

ノート

薄層クロマトグラフィーによるジアルキルスルフィドの分離

加藤時信, 杉本成子*

Separation of Dialkyl Sulfides by Thin-layer Chromatography

Tokinobu KATO and Shigeko SUGIMOTO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

Separation of mono- and disulfides on the basis of sulfur chainlength by TLC were investigated.

Twelve compounds, six symmetrical dialkyl monosulfides ($R-S-R$, $R:C=4 \sim 12$) and six symmetrical dialkyl disulfides ($R-S-S-R$, $R:C=4 \sim 12$), were used for the standard dialkyl sulfides.

Separation of these compounds by TLC was examined on the thin-layer of Kieselgel60 F254 (E. Merk, 0.25 mm thickness).

Petroleum ether was used for mobile phase. In this method, Rf values of dialkyl sulfides were from 0.14 to 0.37 for monosulfides and from 0.42 to 0.62 for disulfides, respectiverty.

It was found that the TLC method was useful for applying to imported dialkyl polysulfide mixtures.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒言

ジアルキルスルフィド [$R-(S)n-R$] 系の化合物は、潤滑油の極圧添加剤等としての需要があり、その輸入例も多い。これらの関税率表分類のための分析鑑定にあたっては、その商品が化学的に単一であるか、添加物を含むかを確認することが要点となる。

ジアルキルスルフィドの構造確認には、赤外吸収スペクトル及びレーザーラマンスペクトル¹⁾から有力な情報が得られるが、混合物の場合には一般に無力であり、分離分析が必要である。

ここではジアルキルスルフィド相互の簡易迅速分

離法として薄層クロマトグラフィーについて検討し実際の輸入品に応用した結果得られた二、三の知見を報告する。ジアルキルスルフィド相互の分離には大別して アルキル基の違いによる分離と 硫黄鎖長の異なるポリスルフィド相互の分離がある。H. Nakamura ら²⁾はアルキル基の異なるジアルキルスルフィド相互の分離について検討し、5%流動パラフィンを含浸させたプレートを用いる逆層分配クロマトグラフィーにより良好な結果を得ている。一方、R. W. Hiley ら³⁾は硫黄鎖長の異なるジベンジルポリスルフィド ($S=1 \sim 4$) の分離を、展開溶媒として二硫化炭素を用いるシリカゲル吸着薄層クロマトグラフィーによって行っている。しかしながらこれらの方法を、硫黄鎖長の異なるジアルキルポリスルフィド相互の分離に応用したところ分離が不十分

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

であった。従って、ここでは主として硫黄鎖長の異なるジアルキルポリスルフィドの分離を目的とした薄層クロマトグラフィーの条件を検討した。

2 実験方法

2・1 試 料

ジアルキルスルフィドの標準試料として, Di-tert-butyl sulfide, Di-tert-butyl disulfide, Di-isobutyl sulfide, Di-isobutyl disulfide, Di-n-butyl sulfide, Di-n-butyl disulfide, Di-tert-octyl disulfide, Di-n-decyl sulfide, Di-n-decyl disulfide, Di-tert-dodecyl disulfide 及び Di-n-dodecyl sulfide を用いた。これら の試料はいずれも東京化成工業(株)製である。

応用試料としては次の3種の輸入品を用いた。

輸入品 A : Di-tert-dodecyl polysulfide 混合物 (S=1~8) に少量のエチレンオキサイド系非イオン界面活性剤を添加したと称するもの。

輸入品 B : Di-tert-nonyl polysulfide 混合物 (S=2~7) と称するもの。

輸入品 C : Di-tert-nonyl polysulfide 混合物 (Sは平均5) に少量のエチレンオキサイド系非イオン界面活性剤を添加したと称するもの。

2・2 薄層クロマトグラフィーの条件

試料は標準試料の場合 1%, 応用試料の場合 10% のクロロホルム溶液とし、その 1 μl をスポットした。

展開条件は担体としてシリカゲル、アルミナ及びセルロースを用い、展開溶剤として二硫化炭素、石油エーテル、クロロホルム、酢酸エチルその他数種の有機溶剤及び混合溶剤を用いた予備実験を行い、比較的の分離が良好であった次の条件により主として実験を行った。

薄層板 : Kieselgel 60 F₂₅₄ (E. Merck 製) で層の厚さ 0.25mm (ガラス板上) のもの

展開溶剤 : 石油エーテル又は二硫化炭素

検出法 : よう素蒸気及び紫外線による

展開法はいずれも上昇法で約 13cm 展開した。

3 結果及び考察

3・1 標準試料の分離

硫黄鎖長の異なるジアルキルスルフィド相互の分離を主目的として、前記 2 に述べたように種々の薄層クロマトグラフィーの条件により基礎的な分離性状を観察した結果、薄層板として、Kieselgel 60F₂₅₄ を用い、展開溶媒として石油エーテル又は二硫化炭素を用いる方法によって比較的良好な分離が得られた。これら 2 種類の展開溶媒を用いた場合の分離性状を Table 1 に示した。

Table 1 R_f values of dialkyl sulfides

Compound	Solvent	Carbon disulfide	Petroleum ether
		R _f value	R _f value
(A) Monosulfides			
Di-tert-butyl sulfide		0.26	0.14
Di-isobutyl sulfide		0.57	0.34
Di-n-butyl sulfide		0.54	0.26
Di-n-octyl sulfide		0.65	0.34
Di-n-decyl sulfide		0.69	0.37
Di-n-dodecyl sulfide		0.69	0.37
(B) Disulfides			
Di-tert-butyl disulfide		0.71	0.42
Di-isobutyl disulfide		0.77	0.54
Di-n-butyl disulfide		0.77	0.50
Di-tert-octyl disulfide		0.73	0.46
Di-n-decyl disulfide		0.88	0.61
Di-tert-dodecyl disulfide		0.84	0.62

二硫化炭素を展開溶媒に用いた場合、モノスルフィド類の R_f 値は 0.26~0.69, ジスルフィド類の R_f 値は 0.71~0.88 であり、モノとジスルフィド相互の分離は可能であったが、全体に R_f 値が大きく、かつ近接しており、更に大きい R_f 値を示すことが予想される S₃ のスルフィドとの分離には不適当と思われた。

石油エーテルを展開溶媒に用いた場合の分離性状は、二硫化炭素の場合よりかなり良好であった。即ち、モノスルフィド類の R_f 値は 0.14~0.37, ジスルフィド類の R_f 値は 0.42~0.62 であり、モノとジスルフィドは十分に分離される。また、これらの R_f 値が比較的小さいので、ジスルフィドより大きい R_f 値を示すことが予想される S₃ のスルフィドとの分離にも有効であろうと思われた。なお、硫黄鎖長が同じでアルキル基の異なるスルフィドの中には同一 R_f 値を示すものがあり、アルキル基の違いによる分離には、H. Nakamura らの方法²⁾が適してい

ノート 薄層クロマトグラフィーによるジアルキルスルフィドの分離

ると思われる。

3・2 輸入品分析への応用

3・1で述べた条件のうち、展開溶媒として石油エーテルを用いる方法により行った輸入品A、B及びCの薄層クロマトグラムをFig. 1に示す。

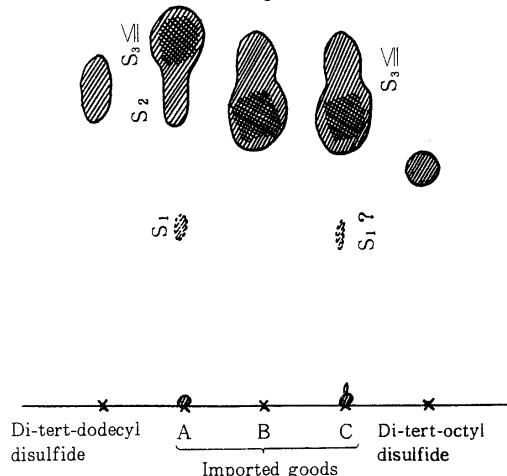


Fig.1 Separation of imported goods

輸入品A (di-tert-dodecyl polysulfide)はクロマトグラムから、S=3のものを主成分とし、少量のS=2及び微量のS=1のスルフィドを含むことが確認できる。

輸入品B及びC (di-tert-nonyl polysulfide)はク

ロマトグラムから、類似化合物のdi-tert-octyl di-sulfideのR_f値と比較して、大部分がS=3のものと認められ、かつ、スポットの形状(ダルマ型)から硫黄鎖長の異なるものの混合物であることが確認できる。

なお、輸入品A及びCの原点付近のスポットは、これらの分取物の赤外吸収スペクトルにより、添加物のエチレンオキサイド系非イオン界面活性剤であることが確認された。

以上の結果から、この方法はジアルキルポリスルフィドとして輸入される商品が、硫黄鎖長の異なるスルフィドの混合物であるか化学的に単一な化合物であるかの確認及び添加物の存在の確認に有効であることが判明した。

なお、S=3のポリスルフィド相互の分離は不完全であった。

4 要 約

硫黄鎖長の異なるジアルキルスルフィドの薄層クロマトグラフィーによる分離について検討した。

薄層板にKieselgel 60 F₂₅₄を用い、展開溶剤として石油エーテルを使用することによりかなり良好に分離できた。

この方法を輸入品の分離分析に応用し、ルーチン分析に有効であることを確認した。

文 献

- 1) K.G. Allum, J. A. Creighton, J. H. S. Green, G.J. Minkoff and L. J. S. Prince : Spectrochim. Acta, 24A, 927 (1968)
- 2) H.Nakamura and Z. Tamura : J. Chromatogr., 96, 211 (1974)
- 3) R.W. Hiley and A. Cameron : J. Chromatogr., 107, 393 (1975)