

ノ ー ト

## 5-アルキルオキシメチル-8-キノリノール誘導体の銅(II)イオン抽出能に及ぼす7位ハロゲン化の効果

松田駿太郎<sup>1,2</sup>, 森田耕太郎<sup>1</sup>, 平山 直紀<sup>1,3</sup>, 井村 久則<sup>®1</sup>

### 1 緒 言

8-キノリノール (HQ) は二座配位の両性キレート試薬として、金属イオンの抽出分離は元より、吸光光度定量や蛍光光度定量に汎用されており、基礎から応用まで幅広く研究されている<sup>1)2)</sup>。HQの5位に鎖長の異なるアルキルオキシメチル基を導入することにより、その疎水性を制御することができ、金属イオンの抽出分離と濃縮効率、さらには界面吸着性を利用した抽出速度の制御も可能なことが報告されている<sup>3)</sup>。一方、HQの5,7位をハロゲン化した、5,7-ジクロロ-8-キノリノールや5,7-ジブromo-8-キノリノール、5,7-ジヨード-8-キノリノールでは、HQより酸性度が高くなり、水-クロロホルム抽出系におけるU(VI)、La(III)、Th(IV)の抽出定数増大が報告されている<sup>4)</sup>。以上のことから、HQの5位にアルキルオキシメチル基を導入し、7位をハロゲン化することで、疎水性と酸性度、そして界面吸着性の調節が期待される。実際に、著者の一人によって7-ブromo-5-オクチルオキシメチル-8-キノリノールが合成され、Ga(III)の固相抽出<sup>5)</sup>、Mo(VI)の液液抽出<sup>6)</sup>において高い抽出能力を有することが見いだされている。

本研究では、5-アルキルオキシメチル-8-キノリノール誘導体の基本化合物として5-メトキシメチル-8-キノリノール (HO<sub>1</sub>Q) を合成し、その7位を臭素化及びヨウ素化した7-ブromo-5-メトキシメチル-8-キノリノール (HBrO<sub>1</sub>Q) 及び7-ヨード-5-メトキシメチル-8-キノリノール (HIO<sub>1</sub>Q) を新規に合成した。これらの抽出試薬の水-四塩化炭素間の分配挙動を調べ、疎水性及び酸性度を評価した。また、Cu(II)イオンに関して見いだされた極めて高い抽出能について、キレートの外圏溶媒和の観点から抽出平衡を解析し考察した。

### 2 実 験

#### 2・1 試 薬

抽出試薬は、HQ (和光純薬工業製、特級) を原料として後述のように合成した。試薬の液液分配及びCu(II)の抽出実験では、pH緩衝剤として、モノクロロ酢酸、酢酸、及びグッド緩衝剤 [2-モルホリノエタンスルホン酸 (MES)、3-モルホリノプロパンスルホン酸 (MOPS)、*N*-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-3-アミノプロパンスルホン酸 (TAPS)、*N*-シクロヘキシル-2-アミノエタンスルホン酸 (CHES)] を用い、過塩素酸及び水酸化ナトリウムを用いてpHを調節した。抽出溶媒として四塩化炭素を用いた。試薬はすべて特級またはそれ以上の純度のものを用いた。

Cu(II)の標準溶液として、高純度金属銅 (99.99%+) を硝酸に溶解し、過塩素酸を加えて蒸発乾固することにより硝酸を除去し、0.050 M Cu(II)の過塩素酸酸性溶液とした。

#### 2・2 装 置

日本分光 V-570 型紫外可視分光光度計を抽出試薬濃度の測定に用いた。日立 Z-6100 型偏光ゼーマン原子吸光分光光度計及び日立 Z-8270 型黒鉛炉偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を Cu 濃度の測定に使用した。二相の攪拌には、TAITEC SR-1 型振とう機を使用し、毎分 250 回で振とうした。pH 測定には、HORIBA 9678-10D ガラス複合電極と HORIBA F52 型 pH メーターを使用した。

#### 2・3 抽出試薬の合成

**2・3・1 HO<sub>1</sub>Q の合成** 既報<sup>7)</sup>に従い、HQ から 5-クロロメチル-8-キノリノール塩酸塩を経て合成及び精製し、元素分析及び<sup>1</sup>H NMR で同定した。元素分析計算値 (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>: C 69.83 %, H 5.86 %, N 7.40 %)、測定値 (C 69.58 %, H 5.82 %, N 7.45 %)。<sup>1</sup>H NMR (HO<sub>1</sub>Q, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.39 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 4.79 (s, 2H, φ-CH<sub>2</sub>-O); 7.09-8.81 (m, 5H, φ)。

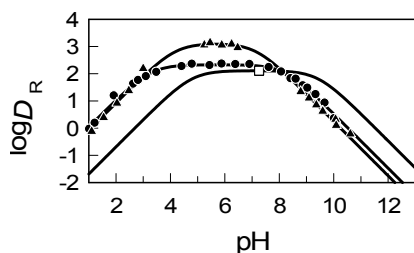
**2・3・2 HBrO<sub>1</sub>Q の合成** 既報<sup>8)</sup>を参考に合成した。HO<sub>1</sub>Q 0.40 g (2.2 × 10<sup>-3</sup> mol) をメタノールに溶解し、

® E-mail: imura@se.kanazawa-u.ac.jp

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科: 920-1192 石川県金沢市角間町

<sup>2</sup> 現在所属 大阪府警察本部科学捜査研究所: 541-0053 大阪府大阪市中央区本町 1-3-18

<sup>3</sup> 現在所属 東邦大学理学部化学科: 274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1



**Fig. 1** Distribution ratio of HL as a function of pH  
 $\text{CCl}_4$ , 0.1 M (H, Na)ClO<sub>4</sub>, 25 °C. □, HO<sub>1</sub>Q; ●, HBrO<sub>1</sub>Q; ▲, HIO<sub>1</sub>Q.

6 M 塩酸を加え、攪拌しながら 1.6 mM 臭素酸カリウムと 8.8 mM 臭化カリウムを含む水溶液 ( $4.8 \times 10^{-3}$  mol Br<sub>2</sub>) を滴下し、室温で 1 h 攪拌した。水酸化ナトリウムで中和して生成物を沈殿させ、0.1 M アスコルビン酸水溶液、次いで水で洗浄した。沈殿をクロロホルムに溶解し、水で数回洗浄した後、クロロホルムを蒸発させて結晶を析出させ、エタノールから再結晶した。元素分析計算値 (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub>: C 49.28 %, H 3.76 %, N 5.22 %), 測定値 (C 49.15 %, H 3.77 %, N 5.38 %). <sup>1</sup>H NMR (HBrO<sub>1</sub>Q, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.40 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 4.76 (s, 2H, φ-CH<sub>2</sub>-O); 7.50-8.81 (m, 4H, φ).

**2.3.3 HIO<sub>1</sub>Q の合成** 既報<sup>9)</sup>を参考に合成した。HO<sub>1</sub>Q 0.19 g ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol) をメタノールに溶解し、 $1.0 \times 10^{-2}$  M 亜塩素酸ナトリウムと  $2.0 \times 10^{-2}$  M ヨウ化カリウムを含む水溶液 ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol I<sub>2</sub>) を加え、さらに、濃塩酸を加えて室温で攪拌した。水で希釈後、酢酸エチルで抽出し、塩化ナトリウム飽和の 0.1 M アスコルビン酸水溶液、次いで水で洗浄し、酢酸エチルを蒸発することにより結晶を析出させ、エタノールから再結晶した。元素分析計算値 (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>I<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>: C 41.93 %, H 3.20 %, N 4.44 %), 測定値 (C 41.97 %, H 3.19 %, N 4.44 %). <sup>1</sup>H NMR (HIO<sub>1</sub>Q, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.39 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 4.74 (s, 2H, φ-CH<sub>2</sub>-O); 7.50-8.79 (m, 4H, φ).

#### 2.4 抽出試薬の分配

1.0 mM の緩衝剤と 0.10 M の (H, Na)ClO<sub>4</sub> を含む水相 5.0 mL に、1.0 mM の抽出試薬を含む四塩化炭素相 5.0 mL を加え、1 h 振とうした。相分離後、水相を取り出し pH を測定した。また、別に水相 1.0 mL を取り出し 1 M 硫酸酸性となるように適当に希釈し、それぞれの試薬の吸収極大における吸光度を測定した。有機相の吸光度も同様に測定し、両相の試薬濃度から試薬の分配比 ( $D_R$ ) を算出した。

#### 2.5 金属イオンの抽出

$1.0 \times 10^{-5}$  M の Cu(II) イオン及び 1.0 mM の緩衝剤を含

**Table 1** Distribution constant and acid dissociation constants of HL at 25 °C

HL	log $K_{DR}$	p <i>K</i> <sub>a,NH</sub>	p <i>K</i> <sub>a,OH</sub>
HQ	2.05 <sup>a)</sup>	5.00 <sup>b)</sup>	9.66 <sup>b)</sup>
HO <sub>1</sub> Q	2.11 ± 0.01	4.80 <sup>c)</sup>	9.42 <sup>c)</sup>
HBrO <sub>1</sub> Q	2.35 ± 0.02	3.35 ± 0.04	8.19 ± 0.03
HIO <sub>1</sub> Q	3.17 ± 0.03	4.34 ± 0.07	7.12 ± 0.06

CCl<sub>4</sub>, 0.10 M (H, Na)ClO<sub>4</sub>. a) Ref. 10; b) Ref. 11; c) Ref. 3.

む 0.10 M (H, Na)ClO<sub>4</sub> 水溶液 5.0 mL に、 $3.0 \times 10^{-4}$  M の抽出試薬を含む四塩化炭素 5.0 mL を加え、30 min 振とうした。相分離後、水相の pH を測定した。有機相に抽出された Cu(II) を定量するために 4.0 mL を分取し、同容の 1 M 硝酸と 30 min 振とうし、Cu(II) を逆抽出した。正抽出後及び逆抽出後の水相を用いて両相中の Cu(II) 濃度を原子吸光度計を用いて測定し、抽出率 (%*E*) 及び分配比 ( $D_M$ ) を算出した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 試薬の分配

8-キノリノール誘導体を HL と表すと、 $D_R$  は次式のように書ける。

$$D_R = \frac{[\text{HL}]_{\text{org}}}{[\text{H}_2\text{L}^+] + [\text{HL}] + [\text{L}^-]} \quad (1)$$

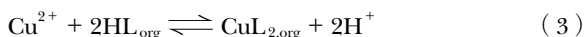
ここで、下付 org は有機相を、下付の無いものは水相を表す。H<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 及び HL の酸解離定数をそれぞれ  $K_{a,NH}$  及び  $K_{a,OH}$  とし、HL の四塩化炭素-水間の分配定数を  $K_{DR}$  とすると、式(1) は次式のように表される。

$$D_R = \frac{K_{DR}}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a,NH}}\right) + 1 + \left(\frac{K_{a,OH}}{[\text{H}^+]}\right)} \quad (2)$$

log  $D_R$ -pH プロットを Fig. 1 に示す。式(2)に基づく最小二乗フィッティングにより、 $K_{DR}$  及び  $K_{a,NH}$ ,  $K_{a,OH}$  を算出した。結果を HQ の文献値とともに Table 1 に示す。HO<sub>1</sub>Q の 7 位をハロゲン化することにより、 $K_{DR}$  が増大するとともに、p*K*<sub>a,NH</sub>, p*K*<sub>a,OH</sub> が大幅に低下することが分かる。それぞれの p*K*<sub>a</sub> の低下は、ハロゲンの電子吸引性の効果によるものと考えられる。また、H を X に置換すると  $K_{DR}$  が増大することが知られており、Br と I の原子容あるいは疎水性パラメータ ( $\pi$ )<sup>12)</sup> の順に  $K_{DR}$  が大きくなっている。

#### 3.2 Cu(II) の抽出

**3.2.1 抽出平衡と平衡定数の評価** HL による Cu(II) の抽出平衡は次のように書ける。



この平衡定数すなわち抽出定数 ( $K_{\text{ex}}$ ) は次式で定義される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuL}_{2,\text{org}}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}_{\text{org}}]^2} \quad (4)$$

金属の分配比 ( $D_M$ ) は, 次式のように表される。

$$D_M = \frac{[\text{CuL}_{2,\text{org}}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}^+] + [\text{CuL}_2]} \quad (5)$$

式(3)~(5)より,  $D_M$ と  $[\text{L}^-]$ の関係式は, 水相中のCu-L錯体の存在が無視できるとき, 次のように表される。

$$\log D_M = 2\log [\text{L}^-] + \log K_{\text{ex}} + 2\log K_{\text{DR}} + 2pK_{\text{a,OH}} \quad (6)$$

一方, 水相中の錯体の存在が無視できないときは, 次式のように書ける。

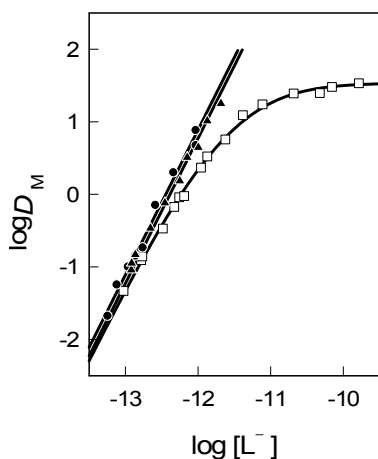


Fig. 2 Distribution ratio of Cu(II) as a function of the  $\text{L}^-$  concentration in the aqueous phase

$3.0 \times 10^{-4} - 3.0 \times 10^{-3}$  M HL in  $\text{CCl}_4$ , 0.10 M (H, Na)  $\text{ClO}_4$ , 25 °C. □,  $\text{HO}_1\text{Q}$ ; ●,  $\text{HBrO}_1\text{Q}$ ; ▲,  $\text{HIO}_1\text{Q}$ .

$$\log D_M = 2\log [\text{L}^-] - \log (1 + \beta_1[\text{L}^-] + \beta_2[\text{L}^-]^2) + \log K_{\text{ex}} + 2\log K_{\text{DR}} + 2pK_{\text{a,OH}} \quad (7)$$

ここで,  $\beta_1$ 及び $\beta_2$ は, それぞれ水相中での  $\text{CuL}^+$ 及び $\text{CuL}_2$ の生成定数である。

抽出試薬の  $K_{\text{DR}}$ 及び $K_{\text{a,NH}}$ ,  $K_{\text{a,OH}}$ を用いて, 水相中の配位子濃度  $[\text{L}^-]$ を計算し,  $\log D_M$ を  $\log [\text{L}^-]$ に対してプロットした. Fig. 2に示すように,  $\text{HBrO}_1\text{Q}$ 及び $\text{HIO}_1\text{Q}$ においては, 実験した濃度範囲で直線関係が得られ, 水相中の錯体の存在が無視できることが分かる. 一方,  $\text{HO}_1\text{Q}$ のプロットは曲線となり,  $[\text{L}^-]$ の高い領域で一定値に近づいている. これは, 水相中でのCu-L錯体の存在を示している. したがって, それぞれ式(6), (7)を用いて最小二乗法により解析した. 得られた $\beta_n$ 及び $K_{\text{DM}}$ ,  $K_{\text{ex}}$ をTable 2に示す.  $\text{HO}_1\text{Q}$ のハロゲン化によって $K_{\text{ex}}$ が著しく上昇した. 特に, ヨード化した $\text{HIO}_1\text{Q}$ は, これまでに報告されたHQ誘導体<sup>13)</sup>の中で最大の $K_{\text{ex}}$ をもつことが分かった.

Table 2において, 二相安定度定数 ( $K_{\text{DM}}\beta_2$ )を求めたところ,  $\text{HO}_1\text{Q}$ 誘導体間ではほぼ一定の値をとることを見いだした. ここで,  $K_{\text{DM}}\beta_2$ がほぼ同値であるのは, ハロゲン化により $\text{HIO}_1\text{Q}$ 誘導体の塩基性が低下し, 対応する $\text{CuL}_2$ 錯体の $\beta_2$ の低下が予想されるが, その一方でハロゲン化により $\text{CuL}_2$ 錯体の分配定数 ( $K_{\text{DM}}$ )のさらなる増大が起こったためと考えられる. HQを用いてAl(III)などの金属イオンを抽出した際に, 金属錯体の配位酸素原子に水分子が水素結合により溶媒和することが知られている<sup>14)</sup>. そのため, 分配定数が低く, 有機相への抽出性は低い. この抽出系に3,5-ジクロロフェノール (DCP)を添加すると, DCPが水分子に換わって配位酸素原子に水素結合し, 金属イオンの分配比が増大する<sup>14)</sup>. そこで, Cu(II)- $\text{HO}_1\text{Q}$ 誘導体系においてこの現象を検証するために, 水素結合供与体としてDCPを添加し, Cu(II)の抽出増大効果に及ぼす7位ハロゲン化の影響について調べた.

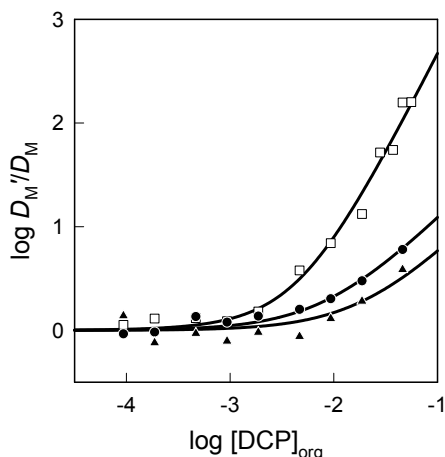
3・2・2 水素結合供与体 (DCP) の効果 DCPを添加した際に有機相中では以下の平衡が成り立つ.



Table 2 Equilibrium constants of Cu(II) at 25°C

HL	$\log K_{\text{ex}}$	$\log K_{\text{DM}}^{\text{a)}$	$\log \beta_1^{\text{b)}$	$\log \beta_2^{\text{c)}$	$\log K_{\text{DM}}\beta_2$
HQ	1.17 <sup>d)</sup>	1.82 <sup>e)</sup>	11.96 <sup>d)</sup>	22.77 <sup>d)</sup>	24.59
$\text{HO}_1\text{Q}$	$1.41 \pm 0.09^{\text{e)}$	$1.53 \pm 0.03$	$12.10 \pm 0.08$	$23.19 \pm 0.04$	24.72
$\text{HBrO}_1\text{Q}$	$3.83 \pm 0.10$	—	—	—	24.91
$\text{HIO}_1\text{Q}$	$4.27 \pm 0.12$	—	—	—	24.85

$\text{CCl}_4$ , 0.10 M (H, Na) $\text{ClO}_4$ . a)  $K_{\text{DM}} = [\text{CuL}_{2,\text{org}}]/[\text{CuL}_2]$ ; b)  $\beta_1 = [\text{CuL}^+]/[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]$ ; c)  $\beta_2 = [\text{CuL}_2]/[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2$ ; d) Ref. 15; e) calculated using  $K_{\text{ex}} = K_{\text{DM}}\beta_2K_{\text{a,OH}}^2/K_{\text{DR}}^2$ .



**Fig. 3** Effect of 3,5-dichlorophenol on the distribution ratio of Cu(II) in the HL-CCl<sub>4</sub> system 3.0 × 10<sup>-4</sup> M HL, 0.10 M (H, Na)ClO<sub>4</sub>, 25 °C. □, HO<sub>1</sub>Q; ●, HBrO<sub>1</sub>Q; ▲, HIO<sub>1</sub>Q.

この反応の会合定数  $\beta_{\text{ass},n}$  は次式のように表される。

$$\beta_{\text{ass},n} = \frac{[\text{CuL}_2 \cdot n\text{DCP}]_{\text{org}}}{[\text{CuL}_2]_{\text{org}} [\text{DCP}]_{\text{org}}^n} \quad (9)$$

CuQ<sub>2</sub> キレートの場合、DCP は 2 分子まで付加することが知られており<sup>15)</sup>、DCP を添加した際の分配比 ( $D_M'$ ) は次式のように表される。

$$D_M' = \frac{[\text{CuL}_2]_{\text{org}} (1 + \beta_{\text{ass},1} [\text{DCP}]_{\text{org}} + \beta_{\text{ass},2} [\text{DCP}]_{\text{org}}^2)}{[\text{Cu}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{L}^-] + \beta_2 [\text{L}^-]^2)} \quad (10)$$

ゆえに、分配比の変化量 ( $D_M'/D_M$ ) は次式のように書ける。

$$D_M'/D_M = 1 + \beta_{\text{ass},1} [\text{DCP}]_{\text{org}} + \beta_{\text{ass},2} [\text{DCP}]_{\text{org}}^2 \quad (11)$$

DCP 濃度に対する  $D_M'/D_M$  のプロットを Fig. 3 に示す。式(11) を用いて非線形最小二乗フィッティングにより解析し、得られた  $\beta_{\text{ass},n}$  を Table 3 に示す。HBrO<sub>1</sub>Q と HIO<sub>1</sub>Q では  $\beta_{\text{ass},1}$  が低下し、もはや  $\beta_{\text{ass},2}$  は観測されなかった。ハロゲン化で抽出試薬の酸性度が增大することによって金属錯体中の配位酸素原子の塩基性が低下し、水素結合受容性も低下することが確かめられた。これにより、錯体の外圏水

**Table 3** Association constants of CuL<sub>2</sub> with DCP in CCl<sub>4</sub> at 25 °C

HL	log $\beta_{\text{ass},1}$	log $\beta_{\text{ass},2}$
HQ	2.56 <sup>a)</sup>	4.57 <sup>a)</sup>
HO <sub>1</sub> Q	2.40 ± 0.20	4.67 ± 0.07
HBrO <sub>1</sub> Q	2.05 ± 0.04	—
HIO <sub>1</sub> Q	1.69 ± 0.11	—

a) Ref. 15.

和も弱くなり、分配定数が増大することが説明できる。

#### 4 結 論

HO<sub>1</sub>Q の 7 位ハロゲン化による疎水性及び酸性度の増大が確認された。また、7 位ハロゲン化により、Cu(II) に対する抽出能の著しい増大が観察され、特に HIO<sub>1</sub>Q は、8-キノリノール誘導体を用いた Cu(II) の抽出において、最も高い抽出定数をもつことが分かった。

#### 文 献

- 1) T. Sekine, Y. Hasegawa: "Solvent Extraction Chemistry", (1977), (Marcel Dekker, New York).
- 2) 大橋弘三郎, 崔 聖鎔, 扇柳 仁: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 807 (2000).
- 3) K. Ohashi, H. Imura, S. Mochizuki, K. Hiratani: *Min. Pro. Ext. Met. Rev.*, **17**, 169 (1997).
- 4) D. Dyrssen, M. Dyrssen, E. Johansson: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 341 (1956).
- 5) N. Hatori, H. Imura, A. Ohashi, K. Ohashi: *Anal. Sci.*, **24**, 1637 (2008).
- 6) A. Ohashi, E. Fujimine, M. Ishioka, H.-B. Kim, H. Imura, K. Ohashi: *Solv. Extr. Res. Devel. Jpn.*, **17**, 35 (2010).
- 7) K. Ohashi, S. Nakata, M. Katsume, K. Nakamura, K. Yamamoto: *Anal. Sci.*, **1**, 467 (1985).
- 8) M. Kolobielski: *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 275 (1966).
- 9) L. Lista, A. Pezzella, A. Napolitano, M. d'Ischia: *Tetrahedron*, **64**, 234 (2008).
- 10) T. Wakabayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2836 (1967).
- 11) D. Dyrssen: *Svensk. Kem. Tidskr.*, **64**, 213 (1952).
- 12) C. Hansch, A. Leo: "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", (1979), (J. Wiley & Sons, New York).
- 13) H. Imura, H. Ikeda, K. Nakayama, K. Ohashi: *Anal. Sci.*, **9**, 355 (1993).
- 14) H. Imura, T. Ozawa, A. Ohashi, K. Ohashi: *Solv. Extr. Res. Devel. Jpn.*, **15**, 71 (2008).
- 15) S. Katsuta, N. Suzuki: *Anal. Lett.*, **26**, 947 (1993).

## Effect of Halogenation of 5-Alkyloxymethyl-8-quinolinol Derivatives at 7-Position on Extraction Capability of Copper(II) Ion

Shuntaro MATSUTA<sup>1,2</sup>, Kotaro MORITA<sup>1</sup>, Naoki HIRAYAMA<sup>1,3</sup> and Hisanori IMURA<sup>®1</sup>

<sup>®</sup> E-mail : imura@se.kanazawa-u.ac.jp

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

<sup>2</sup> Present address, Forensic Science Laboratory, Osaka Prefectural Police Headquarters, 1-3-18, Honmachi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0053

<sup>3</sup> Present address, Department of Chemistry, Toho University, 2-2-1, Miyama, Funabashi-shi, Chiba 274-8510

(Received March 15, 2012 ; Accepted May 8, 2012)

Novel 8-quinolinol derivatives, 7-bromo-5-methoxymethyl-8-quinolinol (HBrO<sub>1</sub>Q) and 7-iodo-5-methoxymethyl-8-quinolinol (HIO<sub>1</sub>Q), were synthesized by halogenating 5-methoxymethyl-8-quinolinol at the 7-position. From the distribution behavior of the reagents between carbon tetrachloride and water, an increase in hydrophobicity and acidity by the halogenation was confirmed. Furthermore, a remarkable increase in the extractability of the Cu(II) ion was found. It was shown that HIO<sub>1</sub>Q had the extraction constant of Cu(II) which is the highest in 8-quinolinols reported so far.

**Keywords** : 8-quinolinol derivatives ; 7-iodo-5-methoxymethyl-8-quinolinol ; copper(II); extraction constant ; hydrogen bond.