

Picric Acid에 의한 지방족 아민류와 4급 암모늄 염류의 이온쌍 추출

김박광 · 이종숙 · 장성기 · 나운용 · 옥치완*

서울대학교 약학대학, *원광대학교 약학대학

(Received April 2, 1991)

Ion Pair Extraction of Aliphatic Amines and Quaternary Ammonium Salts by Picric Acid

Bak-Kwang Kim, Jong-Sook Rhee, Sung-Ki Jang,
Woon-Lyong Lah and Chi-Wan Ok*

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*College of Pharmacy, Won Kwang university, Iri 570-180, Korea

Abstract—Systematic study on the extraction of ion pair by the use of picric acid (PCA) as an ion pair forming reagent to the aliphatic amines has not been done by spectrophotometric method. The extraction of ion pair by the use of PCA and 23 kinds of the aliphatic amines was examined. The procedure is as follows; Elving's buffer solution (pH 1.3~10, ionic strength 0.5) each amine solution, and PCA solution were taken into a test tube. The mixture was shaken mechanically with chloroform. The organic phase was filtered through a filter paper to remove water droplets. The absorbance was examined at λ_{\max} against a reagent blank. Primary and secondary whose carbon number were more than 7 or 6, respectively, are extractable as ion pairs with PCA, while tertiary amines and quaternary ammonium salts are also extractable without the correlation of carbon number. It was considered that the ion pair extraction of primary and secondary amines was affected by the number of carbon of amines, but its extraction of tertiary amines or quaternary ammonium salts was affected by kind of aliphatic amines rather than pKa values or carbon number of amines.

Keywords □ Picric acid, ion pair extraction and quaternary ammonium salts

지방족 아민류의 분석법에는 p-phenylazobenzamide 및 p-phenylazobenzenesulfonamide에 의한 비색법,¹⁾ sulfonamide 및 thiourea에 의한 착체생성법,²⁾ chloroplatinate를 이용하여 X-ray diffraction에 의한 산성생성법,³⁾ 산-염기 적정법,⁴⁾ UV/VIS,⁵⁾ IR,⁶⁾ mass spectrometry, column chromatography, thin layer chromatography, gas chromatography, high performance liquid chromatography,⁷⁾ 등이 보고되어 있다. 또한 최근 옥⁸⁾ 등은 picric acid를 전자수용체로 하여 신속하고 pH 의존성이 적으며, 재현성이 비교적 좋은 항히스타민제의 정량법을 보고한 바 있다.

그러나 이들의 보고는 각종 아민류 및 전자수용체 즉 chloranil,⁹⁾ chloranilic acid,¹⁰⁾ nitroso-R salt,¹¹⁾ I₂¹²⁾ 및 picric acid 등에 대한 체계적인 검토는 되어 있지 않기 때문에, 저자들은 이온쌍 추출에 대한 각종 아민류 및 4급 암모늄 염류와 전자수용체간의 상관관계를 밝힐 목적으로 본 실험에서는 이온쌍 형성시약으로 picric acid¹³⁾를 사용하여 이들의 분광학적 정량법 및 생성착체에 대한 용점,¹⁴⁾ IR 스펙트럼의 진동 mode,⁴⁾ NMR 스펙트럼의 화학적 이동^{4,16)}을 관찰하여 그 이온쌍 형성기전¹⁸⁾을 추정하였기에 이에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시약—아민류 및 4급 암모늄 염류는 시판 특급품을 사용하였으며, 아민류는 0.1 M 염산에 녹여 1.0×10^{-2} M 용액을 조제하여, 필요에 따라 그것을 희석하여 사용하였다. Picric acid(이하 PCA)는 Wako사의 특급시약을 사용하였으며, 완충액은 Elving¹⁹⁾ 등의 방법에 따라 조제하였다(이온 강도 0.5). 유기용매류는 시판 특급품을 탈이온수와 같이 섞어, 포화시킨 것을 사용하였다.

장치—흡광도 측정에는 Pye Unicam SP 1750 ultraviolet spectrophotometer, IR 스펙트럼 측정에는 Perkin Elmer 1710 Fourier transform infrared spectrophotometer, NMR 스펙트럼 측정에는 Bruker Model FT-80 NMR spectrometer를 사용하였다. pH 미터는 Corning pH meter model 7, 융점 측정에는 Gallen Kamp No. 889339 및 Vortex mixer는 Hwa Shin MED-LAB Co. Model HM-77VM을 사용하였다.

조작법—시험관에 PCA 용액, 아민용액, 완충액을 취하는데, 최종 혼합수용액의 양은 완충액을 사용하여 10 ml가 되도록 하여 실험하였다. 여기에 탈이온수로 포화시킨 클로로포름 20 ml를 가해 진탕기에서 5분간 진탕시킨다. 잠시 방치 후 유기용매층을 10 ml 취해 수분을 제거하기 위해 건조 여지로 여과하고, 다음에 각 착체의 최대 흡수파장(λ_{max})에서 흡광도를 측정하였다. 이 때 대조액으로서는 공시험한 클로로포름 용액을 사용하였다. 실험에 사용된 아민의 종류를

Table I—Examined aliphatic amines

Primary Amine(9 type)	diamyl amine(DAA)
methyl amine(MMA)	dihexyl amine(DHA)
ethyl amine(MEA)	Tertiary Amines(6 type)
propyl amine(MPA)	trimethyl amine(TMA)
butyl amine(MBA)	triethyl amine(TEA)
amyl amine(MAA)	tripropyl amine(TPA)
hexyl amine(MHA)	tributyl amine(TBA)
heptyl amine(MHpA)	triethyl amine(TAA)
octyl amine(MOA)	triethyl amine(THA)
decyl amine(MDA)	Quaternary Ammonium
Secondary Amine(6 type)	salt(2 type)
dimethyl amine(DMA)	tetrabutylammonium hydroxide(TBAHS)
diethyl amine(DEA)	rogen sulfate(TBAHS)
dipropyl amine(DPA)	cetyltrimethylammonium
dibutyl amine(DBA)	bromide(CTAB)

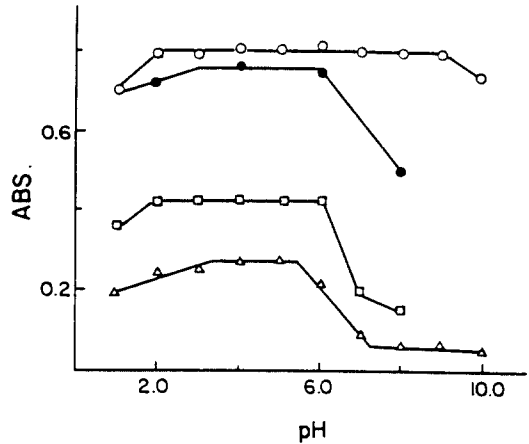


Fig. 1—Effect of pH on the absorbance of the ion pair complex in chloroform.

*TBAHS(○), TBA(●), DAA(□) and PCA : 1×10^{-4} M MDA(▲) : 1×10^{-3} M.

Table I에 표시하여 두었으며, 각 아민용액에 대하여 3회 반복하여 실험하였다.

실험결과 및 고찰

추출조건의 검토—pH 영향은 10개의 시험관에 10^{-3} M PCA 용액 1 ml, 10^{-3} M(또는 10^{-2} M) 아민용액 1 ml, pH 1.3~10의 citrate buffer 8 ml씩 각각 가한 후, 상기 추출법에 따라 실험하였다. 추출에 적합한 완충액의 pH 범위는 Fig. 1에 표시한 바와 같이 pH 3.0~5.0이었다. 즉 이 범위의 pH에서는 이온쌍이 형성되어 수층으로부터 유기용매층으로 착체가 전용되어, 본 실험에서는 pH 4.0의 citrate buffer를 사용하였다. 이온쌍의 유기용매 추출에 있어서 수층의 pH는 아민의 이온쌍 형성에 큰 영향을 미치므로 유의해야 한다.

PCA 농도 영향은 아민의 최종농도를 1×10^{-4} M로 일정하게 하고, PCA 농도는 $0.2 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ 로 변화시켜 가면서 실험하였다. 또 한편 반대로 PCA 농도는 4×10^{-5} M(또는 1×10^{-4} M)로 일정하게 하고, 아민 농도를 $0.2 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ M로 변화시켜 가면서 실험하였다. Fig. 2에 표시한 바와 같이 아민의 정량에 미치는 PCA 농도의 영향을 살펴보면, 일정농도의 아민용액(10^{-4} M)에 PCA 농도를 점차적으로 증가시키면, 흡광도가 증가하다가 어느 시점에 도달하면 거의 일정

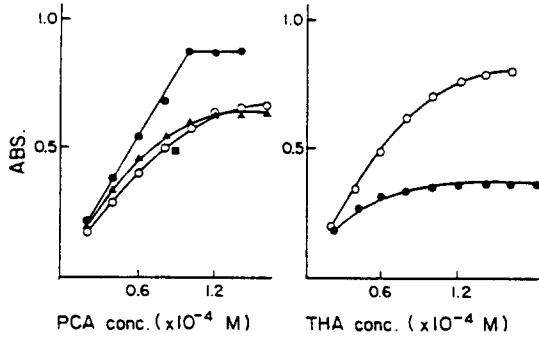


Fig. 2—Effect of picric acid concentration.
 *Amine conc.= 1×10^{-4} M and DHA(○), TPA (▲), TBAHS(●).
 THA conc.= variable and PCA conc.= 4×10^{-5} M(●), 10×10^{-5} M(○).

해지며, 반대로 PCA 농도를 일정하게 하고(4×10^{-5} M 또는 1×10^{-4} M) 아민농도를 변화시켰을 때 동일하고 유사한 양상을 나타내었다. 즉 아민의 몰농도가 PCA 농도와 동일할 때 최대치의 흡광도를 나타내었

다.

추출용매의 선택은 아민과 PCA와의 이온쌍을 추출할 때 사용되는 유기용매의 종류에 대하여 검토하여 보았다. 즉 dichloromethane(DCM), chloroform, carbon tetrachloride, cyclohexane, hexane, n-heptane 등을 사용하였다. 상기의 추출법에 따라 실험한 결과 chloroform과 dichloromethane 용매가 가장 추출효율이 좋았다. 본 실험에서는 추출용매로 chloroform을 사용하였다.

Table II에 표시한 바와 같이 TBA의 경우, TBA-PCA 착체의 chloroform 용액의 최대 흡수파장(λ_{max})은 350 nm, 추출 후 수층에 남아 있는 PCA 용액의 λ_{max} 는 355 nm이었다. 반면에 4급 암모늄 염류의 착체의 클로로포름 용액은 TBAHS 경우, λ_{max} 는 369 nm이었다. 즉, 1, 2, 3급 지방족 아민은 PCA와 착체를 형성하여 유기용매로 이용하면서 그 최대 흡수파장이 blue shift하였고, 4급 암모늄염은 red shift하였다. 그리고 탄소수가 동일한 아민일지라도 수소수가 적은 질소를 함유할 때, 즉 1급 아민보다는 2급 아민, 2급

Table II—Experimental results of assay by UV spectroscopy

Amine	No. of carbon	pKa	λ_{max}	Determination range	Binding ratio	Correlation coefficient(R)
MMA	1	10.66	—	—	—	—
MEA	2	10.70	—	—	—	—
DMA	2	10.73	—	—	—	—
MPA	3	10.69	—	—	—	—
MBA	4	10.61	—	—	—	—
DEA	4	11.04	—	—	—	—
MAA	5	10.63	—	—	—	—
MHA	6	10.64	—	—	—	—
TMA	3	9.81	344	2.8×10^{-2} M	1 : 1	0.988
DPA	6	11.00	345	2.8×10^{-2} M	1 : 1	0.985
TEA	6	10.75	348	5.20×10^{-4} M	1 : 1	0.982
MHpA	7	10.66	346	2.10×10^{-2} M	1 : 1	0.997
MOA	8	10.65	344	1.8×10^{-2} M	1 : 1	0.999
DBA	8	11.25	345	2.80×10^{-5} M	1 : 1	0.977
TPA	9	10.26	349	2.10×10^{-5} M	1 : 1	0.996
MDA	10	—	344	2.10×10^{-4} M	1 : 1	0.988
DAA	10	11.16	347	2.10×10^{-5} M	1 : 1	0.997
DHA	12	11.01	347	2.10×10^{-5} M	1 : 1	0.999
TBA	12	9.93	350	2.10×10^{-5} M	1 : 1	0.997
TAA	15	8.31	349	2.10×10^{-5} M	1 : 1	0.998
THA	18	—	349	2.10×10^{-5} M	1 : 1	0.996
TBAHS	16	—	369	1.10×10^{-5} M	1 : 1	0.999
CTAB	20	—	372	1.10×10^{-5} M	1 : 1	0.997

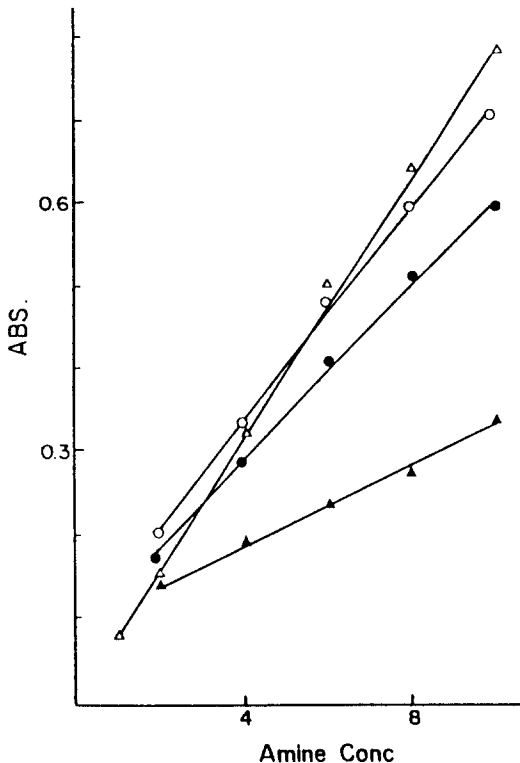


Fig. 3—Calibration curves of TBAHS(Δ), THA(\circ), DHA(\bullet) and MDA(\blacktriangle).

*TBAHS, THA, DHA conc ; $\times 10^{-5}$ M, MDA : $\times 10^{-4}$ M.

아민보다는 3급 아민일 때 λ_{\max} 가 더 많이 shift 하였다.

검량선—상기의 추출조건하에서 추출조작법에 따라 실험하였다. PCA 용액의 최종농도는 1×10^{-4} M로 일정하게 하고, 아민의 농도를 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ M로 변화시켜 가면서 그 흡광도를 측정하였다. Fig. 3와 Table II에 표시한 바와 같이 검량선의 상관계수(R)는 대부분 0.990 이상으로 직선성을 나타내었다. 또 PCA에 의한 아민의 이온쌍 추출에 있어서 1급 아민은 탄소수 7이상, 2급 아민은 탄소수 6개 이상에서 추출이 가능하였으며, 3급 아민 및 4급 암모늄 염류는 탄소수에 관계없이 추출정량이 가능하였다.

아민-PCA 착체의 조성비율의 검토—착체의 조성비율은 Job의 연속변화법과 몰비법에 따라 검토하였다. 연속변화법으로는 THA 경우, THA 농도와 PCA 농도를 합친 총 농도를 2×10^{-4} M로 하고, THA와 PCA의 몰비는 1 : 9, 2 : 8...8 : 2, 9 : 1로 하여 실험

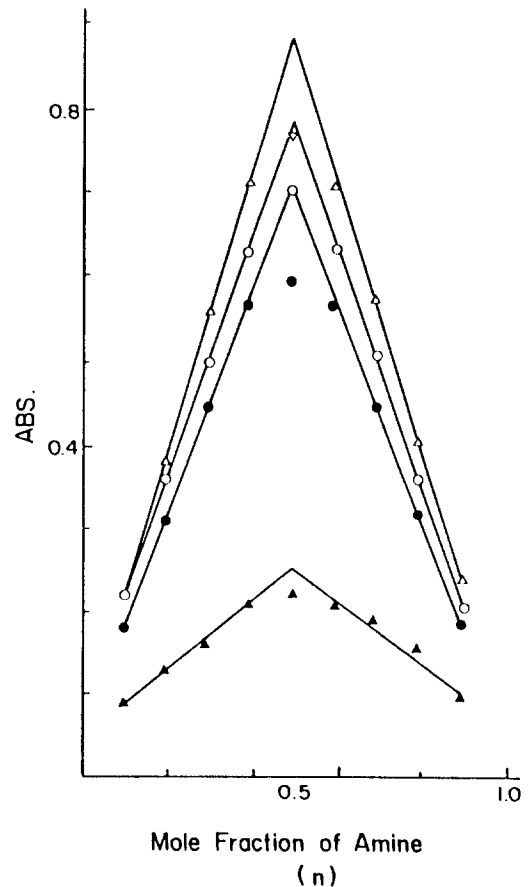


Fig. 4.1—Continuous variation method of TABHS(Δ), THA(\circ) DHA(\bullet), MDA(\blacktriangle)-PCA complex in chloroform.

*Total conc. = 2×10^{-4} M, 4×10^{-4} M(MDA)

하였다. 몰비법으로는 THA의 최종농도를 1×10^{-4} M로 일정하게 하고, PCA 농도를 2×10^{-5} , 4×10^{-5} ... 1.6×10^{-4} , 1.8×10^{-4} M로 변화시켜 가면서 실험하였다. 그 결과는 Fig. 4에 표시한 바와 같이 아민과 PCA와는 모두 1 : 1 몰비로 결합됨을 알 수 있었다.

용점측정—이온쌍 형성 착체는 아민용액과 PCA 용액을 대략 10 : 1 농도비로 분액깔대기에 넣고 클로로포름을 넣은 다음, 수분간 진탕한 후 유기용매층을 분리하여 여지로 세번 여과한 다음, 유기용매를 감압농축으로 제거한 후, 탈이온수로 수세하여 실온에서 데시케이터(실리카 겔) 중에서 수일간 건조시켰다. 다음 메탄올로 재결정하여 침상결정물질 또는 유상물질을 얻었다. 재차 데시케이터 중에서 건조시킨

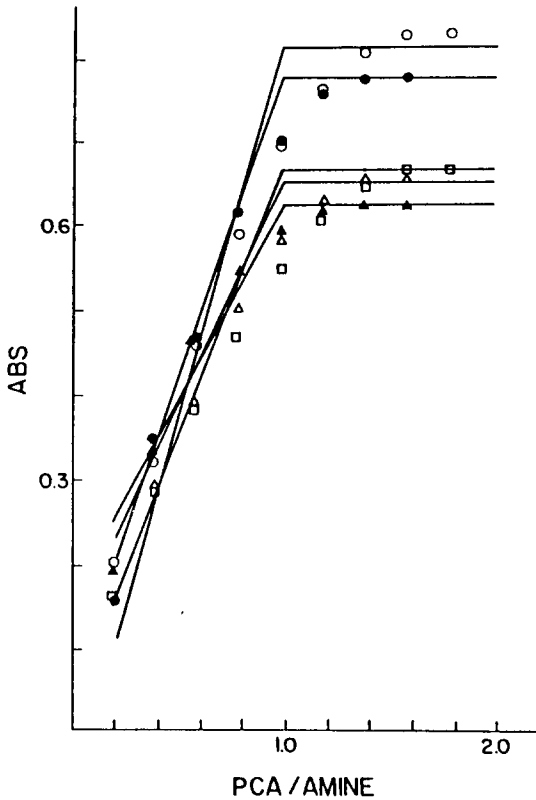


Fig. 4.2—Mole ratio method of THA(●), TAA(▲), TBA(○), TPA(□) and DHA(△).

후, freeze dryer에서 완전 건조시켜 제조하였다. 이 착체들은 진공건조한 후 융점을 측정하였다. TBA-PCA, TBAHS-PCA, PCA의 융점은 각각 108, 82°, 122°C이었다. PCA 자체의 융점보다 착체의 융점이 낮아졌는데, 이 결과로부터 새로운 화합물이나 이온쌍 착체의 생성을 예견할 수 있었다.

이온쌍 형성기전의 검토—IR 스펙트럼은 KBr disc 및 neat liquid 상태에서 측정하였으며, NMR 스펙트럼은 deuterated chloroform을 용매로, tetramethylsilane(TMS)을 internal standard로 하여 측정하였다. 즉 200 mM PCA·CDCl₃ 용액 500 μl에 THA 0, 30, 60, 90, 120, 150 mM로 하여 반응시킨 후 각각의 NMR 스펙트럼을 측정하였다.

일반적으로 수소결합이나 전하전이에 의해 생성된 화합물은 electron acceptor내의 vibration mode의 변화를 관찰하므로써 그 결합위치를 예측할 수 있는데, 아민-PCA 착체의 경우 IR 스펙트럼과 자체 아민

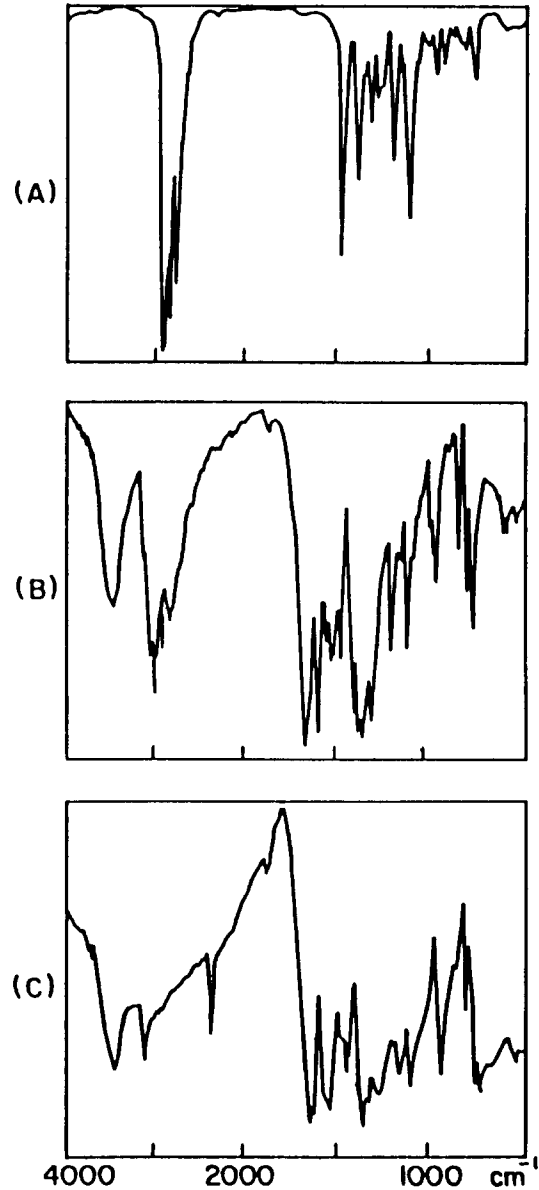


Fig. 5—IR spectra of TBA(neat liquid, A PCA-TBA (KBr, B) and PCA(KBr, C).

및 PCA의 것을 비교하여 본 결과 그 변화가 관찰되었다(Fig. 5).

PCA의 IR 스펙트럼(Fig. 5(C))에 있는 nitro group의 symmetric stretching vibration peak(Vas, NOe)와 nitro group의 asymmetric stretching vibration peak(Vas NOe)의 위치가 각각 1340 cm⁻¹와 1540 cm⁻¹인 반면에 TBA-PCA 착체의 IR 스펙트럼(Fig. 5

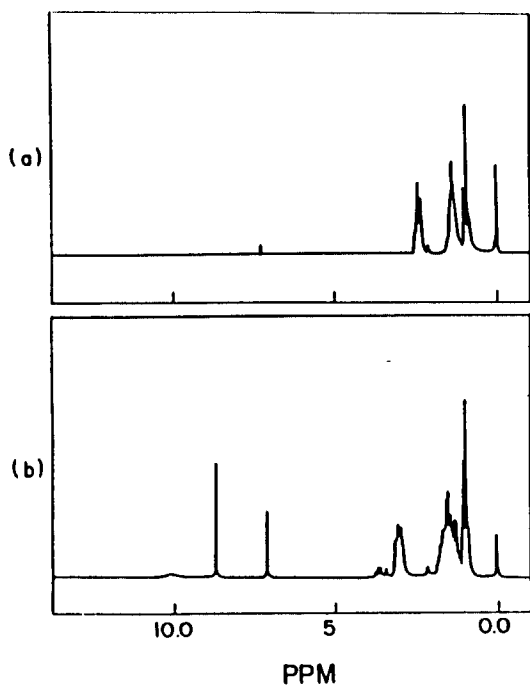


Fig. 6—NMR spectrum of TBA(a) and TBA-PCA complex(b).

(B)에서는 각각 1380 cm^{-1} 와 1565 cm^{-1} 에 나타나 lower frequency로 shift되었고, C-N vibration peak의 강도가 감소되었다. 이는 피크린산 분자구조내의 전자밀도의 변화의 영향을 받은 방향족환과 nitro군의

conjugation에 기인된다고 사료된다. 그리고 3400 cm^{-1} 와 3500 cm^{-1} 사이에 있는 aromatic OH의 H-bonded vibration peak의 강도가 새로 생성된 N-H 신축진동 peak와 중첩되어 강도가 강하게 나타났다. 또한 $3600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 에 있는 aromatic-free OH vibration 강도가 거의 소실되었다. 따라서 이들의 IR data로부터 아민-PCA 착체는 electron donor인 아민의 질소와 electron acceptor인 PCA인 OH 간의 결합으로 형성된 분자간 수소결합 화합물임을 확인할 수 있었다.

이온쌍 화합물에 있어서는 NMR 스펙트럼의 proton의 화학적 이동의 움직임을 관찰하여 그 결합 위치를 인지하는 것이 가장 확실한 방법의 하나라고 일컬어지고 있다. 따라서 Fig. 6에 있는 TBA(a) 및 TBA-PCA(b)의 NMR 스펙트럼을 비교해 보면, TBA-PCA 착체에 있어서 aromatic OH proton의 화학적 이동이 PCA 자체의 것보다 고자장으로 이동되었고, 반대로 아민 자체보다 TBA의 α , β 탄소에 있는 proton의 화학적 이동은 저자장으로 이동되었다. 즉 Table III에 표시한 바와 같이, TBA-PCA 착체의 경우에 있어서는 PCA의 aromatic OH proton의 화학적 이동이 11.14 ppm에서 10.37 ppm으로, aromatic proton의 것은 9.18 ppm에서 8.87 ppm으로 그리고 TBA의 α 탄소에 있는 proton의 것은 2.39 ppm에서 3.12 ppm으로 이동되었다. Fig. 7과 Table IV에 표시한

Table III—Variation of ^1H chemical shifts of protons on the α and β carbon atom of aliphatic amines and aromatic ring protons of picric acid in MHA-PCA, MDA-PCA, DAA-PCA, DHA-PCA, TBA-PCA, TAA-PCA and THA-PCA.

		^1H on the $-\text{CH}_2-$ or β carbon in amines	^1H on the α carbon in amines	Aromatic ^1H in PCA	Aromatic OH in PCA
MHA	free	(1.32)	2.68	9.18	11.14
	bonded	(1.67)	3.18	8.80	6.52
MDA	free	(1.72)	2.68	9.18	11.14
	bonded	(1.56)	3.02	8.76	6.22
DAA	free	(1.35)	2.59	9.18	11.14
	bonded	(1.66)	3.01	8.89	5.64
DHA	free	(1.33)	2.59	9.18	11.14
	bonded	(1.67)	3.06	8.87	6.86
TBA	free	(1.33)	2.39	9.18	11.14
	bonded	(1.56)	3.12	8.87	10.37
TAA	free	(1.30)	2.39	9.18	11.14
	bonded	(1.65)	3.04	8.86	7.62
THA	free	(1.29)	2.38	9.18	11.14
	bonded	(1.59)	3.10	8.92	7.08

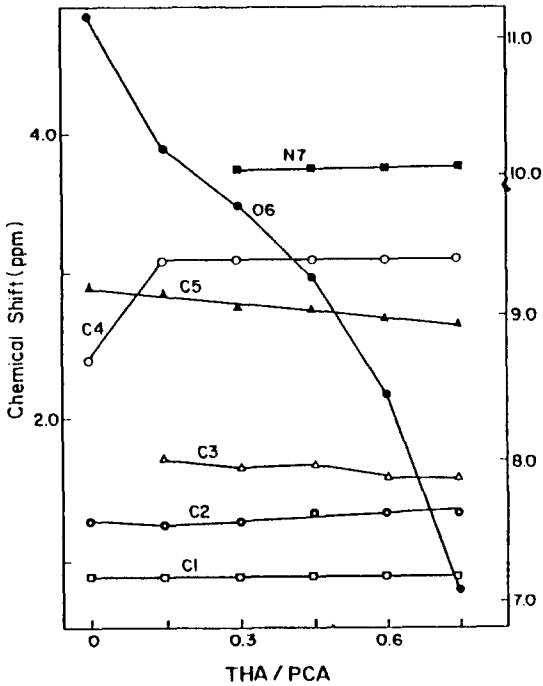
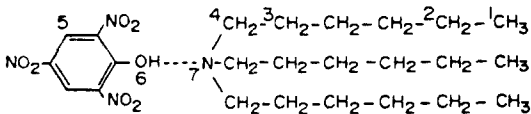


Fig. 7—Variation of ¹H chemical shifts of 0.2 M PCA with increasing molar ratio of THA. C1, C2, C3, C4 : left side (unit) C5, C6, N7 : right side (unit).

Table IV—¹H Chemical shift of 0.2 M PCA with increasing molar ratio of THA

Proton	itself	THA5	THA10	THA15	THA20	THA25
C1	0.885	0.874	0.876	0.875	0.873	0.875
C2	1.287	1.269	1.280	1.329	1.327	1.329
C3	—	1.712	1.656	1.677	1.593	1.592
C4	2.384	3.086	3.090	3.094	3.096	3.098
C5	9.180	9.128	9.068	9.018	8.969	8.921
O6	11.135	10.178	9.783	9.264	8.459	7.078
N7	—	—	10.214	10.242	10.237	10.242



Structure I

바와 같이 일정과량의 PCA에 THA를 일정량씩 증가시켜 가면서 각각의 NMR 스펙트럼을 측정하여 각 화학적 이동의 움직임을 관찰하여 보면, PCA의 aromatic OH proton의 화학적 이동(11.14 ppm)은 THA

농도가 증가함에 따라 거의 정량적으로 고자장쪽으로 이동되었으며, THA의 α탄소(4위치)에 있는 proton의 것은(2.38 ppm) 저자장 쪽으로 가장 크게 이동되었다. 상기의 결과로부터 아민-PCA 착체는 아민의 질소와 PCA의 수산기 간의 분자간 수소결합임을 추정할 수 있었다.

결 론

1. 지방족 아민의 이온쌍 형성시약으로 picric acid 를 사용하여, 용매추출법으로 신속·간편한 정량법을 확립하였으며, 그 추출조건으로서는 pH는 3-5, 추출 용매는 chloroform이 적당하였고, 정량범위는 TBAHS, THA 및 DHA는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ M MDA는 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ M에서 상관계수가 대략 0.990인 직선성을 나타내었다.

2. PCA에 의한 각종 아민류의 이온쌍 추출에 있어서 체계적으로 검토한 결과, 1급 아민은 탄소수 7개 이상, 2급 아민은 탄소수 6개 이상에서 추출이 가능하였으며, 또 3급 아민 및 4급 암모늄 염류는 탄소수에 관계없이 추출정량이 가능하였다.

3. 아민-PCA 착체들의 결합비는 모두 1 : 1이었으며, 용점변화, 추출효율의 차이, UV, IR 및 NMR 스펙트럼에 의한 결과는 structure I과 같이 분자간 수소결합을 이루어 안정성이 큰 이온쌍 화합물이 형성됨을 추정할 수 있었다.

감사의 말씀

본 연구는 1990년도 서울대학교 약학대학 종합약학연구소의 연구비에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1) Silverstein, R.M. : Spectrophotometric Determination of Primary, Secondary, and Tertiary Fatty Amines in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **35**, 154 (1963).
 2) Persaud, G., Xiu-min, T. and Cantwell, F.F. : Behavior of solute adsorbed at the liquid-liquid interface during solvent extraction with porous-membrane phase separators. *Anal. Chem.* **59**, 2(1987).

- 3) Gould, C.W. and Gross, S.T. : Identification of amines by X-ray powder patterns of their chloroplatinates. *Anal. Chem.* **25**, 749(1953).
- 4) Matek, M.B., Gearien, J.E. and Blake, M.I. : Chemical and spectroscopic analysis of a phenobarbital-ephedrine complex. *J. Pharm. Sci.* **66**, 1019 (1977).
- 5) Woo, D., Yen, J.K.C. and Heimlich, K.R. : Determination of diphenhydramine hydrochloride in elixir. *J. Pharm. Sci.* **62**, 1993(1973).
- 6) Hillenbrand, E.G. and Pentz, C.A. : *Organic analysis eds.*, New York, p.142(1956).
- 7) Amell, A.R., Lampery, P.S. and Schiek, R.C. : Gas chromatographic separation of simple aliphatic amines. *Anal. Chem.* **33**, 1805(1961).
- 8) Ock, C.W. and Shin, T.Y. : Spectrophotometric determination of phenothiazine derivatives by using picric acid electron acceptor. *Yakhak Hoeji* **31**, 322 (1987).
- 9) Saucin, M. and Van De Vorst, A. : On the electron donating properties of the major tranquilizers. *Biochem. Pharmacol.* **20**, 909(1971).
- 10) Zakhari, N.A., Rizk, M., Ibrahim, F. and Walash, M.I. : Determination of phenothiazines by charge-transfer complex formation with chloranilic acid. *Talanta* **33**, 111(1986).
- 11) Jayarama, M., D'Souza, V., Yathirajan, H.S. and Rangaswamy : Interaction of phenothiazines with nitroso-R salt and extractive spectrophotometric determination of phenothiazine drugs. *Talanta* **33**, 352(1986).
- 12) Foster, R. and Hanson, P. : Electron-Donor-Acceptor complex formation by compounds of biological interest(I). *Biochem. Biophys. Acta.* **112**, 482(1966).
- 13) Mitsui, T., Minami, Y. and Fujimura, Y. : Examination of benzylamines for spectrophotometric determination of low molecular amines by ion association reagent. *Bunseki Kagaku* **33**, 257(1984).
- 14) Kim, B.K., Sim, K.S., Lee, W.K. : Studies on the reaction mechanism of azo dyes with cetyltrimethylammonium bromide. *J. Korean Pharm. Sci.* **12**, 101(1982).
- 15) Hanna, M.W. and Ashbaugh, A.L. : Nuclear magnetic resonance study of molecular complex of 7.7. 8.8-Tetracyanoquinodimethane and aromatic donors. *J. Phys. Chem.* **68**, 811(1964).
- 16) Terweij-Groen, C.P., Heemster, S. and Kraak, J.C. : Distribution mechanism of ionizable substances in dynamic anion-exchange systems using cationic surfactants in high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **161**, 69(1978).
- 17) Elving, P.J., Markowitz, J.M. and Rosenthal, I. : Preparation of buffer systems of constant ionic strength. *Anal. Chem.* **28**, 1179(1956).