

メタ-フェニレンジアミン及び 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルの分析方法の検討

杉山 晃一*, 河村 拓*, 野澤 和也*, 佐々木 良祐*, 優田 博志*, 寺内 豊*

Examination of analytical methods for *meta*-phenylenediamine and dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate

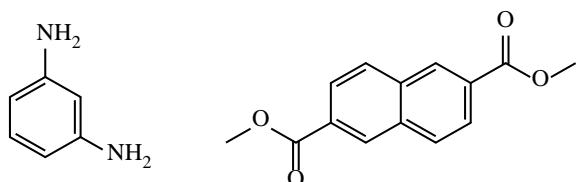
SUGIYAMA Koichi*, KAWAMURA Taku*, NOZAWA Kazuya*, SASAKI Ryosuke*, MAMADA Hiroshi* and TERAUCHI Yutaka*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

In accordance with the 2021 Customs tariff reform in Japan, tariff subdivisions were introduced for two items. Tariffs for *meta*-phenylenediamine (MPDA) and dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate (NDC) were amended and the two items have become duty-free. MPDA is raw material for meta-aramid fiber and NDC is raw material for polyethylene naphthalate. These substances have regioisomers and salts. Tariffs on regioisomers and salts are imposed, thus it is necessary to establish the analytical methods for classifying MPDA or NDC. In this study, we examined analytical methods for classifying MPDA or NDC using fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), melting point measuring instrument, gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS), high performance liquid chromatograph (HPLC) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer. These results showed that MPDA or NDC could be classified by our analytical methods.

1. 緒 言

令和3年度関税改正により、関税率表第2917.39号に分類される「2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル（以下、NDCと略記する。）」及び同表第2921.51号に分類される「メタ-フェニレンジアミン（以下、MPDAと略記する。）」の2品目について、令和3年4月1日から基本税率が無税になった。これら2品目の化学構造式をFig. 1に示す。



m - Phenylenediamine
(MPDA)

Dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate
(NDC)

Fig. 1 Chemical structures of MPDA and NDC

MPDAは主にメタ系アラミド繊維の原料として使用されている。メタ系アラミド繊維は、消防や警察向けの防護服及び各種化学プラント向けユニフォーム、鉄鋼、セメント、アスファルト等の産業用耐熱集塵フィルターや樹脂補強材等に使用されている¹⁾。

NDCは主にポリエチレンナフタレート（以下、PENと略記する。）の原料として使用されている。PENは給食食器や麻酔薬容器等に使用されている²⁾。

MPDA及びNDCにはそれぞれ位置異性体が存在する。MPDAにはオルト-フェニレンジアミン（以下、OPDAと略記する。）及びパラ-フェニレンジアミン（以下、PPDAと略記する。）の2種類が、NDCには1,2-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル等9種類の位置異性体がある。また、MPDAは遊離塩基だけでなく塩の状態でも存在しうる。これらMPDA位置異性体及び塩並びにNDC位置異性体には関税が課せられるため、MPDA及びNDCを分類するための分析方法、すなわち、同表第29類注1の規定を満たしているうえで、MPDA及びNDCをそれらの位置異性体及び塩と判別し、MPDA及びNDCを同定する方法を確立させる必要がある。本研究では、フーリエ変換赤外分光光度計（以下、FT-IRと略記する。）、融点測定装置、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC-MSと略記する。）、高速液体クロマトグラフ（以下、HPLCと略記する。）及び核磁気共鳴装置（以下、NMRと略記する。）を用いて、MPDA及びNDCの分析方法を検討した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試薬

2.1.1.1 関税改正品目

MPDA, NDC（以上、東京化成工業）

2.1.1.2 MPDA位置異性体及びMPDAの塩

OPDA, PPDA, MPDA二塩酸塩（以上、東京化成工業）

2.1.1.3 NDC 位置異性体

1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル, 2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル, 2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル (以上, 東京化成工業)

MPDA の位置異性体, MPDA 二塩酸塩及び NDC の位置異性体の化学構造式を Fig. 2 に示す.

2.1.1.4 分析用試薬

臭化カリウム (和光純薬工業, IR 吸収測定用)

クロロホルム (富士フィルム和光純薬, 試薬特級)

クロロホルム-d (富士フィルム和光純薬, NMR 用, 99.8 %)

りん酸水素二カリウム (和光純薬工業, 試薬特級)

りん酸二水素カリウム (和光純薬工業, 試薬特級)

メタノール (富士フィルム和光純薬, 高速液体クロマトグラフ用)

2.2 装置

2.2.1 FT-IR

装置 : Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Fisher Scientific 社製)

2.2.2 融点測定装置

装置 : 微量融点測定装置 MP-J3 (ヤナコテクニカルサイエンス社製)

2.2.3 GC-MS

装置 : ガスクロマトグラフ 7890B/質量分析計 5977B (いずれも Agilent Technologies 社製)

2.2.4 HPLC

装置 : Prominence UFC (島津製作所社製)

2.2.5 NMR

装置 : JNM-ECZ500R (日本電子社製)

2.3 MPDA 及びその位置異性体並びに MPDA の塩の測定条件

2.3.1 FT-IR

2.3.1.1 検体の調製

MPDA, OPDA, PPDA 及び MPDA 二塩酸塩について, それぞれ臭化カリウムと混合した後, 加圧し錠剤状に成型したものを検体とした.

2.3.1.2 測定条件

検出器 : DTGS KBr

測定範囲 : 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}

積算回数 : 32

2.3.2 融点測定装置

2.3.2.1 検体の調製

MPDA 及び MPDA 二塩酸塩をそれぞれ乳鉢でりつぶして粉末状にし, 融点測定用毛細管の下端から約 4 mm の高さまで固く詰めた.

2.3.2.2 測定条件

加熱板の温度が予想される融点より $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低い温度である $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から³⁾, 1 分間に約 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上昇するように加熱した. 試薬がそれぞれ毛管内で溶融して固体を認めなくなったときの温度を融点とした⁴⁾. 測定は各試薬について 3 回ずつ行った.

2.3.3 GC-MS

2.3.3.1 検液の調製

MPDA, OPDA 及び PPDA を, それぞれの濃度が 1 mg/mL になるようにクロロホルムに溶解することによって, 混合溶液を調製した.

2.3.3.2 測定条件

カラム : DB-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., 膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$)

オープン温度 : $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4 min hold) – 升温 [$5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$] – $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0 min hold) – 升温 [$40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$] – $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min hold)

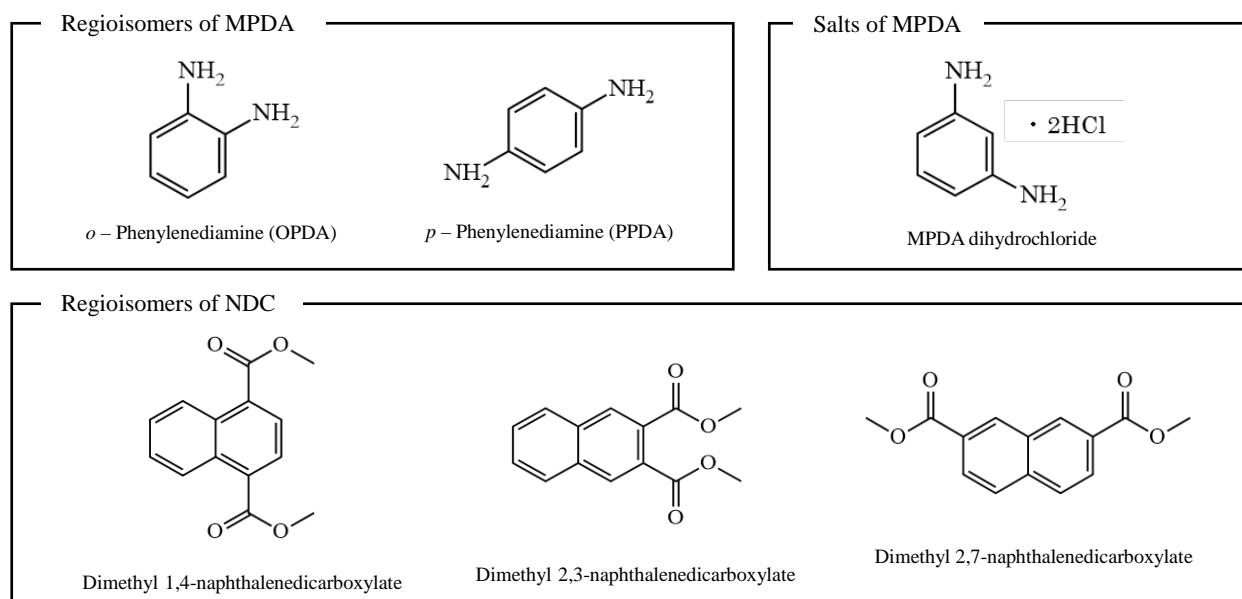


Fig. 2 Chemical structures of regioisomers and salts of MPDA and NDC

注入口温度 : 320 °C

注入量 : 1 μL

スプリット比 : 50:1

トランスマスファーライン温度 : 320 °C

イオン化法 : EI 法

イオン源温度 : 230 °C

四重極温度 : 150 °C

キャリアガス : ヘリウム

キャリアガス平均線速度 : 37.3 cm/s

2.3.4 HPLC

2.3.4.1 検液の調製

MPDA, OPDA 及び PPDA を、それぞれの濃度が 0.1 mg/mL になるようにメタノールに溶解することによって、混合溶液を調製した。

2.3.4.2 測定条件

カラム : Atlantis dC18 Column (2.1 mm I.D.×150 mm, 粒子径 5 μm)
(Waters 社製)

カラム温度 : 40 °C

注入量 : 1 μL

流速 : 0.2 mL/min

移動相 : 20 mM リン酸緩衝液 (pH: 7.0)/メタノール (95/5)

検出器 : フォトダイオードアレイ検出器 (検出波長 210 nm)

2.4 NDC 及びその位置異性体の測定条件

2.4.1 FT-IR

2.4.1.1 検体の調製

NDC 及び 3 種類の位置異性体について、2.3.1.1 と同様の方法で調製した。

2.4.1.2 測定条件

2.3.1.2 と同様の条件を用いた。

2.4.2 GC-MS

2.4.2.1 検液の調製

NDC 及び 3 種類の位置異性体を、それぞれ下記の濃度になるようにクロロホルムに溶解することによって、混合溶液を調製した。

測定条件 1 : 各試薬 1 mg/mL

測定条件 2 : 各試薬 0.5 mg/mL

2.4.2.2 測定条件

2.4.2.2 (1) 測定条件 1

カラム : DB-5MS (30 m×0.25 mm I.D., 膜厚 0.25 μm)

オーブン温度 : 200 °C (4 min hold) 一昇温[5 °C/min] – 320 °C[5 min hold]

注入口温度 : 320 °C

注入量 : 1 μL

スプリット比 : 50:1

トランスマスファーライン温度 : 320 °C

イオン化法 : EI 法

イオン源温度 : 230 °C

四重極温度 : 150 °C

キャリアガス : ヘリウム

キャリアガス平均速度 : 38.7 cm/s

2.4.2.2 (2) 測定条件 2

カラム : DB-17MS (30 m×0.25 mm I.D., 膜厚 0.25 μm)

オーブン温度 : 200 °C (5 min hold) 一昇温[10 °C/min] – 260 °C (0 min hold) 一昇温[40 °C/min] – 320 °C (5 min hold)

注入口温度 : 320 °C

注入量 : 1 μL

スプリット比 : 50:1

トランスマスファーライン温度 : 320 °C

イオン化法 : EI 法

イオン源温度 : 230 °C

四重極温度 : 150 °C

キャリアガス : ヘリウム

キャリアガス平均線速度 : 38.7 cm/s

2.4.3 NMR

2.4.3.1 検液の調製

NDC 及び 3 種類の位置異性体をそれぞれ重クロロホルムに溶解し、10 mg/mL の溶液 4 種類を調製した。

2.4.3.2 測定及び解析手法

NDC : ¹H, ¹³C, DEPT90°, DEPT135°, COSY, HMQC, H2BC 及び HMBC の各スペクトルを測定し、¹H-NMR スペクトル及び ¹³C-NMR スペクトルのシグナルの帰属を行った。

3 種類の位置異性体 : ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

2.4.3.3 測定条件

2.4.3.3 (1) ¹H スペクトルの測定条件

測定温度 : 25 °C

共鳴周波数 : 500 MHz

ポイント数 : 16384

パルス繰り返し時間 : 6.75 s

2.4.3.3 (2) ¹³C スペクトルの測定条件

測定温度 : 25 °C

共鳴周波数 : 125 Hz

ポイント数 : 32768

パルス繰り返し時間 : 2.83 s

3. 結果及び考察

3.1 MPDA 及びその位置異性体の分析結果

3.1.1 FT-IR

MPDA, OPDA 及び PPDA の IR スペクトルを Fig. 3 に、MPDA 二塩酸塩の IR スペクトルを Fig. 4 に、それぞれ示す。MPDA, OPDA 及び PPDA の IR スペクトルは、指紋領域に相違が認められた。また、MPDA 及び MPDA 二塩酸塩の IR スペクトルは指紋領域及び高波数側の領域に相違が認められた。

3.1.2 融点測定装置

MPDA 及び MPDA 二塩酸塩の融点の測定結果を Table 1 に示す。MPDA は 66 °C 付近において完全に無色透明の液体になった。こ

の値は、MPDA の融点の文献値 63 °C におおむね一致している³⁾。一方、MPDA 二塩酸塩は 66 °C 付近においても固体の状態であった。MPDA 二塩酸塩についてさらに加熱を続けたところ、165 °C 付近で熱分解が始まった。

3.1.3 GC-MS

MPDA、OPDA 及び PPDA の混合溶液の TIC クロマトグラムを Fig. 5 に示す。それぞれの保持時間は図に示すとおりである。

MPDA、OPDA 及び PPDA のピークは互いに分離して検出された。

それぞれの保持時間におけるピークの EI マススペクトルを Fig. 6 に示す。それぞれの EI マススペクトルにおいて、質量電荷比 108.1 の分子イオンピークが検出され、フラグメンテーションパターンは類似していた。

3.1.4 HPLC

MPDA、OPDA 及び PPDA の混合溶液のクロマトグラムを Fig. 7 に示す。それぞれの保持時間は図に示すとおりである。MPDA、OPDA 及び PPDA のピークは互いに分離して検出された。

また、MPDA、OPDA 及び PPDA の各 UV スペクトルを Fig. 8 に示す。MPDA は 210 nm 付近に極大吸収をもつて対し、PPDA は 200 nm 付近に極大吸収を有する。さらに、PPDA は、MPDA や OPDA とは異なり、240 nm 付近にも吸収ピークを有していた。

3.2 NDC 及びその位置異性体の分析結果

3.2.1 FT-IR

NDC 及び 3 種類の位置異性体の IR スペクトルを Fig. 9 に示す。NDC 及び 3 種類の位置異性体の IR スペクトルは、指紋領域に相違が認められた。

3.2.2 GC-MS

2.4.2.2 (1)の条件の下での、NDC 及び 3 種類の位置異性体の混合溶液の TIC クロマトグラムを Fig. 10 に示す。それぞれの保持時間は図に示すとおりである。NDC のピークは 3 種類の位置異性体のピークとは分離しているものの、NDC と 2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルのピークが十分に分離していなかった。

次に、2.4.2.2 (2)の条件の下での、NDC 及び 3 種類の位置異性体の混合溶液の TIC クロマトグラムを Fig. 11 に示す。NDC 及び 3 種類の位置異性体のピークは互いに分離して検出され、NDC と 2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルの分離は Fig. 10 よりも改善された。さらに、Fig. 11 の各保持時間におけるピークの EI マススペクトルを Fig. 12 に示す。それぞれの EI マススペクトルにおいて、質量電荷比 244.1 の分子イオンピークが検出された。質量電荷比 185 のフラグメントイオンの相対強度は、NDC では 35 % 程度であるのに対し、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル及び 2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルではそれぞれ 10 % 以下である。さらに、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルの EI マススペクトルのみ質量電荷比 153 のフラグメントイオンが、また、2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルの EI マススペクトルのみ質量電荷比 127 及び 183 のフラグメントイオンが検出された。このように、NDC、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル及び 2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルには顕著な相違が認められたのに対し、NDC 及

び 2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルのフラグメンテーションパターンは非常に類似していた。

3.2.3 NMR

NDC 及び 3 種類の位置異性体の ¹³C-NMR スペクトルを Fig. 13 に示す。125 ppm ~ 140 ppm の範囲において、NDC の ¹³C-NMR スペクトルは、3 種類の位置異性体の ¹³C-NMR スペクトルと顕著な相違が認められた。

さらに、NDC の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 14 に、¹³C-NMR スペクトルを Fig. 15 に、また、2.4.3.2 に示す各 NMR スペクトルから NDC の構造を解析した結果を Table 2 及び Fig. 16 にそれぞれ示す。

3.3 考察

3.3.1 MPDA

MPDA 及びその位置異性体は、FT-IR 及び GC-MS 又は FT-IR 及び HPLC を併用することにより判別が可能であり、MPDA と MPDA 二塩酸塩は、FT-IR 及び融点測定装置を用いることによって判別が可能であることが示された。

GC-MS 及び HPLC による分析では、標準の MPDA を同時に測定し、保持時間を比較する必要がある。このため、GC-MS はガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器（以下、GC-FID と略記する。）で代替しても問題はない。また、HPLC を用いる場合、MPDA と PPDA のピークが近接しているため、これらの誤認を防ぐためにも、クロマトグラムの結果に加え、UV スペクトルの結果を併せて確認する必要がある。

塩との判別については、本研究では MPDA 二塩酸塩についてのみ検証したが、一般に遊離塩基と塩では IR スペクトル及び融点が異なることから、これらの分析法を用いることによって、あらゆる MPDA の塩との判別が可能であると推測される。

3.3.2 NDC

NDC 及びその位置異性体は、FT-IR、GC-MS 及び NMR を併用することによって判別が可能であることが示された。

GC-MS による分析では、NDC 及び 2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルのフラグメンテーションパターンは非常に類似していたため、標準の NDC を同時に測定し、保持時間を比較する必要がある。したがって、GC-MS は GC-FID で代替可能である。

NDC の位置異性体には、今回入手可能であった 3 種類の他にも 6 種類が存在すると考えられるが、それらの位置異性体については取扱メーカーが見つからない等、標準品をすべて揃えることは現状では困難である。そのため、FT-IR 及び GC-MS に加え、NMR による測定を行うことにより、NDC をその位置異性体と判別可能であることが示された。

4. 要 約

本研究では、令和 3 年度関税改正品目である MPDA 及び NDC の 2 品目について、分析方法を検討した。

MPDA は FT-IR, 融点測定装置に加え, GC-MS 又は HPLC を用いることで品目分類のための分析が可能であることが示された。

NDC は FT-IR, GC-MS 及び NMR を用いることで, 分析が可能であることが示された。

文 献

- 1) 中山修: 繊維機械学会, **56**, 11 (2003).
- 2) 田村洋: 化学と教育, **49**, 702 (2001).
- 3) 化学工業日報社編: “2011年版 15911の化学商品”, P778 (2011).
- 4) JIS K 0064, 化学製品の融点測定及び溶融範囲測定方法 (1992).

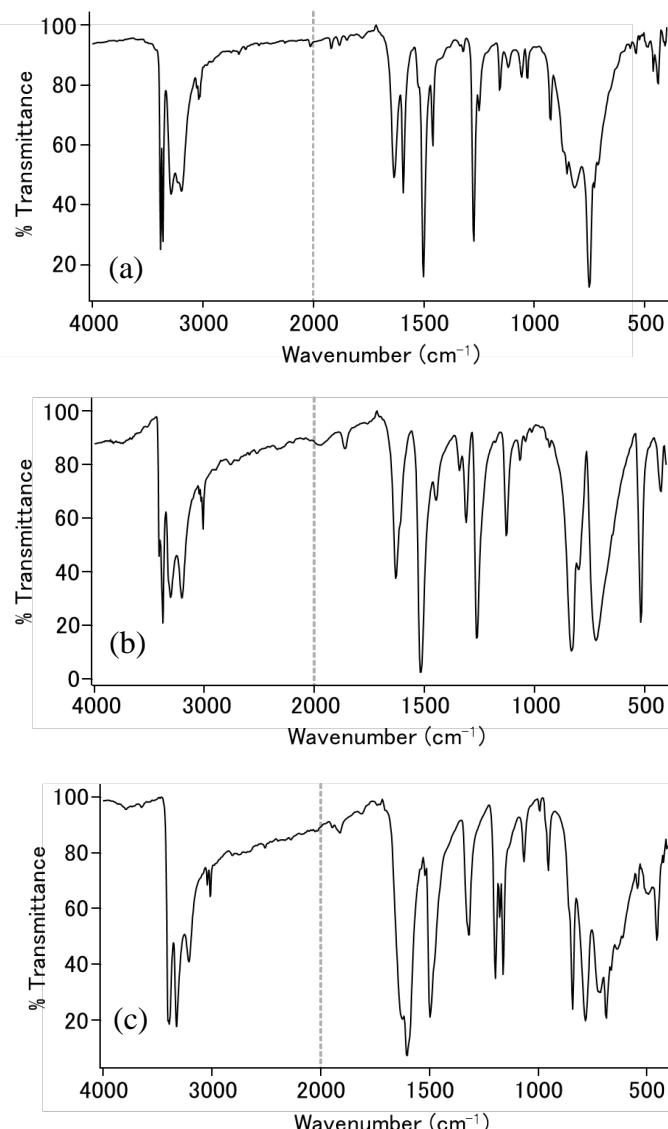


Fig. 3 IR spectra of MPDA and its regioisomers;
(a) OPDA, (b) PPDA and (c) MPDA

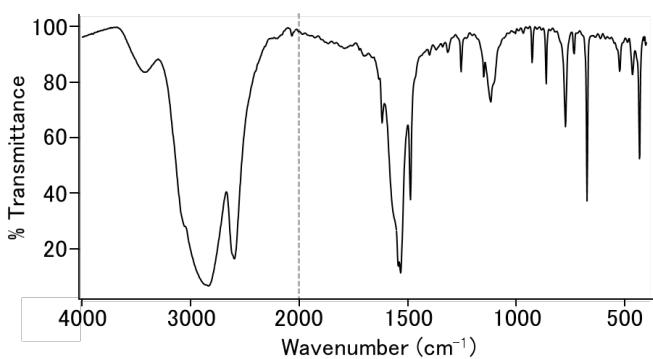


Fig. 4 IR spectrum of MPDA dihydrochloride

Table 1 Melting points of MPDA and MPDA dihydrochloride

	Melting Point (°C)	
	MPDA	MPDA dihydrochloride
1st	66.1	-
2nd	65.9	-
3rd	65.6	-
Avg.	65.9	-

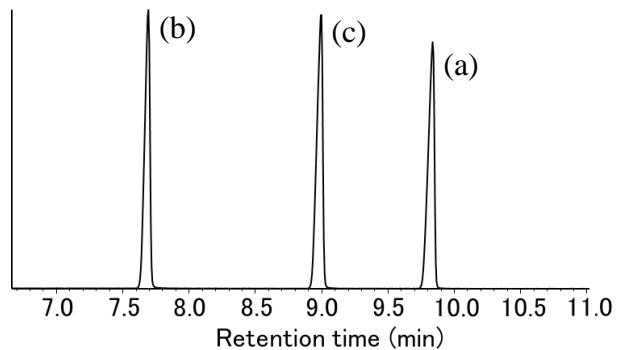


Fig. 5 TIC chromatogram of MPDA, OPDA and PPDA mixture;
(a) MPDA (retention time 9.84 min), (b) OPDA (retention time 7.69 min) and (c) PPDA (retention time 8.99 min)

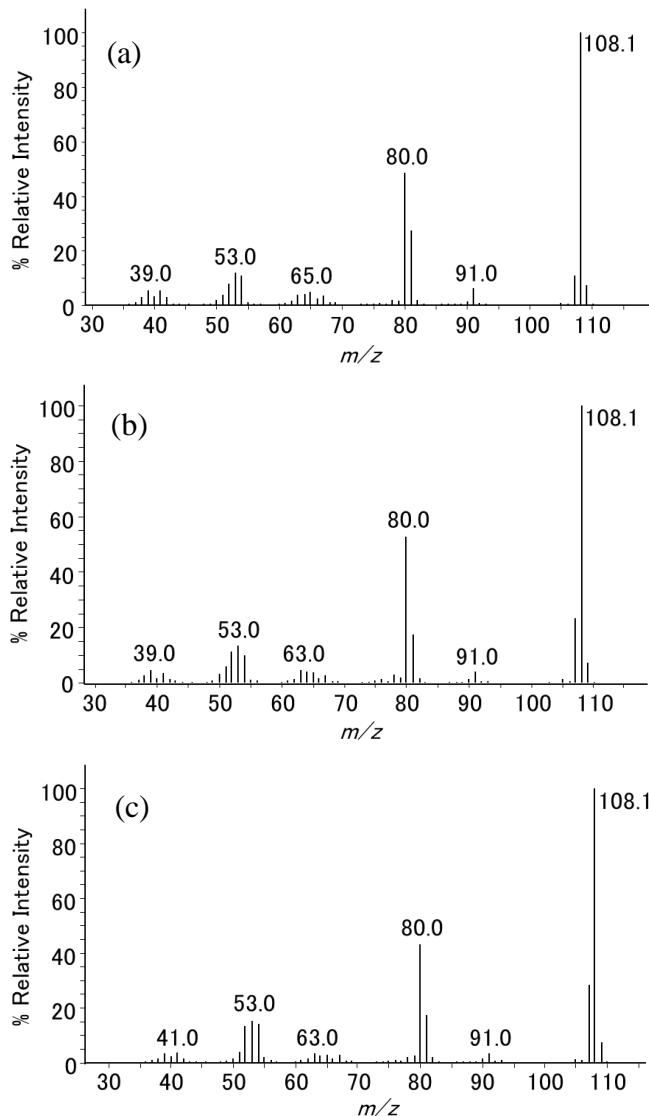


Fig. 6 EI mass spectra of MPDA and its regioisomers;

(a) MPDA, (b) OPDA and (c) PPDA

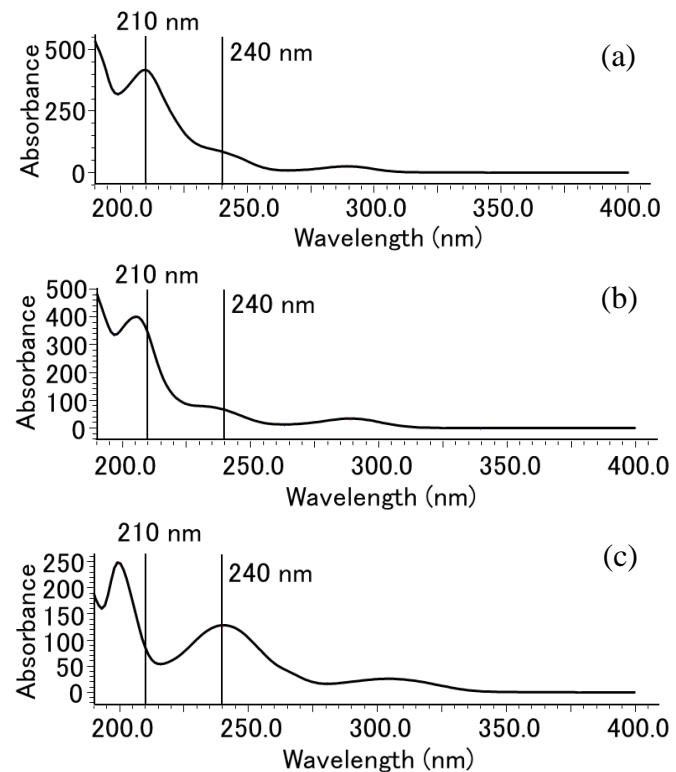


Fig. 8 UV spectra of MPDA and its regioisomers;

(a) MPDA, (b) OPDA and (c) PPDA

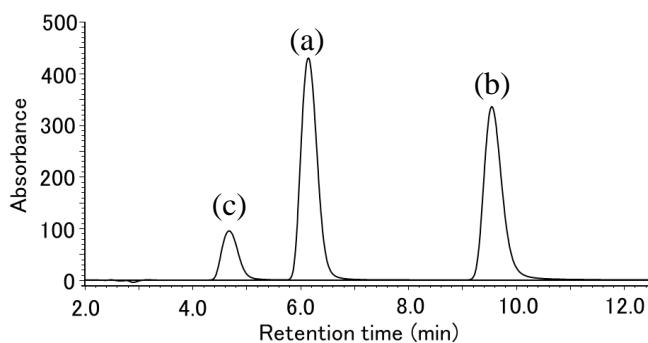


Fig. 7 Chromatogram of MPDA, OPDA and PPDA mixture;

(a) MPDA (retention time 6.15 min), (b) OPDA (retention time 9.55 min) and (c) PPDA (retention time 4.68 min)

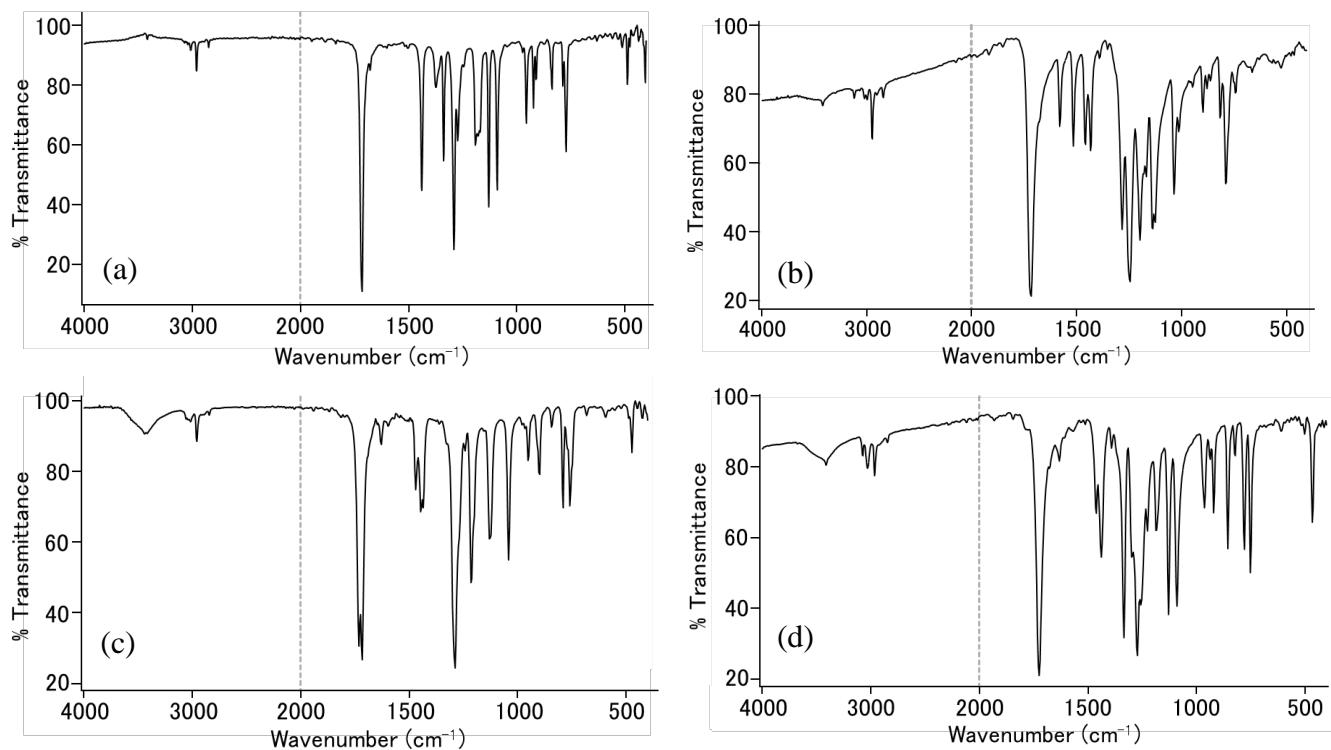


Fig. 9 IR spectra of NDC and its regioisomers;

(a) NDC, (b) Dimethyl 1,4-naphthalenedicarboxylate, (c) Dimethyl 2,3-naphthalenedicarboxylate and (d) Dimethyl 2,7-naphthalenedicarboxylate

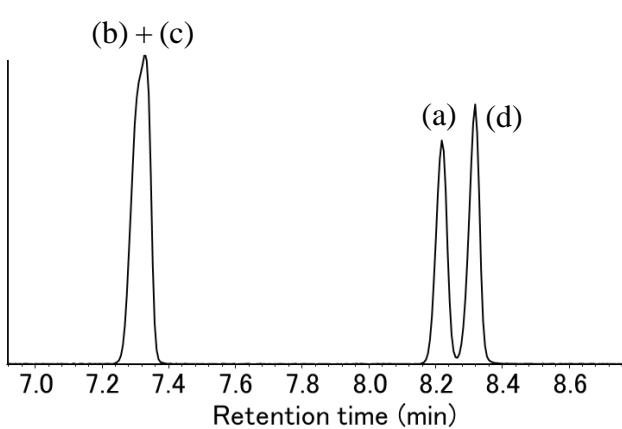


Fig. 10 Chromatogram of NDC and its regioisomers mixture;

(a) NDC (retention time 8.22 min), (b) Dimethyl 1,4-naphthalenedicarboxylate, (c) Dimethyl 2,3-naphthalenedicarboxylate and (d) Dimethyl 2,7-naphthalenedicarboxylate (retention time 8.32 min)

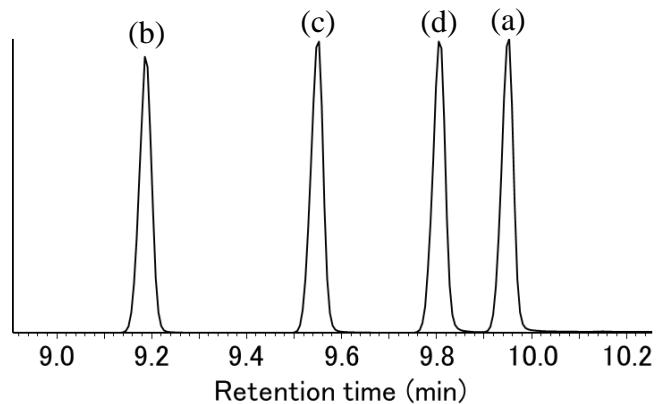


Fig. 11 TIC chromatogram of NDC and its regioisomers mixture;

(a) NDC (retention time 9.95 min), (b) Dimethyl 1,4-naphthalenedicarboxylate (retention time 9.19 min), (c) Dimethyl 2,3-naphthalenedicarboxylate (retention time 9.55 min) and (d) Dimethyl 2,7-naphthalenedicarboxylate (retention time 9.81 min)

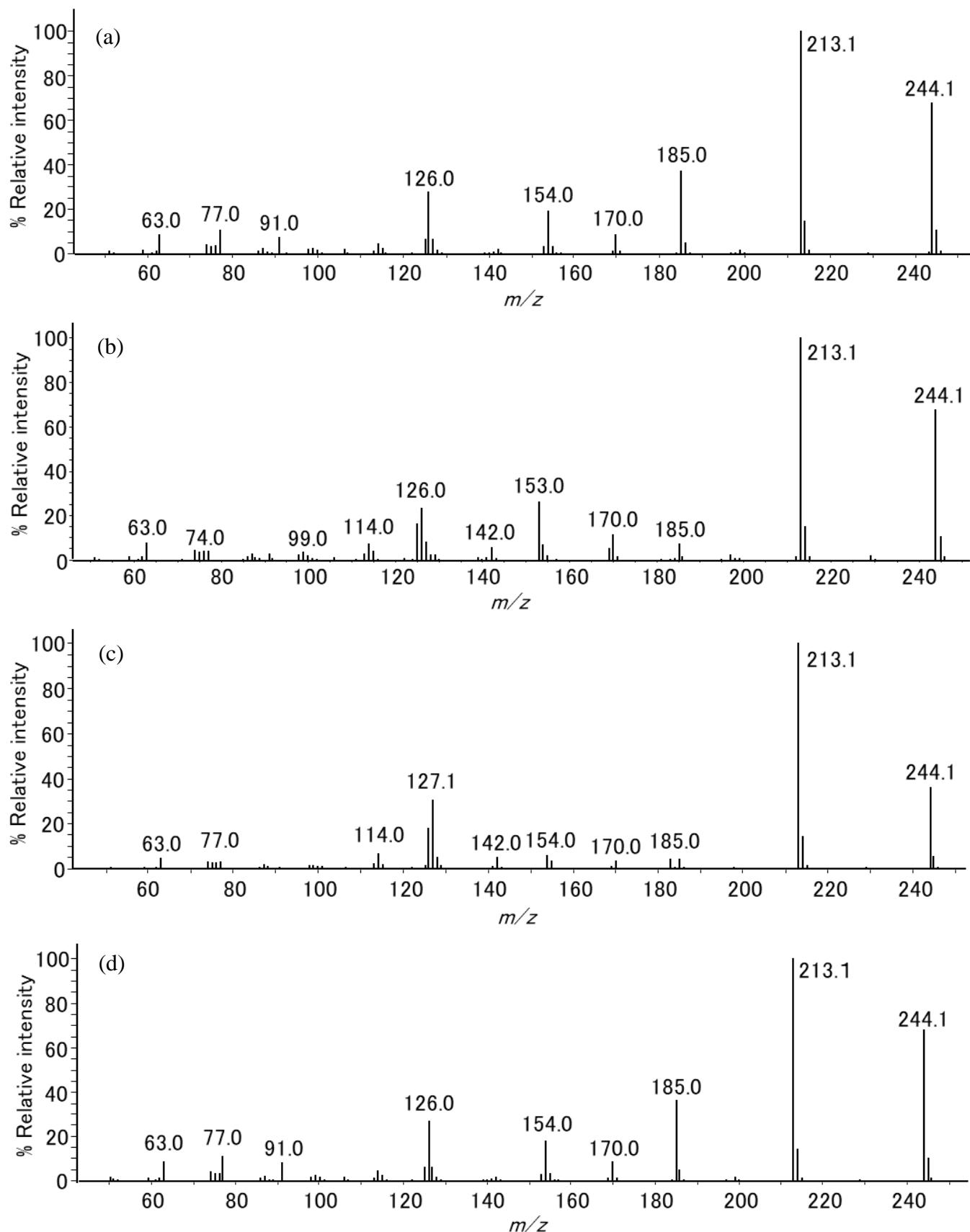


Fig. 12 EI mass spectra of NDC and its regioisomers;

(a) NDC, (b) Dimethyl 1,4-naphthalenedicarboxylate, (c) Dimethyl 2,3-naphthalenedicarboxylate and (d) Dimethyl 2,7-naphthalenedicarboxylate

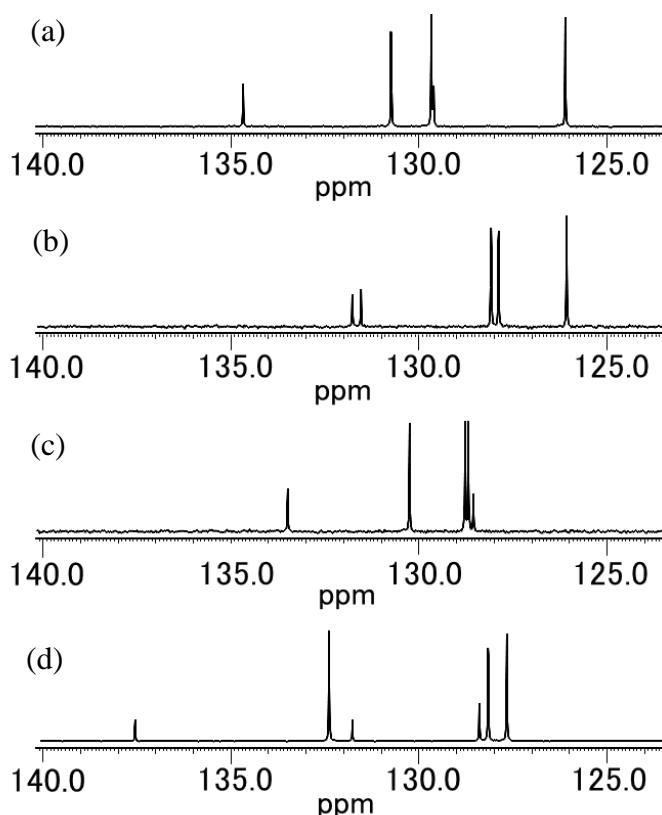


Fig. 13 ^{13}C -NMR spectra of NDC and its regioisomers;
 (a) NDC, (b) Dimethyl 1,4-naphthalenedicarboxylate, (c)
 Dimethyl 2,3-naphthalenedicarboxylate and (d) Dimethyl 2,7-
 naphthalenedicarboxylate

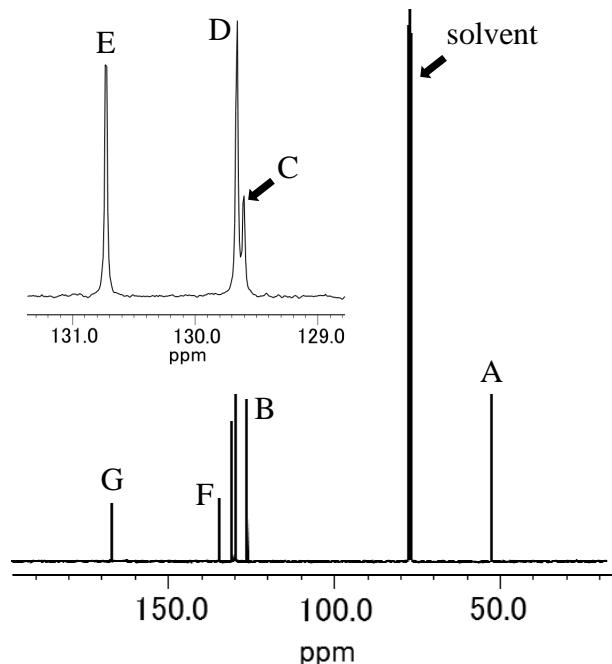


Fig. 15 ^{13}C -NMR spectrum of NDC

Table 2 Chemical shift of NDC

position	^1H	^{13}C	$^1\text{H}/\text{ppm}$	$^{13}\text{C}/\text{ppm}$		J_{HH}/Hz
1	a	A	3.985	52.50	singlet	-
2	-	G	-	166.92	-	-
3	-	C	-	129.60	-	-
4	c	B	8.107	126.10	doublet	8.5
5	b	D	7.985	126.66	doublet	8.5
6	-	F	-	134.67	-	-
7	d	E	8.616	130.73	singlet	-

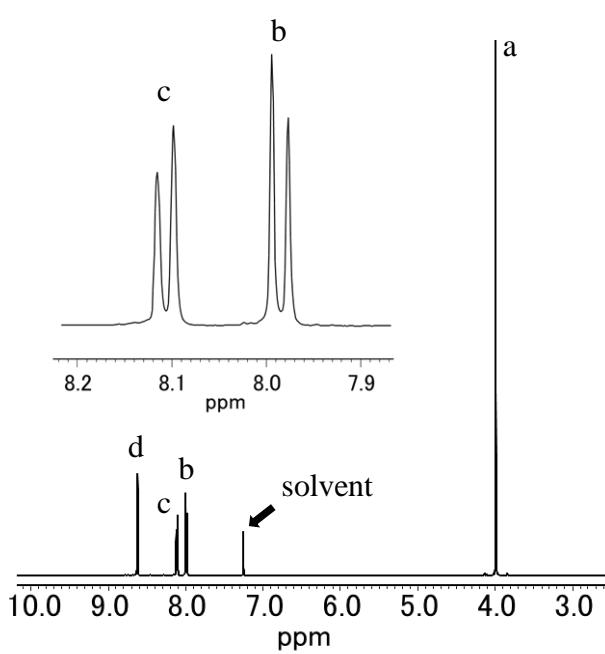


Fig. 14 ^1H -NMR spectrum of NDC

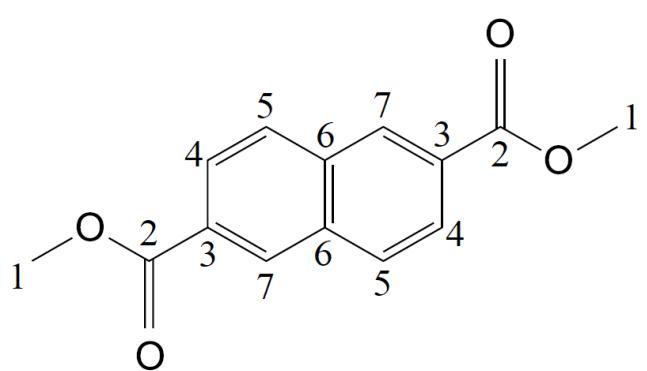


Fig. 16 The chemical structure of NDC and positional number corresponding
 Table 2