表 1 フッ素と酸素等の混合試料の分析

混合試料		測定値 (%)	
		酸素	フッ素
No. 1	{	40.1	20.7
		40.1	19.7
		39.5	20.9
No. 2	{	52.9	15.4
		53.2	13.8
		52.9	14.3

混合された試料 (No. 1), 酸素が約 53%, フッ素が約 14%, そしてヘリウムが約 33% 混合された試料 (No. 2) について, 反応カラムを用いる分析法で分析し, その再現性については表 2 の結果を得た。測定条件は表 1 に示したものと同様である。

本研究に御協力願った名古屋大学工学部の加藤 博君に感謝の意を表する。

ジュレン酸化生成酸のガスクロマトグラフィーによる分析^{*1}

(昭和 45 年 12 月 10 日 受理)

中山 哲男・中村 悦郎・小口 勝也^{*2}

ジュレン酸化生成酸のうち, 主生成酸と考えられる 2,4,5-トリメチル安息香酸(mono), 2,5-ジメチルテレフタル酸(*p*), 4,6-ジメチルイソフタル酸(*m*), 4,5-ジメチルフタル酸(*o*), 5-メチルトリメリット酸(tri) およびピロメリット酸(tetra) の各メチルエステル標準物質を合成し, これらを用いて昇温ガスクロマトグラフィーによる分析法を検討した。この結果, 下記の分析条件ですべての酸を 20 分以内に分離定量することができた。

カラム: 3% OV-17, ϕ 3 mm $\times$ 2 m

カラム温度: 150 $\sim$ 220 $^{\circ}$ C, 6 $^{\circ}$ C/min 昇温

気化室および検出器温度: 250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス: ヘリウム 40 ml/min

検出器およびブリッジ電流: TCD 80 mA

重量補正係数は mono を 1.00 とすると, それぞれ, *p*: 1.08, *m*: 1.11, *o*: 1.14, tri: 1.19, tetra: 1.25 であった。さらにジアゾメタンによるエステル化過程の分析値におよぼす影響を検討するとともに, 上記補正係数を用いて精度良い分析値がえられることを確認した。

1 緒 言

ジュレンの液相酸化に関する研究の一環として, まずガスクロマトグラフィーによる酸化中間生成酸の分析法を検討した。ジュレンの液相酸化においては, 気相酸化に比べると反応条件はおだやかで, 逐次反応的に生成されるアルコール, アルデヒドおよびフタリド環を含む生成酸の異性体まで考慮すると中間生成酸の組成は相当複雑なものと考えられる。著者らは, これら中間生成酸のうち, 比較的安定で種々の酸化段階において中間生成酸の主成分を形成するであろうと考えられるメチルカルボン酸類, すなわち, 2,4,5-トリメチル安息香酸, 2,5-ジメチルテレフタル酸, 4,6-ジメチルイソフタル酸, 4,5-ジメチルフタル酸, 5-メチルトリメリット酸および最終生成酸であるピロメリット酸のそれぞれのメチルエステル標準物質を合成し, これらを用いて昇温ガスクロマトグラフィーによる分析法を確立した。さらに, ジアゾメタンによるエステル化過程の分析値におよぼす影響を検討し, 実際の液相酸化生成酸の分析を行ない, 本分析法が充分適用できることを確認した。

ジュレンの酸化により生成する中間酸の分析に関する詳細な報告はこれまでみあたらない。太田^らはジュレンの気相酸化生成

酸をジアゾメタンでエステル化し, アピエゾン L カラムを用いたガスクロマトグラフィーにより分析しているが, 若干のメチルカルボン酸については推定しているに過ぎない。

2 実 験

2.1 装 置

分析装置は昇温プログラムを有する島津 4 APTF 型ガスクロマトグラフで, 検出器は熱伝導型検出器を用いた。ピーク面積は電子管式積分計を用いて計測した。

2.2 試 薬

1,2,4-トリメチルベンゼン, *p*-, *m*- および *o*-キシレンは当研究室で分離精製したもので, いずれもガスクロマトグラフィーによる純度は 99% 以上である。

ピロメリット酸は市販特級品をエタノールから再結晶したものを十分乾燥して用いた。

ジアゾメタンは *p*-トリルスルホニルメチルニトロソアミド²⁾ から調製した。

2.3 カラムの調製

実験には下記の 4 種のカラムを調製し用いた。

A) 5%-Ucon LB-550 X: 担体 シマライト W 60 $\sim$ 80 メッシュ, 充填量 4.8 g, ステンレスカラム ϕ 3 mm $\times$ 2 m (カラム A とする)

B) 10%-PEG-S: 担体 ダイアソリッド M 60 $\sim$ 80 メッシュ, 充填量 6.8 g, ステンレスカラム ϕ 3 mm $\times$ 2 m (カラム B とする)

2) Th. J. Boer, H. J. Backer, "Organic Syntheses", Vol. 34, 96 (1954), Vol. 36, 16 (1956).

*1 この報文を「ジュレンの液相酸化に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Tetsuo NAKAYAMA, Etsuro NAKAMURA, Katsuya KOGUCHI 工業技術院 公害資源研究所: 埼玉県川口市寿町。

1) 太田暢人, 加藤健次, 杉原俊行, 内村邦男, 石油誌, 9, 453 (1966)。

C) 3%-OV-17: 担体 シマライト W 80~100 メッシュ, 充填量 5.1 g, ステンレスカラム ϕ 3 mm $\times$ 2 m (カラム C とする)

D) 10%-シリコン DC-550: 担体 ダイアソリッド M 60~80 メッシュ, 充填量 6.7 g, ステンレスカラム ϕ 3 mm $\times$ 2 m (カラム D とする)

2.4 標準メチルカルボン酸類の合成

2.4.1 2,4,5-トリメチル安息香酸 [II] 次式にしたがって合成した。

臭素化はヨウ素を触媒とし無溶媒下室温で反応させた。析出した結晶はアルコールで再結晶し、精製した。グリニャール反応は反応促進剤としてエチルプロミドを 2,4,5-トリメチルプロムベンゼン [I] の 2 倍モル用いた以外は常法にしたがって合成した。

2.4.2 ジメチル二塩基酸 3 異性体 ジメチル二塩基酸 3 異性体はそれぞれ次式にしたがって合成した。

2,5-ジメチルテレフタル酸 [V]:

4,6-ジメチルイソフタル酸 [VIII]:

4,5-ジメチルフタル酸 [XII]:

臭素化: 516 ml (4 mol) のキシレンに 3 g のヨウ素を加えかきまぜながら 1280 g (8 mol) の臭素を徐々に滴下し、また時々水冷しながら反応温度を 40°C 以下に保った。反応は臭化水素をばげしく発生しつつ進行し、約 5 時間で完結した。*p*-キシレンの場合は反応終結以前にジブrom体が析出してかきまぜ不能になった。*m*-および *o*-キシレンの場合は油状あるいはスラリー状になった。未反応臭素は 10% カセイソーダ溶液で処理し、分離した結晶をエチルアルコールを用いて再結晶し精製した。

ニトリル化^{3,4)}: 50 g のジブromキシレン、50 g のシアン化第一銅および 250 ml のピリジンを 500 ml の電磁かきまぜ式オートクレーブに封入し、器内ガスを窒素置換したのち、かきまぜながら 200°C で 8 時間反応させた。反応終了後、反応液を 2 l のビーカーに取り出し、水 250 ml および濃塩酸 250 ml を加えよくかきまぜ一夜放置した。上澄み液を傾斜法によりのぞき、沈殿物をさらに水 250 ml と濃塩酸 100 ml で、ついで水でよく洗浄し、できるだけ水をのぞく。さらにドラフト中で水 250 ml と濃硝酸 100 ml を加え未反応のシアン化第一銅を分解、可溶化した。*o*-体の場合は主生成物と考えられるピリジンと銅と 4,5-ジメチルフタルニトリル [X] との錯塩⁴⁾の分解が同時におこる。分解は黄かっ色の刺激性ガスを発生し発泡する。分解がおこらない時は少量の濃硝酸をビーカー壁にそって流しこむか、あるいは加温することにより誘発される。分解終了後、よく水洗したのち、別乾燥した。

2,5-ジメチルテレフタルニトリル [N] および 4,6-ジメチルイソフタルニトリル [VII] は 25~27 g の黄色粉末としてえられ、それぞれベンゼン、酢酸で再結晶し淡黄色針状品をえた。*o*-体の場合は錯塩を完全に分解するために、さらに 50 ml の濃硝酸と 50 ml の水とを加え 60°C に加温し、上記分解操作をくり返すことにより、24.9 g の緑黄色粉末がえられた。この粉末は [X] と 4,5-ジメチルフタル酸イミド [XI] との混合物であったが、分別せずにそのまま加水分解し試料とした。

加水分解: [N] と [VII] は 70% 硫酸溶液中で約 8 時間加熱加水分解した。これらの標準物質は粗生成酸をジメチルエステル化し十分に精製したのち、アルカリで加水分解し、沸とう水でよく洗浄してえた。

[X] と [XII] との混合物は 29% の水酸化カリウム溶液で 3 時間加水分解し、酸性析出生成酸を水に溶解、活性炭処理後、2 度再結晶をくり返して精製し、淡黄色針状品をえた。

2.4.3 5-メチルトリメリット酸 [XIII] 2 塩基酸を過マンガ

*3 すべてのニトリルが生成されたものとして計算した。

3) Diesbach, *Helv. Chim. Acta*, 6, 540 (1923).

4) Diesbach, *Helv. Chim. Acta*, 10, 887 (1927).

ン酸カリウムにより酸化してえた。

12.9 g (0.066 mol) の 4,5-ジメチルフタル酸を 5.3 g の水酸化ナトリウムを溶解した 250 ml の溶液に溶解し、40°C に加温する。さらに 20.9 g (0.32 mol) の過マンガン酸カリウムを 600 ml の水に溶解した溶液を分液漏斗よりかきまぜながら 1 時間半をついやして滴下する。反応温度を 46~48°C に保ちつつ、さらに 4 時間半かきまぜたのち、エチルアルコールを加え未反応の過マンガン酸カリウムを処理し、沈殿した 2 酸化マンガンを経別してのぞく。ろ液を約 600 ml に濃縮し、塩酸性とし冷蔵庫中に一夜放置する。析出した結晶 5.0 g を 100 ml, 70 ml の水を用いて 2 度再結晶をくり返し、3.6 g の白色針状晶をえた。

2.5 標準カルボン酸メチルエステル類の合成および性状

標準カルボン酸メチルエステルの性状ならび元素分析値を表 1 に示した。エステル化は濃硫酸を触媒とし、メタノールを用いる通常の方法によった。

表 1 標準カルボン酸メチルエステルの性状および元素分析値

標準カルボン酸メチルエステル	性 状	元 素 分 析 値			
		炭 素		水 素	
		理論値	分析値	理論値	分析値
mono	2,4,5-トリメチル安息香酸メチルエステル bp 89~90°C / 1.5 mmHg	74.13	74.02	7.92	7.64
<i>p</i>	2,5-ジメチルテレフタル酸ジメチルエステル mp 114~115°C 針状晶	64.85	65.16	6.35	6.10
<i>m</i>	4,6-ジメチルイソフタル酸ジメチルエステル mp 77~77.5°C 針状晶	64.85	64.69	6.35	6.32
<i>o</i>	4,5-ジメチルフタル酸ジメチルエステル mp 54°C 板状晶	64.85	65.06	6.35	6.11
tri	5-メチルトリメリット酸トリメチルエステル 162°C / 1mmHg oil	ガスクロマトグラフィーによる純度 ^{a)} 98.6%			
tetra	ピロメリット酸テトラメチルエステル mp 141°C 板状晶	54.20	54.43	4.55	4.44

a) ピーク面積から計算して求めた。不純分として 4,5-ジメチルフタル酸が検出された。

2.6 ガスクロマトグラフ注入試料の調製

標準試料の調製 試料がエステルの場合はセミミクロ天秤を用いて所定量を秤取、クロロホルム溶液として注入試料とした。

試料が遊離カルボン酸の場合は、所定量を秤取混合した試料約 180 mg を 25 ml の丸底フラスコ中で過剰量のジアゾメタン-エーテル溶液を加え一夜放置した後、ロータリーエバポレーターを用いてエーテルを留去し、残渣に 2 ml のクロロホルムを加え注入試料とした。

酸化生成酸からの試料の調製 反応終了液に生成酸が析出している場合は均一な溶液としてサンプリングした。すなわち、酸化度^{*4}が 2 付近の場合は反応溶媒を加え、また酸化度が 3 をこえる場合は水を加えて反応液を均一な溶液とした。その 2~5 ml を 25 ml の丸底フラスコに取り、ロータリーエバポレーターを用いて反応液を除去し、残渣を上記遊離カルボン酸の場合と同じ操作でエステル化し、ついでクロロホルム溶液として注入試料とした。

*4 メチル基一つがカルボキシル基に酸化されるに必要な理論酸素量 (1.5 mol O₂/1 mol ジュレン) を 1 とした。酸化度 2 は 3 mol/1 mol ジュレン の酸素が吸収されたことを表わす。

3 実験結果および考察

3.1 カラムの選定

高沸点化合物、とくにカルボン酸エステルの分離に適していると思われるカラム A: 5%-Ucon LB 550 X, カラム B: 10%-PEG-S, カラム C: 3%-OV-17 およびカラム D: 10% シリコン DC-550 について、保持時間の接近している二塩基酸 3 異性体メチルエステル (*p*, *m*, *o*) の分離性を検討した。図 1 に同一分析条件下でえられた二塩基酸 3 異性体混合試料のガスクロマトグラムを示した。図から明らかなようにいずれのカラムも *p*, *m*, *o* の順

図 1 二塩基酸 3 異性体混合試料のガスクロマトグラム
A: カラム A, 5%-Ucon LB-550 X, B: カラム B, 10% PEG-S,
C: カラム C, 3% OV-17, D: カラム D, 10% シリコン DC-550
カラム: 2 m × φ 3 mm, ステンレス, カラム温度: 180°C, キャリヤガス: He 40 ml/min

に流出することおよび *p*, *m* の分離が不完全であることが知られる。しかし、カラム A は他と比較して *p*, *m* の分離が悪いこと、カラム D は 3 異性体の保持時間が大きすぎることから除外した。カラム B および C については *p*, *m* の分離性に大きな差異は認められなかったが、カラム B は最高使用温度である 200°C において tri および tetra の保持時間がそれぞれ 24 分、75 分と大きく過ぎ一段分析用カラムとして不適当であった。一方、カラム C は最高使用温度は 300°C であり、*p*, *m* の分離性も比較的良好であったので最適カラムとして選定した。

3.2 一段分析条件の決定

mono から tetra にいたる 6 種の標準カルボン酸エステル混合試料を調製し、カラム C を用いてカラム温度、昇温速度など分析条件を検討した。その結果、下記に示した分析条件で図 2 に示したように一段で各カルボン酸が分離定量できることがわかった。分析条件は次のとおりである。

カラム: 3% OV-17, φ 3 mm × 2 m
カラム温度: 150~220°C, 6°C/min 昇温
気化室および検出部温度: 250°C
キャリヤガス: ヘリウム, 40 ml/min
ブリッジ電流: 80 mA

3.3 相対感度および補正係数値の決定

実際のジュレン酸化生成酸組成は酸化度が 2 付近において最も複雑なガスクロマトグラムを与えるであろうことは構造異性体が

図 2 標準カルボン酸エステル混合試料のガスクロマトグラム

1: mono, 2: *p*, 3: *m*, 4: *o*, 5: tri, 6: tetra

数多く生成されることから容易に推定できる。したがって標準カルボン酸エステルのガスクロマトグラムのみから内部標準物質を決めることは危険であり、一方、実際に酸化度が 2 付近のガスクロマトグラムを用いてそのいずれのピークとも重ならない内部標準物質を選ぶことも困難であった。そこで内部標準法によらず、それぞれのカルボン酸エステルについて相対感度を求め補正する定量法を採用した。相対感度の逆数である補正係数を用いる定量法は、注入量の多少にかかわらず感度が変わらないこと、すなわち、注入量とピーク面積とは実験に用いられる範囲内において正比例関係にあることが必要である。そこで各標準カルボン酸エステルについて注入量とピーク面積（計数値）との関係を測定した。この結果を図 3 に示した。図から明らかなようにいずれも原点を通る直線で表わされ、実験の範囲内（ガスクロマトグラフ感度 1 ~ 8 mV）で注入量とピーク面積とは正比例関係にあることが知られる。

図 3 各標準カルボン酸エステルの注入量と計数値との関係

—●—: mono, —△—: *p*, —○—: *m*, —▲—: *o*, —○—: tri, —●—: tetra
a) 混合比を変えたエステル 70~75 mg を 1 ml のクロロホルムに溶解し、その 2 μ l を注入した。

重量あるいはモル基準の相対感度および補正係数は標準カルボン酸エステル 6 種の組成既知の混合試料をそれぞれ 3 種調製し、5 回繰り返し分析を行ない、その平均値をもって次式から計算し求めた。そのさい mono を基準物質とした。

$$f_i = \frac{1}{S_i} = \frac{M_i}{M_{\text{mono}}} \cdot \frac{A_{\text{mono}}}{A_i}$$

f_i : 成分 i の補正係数

S_i : 成分 i の相対感度

M_i, M_{mono} : 成分 i および基準物質 mono の成分パーセント
(重量あるいはモル基準)

A_i, A_{mono} : 成分 i および基準物質 mono のピーク面積(計数値)

それぞれの標準カルボン酸エステルについてえられた値を平均し表 2 に示した。さらに重量基準の補正係数を用いて分析した結果を理論値と対比し表 3 に示した。表 3 から明らかなように分析値と理論値はよく一致し、6 種のカルボン酸エステルの補正係数は妥当であることを示している。

表 2 標準カルボン酸メチルエステルの相対感度および補正係数

エステル	重量基準		モル基準	
	相対感度	補正係数	相対感度	補正係数
mono	100.0	1.00	100.0	1.00
<i>p</i>	92.8	1.08	118.4	0.84
<i>m</i>	90.3	1.11	112.6	0.89
<i>o</i>	87.5	1.14	109.2	0.92
tri	84.3	1.19	126.0	0.79
tetra	80.3	1.25	139.8	0.72

表 3 標準カルボン酸メチルエステル混合試料の分析 (wt%)

エステル	No. 1		No. 2		No. 3	
	理論値	分析値	理論値	分析値	理論値	分析値
mono	16.7	16.7	42.9	42.6	15.1	15.2
<i>p</i>	16.1	16.0	8.6	8.7	19.8	19.9
<i>m</i>	16.5	16.3	18.0	18.2	11.1	11.1
<i>o</i>	17.0	17.1	3.6	3.5	5.4	5.5
tri	17.1	17.1	20.6	20.7	29.3	29.2
tetra	16.7	16.7	6.3	6.3	19.4	19.2

3.4 補正係数と保持時間との関係

重量基準の補正係数を保持時間についてプロットすると図 4 に示したようにほぼ一本の曲線で表示できる。曲線は保持容量の大きな物質ほど単位重量あたりのピーク面積、すなわち相対感度が小さくなる傾向を示している。このような傾向はここに示した標準カルボン酸エステルのみにかぎられず、酸化中間生成物から単離した 5,6-ジメチルフタリドについても補正係数はこの曲線にのることが確かめられている⁵⁾。したがって実際の酸化生成酸の

図 4 重量基準の補正係数と保持時間との関係

ガスクロマトグラムから検出される未知ピークの面積も、その保持時間から図4を用いて求めた補正係数を用いて補正することにより一層正確な分析結果がえられるものと考えられる。

一方、モル基準の補正係数には、上記とは逆の傾向が認められるが、1本の曲線で表示できるような相関性は見られなかった。したがって、実際の酸化生成酸のモル組成は図4の関係から未知ピークを補正し重量%組成を求め、ついでモル%に換算し求めた。

3・5 ジアゾメタンによるエステル化過程の分析値におよぼす影響

実際の酸化生成酸は遊離カルボン酸混合物から成り、ガスクロマトグラフに注入する前処理としてジアゾメタンによるエステル化過程が必要である。そこでジアゾメタンによるエステル化過程の分析値におよぼす影響を知るため、濃度既知の遊離カルボン酸混合試料を調製し、ジアゾメタンによるエステル化を行ない分析した。この結果を表4に示した。表4から分析結果は理論値とよい一致を示し、エステル化はほぼ定量的に進行することが確かめられた。

3・6 ジュレン酸化生成酸の分析例

上述の方法により、実際の酸化反応によりえられた酸化度が1.77および3.63の2種類のジュレン酸化生成酸を分析した。

表4 遊離カルボン酸混合試料の分析

(wt%)							
試料1		試料2		試料3		試料4	
理論値	分析値	理論値	分析値	理論値	分析値	理論値	分析値
2,4,5-トリメチル安息香酸		14.7	15.1	13.9	14.1	8.1	7.7
2,5-ジメチルテレフタル酸	33.2	33.1	23.6	23.2	21.7	21.5	16.7
4,6-ジメチルイソフタル酸	32.3	31.8	23.6	23.4	23.2	23.1	31.5
4,5-ジメチルフタル酸	34.6	35.0	38.1	38.3	23.3	23.7	25.4
ピロメリット酸				17.9	17.6	18.3	18.8

5) 中山哲男, 中村悦郎, 日本化学会第23年会発表, “講演予稿集Ⅳ”, 07634 (1970).

図5 ジュレン酸化生成酸のガスクロマトグラム

試料1: 酸化度 1.77, 試料2: 酸化度 3.63
ピーク 1: mono, 2: *p*, 3: *m*, 4: *o*, 5: tri, 6: tetra

表5 ジュレン酸化生成酸の分析

(wt%)		
試料	1	2
酸化度	1.77	3.63
mono	10.1	
<i>p</i>	8.6	
<i>m</i>	16.6	34.4
<i>o</i>	9.2	
tri	6.7	13.4
tetra		73.9
その他	48.8	12.9

このガスクロマトグラムおよび分析値を図5および表5に示した。