

逆相液体クロマトグラフィー系の分離挙動に関する計算化学的研究

Computational chemistry-based study on separation behaviors in reversed-phase liquid chromatography

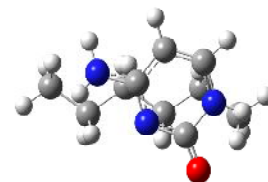
立教大¹, 東大生産研², 産総研³ 永田 大樹¹, 豊島 輝¹, 沖山 佳生²,
都築 誠二³, 宮部 寛志¹, °望月 祐志^{1,2}

Rikkyo Univ.¹, Univ. Tokyo IIS², AIST³ Hiroki Nagata¹, Akira Toyoshima¹, Yoshio Okiyama²,
Seiji Tsuzuki³, Kanji Miyabe¹, °Yuji Mochizuki^{1,2}

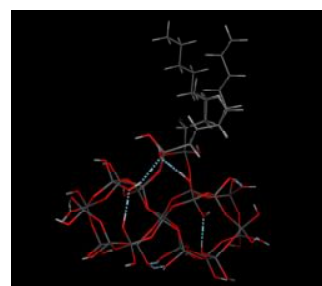
E-mail: fullmoon@rikkyo.ac.jp

【はじめに】 逆相液体クロマトグラフィー（以下、液クロと略記）は有力な分離分析手法として常用されている。しかし、モーメント理論[1]などに基づく解析的研究を除けば、分離過程の分子論的なレベルでの研究例は未だに少ない状況にある。また、計算化学的な研究も未だに限られている[2,3,4]。こうしたことから私たちは、液クロの分離挙動について分子軌道（MO）計算、ならびに分子動力学（MD）シミュレーションによる系統的な研究を始めている。今回の報告では、各アプローチから得られている結果を報告させていただく。

【MO 計算】液クロでは、分離剤として C18 (n-オクタデシル) シリカゲルを用いることが多いが、C18 アルキル鎖末端付近と分離対象の分子との安定化相互作用が、その分離挙動に対して重要な影響を及ぼすものと考えられる。今回は、ピリミジン系の塩基分子と n-ヘキサンの組合せに対して、分散力を考慮出来る B97D 汎関数[5]を使って安定化エネルギーを算定した。プログラムは GAUSSIAN09W[6]で、基底関数には 6-31G* を用いて溶媒効果を考慮した上、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) の補正も行った。右図はシトシンの場合の最適化構造であるが、安定化エネルギーの計算値-4.7 kcal/mol は、モーメント法[1]に基づく実験値-4.9 kcal/mol と良く一致している。他の塩基分子でも良好な結果が得られている。



【MD シミュレーション】シリカゲル単体として Si 原子を 22 個含むクラスター（右図参照）を H で適宜終端処理した表面を考え、そこに n-オクタンを 2 本表面修飾したモデルを用い、フェノールとアルキル鎖との相互作用を水とメタノール各々100%として、液滴モデルと周期系の 2 通りで計算を試みている。MD のプログラムは AMBER[7]で、Si 系の力場のパラメータは文献[4]から引用した。講演当日は、動画はもちろん、サンプリングされた一連の構造での相互作用エネルギー評価も示す。



【謝辞】 本研究は立教大 SFR と科研費からの支援を受けている。

【文献】 [1] K.Miyabe, Anal. Sci. 25 (2009) 219. [2] I.Yarovskiy et al. J. Chromatogr. A 660 (1994) 75. [3] 井原ら, 分析化学, 47 (1998) 1065. [4] H.Yamamoto et al., J. Chem. Phys. 128 (2008) 164710. [5] S.Grimme, J. Comp. Chem. 27 (2006) 1787. [6] <http://www.gaussian.com> [7] <http://www.ambermd.org>