

2, 3 及び 4 位にアルキル置換基を持つ *N*-アルキルピリジニウムイオンのイオン会合抽出性と抽出性に及ぼす置換基の寄与

本水 昌二[®], 大島 光子, 胡 焰*

(1993 年 6 月 21 日受理)

2, 3, 4 位にアルキル基を持つ *N*-アルキルピリジニウム塩 (アルキル基: CH_3^- , C_2H_5^- , C_3H_7^-) 26 種を合成し, イオン会合抽出性について検討した. 水-クロロホルム抽出系で, 対イオンとしてエチルオレンジのジクロロ誘導体 ($\text{Cl}_2\text{-EO}^-$) を用いて抽出定数 ($\log K_{\text{ex}}$) を求めた. アルキル基の炭素数が増すと抽出性も増し, 抽出定数への寄与分は 2, 3, 4 位の置換基では平均 0.59, *N*-置換基では平均 0.54 であった. アルキル基が同じ場合には, 抽出定数は 4 位 > 3 位 > 2 位置換体の順に小さくなる. 2 位置換体は隣接の *N*-置換基との重なり効果の結果, 3, 4 位置換体よりも小さくなる. 基本骨格 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{+}$) の抽出性の尺度 ($C: > \text{N}^{+} <$ を基準 $C=0$ とする) は約 2.2 となり, メチレン基の数から単純計算した値 ($0.59 \times 5 = 2.95$) よりも 0.75 小さい. これはベンゼン環 ($-\text{C}_6\text{H}_5$) の単純計算値と実測値との差 (0.64) とほぼ一致しており, 閉環効果による抽出性 (疎水性) の減少分と見なされる.

1 緒 言

溶媒抽出法は分析化学において分離, 濃縮の手段として重要なものである. キレート形成能を持たない非金属イオン, 有機イオンなどの溶媒抽出分離法としては, イオン会合体の分配を利用するイオン会合抽出法がしばしば用いられる. イオン会合抽出法において用いられる陽イオングループである第四級アンモニウムイオンの相対的抽出性, アルキル置換基の寄与に関しては, 既にかなり詳細な研究がなされ, 又それらを利用する実際の分離, 濃縮, 定量について多数の報告がある^{1)~6)}. 更に, 長鎖アルキルピリジニウムイオン, 例えばセチルピリジニウムイオンはイオン会合抽出試薬, コロイド滴定試薬として用いられており, 又紫外部の 260 nm 付近に比較的強い光吸収を示すため, 金属陽イオンの間接吸光検出イオン交換クロマトグラフィーの溶離イオンとして興味深いイオンである. あるイオンのイオン会合抽出性とイオン交換樹脂への吸着性との間には本質的に密接な関係があると思われるが, まだ詳細な検討はなされていない. 本水らは *N*-アルキルピリジニウムイオンをアルカリ金属イオンのイオン交換クロマトグラフィーの溶離

イオンとして用い⁷⁾, アルキル鎖が長くなるにつれて溶離能が強くなることを見いだしており, イオン会合抽出性との関連は興味深いと思われる.

本水ら^{8)~10)}, 松永ら¹¹⁾は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 型第四級アンモニウムイオンについて詳細な検討を行い, イオン会合抽出性に及ぼすアルキル置換基の寄与について規則性を見いだしている. しかし *N*-アルキルピリジニウムイオンについては市販試薬のセチルピリジニウムイオンについて検討されているのみである¹¹⁾. 本研究では Pocker¹²⁾ の方法を参考にし, 各種 *N*-アルキルピリジニウムイオンの 2, 3 及び 4 位置換アルキル誘導体を合成し, 対イオンとして比較的抽出性がよく, 光吸収も強いアゾベンゼンスルホン酸系染料のエチルオレンジにクロロ基を二つ導入した陰イオン染料を用いて, イオン会合抽出平衡について検討した. 本研究では, 既に求められている抽出平衡定数との関連を考察するために, クロロホルムの毒性を承知のうえでアゾベンゼン-水系で検討を行った. 他の抽出溶媒系への平衡定数の変換は, 溶媒の抽出能の関係⁶⁾を用いれば容易に行えるので, 実用上は問題とはならない. 得られた抽出平衡定数より, ピリジン窒素に結合したアルキル基とピリジン環に結合したアルキル基の抽出性に及ぼす寄与の違い, 置換位置による寄与の違いなどについて考察した.

* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

2 実 験

2・1 装置及び操作

25 ml の共栓付き試験管に等容の水相、有機相を採り、大洋レシプロ振り混ぜ機 SR-1 で水平に振り混ぜた。吸光度の測定には日本分光製 Ubest-35 を用いた。測定、振り混ぜは恒温室 (25.0±0.1°C) で行った。

2・2 試 薬

対イオン試薬液: エチルオレンジジクロロ誘導体 (4-[4-(*N,N*-ジエチルアミノ)フェニルアゾ]-2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム, $\text{Cl}_2\text{-EO}^-\text{Na}^+$) は Fieser¹³⁾ の方法を参考にして以前合成したものを用いた¹⁴⁾。必要量を水に溶かして用いた。

アルキルピリジニウム塩溶液: ヨウ化アルキル-*N*-アルキルピリジニウム塩は Pocker¹²⁾ の方法を改良してアルキルピリジンとヨウ化アルキルから合成した。例えばヨウ化 2-プロピル-*N*-プロピルピリジニウムは次のように合成した。ベンゼン 32 ml, 2-プロピルピリジン 10 g, ヨウ化プロピル 25 g 及びメタノール 3.2 g を混合し, 110°C で 14 時間かき混ぜながら還流する。室温まで冷却後, 上層のベンゼンを除去し, 更に下層黄色液体中のベンゼンを減圧除去する。得られた黄色結晶をエタノールで 3 回再結晶する。結晶は吸湿性で光と熱に対して不安定なので, 2 日間減圧乾燥後, 減圧デシケーター中に遮光保存する。純度は $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$ を対イオンとするクロロホルム溶媒抽出/モル比法により決定した。いずれも 98% 以上の純度であった。結晶は使用前に室温で減圧乾燥後, 水に溶解して 5×10^{-3} M 溶液を調製し, 貯蔵原液とした。

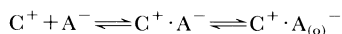
イオン強度調整剤: 硫酸ナトリウムを用い, 0.1 M に調整した。

リン酸塩緩衝液: リン酸二水素カリウム (0.1 M) とリン酸水素二ナトリウム (0.1 M) を用いて pH 7 に調整した。

抽出溶媒: 市販特級クロロホルムを水と振り混ぜた後, 使用した。

2・3 抽出平衡定数の求め方と測定操作

抽出平衡定数の求め方: イオン会合抽出反応は次式で示される。



ここで C^+ , A^- は陽イオン (アルキルピリジニウムイオン), 陰イオン ($\text{Cl}_2\text{-EO}^-$) を, $\text{C}^+ \cdot \text{A}^-$, $\text{C}^+ \cdot \text{A}_{(\text{o})}^-$

は水相, 有機相におけるイオン会合体を示す。なお, 本研究で用いた程度の低濃度域では, 水相中に存在するイオン会合体の濃度は C^+ 又は A^- の濃度に対して無視できる。従って, 抽出定数 K_{ex} は次式で表すことができる。

$$K_{\text{ex}} = [\text{C}^+ \cdot \text{A}^-]_{\text{o}} / [\text{C}^+][\text{A}^-] \quad (1)$$

ここで, $[\]$ はそれぞれの濃度であり, 添字 o は有機相を示す。

陰イオンの分配比 $D_{\text{A}} = ([\text{C}^+ \cdot \text{A}^-]_{\text{o}} / [\text{A}^-])$ を式 (1) に代入し, 対数をとると次式となる。

$$\log D_{\text{A}} = \log K_{\text{ex}} + \log [\text{C}^+] \quad (2)$$

式 (2) より, 水相中の陽イオン濃度 $[\text{C}^+]$ の対数値に対して $\log D_{\text{A}}$ をプロットすると, 傾き 1 の直線となり, $\log D_{\text{A}}$ と $\log [\text{C}^+]$ の値から $\log K_{\text{ex}}$ の値を求めることができる。

測定操作: ピリジニウムイオン, $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$, pH 緩衝液及びイオン強度調整剤を含む水相 5 ml を, 水で飽和したクロロホルム 5 ml と 1 時間振り混ぜ, 抽出平衡にする。両相分離後, 有機相の吸光度を 450 nm で測定し, 抽出された $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$ の濃度から $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$ の分配比 D_{A} 及び水相中に残っているピリジニウムイオンの濃度を求める。

3 結果と考察

3・1 $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$ を対イオンとする抽出定数の決定

今回合成した 26 種のアルキルピリジニウムイオンについて, 得られた抽出定数の値を Table 1 にまとめて示す。Fig. 1 には式 (2) のプロット (ただし両軸には負値をとっている) の例を示した。いずれも傾き 1 の良好な直線となった。他のアルキルピリジニウム塩の傾きも Table 1 に示した。いずれの傾きもほぼ 1 に近く, 本抽出系が式 (2) 又は式 (1) に従っていることが分かる。又, 抽出定数値は 4~8 個の測定に対して, ± 0.03 程度のばらつきで得られている。

3・2 アルキルピリジニウムイオンの抽出性に寄与する因子

Table 1 の結果からアルキルピリジニウムイオンの抽出性に寄与する因子を次のようにまとめることができる。

(1) メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) の平均的寄与

ピリジン環の同じ位置 (2, 3 又は 4 位) に付いたアルキル基のメチレン基を 1 つ増すと, Table 2 に示す

Table 1 Extraction constants ($\log K_{\text{ex}}$) for ion associates formed between alkyl-*N*-alkyl pyridinium ions and dichloro-Ethyl Orange ($\text{Cl}_2\text{-EO}^-$) and their extractability parameters

Pyridinium ion	log K_{ex} (No. of data)	Slope ^{a)}	C value ^{b)}			Difference	
			Exp.	Calcd. (I) ^{c)}	Calcd. (II) ^{d)}	I ^{e)}	II ^{f)}
<i>N</i> -CH ₃ derivatives							
none	2.38±0.01(4)	0.91	2.78	2.78		0.00	
2-CH ₃	2.94±0.03(5)	0.95	3.34	3.37		−0.03	
3-CH ₃	3.17±0.05(8)	1.12	3.57	3.37	3.48	0.20	0.09
4-CH ₃	3.23±0.02(8)	0.98	3.63	3.37	3.65	0.26	−0.02
2-C ₂ H ₅	3.54±0.02(6)	0.99	3.94	3.96		−0.02	
3-C ₂ H ₅	3.75±0.02(6)	0.95	4.15	3.96	4.07	0.19	0.08
4-C ₂ H ₅	3.87±0.02(7)	1.00	4.27	3.96	4.24	0.31	0.03
2-C ₃ H ₇	4.14±0.02(6)	1.03	4.54	4.55		−0.01	
4-C ₃ H ₇	4.45±0.01(6)	1.00	4.85	4.55	4.83	0.30	0.02
<i>N</i> -C ₂ H ₅ derivatives							
none	2.99±0.01(8)	1.04	3.39	3.37		0.02	
2-CH ₃	3.51±0.02(5)	0.96	3.91	3.96		−0.05	
3-CH ₃	3.56±0.01(7)	1.00	3.96	3.96	4.07	0.00	−0.11
4-CH ₃	3.76±0.02(8)	1.01	4.16	3.96	4.24	0.20	−0.08
2-C ₂ H ₅	3.93±0.02(6)	1.07	4.33	4.35		−0.02	
3-C ₂ H ₅	4.27±0.02(7)	0.97	4.67	4.55	4.66	0.12	0.01
4-C ₂ H ₅	4.44±0.02(5)	1.03	4.84	4.55	4.83	0.29	0.01
2-C ₃ H ₇	4.52±0.02(6)	0.97	4.92	4.94		−0.02	
<i>N</i> -C ₃ H ₇ derivatives							
none	3.54±0.02(4)	1.08	3.94	3.96		−0.02	
2-CH ₃	4.15±0.02(5)	1.09	4.55	4.55		0.00	
3-CH ₃	4.19±0.01(7)	1.00	4.59	4.55	4.66	0.04	−0.07
4-CH ₃	4.39±0.01(6)	1.00	4.79	4.55	4.83	0.24	−0.04
2-C ₂ H ₅	4.57±0.01(6)	1.00	4.97	4.94		0.00	
3-C ₂ H ₅	4.83±0.02(6)	0.96	5.23	5.14	5.25	0.19	−0.02
4-C ₂ H ₅	4.96±0.03(5)	1.05	5.46	5.14	5.42	0.32	0.04
2-C ₃ H ₇	5.08±0.03(4)	0.99	5.48	5.53		−0.05	
4-C ₃ H ₇	5.48±0.02(4)	0.97	5.88	5.53	5.81	0.35	0.07

a) slopes for plots of $\log D_A$ vs. $\log [C^+]$, where C^+ are alkyl-*N*-alkylpyridinium ions. b) $\log K_{\text{ex}} = C + A$, where *A* value is (-0.40) for $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$. c) $C = 2.19 + 0.59n + P_o$; P_o : overlapping effect (-0.20). d) position effect is corrected; 3-position: +0.11, 4-position: +0.28. e) and f) are differences between experimental values and calculated values(I), and experimental values and calculated values(II), respectively.

ように $\log K_{\text{ex}}$ は約 0.59 増加する。これは以前第四級アンモニウムイオンで検討した値と同じである。又、Table 3 にピリジン環の窒素原子に付いたアルキル基の寄与をまとめた。メチレン基を一つ増すと $\log K_{\text{ex}}$ は約 0.54 増加している。*N*-C₂H₅ と *N*-CH₃ の差が約 0.4 と小さいものがあり、平均値も環置換基のものに比べ小さい。

(2) 2 位置換体における重なり効果

抽出性に及ぼす置換基の寄与 (π 値) は一般に加成性が成り立つ⁶⁾¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。例えば A, B 二置換体の寄与分を π_A , π_B とすると、通常全寄与分は $(\pi_A + \pi_B)$ となる。しかし A, B 置換基が接近しているとき、例えばベンゼン環の隣接位に置換している場合は、寄与は

($\pi_A + \pi_B$) より小さくなる¹⁷⁾。この効果を重なり効果 (P_o) といい、通常は負の寄与となる。本研究のアルキルピリジニウム塩のうち、2 位置換体についてメチレン基増加の寄与分をまとめたものを Fig. 2 に示す。これらは抽出定数の差の大小によって三つのグループに分けられる。一つは 2 位と窒素に置換したアルキル基のうちいずれかがメチル基の場合である。この場合は重なり効果が小さく、メチル基でないほうのアルキル基のメチレン基を一つ増すと、 $\log K_{\text{ex}}$ は平均 0.60 増加する [Fig. 2(a)]。第二のグループは隣接するアルキル基間に重なり効果があるもので、置換基がメチル基からエチル基に変わる際に顕著な重なり効果が現れる。この場合はメチレン基の寄与は期待される値よりも約 33% 小さ

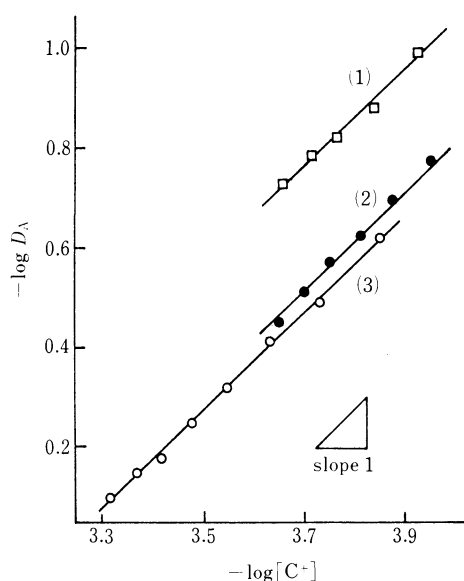


Fig. 1 Relation between $\log D_A$ and $\log [C^+]$ for 2-, 3- and 4-methyl-*N*-methylpyridinium ions
Pairing ion: $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$. (1) 2-methyl; (2) 3-methyl; (3) 4-methyl

Table 2 Differences in extraction constants ($\log K_{\text{ex}}$) between ring substituents

Derivatives	Position ^{a)}	$\Delta \log K_{\text{ex}}^{\text{b)}}$		Mean
		$\frac{(\text{C}_2\text{H}_5)}{-(\text{CH}_3)}$	$\frac{(\text{C}_3\text{H}_7)}{-(\text{C}_2\text{H}_5)}$	
<i>N</i> -CH ₃	2	0.60	0.60	0.60
	3	0.58		0.58
	4	0.64	0.58	0.61
<i>N</i> -C ₂ H ₅	2	0.42	0.59	0.51
	3	0.71		0.71
	4	0.68		0.68
<i>N</i> -C ₃ H ₇	2	0.42	0.51	0.47
	3	0.64		0.64
	4	0.57	0.52	0.55
Mean		0.58 ± 0.16	0.56 ± 0.05	0.59 ± 0.12

a) ring position of alkyl groups; b) differences in $\log K_{\text{ex}}$ between ethyl and methyl derivatives and between propyl and ethyl derivatives

Table 3 Differences in extraction constants ($\log K_{\text{ex}}$) between *N*-substituents

Substituent	Position	$\Delta \log K_{\text{ex}}^{\dagger}$		Mean
		$\frac{(\text{N-C}_2\text{H}_5)}{-(\text{N-CH}_3)}$	$\frac{(\text{N-C}_3\text{H}_7)}{-(\text{N-C}_2\text{H}_5)}$	
CH ₃	2	0.57	0.64	0.61
	3	0.39	0.63	0.51
	4	0.53	0.63	0.58
C ₂ H ₅	2	0.39	0.64	0.52
	3	0.52	0.56	0.54
C ₃ H ₇	4	0.57	0.52	0.55
	2	0.38	0.56	0.47
Mean		0.48 ± 0.10	0.58 ± 0.06	0.54 ± 0.07

[†] Differences in $\log K_{\text{ex}}$ between *N*-ethyl and *N*-methyl substituents and between *N*-propyl and *N*-ethyl substituents

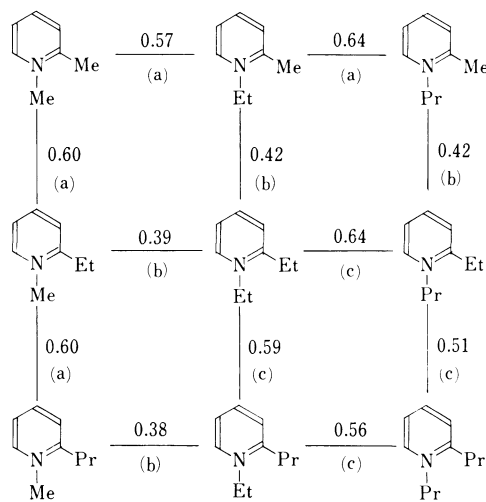


Fig. 2 Summary of differences in $\log K_{\text{ex}}$ for 2-substituted alkylpyridinium salts

Pairing ion: $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$. Figures show the differences in $\log K_{\text{ex}}$ between ethyl and methyl derivatives and between propyl and ethyl derivatives. Overlapping effect of adjacent two alkyl groups can be: (a) neglected; (b) large; (c) normal contribution of methylene group to extractability.

い |Fig. 2(b)|. 第三のグループは炭素数 2 以上のアルキル基を隣接位に持つもので、メチレン鎖の自由回転のため重なり効果は見られず |Fig. 2(c)|, メチレン基の

寄与は正常な値になる。本研究の場合は平均 0.58 であった。以上、隣接アルキル基間の重なり効果は約 0.2 の負の寄与となることが分かった。このようなアルキル基間の重なり効果に関しては今までほとんど議論されてお

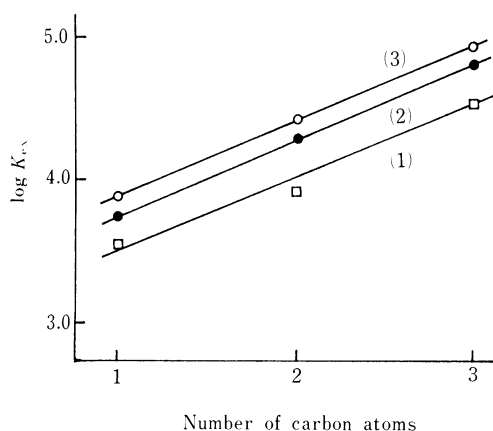


Fig. 3 Relation between $\log K_{ex}$ and the number of carbon atoms in *N*-alkyl groups

(1) 2-ethylpyridinium ion; (2) 3-ethylpyridinium ion; (3) 4-ethylpyridinium ion

らず, 加成性に基づく抽出性の推算にも役立つ。

(3) ピリジン環の置換位置 (2, 3, 4 位) による抽出性の差異

ピリジン環の 2, 3, 4 位置換体の差について, 窒素に置換したアルキル基の炭素数と $\log K_{ex}$ の関係をプロットしたものを Fig. 3 に示す。いずれも良好な直線関係となり, 傾きは約 0.54 である。この関係から *N*-アルキル基の炭素数によらず, 抽出定数は 4 位 > 3 位 > 2 位置換体となる。これは 4 位置換体の疎水性が最も大きいことを示し, 対称性のよい第四級アンモニウムイオン (テトラアルキル誘導体) よりも長鎖アルキルアンモニウムイオン (アルキルトリメチルアンモニウムイオンなど) のほうが抽出定数が大きいという事実, あるいは直鎖ブチル基の π 値 2.13 に対し *tert*-ブチル基の π 値は 1.98 と小さいことと同じ関係にある。すなわち, 分子の疎水性は, 一般にできるだけ延びた長い形状のほうが大きい。2 位置換体は疎水性が一番小さいが, これは重なり効果が大きく寄与していることによる。

以上の結果を用いれば, イオンの疎水性を予測することができる。

3・3 抽出定数の推算

松永ら¹¹⁾及び既報⁶⁾¹⁰⁾で実証されたように, イオン会合体 ($C^+ \cdot A^-$) の抽出定数は一般に次式で表せる。

$$\log K_{ex} = C + A \quad (3)$$

ここで C は陽イオンの, A は陰イオンの抽出性への寄与分である。これらの値は仮想的な $[-N-]^+$ を基準としており, 既に種々のイオンについて求められている⁶⁾。Cl₂-EO⁻ の A 値はクロロホルム-水系では -0.40 であった。実測の $\log K_{ex}$ 値より計算したアルキルピリジニウムイオンの C 値を Table 1 に示す。

メチル基 (又はメチレン基) の π 値を 0.59 として, 基本骨格 $H_5C_5N^+$ の C 値をメチル, エチル, プロピルピリジニウムイオンの $\log K_{ex}$ から計算すると, 平均 (2.19 ± 0.02) となる。この値は $[-N-]^+$ にメチレン基を 5 個結合しているとして計算した値 ($0.59 \times 5 = 2.95$) より 0.76 小さい。これは $C_6H_{13}-$ と C_6H_5- の π 値の差 ($3.54 - 2.90 = 0.64$) とほぼ一致しており, 閉環構造形成による疎水性の減少と見なされる。既報⁶⁾ではこの寄与分の補正を行わず単純加算による値を用いたが, 本研究の結果に基づき, $C_5H_5N^+$ の C 値は 2.19 に訂正する必要がある。本研究で確認, 補正した C 値を Table 4 にまとめて示す。これらの C 値, P_o 値を用いて計算したアルキルピリジニウムイオンの C 値を Table 1 に Calcd. (I) として示した。ピリジン環に置換基のないもの及び 2 位置換体については実験値と Calcd. (I) は ± 0.05 の範囲で一致している。

しかし P_o のみの補正では, 特に 4 位置換体で約 0.3 の誤差となった。そこで置換位置による補正 (P_p) についても検討し, 結果を Table 4 に示した。これらの P_p と P_o 両方の補正を加えた結果を Table 1 の Calcd. (II) に示す。実験値との差は ± 0.09 内に収まっており, この補正によりかなり正確に抽出性を予測できることが分かる。

アルキル-*N*-アルキルピリジニウムイオンのイオン会

Table 4 Contribution of substituents and effects of overlapping and position of substituents on the extractability of pyridinium ions

	C value	Correction value
CH_3- , $-CH_2-$	0.59	
C_2H_5-	1.18	
C_3H_7-	1.77	
C_5H_5N-	2.19	
Overlapping effect: P_o		
C_2H_5/C_2H_5- ; C_2H_5-/C_3H_7		-0.20
Position effect: P_p		
3-substituted		+0.11
4-substituted		+0.28

合抽出性について検討した。本系の試薬は陽イオンのイオンクロマトグラフィーにおける溶離イオンとしても興味深いものである。抽出性と溶離液との相関については今後引き続き研究を進めるつもりである。本研究では基本骨格の $C_5H_5N^+$ の抽出性の尺度 (C 値) を求め、単純計算値との相違を明らかにした。又、重なり効果、置換位置効果を考慮することにより、かなりよい正確さで抽出性を推算できることを示した。

文 献

- 1) G. Schill: "Ion Exchange and Solvent Extraction", Edited by J. A. Marinsky and Y. Marcus, Vol. 6, pp. 1~57 (1974), (Marcel Dekker Inc., New York).
- 2) 四ツ柳隆夫, 星野 仁: 化学の領域, **33**, 746 (1979).
- 3) 本水昌二, 岩知道正, 桐栄恭二: ぶんせき, **1980**, 234.
- 4) 四ツ柳隆夫: 分析化学, **34**, 583 (1985).
- 5) 酒井忠雄, 本水昌二: ぶんせき, **1989**, 61.
- 6) 本水昌二: 分析化学, **38**, 147 (1989).
- 7) S. Motomizu, F. Inokuchi: Proceedings of International Trace Analysis Symposium '90, p. 423 (1990), Sendai.
- 8) 本水昌二, 浜田正一, 桐栄恭二: 分析化学, **32**, 648 (1983).
- 9) 本水昌二, 浜田正一, 桐栄恭二: 分析化学, **32**, 703 (1983).
- 10) 本水昌二: 分析化学, **33**, 31 (1983).
- 11) 松永英之, 四ツ柳隆夫: 日化, **1982**, 785.
- 12) Y. Pocker: *J. Chem. Soc.*, **79**, 1279 (1957).
- 13) L. F. Fieser: "Experiments in Organic Chemistry", p. 191 (1957), (D. C. Heath and Company, Boston).
- 14) S. Motomizu, M. Onoda, M. Oshima: *Analyst* (London), **113**, 743 (1988).
- 15) C. Hansch, A. Leo: "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", (1977), (John Wiley & Sons, New York).
- 16) 構造活性相関懇談会編: "薬物の構造活性相関", (1979), (南江堂).
- 17) T. Hagiwara, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **7**, 129 (1991).



Group contribution study on ion-association extractability of ring-alkylated *N*-alkylpyridinium ions. Shoji MOTOMIZU, Mitsuko OSHIMA and Hu YAN (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

Twenty-six derivatives of alkyl-*N*-alkylpyridinium ions, where the alkyl groups were the methyl, ethyl and propyl groups, were synthesized. These pyridinium ions (C^+) could be extracted into chloroform as their ion associates with Cl_2EO^- (dichloro derivatives of Ethyl Orange, A^-), and thus each extraction constant $K_{ex}(=[C^+ \cdot A^-]_o/[C^+][A^-])$ was obtained in this work. The longer the alkyl chains, the larger the values of $\log K_{ex}$ were. The contribution of a methylene group to $\log K_{ex}$ was on average 0.59 for alkyl groups substituted at a pyridine ring, and 0.54 for *N*-alkyl groups. The position effect (P_p) was 0.11 and 0.28 for 3-substituted and 4-substituted derivatives, respectively. The overlapping effect (P_o) occurred between an *N*-alkyl group and a 2-substituted group, and was estimated to be -0.20 . P_o must be considered for pairs of ethyl groups, and ethyl and propyl groups. The extractability parameter of the skeleton ($C_5H_5N^+$) was determined to be an average 2.2, which is 0.75 smaller than the value of 2.95 ($=0.59 \times 5$) calculated by using the contribution value of the methylene group, 0.59. This difference is almost the same as that in the benzene ring, 0.64, and is considered to be the effect of ring closure.

(Received June 21, 1993)

Keyword phrases

alkyl-*N*-alkylpyridinium derivatives; dichloro derivatives of Ethyl Orange; extractability of ion associates; contribution of substituents to extractability.