

# 超臨界混合流体を用いたキラル吸着分離過程のモデル化とパラメータ決定

研究代表者 船造 俊孝 研究員

## 緒言

超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)は種々の化合物、特にラセミ化合物について、高分解能で高速な分離が可能であるため、有力な分離方法として注目され、メタボロミクス、製薬や食品分野での高機能成分の分離など多方面の分野で利用されている。しかし、圧力も操作因子となるため、HPLCに比べて操作変数が多く、種々の化合物の保持因子に及ぼす操作因子の定量的な影響が明らかになっておらず、推算法は確立されていない。本研究はキラル及びアキラル化合物の保持因子に及ぼす操作因子の影響を明らかにすることを目的とした。

## 実験

linalool, trans-stilbene oxide (tSO), ibuprofenを溶質とし、吸着なしの不活性物質として、1,3,5-tri-tert butyl-benzeneを用いた。分離カラムとしてダイセル社製AD-H(粒径4.6mm,長さ250mm,内径4.6mm)とリガンドなしでAD-Hと同じ担体のシリカゲル粒子のみを充填したカラムを用い、吸着過程の移動パラメータを決定した。

装置はFig.1に示すCO<sub>2</sub>と共溶媒(メタノール)の供給ポンプとしてシリンジポンプを用いて自作した装置と、島津製作所製の超臨界流体クロマトグラフィシステム(Nexera UC)を用いた。

## モーメント法による速度パラメータ解析

$$\delta_1 = \left( \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \left[ \frac{\rho_p K_A^2}{k_a} + \frac{R^2}{3} (\varepsilon_p + \rho_p K_A) \right] \left( \frac{1}{5De} + \frac{1}{k_f R} \right)$$

$$\Delta\sigma^2 = \mu_2' - \mu_2^1 = \frac{2L}{U} \left[ \delta_1 + D_{ax} \frac{(1 + \delta_0)^2}{U^2} \right] \quad \mu_n = \int_0^{\mu} C t^n dt$$

$$\Delta\mu_1 = \frac{L}{U} (1 + \delta_0) \quad \text{吸着速度} \quad \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = k_a \left( c - \frac{c_{ad}}{K_A} \right)$$

- |                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| $K_A$ : 吸着平衡定数     | $D_{ax}$ : 軸方向分散係数       |
| $R$ : 吸着剤粒子半径      | $\varepsilon_p$ : 充填層空隙率 |
| $\rho_p$ : 吸着剤粒子密度 | $\varepsilon_p$ : 粒子内空隙率 |
| $k_a$ : 吸着速度定数     | $k_f$ : 粒子-流体間物質移動係数     |
| $U$ : 平均流速         | $D_c$ : 粒子内拡散係数          |

## 結論

- linalool, tSO, ibuprofenをメタノールを共溶媒としてSFCによりキラル分離を行った。
- van't Hoffプロットは有効ではなかった。
- 保持因子は溶媒密度と相関ができた。
- モーメント法により移動パラメータが決定できた。

## 成果発表

SFC Asia 2017, Osaka, 7月(2017)

## 結果および考察

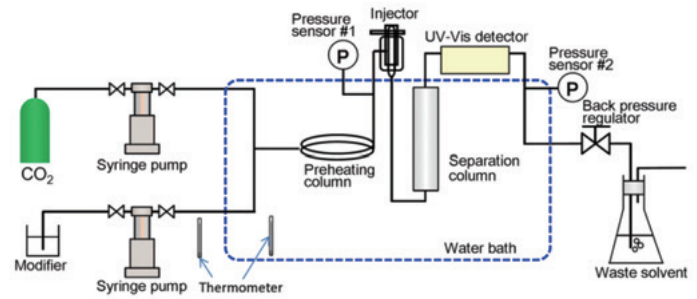


図1. SFC装置(自作)

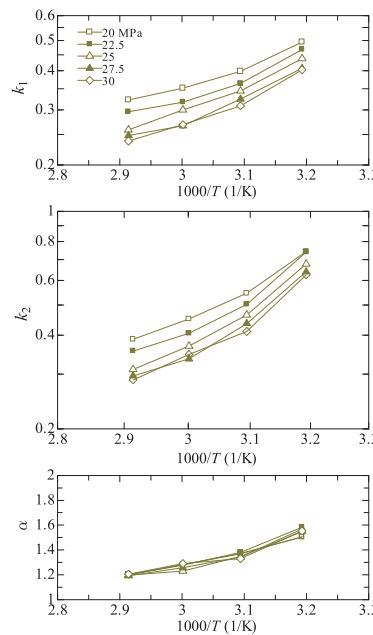


図2. van't Hoff plot

保持因子  $k_1$  (S体)  
 $k_2$  (R体)  
分離係数  $\alpha$

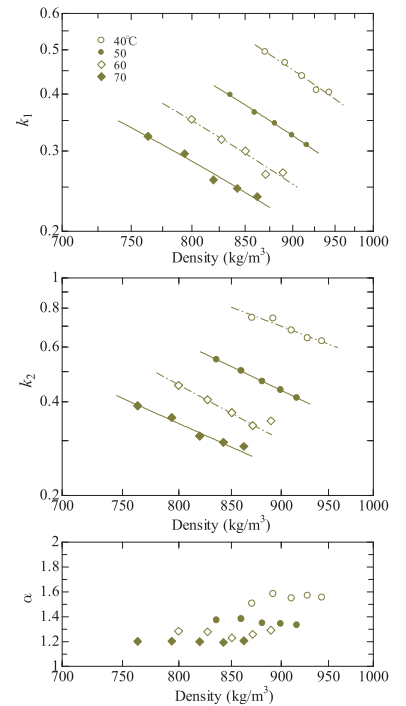


図3. 密度との相関

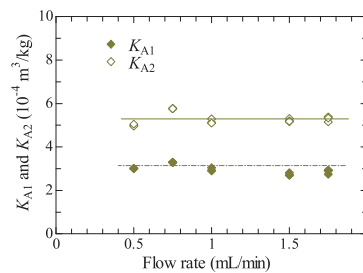


図4.  $K_A$ の速度依存性

(40°C, 20 MPa, メタノール体積分率 $\phi = 0.1$ )

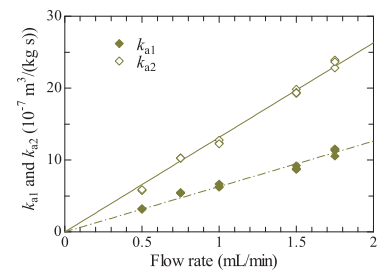


図5.  $k_a$ の速度依存性