

## 論文の要約

報告番号	甲 第 1055 号	氏名	中村圭介
学位論文題目	Study on the retention mechanism in reversed-phase separation systems by liquid chromatography with a gaseous stationary phase (気体固定相を有する液体クロマトグラフィーを用いた逆相分離系の溶質保持機構に関する研究)		
<p>疎水性ナノ細孔を持つ多孔質材料は逆相液体クロマトグラフィーや固相抽出などの分離法に用いられている。これらの逆相分離法は水溶液中の化合物の分離と濃縮に広く用いられているが、その分離機構はいまだに解明されていない。一方、疎水性多孔質粒子を水に浸すと細孔内に気泡が安定に存在することが報告されている。この現象は細孔内から水が排除されることを示しており、気泡の安定性は細孔の毛管圧で説明できる。この現象を利用し、細孔内に気相を固定化することによって気相を固定相の一部とする液体クロマトグラフィー (LC) を創出できると考えられる。細孔内への気相の固定化は、逆相分離系において固定相として機能する水／疎水性材料界面と疎水性材料を分割し、ハイブリッド固定相を創り出す。さらに、気相の体積は圧力によって容易に制御できるため、気体固定相の体積だけでなく水／疎水性材料界面の面積も圧力によって制御可能である。このことは、圧力によって分離選択性を変換できる新規液体クロマトグラフィーが実現可能であることを示している。また、この方法は疎水性材料自体の量を一定に保ちながら水／疎水性材料界面と気相の量を調節できるので、水／疎水性材料界面、疎水性材料および気相への化合物の分配係数を測定することが可能である。したがって、これにより逆相分離系における溶質保持機構を解明することができると考えられる。</p> <p>以上の着想に基づいて、気相をカラム内に固定化した LC の開発を行った。カラムには C<sub>18</sub> 結合型シリカ (C<sub>18</sub> シリカ) を充填したカラムを用いた。C<sub>18</sub> シリカカラム内の充填剤をあらかじめ乾燥し、純水を通液することにより充填剤細孔内に気体を固定化した。気相形成後のカラムに加える圧力を調節することでカラム内の気相体積および全水相体積の大きさを任意に調節することに成功した。また、圧力の増大に伴って水と疎水部の接触面積が大きくなるとともに、有機化合物の保持時間が大きく増大することから、有機化合物の保持において最も大きく寄与しているのは水／C<sub>18</sub> 層界面であることがわかった。さらに、試料化合物の溶出順は圧力とともに大きく変化した。この HPLC 法は圧力によって分離選択性を大きく変換できる画期的な分析法であることを示し、Surface-Bubble-Modulated Liquid Chromatography (SBMLC) と命名した。</p> <p>次に上述の溶出順の変化を解明するために、バルク水と水／C<sub>18</sub> 層界面間の分配係数 <math>D_w</math>、水－気相間の分配係数 <math>D_g</math> および水－疎水性材料間の分配係数 <math>D_c</math> を個別に測定した。なお <math>D_w</math> は、無機イオンを用いて測定した疎水性材料表面近傍の水 (界面水) への分配係数として求めた。その結果、アルコールなどの親水基をもつ化合物は C<sub>18</sub> 層を分離場としてほとんど認識しておらず、主に界面水に分布しているのに対して、ベンゼンなどの疎水性の高い化合物は C<sub>18</sub> 層内にも分布していることがわかった。また、溶出順の変化は、水／C<sub>18</sub> 層界面、気相および C<sub>18</sub> 層の量比が変化するためであることを明らかにした。ここで、逆相分離系に用いられる化学結合型シリカの表面にはシリカ表面に存在するシラノール基の分離への影響を防ぐためにこれを被覆する加工 (エンドキャッピング) が施されている。しかし、エンドキャッピングが施されたシリカ表面の溶質保持への寄与は未だに解明されていない。そこで本研究では、C<sub>18</sub> シリカと炭素鎖長が異なる C<sub>8</sub> シリカを用いて C<sub>18</sub> 層への分配による溶質保持をさらに分割</p>			

し、溶質の炭素鎖への分配係数  $D_A$  とエンドキャッピングが施されたシリカ表面への分配係数  $D_E$  として評価した。その結果、極性官能基を持つ化合物は  $C_{18}$  層の中でも主にシリカ表面に分布していること、また、疎水性の高い化合物は主に炭素鎖に分布していることがわかった。このように、エンドキャッピングが施されたシリカ表面はシリカ表面に修飾された炭素鎖とは異なる分離選択性を示すことを明らかにした。

逆相分離系では分離選択性の変換を狙い、疎水性材料表面の化学構造を様々に変化させる試みがなされているが、表面化学構造の違いによって分離選択性が変化する機構は明らかになっていない。そこで、表面化学構造の異なる化学結合型シリカ粒子を用いた逆相系において、 $D_{IW}$  および  $D_C$  を測定し、充填剤表面の化学構造の違いによって分離選択性が変化する機構の解明を試みた。カラムにはフェニルヘキシル ( $C6-Ph$ ) シリカカラムおよびフッ化アルキル結合型 ( $FC$ ) シリカカラムを用い  $D_{IW}$  および  $D_C$  を測定した。その結果、 $C_{18}$  シリカカラムおよび  $FC$  シリカカラムにおいて得られた  $D_{IW}$  の値は、全ての試料化合物についてほぼ等しいことがわかった。これに対して、 $C6-Ph$  シリカカラムにおいて得られたベンゼンなどの疎水性の高い化合物の  $D_{IW}$  の値は、 $C_{18}$  シリカカラムにおいて得られた値と比較して非常に小さいことがわかった。次に、水と疎水性材料および水と試料化合物との間の界面張力の値を用いて水／疎水性材料界面における溶質の保持機構を考察した。その結果、疎水性の高い試料化合物の水／疎水性材料界面への分配は、試料化合物の界面への吸着による界面張力の低下に起因していることが示唆された。一方、他のカラムと比較して非常に小さな  $D_{IW}$  値が得られた  $C6-Ph$  シリカカラムでは、充填剤表面に修飾されたフェニルヘキシル基がベンゼン環を水と接する方向に向けて配向していることが示唆された。また、 $D_C$  の値をカラム間で比較したところ、 $C_{18}$  および  $C6-Ph$  シリカカラムにおいて得られた  $D_C$  の値は全ての試料化合物についてほぼ等しいことがわかった。これに対して、 $FC$  シリカカラムにおいて得られた試料化合物についての  $D_C$  の値は、 $C_{18}$  シリカカラムにおける値と異なり、特に極性化合物の  $D_C$  の値は  $C_{18}$  シリカカラムにおいて得られた値と比較して非常に大きくなった。これは、フッ化アルキル基と試料化合物との相互作用は  $C_{18}$  基と試料化合物との相互作用と異なることを示している。このように、逆相分離系において、疎水性材料の構造を変化させることで、疎水性材料自身への分配による分離選択性が変化するだけでなく、水との界面の分離選択性も変化することがわかった。

以上のように気相を含む複数の相と界面が構成するハイブリッド固定相を構築し、気液分配を分離の駆動力に加えた従来にない新しい分離選択性をもつ分析法を創出することで、これまで解明されていなかった水／疎水性材料間における溶質分子の分布を明らかにした。本研究で得られた知見は、逆相分離系の理解を大幅に更新するものであり、また気体固定相の特性を生かすことで  $SBMLC$  による揮発性化合物の高速高分離が可能であると期待される。