

2) GPC による高極性オリゴマー（エポキシ樹脂用硬化剤，PVC 用安定剤など）の分析

日本分析工業株式会社 大栗直毅，大西彰，中橋計治 内野滋己

1. 実験

1.1 測定条件と移動相

SEC 装置として，日本分析工業製の分取液体クロマトグラフ LC - 908，UV 検出器 UV310B，示差屈折計 RI-5HC をそれぞれ用いた．カラムは同じく日本分析工業製のもので，内径 20mm，長さ 60cm のステンレス管に細孔径 100（JAICEL-2H）のものと 1000（同 - 3H）のスチレンージビニルベンゼンゲルを充填したものを直列に接続して使用した．分子量分布測定のためには日立製インテグレータ D - 2520 を示差屈折計の出力に接続して算出した．溶離は室温で行なった．

使用した移動相はクロロホルム（安定剤として 1% エタノール含有），移動相に添加した試薬としてはカルボン酸分析計用の関東化学製のトリエチルアミン（tEA）である．tEA の添加量は 0.5% である．

1.2 試料

トーマイド 296 はジエチレントリアミン等のアミン類と C₂₀ を主成分とする天然物を原料とした二塩基酸との 2 : 1 の縮合物からなるオリゴマーで，富士化成工業の製品である．ポリ（イミノー1,3-フェニレン）（ポリアニリン）は岩村らによって合成⁶⁾されたものをそのまま使用した．Org. Tin はフランスの Atochem 社の製品である．

2. 結果及び考察

2.1 移動相の検討

ポリスチレンゲルを充填した SEC カラムには，移動相として THF やクロロホルムが一般的によく使用されている．これらの移動相に，tEtA，tEA を添加することによって，前述の極性の強い化合物の分離の向上とともに有効であった．しかし，THF には抗酸化剤 {一般的に 0.05% ジー t - ブチル-P - クレゾール (BHT)} が添加されていること，THF が高分子化したポリ THF が存在すること，それらの THF 中に存在する化合物が分取後の移動相除去の段階で目的の化合物中に残存するという問題点がある．また一方，tEtA の沸点は，335.9 と高く，同様に移動相除去の段階で目的の化合物中に残存するという問題点がある．このことから，本実験ではクロロホルムを使用し，添加剤としては排点の低い (89-90) tEA を使用することにした．

2.2 アミン系溶媒の添加量の検討

クロロホルムに0.2% (v/v)以上のtEAもしくはtEtAを添加すれば、トーマイド296は分子量に相当する保持容量に溶出し、再現性のよい分子量分布測定ができることがわかった。ところが、アミン系溶媒の添加量がいずれも1%を越えると、溶出挙動は0.2%添加時と同じであるが、ポリスチレンゲルの収縮がおり、カラムの理論段数が低下した。この結果と2.3の結果から、本研究の移動相としては、0.5%のtEAを添加したクロロホルムを移動相として以後の実験を行なった。

2.3 トーマイド296の平均分子量測定

トーマイド296は製造会社の説明によると、Fig.1のような複雑な化学構造をしているものと推定される。この化学構造で、 $n=0$, $R = -C-C-N-C-C-$ および C_{20} の二塩基酸と仮定するととすると、この分子量は508となる。同様に $n=1$ では913である。

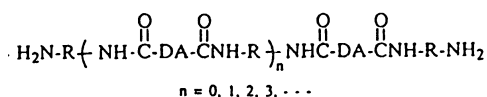
トーマイド296のクロマトグラムをFig.2に示す。

Fig.2Aはクロロホルムを移動相としてトーマイド296のクロマトグラムを示している。このクロマトグラムからトーマイド296の平均分子量を求めると、スチレン換算で重量平均分子量両石は545と低い値を示した。この値は以下に述べる理由で低すぎる値である。

また、連続6回注入によって得られた M_w の変動係数は6.4%と高い値であった。

一方、0.5%のtEAを添加したクロロホルムでのクロマトグラムをFig.2Bに示した。この場合の M_w は924となり、同様に連続6回注入によって得られた M_w の変動係数は0.5%と良好な値を得ることができた。また、ピーク間の分離も良好で、テーリングも認められない。上述の二種類の移動相を使用して求めた M_w と変動係数をそれぞれTable1に示した。

Fig.2Bのピークaを分取して、日立M-2000型二重収束質量分析計(FD-MS,カーボンエミッタ、エミッタ加熱電流:0から25mA 5mA/min、加速電圧:4KV)でピー



R: $-C-C-N-C-C-$, $-C-C-N-C-C-N-C-C-$ and $-C-C-N-C-C-N-C-C-N-C-C-$
 DA: (Dibasic acids of C_{16} , C_{18} and C_{20}) $-2 COOH$
 $N_n - C-C-$

Fig. 1 Chemical structure of Tohamide 296

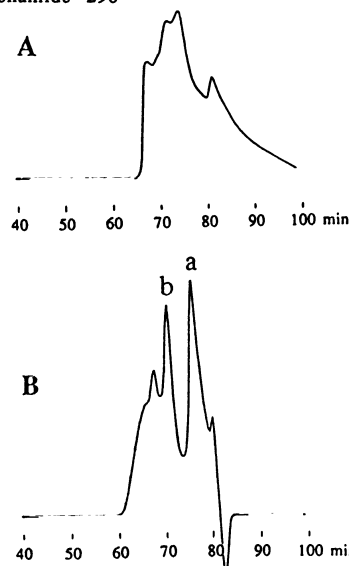


Fig. 2 SEC chromatograms of Tohamide (A) eluent: chloroform, (B) eluent: chloroform(99.5%) + tEA(0.5%) (v/v), (a) and (b): $n=0$ and $n=1$ of Tohamide respectively, the n correspond to Fig. 1, column: JAIGEL-2H and JAIGEL-3H; flow rate: 4 ml/min, sample injection amount: 66 mg in 3 ml of solvent

ク a の成分の同定を行なったところ、M/Z 508 を主成分とするマススペクトルを得た。このマススペクトルから、ピーク a の成分は $n=0$ であることが判明した。ピーク b については、複雑な混合物であることから化学構造を決定することができなかったが、その主成分は M/Z 1,604 であることが判明した。このことから、Fig. 2A のクロロホルムを移動相としたクロマトグラムより求めたスチレン換算で \overline{M}_w は 545 は、あまりにも低すぎる値を示していることになる。それに対して、0.5% の tEA を添加したクロロホルムを移動相として使用することによって、Fig. 2B の \overline{M}_w 値は妥当な平均分子量を示しており、しかも、 \overline{M}_w の変動係数が小さくなり測定値の再現性が向上したことを示している。

Table 1
Reproducibility of \overline{M}_w of Tohamide 296
under different eluants.

Repeat No	\overline{M}_w	
	chloroform	chloroform + tEA
1	502	927
2	512	916
3	538	922
4	561	923
5	568	926
6	594	931
Ave.	545	924
CV %	6.44	0.55

2.4 試料の回収率の測定

分取液体クロマトグラムにおいて、注入した試料の回収率は、未知試料を分析するうえで最も重要なことである。また、回収率が悪いと試料の一部がカラム内に残存して、カラム性能をより早く劣化させる原因となる。

回収率の測定方法としては、注入前のトーマイド 296 の重量に対して、注入後クロマトグラムに現われる全ての領域を分取した後、60 の水浴上で、できるだけ移動相を除去した後、10mmHg、70 の真空乾燥機で移動相を除去し、その重量を測定して回収率の測定を行なった。Fig. 3 はクロロホルムを移動相とした場合 (A) とアミンを添加したクロロホルムを移動相とした場合 (B) の試料注入回数によるトーマイド 296 の回収率を示している。A のグラフより、第 1 回めの注入では 46.5% しか回収されなかったが、その後、注入回数と共に回収率が向上し 8 回の注入で回収率が 97.5% で一定になった。その後も注入を繰り返したが回収率 100% にはならなかった。それに対して、B の場合は第一回目の注入時より全て 100% の回収率であった。

この事実は、クロロホルムを移動相とした場合、注入した試料がスチレンゲル充てん剤に吸着し、その吸着量が増すにしたがって、回収率が向上したものと考えられる。この現象に同時に、ピークの保持時間は回収率の向上にともなって短くなり、注入回数8回を越えると・アミンを添加したクロロホルムを移動相として使用した場合とほぼ同一の保持時間となった。

このことから、極性の強いトーマイド 296 を分離するにはあらかじめアミンを添加した移動相を流し・カラム内を添加剤で飽和させた後、アミンを添加した移動相を流しながら、その試料を注入すればよいことが判明した。

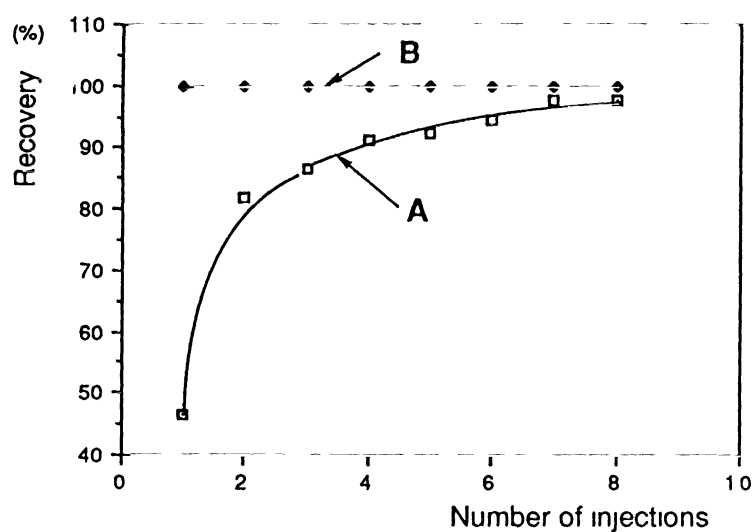


Fig 3 Recovery of Tohamide 296 by preparative chromatography
(A) Eluent chloroform (B) eluent chloroform(99.5%) + tEA(0.5%) (v/v) sample injection amount 62.7 mg in 3.8 ml of solvent

Fig.4 に示したポリアニリンは、有機磁性体の材料として有力視されているオリゴマーである⁵⁻⁶⁾。クロロホルムを移動相とする SEC カラムで、ポリアニリンの分子量分布測定を行なう目的で測定したクロマトグラムを Fig.4A に示した。このクロマトグラムもトーマイド 296 と同様に分子量に相当する保持容量に溶出せず、大幅に遅れて溶出し、また、試料注入濃度によって

分子量分布が変化するなど、再現性のないクロマトグラムしか得られなかった。一方、0.5%の tEA を添加したクロロホルムを移動相とし、同一カラムによるクロマトグラムを Fig. 4B に示した。アミンを添加した場合のクロマトグラムは、再現性および分離度も向上し、いくつかの成分に分離することができた。また、 $\overline{Mn} = 442$ 、 $\overline{Mw} = 831$ 、 $\overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.879$ という分子量分布の値を求めることができた。

2.6 Org. Tin の分子量分布測定

Org. Tin は塩化ビニール安定剤として製造されたいわゆる複合安定剤である。この安定剤の IR スペクトル、元素分析の結果から、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジブチルスズービスオクチルチオグリコレート硫化ジブチルスズなどを主成分としており、スズを中心にして一部オリゴマー化したものと推定される。

この安定剤をアルコールに溶解すると、容易にエステル交換反応を起こし組成が変化する、また、水に対しても不安定な化合物である。このことから、逆相クロマトグラフィーでこの試料を溶離すると、試料濃度の違い、試料溶解後の放置時間の違いなどによってクロマトグラムが容易に変化するやっかいな試料である。

そこで、この試料はクロロホルム中では化学組成が変化しないものと考え、分離の手段として SEC に着目しこの試料の分離を試みた。Fig. 5A は、クロロホルムを移動相として使用した場合の SEC クロマトグラムである。このクロマトグラムが示す通り、この試料も上述のアミン系試料と同様にピークの溶出位置が遅れ、また、長時間にわたってテーリングした。

0.5%の tEA を添加したクロロホルムを移動相とし、同一カラムによるクロマトグラムを Fig. 5B に示した。

アミンを添加した場合のクロマトグラムは、再現性および分離も向上し、 $\overline{Mw} = 1.776$ 、 $\overline{Mn} = 1,191$ 、 $\overline{Mw} / \overline{Mn} = 1.491$ 別と分子量分布を測定することができ、従来

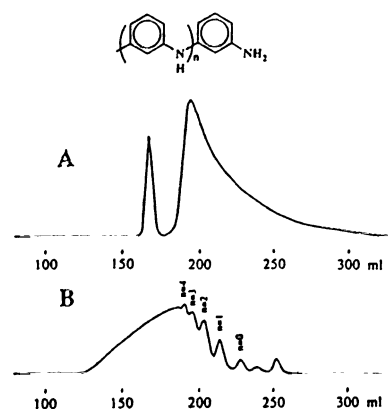


Fig. 4 SEC chromatograms of polyaniline (A) Eluent: chloroform, (B): eluent: chloroform(99.5%) + tEA(0.5%) (v/v) column: JAIGEL-2H, 2 pcs, flow rate: 4 ml/min, sample injection amount: 4 mg in 3 ml of solvent

困難とされていた Org. Tin の分子量分布測定が可能であることが判明した。なお，THF を移動相とした場合も同様の現象が観察され，0.5% の tEA を添加した THF を移動相を使用した場合も，ほぼ同じ値の分子量分布測定値を得ることができた。

3.7 tEA 添加前後のカラムの理論段数測定

本研究に使用した JAIGEL-2H，同-3H はクロロホルムを溶離液として不特定の未知試料の分離用として 5 年間ほぼ連続的に使用したカラムである。移動相をクロロホルムからアミンを添加したクロロホルムに変えると同時に，黒く着色した移動相の溶出が始まり 2 時間（値の約 6 倍）にわたってその溶出が続いた。アミンを添加したクロロホルムを流すことによって，カラムの劣化が心配されたので JAIGEL - 2H 1 本について，移動相をクロロホルムからアミンを添加したクロロホルムに変える前後と再びクロロホルムに戻した時点での理論段数を測定した。

その結果はそれぞれ，クロロホルムでは 8,200 段，アミンを添加したクロロホルムに変えた時点で 9,600 段，再びクロロホルムに戻した時では 9,900 段であった。このことは，アミンを添加したクロロホルムを通液したことによって，カラムの理論段数が低下することなく，むしろ，カラム内の残存物が除去されたことによって，そのカラムの理論段数が向上したものと推定される。

(1992 年 9 月，日本分析化学会第 41 年回において一部発表)

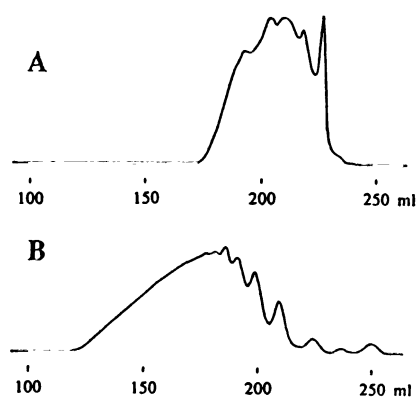


Fig. 5 SEC chromatograms of Org. Tin for the PVC stabilizer (A) eluent: chloroform, (B) eluent: chloroform(99.5%) + tEA(0.5%) (v/v), column: JAIGEL-2H and JAIGEL-3H were used with tandem connection, flow rate: 4 ml/min, sample injection amount: 42 mg in 3 ml of solvent

文 献

- 1) 森定雄：“サイズ排除クロマトグラフィー”， p. 31 (1991)，(共立出版)
- 2) S. Mori: *Anal. Chem.* **61**, 1321 (1989)
- 3) S. Mori: *J. Chromatogr.*, **411**, 355 (1987)
- 4) M. Yoshida, T. Yoshida, M. Kobayashi, N. Kamigata: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 909 (1989)
- 5) M. Suzuki, Y. Morita, R. Noyori: *J. of Org. Chem.* **55**, 441 (1990)
- 6) H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1799 (1990)
- 7) T. Akasaka, W. Ando: *J. Am. Chem.*, **109**, 1260 (1987)
- 8) T. Ishida and H. Iwamura: *Chem Lett.*, 317 (1991)
- 9) 岩村秀：化学と工業，**40**，123 (1987)
- 10) 岩村秀，泉岡明：日本化学会誌，595 (1987)