

報 文

スルホフタレイン染料と第四級アンモニウムイオンとのイオン
会合形成に及ぼすシンコナルカロイド共存の効果

酒井 忠雄*

Role of cinchona-alkaloids on the formation of ion associates between
sulphonephthalein dyestuffs and quaternary ammonium ions

Tadao SAKAI*

*Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392

(Received 27 April 2000, Accepted 13 July 2000)

Sulphonephthalein dyestuffs, such as Bromophenol Blue (BPB), Bromochlorophenol Blue (BCPB), Tetrabromophenol Blue (TBPB) and Bromocresol Green (BCG), react with quaternary ammonium salts (R_4N^+) to form 1 : 2 blue ion associates. However, its extractability and the linearity of the calibration graph are not good. When cinchona-alkaloids, quinine, quinidine, cinchonine and cinchonidine coexist in the sulphonephthalein dyestuff- R_4N^+ extraction system, a new ion associate (a ternary ion associate) is formed, and the extractability is enhanced. The dynamic range is enlarged compared with that of the blue dyestuff- R_4N^+ associate. Ternary ion-associate formation by the addition of a cinchona-alkaloid is useful for the determination of trace amounts of quaternary ammonium salts and cationic surfactants.

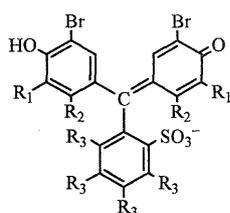
Keywords : formation of ternary ion associate; diprotic sulphonephthalein dyestuffs; cinchona-alkaloids; trace analysis of quaternary ammonium ions.

1 緒 言

プロモフェノールブルー (BPB), プロモクレゾールグリーン (BCG), プロモチモールブルー (BTB) やチモールブルー (TB) は第四級アンモニウムイオン (R_4N^+), 陽イオン界面活性剤 (CS^+), ジフェンヒドラミン, メタンフェタミン (R_3N) などの塩基性医薬品のイオン会合性試薬としてよく知られている^{1)~5)}. これらのイオン会合性試薬はスルホフタレイン系の二塩基酸染料 (H_2A) であるが, pH 4 以下においてはマイナス一価 (HA^-) の状態で会合する. 例えば BPB, BCG, BTB は $HBPB^-$, $HBCG^-$, $HBTB^-$ として存在し, 前述の化合物とは 1 : 1 の会合体 ($HBPB^- \cdot R_4N^+$), ($HBTB^- \cdot CS^+$), ($HBCG^- \cdot R_3NH^+$) を形成し, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメ

タンなどに抽出される. この会合体の抽出性・定量性は優れており, 抽出速度も速いことから, 利用範囲は広い⁶⁾. しかし, その会合体は黄白を呈し, モル吸光係数は 1~2 万程度で, 高感度分析には不適である. 一方 pH 8~10 の領域では染料のプロトンが更に解離し, BPB^{2-} , BCG^{2-} , BTB^{2-} となり, 1 : 2 の青色会合体を形成することはよく知られている. この会合体のモル吸光係数は約 2~4 万あり, 感度の点では幾分高揚が見られる. しかし, 検量線の直線性は前者と比べて劣り, 特に R_4N^+ に対しては 10^{-6} M 以下で原点を通る検量線が得られず, 最近の報告にもこの点が指摘されている⁷⁾⁸⁾. 著者らはこれらの染料による新たな青色会合体の生成とそれに基づく抽出性の高揚, 更に検量線の直線性の改善を目的とし, 種々検討した. その結果 pH 7~8 付近においてシンコナルカロイドであるキニーネやキニジンを一定量共存させると, R_4N^+ や CS^+ は新たなかさ高いイオン会合体を形成し, その抽出性が高め

* 愛知工業大学応用化学科: 470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247



Bromophenol Blue, BPB ($pK_2 = 3.8$): $R_1 = \text{Br}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$
 Bromochlorophenol Blue, BCPB ($pK_2 = 4.1$): $R_1 = \text{Cl}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$
 Bromocresol Purple, BCP ($pK_2 = 6.3$): $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$
 Bromocresol Green, BCG ($pK_2 = 4.6$): $R_1 = \text{Br}$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$
 Tetrabromophenol Blue, TBPB ($pK_2 = 3.8$): $R_1 = \text{Br}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{Br}$

Fig. 1 Sulphonaphthalein dyestuffs

られ、更に吸収極大波長に 15~45 nm のレッドシフトが起り、深色効果をもたらすことによりモル吸光係数も増大し、低濃度領域においても原点を通る検量線が得られることを見だし報告した^{9)~11)}。しかし、三元イオン会合体の形成において、シンコナルカロイドの構造による効果の違いや、二塩基染料の酸解離定数の違いによるイオン会合特性については、系統的な検討がなされていない。

そこで、本研究では二塩基染料に BPB、プロモクロロフェノールブルー (BCPB)、テトラプロモフェノールブルー (TBPB)、BCG、プロモクレゾールパープル (BCP) (Fig. 1) を、またシンコナルカロイドにキニーネ、キニジン、シンコニン、シンコニジン (Fig. 2) を用い、また第四級アンモニウムイオンとしてベルベリン (Fig. 2) を用い、三元イオン会合体の生成機能について比較検討した。

2 実 験

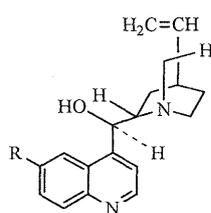
2.1 装 置

吸光度の測定には島津製 UV-365 型分光光度計を使用し、セルは光路長 10 mm のガラスセルを使用した。pH の測定には東亜電波製 HM-5B 型 pH メーターを、振り混ぜ機はイワキ製 KM 万能シェーカーを、遠心分離器には日立製 05P-21 型遠心分離器を用いた。

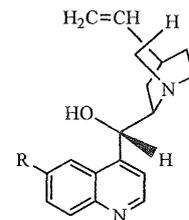
2.2 試 薬

BPB {分子量 (MW) = 670}, BCPB (MW = 581), TBPB (MW = 986), BCG (MW = 698), BCP (MW = 540) (いずれも東京化成製) の一定量を 100 ml エタノールに溶かし、 1×10^{-3} M 溶液とした。

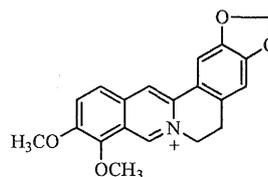
キニーネ ($\text{Qn} \cdot \text{HCl}$, MW = 361), キニジン ($\text{Qd} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MW = 783) (以上、東京化成製), シンコニン ($\text{Cn} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MW = 367), シンコニジン ($\text{Cd} \cdot 2\text{HCl}$, MW = 367) (以上、ナカライテスク製) の一定量を蒸留水に溶かし、100 ml とし、 1×10^{-2} M 溶液とした。



Quinine: $R = \text{CH}_3\text{O}$
Cinchonidine: $R = \text{H}$



Quinidine: $R = \text{CH}_3\text{O}$
Cinchonine: $R = \text{H}$



Berberine

Fig. 2 Cinchona-alkaloids and berberine

ベルベリン標準溶液は塩化ベルベリン (ナカライテスク製) の 0.0408 g を温水に溶かし、100 ml とし、 1×10^{-3} M 溶液とした。ほかの第四級アンモニウム塩、アミンも同様に 1×10^{-3} M 溶液を調製した。

使用に際してはこれらを適宜希釈して用いた。

緩衝液は 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム溶液と 0.15 M リン酸二水素カリウム溶液の等量を混合し、1 M 水酸化ナトリウム又は 0.5 M 硫酸を加えて、所定の pH に調整したものをを用いた。

1,2-ジクロロエタン、ニトロベンゼンなどの有機溶媒は市販のものをそのまま使用した。

2.3 操 作

BPB-Qn 系における標準操作を以下に述べるが、その他のイオン会合系の最適条件は Table 1 に示す。 2×10^{-5} M ベルベリン標準溶液 2.5 ml を 25 ml メスフラスコに採り、 1×10^{-3} M BPB を 1.2 ml、 5×10^{-4} M Qn 溶液 2 ml、pH 6.8 の緩衝液 5 ml を加え、蒸留水で 25 ml とする。この溶液を 100 ml 分液漏斗に移し、1,2-ジクロロエタン 10 ml を加えて 10 分間振り混ぜる。約 5 分間放置した後、有機相を遠沈管に移し、遠心分離 (2000 g, 10 分) し、混在している水滴を取り除く。水あるいは試薬空試験液を対照に 605 nm における吸光度を測定する。

3 結果と考察

3.1 スルホフタレイン系染料によって形成する種々のイオン会合体

BPB, BCPB, TBPB 及び BCG (Dye) に Table 1 に示した濃度の Qn あるいは 5×10^{-6} M ベルベリン (Ber^+) を用いて、pH をそれぞれ 6.8, 6.6, 8.4 及び 8.2 に調整し、

それぞれの吸収スペクトルを測定した。その結果を Fig. 3 と Table 2 に示す。Dye-Qn 会合体, Dye-Ber 会合体とも 1:2 の会合体を形成するが, Dye-Qn 会合体の吸収極大波長 (λ_{\max}) は Dye-Ber 会合体のそれよりも短波長側に存在した。例えば BCPB-Qn 会合体は pH 6 付近で 1:2 赤色会合体を形成し, λ_{\max} は 560 nm に存在した。一方 BCPB-Ber は pH 9 付近で 1:2 青色会合体 (λ_{\max} 605 nm) を形成した。この理由は BCPB-Ber 会合体の発色が染料のアルカリ性色の BCPB²⁻ に依存しているのに対して, BCPB-Qn 会合体は既報¹²⁾でも報告しているが, この種の会合体が水素橋に基づくサーモクロミズムを示すこと

Table 1 Optimum conditions for ternary ion associate extraction formed between sulphonephthalein dyes and cinchona-alkaloids

	Extracting pH	Conc. of dye/ M	Conc. of alkaloid/ M
BPB-Qn	6.8	4.8×10^{-5}	4.0×10^{-5}
-Qd	7.8	3.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}
-Cn	7.3	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
-Cd	7.6	1.0×10^{-5}	7.0×10^{-5}
BCPB-Qn	6.6	2.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}
-Qd	8.2	2.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}
-Cn	7.3	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
-Cd	7.5	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
TBPB-Qn	8.4	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}
-Qd	10	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-4}
-Cn	10	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}
-Cd	9.0	2.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}
BCG-Qn	8.2	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-5}
-Qd	8.5	1.2×10^{-5}	6.0×10^{-5}
-Cn	8.3	1.5×10^{-5}	1.0×10^{-4}
-Cd	8.2	2.0×10^{-5}	1.4×10^{-4}

Berberine chloride: 2.0×10^{-6} M, solvent: 1,2-dichloroethane. Conc.: concentration

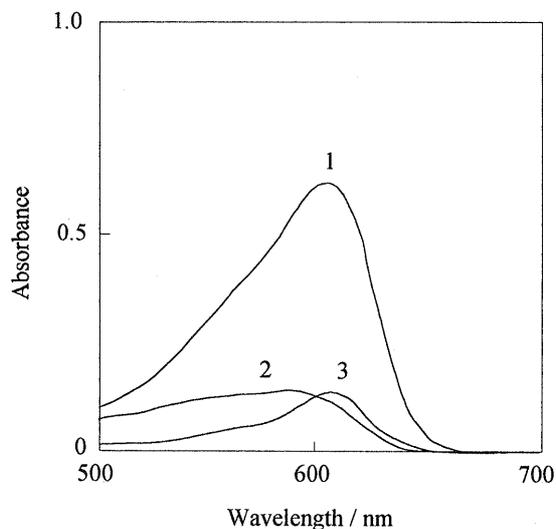


Fig. 3 Absorption spectra of ion associates with BPB (1) Ternary BPB-Qn-Ber associate, (2) BPB-Qn associate, (3) BPB-Ber associate. 4×10^{-5} M Qn, 2×10^{-6} M Ber, 4.8×10^{-5} M BPB

Table 2 λ_{\max} for Dye-Qn, Dye-Qn-Ber and Dye-Ber associates

Dye	Wavelength/nm		
	Dye-Qn	Dye-Qn-Ber	Dye-Ber
BPB	590	605	610
BCPB	560	605	605
TBPB	575	625	625
BCG	550	633	633

Dye: sulphonephthalein dye, Qn: quinine, Ber: berberine solvent: 1,2-dichloroethane

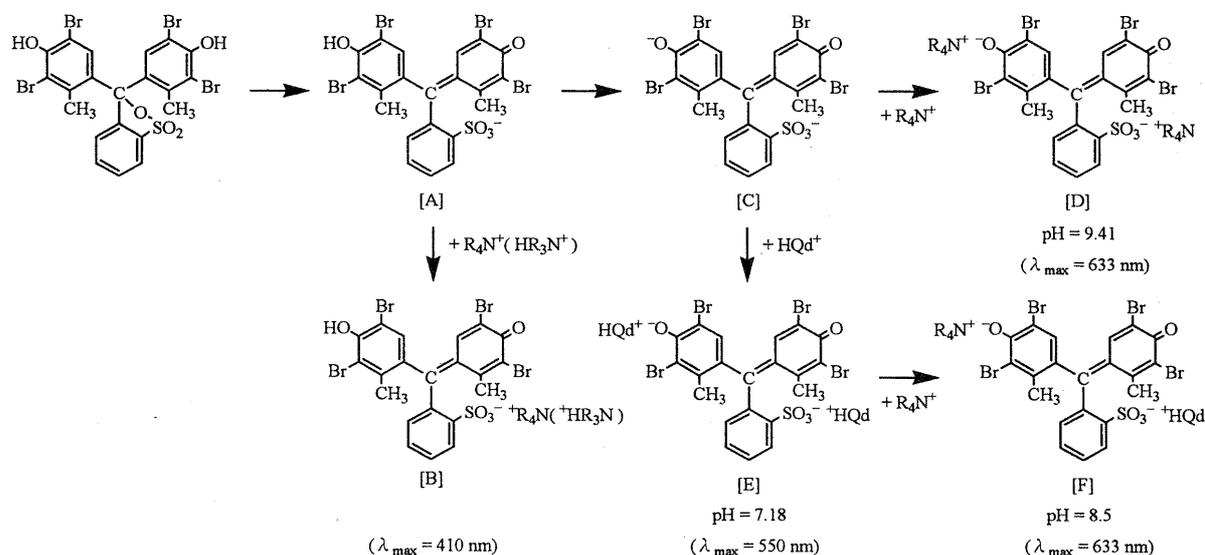


Fig. 4 Formation mechanism of various ion associates with BCG

Table 3 Optimum pH ranges on formation of ternary ion associates with berberine chloride

Cinchona -alkaloid	Optimum pH ranges				
		Dye			
		BPB	BCPB	TBPB	BCG
	$pK_2^{(19)(20)}$	3.8	4.1	3.8	4.6
Quinine	8.0	6.5-7.1	6.3-6.9	8.6-9.1	7.7-8.5
Quinidine	8.6	7.3-8.6	7.7-8.3	9.5-10.5	7.7-8.6
Cinchonine	8.15	7.2-7.8	7.3-7.9	9.5-10.5	7.7-8.7
Cinchonidine	10.03	7.4-8.0	7.3-7.8	8.5-9.5	8.0-8.6

Solvent: 1,2-dichloroethane

から、一つ目の Qn^+ はスルホ基と静電的に会合し、二つ目はフェノール性水酸基との水素結合、すなわち $Dye-OH \cdots NQn$ (ここでは結合状態を分かりやすくするため、 Qn を NQn と記す) あるいは $Dye-O^- \cdots ^+HNQn$ の結合に伴う電荷移動錯体の形成 (Fig. 4, [E]) による発色に起因しているものと推測する。このような発色機構は著者らの一連の研究^{13)~15)}においても観察されており、同様な現象と考えている。BCGによる種々のイオン会合体の形成機構を Fig. 4 に示す。Dye-Qd 系に Ber^+ が添加されると弱い水素結合が切れ、イオン会合性の強い Ber^+ が Qd と入れ替わり、 $Dye-O^- \cdots Ber^+$ の単純な静電会合に変わり (Fig. 4, [F])、発色機構が変化し、Dye-Ber 会合体とほぼ同じ吸収波長を示すものと思われる。BPB に比べ BCPB, TBPB, BCG は顕著な λ_{max} のシフトが現れ、BPB では λ_{max} のシフト幅 ($\Delta\lambda$) は 15 nm であるのに対して、BCPB 45, TBPB 50, BCG 83 nm と大きい。この原因については現在検討中である。Dye-Qn は三元イオン会合体に対して大きな空試験値を与えることになり、スペクトルの重なりを考慮すると $\Delta\lambda$ が大きいほうが好ましい。

3.2 三元イオン会合体形成における pH 領域の違い

既報¹⁰⁾⁽¹¹⁾で Dye-Qn 会合体形成の pH 領域は極めて狭く、わずかな pH のずれでもその吸光度に大きな影響を及ぼすことが指摘された。また、Dye-Ber 会合体は Dye-Qn 会合体に比べ、広い pH 領域を持つ。これに対して、三元イオン会合体形成では Dye-Ber 会合体よりは狭いが、Table 3 に示すように ΔpH が 0.6~1.6 の範囲で最適 pH 領域を示し、会合体組成がわずかな pH の変化には大きく左右されないことが分かった。最適 pH 領域は染料の pK_2 及びシンコナルカロイドの pK_2 に影響される傾向にあるが、TBPB を染料に用いる場合が最もアルカリ側で三元イオン会合体を形成している。また、 pK_2 が大きい BCG も BPB, BCPB と比べるとよりアルカリ側に最適 pH 領域を持つことが分かった。

3.3 二元及び三元イオン会合体のモル吸光係数と相関係数

染料 (H_2A) は pH 6 以上の領域ではほとんど A^{2-} として存在する。第四級アンモニウムイオンである Ber^+ との間で次の平衡が成り立つ。



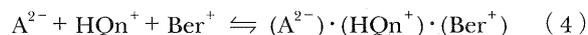
平衡定数 K は

$$K = \frac{[(A^{2-}) \cdot (Ber^+)_2]}{[A^{2-}][Ber^+]^2} \quad (2)$$

したがって

$$[(A^{2-}) \cdot (Ber^+)_2] = K[A^{2-}](C^T - [(A^{2-}) \cdot (Ber^+)_2])^2 \quad (3)$$

で表すことができる。ここでの C^T はベルベリンの総濃度を表す。理論的には生成されるイオン会合体の濃度と C^T の間の関係は二次関数となり、直線関係が成立する検量線の範囲は限られることが分かる。二塩基酸染料を用いたアルカリ側での R_4N^+ のイオン会合生成では、低濃度領域になると検量線が原点を通る直線から外れることが報告されている。例えば BPB によるベンゼトニウム (BZ^+) イオンのイオン会合生成において、 BZ^+ が低濃度のときは $(BPB^{2-} \cdot BZ^+)^-$ が生成され、有機溶媒に抽出されない化学種となるためと推測されており⁸⁾、山本らは R_4N^+ の濃度により会合体が異なるとしているが¹⁶⁾、原点は通らないが湾曲した検量線が得られることから¹⁷⁾、むしろ上記の式 (3) の関係による説明のほうが妥当と考える。一方三元イオン会合生成においては



の平衡が成り立つ。平衡定数 K は

$$K = \frac{[(A^{2-}) \cdot (HQn^+) \cdot (Ber^+)]}{[A^{2-}][HQn^+][Ber^+]} \quad (5)$$

となり、

$$[(A^{2-}) \cdot (HQn^+) \cdot (Ber^+)] = \left\{ \frac{K}{1 + K[A^{2-}][HQn^+]} \cdot [A^{2-}][HQn^+] \right\} \cdot C^T \quad (6)$$

で表すことができる。 $[A^{2-}]$ と $[HQn^+]$ は過剰に加えらるので { } 内は一定と見なすことができ、したがって三元

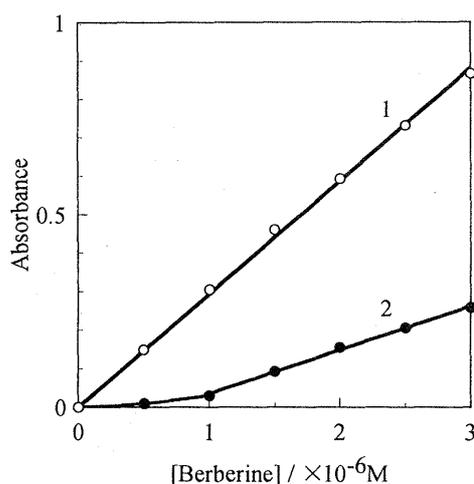


Fig. 5 Calibration graphs for berberine determination

(1) For BPB-Qn-Ber associate, (2) For BPB-Ber associate

Table 4 Molar absorptivities(ϵ) and correlation coefficients(r) on ternary and dual ion associates with berberine chloride

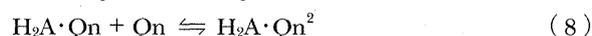
Cinchona-alkaloid	Dye			
	BPB	BCPB	TBPB	BCG
With (ternary associate)				
Quinine	60, 0.999	50, 0.999	35, 0.999	36, 0.999
Quinidine	63, 0.999	53, 0.999	37, 1.000	30, 0.999
Cinchonine	42, 0.999	40, 0.999	34, 0.999	24, 0.999
Cinchonidine	46, 0.999	43, 0.999	36, 0.999	29, 0.999
Without (dual associate)				
	(pH 10)	(pH 9.6)	(pH 10)	(pH 9.2)
	23, 0.929	15, 0.944	37, 0.987	7, 0.941

Molar absorptivity(ϵ): $\times 10^3$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, solvent: 1,2-dichloroethane

Table 5 Effect of diverse substances on berberine determination using sulphonephthalein dyes and cinchona-alkaloids

Ber. conc./M	2×10^{-6}		3×10^{-6}		3×10^{-6}		2×10^{-6}		3×10^{-6}		2×10^{-6}	
	BPB				BCPB							
	Qn	Qd	Cn	Cd	Qn	Qd	Cn	Cd	Qn	Qd	Cn	Cd
Substance	molar ratio				molar ratio							
Procaine	20	10	50	30	50	75	50	30				
Ephedrine	100	200	100	—	100	100	—	—				
Methylephedrine	100	50	100	100	100	200	100	100				
Papaverine	100	30	100	100	20	50	100	100				
Eserine	20	10	50	20	20	15	30	30				
Dibucaine	10	20	30	20	50	10	30	10				
Diphenhydramine	10	5	30	20	20	5	30	20				
Chlorpheniramine	5	3	5	5	1	4	5	5				
Tetraethylammonium chloride	100	30	100	100	50	100	100	100				
Sparteine	0.1	0.05	0.5	0.1	0.05	0.1	0.2	0.1				

イオン会合体 $[(A^{2-}) \cdot (HQ_n^+) \cdot (Ber^+)]$ は C^+ に比例することになり、検量線は試薬空試験液を対照にすると原点を通る直線となる。Gainza は BCG を用い同様な解釈を行っている¹⁸⁾。Fig. 5 に BPB を用いたときの二元及び三元イオン会合体形成 (R_4N , Ber) による検量線を示す。二元系では明らかに低濃度領域で検量線から外れている。また、それぞれの染料とシンコナアルカロイドを用いて、塩化ベルベリンに対するモル吸光係数と相関係数を求めた。その結果を Table 4 に示す。原点を通る検量線の相関係数はいずれもほぼ 1.000 で良好であった。モル吸光係数は BPB-Qn, BPB-Qd の系は約 60000 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ と大きな値が得られた。シンコナアルカロイドを共存させない場合のモル吸光係数は小さく、また、原点を含めると相関係数も極めて悪い。これらの中で TBPB は二元及び三元会合系のいずれにおいてもほぼ同程度のモル吸光係数が得られ、二元会合系での相関係数も他の染料と比べると良好であった。これは TBPB が疎水性を高める Br 元素を他の染料より多く含んでおり (Fig. 1), 染料自身が高いイオン会合性を有するためと思われる。この場合はシンコナアルカロイドの共存の効果は小さいが、三元イオン会合を形成することで検量線の直線領域は拡大されることが分かった。また、Qn-Dye(H_2A) は 1,2-ジクロロエタン中で以下の会合形成をする。



式(7)においては吸収極大波長は 410 nm に存在する。一方式(8)の反応が進むにつれ、410 nm における吸光度は定量的に減少し、560 nm ($H_2A \cdot Qn_2$, 赤紫色) 付近の吸光度が増大した。1,2-ジクロロエタン中での会合定数

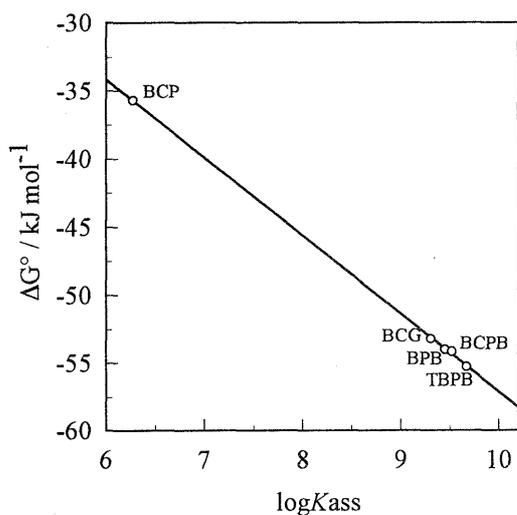


Fig. 6 Plots between ΔG° and $\log K_{\text{ass}}$ for $\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}$ associate

(K_{ass}) は以下の式で表すことができる。

$$K_{\text{ass}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}_2]}{[\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}]_R[\text{Qn}]_R} \quad (9)$$

$[\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}]_R$ と $[\text{Qn}]_R$ はイオン会合体生成後に残った $\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}$ と Qn の濃度である。 $[\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}]_R$ は 410 nm の吸光度から求めることができる。そこで、著者らの報告²¹⁾に基づいて会合定数を算出し、 ΔG° と $\text{H}_2\text{A}\cdot\text{Qn}_2$ 会合体の K_{ass} をプロットした (Fig. 6)。このことから BCP を除くと 4 種の染料は三元イオン会合生成に適した染料であろうと考える。

3.4 三元イオン会合体形成のための溶媒の選択

三元イオン会合体の形成は、染料が有するフェノール性水酸基へのシンコナルカロイドの付加が大きく影響する。すなわち、シンコナルカロイドの静電的結合及び水素橋による付加が生じるような溶媒が適していると思われる。誘電率が 10 付近の溶媒では Qd-Dye は Ber-Dye より短波長側に λ_{max} を示し、誘電率の大きな溶媒では顕著なシフトは観察されなかった。ニトロベンゼン (誘電率 = 34.8), イソアミルアルコール (14.7), MIBK (13.1) ではあまり大きなモル吸光係数を示さなかった。これは Qd-Dye-Ber 会合体も抽出されるが、Qd-Dye の抽出率も高いため、その吸光度差が小さくなるためと考えられる。一方 1,2-ジクロロエタン、*o*-ジクロロベンゼンは Qd-Dye 会合体の抽出性は適度であり、二つの会合体すなわち Qd-Dye-Ber と Qd-Dye の吸光度差が大きいため、モル吸光係数は大きい。クロロホルムの誘電率は 4.8 と小さいが、溶媒特性としては 1,2-ジクロロエタンと類似していること

Table 6 Molar absorptivities (ϵ, ϵ') of quaternary ammonium salts by formation of ternary and dual ion associates

Cinchona-alkaloid	BPB			BCPB			TBPB			BCG						
	with (ϵ)		without (ϵ')	with (ϵ)		without (ϵ')	with (ϵ)		without (ϵ')	with (ϵ)		without (ϵ')				
	Qn	Cn	(pH 10)	Qn	Qd	Cn	Cd	Qn	Qd	Cn	Cd	Qn	Cn	Cd	(pH 9.2)	
R ₄ N	60	42	23	50	53	40	43	35	37	34	36	36	30	24	29	7
Berberine·Cl	54	40	28	47	48	28	39	34	36	34	32	32	36	23	27	20
Cetylpyridium·Cl	50	38	29	50	47	26	39	—	36	32	26	29	29	25	26	21
Benzethonium·Cl	50	38	24	46	43	23	34	31	29	28	25	29	27	—	21	16
Benzalkonium·Cl	47	37	25	45	39	31	34	31	—	37	32	32	24	22	24	19
Tetramethylstearyl-ammonium·Cl	54	56	31	55	49	—	—	10	—	—	—	25	30	—	—	17
Laurylpyridium·Cl																

Molar absorptivity (ϵ, ϵ'): $\times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, solvent: 1,2-dichloroethane

から、比較的大きなモル吸光係数を示した。クロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンは Qn-Dye, Qd-Dye-Ber 共に抽出性は悪かった。

3・5 ベルベリン定量における共存物質の影響

2×10^{-6} M あるいは 3×10^{-6} M ベルベリンに対し、Table 1 に示した濃度のシンコナルカロイドとスルホフタレイン染料を添加し、主にアミン系医薬品の共存による影響を検討した。その結果を Table 5 に示す。いずれの会合系においてもクロロフェニラミンを除けば、顕著な妨害は見られなかった。したがって、この方法は各種アミンに対して選択性の高い方法と言える。キニーネ、キニジンのメトキシ基のないシンコニン、シンコニジンはイオン会合性は弱くなるが、一方妨害抑制の効果がわずかではあるが認められる。第四級アンモニウムイオンと類似なイオン会合挙動を示すスパルテインは 0.01 倍の共存でも妨害した。これはベルベリンと同様、付加しているシンコナルカロイドと容易に置換するためと考える。

3・6 他の第四級アンモニウム塩に対する感度

第四級アンモニウム塩として、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化トリメチルステアリルアンモニウム、塩化ラウリルピリジニウムを用いて、それぞれの三元イオン会合及び二元イオン会合におけるモル吸光係数を Table 6 に比較した。二元系での検量線の相関係数は悪く (Table 4)、またモル吸光係数は三元系の約 1/3 であるが、三元イオン会合形成系ではシンコナルカロイドの添加により新たなバルキーマイオン会合体 ($[Dye-Qn]^- \cdot [Ber]^+$) が形成され、抽出性が高められていると思われる。また、三元イオン会合形成により、レッドシフトによる深色効果も発現しモル吸光係数も増大すると考える。TBPB-シンコナルカロイド系では TBPB が他の染料と比べて、TBPB- R_4N 会合体が形成されやすいため、二元会合系と三元イオン会合系との差はほとんど認められず、顕著なモル吸光係数の増大は見られなかった。しかし、三元会合体形成による検量線の直

線性は改善された。

したがって、BPB, BCPB, TBPB, BCG へのシンコナルカロイドの付加を利用する三元イオン会合形成に基づく R_4N^+ の抽出は増感効果、高い選択性、検量線の直線性の改善など、従来のイオン会合性に見られない新しい機能を発現させる方法と考える。

文 献

- 1) 堀岡政義: 薬学雑誌, **77**, 200 (1957).
- 2) H. M. N. H. Irving, J. J. Markham: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 7 (1967).
- 3) 金田吉男, 慶田雅洋: 衛生化学, **22**, 370 (1976).
- 4) 松岡俊恵, 三井利幸: 衛生化学, **28**, 26 (1982).
- 5) S. Z. El-Khateeb, E. M. Adel-Moety: *Talanta*, **35**, 813 (1988).
- 6) K. Saito, Y. Masuda, E. Sekido: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 189 (1984).
- 7) 山本幸一, 平岩慶子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 679 (1994).
- 8) 荒井健介, 木村美由紀, 楠 文代, 高村喜代子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 783 (1996).
- 9) T. Sakai: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 331 (1983).
- 10) 酒井忠雄, 大野典子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 302 (1983).
- 11) 酒井忠雄, 大杉義孝, 嘉本武史, 大野典子, 佐々木英人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 174 (1988).
- 12) 大野典子, 酒井忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 695 (1985).
- 13) T. Sakai, N. Ohno: *Talanta*, **33**, 415 (1986).
- 14) T. Sakai, N. Ohno: *Analyst*, **112**, 149 (1987).
- 15) N. Nishimura, K. Masaki, J. Miyake, T. Sakai: *Chem. Lett.*, **1988**, 1239.
- 16) K. Yamamoto: *Anal. Sci.*, **8**, 299 (1992).
- 17) 酒井忠雄: 未発表データ.
- 18) A. H. Gainza: *Talanta*, **44**, 427 (1997).
- 19) "Indicators", Edited by E. Bishop, p. 116 (1972), (Permagon Press, New York). "Merck Index", 8th ed., (1968), (Merck).
- 20) 内藤俊一訳: "臨床薬剤学" p. 221, 239 (1980), (広川書店); D. E. Franckie, H. A. K. Whitrey, Jr.: "Perspectives in Clinical Pharmacy", (1972), (Drug Intelligents Publications, Illinois).
- 21) T. Sakai, S. Watanabe, S. Yamamoto: *Anal. Chem.*, **69**, 1766 (1997).

要 旨

スルホフタレイン系の二塩基酸染料 (H_2A) は pH 6 以上で A^{2-} として存在するが, 中性付近においてはシンコナルカロイド (例えばキニーネ, Q_n) と水素結合を含む 1:2 の会合体 ($A^{2-} \cdot Q_{n2}$) を生成する. この pH 領域では第四級アンモニウムイオン (R_4N^+) とのイオン会合性は悪く, 検量線の直線領域は狭い. しかし, $A^{2-} \cdot (R_4N^+)_2$ 会合系に一定量のシンコナルカロイドを共存させると三元イオン会合体 ($A^{2-} \cdot Q_n \cdot R_4N^+$) が形成された. その吸光度は R_4N^+ の濃度に比例し直線領域は広くなり, バルキーなイオン会合体生成により, 抽出性は増大した. また, レッドシフトによる深色効果も観察された. そのイオン会合生成はシンコナルカロイド及びスルホフタレイン染料の酸解離定数と化学構造のわずかな差に依存することから, それらの特性を比較検討した.