

氏名	小野 葵 おの あおい
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第502号
学位授与の日付	昭和50年11月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ガスクロマトグラフィーによるアルキルベンゼンの分離の研究

論文調査委員 (主査) 教授 加治有恒 教授 丸山和博 教授 岡 信三郎

### 論文内容の要旨

ガスクロマトグラフィーは、ガス化可能な各種の化合物の分離能が極めて高く、且つ定量性も良いので、物質の分離、定量等に広く利用されているが、分離の際の、試料の化学構造と固定相液体との関係についての研究は比較的少ない。申請者は各種のアルキルベンゼンを試料とし、多数の固定相液体を用いて、混合された試料相互間の相対保持時間を測定し、試料と固定相との相互作用について考察を試みた。主論文は3部8編から成り、その第一部では、一定のポリアルキルベンゼン類を試料とし、多数の置換芳香族化合物を固定相に用い、試料の分離因子と、各固定相に対応する Hammett の置換基定数  $\sigma$  との相関を求めた結果、 $o$ - または  $p$ - ジエチルベンゼンを基準とすると、 $p$ - シメンの分離因子は  $\sigma$  と直線相関を示し、またトリメチルベンゼンについても同様であることを認めた。

主論文第二部では、第一部の場合とは逆に、一定の（且つ各種の）固定相を用い、種々のアルキルベンゼン類の混合物を試料とし、その分離時における試料の保持時間  $t$  又は相対保持時間  $t_2/t_1$  と、試料のアルキル基に対応する  $\sigma$  値との相関を求めた結果、多数のモノ、およびジアルキルベンゼン類について、一般的に、Hammett  $\sigma$  よりも Taft の  $\sigma_p^0$ 、更に Karger の  $\sigma_c$  と、よりよい直線相関があることを認め、置換基の共鳴効果の寄与が、通常の反応におけるそれと異なることを示唆した。更に、この直線相関についての熱力学的な考察から、アルキル置換ベンゼン類相互間においては、

$$\log t_1/t_2 = \rho\sigma_c, \quad \log t_1/t_2 = \rho(\sigma^0 + \gamma\sqrt{\sigma_{R^+}})$$

で表わされる直線自由エネルギー関係が成立することを導出し、これに基づいて、付加共鳴係数  $\gamma$  の値を各種測定値について算出した結果、すべて  $\gamma$  が負値をとることを見出した。このことから、この分離機構は、Karger が示唆した試料と固定相との間の水素橋形成によるものとは考え難く、むしろ両者間の双極子相互作用によると考える方が妥当であることを指摘した。

主論文第3部では、4,4'-ジアルコキシアゾキシベンゼンの液晶を固定相に用いて、ジアルキルベンゼン類の分離傾向を調べた結果、このような直線配向性の強い液晶中では、通常の固定相による分離とは異

り、試料の直線構造（パラ置換）の寄与が大きく、より高沸点のメタ異性体の方が早く流出することを明らかにした。

参考論文は8編あり、その1は、キシレン類とエチルベンゼンの全混合物の分離に適する混合固定相の開発、その4は塩化ビニールを固定相に用いる研究、その5はピコリン類の分離のためのシリカゲル担体の検討であり、何れも主論文研究の基礎技術に関するものである。その2は種々の固定相に対応する $\sigma$ 値と試料の分離因子との相関を求めるために分離図と称する作図を考案したものであり、その6は Jaffe の  $\sigma_p$  値にこれを適用した例で、いずれも主論文第一部の前駆をなす。その7、その8は、夫々ポリメチルベンゼン及び $\alpha$ 置換トルエン類の相対保持時間と Jaffe の  $\sigma_p$  及び Taft の  $\sigma^*$  との相関を検べたもので、主論文第二部の先駆に当る。その3は高純度の m-三級ブチルトルエンの合成における最適条件を求めた研究である。

### 論文審査の結果の要旨

ガスクロマトグラフィーにより混合物試料の各成分を分離する場合、カラムの分離能については、平衡論的な研究も詳細に行なわれているが、分離の際の、試料の化学構造と、固定相液体との関係についての研究は比較的少くない。申請者小野葵はこの点の検討を試み、先づ主論文第一部において、一定のポリアルキルベンゼン類を試料とし、多数の置換芳香族化合物を固定相に用い、試料の分離因子と、各固定相に対応する Hammett の置換基定数 $\sigma$ との相関を検べ、分離図と呼ぶ独特の作図によって、直線相関のあることを指摘した。次いで、主論文第二部において、一定（且つ多種類）の固定相を用い、種々のアルキルベンゼン類の混合物を試料とし、その分離時における試料各成分の保持時間（Retention Time）と試料のアルキル基に対応する各種の置換基定数（Hammett の  $\sigma$ 、Taft の  $\sigma_p^0$ 、Karger の  $\sigma_c$  等）との相関を詳細に検討し、熱力学的考察から、相対保持時間と置換基定数との間に直線自由エネルギー関係が成立すべきことを提唱し、これに対応する湯川一都野式  $[\log t_2/t_1 = \rho(\sigma^0 + \gamma \Delta\sigma_{R+})]$  を用いて、その付加共鳴係数 $\gamma$ の値を算出した結果、この種の分離のすべてにおいて $\gamma$ が負値をとることを見出し、分離の要因として、試料と固定相との間の水素橋形成は考え難く、むしろ両者間の双極子相互作用によると考える方が妥当であるとした。主論文第三部においては、直線配向性の高い液晶を固定相とするときは、試料の直線構造（パラ置換）が分離傾向に大きく影響することを明らかにしている。以上の通り申請者はガスクロマトグラフィーによるアルキルベンゼンの分離について詳細に検討し、重要な結論と新味のある知見とを提出したものであって、この分野の進歩に貢献するところが少くない。参考論文8編は、いずれも興味ある成果をおさめている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。