

氏 名	荒 木 長 男 あら き たけ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 68 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 17 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Effects of Stationary Liquids on the Separation of Isomers of Aromatic Hydrocarbons in Gas Chromatography (ガスクロマトグラフィーにおける芳香族炭化水素異性体の分離に及ぼす固定相液体の影響)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 藤 永 一 太 郎 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

ガスクロマトグラフィーにおける固定相液体による分離の機構については今日まで深く究明されておらず、要求される分離効果を予測することは全く困難である。

著者は、従来はなほだ困難とされていたキシレン異性体の分離における固定相液体の影響について研究を重ね、キシレン異性体を分離できる固定相液体を新しく見出すとともに、固定相液体の性質と分離能力との間の規則性を究明し、さらにその規則性がキシレン異性体だけでなく、エチルトルエン異性体にもあてはまることを確認した。そしてその規則性にかんがりの普遍性があることから、ジアルキルベンゼン異性体の分離を有効に行なう固定相液体を予測する方法を提案した。また同時に、キシレン、エチルトルエンなどの系列の芳香族炭化水素の分離を支配する作用因子について考察を加え、これが π -錯化合物の生成に起因するものであることを推論した。

主論文は、キシレン異性体とエチルトルエン異性体との挙動を対比し、上記結論を導くまでの経緯に関するものである。オルト、メタ、パラエチルトルエン異性体と、それらと同じ異性体関係にある n -プロピルベンゼンとを、13種の芳香族炭化水素誘導体の固定相液体を用いて、その分離効果を比較した。13種の固定相液体のうち7種は α -ナフチルアミン、 α -ナフトール、ベンゾフェノン、1,3-ジフェニルベンゼン、フタル酸ジオクチル、ジクロルナフタリン、およびメタジニトロベンゼンであって、これらは分離因子 $S_{1,2}$ と置換基定数 σ_p との関係すなわち $S_{1,2}-\sigma_p$ 曲線が、著者の作製した分離図によくあてはまる典型的な置換基をもつ芳香族固定相液体であり、他の6種はリン酸トリクレジル、7,8-ベンゾキノリン、フルオレノン、 α -ナフトニトリル、フルオレンピクラート、および1,4-ジクロル2-ニトロベンゼンであって、これらは分離図から若干はずれる効果を示す置換基をもつ固定相液体である。前者の7種においては、パラキシレンを基準としたキシレン系列の $S_{1,2}-\sigma_p$ 曲線とパラエチルトルエンを基準としたエチルトルエン系列の $S_{1,2}-\sigma_p$ 曲線とは互いにかんがりの平行関係を示し、上記分離図が一般的に意味をもつことを確認した。またこれと同時に、キシレン系列とエチルトルエン系列とはともに共通の作用因子に

より分離が支配されていることも明らかになった。後者の6種を加えた13種の固定相液体において、キシレン系列における分離因子とエチルトルエン系列におけるそれとの差 $\Delta S_{1,2}$ とは、おおむね一定値になることを見出し、上記結論をさらに確実にするとともに、その値 $\Delta S_{1,2}$ を用いて与えられた固定相液体における分離因子を予測することができることを知った。 $S_{1,2}-\sigma_p$ 曲線は、正確にハメット則にあてはまるものではないが、ハメット則との類似性の認められることから、弱い π -錯化合物の生成が、本分離機構の主体をなすものであることを推論した。

参考論文のその1、その2、その3およびその4は、いずれもガスクロマトグラフィーの固定相液体に関する研究であって、単独の固定相液体である α -ナフチルアミン、および混合固定相液体であるフルオレノン/ β -ナフチルアミン、パラクロルベンゾフェノン/ β -ナフチルアミンなどの発見と、分離因子 $S_{1,2}$ と置換基の σ_p 値とをハメット則の点から研究したものとである。

論文審査の結果の要旨

著者は、従来はなはだ困難とされていたキシレン異性体の分離における固定相液体の影響について研究を重ね、キシレン異性体を分離できる固定相液体を新しく見出すとともに、固定相液体の性質と分離能力との間の規則性を解明し、その規則性にかかなりの普遍性があることから、ジアルキルベンゼン異性体の分離を有効に行なう固定相液体を予測する方法を提案している。また同時に、キシレン、エチルトルエンなどの系列の芳香族炭化水素の分離を支配する作用因子についても考察を加え、これが π -錯化合物の生成に起因するものであることを推論している。

要するに、著者の学位論文は、ガスクロマトグラフィーにおける芳香族炭化水素異性体の分離に及ぼす固定相液体の影響を究明して、有効な各種固定相液体の発見や、その作用因子などについて重要な示唆を与えたもので、ガスクロマトグラフィーの発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。