

問題19. 保持指標の予測

ガスクロマトグラフィーは、揮発性物質の混合物を分析するために用いられる実験手法である。まず、混合物はカラムと呼ばれる高温の細長い管の入口に注入される。カラムの内壁は、固定相と呼ばれる吸収性かつ不揮発性の物質（樹脂やオイルなど）で覆われている。次にカラムにキャリアガスを注入することで、先に入った空気と混合物を押し流し、カラム内を通過させて混合物を分離する。より揮発性の高い物質ほど、速くカラムを通り抜ける。カラムの出口では物質の検出信号が時間とともに記録され、いわゆるクロマトグラムとなる。ある物質が検出された時間から、空気の検出時間(デッドタイム)を引いたものを、その物質の保持時間と呼ぶ。

チューリッヒ工科大学に1955年から1967年まで在籍したE. Kovats教授は、一定の温度において、直鎖アルカンの保持時間が炭素数 n に対して公比1.6の等比数列（例えば、20.0 s, 32.0 s, 51.2 s, 81.9 s, 131.1 s, …）となることを見出した。所定の温度およびカラムのもとでは、 n -ヘキサンの保持時間は $t_6 = 100$ sとなる。

19.1 直鎖アルカンの同族体について、 n -ヘキサンから $C_{10}H_{22}$ までの保持時間を計算せよ。また、保持時間 t_n を炭素数 n の一次関数として表せるような形に変換せよ。

19.2 前問の変換を用いて、 t_n を使って t_{n+1} を表す式を書け。

炭素数が連続したいくつかの直鎖アルカンと未知の物質 X の混合物を同じ条件でカラムに注入し、物質 X が炭素数 n のアルカンと $n+1$ のアルカンの中間の保持時間でカラム管を通過したとする ($t_n < t_X < t_{n+1}$)。このような場合に、Kovatsは保持指標 R_X を以下のように定義した。

$$R_X = 100n + 100 \frac{\log(t_X/t_n)}{\log(t_{n+1}/t_n)}$$

この定義に従うと、炭素数 n の直鎖アルカンの保持指標は $100n$ である。また、他の同族体化合物にも同じ考え方が適用できることが実験的に示されている。すなわち、直鎖アルコールや直鎖アルデヒドなどの保持指標は、炭素数 n が増えるごとに100ずつ増加する ($R_{X,n+1} = R_{X,n} + 100$)。

問題19. 保持指標の予測

19.3 19.1と同じ条件のもとで、物質Xが直鎖アルコールであるとき、保持時間は $t_x = 200$ sとなった。保持指標 R_x を求めよ。

Kovatsの保持指標はカラムの温度をうまくプログラムすることでも得られる。カラム管を一定の割合(数°C/分)で加熱する場合、直鎖アルカンの保持時間がその炭素数 n に比例するような都合のいい昇温速度を設定することができる。

この条件のもとでの新しい保持指標 R'_x は以下のように書ける。

$$R'_x = 100n + 100 \frac{t'_x - t'_n}{t'_{n+1} - t'_n}$$

ここで、 t'_n は t'_x の直前にカラムを通過した炭素数 n の直鎖アルカンの保持時間である。定温条件で得られた保持指標 R_x は、温度プログラム法で得た保持指標 R'_x と等しいとみなされている。すなわち、Kovats指標はモル質量や常圧での沸点と同様に、系に依存しない基本的な量であると考えられる。上述のような昇温速度において、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -ノナン、 n -デカンの保持時間が、それぞれ $t = 160$ s, 180 s, 200 s, 220 s, 240 sであるとする。

19.4 この昇温速度のもとで、直鎖アルコールXの保持時間を求めよ。問題19.3が解けていない場合は、 $R_x = 720$ として計算せよ。

E. Kovats教授は、実験結果をもとに以下の法則を仮定した。

1. 炭素数 n の直鎖アルコールは、同じ炭素数の直鎖アルカンより280だけ大きい保持指標を持つ。例えば、エタノールの保持指標は480である。
2. 直鎖カルボン酸エチルは、同じ炭素数の直鎖アルカンより179だけ大きい保持指標を持つ（エステルの炭素は全て数える）。例えば、ステアリン酸エチル $C_{17}H_{35}CO_2C_2H_5$ の保持指標は2179である。
3. 隣接する炭素原子間に二重結合を導入すると、保持指標は30程度減少する。

ガスクロマトグラフィーは植物油中の脂肪酸含有量の分析に用いられる。天然に存在する脂肪酸トリグリセリド（グリセロール $C_3H_8O_3$ と脂肪酸のトリエステル）はガスク

問題19. 保持指標の予測

ロマトグラフィーに適さないため、まず揮発性のエステルに変換する必要がある。植物油をエタノール中で最小限のNaOHと加熱することにより、エステル交換が起こる。

19.5 パルミチン酸エステル ($C_{15}H_{31}CO_2R$) のみを含む植物油とエタノールによるエステル交換反応の化学反応式を書け。

植物油のエステル交換で得られた混合物に、炭素数が18~22の5種類のアルカンを加えて、温度プログラム法を用いてガスクロマトグラフィーで分析した。昇温速度は新たに設定した。分析の結果、以下に示す保持時間のピークが得られた。

16.43, 17.38, 18.13, 18.33, 19.28, 19.75, 19.99, 20.23 (分)

19.6 混合物に含まれる物質を全て答えよ。また、それらの物質がどのピークに相当するか、それぞれ示せ。ただし、グリセロールは検出されないものとせよ。