ゆえに

$$\frac{1}{x-x_0} = \frac{1}{x-\frac{G}{k_B L}(x-x_{1,B})} = \frac{1}{1-\frac{G}{k_B L}} \cdot \frac{1}{x+c}$$

ただし

$$c = \frac{\frac{G}{k_B L} \cdot x_{1,B}}{1 - \frac{G}{k_B L}}$$

よって

$$N_{OG} = \int_{x_{1,B}}^{x_{F,B}} \frac{dx}{x-x_0} = \frac{2.303}{1-\frac{G}{k_B L}} \cdot \log \frac{x_{F,B}+c}{x_{1,B}+c} \quad (27)$$

ここで $x_{F,B}$ および $x_{1,B}$ は次のようにして求められる。いまトップ成分中の B 成分含有率を b_1 wt% とする。A 成分はボトムよりほとんど溶出しないので無視する。 F_A (g-A/min) の速度で A 成分をフィード部より導入すると、トップ部より F_A (g-A/min) の速度で A 成分は溶出してくる。ゆえにトップにおける A 成分のキャリアガス中濃度 $x_{1,A}$ は $x_{1,A} = F_A/G$ である。ところが B 成分は b_1 wt% 含まれているのであるから B 成分のキャリアガス中濃度 $x_{1,B}$ は

$$x_{1,B} = \frac{F_A}{G} \cdot \frac{b_1}{100} \quad (\text{g-B/ml-N}_2) \quad (28)$$

他方フィード部における液相中の B 成分濃度 $y_{F,B}$ (g-B/ml-PEG) は

$$y_{F,B} = \frac{F_B}{L} \quad (\text{g-B/ml-PEG})$$

表 3 n と N_{OG} および H.E.T.P. と H_{OG} の比較

	n	N_{OG}	H.E.T.P. (cm)	H_{OG} (cm)
1	16.6	20.8	4.54	3.60
2	18.0	20.1	4.18	3.70
3	18.0	22.3	4.16	3.36
4	13.8	16.7	5.45	4.49
5	13.2	16.5	5.67	4.54
6	10.4	12.5	7.25	6.01
7	13.8	16.7	4.40	4.49
8	14.1	15.8	5.30	4.74
9	15.6	16.8	4.81	4.46
10	21.2	21.5	3.54	3.49
11	10.6	12.7	7.07	5.92
12	15.9	19.3	4.71	3.90
13	13.2	15.4	5.66	4.86
14	17.4	17.6	4.31	4.27
15	9.22	9.72	8.14	7.72
16	9.90	11.1	7.60	6.79
17	12.8	14.5	5.87	5.15
18	10.6	11.9	7.04	6.30
19	12.1	12.1	6.18	6.20
20	8.70	7.80	8.51	9.61
21	9.70	9.85	7.61	7.62

ところが $y_{F,B} = k_B \cdot x_{F,B}$ であるのでフィード部における気相中の B 成分濃度 $x_{F,B}$ (g-B/ml-N₂) は

$$x_{F,B} = \frac{F_B}{L \cdot k_B} \quad (\text{g-B/ml-N}_2) \quad (29)$$

(27) 式を用いて前出 “3 分配係数と HETP” で行なった約 20 種の実験について N_{OG} および H_{OG} を計算した結果を表 3 に示してある。 N_{OG} と理論段数 n , H_{OG} と HETP の値はほぼ一致する結果が得られた。なお実験条件は表 1 の場合と同じである。

向流型連続ガスクロマトグラフの試作

(昭和 45 年 9 月 29 日受理)

荒木 峻・鈴木 繁喬・岩原 英雄・高畑 靖世^{*1}

著者らは向流型連続ガスクロマトグラフの開発およびその分離能の基礎的研究¹⁾、最大試料処理量および総括蒸気基準物質移動数 (N_{OG}) を求める式の理論的誘導²⁾などを行なってきたが、本報告ではこの蓄積された資料を基礎として分離管断面積を 25 倍にスケールアップして試料処理量を増大した装置を試作し、その装置の大型化の経過も含めその性能を報告する。大型化したこの装置の分離管は、内径 30 mm で分離部およびストリップング部はそれぞれ 150 cm であり、乾燥空気をキャリアガスとしてコンプレッサーで供給している。分離管断面積の違いによる分離能への影響に関しては予想に反して 30 mm 分離管のほうが 6 mm 分離管よりも良好な結果となった。また理論的に算出した最大試料処理量と実験により求めた最大試料処理量とがかなりよく一致した。

1 緒言

著者らは通常の手段では分離し難い有機混合物系の分離、不純物の濃縮、多量の純物質の精製などを目的として、向流型連続ガスクロマトグラフを試作し種々の二成分系の分離を行ない、分離条件の設定法、理論段数の取扱い方法、最大試料処理量、総括蒸

気基準物質移動数の問題等を検討して報告して来た^{1,2)}。

その後かなりの基礎データが集積されたので、それに基づいて試料処理量増大を目的として分離管内径を 6 mm より 30 mm に増大した装置を試作した。分離管の分離部およびストリップング部の長さはそれぞれ 150 cm であり、試料は分離部の中間より定流量ポンプにより連続的に導入される。分離管の充てん物はステンレススチール製蒸留用充てん物ナニワパック 1 型 (0.9×1.8×1.8 mm³) を使用した。ナニワパック 2 型 (1.25×2.5×2.5 mm³) を使用すると分離効率が非常に悪くなることがわかった。キャリアガスは窒素を使用しても空気を使用しても別に異なることはなかった。またナニワパック 1 型を使用しての分離管断面積の違

^{*1} Shun ARAKI, Shigetaka SUZUKI, Hideo IWAHARA, Yasuyo TAKAHATA 東京都立大学工学部工業化学科：世田谷区深沢。

1) 荒木 峻, 鈴木繁喬, 高畑靖世, 工化, 73, 923 (1970)。

2) 荒木 峻, 鈴木繁喬, 岩原英雄, 高畑靖世, 工化, 74, 647 (1971)。

いによる分離能への影響に関しては予想に反して 30 mm 分離管のほうが 6 mm 分離管よりも良好であった。また一般のガスクロマトグラフと異なり、試料導入速度が大きくなるとカラム効率が高くなる傾向が見られた。この原因は現在検討中である。さらに理論式により算出した最大試料処理量と実験的に求めた最大試料処理量とがほぼ一致することが確認された。

2 装 置

向流型連続ガスクロマトグラフのフローダイアグラムを図 1 に示す。分離管は 3 箇所フランジ構造を持つ硬質ガラス製で内径 30 mm, 全長 3 m である。キャリアガス (空気) はコンプレッサー q により分離管内に送り込まれる。キャリアガスの乾燥にはシリカゲルを詰めた乾燥塔 p およびモレキュラーシーブを詰めた乾燥塔 o を使用している。試料 k は分離部の中間点 c にあるフランジのパッキング (シリコンゴム製) に差込まれた注射針を通して定流量ポンプ j で分離管内に連続的に導入される。PEG トラップ l は内径 0.6 cm, 長さ 30 cm の垂直に立てたガラス管にナニワパック 2 型を充填したもので、分離管と同じ温度に加熱してあるので、B 成分はキャリアガスとともにトラップを通過するが、PEG 400 は凝縮して分離管に重力による自然落下でもどようになっている。図 2 に試料導入部および PEG トラップの構造を示してある。

図 1 向流型連続ガスクロマトグラフのフローダイアグラム

図 2 試料導入部および PEG トラップ

3 操 作 法

操作法は既報¹⁾と同様である。

2 充 て ん 物

向流型連続ガスクロマトグラフの分離管内では気相と液相の接触面積を大きくして試料の分配平衡を迅速に達成させる必要がある。したがって充填物は十分な表面積を有し、かつ液体は均一に薄膜状で重力により自然落下をするような構造を持ったものである必要がある。さらに多量のキャリアガスを流してもフラッディングを起こさないこと、化学的に不活性でキャリアガス、液体、試料等と反応を起こさないこと、分離管内でキャリアガスの圧力降下をあまり起こさないような構造であることおよび軽くて強度の大きい充填物であること。これは特に分離管を大きくした場合充填物が自重で変型破壊を起こす可能性がある点および比重の大きな充填物はそれに耐えるだけの強度のある分離管材質を選択しなければならないという点に特に注意が必要であるためである。本装置に使用した充填物はステンレススチール製コイル状の蒸留用充填物 ナニワパック 1 型および 2 型である。諸性質を表 1 に示す。この 2 種類の充填物を分離管に充填し、シクロヘキサンとベンゼンの等量 (重量) 混合物を試料として分離実験を行ない分離能などを比較検討した。結果を図 3 に示す。ナニワパック 2 型による分離の場合にはシクロヘキサンおよびベンゼンの分配係数があたかも小さくなったような結果を示している。すなわち分離することのできる G/L の値の範囲が分離条件式^{*2}により計算した G/L の範囲 ($38 < G/L < 240$, 40°C) より小さい値になりすぎている。これに反してナニワパック 1 型を使用すると良好に分離することのできる G/L の値の範囲が広

表 1 充填物の諸性質

	ナニワパック 1 型	ナニワパック 2 型
寸 法 (mm)	0.9×1.8×1.8	1.25×2.5×2.5
ワイヤーの径 (mm)	0.19	0.254
表 面 積 (m^2/m^3)	3.743	2.841
密 度 (ton/m^3)	1.5	1.5

図 3 二成分系の分離における充填物の影響

○: ナニワパック 1 型, $L=0.183(\text{l/hr})$, ×: ナニワパック 2 型, $L=0.192(\text{l/hr})$, 試料: シクロヘキサン (50 wt%) - ベンゼン (50 wt%) 系, 分離管温度: 40°C , 試料注入速度: $20(\text{ml/hr})$

*2 既報¹⁾の (3) 式。

図4 充填物のカラム効率への影響

○：ナニワパック1型， $L=0.183$ (l/hr)，×：ナニワパック2型， $L=0.192$ (l/hr)，試料：シクロヘキサン (50 wt%) - ベンゼン (50 wt%) 系，分離管温度：40℃，試料注入速度：20 (ml/hr)

く，かつ分離条件式を満足する G/L の値の範囲で分離が行なわれている。またこの実験結果から H_{OG} (総括蒸気基準1物質移動あたりの高さ，カラム効率を表わす尺度でこの場合 HETP とほぼ一致した) を算出すると図4となる。ナニワパック2型と比較してナニワパック1型は広い G/L の範囲で H_{OG} が小さな値となっている。この原因としてナニワパック2型は1型と比較して単位体積当りの表面積が小さいので，液体流量が等しい場合充てん物に付着する液体の膜の厚さが大きいので実際に気液平衡が行なわれるのは液体の表面に近い部分だけで，気液平衡に使われていない液体が存在し，そのために分離することのできる G/L 値の範囲が分離条件式により求めた値よりも小さくなるのであろう。また液膜が厚くなると気液2相間で平衡に達するのに時間がかかり，その時間の遅れがカラム効率の低下となっているのであろう。

5 液体流量とキャリアーガス流量

向流型連続ガスクロマトグラフの分離条件は分離条件式で示されるが，液体は気相と液相が瞬時に平衡状態に達するような薄い均一の厚さの膜状態で降下しかつ気相との接触面積が大きい状態が保たれるような液体流量でなければならない。図5はシクロヘキサン (50 wt%) - ベンゼン (50 wt%) 系の代表的分離例である。種々の液体流量 L (l/hr) におけるキャリアーガス流量 G (l/hr) を変化させた場合のトップおよびボトム溶出成分中のベンゼン含有率 (wt%) 変化を示している。図5で示されるようにキャリアーガス G の変化によりトップ溶出成分のベンゼン含有率 (wt%) は下に凸の曲線となっている。その曲線の最小値は，分離条件式により算出した分離することのできるキャリアーガス流量の範囲のほぼ中間付近である。またボトム溶出成分のベンゼン含有率はキャリアーガス流量 G の広い範囲にわたって100%に近い。また液体流量は直接充てん物表面上の液体膜の厚さに関係するので分離効率に大きな影響を与えるものと思われる。図6はベンゼン-シクロヘキサン系についての液体流量と H_{OG} の関係を示している。 H_{OG} は液体流量 L 一定 (0.075, 0.145, 0.183 l/hr) 下でキャリアーガス流量 G を変化させて分離実験を行ないトップ溶出成分中のベンゼン含有率の最小値およびその時のキャリアーガス流量が

図5 シクロヘキサン-ベンゼン系の分離

×： $L=0.075$ (l/hr)，○： $L=0.145$ (l/hr)，●： $L=0.183$ (l/hr)
試料：シクロヘキサン (50 wt%) - ベンゼン (50 wt%) 系，分離管温度：40℃
試料注入速度：20 (ml/hr)，充填物：ナニワパック1型

図6 液体流量 L と H_{OG} の関係

試料：シクロヘキサン (50 wt%) - ベンゼン (50 wt%) 系，分離管温度：40℃
試料注入速度：20 (ml/hr)，充填物：ナニワパック1型

ら算出した。液体流量 L が 0.1~0.15 (l/hr) の範囲でトップ溶出成分のベンゼン含有率が 0.01% 以下で H_{OG} は 4 cm 以下となり最も効率よく分離することができる。液体流量が 0.15 (l/hr) 以上になると液膜の厚さが増加し気液相間での平衡に達するのに要する時間が長くなるため分離効率が低下するものと考えられる。他方液体流量 L が 0.1 (l/hr) 以下になると，液体が分離管内で均一に落下し難くなるため分離効率が低下するものと考えられる。

5 分離管の径

一般に，同じ充てん物を用いた場合，径の異なる分離管においては液体およびキャリアーガスの流れは分離管の径が大きくなるほど不均一になり，カラム効率は低下すると言われている。ところがナニワパック1型を充てん物として使用しての分離管断面積の違いによる分離能への影響に関しては予想に反して 30 mm 分離管のほうが 6 mm 分離管よりも良好であった。図7はシクロヘキサン (50 wt%) - ベンゼン (50 wt%) 系の，図8はベンゼン (50 wt%) - エチルアルコール (50 wt%) 系の分離における 6 mm 管と 30 mm 管の分離状態の比較を示している。試料導入速度は 6 mm 分離管では 1 (ml/hr)，30 mm 分離管では 20 (ml/hr) である。相当する各 G/L 値におけるカラム効率を比較すると 30 mm 分離管では 6 mm 分離管よりも1桁以上も純度の高いトッ

図 7 分離管径が異なる場合におけるシクロヘキサン-ベンゼン系の分離の比較

○: 30 mm 分離管, $L=0.183$ (l/hr), ×: 6 mm 分離管, $L=0.134$ (ml/min), 分離管温度: 40°C, 充填物: ナニワパック 1 型, 試料: シクロヘキサン (50 wt %)-ベンゼン (50 wt %) 系

図 8 分離管径が異なる場合におけるベンゼン-エチルアルコール系の分離の比較

○: 30 mm 分離管, $L=0.110$ (l/hr), ×: 6 mm 分離管, $L=0.072$ (ml/min), 分離管温度: 45°C, 充填物: ナニワパック 1 型, 試料: ベンゼン (50 wt %)-エチルアルコール (50 wt %) 系

ブおよびボトム溶出成分が得られた。図 9 は図 8 より H_{OG} を算出し各 G/L に対し図示したものである。図 9 に示されるように、相当する G/L 値において 30 mm 分離管の H_{OG} は 6 mm 分離管の H_{OG} の 1/3 以下であり、また広い G/L 値の範囲で H_{OG} の値はあまり変化がない。30 mm 分離管ではその内径に比較して充てん物の大きさが相対的に小さくなっているため分離管内壁付近と中心付近での充てん密度の差が小さくなり、キャリアガスや液体の流れがより均一になったのでカラム効率が上がったのであろう。

7 試料導入速度とカラム効率

一般のガスクロマトグラフにおいては試料注入量が多くなるとカラム効率は低下すると言われている。しかしこの向流型連続ガスクロマトグラフにおいてはカラム効率はほとんど変わらずむしろ逆の結果となった。図 10 にシクロヘキサン-ベンゼン系の分離に

図 9 分離管径の違いとカラム効率の関係

○: 30 mm 分離管, $L=0.110$ (l/hr), ×: 6 mm 分離管, $L=0.072$ (ml/min), 分離管温度: 45°C, 充填物: ナニワパック 1 型, 試料: ベンゼン (50 wt %)-エチルアルコール (50 wt %) 系

図 10 試料注入速度とカラム効率の関係

○: HETP, ×: H_{OG}
 $L=0.137$ (l/hr), $G=16.9$ (l/hr), 分離管温度: 40°C, 試料: シクロヘキサン (50 wt %)-ベンゼン (50 wt %) 系, 充填物: ナニワパック 1 型

における試料導入速度とカラム効率の関係を示してある。分離管温度 40°C, $G=16.9$ (l/hr), $L=0.134$ (l/hr), ストリッピング部温度 80°C の分離条件で試料導入速度を 10, 20, 30 (ml/hr) と変化させてトップ溶出成分の組成より HETP および H_{OG} を算出した。試料導入速度が大きくなるに従い HETP および H_{OG} が小さくなる傾向が見られるが、この理由は現在検討中である。

8 最大試料処理量

最大試料処理量に対する考察はこの向流型連続ガスクロマトグラフの研究の中で最も大きな課題の一つである。最大試料処理量は、その分離管温度における分配係数、試料の蒸気圧、キャリアガス流量、液体流量、試料の組成、試料の分子量などによりきまる。実験においては常に試料の沸点以下の温度で操作しているので、処理量以上に試料を導入すると処理しきれない量は重力により液相とともに自然落下しストリッピング部でストリッピングされボトム側のトラップで捕集される。したがって最大試料処理

図 11 試料導入速度とボトム溶出成分組成変化

$L=0.152$ (l/hr), $G=18.4$ (l/hr), 分離管温度: 40°C , 充填物: ナニワパックス 1 型, 試料: シクロヘキサン (50 wt %)–ベンゼン (50 wt %) 系

図 12 試料導入速度とボトム溶出成分組成変化

$L=0.110$ (l/hr), $G=33.0$ (l/hr), 分離管温度: 45°C , 充填物: ナニワパックス 1 型, 試料: ベンゼン (50 wt %)–エチルアルコール (50 wt %) 系

量以上に試料を導入するとトップ部では分離精製された分配係数の小さな成分が溶出するが、ボトム部では精製された分配係数の大きな成分と処理しきれなくて未分離のまま自然落下してきた試料とがともに溶出してくるからボトム溶出成分の純度が急激に悪くなる。ゆえに実験的に最大試料処理量を求めるには試料導入速度を変化させてみてそれに対応するボトム溶出成分の組成変化を調べることにによりわかる。図 11 はシクロヘキサン (50 wt %)–ベンゼン (50 wt %) 系の分離において試料導入量を変化させた時のボトム溶出成分中のシクロヘキサンの含有率の変化を示している。試料導入速度が 22 ml/hr 付近でボトム溶出成分の純度が悪くなり始めるが、この値は最大試料処理量の理論式^{*3}により算出した理論値 21.4 ml/hr とほぼ一致する。同様に図 12 はベンゼン (50 wt %)–エチルアルコール (50 wt %) の分離における試料導入量変化に対するボトム溶出成分の組成変化を表わしている。最大処理量理論値は 25.4 ml/hr である。

9 分配係数のみに基づく分離

向流型連続ガスクロマトグラフにおいては 2 成分系の分離は分配係数の違いによってのみ達成される。このことは次の実験結果

*3 既報²⁾ の (18) 式。

表 2 分離条件

分配係数	ベンゼン–トルエン系		ベンゼン–エチルアルコール系	
	ベンゼン	トルエン	ベンゼン	エチルアルコール
分配係数	196	410	196	390
分離管温度 ($^{\circ}\text{C}$)	45		45	
液体流量 (l/hr)	0.0966		0.110	
試料導入速度 (ml/hr)	10		20

図 13 ベンゼン–トルエン系とベンゼン–エチルアルコール系の分離の比較

○: ベンゼン–トルエン系, $L=0.0966$ (l/hr)

×: ベンゼン–エチルアルコール系, $L=0.110$ (l/hr)

分離管温度: 45°C , 充填物: ナニワパックス 1 型

からも言えるであろう。すなわちベンゼン–トルエン系と分配係数がほぼ同じベンゼン–エチルアルコール系の分離結果を図 13 に示す。このように化合物が異なっても分配係数がほぼ同じならば同じような分離結果が得られることが確認された。分離条件は表 2 に示す。

10 考 察

著者らは純物質の精製や不純物の濃縮を目的として向流型連続ガスクロマトグラフを開発してきた。この装置は試料導入を連続的に起こすことにより試料処理量を増大することができた。しかし蒸留法によるほど処理量が大いわけではないのでむしろ蒸留法を含めた、通常的手段では分離することのできないあるいは困難な混合物系の分離、不純物の濃縮、またはまず蒸留法などでかなりの純度まで精製した後さらに純度を高くするのに用いるなどの特殊な用途に使うのが本筋であろう。以下個々の問題点について検討する。

10.1 液体

液体は現在 PEG 400 を使用しているが、ストリッピング部で約 85°C に加熱されるため、ボトムからの PEG の流出が起きている。現在のところ PEG トラップ (図 2) はあまり効果が期待できない。この液体の流出は溶出成分の汚染の原因となり、また PEG 400 のうち低沸点成分が溶出することにより液体の粘度が徐々に高くなることおよびそれに伴い液体の極性が弱くなることが考えられる。

つぎに液体として PEG 400 だけに限らず他の液体の使用やまたシリカゲルの微粉末などを液体に混合して液体の選択性を向上させることなども考える必要がでてくるであろう。

10・2 充てん物

充てん物は液体が均一に落下し、かつ表面積が広く、キャリアーガスの通りのよいナニワパック 1 型を使用している。充てん物の性能は直接カラム効率に関係してくるのでさらに優秀な充てん物の検討が必要と思われる。

10・3 分離管

分離管は液体をトップより分離管内を自然落下させる関係上垂直に立てなければならないが、このような縦に長い分離管は保

温、設置場所、保持材料、また操作上の点などにおいて不便である。現在装置は分離部とストリップング部が連続しているが、この二つの部分を分割してそれぞれ独立させると分離管の長さが半分となり非常に好都合である。

10・4 その他

最後に特殊な場合として高圧下での分離や、分離管に温度勾配をつけることによりさらに有効な用途が期待できそうである。

分枝パラフィン類、脂環式化合物、アルキルベンゼン類の ^{13}C NMR スペクトルとパラフィン油の ^{13}C NMR による分析

(昭和 45 年 9 月 1 日 受理)

山崎 満^{*1}・武内 次夫^{*1}・松下 和弘^{*2}

種々な分枝パラフィン類、アルキルシクロペンタン類、アルキルシクロヘキサン類、1,2-, 1,3-, 1,4-ジエチルベンゼン、1-メチル-2-*n*-, 1-メチル-3-*n*-, 1-メチル-4-*n*-, 1-メチル-*iso*-プロピルベンゼンのプロトンデカップル ^{13}C NMR スペクトルを 25 MHz で測定した。共鳴線は、1) 相対シグナル強度、2) 類似化合物の化学シフト値、3) アルカン類、二置換ベンゼン類の ^{13}C 化学シフトについての加成則を使用して計算した化学シフト値を根拠にして帰属した。ジエチルベンゼンおよび *n*-プロピルベンゼンの脂肪族置換基炭素の ^{13}C 化学シフトは *m*-位 < *p*-位 < *o*-位の順序で高磁場シフトし、一方、脂肪族置換基に結合したベンゼン環炭素の ^{13}C 化学シフトは *m*-位 < *o*-位 < *p*-位の順序で高磁場シフトすることが見出された。*n*-パラフィン油および *iso*-パラフィン油試料の炭素数は ^{13}C 共鳴線の化学シフトを測定すること、および炭素数対シグナル強度をプロットして作成した検量線を用いることにより決定できた。この結果はガスクロマトグラフィーによる分析結果と一致した。

1 緒 言

プロトン NMR を有機化合物や高分子化合物に適用した場合、他核に比べてその相対感度が高いという観点から有利であるが、しかし骨格構造に関しては間接的な情報しか得ることはできない。これに対して、 ^{13}C NMR は有機化合物の骨格構造に関して得られる情報は直接的であり、それを化学反応を追求する手段に利用した場合でも、骨格を形成する炭素原子の挙動を直接に、かつ容易に追跡することが可能である。また、 ^{13}C NMR の化学シフトはプロトン NMR のその 30~40 倍も大きいので、プロトン NMR では分離して検出できないシグナルも ^{13}C NMR では分離検出することが可能である。従って ^{13}C NMR を分析化学の分野に応用した場合には、プロトン NMR よりも、より有力な手段として利用されることが期待される。

Lauterbur¹⁻⁵⁾や Spiesecke⁶⁻⁷⁾は Rapid Passage 法により、数々の化合物の ^{13}C NMR スペクトルを測定してその化学シフトの規則性を見出すことや、電気陰性度などと相関づける試みを

行なって来た。Grant ら⁸⁾はプロトンデカップリング法による ^{13}C NMR 法を開発することによって、単純化したスペクトルからの帰属を容易にする方法を報告した。

著者らは分枝パラフィン類、脂環式化合物、芳香族二置換体のプロトンデカップリング ^{13}C NMR スペクトルを検討した結果、炭素数 8~10 の分枝パラフィンに対しても十分良く、Grant らの加成則を拡張適用できることが見出され、芳香族二置換体については置換基炭素の化学シフトは置換位置が *m*-位 < *p*-位 < *o*-位の順序に高磁場シフトし、置換基と結合する環炭素の化学シフトは *m*-位 < *o*-位 < *p*-位の順序に高磁場シフトすることが見出された。また、市販 *n*-パラフィン油、*iso*-パラフィン油の ^{13}C NMR 法による炭素数の同定を試みた結果、ガスクロマトグラフィーによる結果とはほぼ一致したので報告する。

2 実 験

2・1 装置および測定条件

日本電子製 JNM-4 H-100 S 型高分解能 NMR 分光計を使用し、 ^{13}C NMR スペクトルは 25 MHz の高周波発振器を使用し、JNM-SD-HC 型異種核用スピンドカップラーと JNM-IS-100 型プロトン照射掃引ユニットとを使用して、プロトンをデカップルした ^{13}C NMR スペクトルを測定した。試料中の ^{13}C は天然存在比のまま、無溶媒で外径 8.0 mm の試料管に採取し、スピニングを行ない、単一掃引でスペクトルを測定した。基準物質は外部基準法により脂肪族炭素部分はシクロヘキサンを、芳香族炭素部分

*1 Mitsuru YAMAZAKI, Tsugio TAKEUCHI 名古屋大学工学部合成化学教室：名古屋市千種区不老町。

*2 Kazuhiro MATSUSHITA 日本電子株式会社：東京都昭島市中神町。

1) P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1838 (1961).

2) P. C. Lauterbur, *ibid.*, 83, 1846 (1961).

3) P. C. Lauterbur, *J. Chem. Phys.*, 38, 1406 (1963).

4) P. C. Lauterbur, *ibid.*, 38, 1415 (1963).

5) P. C. Lauterbur, *ibid.*, 38, 1432 (1963).

6) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *ibid.*, 35, 731 (1961).

7) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *ibid.*, 35, 722 (1961).

8) E. G. Paul, D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2977 (1964).