

報告番号 ※乙第 4365 号

# 主論文の要旨

題名

シンクロ蛍光法による  
3環及び4環芳香族化合物の  
定量法の開発

氏名 橋 正 樹



# 主論文の要旨

報告番号    ※乙第                    号    氏名    橋    正    樹

## シンクロ蛍光法による3環及び4環芳香族化合物の定量法の開発

多環芳香族化合物として分類されている3環及び4環芳香族化合物は、石炭・石油などの化石燃料中に少量含まれている高沸点成分であるが、今日では社会や経済活動の活発化に伴って広く地球環境下にその存在が見い出されている。これらの化合物は、4環以上の多くのものが発癌性や変異原性を示すことから、通常は好ましくない環境汚染物質として一般の関心を集めている。しかしながら一方では、石炭タールから大量に分離・精製された3環及び4環芳香族化合物は、従来から合成染料の原料や中間体として有効に利用されているばかりでなく、近年では医薬品・有機半導体などの新しい分野でも付加価値が認められており、有機工業製品としての用途は更に広がっている。従って、この様な善・悪両者の重要性に基づき、古くから3環及び4環芳香族化合物に対して分析化学的な研究が数多く行われているが、対象となる実際試料は複雑な多環芳香族マトリックスであることが多く、最近の応用研究はクロマトグラフ的な分離・分析法が大きな割合を占めている。

本研究では、3環及び4環芳香族化合物の実際試料の分析法として、簡便で実用的なバッチ定量法を確立することを試み、近年導入された新しい蛍光分析法であるシンクロ蛍光法を利用することについて検討した。シンクロ蛍光法は、蛍光性物質の蛍光スペクトルを測定する際に励起波長と蛍光波長の両波長を同時に掃引するというユニークな発想の測定方法であり、従来の蛍光分光光度計を大幅に改造する必要もなく、単に波長駆動装置を両波長で連動させるのみで簡単に測定できる。しかしながら、得られるシンクロ蛍光スペクトルは蛍光性物質の吸収特性と蛍光特性の二つの物理的性質を同時に反映するため、通常の蛍光分析法よりも高い選択性を示す。従って、実際試料としてコールタール由来の組成の複雑な多環芳香族化合物試薬に研究の焦点を絞り、これらの試薬中に少量成分、あるいは微量成分として含まれている3環及び4環芳香族化合物に対して、シンクロ蛍光法による定量法の開発を行った。

### 第1章 序論

まず初めに、現在広く見い出されている3環及び4環芳香族化合物の起源を知るために、多環芳香族化合物の分類と発生源、更に3環及び4環芳香族

# 主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	橋正樹
------	-----	---	----	-----

化合物製品の製造及びその特徴と用途などについて述べた。続いて、多環芳香族化合物に関する分析化学的な研究を環境試料・工業試料の二つの観点から発展経過も含めて現状を概観した。また、バッチ定量法の発展についても付記した。最後に、本研究の目的を明らかにすると共に、その概要を述べた。

## 第2章 シンクロ蛍光法による多環芳香族化合物定量の基礎

新しい蛍光分析法として紹介されたシンクロ蛍光法に関して、その原理・特徴・利点などを詳しく解説すると共に、多環芳香族化合物に対する適用性について理論的な検討を加えた。更に、代表的な2環～5環式芳香族化合物についてシンクロ蛍光法の基礎的データを幅広く収集した。最適波長間隔、分析精度、共存物質の影響、同時定量の可能性などの定量分析に必要な諸条件について検討した結果、シンクロ蛍光法の高選択的な特徴を生かすためには3～7nmの狭い波長間隔( $\Delta\lambda$ )が効果的であり、この $\Delta\lambda$ 値で強いシンクロ蛍光強度を示す化合物としてフルオレン、アセナフテン、ジベンゾフラン、カルバゾール、アントラセン、ナフタセン、及びペリレンの7種類を見出した。これらの化合物は、実際試料中に少量成分として存在している場合には、シンクロ蛍光法を使用すれば選択的に定量できる可能性が高いことを基礎データから指摘した。

## 第3章 ジメチルスルホキシドを溶媒とする蛍光分析

シンクロ蛍光法の適用性を広げるために、3環及び4環芳香族化合物の新しい蛍光分析法の開発を目的とした基礎的な研究を行った。その結果、ジメチルスルホキシド(DMSO)にナトリウムメトキシドとメタノールを溶解したアルカリ性のDMSO媒体は、カルバゾール類やキノン類などに対して分析化学的に有用な溶媒であることを見出した。

初めに含窒素複素環式化合物であるカルバゾール類については、カルバゾールや5H-ベンゾ[b]カルバゾール(5H-BC)などがアルカリ性DMSO溶媒中では、窒素原子と結合していたプロトンを放出してイオン化し、蛍光領域を大きく長波長側にシフトするばかりでなく、重ハロゲンイオンが共存しても全く消光作用を受けないことが分かった。従って、この蛍光特性を基にして、ヨウ化物イオンの消光反応を利用したカルバゾール並びに5H-BCの蛍光分析法を新しく確立した。

# 主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	橋正樹
------	-----	---	----	-----

また、9,10-フェナントレンキノン(PQ)やアントラキノン(AQ)などの3環芳香族キノンは、縮合環に二重結合した二つの酸素原子が共鳴構造を阻害するために無蛍光性の物質であり、更に反応性にも乏しいことから蛍光分析法はほとんど適用されていない。しかしながら、アルカリ性DMSO溶媒中ではカルボニル基が容易に活性化されて高い反応性を示すことが観察されたため、両キノンに対する発蛍光反応を検索して蛍光分析に応用することを試みた。その結果、グアニジンとの発蛍光反応に基づくPQの蛍光分析法を、またヒドロキシルアミンとの発蛍光反応に基づくAQの蛍光分析法をそれぞれ新たに確立した。

## 第4章 少量成分定量のためのシンクロ蛍光法の確立

シンクロ蛍光法を複雑な混合系に対して実際的に応用するため、良く知られた3環芳香族化合物であるフェナントレン、アントラセン、並びにカルバゾールの3種類の市販試薬を分析対象とし、これらの試薬中に少量含まれている類似成分の定量を検討した。その結果、試料濃度、 $\Delta\lambda$ 値などの基礎データを基に定量条件を選択することで、分離操作を必要とせずフェナントレン中のカルバゾールを0.1%、アントラセンを0.05%まで分析できる同時定量法を確立した。また、アントラセン中に存在するカルバゾールについては、主成分のアントラセンを無水マレイン酸とのDiels-Alder付加物として水層に抽出除去し、有機層に残る共存成分の影響をシンクロ蛍光法で取り除くことで、0.001%まで分析できる定量法を確立した。更に、蛍光領域が重なり合うために従来の蛍光法では同時測定が難しいアントラセンと5H-BCに対しては、シンクロ蛍光スペクトルに及ぼす溶媒効果の基礎実験からエチレングリコール-モノ-tert-ブチルエーテル(EGBE)が好都合な分析溶媒であることを見出した。この溶媒効果を応用して0.01%まで分析できるカルバゾール中の少量のアントラセンと5H-BCの同時定量法を確立した。

これら3種類の定量法では、試料を単に溶解するのみか、あるいは単純な反応と抽出操作とを組み合わせただけで、フェナントレン、アントラセン、並びにカルバゾールの市販試薬中の主要不純物であるアントラセン、カルバゾール、及び5H-BCを簡便・迅速に分析できた。

## 第5章 微量成分定量のための帯域溶融法による選択的分離

# 主論文の要旨

報告番号

※乙第

号

氏名

橋

正

樹

シンクロ蛍光法を多環芳香族マトリックス中の微量の3環及び4環芳香族化合物の分析法として拡張するために、微量成分のバッチ的な分離法として帯域溶融法の利用を検討した。帯域溶融法は高純度精製法として広く知られているが、定量分析のための分離法としてはほとんど考慮されていない。本研究では、固体試料中の溶質が示す固体-溶融体間での分配係数( $K$ )の相違、すなわち $K > 1$  (または $K \approx 1$ ) と $K < 1$ の違いが3環及び4環芳香族化合物の選択的な分離に利用できることを見出した。固体試料中で $K > 1$ を示す微量成分は帯域溶融操作を繰り返すことで試料の先端部に、また $K < 1$ の成分は末端部に濃縮されるため、帯域溶融後の試料を中間部で切断することで両成分を容易に分離できた。通常、固体中に存在する異種分子は結晶化の際に $K < 1$ の性質を示すため、 $K > 1$ または $K \approx 1$ を示すものは特殊な固溶体系に限られるので、本法による分離の選択性は高い。

基礎実験での3環及び4環芳香族化合物の溶融特性の観察により、フェナントレン中ではアントラセンが、またジベンゾフラン中ではカルバゾールとアントラセンが $K > 1$ の固溶体の特異的に形成することを見出した。従って、実際試料中に共存する妨害成分からこれらの微量成分を選択的に分離するために、定量に先立って帯域溶融法を使用した。その結果、種々の不純物の共存が確認されたフェナントレン試料中のアントラセンを 0.05 ppm の極微量まで定量できる蛍光光度法を、またジベンゾフラン市販品中に含まれているカルバゾールとアントラセンを 2 ppmまで同時定量できるシンクロ蛍光定量法を確立した。

## 第6章 帯域溶融分離-シンクロ蛍光定量法の開発

3環及び4環芳香族化合物の溶融系の相違に基づく帯域溶融分離法の原理を、微量成分の汎用的な分離法として更に発展させることを試みた。その結果、特定の3環及び4環芳香族化合物と特異的に $K > 1$ または $K \approx 1$ となる固体物質を帯域溶融媒体として分離カラム的に用いるバッチ的な微量分離法を新たに創案した。この目的に有用な溶融媒体としてジベンゾフラン、ピフェニル、並びにビベンジルの3種類の化合物を見出し、アントラセン、カルバゾール、ナフトセン、及び5H-BCの4種類の3環及び4環芳香族化合物を類似物質から選択的に分離することを可能にした。従って、最終的にこの帯域溶融分離法とシンクロ蛍光定量法とを結び付けた分析操作を開発する

# 主論文の要旨

報告番号	※乙第 号	氏名	橘 正 樹
<p>ことにより、市販されている種々の多環芳香族化合物試薬中の上記4種の微量成分を汎用的に分析できる分離・定量法を初めて確立した。</p> <p><b>第7章 結論</b></p> <p>本研究で開発した3環及び4環芳香族化合物のバッチ定量法の利点・特色・応用性などを、本研究が目指した三つの大きな課題ごとに分類して述べた。更に、今後の発展の可能性、新たな開発のための進むべき方向などを考察した。また、現段階で残されている問題点についても簡単にまとめて論じた。</p>			