

Title	Studies on Sulfonate-Type Derivatizing Reagents for Chromatography
Author(s)	矢坂, 裕太
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/1211
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	や	さか	ゆう	た
学位の種類	矢	坂	裕	太
学位記番号	工	学	博	士
学位授与の日付	第	9036	号	
学位授与の要件	平成2年3月19日			
学位論文題目	学位規則第5条第2項該当			
	Studies on Sulfonate-Type Derivatizing Reagents for Chromatography (クロマトグラフィー用のスルホン酸エステル型誘導体化試 薬に関する研究)			
論文審査委員	(主査)			
	教授	庄野	利之	
	教授	横山	正明	教授 艸林 成和 教授 高椋 節夫
	教授	城田	靖彦	教授 新原 皓一 教授 柳田 祥三
	教授	園田	昇	

論文内容の要旨

本論文はガスクロマトグラフィー用および液体クロマトグラフィー用のスルホン酸エステル型の新規な誘導体化試薬を合成し、無機アニオンおよびカルボン酸の誘導体化クロマトグラフィーへの適用を研究した結果をまとめたものであり、緒論と2つの章および総括から構成されている。

緒論には、本研究の目的と意義および得られた成果の概要を述べている。

1章の1では電子捕獲型検出器用の誘導体化試薬としてペンタフルオロベンジルメタンズルホナートを合成し、この試薬を用いて Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 S^{2-} の7種の無機アニオンの誘導体化ガスクロマトグラフィーについて検討した結果をまとめている。

1章の2では高分子化したペンタフルオロベンジルズルホナート試薬を合成し、高分子化試薬では未反応の過剰試薬を簡便に反応溶液より除去することができるため、試薬によるベースラインの上昇を大幅に抑えることに成功し、実効検出感度をモノマー型試薬に比べて1~2桁向上できることを示している。

2章の1では4種類のラベル基を有するp-トルエンズルホン酸エステル型(トシラート型)試薬を合成し、カルボン酸の誘導体化液体クロマトグラフィーについて述べ、またトシラート型試薬の反応性はラベル基部分の性質に大きく依存し、電子求引性基を有するものほど反応性の高いことを示している。

2章の2では1章の2と同様に試薬を高分子化することにより未反応試薬を容易に除去することができ、その結果、より低級な脂肪酸まで同時定量できることを明らかにしている。

2章の3では、部分構造としてフタルイミノ基を有するトリフルオロメタンズルホン酸エステル型(トリフラート型)試薬は比較的簡単に合成、単離、精製でき、カルボン酸の優れた誘導体化試薬となることを示し、また、キラル中心を有するトリフラート型試薬を用いれば、光学活性カルボン酸をラセミ化のお

それのない室温でジアステレオマーに誘導でき、このジアステレオマーは逆相クロマトグラフィーで容易に分離できることを示している。

総括では、本研究で得られた知見をまとめて記述している。

論文の審査結果の要旨

ガスクロマトグラフィーおよび液体クロマトグラフィーは化学の広範な分野で必須の分析手段となっている。特に近年の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）における高効率分離カラムおよび多種類の検出器の開発は、HPLCが今後も分析化学の分野でますます重要な位置を占めることを確認させるものである。理想的なクロマトグラフは、高効率分離カラムと高感度の万能検出器を備えた装置と考えられるが、これを相補する手段として高感度検出器と試料の誘導体化法の組み合わせが考えられる。誘導体化は、誘導体化反応そのものが選択性を付与するので、特に生体試料や環境試料等の複雑かつ高濃度のマトリックス中の微量成分の分析にとって有用な手段とされている。本論文は、このような観点からこれまでほとんど報告例のないスルホン酸エステル（スルホナート）型の試薬を合成し、無機アニオンおよびカルボン酸の誘導体化クロマトグラフィーによる極微量分析法の確立をめざして行われた研究結果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次の通りである。

- 1) 新たに合成したペンタフルオロベンジルメタンスルホナートは高反応性の誘導体化試薬であり、相間移動触媒を用いる2相系での誘導体化により7種類の無機アニオンを、FIDによりmMレベルで同時分析でき、ECDでは5種類の無機アニオンが μ Mレベルで個別分析できることを見いだしている。
- 2) 高分子化した試薬では、誘導体化反応終了後に未反応の過剰試薬を濾過や遠心分離により簡便に反応溶液より分離できるため、ECDを使用したガスクロマトグラフィーにおいてはモノマー型試薬を使用した場合に比べて試薬によるベースラインの上昇を大幅に抑え、検出限界を1~2桁下げるのに成功している。また、液体クロマトグラフィーに適用した場合には、モノマー型試薬に比べてより低級の脂肪酸まで同時定量できる。
- 3) トシラート型試薬の反応性はラベル基部分の性質に大きく依存し、電子求引性基を有するものほど反応性が高いことを明らかにしている。
- 4) フタルイミノエチル部分構造を有するトリフラート試薬は、合成が簡単で、特に2-(2,3-ナフタルイミノ)エチルトリフラートは感度、反応性、試薬の安定性に優れ、現在まで報告されたカルボン酸の誘導体化試薬の中では最も優れた試薬の一つである。
- 5) S-(+)-[1-メチル-2-(2,3-ナフタルイミノ)]エチルトリフラートは光学活性カルボン酸をラセミ化のおそれのない室温でジアステレオマーに誘導体化でき、このジアステレオマーは逆相クロマトグラフィーで容易に分離できる。

以上のように本論文は新規スルホン酸エステル型誘導体化試薬を合成し、これらが無機および有機アニオンのクロマトグラフィーに応用することに成功したもので、工業分析化学および環境分析化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。