

# 有機過酸化物の薄層クロマトグラフィー

Thin Layer Chromatography of Organic Peroxides

早 野 茂 夫・太 田 孝

Stahl らによって薄層クロマトグラフィーが化学の広範な領域における分離の新しい技術として導入されて以来、感度が高くかつ迅速な分析法として天然物化学あるいは生化学に本法が急速に普及した。よく知られているように高分子重合の開始剤あるいはエポキシ化剤として用いられる有機過酸化物は熱安定性が悪く、加熱を伴うような分離法、たとえばガスクロマトグラフィーでは検知される以前に分解することが多い。したがって加熱によらないという意味において薄層クロマトグラフィーは有機過酸化物の有力な分析法の一つと考えることができる。

有機過酸化物の薄層クロマトグラフィーについてはすでに丸山、尾上、後藤<sup>1)</sup>ならびに Knappe, Peteri<sup>2)</sup>の研究が報告されている。著者らは従来行なってきた有機過酸化物の研究の一環として分析手段としての薄層クロマトグラフィーを検討中であるが、ある程度の成果を得たので一部をここに報告する。

**実験の部** 吸着剤としてメルク社製シリカゲル G を用い、所定の方法に従ってガラス板上に塗布し、風乾後 105°C, 1 時間加温して活性化したクロマトプレート上で分離を行なう。試料に用いる有機過酸化物は約 0.1~0.2 g (あるいは 0.1~0.2 ml) をはかり n-ヘキサン 10 ml に溶解し、この溶液 0.03 ml をプレート上の原点に着点する。

有機過酸化物の試料としては、2,4-ジクロロ過酸化ベンゾイル (*di* Cl BPO), ジラウロイルパーオキシド (DLPO), ジ-*tert* ブチルパーフタレート (*di-tert* BuPh), クメンヒドロパーオキシド (CHPO), *tert* ブチルヒドロパーオキシド (*tert* BuHPO) をえらんだ。

展開液あるいは展開溶媒は Ismailov および Stahl の方法<sup>3)</sup>を参考にして決定した。このようにして定められた溶媒はつぎのとおりである。

- (1) ベンゼン-メタノール-酢酸 (10 : 1 : 1)
- (2) クロロホルム-酢酸-水 (200 : 25 : 50)
- (3) トルエン-四塩化炭素 (2 : 1)
- (4) トルエン-酢酸 (19 : 1)
- (5) ベンゼン-酢酸-水 (200 : 25 : 50)

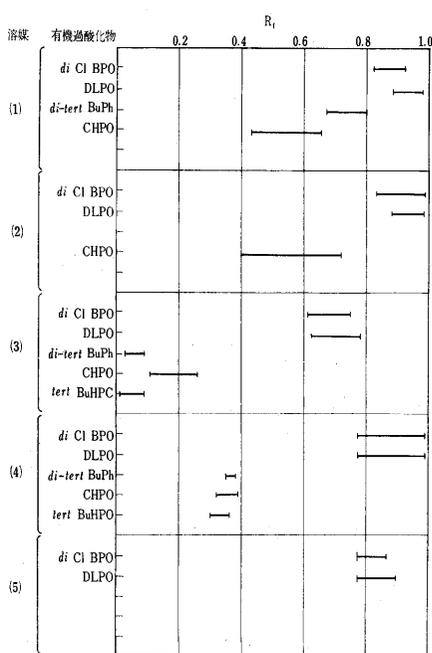
これらのうち (3), (4) は Knappe と Peteri<sup>2)</sup>が用いたものと同じである。溶媒 (2), (5) は混合後静置してから有機層をわけ、この有機層を使用する。

展開後の呈色は主としてヨウ化カリウム飽和水溶液、ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩 0.1% 水溶液によったが、場合により濃硫酸を直接噴霧した。

このようにして得られた各有機過酸化物の  $R_f$  値を第 1 表に示す。各試料はいずれもテーリングを含まず円形に近い良好なスポットを与える。

第 1 表 有機過酸化物の  $R_f$  値  
(95% 信頼度における平均値) \* s: 標準偏差

有機過酸化物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
<i>di</i> Cl BPO	0.87±0.01 *s=0.03	0.90±0.01 s=0.03	0.66±0.03 s=0.06	0.92±0.04 s=0.06	0.80±0.02 s=0.03
DLPO	0.90±0.01 s=0.03	0.97±0.02 s=0.03	0.71±0.06 s=0.09	0.92±0.03 s=0.05	0.82±0.03 s=0.04
<i>di-tert</i> BuPh	0.73±0.02 s=0.04	0.66±0.08 s=0.12	0.04±0.01 s=0.02	0.35±0.01 s=0.02	
CHPO	0.54±0.03 s=0.06	0.59±0.07 s=0.11	0.15±0.03 s=0.06	0.34±0.02 s=0.03	0.27±0.08 s=0.11
<i>tert</i> BuHPO			0.04±0.04 s=0.05	0.34±0.02 s=0.02	



第 1 図  $R_f$  値の変動範囲

また  $R_f$  値の上限値から下限値までの変動の範囲を第 1 図に示す。これらから分かるように、通常薄層クロマトグラフィーにおけると同様に測定値の再現性は良好といえない。しかしながら目的により適当な溶媒を選べばかなり再現性を向上させることができるし、また適当な標準物質の同時展開によって定性を行なうことは可能である。

終わりに試料の大部分を提供された日本油脂 KK に深謝の意を表す。  
(1964 年 5 月 30 日受理)

## 文 献

- 1) 丸山, 尾上, 後藤: 日本化学会誌, **77**, 1496 (1956)
- 2) E. Knappe, D. Peteri: Z. f. anal. Chem., **190**, 386 (1962)
- 3) 橋本庸平: 薄層クロマトグラフィー, (1963) 広川書店, p. 34