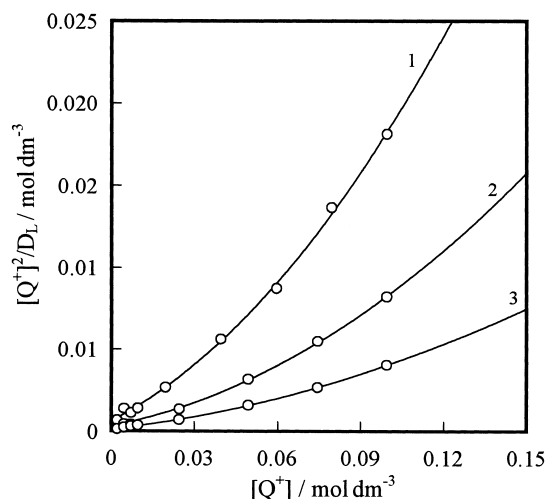


Fig. 4 Determination of the formation and partition constants on the ion-associates of α -PAN-6S anion (L^{2-}) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems

Numbers and solid curves are the same as in Fig. 3, respectively.

混合溶媒系で得られた結果を Table 2 に示す。

α -PAN-4S 及び α -PAN-6S いずれのイオン対も混合溶媒の 1-ノナノール濃度が増加するとともにイオン対分配定数 $K_{D,(Q^2 \cdot L)}$ は増加しており, 上述の $Q^+ \cdot HL^-$ イオン対と同様に, L^{2-} のイオン対 ($Q^+)_2 \cdot L^{2-}$ の 1-ノナノールに対する親和性が高いことを示している。

水相におけるイオン対生成定数については, 逐次イオン対生成定数を求めることができた。逐次生成定数 $K_{f1,(Q \cdot L)}$ と $K_{f2,(Q^2 \cdot L)}$ を比較すると, α -PAN-4S, α -PAN-6S どちらも, $K_{f2,(Q^2 \cdot L)}$ は $K_{f1,(Q \cdot L)}$ よりかなり小さくなっている。これは, 一つ目の Q^+ イオンが結合するときは, α -PAN- n S イオン (L^{2-}) の電荷は -2 価であるが, 二つ目の Q^+ イオンがイオン対生成する場合は α -PAN- n S は $(Q^+ \cdot L^{2-})^-$ で -1 価となっていることによる表面電荷密度の差に起因すると考えられる。また, スルホン酸基の位置に関係なくどちらの場合も, $K_{f1,(Q \cdot L)}$ は混合溶媒の 1-ノナノールの組成が増加するとわずかではあるが減少している。これは, 1 つ目のイ

オン対生成は Q^+ イオンと α -PAN- n S イオン (L^{2-}) 中のスルホン酸基との静電的相互作用により起こるが, このスルホン酸基に 1-ノナノール分子が溶媒和し, イオン対生成が妨害されるためであると考えられる。この傾向は Q^+ イオンと HL^- イオンとのイオン対生成定数 $K_{f,(Q \cdot HL)}$ でも, 混合溶媒の 1-ノナノール濃度が最も大きい 2.0 mol dm^{-3} のときに見られる。 HL^- イオンの場合は, L^{2-} の場合に比べて混合溶媒の 1-ノナノール濃度が低い領域で抽出を行っているので, 1-ノナノールの溶媒和の影響をそれほど強く受けなかったと考えられる。

L^{2-} の第一イオン対生成定数は, 高柳らにより電気泳動法を用いて求められたナフタレンジスルホン酸と Q^+ イオン系よりも対数値で $0.7 \sim 1.0$ 大きくなった⁵⁾。また, HL^- のときよりも $0.5 \sim 0.8$ 大きくなっている。 $-O^-$ の存在による, $-SO_3^-$ の負電荷の向上が示唆される。特に, α -PAN-6S での値の増加がより大きくなっているが, これはナフタレン環の 2 位に存在していること以外に, 2 つの陰性基の距離がより離れていることにも起因すると考えられる⁶⁾。

これに対して, $K_{f2,(Q^2 \cdot L)}$ は混合溶媒の組成にかかわらずほぼ一定の値を示した。これは, 二つ目の Q^+ イオンがイオン対生成するナフトールの酸素原子上の電子密度がスルホン酸基のそれより低いために 1-ノナノール分子の水素結合による溶媒和を受けにくくなっていることに起因すると考えられる。

3.2 Q^+ イオンによる 2 価金属イオンの α -PAN-4S 錯体 (ML_2^{2-}) のイオン対抽出平衡

鉄(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II)イオンは, 大過剰の Q^+ イオンにより pH 9~11 の領域で α -PAN-4S の錯陰イオン (ML_2^{2-}) として抽出されることを確認した。

このような条件下では, ML_2^{2-} イオンの Q^+ イオンによるイオン対抽出平衡は, L^{2-} の場合に準じて以下に示す 3 種の平衡に依存することが予想される。

Table 2 The formation, partition and extraction constants on α -PAN- n S (L^{2-})

Anion		$[ROH]_o / \text{mol dm}^{-3}$	$\log K_{D,Q2L}$	$\log K_{f1,QL}$	$\log K_{f2,Q2L}$	$\log K_{ex,Q2L}$
α -PAN-4S (L^{2-})	1	1.5	0.11	2.13	0.98	3.22
	2	2.0	0.51	2.09	0.96	3.56
	3	2.5	0.80	2.02	0.96	3.78
	4	2.7	0.95	2.00	0.95	3.90
	5	3.0	1.09	1.95	0.98	4.02
α -PAN-6S (L^{2-})	1	2.0	0.08	2.46	0.94	3.48
	2	2.5	0.37	2.44	1.05	3.86
	3	3.0	0.69	2.33	1.04	4.06

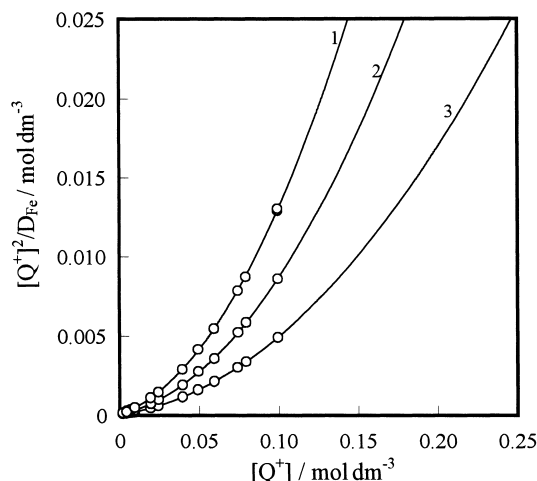


Fig. 5 Determination of the formation and partition constants on the ion-associates of iron(II)- α -PAN-4S complex anion(FeL_2^{2-}) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems. Numbers refer to the mixed solvents in Table 3. The solid lines are the calculated curves drawn by the least-squares method on the basis of equation (15).

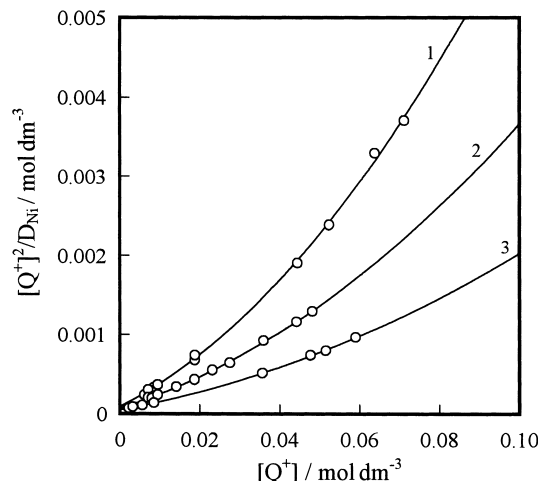
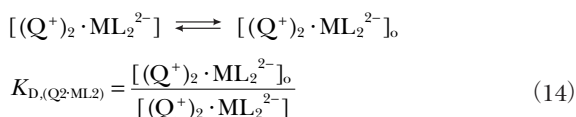
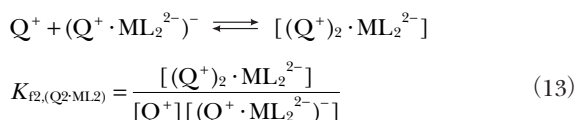
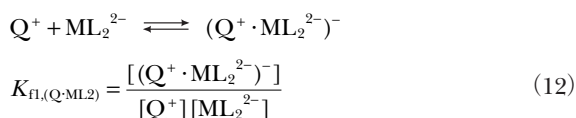


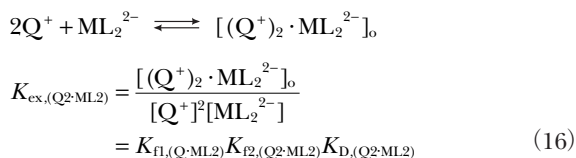
Fig. 6 Determination of the formation and partition constants on the ion-associates of nickel(II)- α -PAN-4S complex anion(NiL_2^{2-}) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems. Numbers and solid curves are the same as in Fig. 5.



したがって、 ML_2^{2-} が主として存在する領域では、金属イオンの分配比に関して、 L^{2-} の式(10)の場合と同様にして次式を導くことができる。

$$\frac{[\text{Q}^+]^2}{D_{\text{M}}} = \frac{1}{K_{\text{D},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)}} [\text{Q}^+]^2 + \frac{1}{K_{\text{D},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)} K_{\text{f2},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)}} [\text{Q}^+] + \frac{1}{K_{\text{D},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)} K_{\text{f1},(\text{Q} \cdot \text{ML}_2)} K_{\text{f2},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)}} \quad (15)$$

この場合の抽出定数は、式(11)と同様に次のように表される。



式(15)に基づき、 $[\text{Q}^+]$ に対して $[\text{Q}^+]^2/D_{\text{M}}$ をプロットすると、適切な係数の2次曲線と一致するはずである。Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)のプロットを、それぞれFig. 5~8に示す。いずれの場合もプロットは最小二乗法で決定した係数を持つ2次曲線とよく一致しており、式(15)の正当性が確認された。このとき、最小二乗法で決めた各係数から、抽出定数、イオン対生成定数及びイオン対分配定数を求めた。得られた結果をTable 3に示した。

イオン対分配定数 $K_{\text{D},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)}$ は混合溶媒の1-ノナノール濃度の増加とともに大きくなっており、 $\text{Q}^+ \cdot \text{HL}^-$ や $(\text{Q}^+)_2 \cdot \text{L}^{2-}$ のイオン対と同様、このイオン対も1-ノナノールに対する親和性が高いことを示唆している。

一方、イオン対生成定数に関しては、同じ-2価イオンである L^{2-} の場合と異なり、錯陰イオン ML_2^{2-} と Q^+ イオンとの二つ目のイオン対生成 {式(13)} も混合溶媒の1-ノナノールの割合が増加するに連れて、一つ目の Q^+ イオンが結合するイオン対生成定数 {式(12)} と同様に小さくなることが分かった。これは、 ML_2^{2-} には2つのスルホン酸基が存在するため、どちらのイオン対生成もスルホン酸基と Q^+ イオンとの静電的相互作用により起こることに起因すると考えられる。すなわち、 ML_2^{2-} 錯陰イオンの場合もスルホン酸基の酸素原子には1-ノナノール分子が水素結合により溶媒和することを示唆している。

また、逐次イオン対生成定数 $K_{\text{f1},(\text{Q} \cdot \text{ML}_2)}$ と $K_{\text{f2},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)}$ に関しては、 L^{2-} の場合と同様に $K_{\text{f2},(\text{Q}^2 \cdot \text{ML}_2)}$ は $K_{\text{f1},(\text{Q} \cdot \text{ML}_2)}$ よりかなり小さくなっている。これは、 L^{2-} の場合と同様、主に陰イオン ML_2^{2-} と $(\text{Q} \cdot \text{ML}_2)^-$ の電荷の差に起因すると考えられる。

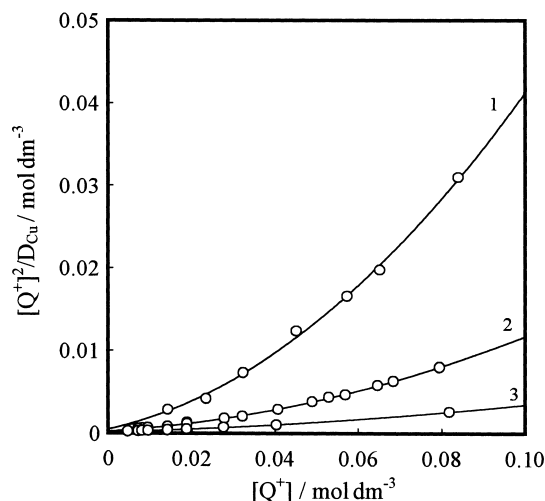


Fig. 7 Determination of the formation and partition constants on the ion-associates of copper(II)- α -PAN-4S complex anion(CuL_2^{2-}) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems
Numbers and solid curves are the same as in Fig. 5.

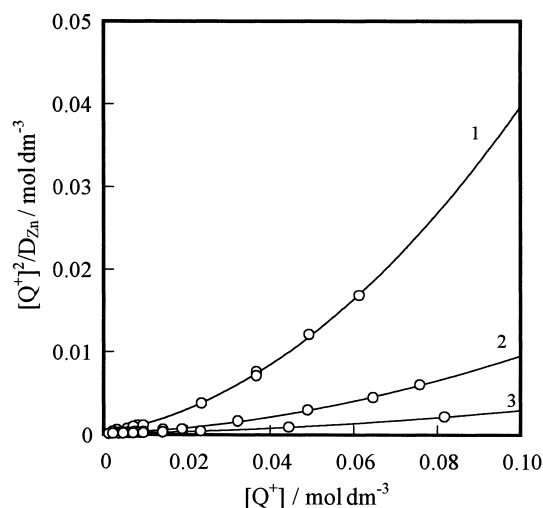


Fig. 8 Determination of the formation and partition constants on the ion-associates of zinc(II)- α -PAN-4S complex anion(ZnL_2^{2-}) with tetrabutylammonium cation in the 1-nonanol/octane mixed solvent systems
Numbers and solid curves are the same as in Fig. 5.

Table 3 The formation, partition and extraction constants on α -PAN-4S chelates

Anion (A^{2-})		$[ROH]_o / \text{mol dm}^{-3}$	$\log K_{D,Q2A}$	$\log K_{f1,QA}$	$\log K_{f2,Q2A}$	$\log K_{ex,Q2A}$
FeL_2^{2-}	1	2.5	0.01	3.13	1.48	4.62
	2	2.7	0.20	3.03	1.48	4.71
	3	3.0	0.45	2.88	1.44	4.77
NiL_2^{2-}	1	2.5	0.44	2.50	1.16	4.10
	2	2.7	0.70	2.44	1.10	4.24
	3	3.0	0.98	2.35	1.07	4.40
CuL_2^{2-}	1	1.5	-0.50	2.40	1.45	3.35
	2	2.0	0.09	2.35	1.40	3.84
	3	2.5	0.70	2.27	1.18	4.15
ZnL_2^{2-}	1	1.5	-0.50	2.83	1.60	3.93
	2	2.0	0.15	2.77	1.51	4.43
	3	2.5	0.74	2.59	1.26	4.59

3・3 各種イオン対の分配定数への溶媒の影響

本抽出系では、それぞれのイオン対抽出系の抽出平衡の解析に適当な分配比が得られるように混合溶媒の 1-ノナノールとオクタンの割合を調整しており、イオン対の種類により用いた混合溶媒の組成が若干異なる。そこで、それぞれのイオン対について、得られたイオン対分配定数を混合溶媒の 1-ノナノール濃度に対してプロットした (Fig. 9)。

いずれのイオン対に関しても、プロットは実験を行うことができた 1-ノナノールの濃度範囲では、よい直線性を示した。 $(Q^+)_2 \cdot ML_2^{2-}$ のイオン対に関しては、プロットの傾きは、 $Fe < Ni < Cu < Zn$ の順に大きくなっており、1-ノナノールへのイオン対の親和性はこの順に大きくなることを示唆している。Fig. 9 のプロットの傾きは各イオン対の

1-ノナノールへの親和性を示すパラメーターと考えられる。

また、Fig. 9 はオクタン純溶媒系では各イオン対の分配定数は、それぞれ非常に小さくなり、その差もほとんどなくなることを示唆している。これに対して 1-ノナノール純溶媒系では、各イオン対の分配定数は大きくなり、その差もかなり大きくなることが予想される。

4 結 語

適切な混合比の混合溶媒を用いることにより、抽出平衡の解析ではあまり報告されていないイオン対の分配定数と水相における逐次イオン対生成定数を求めることができた。

α -PAN-4S と α -PAN-6S の比較では、 HL^- イオンに関し

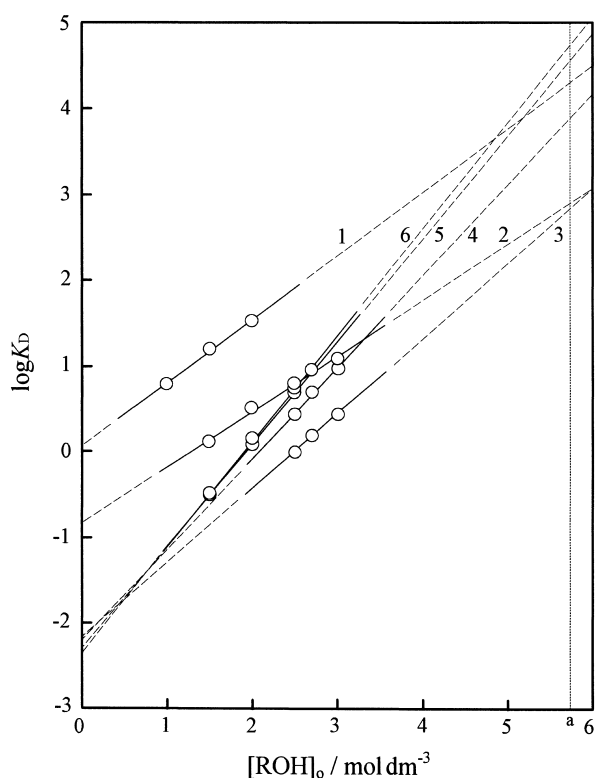


Fig. 9 Estimation of the partition constants of the respective ion-associates in the pure 1-nonanol and octane solvent systems

No.1: Q^+HL , No.2: Q_2^+L , No.3: $Q_2^+FeL_2$, No.4: $Q_2^+NiL_2$, No.5: $Q_2^+CuL_2$, No.6: $Q_2^+ZnL_2$. The solid lines are straight ones drawn by the least-squares method. The points of "zero" and "a" on the abscissa indicate the pure octane and 1-nonanol solvent, respectively.

てはそれほど大きな差は見られなかったが、 L^{2-} イオンに関しては、イオン対 $\{Q^+)_2 \cdot L^{2-}\}$ の分配定数 $K_{D,(Q^+)_2 \cdot L^{2-}}$ は α -PAN-4S のほうが少し大きく、一つ目の Q^+ イオンと L^{2-} とのイオン対生成定数 $K_{fl,(Q^+)_2 \cdot L^{2-}}$ は、逆に α -PAN-6S のほうが少し大きくなることが分かった。この2つの定数が相

殺するために抽出定数には、 α -PAN-4S と α -PAN-6S に大きな差は見られなかった。この α -PAN-4S と α -PAN-6S の $K_{D,(Q^+)_2 \cdot L^{2-}}$ と $K_{fl,(Q^+)_2 \cdot L^{2-}}$ の差は、スルホン酸基の位置の違いにより生ずる電子の局在化の差に起因すると考えられる。

また、 L^{2-} イオン、 ML_2^{2-} イオンと Q^+ イオンとのいずれの逐次イオン対生成定数も二つ目の定数は、一つ目の定数の対数値で2分の1前後の値を示している。一つ目は-2価の電荷であるのに対して二つ目は-1価の電荷であることから、これらのイオン対生成が主に静電的相互作用に支配されていることを示唆する結果である。また、-2価イオンの負の電荷がスルホン酸基やナフトール基に局在化していてイオン対生成が局所的に起きることも静電的相互作用が優先的に作用する一因と考えられる。

本研究では、イオン対生成定数や分配定数に対して定量的考察を行い、イオン対抽出のメカニズムを詳細に明らかにすることができた。また、混合溶媒は混合比を調整することで抽出性をコントロールできるので、低有害性溶媒としての用途以外にも抽出対象物質に適した抽出性を保持する溶媒の調製が可能であることを示すことができた。これらのイオン対生成定数や分配定数などの基礎的結果はクロマトグラフィーなどの情報としても有用であると考えられる。

文 献

- 1) H. Yamada, K. Teranishi, H. Niwa, Y. Shigematsu, T. Uchida, H. Wada: *Anal. Sci.*, **13**, 545 (1997).
- 2) T. Naito, Y. Tsuiki, H. Yamada: *Anal. Sci.*, **17**, 291 (2001).
- 3) 長谷川雅一, 古川徳昭, 内藤哲義, 山田碩道: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 751 (2002).
- 4) K. Ohshita, H. Wada, G. Nakagawa: *Anal. Chim. Acta*, **140**, 291 (1982).
- 5) T. Takayanagi, E. Wada, S. Motomizu: *Analyst*, **122**, 57 (1997).
- 6) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 151 (1999).

要 旨

低有害性溶媒の開発が待たれる現状を考慮して, オクタン/1-ノナノール混合溶媒を用いて, 2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトール-4-スルホン酸イオン (α -PAN-4S イオン: HL^- 及び L^{2-}) とその金属錯イオン (ML_2^{2-} : $M = Fe(II), Ni(II), Cu(II)$ 及び $Zn(II)$) と 2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトール-6-スルホン酸イオン (α -PAN-6S イオン: HL^- 及び L^{2-}) のテトラブチルアンモニウムイオン (Q^+) によるイオン対抽出を 25°C で行った. それぞれの抽出平衡の解析を行い, 対応する抽出系のイオン対分配定数とイオン対生成定数を求めた.

水相におけるスルホン酸基上のテトラブチルアンモニウムイオンとのイオン対生成定数は, 混合溶媒の 1-ノナノール濃度に依存するが, ナフトール上のイオン対生成定数は濃度に依存しないことが分かった.

いずれのイオン対に関しても, イオン対分配定数 ($\log K_D$) と混合溶媒の 1-ノナノール濃度には直線関係が成立し, 1-ノナノール濃度とともに分配定数も増加することが分かった. $(Q^+)_2 \cdot ML_2^{2-}$ のイオン対に関しては, プロットの傾きは, $Q_2 \cdot FeL_2 < Q_2 \cdot NiL_2 < Q_2 \cdot CuL_2 \leq Q_2 \cdot ZnL_2$ の順に増加し 1-ノナノールへのイオン対の親和性がこの順に大きくなることを示唆する結果を得た.

また, イオン対分配定数の差はいずれのイオン対, $(Q^+)_2 \cdot ML_2^{2-}$ に対しても 1-ノナノール濃度が増加するとともに大きくなることが観察された. これに対して, 1-ノナノール濃度が減少するに連れてその差は小さくなり, オクタン純溶媒系では非常に小さくなることが予想される結果を得た.