

〔Chem. Pharm. Bull., 28 3673 (1980)〕

**Simultaneous Determination of Acid Dissociation Constants and
True Partition Coefficients by Analysis of the Apparent Partition
Coefficients. II. Dibasic Acid and Diacidic Base**

TANEKAZU KUBOTA, KIYOSHI EZUMI*

見掛の分配定数より酸解離定数及び真の分配定数を同時に得る為の解析法

(II)。二塩基性酸及び二酸性塩基

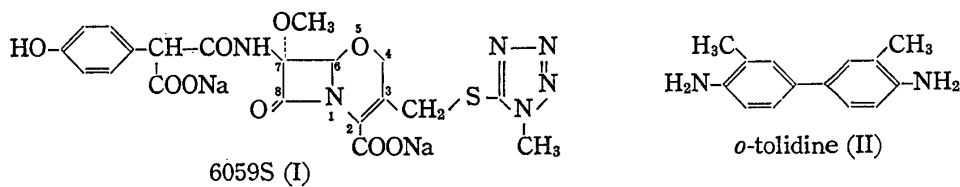
窪田種一, 江角清志*

二塩基性酸及び二酸性塩基の酸解離定数 PK_{a1} , PK_{a2} 並びに真の分配定数 Pu を見掛の分配定数 Pa の pH 依存性より同時に得る為の解析法を第一報* において報告した。得られた表式は二塩基性酸については(1)式, 二酸性塩基については(2)式のようなものである。

$$\frac{1}{Pa} = \frac{1}{Pu} + \frac{K_{a1}^A}{Pu} \left[\frac{1}{(H^+)} \right] + \frac{K_{a1}^A \cdot K_{a2}^A}{Pu} \left[\frac{1}{(H^+)} \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{Pa} = \frac{1}{Pu} + \frac{(H^+)}{Pu \cdot K_{a1}^B} + \frac{(H^+)^2}{Pu \cdot K_{a1}^B \cdot K_{a2}^B} \quad (2)$$

この表式の導入については油層での酸, 塩基の解離平衡は無視されている。従って(1), (2)式を実際に適用するに当たっては第一段及び第2段の解離定数が互いに接近していることが重要である。あまり離れている場合については(1), (2)式を適用することが出来ない。このことは中性分子種の分配定数 Pu 及びイオン種の分配定数 Pi の両者の差に依存する。ここでは(1), (2)式を実際に適用した結果を報告した。(1)式の適用はオキサセファロsporin系化合物 6059S (I) に対して, (2)式の適用は *o*-tolidine (II) について行った。これらは互いに接近した2個の解離定数をもって



$$\log Pu = -0.58 \pm 0.12$$

$$PK_{a1}^A = 2.48 \pm 0.18$$

$$PK_{a2}^A = 3.24 \pm 0.10$$

$$\log Pu = 2.34 \pm 0.03$$

$$PK_{a1}^B = 4.69 \pm 0.06$$

$$PK_{a2}^B = 3.90 \pm 0.06$$

いる。測定結果は夫々(1)及び(2)式に従い $1/Pa$ は $(H^+)^{-1}$ 或は (H^+) に対して放物線のカーブ上にある。これらのデータに対して第一報に記した統計的解析法を適用して求めた実験結果は(I)及び(II)の構造式の下に記したとおりである。これらは他の文献値と比較して合理的なものであった。

* 塩野義製薬研究所