

2023 年液体クロマトグラフィー科学遺産認定

(公社)日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会(LC懇)は、2018年度より「液体クロマトグラフィー科学遺産」の認定事業を開始し、6年目の本年は8月末日を期限として推薦公募を行った。期日までに提出された複数の推薦書につき、2023年液体クロマトグラフィー科学遺産認定委員会(9月5日)で審議した結果、長江徳和氏(株式会社クロマニックテクノロジーズ)推薦の「新規エンドキャッピング技法:シラノール基の脱水縮合によるシロキサン結合化」(所有者:長江徳和氏)を液体クロマトグラフィー科学遺産第6号候補として選出した。2023年度LC懇第6回拡大運営委員会(9月20日)において、認定委員会委員長より上申された上記結果を審議し、これを承認した。「液体クロマトグラフィー科学遺産」とは、その認定に関する規定第2条に、「日本における液体クロマトグラフィーの発展にとって、歴史的な観点から顕著な貢献があったと認められるものを指す」と定義されている。認定第6号となった「新規エンドキャッピング技法:シラノール基の脱水縮合によるシロキサン結合化」の認定理由の概要を以下に示す。

長江徳和氏(会員番号LC1A01006)が開発したエンドキャッピング技法は、一次シリル化後に行う二次シリル化とは異なる。即ち、通例はC18などの官能基をシリカゲルに結合(一次シリル化)後、シリカ表面に残存するシラノール基に嵩の小さいトリメチルシリル基などを結合させる事(二次シリル化)が主流である。これに対して、長江氏は隣接した残存シラノール基同士を脱水縮合させ、シロキサン結合(Si-O-Si)に変換させる事により残存シラノール基を減らし(図1)、シラノール基の所謂二次効果による分離への悪影響を低減させる事の特徴としている。従来は、残存シラノール基の二次効果を低減させる目的でアルキル基の内部に極性基を埋め込んだり、シリカ表面にプラスのチャージを加えたりする技法も提案されて来たが、シラノール基の数を減らしている訳では無かった。長江氏が考案したシロキサン化による残存シラノール基の減少策は、二次シリル化によるエンドキャッピングではないが、残存シラノール基を減らす事には変わりが無い。又、この技法により、シラノール基が十分水和していれば、塩基性化合物はシラノール基とのイオン交換により保持は大きく成るが、テーリングを起こさない事も判明した。従来のエンドキャッピングでは、エンドキャッピング後も1/3~1/2はシラノール基がシリカ表面に残っているとされているが、このシロキサン化を一緒に行えば、更に残存シラノール基を削減出来、シリカ表面の疎水性が上がる。その結果、水分子がシリカ表面に近付き難く成り、加水分解が起こり難く成る為、耐久性は更に上がる事も判明した。

長江氏が考案したシラノール基のシロキサン化を行った製品は、2007年7月に発売開始され、嵩の小さいシリル化試薬による従来のエンドキャッピングと同時にこのシロキサン化を行った製品は2008年9月に発売開始された。シラノール基の脱水縮合によるシロキサン結合及びこれを含むエンドキャッピング技法は決して古い技法ではないが、今まで提唱されて来なかった新たな考え方によるエンドキャッピング技法である。この技法により製品化されたカラムは、全世界で多くのHPLCカラムメーカーから販売されており、現在28のブランドが市場に投入されている。

以上、概説したユニークなエンドキャッピング技法は、HPLCにおけるカラムテクノロジーとして画期的であり、その実用性と歴史的な価値の大きさは正しく液体クロマトグラフィー科学遺産に値するものと認定された。

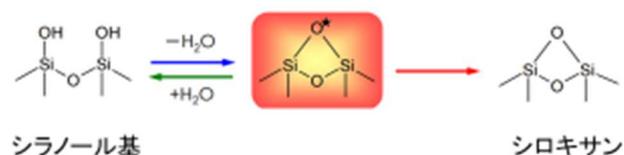


図1 隣接したシラノール基の脱水によるシロキサン化

なお、認定第6号に関する詳細は、LC研究懇談会の電子ジャーナル「LCとLC/MSの知恵」第7号（2023年12月15日発行予定）に掲載し、認定講演と表彰は第29回LC&LC/MSテクノプラザの初日（2024年1月18日、横浜市金沢産業振興センター）に行う予定である。又、2023年の認定委員会委員は11名であるが、認定作業に当たったのは以下の9名である（◎印：委員長）：伊藤誠治（東ソー）、榎本幹司（栗田工業）、岡橋美貴子（臨床検査基準測定機構）、橘田規（日本食品検査）、熊谷浩樹（アジレント・テクノロジー）、竹澤正明（東レリサーチセンター）、◎中村洋（東京理科大学）、西岡亮太（住化分析センター）、三上博久（島津総合サービス）。

[液体クロマトグラフィー研究懇談会・委員長 中村 洋]