

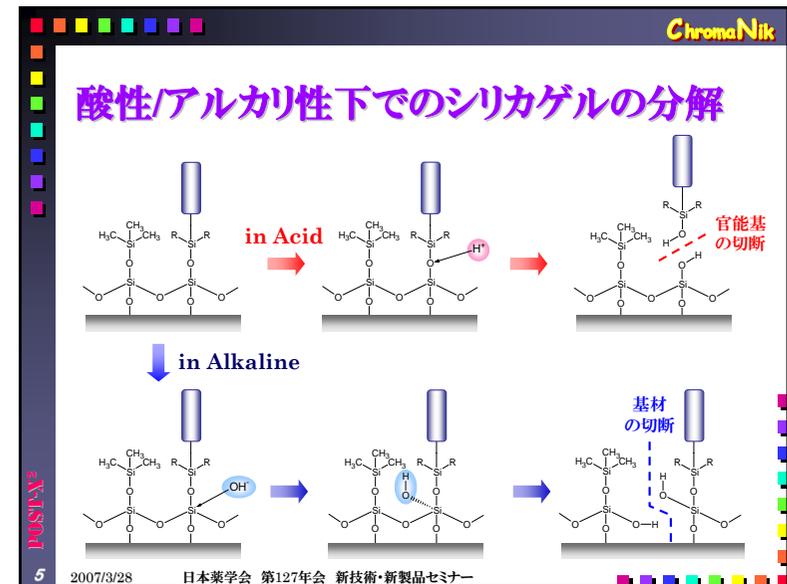
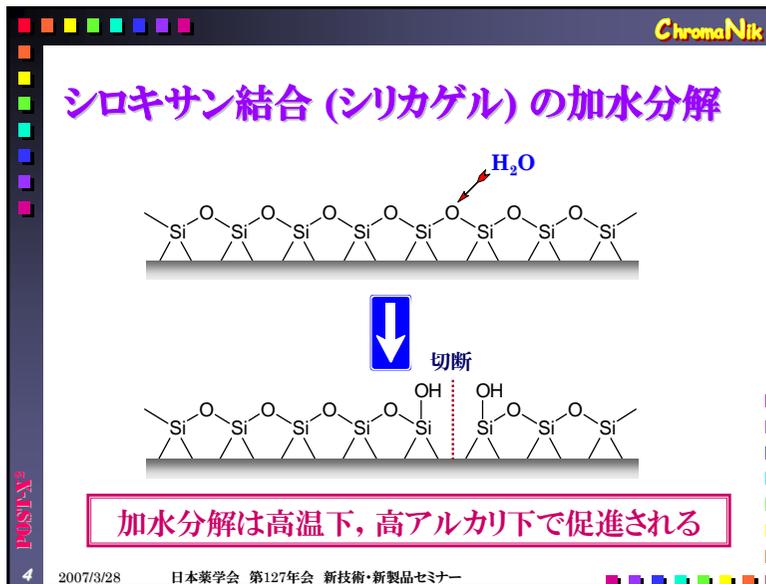
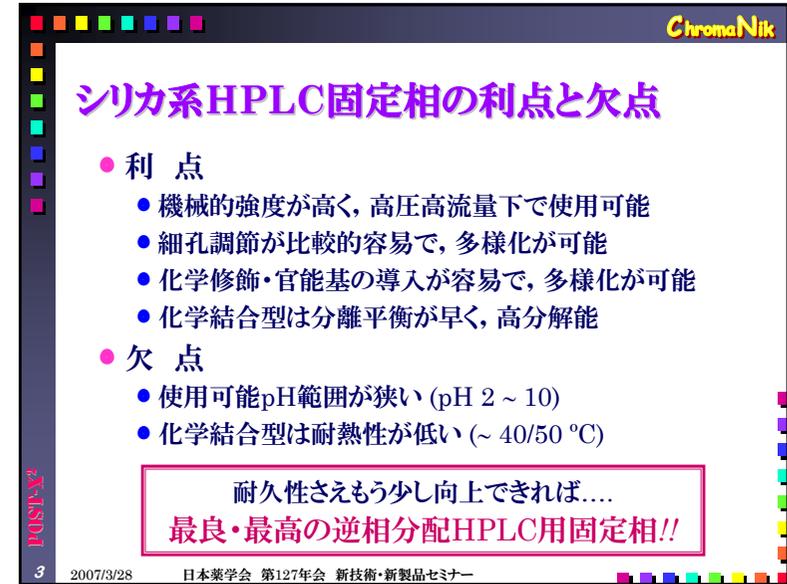
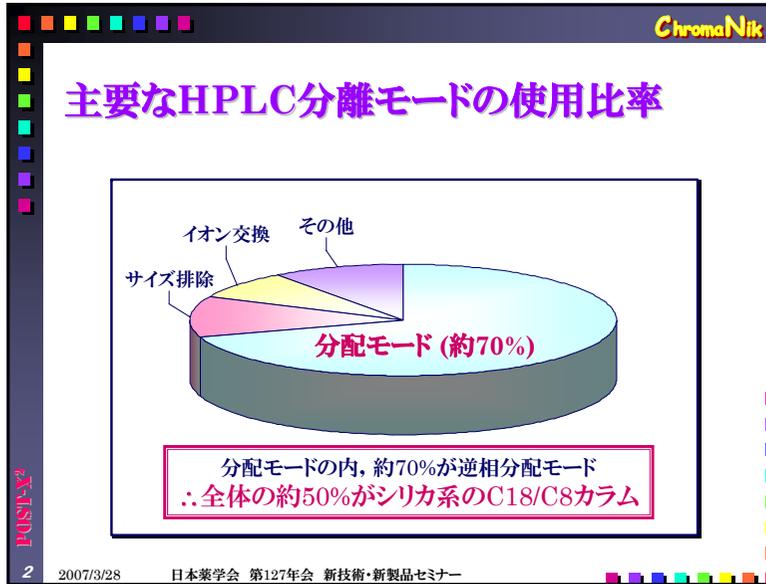
有機シリケートグラフト型 高耐熱性C18カラムの開発

ポリマーテクノロジーとの融合による
シリカベースのグラフト型逆相固定相を開発
ポリマーに匹敵する高耐熱・高アルカリ性を実現！

株式会社 クロマニック テクノロジーズ

TEL: 06-6581-0885 FAX: 06-6581-0890

E-mail: info@chromanik.co.jp URL: www.chromanik.co.jp



ChromaNik

HPLC固定相の安定性が向上すれば...

- 化学的安定性の向上
 - 測定対象に最も適した条件で分離が可能
 - 高イオン性物質を単純なイオン抑制法で分離可能
 - イオンペア剤不要なため、再現性が高く、条件設定が容易
- 熱的安定性の向上
 - 分離平衡が速やかになり、理論段数が向上
 - 保持容量が小さくなり、ハイスループット分離が可能

カラムの安定性・寿命についての不安が解消
安定な分析メソッドが構築でき、信頼性が向上

6 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

化学的安定性向上のための改質方法

- **ゾルゲル法によるハイブリッドシリカゲル**
 - 有機性官能基を含むシリケートを用いてシリカゲルを製造する
 - 有機性官能基の存在により、アルカリ分解の速度を低減する
- **有機シリケートコート・グラフト**
 - 無機シリカゲルの表層に、有機シリケート層を形成し、基材シリカゲルへのアルカリの浸透性を低減し、分解速度を低減する
- **異種酸化金属処理**
 - シリカゲル表面に、化学的安定性の高いチタニア、ジルコニア等の皮膜を形成し、耐アルカリ性を向上させる
- **ポリマーコート**
 - シリカ表面に、重合反応により化学的安定性の高いポリマー層を形成し、耐アルカリ性を向上させる

7 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

ハイブリッド型とシリケートコート型の構造

ゾルゲル法で有機シリカゲルを形成

シリカ表層に有機シリケート層を形成

8 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

ハイブリッド型 vs. シリケートコート型

	シリカ	ハイブリッド シリカ	シリケート コートシリカ	ポリマー
機械的強度	◎	○	◎	△
化学的安定性	△	○	○	◎
耐アルカリ性	× (~pH9)	○ (~pH12)	△ (~pH10)	◎
耐酸性	*	*	*	◎
分離性能	◎	○	◎	△
保持力	◎	△	△ ~ ○	—
最高使用温度	~ 40/50 °C	~ 80 °C ?	~ 60 °C ?	~ 100/140 °C
基材-SiOH量	◎	○	○	—

* シランカップリング剤の結合状態に依存する

9 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

ChromaNikのターゲットとソリューション

Target

- 化学的安定性, 特に耐アルカリ性の向上 (~ pH 12)
- **熱的安定性の向上** (使用可能pH範囲で ~ 80 °C)
- シラノール基の減少を防ぎ, 十分な固定相を導入
- 機械的強度, 分解能, 分離能は最高レベルを維持

Solution

ユニークな有機シリケートグラフト技術

アルキレンシリケートとオリゴシリケートをシリカゲル表面にグラフトした
化学的・熱的安定性の非常に高い固定相を製造する技術を開発しました

10 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

耐熱性向上のヒント: GC用固定相

$$\left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{O} \right]_n$$

Poly[dimethylsiloxane]
(OV-1, SE30...)

$$\left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{O} \right]_n \left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix} -\text{O} \right]_m$$

Poly[alkylsiloxane]/[dimethylsiloxane]
(phenyl:OV-5, OV-17, cyano/phenyl:V-225, OV-1701...)

$$\left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{O} \right]_n \left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix} -\text{O} \right]_m$$

Silarylene (silphenylene) type

$$\text{R} = \begin{matrix} -\text{CH}_3 \\ -\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} \\ -\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$$

シルアルキレン基の導入で耐熱性・化学的安定性が向上?!
 But, シラノール基が無いいため更なる可能基の導入は不可!!

11 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

有機シリケート層の形成

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} -\text{O} \right]_n-\text{CH}_2\text{CH}_3$$

Oligo[TetraEthoxySilane]
(OTES, n=4~6)

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} -\text{O} \right]_n-\text{CH}_2\text{CH}_3$$

EthyleneBis[TriEthoxySilane]
(EBTES)

$$\left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} -\text{O} \right]_n \left[\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} -\text{O} \right]_m$$

Estimated alkylene diethoxysilane copolymer

ポリアルキレンシリケート層をシリカゲル表面に形成

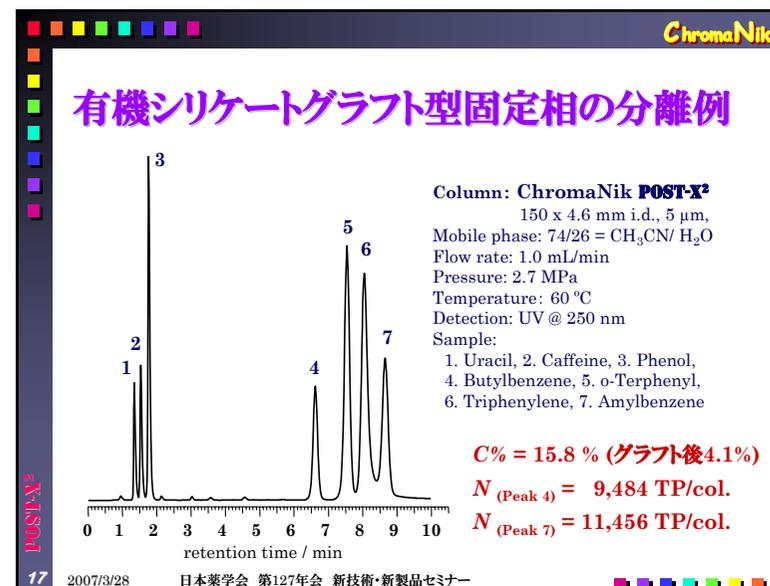
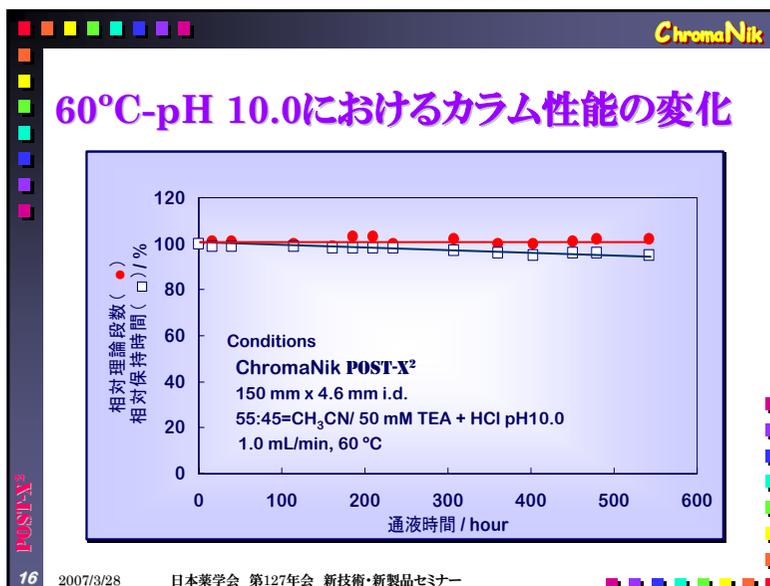
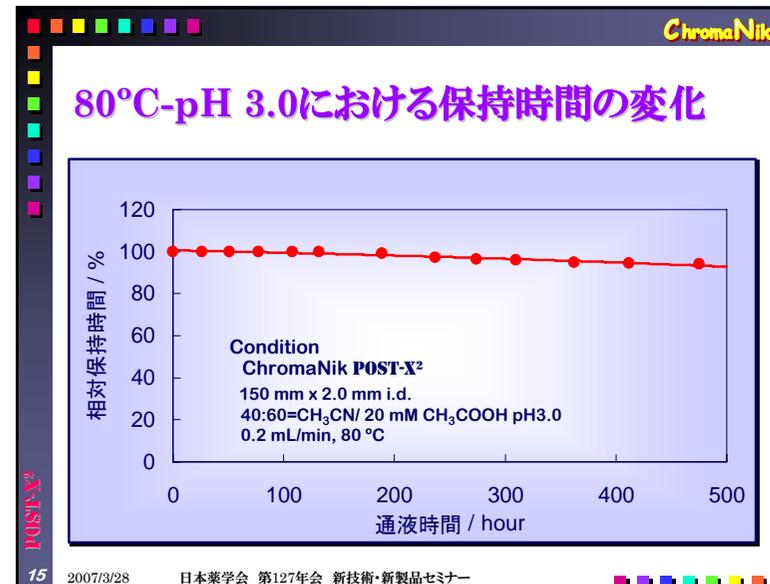
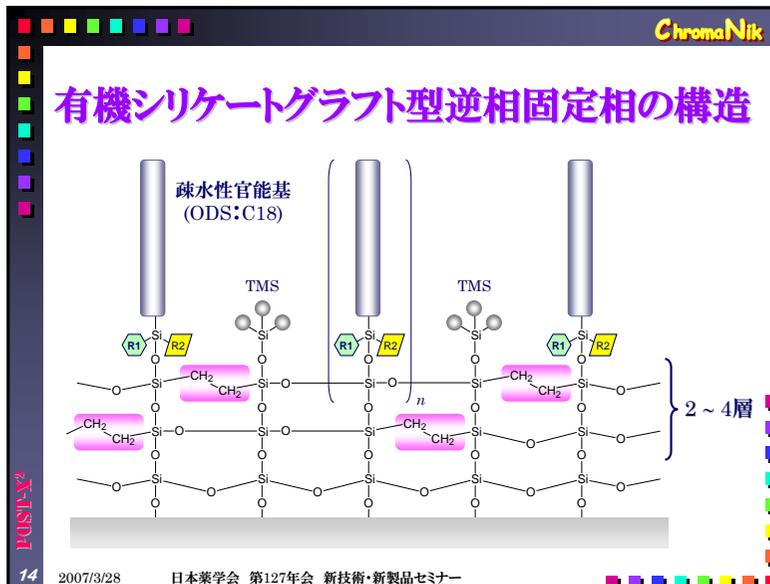
12 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

ChromaNik

有機シリケートグラフト層の加水分解

hydrolysis - C₂H₅OH

13 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー



有機シリケートグラフト型固定相の選択性

Separation factor α	General ODS	Hybrid ODS	Grafted ODS	General TMS	Grafted TMS	*
Carbon contents %	17.5	18.0	15.8	4.6	8.3	—
k (Butylbenzene)	6.41	4.37	11.07	1.15	3.38	A
Pyridine/Phenol	0.34	0.39	0.47	0.67	0.51	B
Formic/Acetic	0.26	0.32	0.26	0.50	0.32	C
Amyl-Bz/Butyl-Bz	1.59	1.54	1.57	1.32	1.42	A
Triph./o-Terph.	1.42	1.33	1.09	0.93	0.79	A
Caffeine/Phenol	0.40	0.41	0.45	0.73	0.37	A

* Conditions: A: 75/25 = CH₃OH/H₂O, 40°C, B: 30/70 = CH₃OH/H₂O, 40°C, C: 2/98 = CH₃CN/0.1% H₃PO₄, 40°C

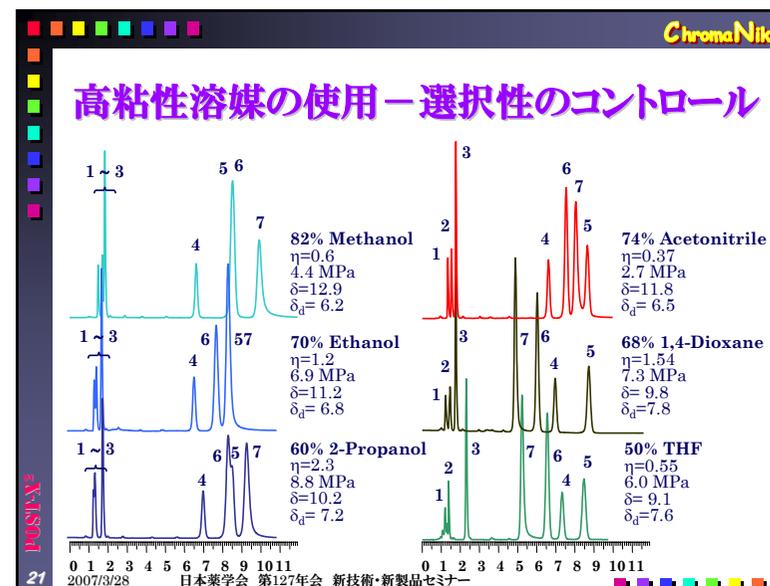
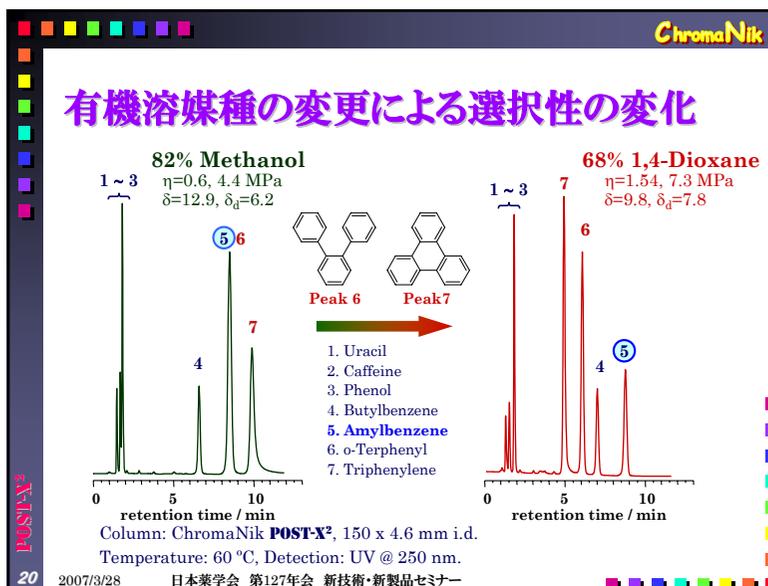
18 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー

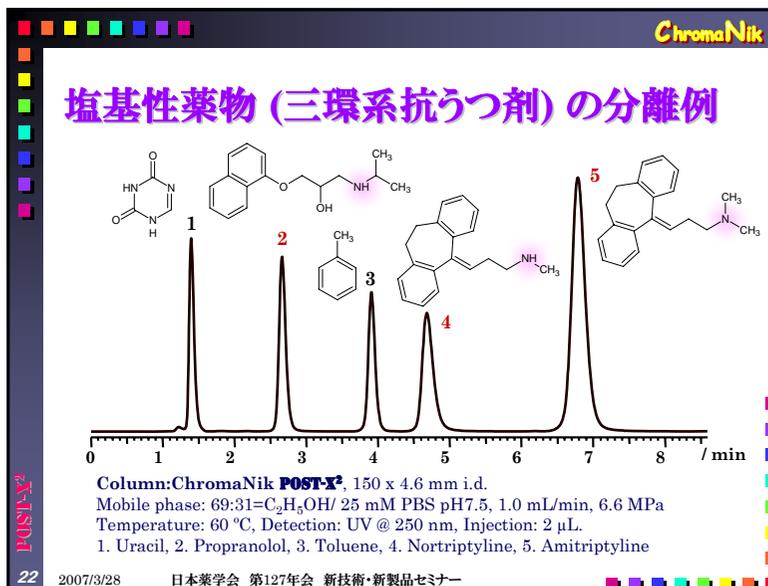
代表的な逆相モード用移動相溶媒の物性

溶媒	溶離力	δ	δ_d	δ_o	δ_a	δ_h	ϵ	log P	η
THF	高い	9.1	7.6	4	3	0	0.45	0.46	0.55
アセトン	↑ ↓	9.4	6.8	5	2.5	0	0.56	-0.24	0.36
1,4-ジオキサン		9.8	7.8	4	3	0	0.56	-0.42	1.54
プロパノール		10.2	7.2	2.5	4	4	0.82		2.3
エタノール		11.2	6.8	4.0	5	5	0.88	-0.31	1.20
アセトニトリル		11.8	6.5	8	2.5	0	0.65	-0.34	0.37
酢酸		12.4	7.0				1.0		1.26
メタノール		12.9	6.2	5	7.5	7.5	0.95	-0.77	0.6
水		低い	21	6.3	大	大	大		1.0

δ : Hildebrandの溶解パラメータ δ_o : 分散力・ロンドン力の相互作用 (ハロゲン, 硫黄を含む化合物等)
 δ_d : 双極子配向力の相互作用 (ニトロ, アミド, ニトリル, スルホキシド等)
 δ_a : プロン受容体の相互作用 (対酸, フェノール等) δ_h : プロン供与体の相互作用 (対アミン, スルホキシド等)
 ϵ : アルミナに対する溶媒強度 log P: 疎水性パラメータ η : 粘度 (cP)

19 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー





ChromaNik

高耐久性HPLCカラム **POST-X²** RP (Post-Square-X)

- **新開発の有機シリケートグラフト技術**
 - “**POST-X²**” は、シリカおよびポリマー充填剤の製造技術の融合により開発された次世代の逆相HPLC用固定相です
- **化学的安定性の高い逆相HPLC用固定相**
 - “**POST-X²**” は、pH 3~12で安定ですので、測定対象に最も適した条件を設定することが可能です
- **耐熱性の高い逆相HPLC固定相**
 - “**POST-X²**” は、60°C以上の高温条件で使用可能です。高粘度溶媒も使用可能ですので、選択性の改善範囲が拡大します
- **不活性な表面構造**
 - “**POST-X²**” は、化学的安定性の高い有機シリケート層を持つだけでなく、高度なエンドキャッピングを施してあります

POST-X²

23 2007/3/28 日本薬学会 第127年会 新技術・新製品セミナー