

## チオナリドの紫外吸収と解離定数

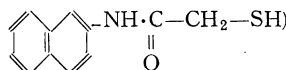
## Ultraviolet Absorption and Dissociation Constant of Thionalide

中 谷 省 三 山 田 三 樹 夫

Shozo Nakaya and Mikio Yamada

## 緒 言

チオナリド (Thioglycolic- $\beta$ -aminonaphthalide) は, Berg らによって硫化



水素族微量元素の沈殿分離試薬として有用なことが報告され<sup>1)</sup>, 中谷はチオナリド金属錯塩が, 有機溶媒に抽出できることを利用して, 天然水などのヒ素の分離定量法を報告した<sup>2)</sup>。チオナリドは, 環境汚染物質としての重金属, たとえば, 銅, 鉛, カドミウム, 水銀などの他の金属からの分離定量試薬として有効なことが期待できるので, われわれは, 今までにこれらの金属のチオナリド錯塩の有機溶媒への抽出条件について検討し, 報告してきた<sup>3)4)</sup>。

今回は, チオナリドおよびチオナリド金属錯塩の紫外吸収とその解離定数を測定し, 定量試薬としての可能性の有無を検討する基礎条件を調べたので報告する。

## 実 験 方 法

## 1. 試 薬

チオナリド: 東京化成工業製チオナリドを再結晶して用いた。再結晶の方法は, 次の通りである。チオナリド 1 g をメタノール 100 ml に溶かし, ろ過して不溶物を除去したのち, ろ液に水 200 ml を加えて, そのとき析出した沈殿をガラスフィルターでろ別し, 50°Cで減圧乾燥した。

メタノール, エタノール, n-ヘキサン, シクロヘキサン, イソプロピルアルコール: 和光純薬製特級試薬を用いた。

エチルエーテル: 和光純薬製エチルエーテル 1 l に硫酸第一鉄アンモニウム飽和溶液 30 ml を水酸化カルシウム 5 g を加えて振とうしたのち蒸留し, 蒸留したエチルエーテルに硫酸第一鉄アンモニウムと水酸化カルシウムを加えて使用時には振とうし, 上澄液を用いた。

緩衝液: pH 4.4~5.6 では, 0.1 N 酢酸と 0.1 M 酢酸ナトリウムで調製 (Michaelis の緩衝液) し, pH 6.0~8.8 では 0.1 M 第一リン酸カリウムと 0.05 M ホウ砂, pH 9.1~11.0 では 0.05 M ホウ砂と 0.05 M 炭酸ナトリウム, pH 11.0~12.0 では 0.1 M 第二リン酸ナトリウム

と 0.1 N 水酸化ナトリウムと水で調製 (以上Kolthoff の緩衝液) した。

ヒ素標準溶液 (1 mg As/ml): 亜ヒ酸 ( $As_2O_3$ ) 1.32 g を 1 N 水酸化ナトリウム 10 ml にとかし, 1 N 硫酸 10 ml を加えて中和したのち, 水で全量を 1 l とした。

カドミウム標準溶液 (1 mg/ml): 塩化カドミウム ( $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 0.23 mg をとり, 水で全量を 100 ml とした。

24 N 硫酸

## 2. 装 置

吸収スペクトルの測定には, 島津製 MPS-50 L 型自記分光光度計, 吸光度の測定には, 日立製パーキン-エルマー 139 型分光光度計を使用した。吸収スペクトル, 吸光度の測定に用いたセルは, 光路長 1 cm の石英セルであった。

pH の測定には, 日立-堀場 M-5 型 pH メーターを使用した。

## 実験結果および考察

## 1. チオナリドの紫外吸収スペクトル

## 1-1 pH の影響

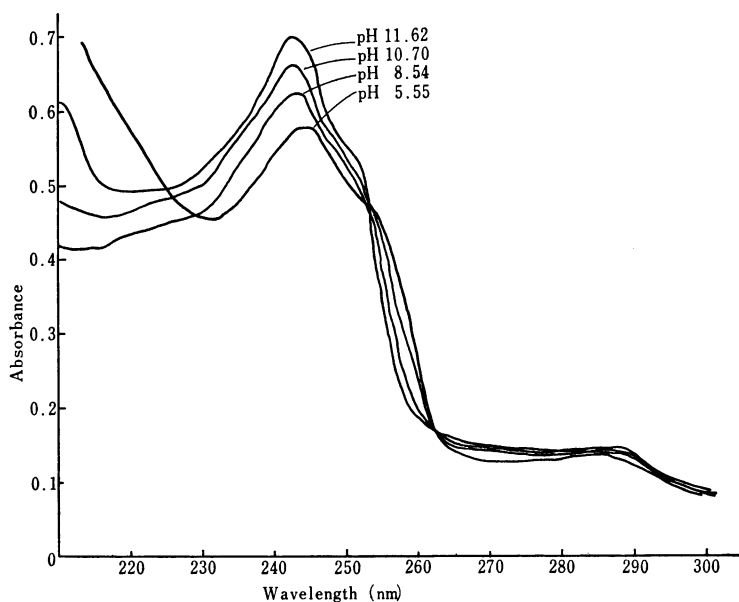
チオナリドの水に対する溶解度は, 非常に小さい (0.01 g/100 ml, 20°C) ので, 測定にはメタノール水の混合溶媒を用いた。

$1.5 \times 10^{-3} M$  チオナリド-メタノール溶液 1 ml を 100 ml メスフラスコにとり, これにメタノール 39 ml, 緩衝液 10 ml を加えたのち, 水で全量を 100 ml とし, 吸収スペクトルを測定した。測定溶液のチオナリド濃度は  $1.5 \times 10^{-5} M$ , メタノール濃度は 40% であった。対照液には, 40% メタノールを用いた。

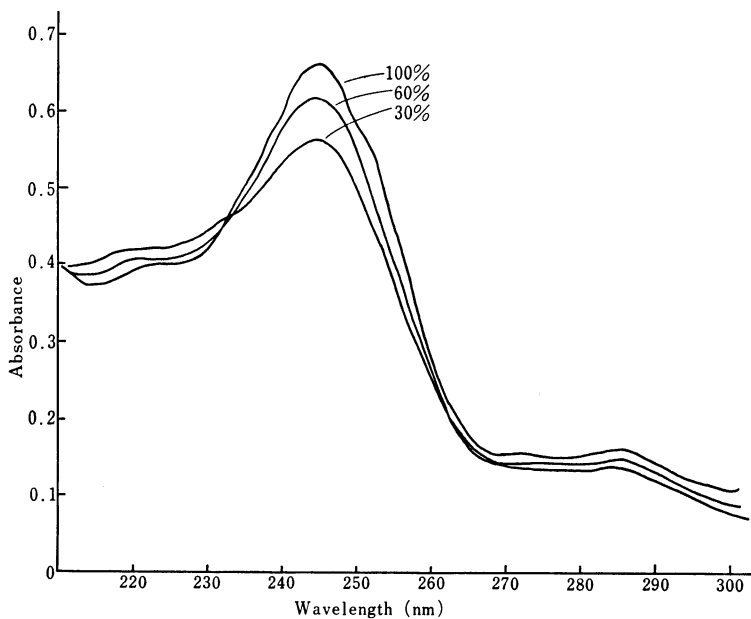
結果を Fig. 1 に示した。表示の pH は, 吸収スペクトル測定溶液について測定したものである。

最大吸収波長は, pH 5.55 では 245 nm, pH 8.54 では 244 nm, pH 10.70 および 11.62 では 243 nm であり pH の上昇にともない, 最大吸収波長の短波長側への移動がみられるが, その影響はわずかであり, チオナリドの紫外吸収は, 243~245 nm と考えられる。

**Fig. 1 Effect of pH on the Ultraviolet Absorption Spectrum of Thionalide-Methanol Solution**



**Fig. 2 Effect of Concentration of Methanol on the Ultraviolet Absorption Spectrum of Thionalide**



**1-2 メタノール濃度の影響**

メタノール濃度を変えた場合のチオナリドの紫外吸収について検討を試みた。

100 ml メスフラスコに、 $1.5 \times 10^{-3} M$  チオナリド-メタノール溶液 1 ml をとり、最終メタノール濃度が、30, 60, 100%になるようにメタノールをとり、水で 100 ml とし、それぞれの濃度のメタノール溶液を対照液として、吸収スペクトルを測定した。結果を Fig. 2 に示した。

メタノール濃度の増加による最大吸収波長の移動はみられず、最大吸収波長は 245 nm であった。また、メタノール濃度の増加により、チオナリドの吸収の強さは増大した。

**1-3 溶媒の種類の影響**

可測最短波長が、210 nm 付近にある 6 種の溶媒を用いて溶媒の違いによるチオナリドの紫外吸収スペクトルへの影響について実験を試みた。

Fig. 3-1 Ultraviolet Absorption Spectrum of Thionalide in Various Solvents

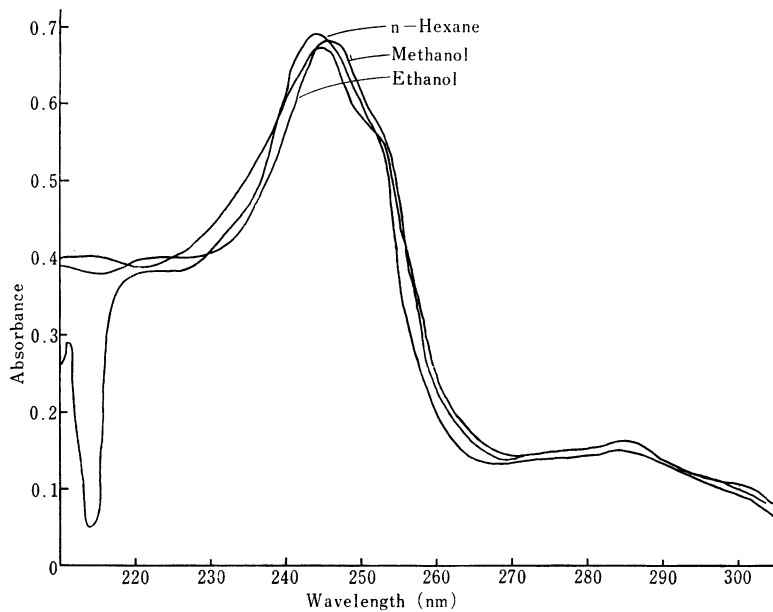
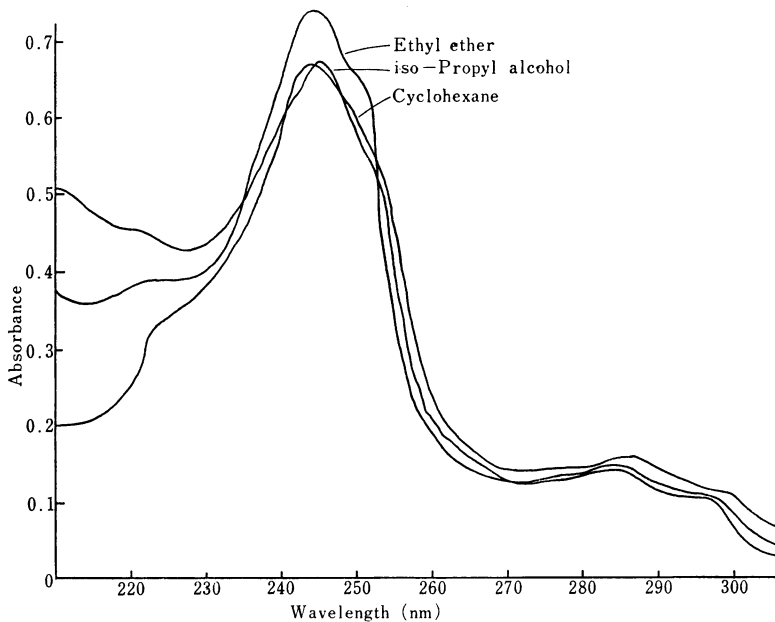


Fig. 3-2 Ultraviolet Absorption Spectrum of Thionalide in Various Solvents



実験に供した溶媒は次のものであった。エタノール（可測最短波長：210 nm）、n-ヘキサン（210 nm）、シクロヘキサン（210 nm）、イソプロピルアルコール（210 nm）、メタノール（215 nm）

100 ml メスフラスコに、 $1.5 \times 10^{-3} M$  チオナリド-メタノール溶液 1 ml をとり、それぞれの溶媒で 100 ml とし紫外吸収スペクトルを測定した。対照液には、メタノール 1% を含むそれぞれの溶媒を用いた。結果を Fig. 3 に

示した。

最大吸収波長は、n-ヘキサン 244 nm、エチルエーテルおよびシクロヘキサン 244.5 nm、メタノール 245 nm、エタノールおよびイソプロピルアルコール 245.5 nm であり溶媒の種類による最大吸収波長の移動、紫外吸収スペクトルの変化はほとんど認められなかった。

## 2. チオナリド-金属錯塩の紫外吸収スペクトル

チオナリドの紫外吸収スペクトルとチオナリド-金属錯

Fig. 4 Ultraviolet Absorption Spectrum of As-Thionalide Complex in Ethylether

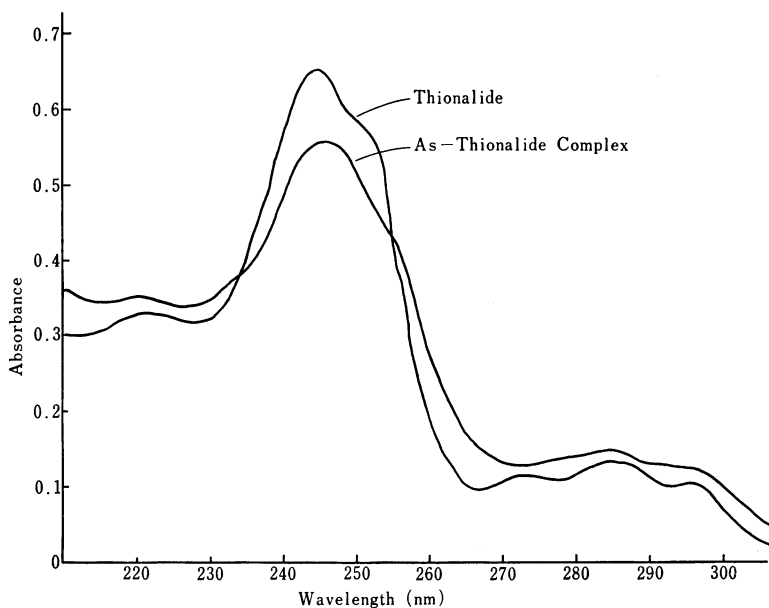
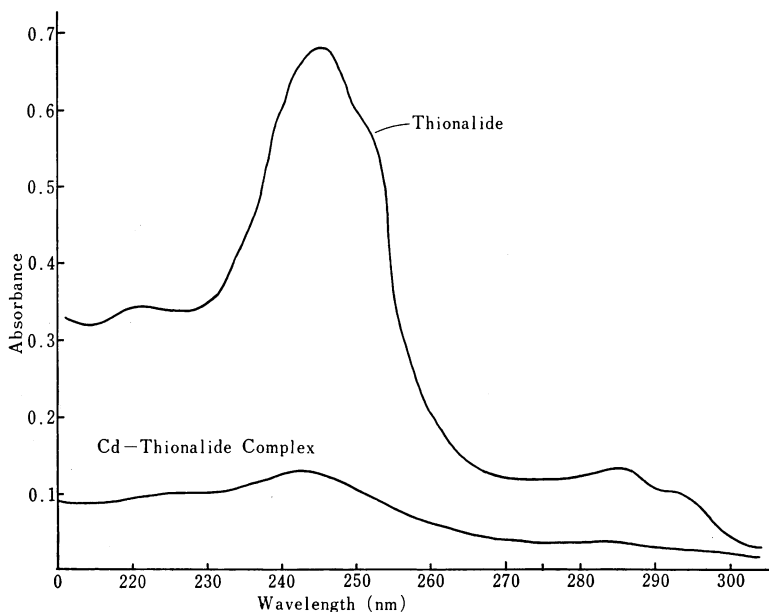


Fig. 5 Ultraviolet Absorption Spectrum of Cd-Thionalide Complex in Ethylether



塩の紫外吸収スペクトルの相違を検討する目的で、ヒ素とカドミウムについて、チオナリド—金属錯塩の紫外吸収スペクトルを測定した。

2-1 ヒ素-チオナリド錯塩の紫外吸収スペクトル

1 mg/ml 3 価ヒ素標準溶液 25 ml, 水 75 ml, 24 N 硫酸 20 ml をとった分液漏斗に  $1.5 \times 10^{-3} M$  チオナリド—メタノール溶液 1 ml を加えて15分間放置し、ヒ素—チオナ

リド錯塩を生成させ、これをエチルエーテル 30 ml で抽出し、5 倍稀釈して、紫外吸収スペクトルを測定した。チオナリドの紫外吸収スペクトルは、ヒ素標準溶液を水におきかえ、あとは同様に操作して測定した。対照液には、エチルエーテルを用いた。

ヒ素—チオナリド錯塩生成時の溶液中のヒ素濃度は  $2.8 \times 10^{-3} M$ , チオナリド濃度は  $1.25 \times 10^{-5} M$  であり、ヒ素

一チオナリド錯塩のヒ素：チオナリドは、1：3である<sup>3)</sup>から、チオナリドに対するヒ素濃度は約200倍で十分過剰であり、理論的にはエーテル層にチオナリドは存在しない。結果を Fig. 4 に示した。

ヒ素一チオナリド錯塩の紫外吸収スペクトルは、チオナリドの紫外吸収スペクトルと比べ、最大吸収波長の移動はみられなかった。

**2-2 カドミウム-チオナリド錯塩の紫外吸収スペクトル**  
 1 mg/ml カドミウム標準溶液 25 ml, 水 65 ml, pH 8.0 の緩衝液 10 ml をとり、これに  $1.5 \times 10^{-3}$  M チオナリドメタノール溶液 1 ml を加え、15分間放置し、カドミウム一チオナリド錯塩を生成させ、これをエチルエーテル 30 ml で抽出後5倍希釈して紫外吸収スペクトルを測定した。錯塩生成時のカドミウム濃度は  $2.22 \times 10^{-4}$  M, チオナリド濃度は  $1.50 \times 10^{-5}$  M であり、チオナリドに対してカドミウムは15倍量であり、カドミウム：チオナリドが、1：2 で錯塩を生成するから、十分に錯塩が生成され、ヒ素と同様チオナリドは、エーテル層に存在しないものと思われる。チオナリドの紫外吸収スペクトルは、カドミウム標準溶液を水にかえ、あとは同様に操作して測定した。対照液にはエチルエーテルを用いた。結果を Fig. 5 に示した。

カドミウム一チオナリド錯塩の紫外吸収スペクトルは、およそ 245 nm 付近に最大吸収波長をもつ、低くブロードな形状を示し、チオナリドの紫外吸収スペクトルとは異なった。

### 3. チオナリドの解離定数

解離定数の測定は、pH の異なるチオナリド-メタノール溶液の 243 nm における吸光度を測定し、これを pH に対してプロットすると、最大吸光度を最小吸光度の和の2分の1に相当する吸光度に対応する pH が、解離定数 pK に等しくなることを利用して行なった。

100 ml メスフラスコに、 $1.5 \times 10^{-3}$  M チオナリド-メタノール溶液 1 ml, メタノール 39 ml, 緩衝液 10 ml, そして測定溶液のイオン強度を0.1に保つために、1 M 過塩素酸ナトリウムの適当量を加えたのち、水で 100 ml とし、吸光度を測定した。対照液は、40%メタノールであった。

吸光度を pH に対してプロットしたものを Fig. 6 に示した。この図より  $\frac{1}{2}$  (最小吸光度 0.588 + 最大吸光度 0.710) = 0.649 に対応する pH, すなわち 解離定数 pK は 8.5 であった。

### 4. チオナリドの分子吸光係数

チオナリドの濃度を種々に変え、分子吸光係数を求めた。100 ml メスフラスコに、最終チオナリド濃度が、Table 1 に示すように6段階となるようにチオナリドをとり、メタノールで 100 ml としたのち、245 nm における吸光度を測定し、分子吸光係数を求めた。チオナリドの分子吸光係数は Table 1 に示すように 4 万台であった。

Fig. 6 Relationship between Ultraviolet Absorption of Thionalide-Methanol Solution and pH

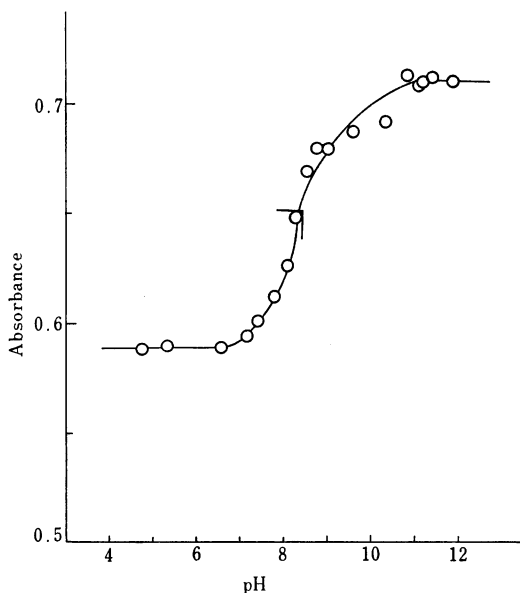


Table 1. Molecular Extinction Coefficient of Thionalide

Concentration of Thionalide	Absorbance ( $E_{max}$ )	Molecular Extinction Coefficient ( $\epsilon_{max}$ )
$0.3 \times 10^{-5}$ M	0.135	$4.50 \times 10^4$
$0.6 \times 10^{-5}$ M	0.260	$4.33 \times 10^4$
$0.9 \times 10^{-5}$ M	0.405	$4.50 \times 10^4$
$1.2 \times 10^{-5}$ M	0.530	$4.42 \times 10^4$
$1.5 \times 10^{-5}$ M	0.658	$4.39 \times 10^4$
$1.8 \times 10^{-5}$ M	0.795	$4.42 \times 10^4$

以上の実験結果から次のようなことが考えられる。すなわち pK が 8.5 であるのでチオナリドは金属と十分安定な錯塩を作ると考えられ、これらのことは以前の報告<sup>2)3)4)</sup>からも推定できる。また分子吸光係数も 4 万台であり、244 nm の位置に明瞭な吸収をもつので紫外吸光度による定量試薬としての利用度も十分考えられる。しかし、ヒ素一チオナリド錯塩の吸収はチオナリド自身の吸収波長と同位置であり、またカドミウムでは 200~300 nm の間でかなり高濃度溶液であるにもかかわらず吸収がほとんどみられなかった。また実験の抽出時には過剰のチオナリドと金属錯塩を分離することは困難であるので、このままではチオナリドを比色定量試薬として利用することは困難であると考えられる。

ヒ素錯塩は明瞭な吸収を試薬と同じ位置にもち、カドミウムの場合はほとんど吸収を持たなかった原因については不明であるが、以前にわれわれが報告したように、ヒ素一チオナリド錯塩は他の金属と異って特異的に強酸性 (4 N- $H_2SO_4$ ) 溶液から抽出され、したがって他金属とは異なっ

てプロトン附加錯体として結合をしている可能性も考えられ、このような相異が吸収の相異に関係あるのかも知れない。これらのことについては別の機会に検討する予定である。

### 要 約

チオナリドについて、紫外吸収スペクトル、解離定数および分子吸光係数、またチオナリド金属錯塩の紫外吸収スペクトルを測定し、以下の結果を得た。

1) チオナリドの紫外吸収スペクトルは、pHの上昇とともに、短波長側に移動するが、その影響はわずかであり、最大吸収波長は、243~245 nm にあった。

2) チオナリドの紫外吸収スペクトルは、メタノール濃度により最大吸収波長への影響はみられず、245 nm であった。吸収の強さは、濃度の上昇とともに増大した。

3) チオナリドの紫外吸収スペクトルは、供試した6種の溶媒ではほとんど変らなかつた。

4) ヒ素-チオナリド錯塩の紫外吸収スペクトルは、チオナリドの紫外吸収スペクトルと比べ、最大吸収波長の移動はみられなかつた。

5) カドミウム-チオナリド錯塩の紫外吸収スペクトルは、チオナリドの紫外吸収スペクトルと比べ、最大吸収波長の移動はみられないが、吸収の強さは非常に少なくなる。

6) チオナリドの解離定数  $pK$  は、8.5であった。

7) チオナリドの分子吸光係数は、4万台にあった。

以上のことからチオナリドは金属と十分安定な錯塩を作るが、その錯塩の紫外吸収は試薬自身の吸収波長と同位置か、または吸収が非常に弱いのでこのままでは定量試薬としては利用できないと考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) Berg, R. et al.: *Angew. Chem.*, 48, 430 (1935)
- 2) 中谷省三: *分析化学*, 12, 241 (1963)
- 3) 中谷省三, 他: *分析化学会道支部大会報告* (1968).
- 4) 中谷省三, 他: *分析化学討論会報告* (1973)

### Ultraviolet Absorption and Dissociation Constant of Thionalide

Shozo Nakaya and Mikio Yamada  
(Hokkaido Institute of Public Health)

Thionalide is expected as a reagent to be useful for the separation and determination of some heavy metals which are connected with environmental pollution.

To examine the possibility of this reagent for quantitative analysis, some basic examinations were performed.

In this report the ultraviolet absorption of thionalide and thionalide-metal complexes and dissociation constant of thionalide were described. The result are as follows:

- 1) UV absorption spectrum of thionalide was slightly shifted to a short wavelength site with the rise of pH, but the effect was very small. The maximum absorption wavelength was 243-245 nm.
- 2) UV absorption spectrum of thionalide was not affected by the concentration of metanol. The maximum absorption wavelength was 245 nm. The strength of absorption was increased with the rise of the concentration of metanol.
- 3) UV absorption spectrum of thionalide was hardly affected by the differences in solvents.
- 4) The shift of wavelength in the UV absorption spectrum of As-thionalide complex was not observed in comparison with that of thionalide.
- 5) The shift of wavelength was not observed either in the UV absorption spectrum of Cd-thionalide complex, but the strength of UV absorption in Cd-thionalide complex was very small.
- 6) The dissociation constant ( $pK$ ) of thionalide was 8.5.
- 7) The molecular extinction coefficient of thionalide was at the level of 40,000.