保持指標と沸点の関係¹⁾

宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 奥田秀毅

京都大学薬学部²⁾The Relation between the Retention Index and Boiling Point¹⁾

TOYOZO UNO, KOICHIRO MIYAJIMA, and HIDEKI OKUDA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received July 10, 1967)

The retention indices of various compounds were measured on Apiezon-L, Squalane, and SE-30 as the stationary phase, and the following fact was found: Retention indices of normal paraffins were expressed approximately by the quadratic function of boiling points, i.e., $I = 0.602 \times 10^{-2} \cdot K^2 - 0.730K + 131$. The relation between boiling point and retention index in various compounds corresponds similarly to that between boiling point and retention index of normal paraffins, except that alcohols do not follow the above equation on Apiezon-L and Squalane, and amines on SE-30.

The validity of applying this formula for the determination of boiling points of various compounds was investigated.

気液クロマトグラフィーによって、一連の同族体の保持容量を同一操作条件下で測定したとき、その保持容量の対数値と沸点との間に直線関係が成立する。この関係を用いて、ある試料物質の沸点を知ることができる。しかしながら、この際には試料物質の推定構造式と同じ官能基をもつ一連の化合物が必要となるほか、同じ操作条件下で保持容量が測定されなければならない不便がある。

1958年、Kováts は保持値の表示法の1つとして保持指標 (Retention index) を提唱した。^{3,4)} 保持指標は液相濃度、キャリアーガス流速、カラム温度などの操作条件に影響されることが少ないとされており、次の式によって定義される。

$$I = 100 \cdot n \cdot \frac{\log R_X - \log R_N}{\log R_{N+n} - \log R_N} + 100N \quad (1)$$

ただし R_X は試料物質の空間補正保持容量

R_{N+n} , R_N は炭素数 $(N+n)$ ケ, N ケ のパラフィンの空間補正保持容量である。

また式 (1) は n -パラフィンの炭素数と空間補正保持容量の対数値の間に成立する直線の勾配を b とすれば式 (2) のように書き改められる。

$$I = 100 \cdot \frac{\log R_X - \log R_N}{b} + 100N \quad (2)$$

式 (2) は Members of the Data Sub-Committee of the Gas Chromatography Discussion Group of the Institute of Petroleum によって提案されているもので、式 (1) よりも式 (2) を用いて保持指標を決定する方が、より再現性に富んでいるといわれている。⁵⁾

著者等は種々の化合物の保持指標と沸点の間に興味ある関係を見出した。すなわち、 n -パラフィンの炭素数と沸点との間の関係を図示してみると、放物線に近似できることを見出したので、2次の最少自乗法によりその関係を式化することを試み、 n -パラフィンの保持指標と沸点の間に成立する関係の近似式⁵⁾を得た。

1) 日本分析化学会第15年会 (1966, 10) にて発表。

2) Location: Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

3) E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).

4) E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2709 (1959).

5) Members of the Data Sub-Committee of the Gas Chromatography Discussion Group of the Institute of Petroleum, *J. Gas. Chromatog.*, **3**, 298 (1965).

Fig. 1. Retention Index-Boiling Point Curve of *n*-Paraffins

ラン化したフロモソルブ W (80—100 メッシュ), 固定相: アピエゾン-L 2w/w%, スクアラン 5w/w%, SE-30 2w/w%, キャリヤーガス: 水素, サンプル: 市販 1 級品或は特級品を蒸留精製したものをを用いた.

保持指標の測定 (i) 空気を注入して死空間を求めた.

(ii) カラム温度に応じて Table I に示した *n*-パラフィンの空間補正保持時間 (容量) を求め, 最少自乗法により勾配 *b* を求めた.

$$I = 0.602 \times 10^{-2} K^2 - 0.730 K + 131 \quad (3)$$

ただし *K* は試料物質の沸点の絶対温度である. この近似式を Fig. 1 に図示した.

そして式 (3) が *n*-パラフィン以外の化合物についても成立するかどうか, また極性の小さい固定相について, 液相のちがいによる影響などに関して検討を加えたのでその結果を報告する.

実験の部

使用機器: 日立 F6-D (T.C.D., 定流量装置付), カラム: 内径 3 mm, 長さ 2 m, U 字管型ステンレスカラム, 担体: 酸洗浄シ

TABLE I. *n*-Paraffins used as Standard

Column temp. (°C)	Squalane and Apiezon-L columns	SE-30 column
50	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane and <i>n</i> -heptane	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane and <i>n</i> -heptane
75	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane and <i>n</i> -heptane	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane and <i>n</i> -heptane
100	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane, <i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane and <i>n</i> -nonane	<i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane, <i>n</i> -nonane, <i>n</i> -decane and <i>n</i> -undecane
125	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane, <i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane and <i>n</i> -nonane	<i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane, <i>n</i> -nonane, <i>n</i> -decane and <i>n</i> -undecane
150	<i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane, <i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane and <i>n</i> -nonane	<i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane, <i>n</i> -nonane, <i>n</i> -decane and <i>n</i> -undecane
175	<i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane, <i>n</i> -nonane, <i>n</i> -decane and <i>n</i> -undecane	<i>n</i> -decane, <i>n</i> -undecane, <i>n</i> -dodecane

(iii) 試料物質の空間補正保持時間 (容量) を測定して, 式 (2) にしたがって保持指標 *I* を求めた, なお (i) (ii) (iii) とも保持時間の測定はストップウォッチを使用し, 各測定値は 5 回の平均値をもって計算に供した. 各測定値間のばらつきは 1% 以内であった. したがって, *n*-パラフィンと試料物質を別々にガスクロマトグラフにかけたことは, 本研究にあたって差支えがないばかりか, *n*-パラフィンと試料物質の分離を考慮する必要がないので有利であると考えられる. ただしこの測定方法は定流量装置のついていない場合には採用できない.

式 (3) を求める際の最少自乗法の計算, 式 (2) による保持指標の計算, 保持指標-沸点相互の換算には京都大学計算センター, KDC II (HITAC 5020) を使用した.

結果 アルコール, エステル, アミン, アルキルブロマイド, その他種々の化合物の保持指標をアピエゾン-L, スクアラン, SE-30 の 3 種の固定相を用いて測定した. 測定された保持指標と文献記載の沸点の間の関係を各同族列ごとに Fig. 2, 3, 4, 5 に示した. 図中の実線は式 (3) の曲線である. ま

Fig. 2. Relation between Boiling Point and Retention Indices

Fig. 3. Relation between Boiling Points and Retention Indices

Fig. 4. Relation between Boiling Points and Retention Indices

Fig. 5. Relation between Boiling Points and Retention Indices

た、沸点から式 (3) により計算した保持指標、実測された保持指標から式 (3) により計算された沸点を Table II に示す。

考 察

Fig. 3, 4, 5 から明らかであるように、アルキルブロマイド、エステルとアミンの実測された保持指標はすべての固定相を通じて、*n*-パラフィンの近似式とよく一致している。しかしながら、Fig. 2 で示されるように、アピエゾン-L、スクアランを固定相としたとき、アルコール、ことに低級のアルコールの保持指標と沸点の関係は、式 (3) の近似式から大きなズレを示す。

この現象の原因はアルコールが強極性のため無極性のアピエゾン-L、スクアランに溶けにくく、*n*-パラフィンに比較して早く溶出されてくるからであると考えられる。それに反して、アルコールが SE-30 を固定相としたとき、比較的近似式と一致し、またアミンが SE-30 を固定相とする場合、遅く溶出してくるのは、SE-30 の Si-O-Si の構造が水素結合に寄与しているのではないかと考えられるが、(SE-30, アミン, 四塩化炭素), (SE-30, アルコール, 四塩化炭素) の 3 成分系の赤外スペクトルを測定してみた所、水素結合の形成は明らかでなく、この現象を説明しうるための原因について、今後さらに検討を加えたい。一方、著者等とは別に Kováts もアピエゾン-L を固定相としたとき、沸点と保持指標の間につきのような実験式が成立することを発表している。

$$\left. \begin{aligned} I &\approx 4.37(K+70) && \text{saturated} \\ & && \text{(unsaturated) and aromatic} \\ & && \text{hydrocarbon as chlor- and} \\ & && \text{brom derivatives.} \\ I &\approx 4.82(K+32) && n\text{-aldehyde} \\ I &\approx 5.30K && \text{aromatic and} \\ & && \text{aliphatic alcohol} \end{aligned} \right\} (4)$$

ただし K は沸点の絶対温度。

Table III にいくつかの化合物について、Kováts の式 [式 (4)] と著者等の式 [式 (3)] によって計算された保持指標の値と実測値を比較のために示した。Fig. 2 から明らかであったように、アルコールは式 (3) による計算値と一致せず、Kováts が与えた式による計算値に一致している。しかしながら Table III から明らかなように、アルコールを除く各化合物については、保持指標の実測値は式 (4) による計算値によく一致している。

TABLE II. Retention Indices and Boiling Points of Various Compounds

Compounds	bp (°K)	Apiezon-L			Squalane		SE-30	
		I _{calcd.}	I _{obs.}	bp (°K) calcd.	I _{obs.}	bp (°K) calcd.	I _{obs.}	bp (°K) calcd.
Methyl alcohol	337.7	572	382 ^a	273.4	319 ^a	247.0	557 ^a	333.2 ^a
Ethyl alcohol	351.5	619	436 ^a	293.5	392 ^a	277.2	607 ^b	348.0
<i>n</i> -Propyl alcohol	371.0	690	542 ^c	328.6	496 ^b	314.0	707 ^c	375.6
iso-Propyl alcohol	355.5	623	374 ^c	270.2	435 ^b	293.1	636 ^c	356.3
<i>n</i> -Butyl alcohol	390.5	765	716 ^d	378.0	618 ^b	351.2	762	389.8
<i>n</i> -Amyl alcohol	411.5	851	740 ^e	384.2	—	—	853 ^d	412.0
iso-Amyl alcohol	405.0	824	759 ^e	389.0	—	—	835 ^d	407.7
<i>n</i> -Hexyl alcohol	430.6	934	—	—	—	—	901 ^d	423.1
<i>n</i> -Heptyl alcohol	449.4	1020	—	—	—	—	1028 ^d	451.1
<i>n</i> -Octyl alcohol	457.5	1058	1090 ^e	464.1	—	—	1110 ^d	468.2
<i>n</i> -Nonyl alcohol	488.2	1211	1117 ^e	469.6	—	—	1233 ^e	492.5
Benzyl alcohol	477.7	1157	1117 ^e	469.6	—	—	1185 ^e	483.2
Ethyl bromide	311.4	488	476 ^a	307.3	499 ^a	314.9	586 ^a	341.9
<i>n</i> -Propyl bromide	344.0	593	608 ^a	348.3	606 ^a	347.7	651 ^a	360.5
<i>n</i> -Butyl bromide	374.3	702	718 ^c	378.5	707	375.6	756 ^b	388.2
<i>n</i> -Amyl bromide	402.7	814	837 ^c	408.2	818 ^c	403.6	848 ^c	410.8
<i>n</i> -Hexyl bromide	428.5	925	947 ^d	433.5	885 ^c	419.4	963 ^c	437.0
<i>n</i> -Heptyl bromide	453.0	1037	1039 ^d	453.4	—	—	—	—
<i>n</i> -Octyl bromide	472.0	1129	1162 ^e	478.6	—	—	—	—
<i>n</i> -Nonyl bromide	512.0	1337	1259 ^e	497.5	—	—	—	—
<i>n</i> -Decyl bromide	518.0	1370	1349 ^e	514.2	—	—	—	—
<i>sec</i> -Butyl bromide	364.0	664	698 ^c	373.2	672 ^a	366.2	706 ^b	375.3
iso-Amyl bromide	393.5	777	646 ^c	359.1	783 ^c	395.0	820 ^c	404.1
Ethyl ether	307.6	477	454 ^a	298.6	—	—	489 ^a	311.7
Ethyleneglycol monomethyl ether	416.2	871	—	—	—	—	807 ^c	400.9
Ethyleneglycol dimethyl ether	355.5	633	629 ^c	354.3	—	—	662 ^b	363.5
Diethyleneglycol dimethyl ether	435.0	954	917 ^e	426.8	—	—	950 ^c	434.2
Acetone	329.5	545	453 ^a	299.5	425 ^a	289.5	529 ^a	324.6
Acetylacetone	413.5	860	784 ^d	395.3	731 ^c	381.9	843 ^d	409.6
Methyl amyl ketone	422.0	897	876 ^d	417.4	837 ^c	408.2	891 ^d	420.1
Methyl hexyl ketone	444.0	995	992 ^d	443.4	—	—	979 ^c	440.6
Methyl ethyl ketone	352.6	623	593 ^c	344.0	538 ^c	327.4	629 ^c	354.3
Methyl valerate	400.4	995	—	—	—	—	808 ^c	401.2
Methyl caproate	423.2	901	—	—	—	—	907 ^c	424.5
Ethyl acetate	350.1	614	595 ^a	344.6	552 ^a	331.7	615 ^b	350.3
Butyl acetate	398.5	797	887 ^c	419.9	748 ^a	386.2	809 ^b	401.4
iso-Amyl acetate	415.0	866	862 ^d	414.1	—	—	869 ^c	415.7
Heptyl acetate	465.2	1095	—	—	—	—	1104 ^e	467.0
<i>n</i> -Octyl acetate	472.2	1130	—	—	—	—	1190 ^e	484.2
Ethyl malonate	471.5	1126	1049 ^e	455.4	—	—	1065 ^e	458.9
Methylsalicilate	495	1246	1230 ^e	491.9	—	—	1194 ^e	484.9
Ethyl phenylacetate	499.0	1267	1244 ^e	494.6	—	—	—	—
Methyl caprate	497.5	1259	1294 ^f	504.1	—	—	—	—
Methyl butyrate	366.0	671	703 ^c	374.5	—	—	—	—
Dimethylamine	279.9	399	397 ^a	279.1	—	—	—	—
Trimethylamine	275.9	389	395 ^a	278.4	—	—	—	—
Ethylamine	289.5	425	464 ^a	303.2	—	—	—	—
Diethylamine	328.5	542	596 ^a	344.8	—	—	—	—
Triethylamine	362.4	658	694 ^c	372.1	672 ^a	366.2	719 ^c	378.7
<i>n</i> -Propylamine	320.8	517	553 ^a	332.0	501 ^a	315.6	746 ^b	385.7
iso-Propylamine	306.0	472	423 ^a	288.8	496 ^a	314.0	797 ^a	398.5
Di- <i>n</i> -propylamine	382.2	733	760 ^c	389.3	738 ^a	383.6	794 ^b	397.8
Di-iso-propylamine	357.0	639	633 ^c	355.4	—	—	884 ^a	419.2

Tri- <i>n</i> -propylamine	429.0	927	932 ^d	430.2	914 ^c	426.1	—	—
<i>n</i> -Butylamine	350.8	617	634 ^a	355.7	596 ^b	344.8	892 ^a	421.1
iso-Butylamine	341.0	583	588 ^c	342.5	570 ^b	337.1	623 ^a	352.6
<i>sec</i> -Butylamine	336.2	567	555 ^a	332.6	558 ^b	333.5	680 ^b	368.4
<i>tert</i> -Butylamine	336.0	566	458 ^a	301.2	488 ^b	311.3	621 ^b	352.0
Di- <i>n</i> -butylamine	432.0	940	933 ^c	430.4	—	—	—	—
Di-iso-butylamine	432.0	940	867 ^c	415.2	850 ^c	411.2	878 ^b	417.8
Tri- <i>n</i> -butylamine	489.5	1224	1139 ^d	474.0	—	—	—	—
<i>n</i> -Amylamine	377.0	716	740 ^c	384.2	712 ^c	376.9	759 ^c	389.0
Di- <i>n</i> -amylamine	493.6	1239	1110 ^f	468.2	—	—	—	—
Di-iso-amylamine	459	1065	1110 ^f	468.2	—	—	—	—
<i>n</i> -Hexylamine	405.7	827	828 ^c	406.0	809 ^c	401.4	855 ^c	412.4
<i>n</i> -Heptylamine	429.9	931	921 ^c	427.7	—	—	—	—
Furfural	434.8	953	847 ^d	410.5	—	—	—	—
<i>o</i> -Xylene	410.5	847	889 ^d	420.4	848 ^c	410.7	878 ^c	417.8
<i>m</i> -Xylene	412.3	854	892 ^d	421.1	866 ^c	415.0	878 ^c	417.8
<i>p</i> -Xylene	417.0	875	877 ^d	417.6	864 ^c	414.6	879 ^c	418.1
Mesitylene	437.7	966	1007 ^d	446.6	—	—	983 ^d	441.4
Benzaldehyde	452.0	1032	1021 ^d	449.6	—	—	1021 ^e	449.6
Toluene	383.6	738	772 ^a	392.3	754 ^b	387.7	776 ^a	393.3
Benzene	353.1	625	604 ^c	347.2	647 ^b	359.4	674 ^a	366.8
Cyclohexane	353.7	637	665 ^c	364.3	670 ^b	365.7	670 ^a	365.7
Tetrahydrofuran	339.0	579	604 ^a	347.2	594 ^b	344.2	659 ^b	362.7
Dioxane	374.0	701	700 ^c	373.7	656 ^b	361.9	822 ^c	404.6
Dimethylformamide	426.0	914	826 ^d	405.5	—	—	947 ^c	433.5
Nitrobenzene	483.5	1187	1164 ^f	479.0	—	—	—	—
Acetophenone	475.0	1144	—	—	—	—	1152 ^f	476.6
Propiophenone	491.2	1266	—	—	—	—	1208 ^f	487.7
Tetraline	480.4	1171	1176 ^f	481.4	—	—	—	—
Decene	445	1005	977 ^e	440.1	—	—	—	—
Dodecene	494.4	1243	1186 ^f	483.4	—	—	—	—
Tetradecene	518	1370	1361 ^f	516.4	—	—	—	—

a, b, c, d, e and *f* represent the column temperature, 50°, 75°, 100°, 125°, 150° and 175° respectively

TABLE III. Calcd. and Observed Values of Retention Indices (on Apiezon-L column)

Compounds	Retention index		
	Kováts'	Authors'	Observed
Methyl alcohol	343	572	382
<i>n</i> -Propyl alcohol	519	690	542
<i>n</i> -Amyl alcohol	734	851	740
<i>n</i> -Propyl bromide	616	593	608
<i>n</i> -Butyl bromide	748	702	718
Ethyl ether	457	477	454
Ethyleneglycol dimethyl ether	666	633	629
Methyl ethyl ketone	654	623	593
Methyl salicylate	1276	1246	1230
Dimethylamine	336	399	397
Di-iso-propylamine	673	639	633
<i>p</i> -Xylene	935	875	877
Cyclohexane	658	637	665
Dioxane	747	701	700

次に Table II に挙げた化合物を官能基ごとに分類し、実測された保持指標から式(3)により計算された沸点と文献記載の沸点との差を百分率標準偏差(*S*)に準じて次の式(5)にしたがって計算し Table IV に示した。

TABLE IV. Values of S (classified by homologous series)

	Apiezon-L (%)	Squalane (%)	SE-30 (%)
Alcohol	11.81	19.04	1.85
Ester	2.40	4.31	1.45
Ketone	6.00	8.18	0.91
Amine	3.42	3.30	13.89
Alkyl bromide	1.57	1.04	4.74
Miscellaneous	2.49	2.07	3.50

$$S = 100 \sqrt{\sum \left(\frac{BP_c}{BP_L} - 1 \right)^2 / n} \quad (5)$$

ただし BP_c : 式(3)により保持指標の実測値から計算された沸点.

BP_L : 文献記載の沸点.

同様に便宜的に沸点を 50° ごとに区切り分類して求めた S を Table V に示した.

TABLE V. Values of S (classified by boiling point range)

	Apiezon-L (%)	Squalane (%)	SE-30 (%)
below 50°	3.37	4.64	10.83
$50-100^\circ$	8.01	9.77	6.60
$100-150^\circ$	3.75	2.63	3.44
$150-200^\circ$	2.22	2.83	1.64
above 250°	2.60	—	2.54

その結果、前述したようにアルコールがアピエゾン-L、スクアランを、アミンが SE-30 を固定相としたとき、かなり大きな S をもつほか、他の同族列化合物については S は小さく満足すべきものであった。また Table V から低沸点のものより高沸点のものになるにつれて S が小さくなっていくことが明らかである。この Table で $50-100^\circ$ に沸点をもつものが、アピエゾン-L、スクアランを固定相にしたときの S が著しく大きくなっているのは、比較的文献値による沸点と計算による沸点との差が大きな低級アルコールの大部分がこの温度領域に沸点をもつためである。

結 論

以上の結果より次のことを結論として得た。(i) Kováts も述べているように、 n -パラフィンと同じように他の化合物についても、同族列として眺めた場合、メチレン基が1つ増加するごとに、保持指標もほぼ100ずつ増加する。(ii) しかしながらアピエゾン-L、スクアランを固定相とした場合のアルコールを除き、保持指標と沸点の間に直線的な関係は成立せず、 n -パラフィンについて得た実験式(3)にほぼ一致する。(iii) 式(3)を用いて実測された保持指標を沸点に換算し、文献値と比較した結果 Table-II, IV, V に示したようにほぼ満足すべき結果を得た。

したがって、有機化合物の定性上の1つの指標ともいえるべき沸点を、通常の方法では測定不可能な微量試料について、いかなる化合物についても、 n -パラフィンを標準物質として用意すれば、簡単迅速に測定しうる。特にこの方法は高沸点の化合物において利用価値が高い。