fides, while the order is reversed for β -carbons. This would be explained by an alternately inductive effect of R(SR) group.

The ^{13}C chemical shifts of sp^3 and sp^2 carbons at α -position for sulfur-containing compounds lie in the range of 15 to 46 ppm and 76 to 177 ppm, respectively. In sp^3 carbons at α -position, the resonances are roughly shifted to lower field in the order of $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\overset{|}{\text{CH}}-$ and $-\overset{|}{\text{C}}-$. The chemical shifts of sp^2 carbons at α -position are shifted to lower field with increasing number of hetero-atoms in a molecule.

(Received June 23, 1976)

Keywords

Carbon-13 NMR chemical shift

α - and β -carbon

Thiols, sulfides, disulfides

芳香族カルボン酸のレーザー熱分解

ガスクロマトグラフィー

——水素化アルミニウムリチウムの

添加による効果——

小島次雄, 森下富士夫, 岡野輝雄*

(1976 年 6 月 21 日受理)

1 緒 言

既報^{1)~5)}で著者らは固体レーザーの光を利用する熱分解ガスクロマトグラフィーを提案し、幾つかの種類化合物を試料として親化合物の分子構造と分解生成物の分布の関連性について論じた。分解のための一つの試料として芳香族カルボン酸を選ぶと、分解生成物として2種の化合物、すなわち、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ の炭化水素と無機ガスから成る低分子量成分と一連のベンゼン誘導体が得られる。分解生成物のガスクロマトグラムから、親物質の構造を推定する場合、アセチレンを主とする前者の生成物からは有用な情報を得ることはできない。後者の分子量の高い生成物は、初期の結合の開裂に続いて、水素引き抜き反応などの二分子的な過程を経て生じたものと考えられ、もとの構造を推定するのに役立つ。試料に金属水

素化合物を添加して分解を行えば後者の生成物の生成量を増加させることが可能であると考え、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)を用いて実験を行ったところ著しい効果のあることが認められた⁶⁾。この研究では水素化ホウ素ナトリウムの代わりに水素化アルミニウムリチウム(Li-AlH_4)を添加し、その効果について調べた。

2 実 験

本研究で用いた熱分解ガスクロマトグラフ系は既報^{1)~5)}で述べたものと同じである。まず市販の特級又は1級のカルボン酸に光吸収剤として粉末炭素を混合した。その重量比(カルボン酸/粉末炭素)は95/5である。更にこの混合物に水素化アルミニウムリチウムを、その重量百分率が0, 1, 2, 5, 10, 20%になるように添加した。このようにして調製した試料をキャリアガスの気流中でノーマルレーザーの非集束光によって分解した。レーザー出力は0.5 Jである。分解生成物の分離条件を以下に示す。

分離カラム：ステンレススチール製，長さ2 m，内径3 mm

充てん剤：9% Apiezon L を Gas Chrom Q {(80~100)メッシュ}に含浸したもの。

カラム温度：2分間60°Cに保持した後，8°/minで220°Cまで昇温。

キャリアガス：窒素

検出器：水素炎イオン化検出器

分解生成物の同定のために，日立製 RM-50GC 型ガスクロマトグラフ-質量分析計を使用した。

3 結果と考察

最初に安息香酸を試料化合物として，水素化ホウ素ナトリウム(分子量37.8)と水素化アルミニウムリチウム(分子量37.9)の添加量が分解パターンに及ぼす効果を調べた。どちらの水素化合物もわずかな量を添加すれば，低級炭化水素の生成が極端に減少し，ベンゼンの生成量(ピーク面積百分率)が急激に増加することが認められた。ベンゼンの相対的な生成量はこれらの水素化合物の添加量の増加とともに増加するが，水素化ホウ素ナトリウムでは20%以上の添加量で相対的な生成量が一定となるのに対して，水素化アルミニウムリチウムでは5%以上の添加量で一定となる。一定となったときのベンゼンの相対的な生成量は両者でほぼ同じである。二つの水素化合物の分子量がほぼ等しいことを考慮すれば，水素化アルミニウムリチウムのほうがより少量の添加で大きな効果を示すことが分かる。水素化アルミニウムリチウムの

* 京都大学工学部工業化学教室：京都府京都市左京区吉田本町

添加量が 20% になるとトルエンのピーク(ピーク面積百分率, 約 5%) が観測された。クロマトグラムを解釈するうえでトルエンピークは必ずしも好ましくない。そこで最適の添加量として 5% を選び, この重量百分率になるように水素化アルミニウムリチウムを混合して, 幾つかのカルボン酸の分解を行った。結果を Fig. 1 に示す。(a) は水素化アルミニウムリチウムを添加しない場合の結果であり, (b) は 5% の水素化アルミニウムリチウムを添加したときの分解パターンである。上に述べたように, どの場合にも脱炭酸で生じたベンゼン誘導体の相対的な生成量は水素化アルミニウムリチウムの添加によって著しく増加している。これらの生成物は親物質の構造の特徴を残しているのでもとの構造を推定する際に有用である。ベンゼン環に他の官能基を有するカルボン酸の場合にも同様の効果が認められる。特に *p*-メトキシ安息香酸を試料とする場合は, 水素化アルミニウムリチウムが無添加のとき (6a) にはほとんど認められなかったアニソールのピークが水素化アルミニウムリチウムの添加によって, かなり大きく出現している (6b)。一部の官能基は水素化アルミニウムリチウムによって還元される。例えば, *p*-ニトロ安息香酸を水素化アルミニウムリチウムの共存下で分解すると, ニトロ基が還元されてアニリンが生じ, ニトロベンゼンの生成は認められなかった (8b)。このような反応は加熱されて分解するまでの極めて短い時間の間に融解した試料の液体中で起こったものと考えられる。水素化ホウ素ナトリウムを添加した場合には還元されないニトロ基がかなり残る。すなわち, アニリンとともにニトロベンゼンの生成が観測される⁵⁾。

以上述べた水素化アルミニウムリチウムの作用の機構を明らかにすることは困難である。可能なものとして次の二つの過程が考えられる—— i) 試料の分解時に, 同時に水素化アルミニウムリチウムから多量の水素ラジカルや活性な水素分子が発生し, 試料からの初期フラグメントを捕そくする。ii) 加熱から分解までの極めて短い時間内に試料が融解し, そのために試料分子と水素化アルミニウムリチウムの接触が密になって, 例えば, 塩形成などの反応が液体中で起こり, その後に分解が始まる。水素化アルミニウムリチウムの代わりに重水素化アルミニウムリチウムを, 安息香酸に添加して分解を行うと, C_6H_6 と C_6H_5D が約 5:1 の割合で生成した。この結果から水素化アルミニウムリチウムの作用機構についての明確な示唆を得ることはできないが, 上述の二つの過程が水素化アルミニウムリチウムの作用としてともに寄与しているのではないかと考えられる。

Fig. 1 Degradation patterns of aromatic carboxylic acids

Laser output : 0.5 J; (a) Acid : 95 wt%, Carbon : 5 wt%; (b) Acid+Carbon : 95 wt% (Acid : 95 wt%, Carbon : 5 wt%), $LiAlH_4$: 5 wt%; Sample compound:

文 献

- 1) T. Kojima, F. Morishita : *J. Chromatog. Sci.*, **8**, 471 (1970).
- 2) 小島次雄, 森下富士夫 : 本誌, **20**, 1303 (1971).
- 3) F. Morishita, T. Kojima : *Anal. Lett.*, **6**, 179 (1973).
- 4) 小島次雄, 森下富士夫 : 本誌, **23**, 936 (1974).
- 5) T. Kojima, F. Morishita, Y. Uegaki : *Chem. Lett.*, **1974**, 1317.

☆

Laser pyrolysis gas chromatography of aromatic carboxylic acids; Effect of addition of lithium aluminum hydride. Tsugio KOJIMA, Fujio MORISHITA and Teruo OKANO (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Pyrolysis of an aromatic carboxylic acid gives the

product formed by decarboxylation, which is useful for the elucidation of the parent structure. To increase the yield of such a product, the authors added lithium aluminum hydride (LiAlH_4) to each mixture composed of a sample acid and powdered carbon. Then the sample material was degraded by a defocused laser beam in the normal pulse mode. The laser output used was about 0.5 joule. The degradation pattern of benzoic acid changes remarkably by the addition of only slight amount of LiAlH_4 . When the amount of this additive is more than or equal to 5 wt%, almost similar results are obtained. In the degradation of several aromatic acids, the addition of LiAlH_4 results in significant increases in the relative yields of the decarboxylated products, *e.g.*, benzene, toluene, chlorobenzene and anisole from benzoic, *p*-toluic, *p*-chlorobenzoic and *p*-methoxybenzoic acids, respectively. These products keep characteristics of the parent structures. On the other hand, the yields of low molecular weight products are decreased. LiAlH_4 is more effective than sodium borohydride. Some substituents are reduced by LiAlH_4 in the course of degradation process. When *p*-nitrobenzoic acid is degraded in the presence of LiAlH_4 , nitrobenzene is not produced but aniline is.

(Received June 21, 1976)

Keywords

Aromatic carboxylic acid

Laser

Lithium aluminum hydride

Pyrolysis gas chromatography

PVC マトリックス膜型塩素酸 イオン電極

深町和美*, 石橋信彦**

(1976 年 6 月 24 日受理)

1 緒 言

塩素酸イオンの分析法¹⁾には、従来、硫酸第一鉄又は亜硝酸ナトリウムを用い、塩素酸イオンを塩素イオンに還元した後、硝酸銀を加えて塩化銀の沈殿として重量分析する方法、ベンジジン二塩酸塩による吸光光度法、あ

るいは間接原子吸光分析法²⁾などがある。

一方、塩素酸イオンに感応する液膜型イオン電極は既に Ross ら³⁾及び著者ら⁴⁾の報告があるが、液膜型イオン電極は使用に不便な点があるので本報では感応液膜物質をポリ塩化ビニル(PVC)膜内に保持させた PVC 膜型塩素酸イオン電極を試作し、感度、選択性など電極特性を検討した。

最近, Hiiri ら⁵⁾は塩素酸型イオン交換体を溶媒抽出法で調整後、抽出溶媒は除去したこのイオン交換体を PVC 膜中に保持させて製作した PVC 膜型塩素酸イオン電極の電極特性について報告しているが、著者らは抽出溶媒を除かないで PVC 膜中にイオン交換体を保持させて調整した感応 PVC 膜を用いた電極について検討した。

本報では上記の電極特性とともにこのイオン電極の応用面を若干検討したので併せて報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

塩素酸ナトリウムは片山化学製特級試薬を、塩化トリオクチルモノメチルアンモニウムは同仁薬化学製ドータイトカブリコートを用いた。その他の試薬及び溶媒は市販特級をそのまま使用した。

2.2 電極感応膜の作製

溶媒抽出法により調製したカブリコート塩素酸塩の 1,2ジクロロエタン溶液(11.1%) 4.5 g を 12.5% PVC-THF(PVC のテトラヒドロフラン溶液) 8 g と混合した後、ジオクチルフタレート 2 g を混合し、約 40°C の水浴上で加熱脱泡する。この混合液をガラス板上に膜の厚さが(0.5~1.0) mm となるように流し移し、約 48 時間静置して溶媒を揮散させ感応膜を得た。

2.3 イオン電極の構成と電位測定

2.2 で得た感応膜を PVC 管(外径 12 mm, 内径 6 mm)の下端に PVC-THF 溶液を接着剤としてはり付けするか、あるいはこの膜をオリオン社製液膜型イオン電極ボデー 92 型に装着した後、PVC 管の内部及びボデー内部に内部参照液として 0.1M 塩素酸ナトリウム-0.1M 塩化ナトリウム水溶液を入れ、内部参照電極として銀-塩化銀電極を用いて電極本体を作製した。電極電位測定は次の構成によって行った。

* 福岡県衛生公害センター：福岡県筑紫郡太宰府町大字向佐野字迎田 39

** 九州大学工学部工業分析化学教室：福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1