



Title	口紙電気泳動に関する研究 (第1報) アニリン誘導体およびフェノール誘導体の口紙電気泳動について
Author(s)	下村, 脩
Citation	日本化学雑誌, 76(3), pp.277-281; 1955
Issue Date	1955-03
URL	http://hdl.handle.net/10069/20879
Right	

This document is downloaded at: 2019-01-23T01:24:10Z

(長崎大学薬学部, 長崎市) (昭和 29 年 10 月 1 日受理)

口紙電気泳動に関する研究 (第1報)

アニリン誘導体およびフェノール誘導体の
口紙電気泳動について

下 村 脩

緒 言

口紙電気泳動による種々の物質の分離に関しては, 多数の研究¹⁾が報告されている。また物質の構造や性質等についても, 輸率²⁾, 錯塩の安定度³⁾, 糖類の構造⁴⁾やその分子量⁵⁾等に関する報告があるが, 芳香族酸や塩基における核置換基の影響に関する一般的報告はまだない。

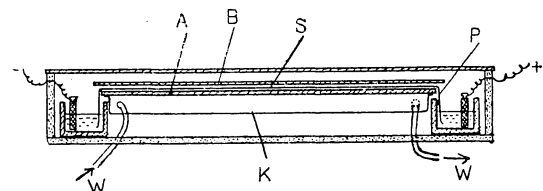
著者はアニリンおよびフェノールの種々の誘導体について実験し, 置換基の種類および位置と泳動度の関係を検討した。また泳動度がこれらの物質の解離に比例すると仮定して, 泳動度を pH の函数として求め, 実験値と比較検討した。

実 験 方 法

装 置

泳動度の測定を目的とする実験には, 通電中の温度変化や蒸発による影響が小で, 泳動距離と時間とは直線関係にあることが望ましい。本実験には第1図のような構造のものを用いた。

ガラス板Aの上の口紙帯は冷却水により一定温度に保



A: ガラス板(48×15×0.5 cm)(冷却槽上面)
B: ガラス板, S: 試料原点, P: 口紙
W: 冷却水, K: 金属槽(冷却槽下部)
AとKはスポンジゴムをはき込んでしめつけてある

第1図 装置図

たれる。ガラス板Aの上面は, ぬれた口紙帯がガラスと密着するために生ずる悪影響を防ぐために, パラフィンで薄く覆ってある。口紙帯よりの蒸発を防ぐためにガラス板Bを口紙帯の1~2 mm 上にかぶせ, さらにその全体をガラスのふたを有する木箱中に密閉する。ガラス板Bは試料の添加に便利のように中央より2分してある。このような装置を用いた場合には中央部約 30 cm は大体等速度で泳動させることができる⁶⁾。電源装置は東洋口紙製 I, 電極には炭素棒を用いた。

口 紙

東洋口紙 No. 131, 60×1 cm のものを前処理せずに用いた。

電 解 液

本実験には 0.1 mole 乳酸, 0.03 mole ホウ砂+0.02

6) 安永, 下村, 薬誌 74, 778 (1954).

1) Strain, Sato, Engelke, *Anal. Chem.* **26**, 90 (1954).

2) McDonald, Urbin, Williamson, *Science* **112**, 227 (1950).

3) K. A. Kraus, G. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4329 (1950).

4) A. B. Foster, *J. Chem. Soc.* **1953**, 982.

5) F. W. Conti, *Angew. Chem.* **65**, 319 (1953).

mole 水酸化ナトリウム, および種々の pH を得るために 0.03 mole 塩酸, 0.03 mole 塩化カリウム, 0.03 mole 水酸化カリウムを種々の比で混合して用いた。電解液の pH は泳動度に大きな影響を与えることが多いが, ロ紙を電解液で潤したときにその pH が多少とも変化するので, 泳動時の pH はロ紙上の pH で表わす必要がある。ロ紙上における pH を直接測定することができなかったため, 電解液をロ紙に吸収させ, 約 10 分後に絞り取った液の pH を用いた。第 1 表に電解液の種類とその pH およびロ紙吸収後の pH を参考のために示した。pH 測定にはガラス電極 pH 計を用いた。

第 1 表 電解液の pH

電 解 液	原 pH	ロ紙吸収後の pH
0.1 mole 乳酸	2.2	2.7
0.03 mole ホウ砂— 0.02 mole 水酸化ナトリウム (各 0.03 mole) HCl : KCl : KOH	9.5	9.4
1 : 0 : 0	1.6	1.8
1 : 2 : 0	2.15	2.95
1 : 19 : 0	3.15	4.6
0 : 1 : 0	6.8	5.4
0 : 29 : 1	10.7	8.3
0 : 4 : 1	11.5	11.0
0 : 0 : 1	12.3	12.2

試料溶液

再結晶または蒸留により精製したものを, アニリン誘導体は 0.03 mole 塩酸に, フェノール誘導体は 0.03 mole 水酸化カリウムにそれぞれ 0.01~0.02 mole の濃度に溶解した。

顕色試薬

(a) *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドの 1g を 5% 塩酸 100 cc に溶解する。本試薬で多くのアニリン誘導体は黄色を呈するが, *p*-フェニレンジアミンは紅色となる。

(b) フェリシアン第二鉄溶液——赤血塩 1g, 硝酸第二鉄 1.5g を水 50 cc に溶解する。用時新製する。本試薬は大部分のフェノール誘導体と反応して青藍色を呈するが, リンモリブデン酸試薬より発色する化合物の範囲が広く, 便利であった。

実験操作

電解液は各極 150 cc ずつ用い, 両極の液面の高さが等しく, かつガラス板 A が水平であることを確かめる。A の上面の高さは液面より 3.5 cm とした。電解液で均

等に潤したロ紙帯を 6~7 本装置し, 10 分間放置後試料溶液 1~3 mg を毛細管を用いてロ紙帯の中央に線状に付着し, 定電圧(本実験では 10 V/cm) で一定時間通電する。本実験における通電時間は乳酸, ホウ砂+水酸化ナトリウム電解液の場合 1.5 時間で, 他は 1 時間であった。通電終了後ロ紙帯は乾燥することなくただちに前記顕色試薬を噴霧し, 鉛筆で着印して泳動距離を測定した。泳動度は $\text{cm}^2/\text{hr}\cdot\text{V}$ で表わし, 陽極より陰極への方向を正で示した。なお実験中の水温は $27^\circ\sim 28^\circ\text{C}$ であった。

実験結果および考察

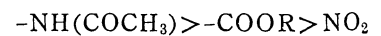
A. 置換基の種類について

同一種類の基でも置換位置, 電解液の種類, 濃度および pH などにより異なった泳動度を示すので, 本項では *p*-置換体のみについて, アニリン置換体に対しては前記乳酸電解液, フェノール置換体に対してはホウ砂+水酸化ナトリウム電解液を用いて実験した。その結果を第 2 表に示したが, この表よりアニリン誘導体における置換

第 2 表 置換基の種類と泳動度 ($\text{cm}^2/\text{hr}\cdot\text{V}$)

置換基 (<i>p</i> -)	アニリン誘導体	フェノール誘導体
-NH ₂	1.00	分 解
-NH(COCH ₃)	0.57	
-CH ₃	0.73	0.07
-OCH ₃	0.73	0.07
-OH	0.69	分 解
-Cl	0.63	-0.13
-COOH	0.17	-0.55
-COOC ₂ H ₅	0.18	-0.28
-NO ₂	0.03	-0.41
(-H)	0.82	0.04

基についてつぎのような順列が見出される。



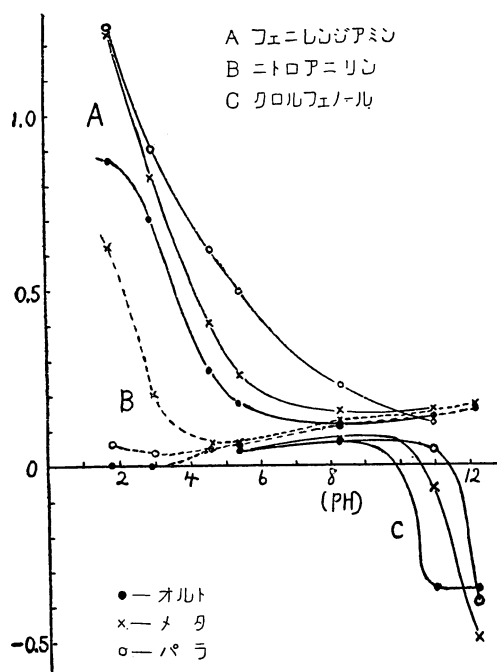
上位の基の置換したアニリン誘導体ほど泳動度は大で, 塩基性が強いと考えられる。フェノール誘導体の場合には数例しか得られなかったが, 下位の基のついたものほど泳動度は大(負)で酸性が強くなり, その順序は大體上の順列に適合するようである。-COOH の場合に大きすぎるのはそれ自身が解離しやすいからであると考えられる。フェノール誘導体中で陰極の方へ泳動するものがあるのは電気浸透に対する補正をしてないからである。

ハロゲン置換体について、アニリン誘導体では
 $-Cl(0.63) > -Br(0.59) > -I(0.49)$
 のような結果を得たが、フェノール誘導体の場合はまだ
 行っていない。

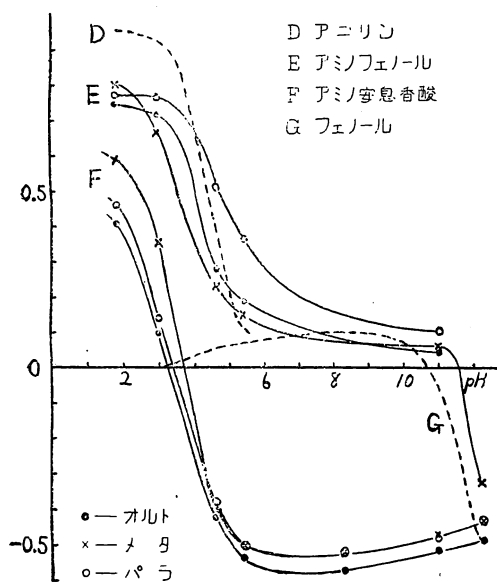
なお上述の順列において *o*-, *p*-配向性の基は *m*-配
 向性の基より上位にある。またその順序は置換基数 σ
 の順序と大体一致する。

B. 置換位置について

単一の電解液を用いただけでは *o*-, *m*-, *p*-各置換体
 の傾向が明瞭でない場合が多いので、前記 HCl-KOH

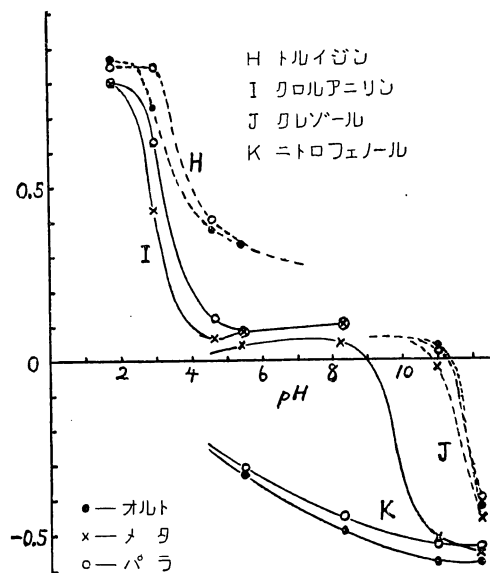


第 2 図



第 3 図

系電解液を用いて種々の pH での泳動度を調べた。緩衝
 剤を加えなかったのは、電解液組成の相違による泳動度
 の変化をなるべく防ぐためである。第 2~4 図にアニリ
 ンおよびフェノールのモノ置換位置異性体についての結
 果を示した。アニリン、フェノールも同時に示したが、
 いずれも電気浸透に対する補正はほどこしてない。



第 4 図

曲線の一般的性質については D. で論ずることとし、
 ここでは図より得られる結論だけ述べる。

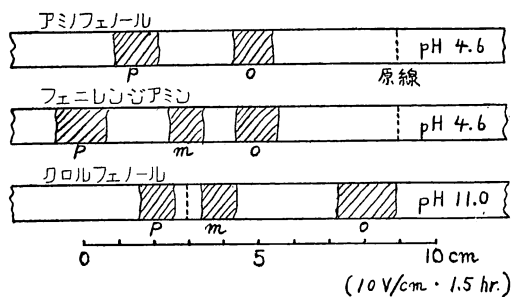
同一置換基に対する位置異性体のカーブは互に似てお
 り、それらの異性体の性質の類似を示している。また置
 換基が *o*-, *p*-配向性の場合は *p*-置換体のカーブがも
 っとも上位にあるが、*m*-配向性の場合は *m*-置換体のカー
 ブがもっとも上位にある。このことは、A. の結果と合
 せ考えて、アニリンおよびフェノールの場合には *p*-置
 換の影響は大で *m*-置換の影響は小であることを示して
 いる。

なお同一置換基の場合は *o*-, *m*-, *p*-置換体の順序は
 解離定数の順序に大体等しい。

また第 2~4 図より適当な pH 条件をえらべば、多く
 の位置異性体の分離が可能であることを知った。第 5 図
 に二、三の分離検出例をあげたが、試料の混合による泳
 動度の変化はほとんど認めなかった。フェノール誘導体
 の場合はアニリン誘導体の場合にくらべ一般に色帯が不
 鮮明であった。

C. ジ置換体について

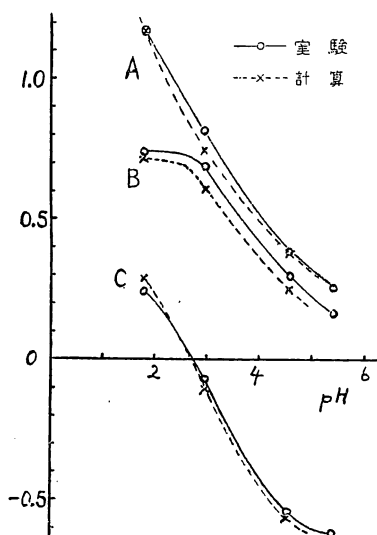
二、三のアニリンジ置換体の pH-泳動度曲線を第 6 図
 に示す(実線)。ジ置換体の泳動度 $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot X \cdot Y (1, z, y)$



第 5 図 位置異性体の分離検出例

とモノ置換体の泳動度 $l_{C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot X(1, x)}$ および $l_{C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot Y(1, y)}$ との間、アニリンの泳動度 $l_{C_6H_5 \cdot NH_2}$ との差に関して加成的関係があるかどうかを知るために、次式による計算値を第 6 図に点線で示し実験値と比較した。

$$l_{C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot X \cdot Y(1, x, y)} = l_{C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot X(1, x)} + l_{C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot Y(1, y)} - l_{C_6H_5 \cdot NH_2}$$



- A $C_6H_3 \cdot (NH_2)_2 \cdot CH_3(1, 3, 4)^*$
 B $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OCH_3 \cdot CH_3(1, 2, 5)$
 C $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot OH(1, 4, 5)$

第 6 図

またフェノールのジ置換体についても同様な比較を第 3 表に示した。

第 3 表 フェノールのジ置換体の泳動度 (pH 12.2)

ジ置換体	実験値	計算値
$C_6H_3 \cdot (OH)_2 \cdot CH_3(1, 3, 5)$	-0.63	-0.69
$C_6H_3 \cdot (OH)_3(1, 3, 5)$	-1.04	-1.00
$C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot NO_2(1, 2, 6)$	-0.43	-0.48

* CH_3 は NH_2 の *p*-位置として計算した。

これらの比較において実験値と計算値はかなり良好な一致を示しており、近似的な加成性が存在すると考えられる。ただしジニトロ置換体、トリ置換体等の場合には一致悪く、このような関係は認められないようである。

D. pH-泳動度曲線に対する二、三の考察

第 2~4 図においてアニリン誘導体の曲線は一般的に、アルカリ性域では泳動度小でかつ pH に対する変化も小であるが、pH が小になるにつれて泳動度が大きくなり、もっとも pH に対する変化の大きなところをへて、強酸性域でふたたび pH に対する変化が小となる。強酸性域で泳動度が物質により大体一定値を示すのは、この部分では各物質は十分イオンに解離しているために、それぞれ固有の移動度で泳動するものと考えられる。

解離が不十分な状態にある物質の泳動度は解離度に比例し、アニリン誘導体の場合つぎの関係が成立するものと仮定する。

$$l = \frac{L + [A^+]}{[AOH] + [A^+]} \quad (1)$$

ただし l はある pH での泳動度、 L は十分酸性が強いときの泳動度、 A^+ はアニリウムイオン、 AOH は非解離のアニリン塩基を表わす。また解離定数 K は

$$K = [A^+] \cdot [OH^-] \cdot [AOH]^{-1} \quad (2)$$

(1) 式、(2) 式および $[OH^-] = 10^{pH-14}$ なる関係より

$$l = LK(10^{pH-14} + K)^{-1} \quad (3)$$

を得ることができる。またフェノール誘導体の場合は pH が逆の関係になるだけで、他はアニリン誘導体の場合と同様で次式を得ることができる。

$$l = LK(10^{-pH} + K)^{-1} \quad (4)$$

L および K を得ることができた物質について、(3) 式、(4) 式を用いて計算した l と、実測値との比較を第 7 図に示した。ただし実測値は電気浸透に対する補正**を施した値で、かつ強酸性域において通電中に陰極部で電圧勾配の増加を認めたので L は小さめにとった。

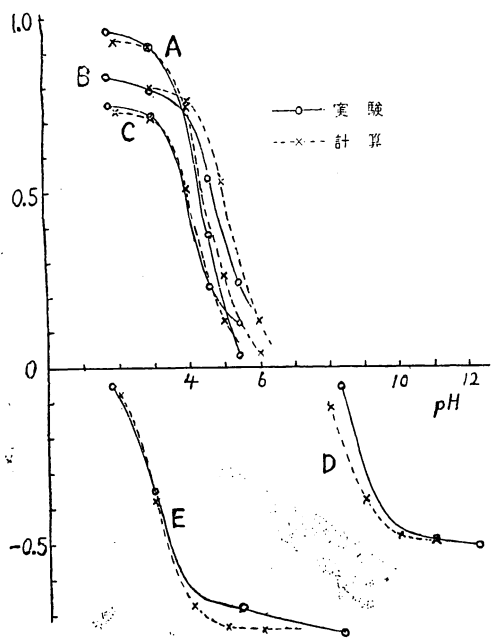
第 7 図における比較は、pH 変化にともなう吸着、電流の変化、その他種々の影響を無視しているが、計算値と実測値は良好な一致を示し、(1) 式の仮定はかなり正しいと考えられる。なお他の二、三のものについても同様な一致を得たが、ニトロフェノールだけは中性付近で計算値よりかなり大きな泳動度を示し、かつ色帯不鮮明となるのでさらに検討するつもりである。

(3) 式で $d^2l/dpH^{2***} = 0$ なる条件は $K = 10^{pH-14}$ 、すなわち $K = 10^{pH-14}$ なる pH のときに泳動度の変化が

** o-ニトロアニリンの泳動度で補正した。

*** $dl/dpH = -K \cdot L \cdot 10^{pH-14} \cdot (10^{pH-14} + K)^{-2} \cdot \ln 10$

$d^2l/dpH^2 = KL \cdot 10^{pH-14} \cdot (10^{pH-14} - K) (10^{pH-14} + K)^{-3} \cdot \ln^2 10$



A: アニリン	$L=0.94$	$K=3.82 \times 10^{-10}$
B: <i>p</i> -アニシジン	$L=0.81$	$K=1.96 \times 10^{-9}$
C: <i>o</i> -アミノフェノール	$L=0.74$	$K=2.18 \times 10^{-10}$
D: <i>o</i> -クロルフェノール	$L=-0.51$	$K=3.2 \times 10^{-9}$
E: サリチル酸	$L=-0.75$	$K=1.07 \times 10^{-3}$

第 7 図

最大となる。また $K \rightarrow$ 大 のとき $pH \rightarrow$ 大 であるから，解離定数が大になれば曲線は右へはりだすことになる。さらに (3) 式により，その pH の ± 1 の間に l は $0.1L$ から $0.9L$ 位まで変化することを知り得る。以

上はアニリン誘導体の場合で，フェノール誘導体等の酸性物質の場合は pH 関係が反対になるが，第 2~4 図の曲線の傾向はこれらのこととよく一致している。ただフェニレンジアミンにやや異なった点があるのは二次解離のためであると思われる。

また以上のことより，2 物質の分離をしようとするときにはそれぞれの解離定数から分離に適切な条件を推定することができると思われる。

総 括

(1) アニリンおよびフェノールの *p*-置換体において種々の基がその塩基性，酸性におよぼす影響を泳動度より知り，基の影響の大きさについてアニリン類，フェノール類両方に大体適合できる順列を得た。

(2) 各種の基に対する位置異性体について pH 泳動度曲線を求め，位置の影響について検討した。またこれら位置異性体の分離が可能な条件を知ることができた。

(3) モノおよびジ置換体の泳動度の中に，加成的関係があることを認めた。

(4) 十分に解離していない状態の物質の泳動度は解離に比例すると仮定して，泳動度を pH の函数として求め，実験値との良好な一致をみた。

終りに終始御懇篤な御指導を賜った安永峻五教授に深く感謝する。