4-位置換銅フタロシアニンスルホン酸の合成および分離^{*1,*2}

(昭和 43 年 12 月 9 日 受理)

関口 辰夫^{*3}・中村 八郎^{*4}・番匠 吉衛^{*3}

無水フタル酸, 4-スルホフタル酸トリアンモニウム, 尿素および銅粉からなる混合物を四塩化チタンの存在下に加熱処理して 4-位置換銅フタロシアニンスルホン酸を合成した。この場合, 無水フタル酸および 4-スルホフタル酸トリアンモニウムの比率をそれぞれ 3:1, 2:2, 1:3, 0:4 (各モル比) とした。生成物はソックスレー抽出器を用いてエタノール可溶分を除去し, 次に硫酸処理することによって精製した。続いてカラムクロマトグラフィー, 電気泳動および薄層クロマトグラフィーにより生成物を処理してその混合成分を分離した。

得られた結果は次のとおりである。

- 1) 銅フタロシアニンモノスルホン酸相当生成物から, 上述の処理によって 2 成分が得られた。純粋なモノスルホン酸は電気泳動においてアセチルセルロース上で移動しなかった。
- 2) 銅フタロシアニンジスルホン酸相当生成物は 100~200 メッシュおよび 200~250 メッシュのシリカゲル混合物を使用するカラムクロマトグラフィーによって 2 成分を与えた。
- 3) 銅フタロシアニントリスルホン酸相当生成物は 200~250 メッシュのシリカゲルによって 4 成分を与えた。
- 4) 銅フタロシアニントテトラスルホン酸は 2) において使用したシリカゲルと同種のものにより 4 成分を与えた。
- 5) 各主成分の泳動速度は次のように整理された。

ジ->トリ->テトラ->モノ-スルホン酸

1 緒 言

芳香核の 4-位にスルホン基を有する銅フタロシアニン (以下 Cu-Pc と略す) の合成に関しては, 4-スルホフタル酸トリアンモニウムより Wyler 法を利用して得られる Cu-Pc-テトラスルホン酸アンモニウムについての報告^{1,2)} がみられるのみで, モノ-, ジ-, トリ-スルホン酸の合成に関しては未だ検討されておらず, したがってそれら各酸の諸性質も不明である。これらの各スルホン酸は, 形式上無水フタル酸および 4-スルホフタル酸をそれぞれ相当する割合に混合し, Wyler 法にしたがって処理すれば合成されるものと考えられるが, このような場合には各生成物は当然その主成分と主成分に近い置換数をもつスルホン酸類の混合物の形となることが予想される。したがって合成後の混合物の分離方法が問題となるが, 従来のフタロシアニンに関する研究にはこのような形における分離方法はもちろん, 4-位置換モノ-, ジ-, トリ-スルホン酸を Wyler 法により合成することの検討もなされていない。またテトラスルホン酸についても単に合成方法が報告されているのみで, 生成物の組成に関しては検討されていない。本研究ではこれら未知の問題を明らかにするために, まず無水フタル酸および 4-スルホフタル酸トリアンモニウムを 3:1, 2:2, 1:3, 0:4 (各モル比) の割合に混合し, Wyler 法 (銅粉使用) により Cu-Pc-モノ-, ジ-, トリ-, テトラ-スルホン酸に相当する試料を合成したのち, 吸着クロマトグラフィー, 電気泳動法, 薄層クロマトグラフィー等の分離方法を適用して各試料に含まれる成分を分離することを目的とした。

2 実 験

2.1 従来の研究

Cu-Pc の芳香核の 4-位にスルホン基を導入する方法としては, 無水フタル酸のスルホン化により 4-スルホフタル酸を生成させ, これを原料として Wyler 法により処理しフタロシアニン核を形成する操作によることも良好と考えられる。この種の方法に関しては PB Report¹⁾, その他²⁾ に報告があるが, 1 に述べたようにこれらの報告では 4-位置換 Cu-Pc-テトラスルホン酸のみを対象としている。置換数の異なる Cu-Pc-スルホン酸類の製造に関して述べられた報告³⁾ もあるが, これも Cu-Pc を直接スルホン化する方法によるもので置換位置に対する立証を伴ったものではない。そのため本研究では 4-スルホフタル酸を原料とする条件下に 1~4 個のスルホン基を有する Cu-Pc スルホン酸類を生成させることとした。

次に合成後の各生成物の分離方法に関しては, 従来の研究に手がかりを求めることがまったくできないため, 一応吸着クロマトグラフィーまたは薄層クロマトグラフィーによる基本的な分離研究から始めることとした。分離の重要な問題として吸着剤および展開用溶媒を選択することが最初に検討されたが, 本実験の場合にはシリカゲルが良好な吸着剤となる現象が認められたので, 以下種々のシリカゲル (粒度, 製品等の種類が影響する) を使用して適当な分離条件を追求する方針をたてた。

2.2 4-スルホフタル酸トリアンモニウムの合成

4-スルホフタル酸を合成する方法としては, 無水フタル酸を無水硫酸ガスの導入下に発煙硫酸により処理する Rée⁴⁾ の方法が知られているが, この方法は操作しにくい欠点がある。一方, 無水フタル酸を発煙硫酸中でかきまぜながら高温下に処理する Sendrens⁵⁾ の報告もあるが, この方法では発煙硫酸の作用の効率の点で難がある。そこで本研究では発煙硫酸中で無水フタル酸をかき

*1 この報文を「フタロシアニン系有機顔料の研究 (第 19 報)」とする。

*2 前報 (第 18 報), 鈴木, 番匠, 田辺, 工化, 72, 720 (1969)。

*3 Tatsuo SEKIGUCHI, Yoshié BANSHO 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

*4 Hachiro NAKAMURA 東京理科大学卒業研究生。

1) P. B. Reports, 85172, p. 305.

2) 深田, 染料と薬品, 5, 570 (1960)。

3) P. B. Reports, 70339, p. 13508.

4) A. Rée, *Ann.*, 233, 219 (1886)。

5) A. Sendrens, *Comp. Rend.*, 186, 1498 (1928)。

まぜながら別に発煙硫酸の一部を高温下に滴下する方法により操作を行なった。

すなわち、気密かきまぜ機、滴下漏斗および空気冷却器を付した内容 1 l の三口フラスコ中に 100 g の無水フタル酸、150 g の 25% 発煙硫酸からなる混合液を入れてよくかきまぜながら 210°C に昇温し、3 時間ごとに滴下漏斗より 25% 発煙硫酸を滴下した（反応時間を 6.5 時間とし、その間に 25% 発煙硫酸 100 g を滴下した）。次に室温まで冷却し、生成物を氷水中に投入したのち水酸化バリウムを加えて硫酸分を中和した。pH 試験紙が明らかに塩基性を示すまで水酸化バリウムを加え、沈殿した大量の硫酸バリウムを遠心沈殿機により溶液より分離した。得られた 4-スルホフタル酸バリウム塩溶液に炭酸アンモニウムを加えて炭酸バリウムを沈殿させ、再び遠心沈殿機により溶液と分離した。この操作により生成物はトリアンモニウム塩として溶解する。得られた溶液を濃縮すると淡黄色を帯びたシロップ状結晶が析出するが、この結晶をエタノールとともに煮沸して不純物を溶解し、ろ過すると白色の結晶が得られる。さらに、これを 150°C に 3 時間乾燥して 4-スルホフタル酸トリアンモニウムの結晶を得た。収量 105.4 g（収率 55.9%）。生成物のイオウ分析結果：10.61%，計算値 10.79% ($C_8H_{15}O_7N_3S$ として)。

3 結 果

3.1 Cu-Pc-スルホン酸類の合成

スルホン基の置換数に応じて無水フタル酸および 4-スルホフタル酸トリアンモニウムを 3:1, 2:2, 1:3, 0:4（各モル比）の割合に混合し、これに尿素および銅粉を加えて全体をよくかきまぜながら磁製ビーカー中で加熱溶解した。混合物の温度が 130°C に達したとき数滴の四塩化チタンを加え、次第に 240~260°C まで昇温して色素を生成させた。この際（無水フタル酸+4-スルホフタル酸トリアンモニウム）：（尿素）：（銅）の比率は各実験とも 4:32:1.2（モル比）とした。また合成の反応時間は色素の生成状態を観察しながら実験を行なったため、各実験により多少の差を生じた。すなわち Cu-Pc-モノスルホン酸相当試料合成の場合には 70 分、ジスルホン酸相当試料合成の場合には 85 分、トリスルホン酸相当試料合成の場合には 65 分、テトラスルホン酸合成の場合には 50 分で反応の完結をみた。

反応終了後、生成物を細かく粉碎し、これに約 0.5% 濃度となる量の水を加えて 90°C に加熱し溶解した。24 時間放冷後遠心沈殿機により不溶分を除去し、得られた溶液に対して同操作を 2 度繰返したのち溶液を濃縮乾固した。次にエタノールによるソックスレー抽出を 40 時間継続して可溶分を除去したのち乾燥し、20 倍重量の濃硫酸に溶解した。続いてガラスろ過器を用いて吸引ろ過したのちそのろ液を 5 倍重量の水中に注入し、さらに食塩を加えて生成物を塩析させた。生成物より硫酸を除去するため 25% 食塩水により繰返し洗浄したのち 30% 塩酸で洗浄し、最後に磁製皿上で濃縮乾固して塩酸分を駆逐した。

なお十分に塩酸分を除去するためアセトンによるソックスレー抽出を行なった。

得られた生成物はスルホン酸の形をとるため、必要な場合にはこれを濃アンモニア水で処理しアンモニウム塩とした。

得られた生成物の収率を次に示す*5。

Cu-Pc-モノスルホン酸相当生成物 27.9%

Cu-Pc-ジスルホン酸相当生成物 67.1%
Cu-Pc-トリスルホン酸相当生成物 27.3%
Cu-Pc-テトラスルホン酸 39.1%

3.2 Cu-Pc-スルホン酸類の分離

3.2.1 Cu-Pc-モノスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩) の分離

第一に予備実験として薄層クロマトグラフィーによる分離方法を検討した。薄層板にシリカゲル（東洋濾紙（株）製クロマトシート）を使用し、各種の溶媒を用いて分離試験を試みたところ、テトラヒドロフラン：水（1:1 重量比）混合溶媒により展開するとき試料が不動部と移動部に分離する現象を見出した。この場合の試験結果を次に示す。

薄層板：シリカゲル

展開用溶媒： $\begin{cases} \text{テトラヒドロフラン} & 1 \\ \text{水} & 1 \end{cases}$

試料濃度：0.1%

展開時間：1 時間

移動部の R_f ：0.82

また同混合溶媒を用いて Cu-Pc-ジスルホン酸相当生成物に対して同様の試験を行なったが、結果は不動部を生ぜず R_f 値の一致する位置に移動部のみを観察した。

この 2 つの結果により Cu-Pc-モノスルホン酸相当生成物中にジスルホン酸の存在することが推測できるが、この事実はさらに以下に述べる実験結果によって裏づけられる。

すなわち上述の実験に引き続いて吸着クロマトグラフィーによる分離を検討した。薄層クロマトグラフィーによる分離条件をそのまま吸着クロマトグラフィーに適用することが可能であると考えられたが、試験の結果水溶液のみでも分離できることを認めたため本実験では水溶液のまま使用した。シリカゲル（和光純薬（株）製 Wakogel B-5）を吸着剤として長さ 17~20 cm の層をつくり、試料液を滴下して分離を行なった。約 2 週間後試料は 2 層に分離した（図 1-a）。その中、下層部は水により容易に溶出することができたが、上層部は水で溶出することができなかったため濃硫酸中に入れて溶出したのちシリカゲルをろ過し、そのろ液を 10 倍容量の水中に注入して緑色の沈殿を得た。同沈殿はろ過後 3.1 に記述したように塩酸およびアセトンにより処理して粉末とした。

次に得られた上層部および下層部の試料を微量分析泳動装置（常光産業（株）製）を使用して比較検討した。アセチルセルロースシート上にマイクロピペットを用いて得られた試料の水溶液を塗布し⁶⁾、40 V の電圧をかけて泳動処理を行なった（緩衝液としてベロナール、ベロナールソーダ緩衝液を使用した）。その結果上層部試料は明瞭に 2 部に分離し、不動部と移動部が出現したのに対して*6、下層部は不動部を生ぜず上層部の移動部と同位置に移動部のみを与えた。また、この移動部は 3.2.2 に示す Cu-Pc-ジスルホン酸相当生成物の主成分と同位置にあることが認められた。

3.2.2 Cu-Pc-ジスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩) の分離 Cu-Pc-ジスルホン酸相当試料は検討の結果前述の Wakogel B-5 よ

*5 いずれも 4-スルホフタル酸トリアンモニウムに対して計算した。

*6 上層部の移動部は場合により 2 部現われることがある。しかし、他の諸条件との関係は明らかでない。

6) 小川、臨床病理、特：11, p.46~63.

図 1 Cu-Pc-スルホン酸類の分離

a: モノスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩), b: ジスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩), c: トリスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩), d: テトラスルホン酸 (NH_4 塩)

りもシリカゲル (西尾工業(株)製) により能率よく分離され, 100~200 メッシュおよび 200~250 メッシュのものを 1:2 (重量比) に混合した場合に良好な結果を与えることを認めた。分離結果を図 1-b に示す。

試料は 3 部に分離したが, いずれも水により溶出することが可能であった。各成分を 3・2・1 に示したように微量分析泳動装置を用いて処理すると, 主成分である中間部と上層部はほぼ同位置まで進み下層部はこれより若干泳動速度が遅い傾向がみられた。また下層部を 3・2・3 に述べる Cu-Pc-トリスルホン酸相当試料の主成分と比較すると, 同泳動結果を示すことが認められた。上層部と中間部は泳動結果のみでなく赤外吸収の点でも一致しているため同一物と推測される。

3・2・3 Cu-Pc-トリスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩) の分離

Cu-Pc-トリスルホン酸相当生成物の分離に関しては検討の結果 200~250 メッシュのシリカゲル (西尾工業(株)製) により能率よく分離できることが知られた。この場合にはジスルホン酸相当生成物の試料にみられたように上層部に主成分が二つの青色吸収帯を生じたほか, 下層部に緑色および青色の 2 吸収帯を生じた (図 1-c)。

各吸収帯の成分は水により溶出できるが, それらを 3・2・1 に示したように微量分析泳動装置により処理すると, 上部 2 層は 3・2・2 に述べた置換体の下層部と同位置に移行するのに対して第 3 層の試料は非常に泳動速度が大きく本実験の試料中もっとも速い泳動結果となった。最下層部試料は上部 2 層の試料とはほぼ同位置まで移動した。

これら各成分の中, 上部 2 層は赤外吸収測定結果も一致しており同一物と考えられる。下部 2 層は Cu-Pc-テトラスルホン酸と相違しておりトリスルホン酸の異性体とも考えられるがまだ明らかでない。

3・2・4 Cu-Pc-テトラスルホン酸 (NH_4 塩) の分離

Cu-Pc-テトラスルホン酸は Wyler 法による合成を行なう際に 4-スルホフタル酸トリアンモニウムのみを使用するため, 置換数の異なる他のスルホン酸が混入してくることは考えられないが, 3・2・2 の実験において使用したシリカゲル (西尾工業(株)製) により分離を試みた結果 4 部に分かれた (図 1-d)。上部の 2 成分は水により分離したが, 下部 2 成分は別々に分離することが困難であるため合一して泳動用試料とした。微量分析泳動装置による測定結果は, トリ置換体の場合と比較してみると一般に泳動速度が少し低下する傾向を示した。またテトラ置換体相互の泳動速度には大差

が認められなかった。

3・3 Cu-Pc-モノスルホン酸の合成と泳動結果

Wyler 法を行なう場合の無水フタル酸および 4-スルホフタル酸トリアンモニウムの比率を 5:1 (mol/mol) とし, 他の条件を 3・1 に述べたとおりに保持して処理した。反応終了後生成物に水を加えて可溶分を溶出する操作を繰返し行なうと, 溶解度の低い生成物が少量ずつ得られる。溶出液を乾固し, 得られた粉末の S 量を測定すると後から溶出してくるもののほど Cu-Pc-モノスルホン酸の理論量に近いことが知られた。

次に微量分析泳動装置によりこれらの溶液を測定した結果, 初めに溶出した液の場合には 3・2・1 の結果と同様に不動部と移動部に分離したのに対し, 後から溶出した液の場合には不動部のみからなることが認められた。この不動部に相当する試料は S 量分析結果より判断し, 明らかに Cu-Pc-モノスルホン酸アンモニウムと推定できる。3・2・1 において述べた試料および本項において得られた Cu-Pc-モノスルホン酸試料の各泳動結果を自記濃度記録計 (アタゴ社製) により測定した結果を図 2 に示す。

図 2 Cu-Pc-モノスルホン酸相当生成物および Cu-Pc-モノスルホン酸の泳動結果

(a): Cu-Pc-モノスルホン酸相当生成物 (NH_4 塩)
(b): Cu-Pc-モノスルホン酸 (NH_4 塩)

得られた Cu-Pc-モノスルホン酸アンモニウムは水に対する溶解度が低く, 特にこれを硫酸処理して生成する Cu-Pc-モノスルホン酸はほとんど不溶に近い性質を有することが認められた。

3・4 S 分析測定結果

3・2 および 3・3 において使用した各スルホン酸試料の S 含有量をフラスコ燃焼法⁷⁾ により測定し, 表 1 の結果を得た。

これらの結果より, 理論量の間接物を用いて Wyler 法により 4-位置換 Cu-Pc-スルホン酸類を合成する際, ジ-, トリ-, テトラ-スルホン酸の場合には該当する酸に比較的近いものが得られるのに対してモノスルホン酸合成の場合のみは S 含有量が明らかに大となり, 電気泳動測定結果より知られるようにジスルホン酸が副生成物として共存している事実が認められた。

表 1 各生成物の S 分析結果

試 料	実測値 (%)	計算値 (%)
モノスルホン酸相当生成物	6.74	4.89
ジスルホン酸相当生成物	9.23	8.71
トリスルホン酸相当生成物	11.51	11.79
テトラスルホン酸	14.05	14.31
モノスルホン酸	4.96	4.89

7) 奈良, 分析化学, 15, 744 (1966).

3.5 赤 外 吸 収

3.3 に述べた方法によって得られた Cu-Pc-モノスルホン酸アンモニウムおよび 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 に述べた吸着クロマトグラフィーによる分離における主成分として得られた Cu-Pc-ジスルホン酸アンモニウム, -トリスルホン酸アンモニウム, -テトラスルホン酸アンモニウムを試料とし Nujol 法によって赤外吸収測定を行なった。得られた結果を図3に示す。

図 3 赤外吸収測定結果

a : Cu-Pc-モノスルホン酸アンモニウム, b : Cu-Pc-ジスルホン酸アンモニウム, c : Cu-Pc-トリスルホン酸アンモニウム, d : Cu-Pc-テトラスルホン酸アンモニウム

4 考 察

4.1 合成結果と S 分析値に対する考察

Cu-Pc-モノ, ジ-, トリ-, テトラスルホン酸の Wyler 法による合成結果は通常の Cu-Pc 合成の場合に比較すると収率が全体に低い, これらの中ジスルホン酸のみは比較的高い収率を与えている。一方, S 分析結果より観察するとモノスルホン酸相当生成物中にはジスルホン酸が明瞭に含まれている。したがってその収率と S 分析値の両結果より考え, 3.1 に述べたような合成方法ではモノスルホン酸は生成し難く, その反面ジスルホン酸は比較的生成しやすいように思われる。しかしながらトリスルホン酸相当生成物の S 分析結果がトリスルホン酸の理論値に非常に近い事実およびその収率が低い点については矛盾を感じるが, 適当な理由を見出すことができなかった。

次に Cu-Pc-モノスルホン酸を単独に合成する方法としては, Wyler 法に使用する無水フタル酸および 4-スルホフタル酸トリアンモニウムの比率を理論的比率より高くする必要があり, 本研究では 5 : 1 mol/mol として処理したが, この場合でもジスルホン酸がある程度副生成していることが電気泳動により認められ, その生成しやすい傾向を示している。得られた Cu-Pc-モノスルホン酸は予想以上に溶解度が低く, この点他の Cu-Pc-スルホン酸類と性質を異にしていることも新たに知られた事実であり, 興味がある。

4.2 クロマトグラフィーによる分離結果に対する考察

Cu-Pc-モノスルホン酸相当生成物に対する薄層クロマトグラフィー, 吸着クロマトグラフィーおよび電気泳動による処理結果は明らかに同生成物が 2 成分からなっていることを示しており, さらに S 分析値との関係からその中に Cu-Pc-ジスルホン酸を含

有する事実が確認された。一方 Cu-Pc-ジスルホン酸相当生成物およびトリスルホン酸相当生成物中には吸着クロマトグラフィーおよび電気泳動における測定結果より, 主成分の他に少量の別の成分が含まれる事実が認められた。3.2 および 3.3 において測定された泳動結果を総合すると図 4 のように示される。

図 4 において泳動の速度を比較すると, ジ置換体, トリ置換体, テトラ置換体の順にやや低下しているのに対し,

モノ置換体のみは不動という結果を示している。一般のイオンの電荷のみから考えればそれぞれスルホン基の置換数に対応して泳動速度も変化するものと思われるが, 本研究の場合はまったく不規則な結果となった。このようにスルホン基の置換数と無関係な結果を生じた現象については, 次に述べるような異常な泳動測定結果をも考慮して, この不規則性は試料のコロイド粒子の荷電によるものと考えられる。異常現象はジ-およびトリ-スルホン酸試料の場合にみられたが, i) 試料の泳動方向が逆となり陰極方向への泳動が観察されたり, あるいは ii) 通電後数分間試料は陰極方向へ移行したが, その後反転して陽極方向へ移行した。これらの異常現象の起こる条件に関しては究明困難であるが, いずれも明らかにイオンの電荷とはまったく無関係であることは容易に認められる。コロイド粒子の荷電の問題すなわち試料が正膠質あるいは負膠質のいずれとなるかは試料粒子および電解液の透電定数の大小により定まるとされているが⁸⁾, 本実験では泳動時間に約 2 時間を要しているため実験経過中に電解液の温度, 濃度等諸条件の変化が当然起こり, そのため色素粒子がある場合には正膠質となり, またある場合には負膠質となるものと考えられる。

一方モノスルホン酸試料が不動である現象に関しては, 同試料が他の電解質によって容易に沈殿する事実より考え, ペロナルソーダ緩衝液の作用で凝析を起こすものと推測される。

次にテトラスルホン酸試料が吸着クロマトグラフィーにより分離した結果に対しては, 同試料が Wyler 法による合成の際無水フタル酸を併用していない事実より置換数の異なる他のスルホン酸を含有することは考えられない。そこでこの分離結果はスルホン基の置換位置の相違による異性体に相当するものと推測されたが, 裏づけを得ることができなかった。

4.3 赤外吸収測定結果に対する考察

3.5 に述べた赤外吸収測定結果を未置換の Cu-Pc の吸収曲線と比較すると, 明瞭に認められる相違点として 900 cm^{-1} 以下の領域に変化が生じていること, ならびに Cu-Pc の場合にはみられない 1150 cm^{-1} および 1020 cm^{-1} の吸収がスルホン酸類の場

図 4 各酸の電気泳動による総合結果
I : Cu-Pc-モノスルホン酸 (NH_4^+ 塩)
II : Cu-Pc-ジスルホン酸相当生成物 (NH_4^+ 塩)
III : Cu-Pc-トリスルホン酸相当生成物 (NH_4^+ 塩)
IV : Cu-Pc-テトラスルホン酸 (NH_4^+ 塩)

8) 鮫島, “膠質学”, 裳華房 (1938) p. 367.

合に観察されることがあげられる。900 cm^{-1} 以下の吸収は未置換の Cu-Pc として α 型のもの^{9,10,11)} を使用すればさらにその関係が明瞭となる*7。本研究の試料についてみると、まずモノ置換体では 720 cm^{-1} の吸収が他の吸収に対して相対的に大であるが、ジ置換体以上のものではその置換数が増加するにしたがってこれにかわり 740 cm^{-1} の吸収が現われその強度も大となる。また同

時に 830 cm^{-1} の位置に新吸収が現われ、これも置換数の増加するにしたがって強度が大となっている。各試料のフタロシアニン核の芳香環は 4-スルホフタル酸に由来する 1,2,4-置換ベンゼン核を有するためこれら 2 吸収は明らかに 1,2,4-位置換の $\delta_{\text{O-H}}$ によるものと推定できる。次に 1150 cm^{-1} および 1020 cm^{-1} における吸収は、それらの位置と分子の構造から明らかに ν_{SO_2} によるもので、 ν_{aSO_2} として 1020 cm^{-1} に、 ν_{asSO_2} として 1150 cm^{-1} に現われたものと考えられる¹²⁾。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会発表)

- 12) 中西, “赤外線吸収スペクトル (定性篇)”, 南江堂 (1960) p. 58.

- 9) D. N. Kendall, *Anal. Chem.*, 25, 382 (1953).
10) A. A. Ebert, H. B. Gottlieb, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2806 (1952).
11) 番匠, 関口, 鈴木, 工化, 65, 2013 (1962).
*7 Kendall によれば α 型 Cu-Pc は 720 cm^{-1} に、 β 型 Cu-Pc は 730 cm^{-1} に吸収を示す。

分子蒸留によるオリゴスチレンの分別^{*1}

(昭和 43 年 11 月 29 日 受理)

川田 力・故平田 喬俊・土田 英俊・篠原 功^{*2}

スチレン- CCl_4 系のラジカル重合、液体アンモニア中スチレン- NaNH_2 系のアニオン重合によって得られた平均重合度 $\bar{P}_n < 10$ のオリゴスチレンを分子蒸留で単離することを試みた。蒸留各区分の分子量分布に正規分布型を仮定して、試料の分子量分布関数を求めた。各区分について、重合度が増すと区分分布の標準偏差 σ が増加するとして求めた試料の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られる分子量分布によく一致する。

1 回蒸留と繰返し蒸留で得た区分の溶液粘度と数平均分子量の関係式は、それぞれ次式で表わされる。

$$[\eta]_{\text{benzene}}^{25} = 7.75 \times 10^{-4} M^{0.58}, [\eta]_{\text{benzene}}^{25} = 1.28 \times 10^{-3} M^{0.48}$$

区分の屈折率 n_D は平均分子量の増加に伴って大きくなるが、試料の末端基構造によって関係式が相違する。1 回蒸留の n_D^T と分子量および温度 T の関係式、 $n_D^T = -2.148 \times 10^{-7} \bar{M}_n^2 + 2.334 \times 10^{-4} \bar{M}_n - 8.0 \times 10^{-6} T^2 + 4.358 \times 10^{-3} T + 0.9343$ を得た。また、トルエンおよび n -ヘキサン溶液の dn_D/dc は分子量および末端基構造で変化する。

1 緒 言

重合体の分子量分布は生成反応機構や物性などに関連するので、測定法についてはよく研究されているが、低重合体に関する例はほとんどない。著者は先にオリゴスチレンの溶離カラムクロマトグラフ法による精度高い測定を報告したが¹⁾、最近ではゲルパーミエーションクロマトグラフ法の応用もみられる²⁾。

さて、この種のオリゴマー溶液の相平衡では溶質-溶媒の組合せによって、液の沈殿点が分子量増加に比例して変わるとはかぎらず、ある分子量が優先的に沈殿するので、通常の分別沈殿法や溶解抽出法などが適用できない場合があり³⁾、現象の完全な理解にまだ理論が確立していない。このような溶液相における難点をさけて低重合体を大量かつ迅速に単離する方法として、分子蒸留による方法を採用してみた。

2 実 験

2.1 分別試料

スチレン- NaNH_2 -liq. NH_3 系およびスチレン- CCl_4 系の低重合反応によって得られる末端基構造の異なるオリゴスチレンを分別試料とした。試料合成の条件と生成物の分子量を表 1 に示した。

表 1 分別試料の生成条件

試料番号	スチレン (g)	ベンゼン (ml)	四塩化炭素 (ml)	液体アンモニア (ml)	$[\text{NaNH}_2]$ [スチレン]	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	数平均分子量
A-1	10.0	50	—	70	1.0	20	20	405
A-2	10.0	50	—	70	1.0	10	20	350
B-1	10.0	—	100	—	—	6	130	310

反応機構および分析結果から、試料 A-1 および A-2 は $\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CHPh})_n\text{H}$ で、また B-1 は $\text{CCl}_3-(\text{CH}_2-\text{CHPh})_n\text{Cl}$ で示される構造を有しており^{4,5)}、いずれも室温で淡黄色透明な粘稠液体である。

2.2 分子蒸留装置および蒸留操作

遠心式分子蒸留装置 (Consolidated Vacuum Corp. CMS-5 型) を使用した。減圧度 10⁻³ mmHg, 回転板回転速度 1350 rpm, 試料の回転板への吹きつけ速度 25 (ml/min) の条件下で操作した。A-1 の蒸留では設定温度に対し 1 回蒸留で留分を採取したが、A

*1 この報文を「オリゴマーに関する研究 (第 28 報)」とする。前報, 工化, 72, 990 (1969)。

*2 Tsutomu KAWATA, Takatoshi HIRATA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部高分子化学研究室: 東京都新宿区西大久保。

1) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 工化, 66, 94 (1963)。

2) H. Determann, G. Luben, T. Wieland, *Makromol. Chem.*, 73, 168 (1964)。

3) 外林秀人, J. Springer, 高分子, 15, 478 (1966)。

4) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 工化, 66, 90 (1963)。

5) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 川村隆男, 高橋章一, 工化, 67, 939 (1964)。