

## 化学よもやま話

### 閑話九題 Part 2

高知工科大学 環境理工学群 教授 西脇 永敏

有機合成化学の実験で修得が難しい技術の1つにカラムクロマトグラフィーがあります。充填剤の詰め方に始まり、溶媒の選択、フラクションの切り替えなど、注意すべき点が多いことに加え、経験がものを言うところが多々あるからでしょう。今回はカラムクロマトグラフィーに関する話題にお付き合い下さい。

#### その4 不公平

瑞紀くんがカラムクロマトグラフィーの準備をしていた。湿式法でシリカゲルをカラムに加えたものの、きっちり詰まった状態の部分とフワフワの状態の部分がある。そこで、カラムを横から叩いて全体的にきっちり詰めた。実際に試料を吸着させて展開溶媒を流してみると、速く進む部分とゆっくりとしか進まない部分が現れ、鬼の爪のようになった。そのような状態ではきれいに分離できてはならず、溶出液を合わせて濃縮し、最初からやり直さなければならなかった。

⇒ カラムクロマトグラフィーでは充填剤の詰め方が重要になります。ポイントは2つ。均一に詰めることと、試料の吸着面を水平に保つことです。瑞紀くんは横から叩いたので、叩かれた側は密に詰まる一方で、反対側はゆるくなってしまったのです。不公平な扱いをすると臍を曲げてしまうのは人間と同じです。私の経験から言いますと、ある程度溶媒を入れた上に雪が降り積もるようにシリカゲルを加えた後、カラムの上から2, 3回叩くのが均一に詰めるのに良いように思います。もちろん、先生や研究室によっては、異なった方法を用いられているかもしれませんが、決してそれらの方法を否定している訳ではありません。

#### その5 隙間風

文子さんが反応混合物の分離をしていた。充填剤をきっちり均一に詰めることができたし、試料を吸着させても水平な輪っかが降りてきて、「ここまでは完璧」と思っていた。それまで流していた溶媒をヘキサンからジクロロメタンに切り替えて展開したところ、ジクロロメタンが下がるにつれて、ポコッという音とともにシリカゲルが持ち上がり、隙間が生じた。その過程を何度も繰り返しながらジクロロメタンは進み、出口に達した頃には隙間は数カ所生じていた。均一に詰めることによって得られた満足感は、その様子を見ると軽く吹き飛び、失望感のみが残ったのであった。

⇒ 極性の異なる溶媒を混合しますと混和熱が生じます。沸点が低く、揮発性が高い溶媒を用いますと、その熱で気化することがあります。開放系ではどうってことがない現象でも、カラムの充填剤中の閉じられた環境では、気化した溶媒の逃げ場がありませんので、シリカゲルを持ち上げて脱出を図ります。あちこちに隙間ができた充填剤では分離ができないのは当然です。展開溶媒を極性が大きく異なるものに切り替える場合は、少しの量で構いませんので中間の極性の溶媒を先に流しておく方が良いでしょうね

## その6 非線形

瑞紀くんが行なった反応混合物の TLC (薄層クロマトグラフィー) には4スポットが観察された。それぞれが比較的離れた  $R_f$  値を有していたので、展開溶媒の極性を徐々に上げていけばカラムクロマトグラフィーにより分離することも可能であるように思えた。そこで、ヘキサンに対する酢酸エチルの比率を 20% ずつ上げながら展開することにした。溶出したフラクションを TLC でチェックしたところ、あるフラクションで4つのスポットが一緒に観察されており、全く分離できていないことを示していた。

⇒ カラムクロマトグラフィーをしていて難しいと感じる点の1つに、展開溶媒の選択と切り替えがあります。単一溶媒で展開することができれば、それ程考えなくても良いのですが、混合溶媒を用いる場合はどのような比率のものを用いて、どのタイミングで切り替えるかを考えなければなりません。気をつけなければならないのは、比率が1%と2%の間では大きな差がありますが、30%と50%の間では大差がないということです。すなわち、10%程度までは細かく刻んで上げるべきなのですが、その後はざっくり上げて大丈夫なのです。周りの空気を読みながら行動パターンを変えなければならないのは実験も同じです。

閑話九題以外のエピソードは、西脇研究室のホームページ内の「新・教科書にない実験マニュアル」でご覧になれます (<http://www.env.kochi-tech.ac.jp/naga/manual/index.html>)。250話を超えるエピソードが収録されていますので、ぜひご覧下さい。

## 執筆者紹介



### 略歴

1991年 大阪大学大学院工学研究科応用精密化学専攻博士後期課程修了,  
同年 大阪教育大学教育学部助手,  
2001年 同准教授,  
2000-01年 デンマークオーフス大学博士研究員,  
2008年 阿南工業高等専門学校准教授,  
2009年 高知工科大学環境理工学群准教授,  
2011年より現職