

氏 名	安 田 研 爾
	やす た けん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 784 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	染料中間体の薄層クロマトグラフ分析に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 島 次 雄 教 授 野 崎 一 教 授 河 西 三 省

論 文 内 容 の 要 旨

染料中間体の多くは構造の簡単な芳香族炭化水素を出発原料として、酸化、還元、ニトロ化、スルホン化、ハロゲン化、アシル化などの単位反応およびそれらの組合せによって合成されるが、純度の高い目的物が得られることは一般に少く、実際に得られるものは未反応の原料化合物や副反応生成物などの不純物を多少とも含んでいるのが普通である。したがって染料中間体の不純物分析は重要な問題であるが、現在一般に採用されている染料中間体分析法の多くは官能基分析法であって、含有されている不純物、とくに異性体の分析を行うには十分ではない。そこで、本論文はすぐれた分離能を有する薄層クロマトグラフィ（TLC）に注目し、本法による染料中間体の不純物分析法を確立することを目的として、官能基によって分類された染料中間体のそれぞれにもっとも適した分離方法、分離成分の検出方法について調べた結果をまとめたものである。

第1編では、シリカゲルGよりなる薄層を用い、脂肪酸アニリド、芳香族アミン、フェノール、芳香族ニトロソおよびニトロ化合物の TLC による分離の最適条件を定めるとともに、分離成分の検出方法について検討した結果をのべている。第1章から第3章では、展開を終了した薄層を酸化窒素蒸気中に曝露し、ついでナフチルアミン溶液を噴霧して分離成分を検出する呈色反応を提案している。この方法によって脂肪酸アニリドはまずN-ニトロソ化され、分子内転位によってジアゾニウム塩に変わり、ついで赤紫色のアゾ色素を生成するので、非常に鋭敏に分離像を確認することができる。芳香族第一アミンも同様に赤～紫色のアゾ色素を与えるが、展開後に4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド(DMABA)溶液を噴霧すると黄色のシッフ塩基を生成するので、これと脂肪酸アニリドとの識別は容易にできる。また、フェノール、N-アルキルアニリンは酸化窒素に曝露した段階で永続性のある安定な黄色の着色像を与える。したがって本法は脂肪酸アニリド、芳香族アミン、フェノールの TLC における検出法として共通に適用でき、しかも三者を容易に識別できる利点をもつ方法である。芳香族ニトロ化合物の TLC においては、展開終了後三塩化チタン水溶液を噴霧してニトロ化合物を還元し、生成するアミン類に DMABA 溶

液を噴霧してジッフ塩基として検出する方法を、また芳香族ニトロソ化合物の TLC においては、2-ナフトールと塩酸の混合溶液を噴霧し、インドフェノール類を生成させることによって検出する方法を提案した。何れも従来用いられてきた方法に比べて鋭敏であり、操作も簡単であってすぐれた検出方法である。

第2編では、フェノール、芳香族アミン、芳香族スルホン酸を対象とし、これらを誘導体に変えてから TLC によって分離する方法を検討している。フェノールでは3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン (MBTH) を酸化剤の存在下に反応させてキノイド型の赤い色素に導き、TLC を行う方法を提案している。この方法は、従来用いられてきたアミノアンチピリン法に匹敵する検出感度を有し、しかもパラ位に置換基をもつ異性体も同様な感度で検出できる利点がある。さらに反応副生成物が少いためクロマトグラムは他法に比べて単純であり、異性体相互の分離も良好であるなどの長所も有している。この MBTH 法は芳香族アミンにも適用することができる。この場合にも検出感度は良好で、とくにアニシジン、ナフチルアミン、クロロアニリンなどの異性体の分離においてすぐれた結果を与える。芳香族スルホン酸は重要な染料中間体であるが、水溶性が大きいため移動相の選択の範囲が限られるうえに、スルホン酸基に特有の呈色反応がないため、TLC を適用するには困難なことが多い。そこでスルホン酸を4'-ヒドロキシアニリドとしてから TLC によって分離し、アンモニア性硝酸銀で検出する方法を提案した。異性体相互間の分離の程度は十分でなく改良の余地があるが、検出感度については従来の何れよりも良く、0.01~0.1 μ g のスルホン酸の検出が可能である。

第3編では、金属塩を含むシリカゲルよりなる薄層を用いて芳香族アミンの TLC を行っている。カドミウム、亜鉛、マンガン、ニッケルなどの塩を含浸させた薄層上で芳香族アミンを展開すれば、金属イオンに芳香族アミンが配位して錯体が形成され、この錯体の安定度によってアミンのクロマトグラフ的挙動が左右されるようになるため、シリカゲルのみよりなる薄層を用いた場合とはちがった分離結果が期待されるからである。金属塩を含むシリカゲル薄層を用いた場合には、芳香族アミンの R_m 値と pK_a 値との間には規則的な関係が認められ、 R_m 値は pK_a 値の増加とともに急激に増加する。したがって、たとえばジクロロアニリンの6個の異性体は、亜鉛塩を含浸させた薄層を用いると pK_a 値のわずかの違いによって完全に分離される。シリカゲルをトリメチルシリル化して不活性化しても上記の R_m 値と pK_a 値の関係は保持されるが、エチレンジアミン四酢酸を予め金属イオンに配位させておくと、 R_m 値と pK_a 値との間の規則的な関係が認められなくなることから、本法による分離は、金属イオンと芳香族アミンとの間の錯形成によるものであることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

工業的に製造されている染料中間体の多くは、未反応の原料化合物や副反応生成物などの不純物を含んでいるのが普通であるが、現在染料工業において一般に採用されている分析法の多くは官能基分析法であって、不純物分析法として満足すべき方法が制定されているとはいえない。最近、染料中間体製造過程における労働衛生上の問題、あるいは製品の毒性などに対する関心が高まるとともに、信頼性のある不純物分析法の制定が強く望まれるようになってきた。本論文は、すぐれた分離能を有する薄層クロマトグラフィー (TLC) に注目し、本法による染料中間体の不純物分析法を確立することを目的として、官能基によ

って分類された染料中間体のそれぞれについて詳細に検討し、もっとも適当な分離方法と分離成分の検出方法の組合せからなる不純物分析法を提案した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

(1) 脂肪酸アニリド、芳香族アミン、フェノールの TLC において、薄層を酸化窒素蒸気中に曝露し、ついでナフチルアミン溶液を噴霧して分離成分を検出する方法を提案した。前 2 者からは赤～紫色のアゾ色素が生成し、フェノールからは酸化窒素に曝露した段階で永続性のある安定な黄色の着色像が得られる。本法は簡単、迅速であり、薄層を汚染せず、永続性のある着色像を与えるなどの特長を有する鋭敏な検出法である。

(2) フェノール、芳香族アミンに 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾンを反応させて有色の誘導体に導き、TLC を行う方法を提案した。本法の検出感度は鋭敏で $0.001 \sim 0.01 \mu\text{g}$ のフェノール、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g}$ のアミンの検出が可能であり、また異性体相互の分離の程度も良好である。展開溶媒を選択すれば、フェノールと芳香族アミンの混合物の中で後者のみを検出し確認することもできる。

(3) 芳香族ニトロ化合物の TLC において、展開終了後三塩化チタン水溶液を噴霧してニトロ化合物を還元し、生成するアミンに 4-(N, N-ジメチルアミノ) ベンズアルデヒド溶液を噴霧してシッフ塩基として検出する方法を提案した。また芳香族ニトロ化合物に対しては、2-ナフトールと塩酸の混合溶液を噴霧し、インドフェノール類を生成させることによって検出する方法を提案した。何れの方法も従来法に比べて鋭敏であり、 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{g}$ のニトロ化合物、 $0.03 \sim 1 \mu\text{g}$ のニトロ化合物の検出が可能である。

(4) 芳香族スルホン酸の TLC において、スルホン酸基を 4'-ヒドロキシスルホアニリドに変えたのち展開し、アンモニア性硝酸銀溶液を噴霧して検出する方法を提案し、約 $0.05 \mu\text{g}$ のスルホン酸の検出が可能であることを示した。水溶性が大きく、スルホン酸基に特有の呈色反応がないため困難であったスルホン酸の TLC が本法によって容易に行えるようになった。

(5) カドミウム、亜鉛、マンガン、ニッケルなどの塩を含浸させたシリカゲルよりなる薄層を用いて芳香族アミンの TLC を行う方法を提案した。本法では金属イオンにアミンが配位して錯体が形成され、この錯体の安定度によってアミンのクロマトグラフ的挙動が左右されるようになるため、シリカゲルのみよりなる薄層を用いた場合とはちがった分離結果を得ることが可能である。たとえば、ジクロロアニリンの 6 個の異性体の分離は従来法ではできなかったが、亜鉛塩を含浸させた薄層を用いることによって異性体の分離は容易に行えるようになった。

以上要するに、本論文は工業上重要な染料中間体の分析に薄層クロマトグラフ法を導入することを試み、染料中間体の分離分析にもっとも適した移動相と固定相の組合せからなるクロマトグラフ系を決定するとともに、従来法に比較して簡便かつ鋭敏な多くの分離成分検出法を提案したものであり、工業上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。