

9223 クラウン化合物を用いた金属イオンの分離・定量に関する研究

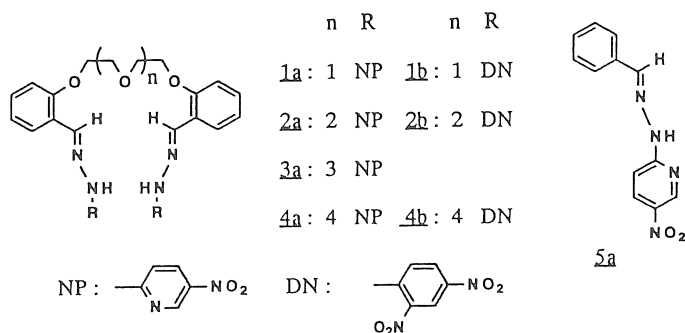
助成研究者:坂本 英文(名古屋工業大学 工学部)

1. ピリジル基やキノリル基のようなヘテロ環を持つヒドラゾン誘導体は多くの遷移金属イオンと安定な錯体を生成して吸収スペクトルの大きな変化を生じるために、金属イオン比色試薬として多く研究されている。特に、 Cu^{2+} の様な2価のイオンと安定な2:1(ヒドラゾン:金属イオン)錯体を生成し、そのイオンを水相から有機相中に抽出する。又、オリゴエチレングリコールは、そのエチレン鎖長に応じたイオン径を持つアルカリ金属イオンと、クラウンエーテル類似の擬環状構造を作って錯形成することが知られている。そこで、予め2個のヒドラゾン部分をオリゴエチレングリコール鎖で架橋したビス(ヒドラゾン)誘導体を合成し、アルカリ金属と遷移金属イオンの2種類のイオンと同時に錯形成することで、より高いイオン選択性と錯形成能を発現する抽出比色試薬の開発を目的とした。

2. 本研究では、新たに合成したビス(ヒドラゾン)誘導体1a-4a, 1b, 2b, 4bの1,4-ジオキサソーン水(78/28 vol%)溶液中におけるアルカリ金属イオンに対する錯形成能、及び、水-1,2-ジクロロエタン系での2価の遷移金属イオンとアルカリ金属イオンの溶媒抽出挙動について、吸光光度法により詳細に調べた。ここで得られた知見を基に、海水中の Cu^{2+} の抽出比色定量についても併せて検討した。

3. 1,4-ジオキサソーン水(72/28 vol%)

溶液中では、ペンタエチレングリコール部分を持つビス(ヒドラゾン)誘導体4aと4bが K^+ と、そして、テトラエチレングリコール鎖を持つ3aは Na^+ と最も安定な錯体を生成した。これは、4aと4b、或は、3aがそれぞれ18-クラウン-6、及び、15-クラウン-5と同様の擬環状構造を作って K^+ や Na^+ と錯形成するためと考えられる。一方、ビス(ヒドラ



Structural formulas of hydrazone derivatives.

ズン)誘導体を用いたアルカリ金属、アルカリ土類金属、それに数種の遷移金属イオンの溶媒抽出では、5-ニトロ-2-ピリジル基を持つビス(ヒドラゾン)誘導体 1a-4aがpH6.2で Cu^{2+} を選択的に抽出するが、他の金属イオンは殆ど抽出されなかった。ジニトロフェニル基をもつビス(ヒドラゾン)誘導体1b, 2b, 4bはいずれの金属イオンも抽出しなかった。 Cu^{2+} に対するヒドラゾン誘導体の抽出能は1a>2a>3a>4a>5aの順に低下する。これらの Cu^{2+} の抽出平衡の解析から、ビス(ヒドラゾン)により Cu^{2+} は多くの場合、2:1, 1:1, 2:2錯体の混在する状態で抽出されていることが見いだされた。水溶液中に Na^+ と K^+ を添加した時、それぞれ3aと4aの Cu^{2+} との1:1錯体の生成が著しく促進され、 Cu^{2+} と Na^+ 、或は、 K^+ との同時抽出が認められた。更に、人工海水で作成した Cu^{2+} の検量線を用いて、実際の海水中に添加した Cu^{2+} の定量も可能であることを確かめた。

9223 クラウン化合物を用いた金属イオンの分離・定量に関する研究

助成研究者:坂本 英文(名古屋工業大学 工学部)

1. 研究の目的

ピリジル基やキノリル基のようなヘテロ環を持つヒドラゾン誘導体は、多くの遷移金属イオンと安定な錯体を形成して吸収スペクトルの大きな変化を生じるために、この種の金属イオンの比色試薬としてこれまで多く研究されてきた。¹⁾特に、銅(II)イオンのような2価の遷移金属イオンと、ヒドラゾン部分のイミノ窒素上のプロトンを解離した形で電気的に中性な2:1(ヒドラゾン:金属イオン)錯体を形成し、有機相中に金属イオンを抽出することが知られている。²⁾そこで、予め2個のヒドラゾン部分を架橋部分で結んだビス(ヒドラゾン)構造にすることで、より高い金属イオン錯形成能とイオン選択性を付与することを考えた。

クラウンエーテルで代表されるオリゴエチレングリコール誘導体は、その酸素原子部分とアルカリ金属イオンとのイオン-双極子相互作用により錯体を形成するが、その時、グリコール部分が形成する環状構造の空孔径と金属イオンのイオン径との相関性により一般にイオン選択性が発現する。言い換えれば、適当な空孔径を持つ擬環状構造を作る様にエチレングリコール鎖の長さを調整することで、特定の金属イオンと安定な錯体を生成する配位性化合物を作り得る。そのために、上記のビス(ヒドラゾン)誘導体の架橋鎖としてオリゴエチレングリコール部分を導入すれば、2価の遷移金属イオンと錯形成する際に特定のアルカリ金属イオンを添加することにより、架橋部分とこの金属イオンとの相互作用で、両末端の2個のヒドラゾン部分が接近したクラウンエーテル類似の立体構造の形成を促進して、より高い錯安定性とイオン選択性を持つ化合物の開発が期待できる。³⁾

以上のような観点から、本研究では上記のビス(ヒドラゾン)誘導体の架橋鎖として種々の長さのオリゴエチレングリコール部分を導入することにより、同一分子中でエチレングリコール部分と錯形成したアルカリ金属イオンと、ヒドラゾン部分と錯形成した遷移金属イオンを同時に水相中から有機相中に抽出することで、より高いイオン選択性を発現する化合物の開発を目的としてFig. 1のような化合物を新たに合成した。そして、これらの化合物の金属イオン抽出比色試薬としての基礎的特性を調べると共に、実際に海水中のCu²⁺の定量の可能性について検討した。

2. 研究方法

2. 1. 試薬

本研究で使用したビス(ヒドラゾン)誘導体は5-ニトロ-4-ピリジル基を持つ1a-4a及び、

2,4-ジニトロフェニル基を持つ1b, 2b, 4bであり, Fig. 1 に示した経路で合成した. 比較のために用いたベンズアルデヒド 5-ニトロ-2-ピリジルヒドラゾン5aも同様の方法で得た.

その他の試薬はすべて市販の分析試薬級のものを用いた. 有機溶媒は使用時に蒸留し, 更に抽出実験には蒸留水で飽和させた1,2-ジクロロエタンを使用した.

2. 2. 酸解離定数の測定

ヒドラゾン誘導体の酸解離定数は25°Cで吸光光度法により測定した. これらの試薬は水に溶けにくいので1,4-ジオキサン-水(72/28 vol%)混合溶液中で実験した. ビス(ヒドラゾン)誘導体1a-4a, 1b, 2b, 4bを 1×10^{-5} M, 或は, ヒドラゾン誘導体5aを 2×10^{-5} M, それに, イオン強度を0.2に調節するための塩化テトラメチルアンモニウム(TMACl)を含む溶液のpHは, 水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)と塩酸により調節した. pH値は複合型ガラス電極TOA GST-5311Cを備えたpHメーターTOA HM-30Sで, 吸収スペクトルは1cm石英セルを用いて日立分光光度計150-20で測定した.

又, 上記のTMAClの代わりにアルカリ金属(Na, K, Cs)塩化物でイオン強度を調節して同様の実験より酸解離定数の変化を求め, その結果から, この溶液中におけるアルカリ金属イオンとヒドラゾン誘導体との錯体の安定度定数を算出した.⁴⁾

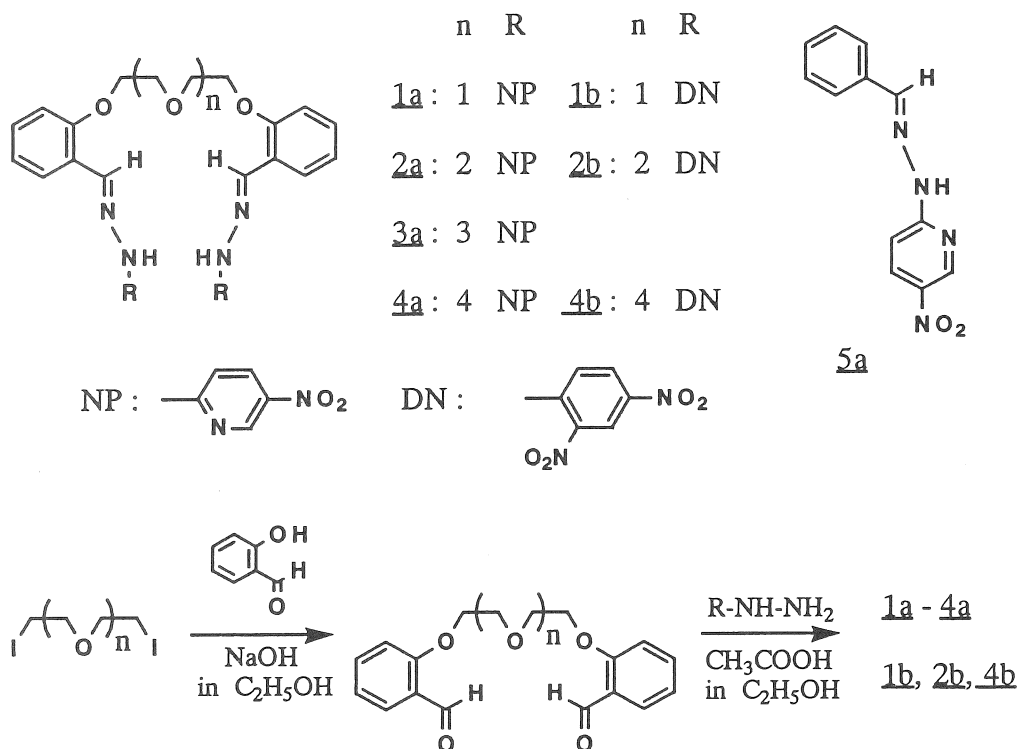


Fig.1. Structural formulas of hydrazone derivatives and synthesis of bis(hydrazone) derivatives.

2. 3. 金属イオンの溶媒抽出と銅(II)イオンの抽出定数の測定

ヒドラゾン誘導体の溶媒抽出における金属イオン選択性を調べるために、次のような実験を行った。1.1X10⁻⁵Mのヒドラゾンを含む1,2-ジクロロエタン溶液12mlと、1.0X10⁻³Mの金属イオンとイオン強度調節のためのLiClを0.1M含み、緩衝溶液でpH6.2(Pd²⁺はpH2.2)に調節した水溶液12mlとを共栓付きの50ml遠沈管に入れ、25℃で3時間振とう後、12時間静置した。分液した後、有機相溶液を分取して吸収スペクトルを測定した。ここでは、金属塩としてアルカリ金属(Na, K, Cs)とアルカリ土類金属(Ca, Sr)の塩化物とCuCl₂, NiCl₂, PdCl₂, Zn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂を用いた。

Cu²⁺の抽出定数を決定するために、有機相中の試薬濃度と水相中の金属イオン濃度を一定に保ち、水相のpHを変化させて抽出実験を行った。有機相は1.0X10⁻⁵Mのビス(ヒドラゾン)(ヒドラゾン_{5a}は2.0X10⁻⁵M)を含む1,2-ジクロロエタン溶液を、そして水相として2.0X10⁻⁴MのCuCl₂と、最もヒドラゾンと相互作用しにくいと考えられるリチウムイオン(LiClとして)0.1Mをイオン強度調節のために含む水溶液を使用した。又、LiClの代わりにNaCl, KCl, 或は、CsClを含む溶液を用いてCu²⁺抽出に及ぼすアルカリ金属イオンの影響を調べると共に、Cu²⁺とアルカリ金属イオンの共抽出についても検討した。他の実験操作は上記の方法に従った。

2. 4. 海水中の銅(II)イオンの定量

ビス(ヒドラゾン)_{2a}を2.0X10⁻⁴M含む1,2-ジクロロエタン溶液を用いて、LiClでイオン強度を調節して緩衝剤でpH8.0とした蒸留水、及び、人工海水([NaCl]=4.7X10⁻¹M, [KCl]=1.1X10⁻²M, [MgCl₂]=2.7X10⁻²M, [CaCl₂]=1.1X10⁻²M)中に2.0X10⁻⁶-2.0X10⁻⁵MのCuCl₂を添加して、緩衝剤でpH8.0としたものの抽出を行った。得られた検量線を基に、実際の海水にCuCl₂を添加したもののCu²⁺の定量を試みた。

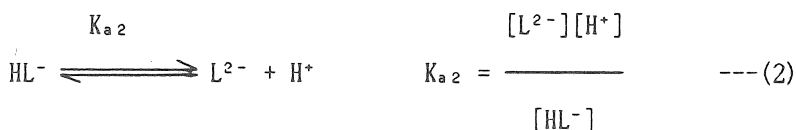
3. 研究の結果と考察

3. 1. 1,4-ジオキサソーン水混合溶液中におけるアルカリ金属イオン錯形成挙動

ヒドラゾン誘導体の酸解離定数は1,4-ジオキサソーン水(72/28 vol%)中で吸光度法により測定した。テトラメチルアンモニウムイオンはビス(ヒドラゾン)誘導体のエチレングリコール部分とあまり相互作用しないと考えられるため、TMACIでイオン強度を、そしてTMAOHでpHを調節した。

Fig. 2にビス(ヒドラゾン)_{2a}の種々のpHにおける吸収スペクトル変化を示した。pH7.88以下では389nmに吸収極大波長を持つプロトン非解離型の化学種(H₂L)の吸収スペクトルを与え、pHの上昇に伴い502nmに吸収極大を持つプロトン解離型の化学種(HL⁻或はL²⁻)の吸収が増加している。同様のpH依存性の吸収スペクトル変化が他のヒドラゾン誘導体にも見られた。このようなプロトン非解離型と解離型の化学種で見られる吸収極大波長における吸

光度変化から次式の平衡を仮定して酸解離定数 (K_{a1}, K_{a2}) を求めた.



全試薬濃度を C_L とすると化学量論関係は

$$C_L = [H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}] \quad \text{---(3)}$$

と書け、溶液中の上記の波長における吸光度 A_{obs} は

$$A_{obs} = \epsilon_{H_2L}[H_2L] + \epsilon_{HL}[HL^-] + \epsilon_L[L^{2-}] \quad \text{---(4)}$$

と表わせる。ここで、 $\epsilon_{H_2L}, \epsilon_{HL}, \epsilon_L$ はそれぞれ添え字の化学種 (H_2L, HL^-, L^{2-}) のモル吸光係数である。この式に対して次のような実測吸光度 A_{obs} と、計算吸光度 A_{cal} より成る誤差関数 U を定義して、この関数を最小にする酸解離定数、モル吸光係数を非線形最小二乗法により求めた。

$$U = \sum (A_{i,obs} - A_{i,cal})^2 \quad \text{---(5)}$$

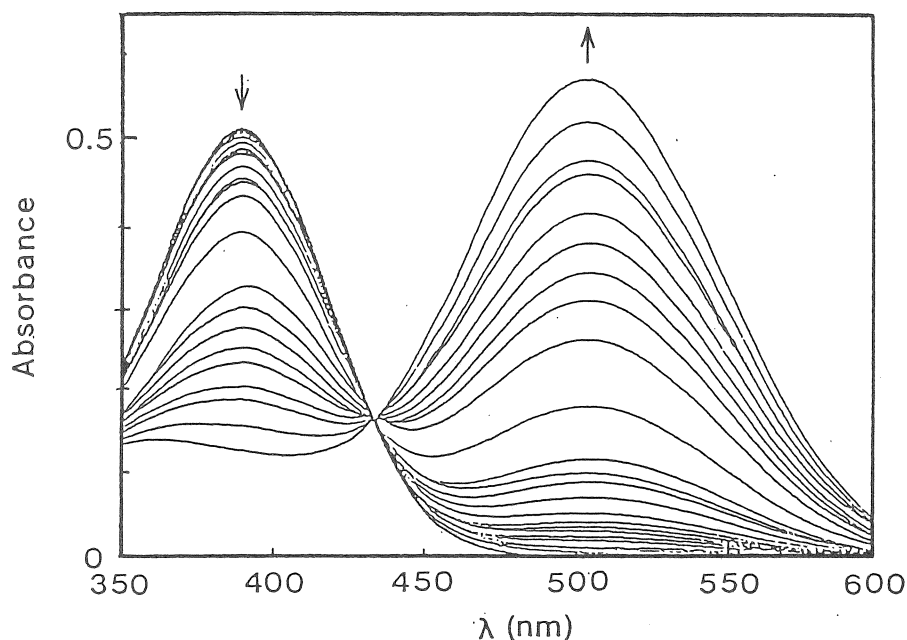
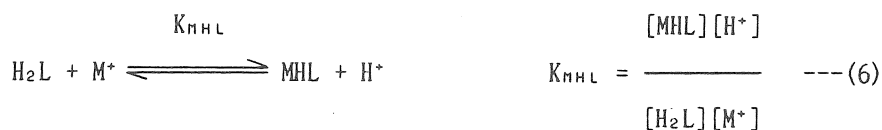


Fig. 2. pH-dependent spectral changes of bis(hydrazone) 2a in 1,4-dioxane - H₂O (72/28 vol%).

[2a] = 8.0×10^{-6} M, pH 7.88 - 14.10.

Table 1 にこのようにして決定した酸解離定数をまとめた。この表から、テトラメチルアンモニウムイオン(TMA⁺)の代わりにアルカリ金属イオンを添加した場合に、ビス(ヒドラゾン)誘導体の第一酸解離定数(K_{a1})の値がイオンの種類により大きく変化していることがわかる。これは、ビス(ヒドラゾン)誘導体の1個のプロトンとアルカリ金属イオンとのイオン交換に基づく1:1(ビス(ヒドラゾン):金属イオン)錯体(MHL)の生成に起因する。

そこで、TMA⁺イオンの代わりにアルカリ金属イオンを含む場合の見かけの第一酸解離定数をK_{a^{app}}として、次のような錯形成平衡を仮定して安定度定数(K_{MHL})を決定した。



ここで、TMA⁺共存下で求めた第一酸解離定数(K_{a1})とK_{a^{app}}、それにK_{MHL}の間には次のような関係が成り立つ。

$$K_{a^{app}} = (1 + K_{MHL}[M^+])K_{a1} \quad \text{---(7)}$$

即ち、

$$K_{MHL} = 1/[M^+](K_{a^{app}}/K_{a1} - 1) \quad \text{---(8)}$$

より、K_{MHL}を算出した。ここで得られた共存するアルカリ金属イオンとK_{MHL}値との関係をFig. 3にまとめた。

Table 1. Proton-dissociation constants (K_a) of hydrazone derivatives in 1,4-dioxane - H₂O (78/28 vol%) containing the alkali metal or tetramethylammonium (TMA⁺) ions.

Compound	pK _a	Additional salts for adjusting the ionic strength (m=0.2)			
		NaCl	KCl	CsCl	TMACl
<u>1a</u>	pK _{a1}	10.2	10.4	10.4	10.4
	pK _{a2}	13.0	13.4	13.6	13.5
<u>2a</u>	pK _{a1}	9.3	10.2		10.5
	pK _{a2}	13.0	13.5		13.5
<u>3a</u>	pK _{a1}	9.7	10.6	11.2	11.3
	pK _{a2}	13.1	13.5	13.5	13.6
<u>4a</u>	pK _{a1}	11.6	10.3	12.4	12.4
	pK _{a2}	13.2	13.4	13.6	13.6
<u>5a</u>	pK _a	12.4	12.6		12.8
<u>1b</u>	pK _{a1}				11.5
	pK _{a2}				13.3
<u>2b</u>	pK _{a1}				11.1
	pK _{a2}				13.3
<u>4b</u>	pK _{a1}	11.1	10.4	12.2	12.3
	pK _{a2}	13.0	13.1	13.2	13.3

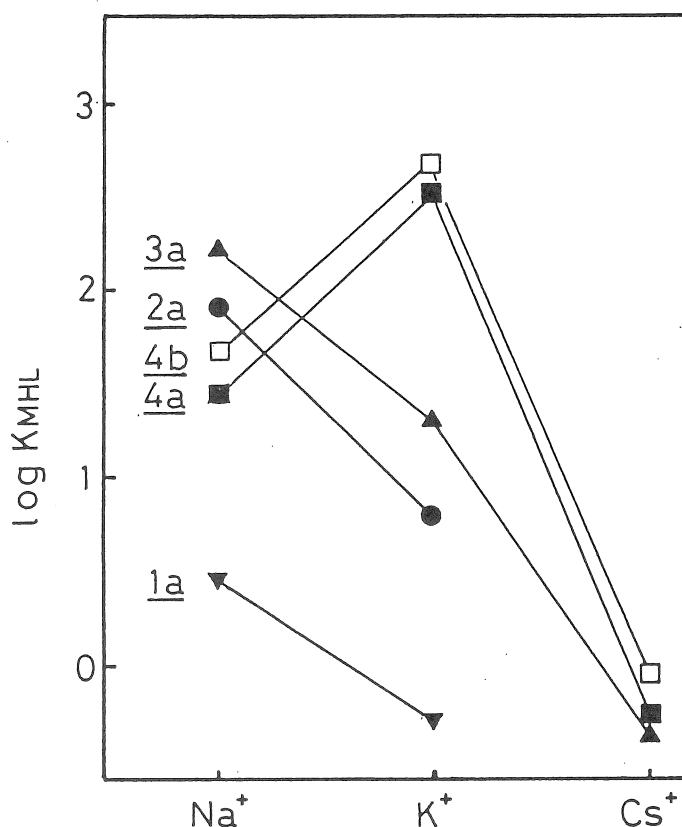


Fig. 3. Plots of stability constants for 1:1 complexes of bis(hydrazone)s with alkali metal ions in 1,4-dioxane - H₂O (72/28 vol%).

この図から、架橋部分にペンタエチレングリコール鎖を持つビス(ヒドラゾン)誘導体4aと4bがK⁺と安定な錯体を生成し、錯安定性はK⁺>Na⁺>>Cs⁺の順で低下することがわかる。これは、金属イオンと錯形成する際に、ペンタエチレングリコール部分が金属イオンを取り巻いて18-クラウン-6類似の擬環状構造を取るために、その空孔径に合ったイオン径を持つK⁺と最も安定に錯体を生成するものと考えられる。又、テトラエチレングリコール部分を持つビス(ヒドラゾン)3aはNa⁺と最もよく錯形成し、3aはビス(ヒドラゾン)誘導体のうちで最も高いNa⁺錯形成能を示した。そして、3aの錯形成能はNa⁺>K⁺>Cs⁺の順に低下している。この場合も、4aと4bで認められたK⁺選択性と同様に、ビス(ヒドラゾン)3aのテトラエチレングリコール部分がNa⁺と安定な錯体を生成する15-クラウン-5類似の擬環状構造を作り、K⁺とCs⁺はイオン径がこの空孔径より大き過ぎて錯形成しにくくなるためと思われる。2aは3aより小さな空孔径を持つ擬環状構造を取ることが予想されることから、最も小さなイオン径のNa⁺と最もよく相互作用するものの、その安定度は3aのものより小さくなるのであろう。尚、ジエチレングリコール部分を持つ1aはいずれの金属イオンとも殆ど錯体を作らなかった。

3. 2. 金属イオン抽出挙動

1,2-ジクロロエタン-水系でビス(ヒドラゾン)1aにより遷移金属イオンの溶媒抽出を行った時の、有機相中の吸収スペクトル変化をFig. 4に示す。ヒドラゾン誘導体は有機相と水相の界面で金属イオンとプロトンのイオン交換により中性錯体を生成して有機相中に金属イオンを抽出するが、この錯体の生成時にスペクトル変化を生じるものと考えられる。

このことから、水相がpH2.2でPd²⁺がいくらか抽出されるが、pH6.2ではCu²⁺以外のイオンは殆ど抽出されないことがわかる。更に、アルカリ金属とアルカリ土類金属イオンはこの条件では抽出されなかった。これらの金属イオン抽出挙動は、水相中へ金属イオンを逆抽出したものを原子吸光法により測定して確認した。他の5-ニトロ-2-ピリジル基を有するヒドラゾン誘導体2a-5aについても同様の金属イオン選択性が認められた。しかしながら、2,4-ジニトロフェニル基を持つビス(ヒドラゾン)誘導体はどの金属イオンも殆ど抽出しなかった。水相のpHが5.5以上の領域ではヒドラゾン誘導体1a-5aのCu²⁺抽出能は1a>2a>3a>4a>>5aの順で低下する。これらの結果より、オリゴエチレングリコールで架橋したビス(ヒ

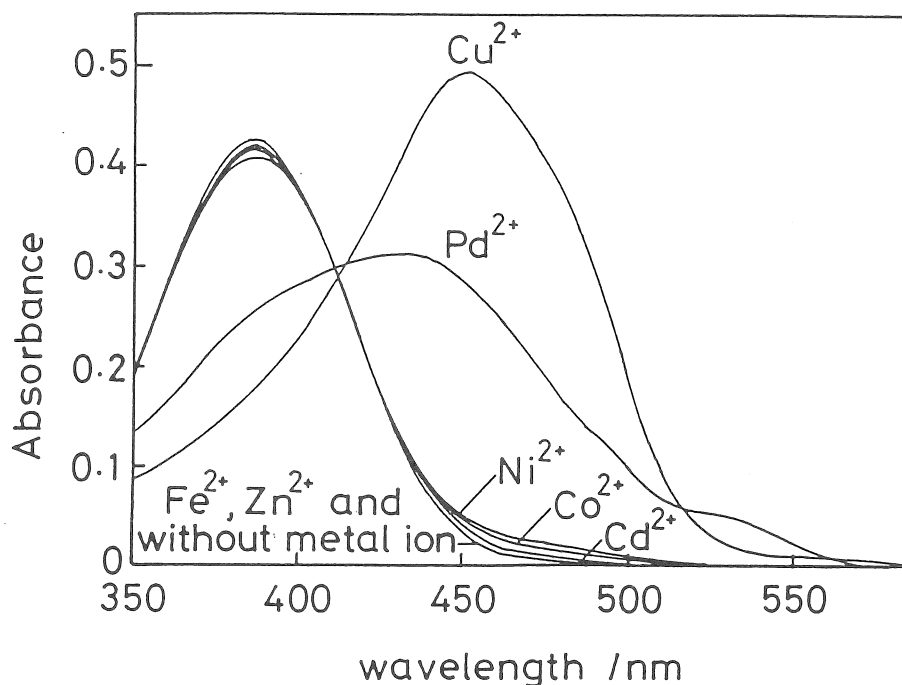


Fig. 4. Spectral changes in organic phase on the extraction of divalent heavy metal ions with bis(hydrazone) 1a.

Organic Phase: [1a] = 1.1×10^{-5} M in 1,2-dichloroethane

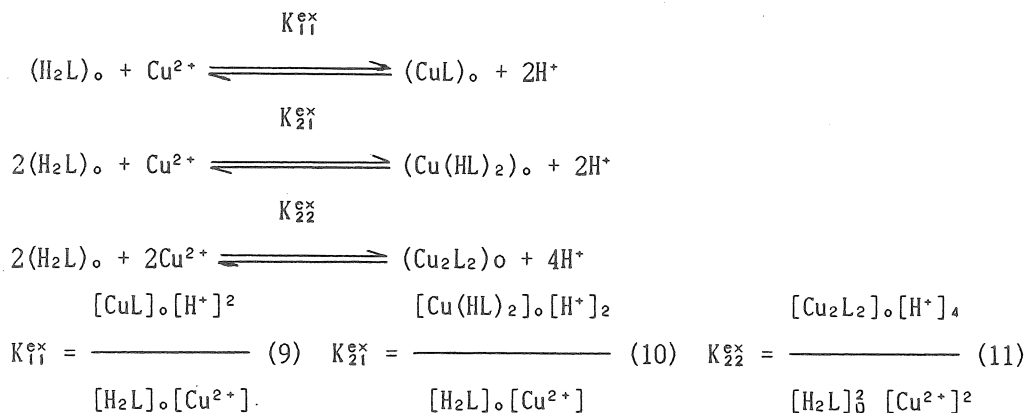
Aqueous phase: [M²⁺] = 1.0×10^{-3} M

pH 6.2 for Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺

pH 2.2 for Pd²⁺

ドラゾン)は, 単量体のヒドラゾンと比べて非常に高いCu²⁺選択性と抽出能を兼ね備えており, その抽出能は架橋部分が短いほど増加することが見いだされた.

ヒドラゾン誘導体1a-5aのCu²⁺抽出定数を求めるために, LiCl, NaCl, 或はKClでイオン強度を調節した水溶液のpHを変化させてCu²⁺の溶媒抽出実験を行った. そして, 次のような抽出平衡を仮定して, 有機相の450nmにおける吸光度変化より抽出定数を算出した.



ここで, CuL, Cu(HL)₂, Cu₂L₂はそれぞれ試薬と銅(Ⅱ)イオンの1:1, 2:1, 2:2錯体を表わし, K₁₁^{ex}, K₂₁^{ex}, K₂₂^{ex}はそれぞれCuL, Cu(HL)₂, Cu₂L₂の抽出定数である. 添え字の"o"は有機相中の化学種を意味する.

Table 2. Extraction constants (K^{ex}) of bis(hydrazone)s for Cu²⁺ in the presence of alkali metal salts.

Compound		Cu ²⁺ extraction constants ^{a)} in the presence of alkali metal chloride.			
		LiCl	NaCl	KCl	CsCl
1a	logK ^{ex} ₂₁	-0.19	-0.20	-0.20	-0.20
	logK ^{ex} ₁₁	--	--	--	--
	logK ^{ex} ₂₂	-7.91	-7.91	-7.91	-7.90
2a	logK ^{ex} ₂₁	0.39	0.40	0.40	0.40
	logK ^{ex} ₁₁	--	--	--	--
	logK ^{ex} ₂₂	-7.89	-7.90	-7.90	-7.90
3a	logK ^{ex} ₂₁	0.50	0.74	0.97	0.98
	logK ^{ex} ₁₁	-7.16	-6.78	-6.43	-6.61
	logK ^{ex} ₂₂	-8.34	-8.16	--	-8.01
4a	logK ^{ex} ₂₁	-0.99	-0.24	2.01	2.21
	logK ^{ex} ₁₁	--	-7.00	-5.76	-5.73
	logK ^{ex} ₂₂	-9.30	9.01	--	-6.68

a) Organic phase: [bis(hydrazone)] = 1.0 X 10⁻⁵ M in 1,2-dichloroethane; aqueous phase: [Cu²⁺] = 0.1 M, pH 2.5 - 6.5.

又、試薬の全濃度を C_L 、全銅(II)イオン濃度を C_{Cu} とすると、化学量論関係は

$$C_L = [H_2L]_0 + [CuL]_0 + 2[Cu(HL)_2]_0 + 2[Cu_2L_2]_0 \quad \text{---(12)}$$

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuL]_0 + [Cu(HL)_2]_0 + 2[Cu_2L_2]_0 \quad \text{---(13)}$$

と書ける。ここでは試薬に対して銅(II)イオン大過剰であるため、 $[Cu^{2+}] \gg [CuL]_0, [Cu(HL)_2]_0, [Cu_2L_2]_0$ であり、 $C_{Cu} = [Cu^{2+}]$ とおける。有機相中の450nmにおける吸光度 A_{obs} は

$$A_{obs} = \epsilon_{H_2L} [H_2L]_0 + \epsilon_{CuL} [CuL]_0 + \epsilon_{Cu(HL)_2} [Cu(HL)_2]_0 + \epsilon_{Cu_2L_2} [Cu_2L_2]_0 \quad (14)$$

と表わせる。ここで $\epsilon_{H_2L}, \epsilon_{CuL}, \epsilon_{Cu(HL)_2}, \epsilon_{Cu_2L_2}$ は、それぞれ添え字の化学種のモル吸光係数である。これらの関係を用いて、上述のように最小二乗法で求めた抽出定数をTable 2にまとめた。

1aを抽出試薬とした場合、架橋部分との相互作用が少ないと予想される Li^+ イオン、即ち $LiCl$ を含む水溶液からは2:1と2:2錯体が抽出されるが、1:1錯体は抽出されなかった。3a以外のビス(ヒドラゾン)誘導体1aと4aでも同様の結果が得られた。これはおそらく、ビス(ヒドラゾン)誘導体の両端の2個のヒドラゾン部分と Cu^{2+} とで擬環状1:1分子内錯体を生成し得るほど架橋オリゴエチレングリコール部分が柔軟ではないためと考えられる。

興味深いことに、 $LiCl$ の代わりに水溶液中に $NaCl$ 、或は、 KCl を加えるとビス(ヒドラゾン)3aと4aでは Cu^{2+} との分子内1:1錯体の有機相中への抽出が顕著に増加することが見いだされた。特に、塩化物より脂溶性の高いナトリウムとカリウムのピクリン酸塩でイオン強度を調節すると、1:1錯体がより生成し易くなると共に、 Cu^{2+} がこれらのピクリン酸塩を伴って有機相中に抽出されることが認められた。上述のように、これらのビス(ヒドラゾン)誘導体の架橋部分であるテトラ、又は、ペンタエチレングリコール鎖は Na^+ や K^+ を取り巻いてクラウンエーテル類似の擬環状錯体を形成するものと考えられる。そして、分子の両端に位置する2個のヒドラゾン部分が接近して Cu^{2+} を挟み込んだ形で錯形成するために、1:1錯体が容易に生成するのであろう。

3. 3. 海水中の銅(II)イオンの定量

Fig. 5にビス(ヒドラゾン)3aを用いて人工海水から作成した Cu^{2+} の検量線を示す。 $LiCl$ でイオン強度を調節した水溶液からも検量線を作成したが、その傾きは前者の95%であった。この人工海水から得た検量線を基に、実際に採取した海水中に既知量の Cu^{2+} を添加して定量した結果をTable 3にまとめた。いずれも、添加量と検出量との間に良好な一致が見られる。3%以内の誤差を許容範囲とすると、 $Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$ が1000倍、 Co^{2+}, Ni^{2+} が10倍共存する条件下で Cu^{2+} の定量が可能であった。

4. 今後の課題

本研究で用いたビス(ヒドラゾン)誘導体1a-4aは脂溶性が低いため、水にも有機溶媒にも溶解しにくい欠点がある。そのために今後は、脂溶性の置換基を導入することで、操作が

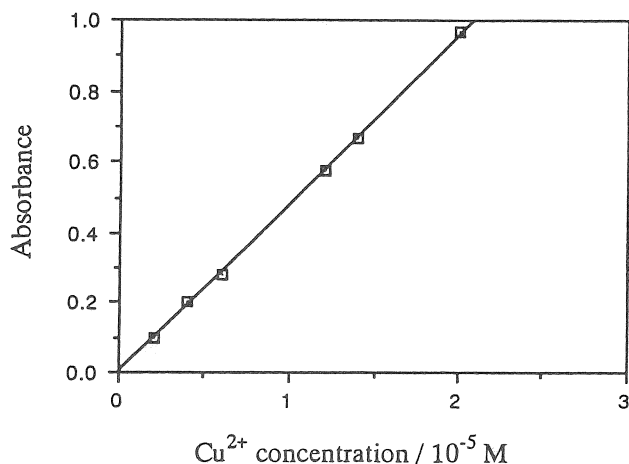


Fig. 5. Calibration graph for copper (II) ion in the artificial seawater using bis(hydrazone) **3a**.

Organic phase: [3a] = 1.0×10^{-5} M in 1,2-dichloroethane
 Aqueous phase: [NaCl] = 4.7×10^{-1} M, [KCl] = 1.1×10^{-2} M,
 [MgCl₂] = 2.7×10^{-2} M, [CaCl₂] = 1.1×10^{-2} M.
 pH 8.0

Table 3. Determination of copper (II) ion in seawater samples.

Sample No.	Cu ²⁺ concentration (10 ⁻⁵ M)	
	Actual	Found
1	0.80	0.79
2	1.00	1.04
3	1.30	1.35
4	1.48	1.49
5	1.60	1.59

簡便で迅速に行えるフローインジェクションやオプティカルセンサーなどの分析法への応用も可能になるものと期待できる。

参考文献

- 1) J.F.Galdard and F.Lions, Inorg.Chem., **2**, 270 (1963).
- 2) M.Otomo and H.Noda, Microchem.J., **23**, 297 (1978).
- 3) R.Wakita, K.Fujiwara, Y.Nakatsuji and M.Okahara, Chem.Lett., **1990**, 1897.
- 4) H.Nakamura, M.Takagi and K.Ueno, Anal.Chem., **52**, 1668 (1980).

Studies on Separation and Determination of Metal Ions Using Crown Compounds.

- Application of Novel Acyclic Bis(hydrazone) Derivatives, Forming Pseudo-Crown Ether Structures, as Chromogenic Extractants for Metal Ions. -

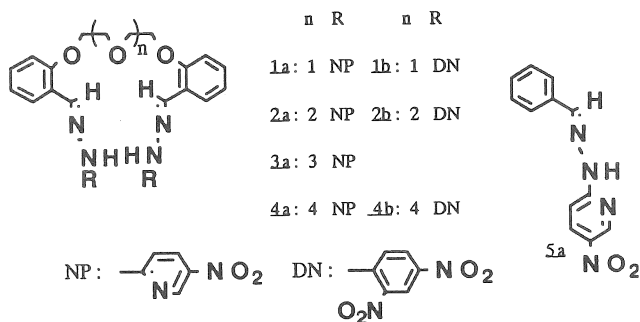
Hidefumi Sakamoto, Junichi Ishikawa, Kunio Doi and Makoto Otomo
Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466

Summary

Hydrazone derivatives bearing some heterocyclic groups have been utilized for colorimetric determination of some transition metal ions because they form stable complexes with the metal ions and their absorption spectra are remarkably changed upon complexation with the metal ions. Especially, the hydrazones form predominantly 2:1 (hydrazone:metal ion) complexes with some kinds of divalent metal ions, such as Cu^{2+} , to extract them into organic phase. It is well-known that an oligoethylene glycol forms the pseudo-cyclic structure, like a crown ether, to give complex with an appropriate alkali metal ions when the donor atoms of the ethylene glycol chain participate in coordination with the metal ion. It occurred to us that a bis(hydrazone) derivative bearing two hydrazone moieties linked with oligoethylene glycol can form binuclear metallic complex with an alkali metal and a transition metal ions to enhance the complexability and selectivity for the transition metal ion.

In this study, novel bis(hydrazone)s were synthesized and the complexabilities and the extractabilities of the bis(hydrazone)s for metal ions were evaluated spectrophotometrically. It was realized that the complexabilities of bis(hydrazone)s for alkali metal ions in H_2O - 1,4-dioxane (72/28 vol%) solution varied with the length of the oligoethylene glycol units. Especially, **3a**, and **4a** and **4b** exhibited high selectivities for Na^+ and K^+ , respectively.

On the solvent extraction of alkali, alkaline earth and some transition metal ions using the hydrazones with nitropyridyl group, Cu^{2+} was selectively extracted from aqueous solution at pH 6.2 into 1,2-dichloroethane while no extraction of the other metal ions were shown. The co-extraction between a particular alkali metal ion and Cu^{2+} with **3a** and **4a** were also realized. Determination of Cu^{2+} in the seawater using **3a** was attained by spectrophotometry.



Structural formulas of hydrazone derivatives.