夏休み特別企画

キラルニュース@ダイセル

DAICEL

Vol.004
2017年8月

◆ スゴ技、「超分離」！　多糖系キラルカラムでお悩み解決！

立秋を過ぎ、暑さの峠は越えたと言いたい今日この頃ですが、皆様いかがお過ごしでしょうか。ダイセルCPIカンパニーでは7月以降いくつかの学会に参加し、発表や展示ブース対応で夏バテに陥った者もいるようです。
ブースでは参加者の皆様方とさまざまなお話をさせていただいておりますが、お客様のお悩み事を解決できると、我々カラムメーカーとしては大きな喜びを感じます。
さて今回は夏休み特別企画として、ダイセル展示ブースでのやり取りを模した形で記事をお送りしたいと思います。
実際、我々のブースではこういうオモロいやり取りが聞けるとか…

(ダイセル説明員：以下(ダ)と表記)　このブースにお越しの皆様には、キラルカラムはキラル分離のためだけにあるとお思いの方もいらっしゃることでしょう。ところがところがこのカラム、キラル以外の“普通の分離”も大得意なんです。

(大阪のお客様：以下(客)と表記)　“普通の分離“やったらODSやらシリカゲルでええやんか。

(ダ) はい、それがファーストチョイスでしょうね。でも異性体のようによく似た分子の分離にお困りのお客様、多いんですよ。
で、試料をお預かりして私たちの多糖系キラルカラムを試したら”びっくりポン“とすばらしく分離することがよくあるんですよ。

(客) ホンマに？ちょっと実例みせてえな。

(ダ) すみません、秘密保持義務がありますのでそれはお見せできませんが、代わりにモデル物質の分離例をご覧ください。これはベンゼン環三個にアセチル基がひとつ付いた異性体ですが、このクロマトのように、CHIRALCEL OD-H やOJ-Hだとこんなに良く分かれるんですよ（図１）。でもODSではほとんど分かれません。

(客) へえー、ごっつうよう分かれるなあ。ほら、スゴ技、「超分離」！ゆうとこやな。しかも出てくる順番がほとんど反対になっとるがな。何でそないうまいこと分かれるんや？

(ダ) はい、これは別のモデル化合物ですが、ベンゼン環四個が一方向につながったナフタセンと三方向につながったトリフェニレンは、OJ−Hではナフタセンの方が13倍、OD-Hではトリフェニレンの方が15倍も強く保持されて、よく分かれます。それを横浜国立大の上田先生が難しい計算してくださいましてね。OJポリマーは図2のような構造と推定されていまして、このポリマーの近くのいろいろな場所にナフタセンを置いて、一番安定な場所を探すと、こんなふうになっています(図3)。ポリマーの隙間にナフタセンが嵌ったようになっていますね。この隙間は、図2のポリマーの白丸の辺りですが、ここは見かけより奥行があって、ウナギの寝床みたいになっています。だから細長いナフタセンと相性がいいのでしょうね。

図1：CHIRALCEL OD(上)と、CHIRALCEL OJ(下)のHPLCクロマトグラム

図2：OJポリマー(セルローストリス(4-メチルベンゾエート))の推定構造。
左は横から、右は分子の軸方向からの図。白丸は推定結合サイトです。

(客) ほなトリフェニレンは？

(ダ) はい、こちらも同じところに入るようなんですが、トリフェニレンが大きいものでポリマーがかなり歪んで隙間が開いていると考えられます。

(客) ほおー、おもろいもんやなあ。大きいお煎餅ほおばってアゴが外れそうなんや。そやけどOD-Hはトリフェニレンの方が好きやったなあ。ODポリマーはどうなってんのや？

(ダ) こちらは只今計算中でして、ODポリマーではトリフェニレンのほうがしっかりと挟まれるような結果になってるんですが、もう少し確証を得てから発表したいと思っています。まあ、ODの方がクチが大きいことは間違いなさそうですね。

(客) カラム界の京唄子かいな。そうゆうたら、最近亡くなりはって、残念やなあ。ところで多糖のカラムがそんなに良いんやったら、ODSの出番はのうなるんかいな？

(ダ) いえいえ、それは分ける時の選び方が違うということです。このビフェニルとメチルビフェニルの異性体の例をご覧ください(図4)。上がODSでの分離ですが、メチル基が入ることで、ビフェニルより保持が強くなりますね、ただ異性体の分離はいまひとつ。

(客) そら、メチル基がはいったんで、疎水性が強なったんやろ？でも、どこにはいっても同じような効果があるちゅうことやから、解りやすいわな。下はOJ-Hやな、こちらは異性体が見事に分れとるけど、ビフェニルに比べて保持が強なったり弱なったりで、何考えとるんやよう解らんな。

(ダ) さすが、お見通しで。多糖の方はポケットのような構造で、メチル体の分子の形を見ているんでしょうね。ですから異性体のように性質がよく似ているけれど形が違う分子を分けるにはバツグンです。お客様も“普通の分離”が難しくてお困りの時には、ぜひ多糖系キラルカラムをお試しください。どんな溶媒でも使える「*i*CHIRALシリーズ」なら一層お力になること請け合い、バッチリ分かれますヨ。

(客) おおきに。ほんでも、わし、家内と別れそうで悩んどるのに、分離やの分けるのやて縁起悪いわ。

(ダ) それは失礼しました。ではお宅では仲良くラセミ体で、仕事では「超分離」でよろしくお願いします。あ、それから今日ご紹介したシミュレーションはこの論文（*Molecules*, **2017**, *38*, 22）にまとめていますので、よろしければお持ちください。

(客) おおきに。ついでに頼みやけど、分かれるもんが分かれなくなるようなカラム作ってえな。ほな、さいなら。

図3：ナフタセン(左)とトリフェニレン(右)がOJポリマーに結合したところ。右は⇔が少し拡がっています。

図4：ビフェニルとメチルビフェニルの三異性体のODS（上、移動相はアセトニトリル/水　70:30, v/v）とOJ（下、移動相はヘキサン/2-プロパノール　100:1, v/v）による分離。

（本文の図は、いずれも許諾の下に、*Molecules*, **2017**, *38*, 22から転記しました。）

【編集後記】 いささか悪乗りしてしまいましたが、唄子師匠のクチの話なんて、通じました? それにしても暑い日が続きますね。こんなときは山に行って一汗かくに限ります。ただ登っても涼しいですが、水が流れる谷沿いを登ると涼しさ格別！　両岸が押し迫ったところに両手両足を突っ張って登ると、CHIRALCEL OJ-Hにはまっているナフタセンが思い浮かびます。計算ではナフタセンの周りのHがベンゾイル基の芳香族π電子系にピッタリくっついているのですが、これって楽しんでるのかなあ、それとも必死なのかなあ？　（柴田）

発行元：株式会社ダイセル　CPIカンパニー
〔東京〕　〒108-8230　東京都港区港南2-18-1　JR品川イーストビル
TEL　：　03-6711-8222　　FAX　：　03-6711-8228
〔大阪〕　〒530-0011　大阪市北区大深町3-1　グランフロント大阪タワーB
TEL　：　06-7639-7221　　FAX　：　06-7639-7228
ヘルプデスク　フリーダイヤル　：　0120-780-104　　HP　：　https://www.daicelchiral.com/

このメールマガジンは弊社と名刺交換させていただいた方、ユーザー登録・資料請求等のお問い合わせをいただいたお客様を対象に配信しております。
CHIRALCEL, CHIRALPAK, CROWNPAK, DAICEL DCpak は、日本における株式会社ダイセルの商標です。