

ノート

スルホン酸誘導体の分析

杉 本 成 子, 古 川 俊 呼, 秋 枝 毅*

Analysis of Sulfonic Acid Derivatives

Shigeko SUGIMOTO, Toshiyobu KOGAWA and Takeshi AKIEDA *

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

A halogenation was a very useful method for the analysis of the hydrocarbon groups in aromatic monosulfonic derivatives.

As halogenation reagent, SOCl_2 or PCl_5 was used. And resulting aromatic sulfonyl chloride was thermally stable, so it was not cracked to alkyl chloride in the injection port of GC, this was distinct from aliphatic sulfonyl chloride.

- Received April 15, 1988 -

1 緒 言

スルホン酸誘導体はアルキルベンゼンスルホン酸塩等の界面活性剤、染料及びその中間体や有機合成原料として広く使用されており、その輸入事例も多い。

これらの物品は、組成及び用途により関税率表上の取扱が異なるため、輸入に際しては成分並びに単一性の確認が必要となっている。しかしながら、これらスルホン酸誘導体は、その強いイオン性と難揮発性のために分析を行うに当たっては前処理を含めて様々な工夫が必要であり、税関分析においても、芳香族スルホン酸塩についてイオン対クロマトグラフィーによるスルホン酸基の数、芳香核の種類等についての分析が試みられている¹⁾。

今回、アルキルベンゼンスルホン酸塩をハロゲン化

試薬を用いて揮発性のある誘導体に変え、ガスクロマトグラフィーやマススペクトルを測定することを目的として実験を行い、いくつかの知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

P-トルエンスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、塩化チオニル（以上東京化成試薬）、五塩化リン（和光純薬試薬）、輸入品2種。

2.2 ハロゲン化

ハロゲン化の操作及び反応式を Fig. 1 に示す。な

*大蔵省税関中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

お、すべての操作はドラフト中で行った。



Fig. 1 Halogenation

2. 3 赤外吸収スペクトル

装 置：日立 295 型赤外分光光度計

測定法：KBr 錠剤法

2. 4 ガスクロマトグラフィー

装 置：島津 GC-9A

測定条件

カラム；Dexsil300 GC ,5% on Chromosorb WAW

DMCS 3mm X 50cm

カラム温度；100~250 , 6 / min.

注入口温度；300

キャリアーガス；He , 50ml / min

2. 5 質量分析

装 置：日立 M80B 型二重収束質量分析計に M-1010 データ処理装置を接続したもの

条 件

イオン化法；E1

イオン化電圧；70eV

イオン化室温度；180

試料の導入はガスクロ法及びインビーム法による。

2. 6 T L C

担 体：シリカゲル GF254

展開溶媒：クロロホルム

3 結果及び考察

3. 1 ハロゲン化

p - トルエンスルホン酸及びこれと塩化チオニルとの反応生成物の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示すが、

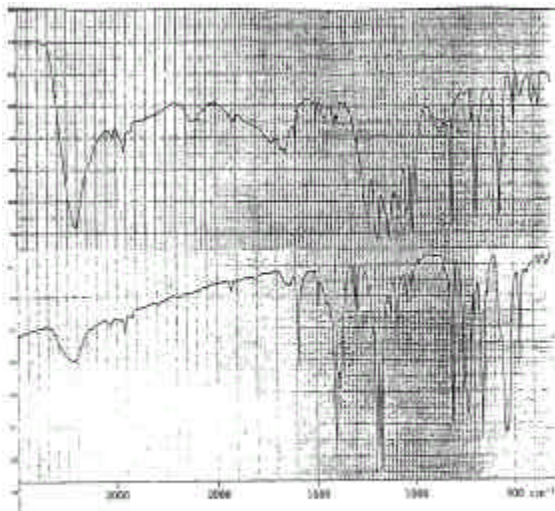


Fig. 2 Infrared spectra of p-toluenesulfonic acid (upper) and a reaction products of it and SOCl_2 (lower)

1000~1200 cm^{-1} にかけてみられるスルホン酸基による強く幅広い吸収が、反応生物では 1400 cm^{-1} と 1200 cm^{-1} のシャープな吸収に変化している。しかし、p - ト

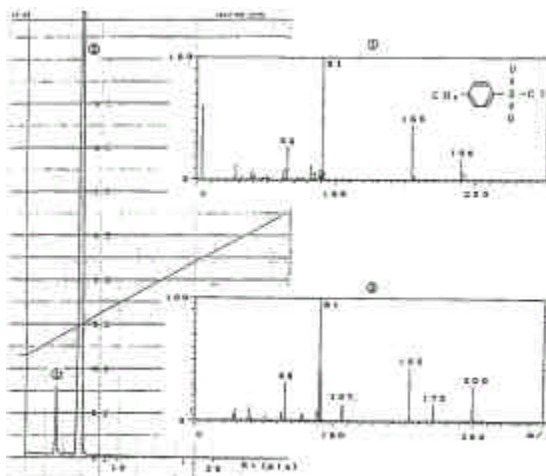


Fig. 3 GC and MS of reaction products of p - toluene - sulfonic acid and SOCl_2

ルエンスルホニルクロリドの赤外吸収に関する文献²⁾では、 SO_2 の非対称伸縮が 1366cm^{-1} 、対称伸縮が 1166cm^{-1} と記載されており、目的とした塩化物以外のものができたと考えられる。この反応生成物について GC 及び GC-MS を行った結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 で明らかなように、反応生成物は二種の化合物の混合物であり、マススペクトルから明かなように、少量成分として p-トルエンスルホニルクロリドも生成しているが大半は別の化合物であった。この未知の化合物を解明するために p-トルエンスルホン酸の同族体である 2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸について同様に塩化チオニルとの反応を行い、生成物の GC 及び GC-MS を行った結果を Fig. 4 に示す。

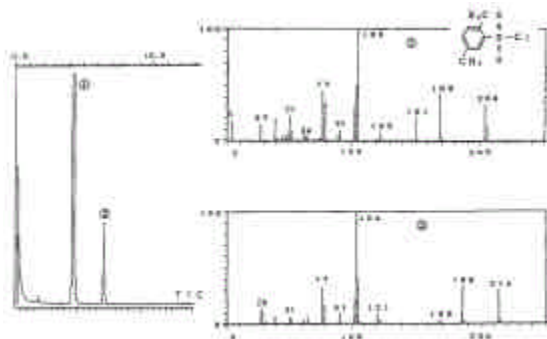


Fig. 4 GC and MS of reaction products of 2, 5-dimethylbenzenesulfonic acid and SOCl_2

2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸反応物も p-トルエンスルホン酸反応物と同じく二成分であるが大量成分が 2,5-ジメチルベンゼンスルホニルクロリドであり、少量成分が未知化合物であった。Fig. 3 と 4 の未知化合物のマススペクトルを比較するとベースピークや高質量数側のピークは m/z 14 づつずれたパターンを示しており、類似した構造を有する化合物と推定される。

この 2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸反応物を TLC で分離すると、溶媒先端近くと原点にスポットが認められ、先端近くのスポットが GC の保持時間からスルホニルクロリドであったが、原点のスポットは溶媒抽出で回収できなかった。しかし、スルホニルクロリドと未知化合物ではエーテルに対する溶解度に差があり、未知化合物はエーテルに難溶であったことが

ら両者を分離し、未知化合物について分子イオンが現れやすいインピー法でマススペクトルを測定した結果を Fig. 5 に示す。

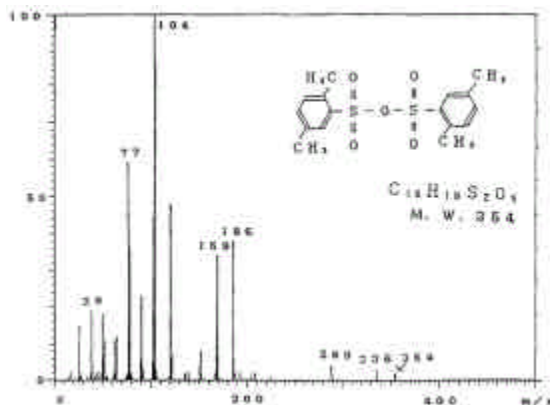


Fig. 5 Mass spectrum of the unknown reaction product of 2, 5-dimethylbenzenesulfonic acid and SOCl_2

インピー法によるマススペクトルでは、 m/z 354 にピークが検出されるが、これは 2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸が二分子脱水縮合したスルホン酸無水物の分子量に相当し、その他のピークもスルホン酸無水物の分解によって生じたフラグメントイオンと考えられる。したがって、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸を塩化チオニルでハロゲン化する際に生じる副反応物はスルホン酸無水物であり、これは p-トルエンスルホン酸の場合も同様である。また、成書によればハロゲン化試薬として塩化チオニルではなく五塩化りんを用いると無水物の生成は抑えられる³⁾ということであったが、我々の今回の実験では五塩化りんと塩化チオニルの間に差は認められなかった。

以上のように、ベンゼンスルホン酸誘導体とハロゲン化試薬との反応ではスルホニルクロリド以外にスルホン酸無水物が副生するが、両者の分離は TLC で容易に行えることが分かった。また、芳香族スルホニルクロリドはそのままの形でガスクロマトグラフ分離、検出されている。これは脂肪族スルホニルクロリドがガスクロマトグラフィに際してガスクロ注入口で熱分解されて脱スルホンされ、アルキルクロリドの形で検出される⁴⁾こととは大きく異なっており、ベンゼン核によってスルホン基が安定化されたことによると推定される。

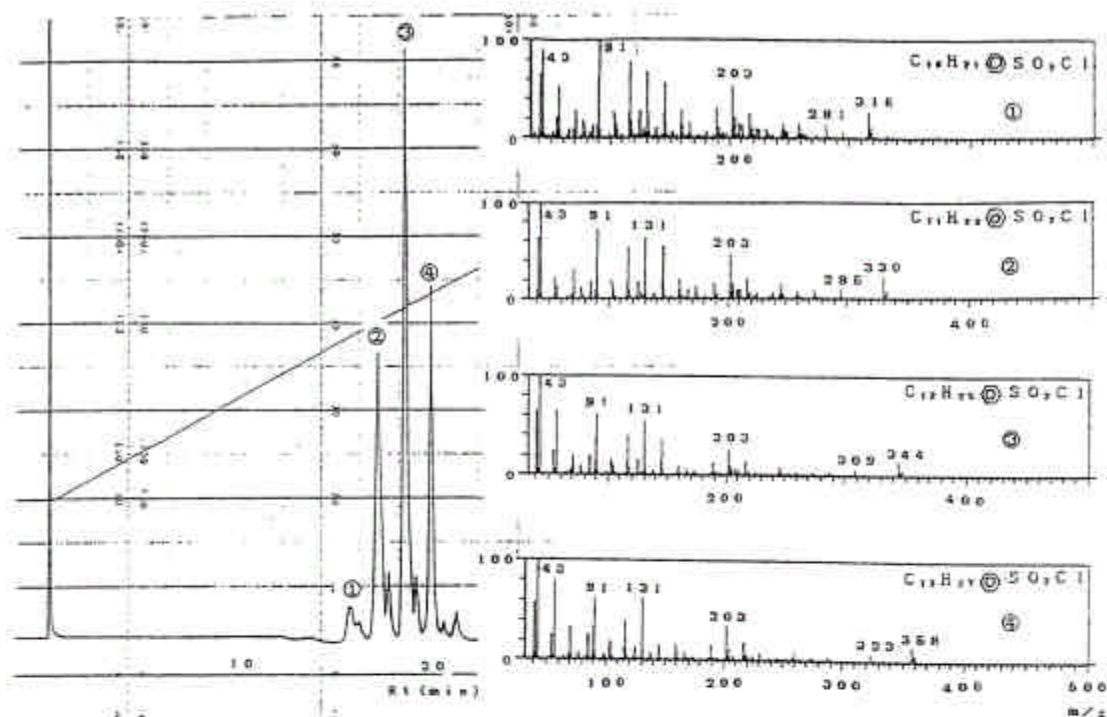


Fig. 6 GC and MS of halogenated imported good A

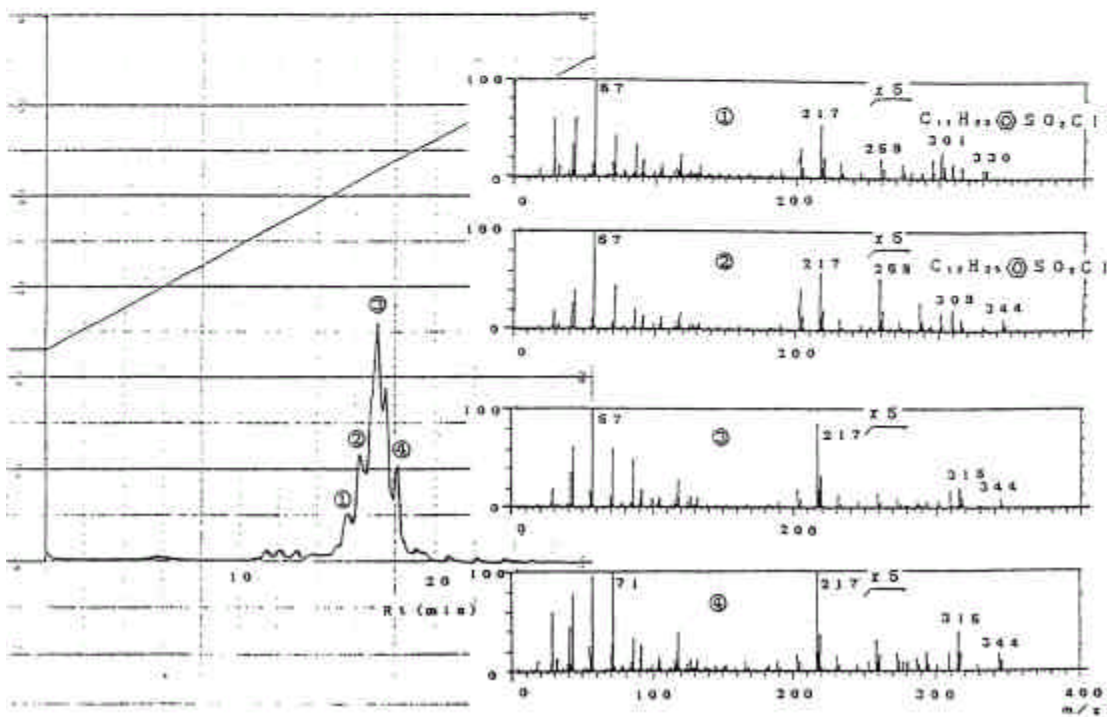


Fig. 7 GC and MS of halogenated imported good B

3.2 輸入品の分析

化学的に単一なものとして輸入された二種のアルキルベンゼンスルホン酸について、上記ハロゲン化による分析を試みた。

輸入品 A (Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid と称するもの。) をハロゲン化し、TLC で分離したものの GC 及び GC - MS の結果を Fig. 7 に、輸入品 B (Dodecyl Benz ene Sulfonic Acid と称するもの。) のハロゲン化物の結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 6 及び 7 から明らかなように輸入品 A はアルキル基部分の炭素数が 10~13 のものの混合物と認められる。これに対して輸入品 B では大半のピークが分子量 344 を示し、品名どおりドデシルベンゼンスル

ホン酸の異性体混合物と考えられる。それぞれの定量結果を Table に示す。

4 要 約

アルキルベンゼンスルホン酸誘導体の炭化水素基部分の分析に塩化チオニル又は五塩化りんによるハロゲン化を行い、良好な結果が得られた。また、生成した芳香族スルホニルクロリドは、脂肪族スルホニルクロリドとは異なり熱に安定で、注入口における熱分解は受けずそのままの形でガスクロマトグラフィーにより分離されることが明らかになった。

文 献

- 1) 大城博伸, 佐藤宗衛, 大野幸雄: 本誌 21, 71 (1980)
- 2) 大 茂, “有機イオウ化合物の化学(下)” 化学同人, p405 (1970)
- 3) 日本化学会編: “実験化学講座 20” 丸善, p243 (1956)
- 4) T. Nagai, S. Hasimoto, I. Yamane, A. Mori: J. Amer. Oil Chem.Soc., 47, 505 (1970)