

- 9) D. E. Nealon, A. R. Henderson : *Clin. Chem.*, **21**, 392 (1975).
 10) D. W. Mercer : *Clin. Chem.*, **20**, 36 (1974).

☆

Determination of enzyme activity in serum by nitrogen laser-excited fluorescence detector.

Tatsumori TAKEDA*, Shigeru YOSHIDA, Kayoko ODA, and Shingo HIROSE** (*Ueno Civic Hospital, Shijukucho, Ueno-shi, Mie; **Kyoto College of Pharmacy, 5, Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Nitrogen laser-excited fluorescence detector (Nisshin Electric Co., Ltd.) is applied to the monitoring of flow injection analysis. The conventional laser-induced technique showed large fluorescence background even with purified water. The major contributions to the blank emission are luminescence from instrumental components, scattered light and Raman scattering from water. But these scattered light are instantaneous and present only while the excitation source irradiates the sample. The combination of pulsed nitrogen laser excitation (peak power : 10 kW) and time resolution in boxcar integrator led to an instrumentation capable of effectively eliminating these contribution to the blank. In relatively pure samples, few problems with this detection system were noted, however, significant interferences were observed in human sera. Fluorescence background of serum, which was mainly caused by protein, could be decreased to 20 % of total background by incorporating DEAE-Sephacryl column (2 mm × 10 mm) into the flow injection system and by eluting with glycine buffer (pH 9.0) contained 30 mM sodium chloride. Furthermore (1~10) μl injection of sample which was diluted serum to about seventeen fold with enzymatic agents and buffer solution decreased the residual fluorescence background of serum to negligibly small. In this system, makes it possible to determine NADH which was produced with enzyme reaction in serum. Using this system, concentration of lactic acid and activity acid and activity of lactic dehydrogenase in serum were determined. The reproducibility of the assay using same serum was 13.3 mg/dl, standard deviation : 0.65 mg/dl and coefficient of variation : 4.9 % (n=6) for lactic acid and 220 U/L, standard deviation : 12.1 U/L, and coefficient of variation : 5.5 % (n=6) for lactic dehydrogenase, respectively.

rescence background of serum, which was mainly caused by protein, could be decreased to 20 % of total background by incorporating DEAE-Sephacryl column (2 mm × 10 mm) into the flow injection system and by eluting with glycine buffer (pH 9.0) contained 30 mM sodium chloride. Furthermore (1~10) μl injection of sample which was diluted serum to about seventeen fold with enzymatic agents and buffer solution decreased the residual fluorescence background of serum to negligibly small. In this system, makes it possible to determine NADH which was produced with enzyme reaction in serum. Using this system, concentration of lactic acid and activity acid and activity of lactic dehydrogenase in serum were determined. The reproducibility of the assay using same serum was 13.3 mg/dl, standard deviation : 0.65 mg/dl and coefficient of variation : 4.9 % (n=6) for lactic acid and 220 U/L, standard deviation : 12.1 U/L, and coefficient of variation : 5.5 % (n=6) for lactic dehydrogenase, respectively.

(Received April 13, 1983)

Keyword phrases

nitrogen laser-excited fluorescence detector; boxcar integrator; elimination of serum background; determination of NADH produced with enzyme reaction; lactic dehydrogenase.

第四級アンモニウム塩の液-液分配挙動

本水 昌二[®], 浜田 正一, 桐柴 恭二*

(1983年4月30日受理)

1価陰イオンを対イオンとする第四級アンモニウム塩, テトラフェニルアルソニウム塩, テトラフェニルホスホニウム塩の抽出挙動考察のために, 炭素数及び形状の異なる16種の陽イオンを用いて水-クロロホルム系での抽出定数を求めた。得られた抽出定数から次の知見を得た。(1) 1価無機陰イオンの抽出性は結晶イオン半径の大きいものほど良く, 過塩素酸イオン > チオシアン酸イオン > ヨウ化物イオン > 四フッ化ホウ素イオン > 臭化物イオン > 硝酸イオン > 塩化物イオン > 亜硝酸イオン > フッ化物イオンの順となった。(2) アルキル鎖のメチレン基一つ当たりの抽出定数への寄与分は 0.59 (log 単位) であり, フェニル基, ナフチル基の寄与分は 2.90, 4.43 であった。(3) 炭素数の同じ陽イオンの抽出性は, $R-N(CH_3)_3^+ > R'_4N^+ > (C_6H_5)_4P^+ \approx (C_6H_5)_4As^+$ の順となった。これらの知見を基にイオン会合体の抽出定数の推定についても考察し, 計算値と実測値との良い一致をみた。

1 緒 言

分析化学においてイオン会合体は沈殿, 溶媒抽出, イオン電極, 液体クロマトグラフィーなど多方面に利用さ

* 岡山大学理学部 : 岡山県岡山市津島中 3-1-1

れている。これらイオン会合体のより有効な利用を図るためには, イオン間の会合性及び生成イオン会合体の特性を十分考慮する必要がある。2種溶媒間の抽出平衡に関する情報はこれらを考察する際に重要な手掛かりとなる。既に生理活性物質における構造活性相関の研究にお

いては、2種溶媒間の分配係数が重要なパラメータの一つとして用いられているが、これらの大部分は無電荷中性分子種に関するもので¹⁾²⁾、イオン会合体に関するものは少ない。イオン会合体抽出によく用いられる対陽イオンは一般にかさ高いイオンであり、アルカリ金属イオン³⁾、金属キレートイオン(フェロインなど)⁴⁾、アルキルアンモニウムイオン^{5)~7)}、アルソニウムイオン、ホスホニウムイオン⁸⁾、染料陽イオン^{9)~11)}などがある。著者らは既にアゾ系、トリフェニルメタン系陽イオン染料^{12)~14)}の抽出挙動について報告した。アルキルアンモニウムイオンは金属キレート陰イオンの抽出にもしばしば用いられ、分析化学上重要な対陽イオングループの一つであり、その抽出挙動については、若干の無機、有機イオンについて報告され¹⁵⁾、置換基の寄与(π 値)に関する報告もみられる^{16)~18)}。松永らは置換基の寄与分を求め抽出定数の推定を行い、実測値との良い一致をみているが¹⁶⁾、いまだイオン会合抽出における情報は十分とはいえない。本報では有機陽イオンを含むイオン会合体の抽出挙動について検討し、抽出性に及ぼすイオンの形状、置換基の寄与分などについて経験的パラメーターを求め、抽出定数推定についても検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

有機陽イオン溶液: Table 1 に示す塩を減圧下(約 2 mmHg)、(40~50)°C で恒量になるまで乾燥した後、必要量を蒸留水に溶かして用いた。Zeph-OH, Zeph-F の溶液は次のようにして調製した。約 1g の Zeph-Cl を遠沈管に取り、40 ml のメタノールを加え、これに 1 ml の水と 1g の酸化銀を加え、2時間激しく振り混ぜ

た。12時間放置後、上澄液を別の遠沈管に移し、再び 1g の酸化銀と2時間激しく振り混ぜ、遠心分離後、上澄液を水で希釈して Zeph-OH 溶液として用いた。Zeph-OH 溶液の正確な濃度は 2.3 の TBPE 法で決定した。Zeph-OH 溶液に等モル量のフッ化水素を加えた溶液を Zeph-F 溶液として用いた。

テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム (TBPE) 溶液: TBPE 約 0.034 g を 25 ml のエタノールに溶解して用いた。

リン酸緩衝液: リン酸水素二カリウム溶液 (1M) とリン酸二水素カリウム溶液 (1M) を混合し、pH 8 の溶液とした。

1価陰イオン溶液: 市販ナトリウム塩を水に溶かして用いた。テトラフルオロホウ酸ナトリウム溶液については文献¹⁹⁾に従い濃度の標定を行った。

抽出溶媒: 市販の特級クロロホルムを等容量の水と振り混ぜた後用いた。1,2-ジクロロエタンは市販特級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定には日立-パーキンエルマー製、139型分光光度計を用い、光路長 10 mm のセルを用いた。振り混ぜにはイワキ製、V-S 型 KM 振り混ぜ機を用いた。遠心分離には島津製 CPN-005 型遠心分離機を用いた。実験はすべて 25 °C の恒温室で行った。

2.3 抽出定数の測定

既報^{12)~14)}と同様に式 (1) に従い、 D^{-1} 対 $[A^{-}]^{-1}$ のプロットの傾きより求めた。ただし、 $D = [C^+ \cdot A^-]_o / ([C^+] + [C^+ \cdot A^-])$ 、又、 C^+ 、 A^- は有機陽イオン、陰イオンである。

$$D^{-1} = (K_D)^{-1} + (K_{ex}[A^-])^{-1} \dots \dots \dots (1)$$

Table 1 Salts of organic cations examined

Group A		Suppliers
Cetyldimethylbenzylammonium chloride (CDMBA-Cl)†	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂)Cl	A
Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (Zeph-Cl)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂)Cl	B
Stearyltrimethylammonium chloride (STMA-Cl)††	C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Cl	A
Cetyltrimethylammonium chloride (CTMA-Cl)†	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Cl	A
Tetradecyltrimethylammonium chloride (TDTMA-Cl)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Cl	A
Dodecyltrimethylammonium chloride (DDTMA-Cl)	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Cl	A
Decyltrimethylammonium chloride (DTMA-Cl)	C ₁₀ H ₂₁ N(CH ₃) ₃ Cl	A
Octyltrimethylammonium bromide (OTMA-Br)	C ₈ H ₁₇ N(CH ₃) ₃ Br	A
Group B		
Tetraamylammonium chloride (TAA-Cl)	(C ₅ H ₁₁) ₄ NCl	C
Tetrabutylammonium chloride (TBA-Cl)	(C ₄ H ₉) ₄ NCl	A
Tetrapropylammonium bromide (TPA-Br)	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	A
Dibenzylidimethylammonium chloride (DBDMA-Cl)	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂ Cl	A
Benzyltriethylammonium chloride (BTEA-Cl)	(C ₆ H ₅ CH ₂)N(C ₂ H ₅) ₃ Cl	A
Phenyltriethylammonium chloride (PTEA-Cl)	(C ₆ H ₅)N(C ₂ H ₅) ₃ Cl	A
Group C		
Tetraphenylphosphonium chloride (TPhP-Cl)	(C ₆ H ₅) ₄ PCl	B
Tetraphenylarsonium chloride (TPhA-Cl)	(C ₆ H ₅) ₄ AsCl	B

Suppliers—A: Tokyo Kasei Co., Ltd., B: Dojindo Co., Ltd., C: Wako Pure Chem. Ind.; † Cetyl: Hexadecyl; †† Stearyl: Octadecyl

ここで、 $K_D = [C^+ \cdot A^-]_0 / [C^+ \cdot A^-]$, $K_{ex} = K_D \times K_A$, $K_A = [C^+ \cdot A^-] / [C^+] [A^-]$ である。

実験操作は次のように行った。

操作：第四級アンモニウム塩水溶液 (10^{-3} M) 25 ml を分液漏斗に取り、(10~5000) 倍モルの対陰イオン (A^-) を含む水溶液 25 ml を加え、クロロホルム 100 ml と 30 分間振り混ぜた。両相分離後、有機相 10 ml を既知量の対陰イオン (A^-) を含む水溶液 10 ml と 1 時間振り混ぜた。10 分間、2000 rpm で遠心分離した後、有機相又は水相中のアンモニウムイオン濃度を下記の TBPE 法で求め、この抽出平衡後の濃度と振り混ぜ前の有機相中の濃度を用いて分配比 D 、水相の陰イオン濃度 $[A^-]$ を計算した。他の塩についても同様に操作した。

TBPE 法：水相 5 ml にリン酸緩衝液 1 ml, TBPE 溶液 0.2 ml, 1,2-ジクロロエタン 5 ml を加え、30 分間振り混ぜた。両相分離後有機相の吸光度を吸収極大波長 (607 nm 付近) で測定し、あらかじめ作成した検量線より濃度を求めた。クロロホルム中の第四級アンモニウム塩の定量においては、有機相 5 ml に、水 5 ml, 緩衝液 1 ml, TBPE 溶液 0.2 ml を加え、30 分間振り混ぜた後、有機相の吸光度を吸収極大波長にて測定し、あらかじめクロロホルムを用いて作成した検量線より濃度を求めた。この TBPE 法は坪内の方法²⁰⁾²¹⁾を若干改良したものである。

3 結 果

D^{-1} 対 $[A^-]^{-1}$ のプロットをそれぞれのイオン会合体について行ったところ、既報^{12)~14)}と同様にいずれも

Table 2 Extraction constants for ion-associates of Zephiramine cation with inorganic anions

Anion	Ionic radius (Å)	log K_{ex}	
		This work	Reported value ^{a)}
F ⁻	1.33 ^{b)}	1.7	
OH ⁻	1.45 ^{b)}	3.69	
NO ₂ ⁻		4.65	
Cl ⁻	1.81 ^{b)}	4.67	5.11 (22, 23)
NO ₃ ⁻	1.89 ^{b)}		
	1.92 ^{b)}	5.71	
Br ⁻	1.96 ^{b)}	5.88	
BF ₄ ⁻		6.96	
I ⁻	2.20 ^{b)}	7.44	7.11 (16)
SCN ⁻	2.15 ^{c)}	7.59	
ClO ₄ ⁻	2.36 ^{b)}		
	2.10 ^{c)}	7.73	7.24 (16) 7.40 (23)

a) The number in parentheses indicates the number of literature cited. b), c) Quoted from ref. 25 and 26, respectively.

良好な直線関係を示した。これらの直線の傾きから最小自乗法により求めた抽出定数値を Table 2, Table 3 に示す。

Table 3 Extraction constants for ion-associates of organic cations with anions

Cation	Anion	log K_{ex}		
		This work	Reported value [†]	
Group A				
	STMA ⁺	Cl ⁻	4.24	
		Br ⁻	5.37	
CTMA ⁺		I ⁻	6.84	
		Cl ⁻	3.23	
		Br ⁻	4.40	
		I ⁻	5.96	5.12 (16)
TDTMA ⁺		ClO ₄ ⁻	6.26	5.45 (16)
		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	7.30	
		Cl ⁻	1.85	
		Br ⁻	3.11	
DDTMA ⁺		I ⁻	4.68	
		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	6.17	
		Cl ⁻	1.05	
		Br ⁻	1.91	
DTMA ⁺		I ⁻	3.55	
		Cl ⁻	-0.31	
		Br ⁻	0.82	
OTMA ⁺		I ⁻	2.26	
		Br ⁻	-0.47	
CDMBA ⁺		I ⁻	0.94	
		Cl ⁻	5.87	
		Br ⁻	7.06	
Group B				
	FAA ⁺	Cl ⁻	2.34	
		Br ⁻	3.79	
TBA ⁺		I ⁻	5.50	
		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	6.34	
		Cl ⁻	0.07	-0.11 (27)
		Br ⁻	1.24	1.29 (27)
		I ⁻	3.06	3.01 (16, 27)
		<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	4.12	
		picrate	6.08	5.75 (16) 5.91 (27) 6.1 (28)
TPA ⁺		Br ⁻	-0.84	
		I ⁻	0.86	0.51 (28)
		picrate	3.71	3.64 (27)
DBDMA ⁺		Cl ⁻	-1.02	
		Br ⁻	0.34	
		I ⁻	1.95	
BTEA ⁺		Cl ⁻	-2.5	
		Br ⁻	-1.4	
		I ⁻	0.4	
PTEA ⁺		Cl ⁻	-2.9	
		Br ⁻	-1.7	
		I ⁻	0.2	
Group C				
	TPhP ⁺	Cl ⁻	1.18	
		Br ⁻	2.56	
TPhA ⁺		I ⁻	4.78	
		Cl ⁻	1.31	
		Br ⁻	2.70	
		I ⁻	4.74	

† The number in parentheses indicates the number of literature cited.

4 考 察

4.1 1価無機陰イオンの抽出性

Table 2 の Zeph⁺ を対陽イオンとする 抽出定数値は四ツ柳らの結果と若干異なっているが, これはイオン強度と用いた対陽イオンの濃度範囲の違いによるものであろう. Table 2 から, 抽出定数は対陰イオンの結晶イオン半径が大きくなるに従い大きくなる事が分かる. この陰イオンの抽出性の順序は山本らの結果⁴⁾²⁴⁾とも良く一致しており, 結晶イオン半径に対して log K_{ex} をプロットすると水酸化物イオン以外のものについて非常に良好な直線関係がみられる. 同様な関係は Table 3 中の第四級アンモニウムイオンの場合にもみられる. こ

Table 4 Slope of the plot of log K_{ex} against the carbon number of tetraalkylammonium ion

Cation	Anion	Slope ($\Delta \log K_{ex}$ per $-\text{CH}_2-$ unit)
Group A	Cl ⁻	0.571
	Br ⁻	0.602
	I ⁻	0.619
	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	0.565
	Mean	0.589
Group B	Cl ⁻	0.592
	Br ⁻	0.608
	I ⁻	0.598
	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	0.555
	picrate	0.593
	Mean	0.589

Table 5 Differences in the extraction constant between two ions and the contribution values (π) of alkyl and aryl groups to the extraction constant

A	B	$\Delta \log K_{ex(B-A)}$ †
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₁₃ -	0.64
C ₆ H ₅ -	C ₁₀ H ₇ -	1.53
R-N(CH ₃) ₃ ⁺	(R') ₄ N ⁺	-1.2††
R-N(CH ₃) ₃ ⁺	(C ₆ H ₅) ₄ P ⁺ , (C ₆ H ₅) ₄ As ⁺	-2.3††
C _n H _{2n+1} N(CH ₃) ₃ ⁺	C _m H _{2m+1} N(CH ₃) ₃ ⁺	0.59(m-n) (m, n < 17) 0.56(m+3) -0.59(n+3) (n < 17, m > 17) 0.56(m-n) (m, n > 17)
(C _n H _{2n+1}) ₄ N ⁺	(C _m H _{2m+1}) ₄ N ⁺	0.59 × 4(m-n)

Group contribution value (π_x)	
Group (-X)	π_x
-CH ₃ , -CH ₂ -	0.56~0.59
-C ₆ H ₅	2.90
-C ₁₀ H ₇	4.43

† log K_{ex(B)} - log K_{ex(A)}; †† It is assumed that the total carbon number in the two ions is equal, and that C₆H₅-group corresponds to C₅H₁₁-group.

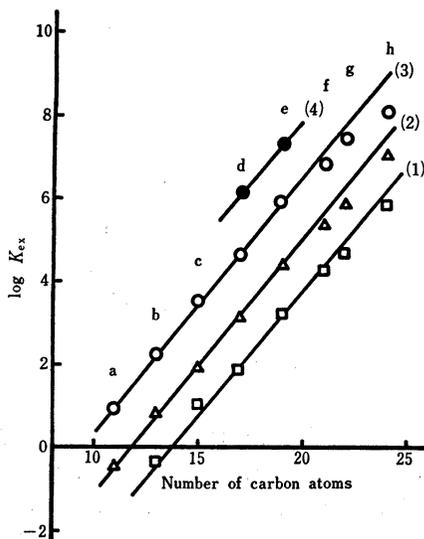


Fig. 1 Plots of log K_{ex} against the number of carbon atoms in quaternary ammonium ions (Group A in Table 1)

Cation: (a) OTMA⁺, (b) DTMA⁺, (c) DDTMA⁺, (d) TDTMA⁺, (e) CTMA⁺, (f) STMA⁺, (g) Zeph⁺, (h) CDMBA⁺; Anion: (1) Cl⁻, (2) Br⁻, (3) I⁻, (4) *n*-C₈H₁₇SO₃⁻

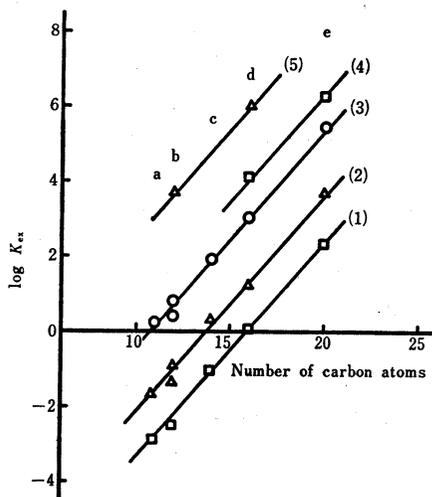


Fig. 2 Plots of log K_{ex} against the number of carbon atoms in quaternary ammonium ions (Group B in Table 1)

Cation: (a) PTEA⁺, (b) BTEA⁺ and TPA⁺, (c) DBDMA⁺, (d) TBA⁺, (e) TAA⁺; Anion: (1) Cl⁻, (2) Br⁻, (3) I⁻, (4) *n*-C₈H₁₇SO₃⁻, (5) Picrate ion

Table 6 Extraction constants for ion-associates of tetraalkylammonium ions with carboxylate or sulfonate ions

Cation	Anion	$\log K_{ex}$	$\Delta \log K_{ex(A-B)}^\dagger$	$\Delta \log K_{ex(C-B)}^\ddagger$
Zeph ⁺	(A) C ₆ H ₁₃ COO ⁻	5.48	} 0.47	} 1.62
	(B) C ₆ H ₅ COO ⁻	5.01		
	(C) C ₁₀ H ₇ COO ⁻	6.63		
	(A) C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	7.01	} 0.65	} 1.43
	(B) C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	6.36		
	(C) C ₁₀ H ₇ SO ₃ ⁻	7.79		
CTMA ⁺	(A) C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	5.98	} 0.80	
	(B) C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	5.18		
TAA ⁺	(A) C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	5.00	} 0.62	
	(B) C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	4.38		
TPhP ⁺	(A) C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	3.80	} 0.65	
	(B) C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	3.15		
	Mean		0.64	1.53

$^\dagger \log K_{ex(A)} - \log K_{ex(B)}$; $^\ddagger \log K_{ex(C)} - \log K_{ex(B)}$

のような関係は、結晶イオン半径の大きいものほど水和し難く、抽出されやすいためと考えられる。水酸化物イオンが直線から大きく外れている原因は、クロロホルム相での強い溶媒和(クロロホルム和)のためと思われる。

4.2 陽イオンの抽出性に及ぼすアルキル鎖の影響

Table 3 の同一陰イオンについて、 $\log K_{ex}$ 値を第四級アンモニウムイオンの炭素数に対してプロットすると、(A) 長鎖アルキル基を持つもの (Fig. 1), (B) 比較的対称的なもの (Fig. 2) に分けられ、炭素数 20 以下のものについてそれぞれ良好な直線関係が得られる。各々の直線の傾きを Table 4 に示すが、グループ A, B において傾きはよく一致しており、 $-\text{CH}_2-$ 基一つ当たりの抽出定数への寄与分 (π_{CH_2}) は 0.59 となる。なお、これらの陽イオン中に含まれるベンゼン環は炭素五つ分としている。グループ A においては炭素数が 20 を越えると直線から外れているが、これは疎水性のアルキル鎖の広がり増加分が 20 以下のものに比べ小さいためと思われ、 π_{CH_2} として近似的に 0.56 を用いれば良いであろう。

4.3 陽イオンの形状による抽出性の差異

同じ対陰イオンについて Fig. 1 と Fig. 2 を比べると、Fig. 1 の直線は平均して 1.2 上に移動しており、長鎖アルキル基を持つものは対称的アルキル基を持つものよりも抽出定数が 1.2 大きいことを意味している。又、Table 3 に示した結果からテトラフェニルホスホニウムイオン及びテトラフェニルアルツニウムイオン(グループ C) とグループ A のうち炭素数がグループ C と同等のものとを比較すると、グループ C の抽出定数は平均して 2.3 ほどグループ A よりも小さい。このような形状による抽出性の差は、陽電荷の周りのアルキル基

又はアリル基による遮へい効果のためと考えられ、屈曲性のないフェニル基により構成されているグループ C のものが最もその効果を受け、陰、陽イオン間の静電引力が減ずるためであると思われる。

Table 7 Comparison of the observed extraction constants with the calculated ones

Cation	Anion	$\log K_{ex}$		$\Delta \log K_{ex}^b$
		Calcd. ^{a)}	Found	
Zeph ⁺	C ₁₀ H ₇ COO ⁻	6.54	6.63	-0.09
	C ₆ H ₁₃ COO ⁻	5.65	5.48	0.17
	C ₂ H ₅ COO ⁻	3.29	3.04	0.25
	C ₁₀ H ₇ SO ₃ ⁻	7.89	7.79	0.10
	C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	7.00	7.01	-0.01
	C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻	4.64	4.54	0.10
CTMA ⁺	C ₆ H ₅ COO ⁻	3.90	4.14	-0.24
	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	5.25	5.18	0.07
	C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	5.89	5.98	-0.09
	C ₆ H ₁₇ SO ₃ ⁻	7.07	7.30	-0.23
TDTMA ⁺	C ₆ H ₁₇ SO ₃ ⁻	5.89	6.17	-0.28
TAA ⁺	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	4.64	4.38	0.26
	C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	5.28	5.00	0.28
	C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	6.46	6.34	0.12
TBA ⁺	C ₆ H ₁₇ SO ₃ ⁻	4.10	4.12	-0.02
	C ₁₀ H ₇ SO ₃ ⁻	3.81	3.45(29) ^{c)}	0.36
TPhP ⁺	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	3.28	3.15	0.13
	C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	3.92	3.80	0.12
	C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻	5.10	5.16	-0.06
TBA ⁺	C ₆ H ₅ COO ⁻	0.93	0.43(31) ^{c)}	0.50
TPA ⁺	C ₆ H ₅ COO ⁻	-1.43	-1.85(31) ^{c)}	0.42
TAA ⁺	pic ⁻	8.44	8.5 (28) ^{c)}	-0.06
TPA ⁺	pic ⁻	3.72	3.64(27) ^{c)}	0.08
TEA ⁺	pic ⁻	1.36	1.32(27) ^{c)}	0.04
THA ⁺ d)	I ⁻	7.78	7.64(30) ^{c)}	0.14
TPA ⁺	I ⁻	0.70	0.86	-0.16
TAA ⁺	I ⁻	5.42	5.50	-0.08
CTMA ⁺	I ⁻	6.03	5.96	0.07
TDTMA ⁺	I ⁻	4.85	4.68	0.17
TPhP ⁺	I ⁻	4.32	4.78	-0.46

a) The values were derived from the following constants: Zeph⁺-C₆H₅SO₃⁻ 5.01, Zeph⁺-C₆H₁₃SO₃⁻ 6.36, TBA⁺-I⁻ 3.06, TBA⁺-picric ion (pic⁻) 6.08. b) $\log K_{ex(\text{Calcd})} - \log K_{ex(\text{Found})}$. c) Reported value. The number in parentheses indicates the number of literature cited. d) Tetrahexylammonium ion

4・4 抽出定数の推定

Table 5 に 4.2, 4.3 で得られた結果から推定される 2 種イオン間の抽出定数の差とその計算式, 及び二, 三の置換基の π 値を示す. なお, フェニル基, ナフチル基の π 値は, Table 6 の抽出定数値及びそれらの差を用いて次のように求められた.

$$\pi(\text{C}_6\text{H}_5-) = 0.59 \times 6 - 0.64 = 2.90$$

$$\pi(\text{C}_{10}\text{H}_7-) = 2.90 + 1.53 = 4.43$$

Table 5 に示す結果を用いて数種のイオン会合体の抽出定数の推定を行った. 結果を Table 7 に示す. Table 7 の計算値 ($\log K_{\text{ex}}(\text{Calcd})$) と実測値 ($\log K_{\text{ex}}(\text{Found})$) の関係は

$$\log K_{\text{ex}}(\text{Found}) = 1.03 \log K_{\text{ex}}(\text{Calcd}) - 0.21 \quad (\text{相関係数 } r = 0.996)$$

となっており, 計算値が若干大きめの値となっているが, 推定値としてはほぼ満足できる結果であろう.

終わりに, 本研究を進めるに当たり, 多くの有益な助言をいただいた名古屋工業大学の小島 功博士に深謝致します. 又, 本研究は文部省科学研究費によって行われた. ここに感謝の意を表します.

文 献

- 1) A. Leo, C. Hansch, D. Elkins: *Chem. Rev.*, **71**, 525 (1971).
- 2) 構造活性相関懇話会編: “薬物の構造活性相関”, 化学の領域増刊 122 号, p. 96 (1979), (南江堂).
- 3) S. Motomizu, K. Tôei, T. Iwachido: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1006 (1969).
- 4) 山本勇麓: 分化, **21**, 418 (1972).
- 5) 上野景平: 分化, **20**, 736 (1971).
- 6) 松尾 力, 志田惇一, 船田俊祐: ドータイトニユースレター, **19**, 66 (1972).
- 7) 四ツ柳隆夫, 星野 仁: ぶんせき, **1976**, 743.
- 8) A. J. Bowd, D. T. Burns, A. G. Fogg: *Talanta*, **16**, 719 (1969).
- 9) 松尾 力: 分化, **21**, 671 (1972).
- 10) A. G. Fogg, C. Burgess, D. T. Burns: *Talanta*, **18**, 1175 (1971).
- 11) Z. Marczenko: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1977**, 651.
- 12) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **120**, 267 (1980).
- 13) S. Motomizu, S. Fujiwara, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
- 14) 本水昌二, 藤原章弘, 桐栄恭二: 分化, **32**, 91 (1983).
- 15) G. Schill: “Ion exchange and solvent extraction”, Edited by J. A. Marinski, Y. Marcus, Vol. 6, p. 1 (1974), (Merckel Dekker Inc., New York).
- 16) 松永英之, 四ツ柳隆夫: 日化, **1982**, 785.
- 17) J. A. Biles, F. M. Plakogiannis, B. J. Wong, P. M. Biles: *J. Pharm. Sci.*, **55**, 909 (1966).
- 18) M. J. Harris, T. Higuchi, J. H. Rytting: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2694 (1973).
- 19) H. E. Affsprung, V. S. Archer: *Anal. Chem.*, **36**, 2512 (1964).
- 20) 坪内正弘: 分化, **20**, 83 (1971).
- 21) 坪内正弘: 分化, **20**, 314 (1971).
- 22) H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, K. Aomura: *Anal. Chim. Acta*, **83**, 317 (1976).
- 23) 星野 仁, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 605 (1977).
- 24) Y. Yamamoto, T. Tarumoto, E. Iwamoto: *Chem. Lett.*, **1972**, 255.
- 25) 桐山良一, 桐山秀子: “構造無機化学 I”, p. 239 (1977), (共立出版).
- 26) 木曾義之: “ゾーン電気泳動”, p. 28 (1972), (南江堂).
- 27) K. Gustavii: *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 233 (1967).
- 28) S. O. Jansson, T. Nordgren, G. Schill: *Acta Pharm. Suecica*, **14**, 435 (1977).
- 29) R. Modin, G. Schill: *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 301 (1967).
- 30) H. G. Hamilton, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **41**, 1310 (1969).
- 31) R. Modin, A. Tilly: *Acta Pharm. Suecica*, **5**, 311 (1968).

☆

Liquid-liquid distribution behavior of quaternary ammonium salts. Shoji Motomizu, Shoichi Hamada, and Kyoji Tôei (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama)

The ion association extraction of quaternary ammonium ions with univalent anions was carried out. The extraction constants ($\log K_{\text{ex}}$) for these ion-associates between aqueous and chloroform phases were determined. The linear relationship was obtained between $\log K_{\text{ex}}$ and the number of carbon atoms in quaternary ammonium ion, and the contribution of a methylene group to the extraction constant, π_{CH_2} , was on the average 0.59. The order of the extractability of inorganic anions was $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{NO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{BF}_4^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$, and the linear relationship was seen between $\log K_{\text{ex}}$ and the crystal ionic radius of inorganic anion. If the total carbon number is assumed to be equal, the order of the extractability of cations is $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3^+ > \text{R}'_4\text{N}^+ > (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ \approx (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, and the differences in $\log K_{\text{ex}}$ between the respective cations in this order averaged 1.2 and 1.1 in turn. The π values for C_6H_5- and C_{10}H_7- groups were 2.90 and 4.43, respectively. By using these empirical parameters, the extraction constants for several ion-associates were estimated, and the extraction constants calculated were in good agreement with those obtained experimentally in this work and those reported by other workers.

(Received April 30, 1983)

Keyword phrases

liquid-liquid distribution of ion-associates; quaternary ammonium ions; inorganic and organic anions; aqueous and chloroform phases; estimation of extraction constants.