Keywords

Alkyl nitrate and nitrite
Electron capture detector
Gas chromatography

Halogen compound
Nitroparaffin
Reaction column

ポリスチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂カラムにおける 脂肪族低級飽和ポリカルボン酸の挙動*

江 頭 暁**

(1976 年 7 月 8 日受理)

ポリスチレン系第4アンモニウム型陰イオン交換樹脂カラム（塩化物形）上における，脂肪族飽和ポリカルボン酸の挙動について研究した。その結果，本質的には飽和脂肪酸の場合と変わらないが，ポリカルボン酸はより親水的であり，特に2価イオンの状態では，低い分布比の位置に固まって溶出することが分かった。又，マロン酸及びメチルマロン酸は，不飽和酸のマレイン酸などと同様な異常を示し，分子内水素結合の影響の存在が考えられる。

1 緒 言

前報¹⁾では，飽和脂肪酸の挙動について報告したが，今回は同様な条件下で脂肪族ジカルボン酸及びトリカルボン酸の挙動について述べ，飽和脂肪酸の場合と比較してみた。

2 実 験

2.1 クロマトグラフカラム

Dowex 1-X8, Cl⁻ 形 {(200~400)mesh} を内径 1.1 cm の外とう付きクロマトグラフ管に湿式法で約 10 cm の高さに充てんし，床体積 10.0 ml のカラムを作った。

2.3 pH 調節カラム（緩衝剤除去カラム）

溶離液 (a), (b) の場合は既報²⁾のとおり，又 (c) の場合は前報¹⁾のとおりのものを用いた。

2.4 溶離液

(a) 0.2 M Cl⁻ (pH 2.0) : 2 M 塩化ナトリウム溶液 95 ml に 0.2 N 塩酸 50 ml を加え，水を加えて定容

(1 l) にしてから，0.2 N 塩酸を用いて pH 2.0 に調節した。なお，一部の実験には 0.1 M Cl⁻ のものも使用した。

(b) 0.2 M Cl⁻ (pH 4.5, 5.0 及び 5.5) : ジエチレントリアミン 3 塩酸塩 2.12 g に 2 M 塩化ナトリウム 85 ml と水 900 ml を加えて溶解し，2 N 水酸化ナトリウム溶液を用いてそれぞれの pH に調節した後，定容 (1 l) にした。

(c) 0.2 M Cl⁻ (pH 12) : 2 M 塩化ナトリウム溶液 100 ml に 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液 100 ml を加え，水を加えて定容 (1 l) にした。

2.5 検出法，装置及びその他の条件

検出法は前報と同様，ブロムフェノールブルーによる指示薬発色法を用いた。装置も前報と同じものを使用した，その他の条件に関してもほぼ同様にして行った。

3 計 算

ジカルボン酸の場合，その分布係数 D_v と，溶離液の塩化物イオン濃度 $[Cl^-]$ 及び水素イオン濃度 $[H^+]$ の間に次の関係式が成立する³⁾。

$$D_v = \alpha_0 \chi_0 + \frac{\alpha_1 \chi_1}{[Cl^-]} + \frac{\alpha_2 \chi_2}{[Cl^-]^2} \cdots \cdots (1)$$

ただし，

* 有機酸のイオン交換クロマトグラフィー（第6報）。
前報は江頭 暁：本誌，22，571 (1973)

** 愛媛大学教養部：愛媛県松山市文京町 3-1

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}} \\ \alpha_1 &= \frac{K_1}{[H^+]} \alpha_0 \\ \alpha_2 &= \frac{K_2}{[H^+]} \alpha_1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

ここに K_1 , K_2 はその酸のそれぞれ第一段目及び第二段目の酸解離定数である。

今回の実験でも、それぞれの酸のクロマトグラムから、まず前報と同様にして保持体積 V を求め、次式を用いて D_v を算出した。

$$V = V_m + V_e D_v \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 V_e はクロマトグラフカラムの床体積、 V_m は空げき体積である。

$[Cl^-]$ の値は、一部の実験を除いて 0.2 M とし、pH は 2.0 及び 12 のほか、 $1/2(pK_1 + pK_2)$ に相当する pH の付近を選んで実験を行った。得られた D_v の値を式 (1) に入れて連立方程式を作り、これを解いて χ 値を求めた。

トリカルボン酸についても上に準じて実験及び計算を行い、 χ 値を得た。

4 結 果

上記の実験で得られた保持体積の値を Table 1 に、これより計算した χ の値を Table 2 に示す。又、直鎖のジカルボン酸について、 $\log \chi_i (i=0, 1, 2)$ を炭素数に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。このうち、シュウ酸については、その K_1 の値が大きいため、

Table 1 Retention volume of polycarboxylic acids on the column of Dowex 1-X8 chloride

Acids	Retention volume (ml) ($[Cl^-]=0.2$ M)				
	pH 2.0	4.5	5.0	5.5	12
Oxalic	{ 102.0 ($[Cl^-]=0.1$ M) 50.2 ($[Cl^-]=0.2$ M)				71.2
Malonic	37.9	70.3			44.2
Succinic	24.2		36.2		39.4
Methylmalonic	42.6		76.5		41.5
Glutaric	34.4		41.3		39.4
Adipic	51.4		46.4		39.0
Pimelic	95.5		71.8		53.5
Suberic					86.1
Tricarballic	41.4	89.1		112.3	138
Malic	16.6	33.0			38.6
Tartaric	14.9	37.8 (pH 4.0)			46.7
Citric	24.8	74.7		92.5	94.3

Resin: Dowex 1-X8 chloride [(200~400) mesh]; Column: 1.1 × 10 cm (10 ml); Temp.: 30°C

Table 2 χ values of polycarboxylic acids

Acids	χ_0	χ_1	χ_2	χ_3	Effective radii of hydrated divalent ions (Å) ⁴⁾
Oxalic		0.94	0.27		4.5
Malonic	3.00	1.40	0.16		5
Succinic	2.11	0.66	0.15		5
Methylmalonic	3.60	1.60	0.15		
Glutaric	3.14	0.81	0.15		6
Adipic	4.84	0.90	0.14		6
Pimelic	9.26	1.41	0.20		7
Suberic			0.33		7
Tricarballic	3.72	1.52	0.41	0.11	
Malic	1.30	0.60	0.14		
Tartaric	0.97	0.66	0.17		5
Citric	1.86	1.21	0.38	0.07	4.5

Resin: Dowex 1-X8 chloride [(200~400) mesh]; Temp.: 30°C

Fig. 1 Relationship between the χ_i and carbon number of the straight-chain dicarboxylic acids

pH 2.0 の系でも大部分が 1 価イオンとして存在し、 χ_0 の値を求めることができなかった。又、suberic acid については χ_0 の値が大きすぎ、低 pH における実験が困難なため、 χ_2 の値のみを求めた。

5 考 察

飽和脂肪酸の場合は、脂肪鎖部分の疎水的な効果が重要な働きすることが認められたが¹⁾、ポリカルボン酸においても、本質的にはなんら変わりがないようである。ただ、Fig. 1 から分かるように、ポリカルボン酸の場合は親水部の体積が大きいため、脂肪酸の系列上で

はギ酸だけに認められた異常な挙動が、グルタル酸あたりまで及んでいる。Table 2 には 2 価イオンの状態の酸の水和イオンの半径のデータ⁴⁾を併記したが、シュウ酸からグルタル酸あたりまでの χ_2 の下降曲線が、これと関連性があることがうかがわれる。アジピン酸以上では疎水部の増加に伴って順調な上昇に転じており、hydrophobic effect による、逆相分配クロマトグラフ的な効果が見られるようになる。

ジカルボン酸のカルボキシル基の一方のみが解離した状態では、マロン酸とメチルマロン酸の吸着力が異常に大きいことが見いだされた。すなわち、Table 2 及び Fig. 1 において、 χ_1 の値が周囲の酸に比べて異常に大きくなっている。類似の現象が、不飽和ジカルボン酸の場合にマレイン酸及び citraconic acid において認められており³⁾、その立体構造との関連において興味あるものである。

χ_2 の値が、マロン酸からアジピン酸に至る間でほとんど差異がないということは、リンゴ酸や酒石酸など関連ジカルボン酸の挙動とも考え合わせて、その水溶液中での存在状態という点から興味がある。しかし、実用的には、高 pH における溶離がこれらの酸の分離には非常に不利であることを示している。グループ分離的な目的の場合はともかくとして、一般には低い pH で χ_0, χ_1 あるいは解離定数の相違を利用する方法が望ましいものと考えられる。

終わりに、本研究に際して実験に協力された、渡部洋昭、塩井恵子の両氏に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 江頭 暁：本誌，**22**，571 (1973)。
- 2) 江頭 暁：同上，**15**，1356 (1966)。
- 3) 江頭 暁，中須賀仁，武山泰政：同上，**14**，636 (1965)。
- 4) J. Kielland：J. Am. Chem. Soc., **59**，1675 (1937)。

☆

Behavior of saturated lower aliphatic polycarboxylic acids on the column of polystyrene type

strong basic anion-exchange resin. (Ion-exchange chromatography of organic acids. VI.) Satoru EGASHIRA (Faculty of General Education, Ehime University, 3-1, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime)

The chromatographic behavior of saturated aliphatic di- and tricarboxylic acids of $C_2 \sim C_8$ on the column of strongly basic anion-exchange resin was studied. A 1.1 cm $\phi \times 10$ cm column of Dowex 1-X8 chloride {(200 ~ 400) mesh} was used. Acids in the eluate were detected photometrically by means of indicator color development. The condition of elution was as follows. $[Cl^-]$: 0.2 M, pH 2.0, 4.5, 5.0, 5.5, and 12. Temp.: 30°C. Flow rate: 60 ml/h.

The distribution ratio, D_v , of divalent acid is represented by the equation,

$$D_v = \alpha_0 \chi_0 + \frac{\alpha_1 \chi_1}{[Cl^-]} + \frac{\alpha_2 \chi_2}{[Cl^-]^2}$$

where α_0, α_1 , and α_2 are molar fractions of undissociated molecules, monovalent and divalent ions (here $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$) respectively, and then χ_0, χ_1 , and χ_2 are characteristic coefficients of them, respectively.

The D_v values were given by the elution experiments, then the χ values were calculated according to the above equation.

The behavior of these acids did not essentially differ from that of the fatty acids. However, the abnormality which had been observed in formic acid, spread over from oxalic to glutaric acid in the case of dicarboxylic acid homologs. Especially, the χ_2 values of the acids from malonic to adipic acid were practically equal each other, besides, malic and tartaric acid also gave almost equal values, so that the high pH media were not adequate to separation of such acids.

The χ_1 values of malonic and methylmalonic acid were extremely higher than those of oxalic and succinic acid. The phenomenon was observed in maleic and citraconic acid in the case of unsaturated acids. This is interesting in relation to the structure of such monovalent ions in aqueous solution.

(Received July 8, 1976)

Keywords

Aliphatic carboxylic acid

Chromatography

Ion-exchange