慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	薄層クロマトグラフィーによるキノン類の分離(予報)
Sub Title	On the separation of quinones by thin-layer chromatography.
Author	滝谷, 玲子(Takitani, Reiko) 田丸, 史子(Tamaru, Fumiko) 三上, 由紀子(Mikami, Yukiko) 多田, 敬三(Tada, Keizo)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1965
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.10 (1965.) ,p.20- 23
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000010-0020

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

薄層クロマトグラフィーによるキノン類の分離（予報）

滝谷玲子，田丸史子，三上由紀子，多田敬三

On the Separation of Quinones by Thin-layer Chromatography.

Reiko TAKITANI, Fumiko TAMARU,
Yukiko MIKAMI, Keizo TADA

A mixture of some typical quinones having no side chain was satisfactorily separated into each component by thin-layer chromatography, in which the thin-layer of ca. 0.25 mm in thickness was prepared with silica gel (Merk) treated with oxalic acid and a mixture of petroleum-benzene, acetone and water (50 : 50 : 35 in volume) was used as the developing solvent.

It was found that the Rf values of ortho quinones were smaller than those of para quinones in the tested quinones, and also that Rf value increased with the increase of number of benzene ring in the same series.

本研究室では多環式キノン類および誘導体を数年にわたつて合成しその発癌実験[1]を行なつているが，それらのキノン類を薄層クロマトグラフを用いて分離，検出する実験を並行して行なつている．その基礎的段階として，以下に示す数種の簡単なキノン類について分離実験を行なつたところ，一応の結果を得たのでここに予報的に報告する．

薄層クロマトグラフのキノン類への適用研究分野では，p-ベンゾキノン系天然物について M. Barbier らの研究[2]があり，アントラキノン系については，その天然物に関して K. H. Müller ら[3]および藤田，古谷ら[4]の研究が，合成品に関して P. Wollenweber[5]の研究がそれぞれすでにあるが骨格の異なるキノン混合物に関する報告は未だ見当らない．

われわれは，下に示すような置換基のない，ベンゼン環の異なる典型的なキノン類を，そのオルトキノンパラキノン両種を含めて6種選び，ベンゼン環の数やキノンの位置により Rf 値がどのように変化するか，さらに分離がうまくできるかなどを検討した．

パラキノン：p-benzoquinone〔p-BQ〕，α-naphthoquinone〔α-NQ〕，9,10-anthraquinone〔AQ〕，dibenz〔a, h〕anthra-7,12-quinone〔DAQ〕．

オルトキノン：β-naphthoquinone〔β-NQ〕，9,10-phenanthrenequinone〔phQ〕．以下〔 〕の記号で示す．

展開溶媒は古谷らの研究を参考にして，石油ベンジン，アセトン，水を用い，シュウ酸処理のシリカゲルを薄層に用いたところ初期の目的を達することができた．

1) 未発表
2) M. Barbier : J. Chromatogr., **2**, 649 (1959).
3) K. H. Müller *et al.* : Arck, Pharmaz., **295**, 41 (1962).
4) 藤田，古谷；化学の領域増刊 No. 59. 薄層クロマトグラフィー(I) p. 114～118 (1964) (南江堂)
5) P. Wollenweber : J. Chromatogr., **7**, 557 (1962).

実 験 の 部

装置： 薄層作製装置（アクリル製簡易型）（林理化学）

展開槽 角型 25×16×31 cm　ガラス板 10×20 cm　その他付属装置（矢沢製作所）

螢光検査灯（2540 Å, 3650 Å）（大沢）

試 薬：

化 合 物

A Q：市販品（m.p. 249°C）を昇華法により精製 m.p. 269.5°C. ただし濃硫酸による精製法ではきれいにならなかつた.

phQ：市販品 phenanthrene（m.p. 98°C）を常法によりクロム硫酸で酸化後，亜硫酸水素ナトリウム熱飽和溶液でキノンを数回抽出，希塩酸酸性で分解後 EtOH で再結晶. m.p. 207°C.

DAQ：dibenz [a,h] anthracene（m.p. 260～262°C）を常法により無水 $Na_2Cr_2O_7$-氷酢酸で酸化，粗製品 235～245°C を得た. これをアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製，展開，溶出溶媒として *o*-dichlorobenzene を使用，上層の dibenz [a,h] anthra-5, 6, 7, 12-diquinone を分離，溶出液を減圧濃縮後，氷冷，析出させた. m.p. 265.5°C.

p-BQ, α-NQ, β-NQ は市販品（試薬特級）をそのまま用いた. m.p. はそれぞれ 113～115°C, 117～121°C, 120°C.

溶 媒

アセトン，石油ベンジン，ベンジン，クロロホルム，*o*-dichlorobenzen などは常法によりそれぞれ精製蒸留したものを用いた.

操 作：

1）プレート作製

バインダーとしてギプスを含むシリカゲル（Merck）4 g を乳鉢で充分攪拌しつつ 0.5 *N* シユウ酸 8 ml を少量宛添加し，気泡が出なくなるまで攪拌をつづける. ガラス板上にアプリケーターで 0.25 mm の薄層をつくり，風乾後，105°C で60 分間乾燥後，乾燥器中室温まで放冷した.

2）検液調製

Table I に示すごとき溶媒を用いて化合物単独の場合は 0.1, 0.2, 0.5% 濃度になるように，また混合物の場合は各成分についてそれぞれが 0.2%, 0.5% になる様に調製した. なお DAQ を含む場合，難溶性物質である AQ, DAQ の2種をそれぞれ 0.5% 濃度にするためにはクロロホルム，*o*-dichlorobenzene 混合溶媒を用いる必要があつた.

Table I. 試 料 溶 液

濃度 / 化合物	0.1% solu. (1 mg/ml)	0.2% solu. (2 mg/ml)	0.5% solu. (5 mg/ml)
p-BQ	benzene acetone		benzene
α-NQ	benzene		benzene
AQ	benzene	benzene	chloroform
DAQ			*o*-dichlorobenzene （使用時あらかじめ溶かしてスポット）
β-NQ	benzene		benzene
ph Q	benzene		chloroform
混液 (A) ((DAQ を含まない)		benzene	chloroform
混液 (B) (DAQ 含む)			*o*-dichlorobenzene と chloroform の等容混液

3）スポット

検液をキャピラリィにて原点に直径 1〜2 mm にスポットした．その際表面にかるくスポットして表面をくずさない様にしないと良好な展開像が得られなかつた．

4）展　開

展開溶媒は石油ベンジン：アセトン：水 ＝ 50：50：35（容積）の割合で分液ロートに取り，振盪後分液し下層（水層）を捨て上層を用いた．展開は上昇法を用い 10 cm まで（DAQ を含む場合は 12 cm まで）上昇させた．展開温度は室温（約10〜15°C）．展開時間は 10 cm のとき約 30 分，12 cm のとき約1時間要した．なお展開槽内の溶媒蒸気の飽和を完全にするために槽の内壁に溶媒を浸した沪紙をはつた．

5）検　出

フルオレッセン 0.5% EtOH 溶液をプレート全般に噴霧後，暗箱内にて紫外線照射により検出した．（光らない部分を検出）（3650 Å）

実験結果

下に示す Table 2, Fig. 1 は DAQ を含まない5種のキノンの Rf 値とクロマトグラムの一例で，Table 3, Fig. 2 は DAQ を含む6種のキノンの Rf 値とクロマトグラムの一例である．

Table Ⅱ. 試料濃度と Rf 値の関係（10 cm 上昇）

プレート番号 / 試料濃度 / 化合物	Ⅰ			Ⅱ			Ⅲ		
	0.5% 単一試料溶液	0.2% 混液 (C_6H_6 solu.)	0.5% 混液 ($CHCl_3$ solu.)	0.5% 単一試料溶液	0.2% 混液 (C_6H_6 solu.)	0.5% 混液 ($CHCl_3$ solu.)	0.5% 単一試料溶液	0.2% 混液 (C_6H_6 solu.)	0.5% 混液 ($CHCl_3$ solu.)
β-NQ	0.48	0.42	0.44	0.43	0.35	0.36	0.40		0.31
phQ	0.58	0.57	0.58	0.48	0.47	0.44	0.51		0.51
p-BQ	0.74		0.75	0.68		0.66	0.62		0.65
α-NQ	0.87	0.90	0.90	0.86	0.85	0.86	0.75		0.82
AQ	0.93	0.95	0.95	0.94	0.95	0.93	0.86		0.89

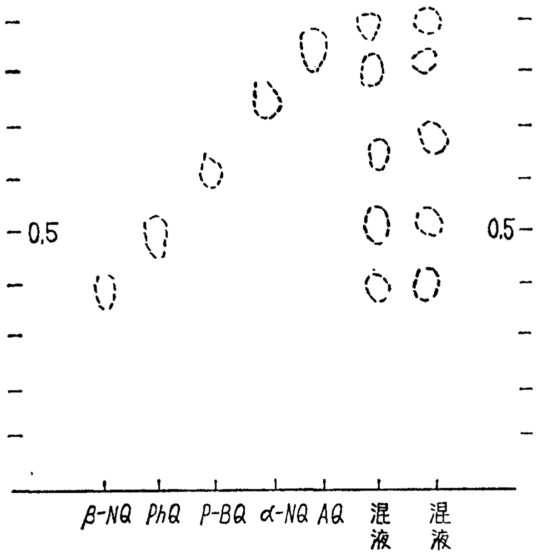

Fig. 1.　DAQ を含まない5種のキノンの混合物のクロマトグラム

吸着剤　silica gel G (Merck)
展開剤　石油ベンジン：アセトン：水（50：50：35）上層
展開時間　30 分
検出法　フルオレッセイン（0.5% EtOH）
噴霧後　UV 照射

Table Ⅲ. 試料濃度と Rf 値の関係 (12 cm上昇)

プレート番号 / 試料濃度 / 化合物	Ⅰ		Ⅱ		Ⅲ	
	0.5% 単一試料溶液	0.5% 混液	0.5% 単一試料溶液	0.5% 混液	0.5% 単一試料溶液	0.5% 混液
β-NQ	0.35	0.32	0.33	0.33	0.28	0.28
ph Q	0.45	0.38	0.38	0.42	0.36	0.36
p-BQ	0.63	0.59	0.53	0.56	0.48	0.48
α-NQ	0.75	0.72	0.67	0.68	0.63	0.62
AQ	0.83	0.78	0.75	0.78	0.73	0.62
DAQ	0.89	0.87	0.83	0.86	0.83	0.80

0.5 %混液： $CHCl_3$, *o*-$C_6H_4Cl_2$ 等容溶液

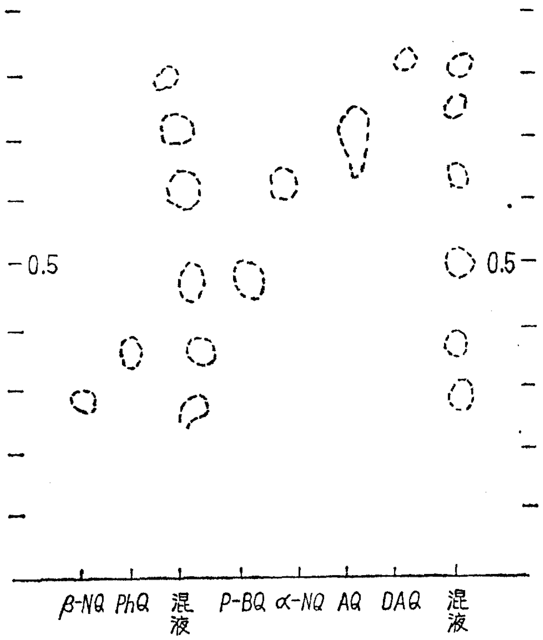

Fig. 2. DAQ を含む6種のキノンのクロマトグラム

吸 着 剤　silica gel G (Merck)

展開溶媒　石油ベンジン：アセトン：水 (50 : 50 : 35) 上層

展開時間　1時間10分

検 出 法　フルオレッセイン(0.5% EtOH) 噴霧後 UV 照射

次に結果をまとめると次のようになる.

1) 検液濃度が 0.1% では検出不十分であつた.

2) AQ は tailing しやすく，スポットはできるだけ少量とする必要があつた.

3) Rf 値は，検液の溶媒の種類にも，また濃度変化によつても (ただし 0.2～0.5 % においては) それぞれほとんど影響を受けなかつた.

4) DAQ と AQ の Rf 値が比較的近いために，DAQ を含む場合は，10 cm 上昇では不十分で，12 cm 上昇させることにより分離の目的を達することができた.

5) オルトキノン類はパラキノン類より Rf 値が小さい (α-NQ と β-NQ との比較)

6) 同じ系列では，ベンゼン環の増加とともに Rf 値が増大した. Rf 値の増大が，吸着クロマトグラフィーでは吸着性の減少と，すなわち分子の極性の減少にかなり関係するものとすれば，((5) の点ではかなりはつきりしている) ベンゼン環そのものは極性がないにもかかわらず，ベンゼン環の増加により分子全体として極性が減少すると考えられよう. ただ AQ と DAQ はベンゼン環の数が二個も異なるにもかかわらず両者の Rf 値が比較的近いということは興味があり，今後この点を掘り下げる予定である.