塩析によるアセトニトリル-水共沸混合物の分離

(昭和 45 年 9 月 25 日 受理)

飯野 正^{*1}・中江 昭^{*2}・須藤 二郎^{*1}・広瀬 泰雄^{*1}

1 緒 言

先に著者らは、塩を含む 3 成分系液々平衡の溶解度曲線の新しい測定法について報告したり。そこで本報では、アセトニトリル-水 2 成分系混合物の塩析による分離を試みた。それは、塩添加によって気液平衡関係を変化させることなく、水と共沸を作る 2 成分系混合物に、無機塩または、有機塩を加えて常温で、2 液相に分離し、分離した有機相と水相のうち、有機相の組成が共沸組成を越えることを利用する、いわゆる塩析によって共沸混合物を分離するものである。この混合物について 16 種類の塩を添加し、2 液相に分離してそのアセトニトリルに富む上相の組成が、アセトニトリル-水系の共沸組成を越え、かつ上相に含まれる水が最少となる塩を探索した結果、炭酸カリウムが最適であることを見出した。さらに、塩添加による 2 液相分離の基礎データとして、30°C におけるアセトニトリル-水-炭酸カリウム 3 成分系タイラインを測定した。これらの結果より、炭酸カリウムを飽和まで添加する塩析によれば、30°C で共沸組成より低い任意の組成のアセトニトリル-水 2 成分系混合物は、明らかに共沸組成を越えた 96.0 wt% のアセトニトリルまで濃縮されることを確認したのでここに報告する。

2 共沸混合物の分離のための塩の探索

塩析によってアセトニトリル-水 2 成分系混合物を分離しようとする場合に、塩添加により混合物を常温で 2 液相に分離し、しかもアセトニトリルに富む相が共沸組成を越えるような塩を探索する必要がある。また、工業的な実施の面からも、以下の条件を満足していることが望まれる。

- ① 水によく溶解し、アセトニトリルに不溶解なこと。
- ② 熱的に安定であること。
- ③ 入手しやすく安価であること。
- ④ 添加量が少量でよいこと。
- ⑤ 塩析効果の大きいこと。
- ⑥ 回収が容易であること。
- ⑦ 人体に毒作用をもたないこと。
- ⑧ 装置材料に腐蝕性のないこと。

これらのことを考慮に入れて、著者らは Seidell のデータ集²⁾

から一般に市販されている塩のうち、水によく溶解する塩 32 種類を選んだ。そしてこれらの塩をアセトニトリル-水の混合物に添加して 2 液相を生じさせ、そのアセトニトリルに富む相の組成が共沸組成を越えているか否かを検討した。以下にその実験方法と結果を述べる。

2.1 実験方法

最初に Seidell のデータ集から選び出した 32 種類の水によく溶解する塩を、共沸組成より低い任意のアセトニトリル-水混合物^{*3}に常温で飽和まで加え、2 液相を生じるかどうかを検討した。結果を表 1 に示した。表 1 より 2 液相を生じた塩 16 種類について、アセトニトリルに富む上相が共沸組成を越えているかどうかを改めて検討した。まず、共沸組成より低い任意の組成のアセトニトリル-水混合物を 100 ml の共栓付き三角フラスコに 30 ~ 40 ml 入れ、これに塩を飽和まで溶解し、2 液相を生じさせ、フラスコの底部に塩が残存している状態で 30°C の恒温槽に約 1 時間浸ける。完全に 2 相が平衡になったところで、アセトニトリルに富む上相を注射器で注意深く約 10 ml 採取し、その重量を正確に秤量する。そして、この上相に含まれている塩の濃度を橋谷の装置³⁾を改良した蒸発乾固装置⁴⁾により、溶液と塩を分離して

表 1 アセトニトリル-水共沸混合物を 2 液相に分離する塩の探索結果

No.	塩	No.	塩
1	NH ₄ Cl	17	Na ₂ CO ₃
2	NaNO ₂	18	Na ₂ S ₂ O ₃
3	CdCl ₂	19	K ₂ S ₂ O ₃
4	MnCl ₂	20	LiSO ₄
5	KNO ₃	21	Na ₂ SO ₃
6	K ₄ P ₂ O ₇	22	K ₂ C ₂ O ₄
7	K ₂ CO ₃	23	Al ₂ (SO ₄) ₃
8	LiCl	24	FeCl ₂
9	(NH ₄) ₂ SO ₄	25	ZnCl ₂
10	MgSO ₄	26	SbCl ₃
11	K ₃ PO ₄	27	CH ₃ COOK
12	(NH ₂) ₂ CO	28	FeCl ₃
13	(NH ₄) ₂ CO ₃	29	CrCl ₃
14	NaHSO ₃	30	CuCl ₂
15	Na ₂ SO ₄	31	CaCl ₂
16	KCl	32	MgCl ₂

○: 2 液相を形成する, ×: 2 液相を形成しない

^{*3} アセトニトリル-水の共沸組成より低い任意の組成の混合物に、塩を飽和まで加えれば、図 1 の飽和ラインより明らかとなり、2 液相を生じさせるために加える塩の量と、生じた 2 液相の量比は、アセトニトリルと水の組成の違いにより異なってくる。しかし、そのときに生じた 2 液相のそれぞれの組成は、塩と温度が同じなら常に一定の組成を示す。それゆえ、著者らは簡単のために任意の組成に塩を飽和まで加えて、共沸混合物に加えたと同じ効果を得たのである。

- 3) 橋谷元由, 平田光穂, 広瀬泰雄, 化学工学, 32, 182 (1968).
- 4) 飯野 正, 中江 昭, 須藤二郎, 広瀬泰雄, 化学工学, 投稿中.

^{*1} Masashi IINO, Jiro SUDOH, Yasuo HIROSE 東京都立大学工学部工業化学科: 東京都世田ヶ谷区深沢 2-1-1.

^{*2} Akira NAKAE 東亜石油株式会社川崎製油所: 川崎市水江町 1.

1) 飯野 正, 中江 昭, 須藤二郎, 広瀬泰雄, 工化, 73, 2063 (1970).

2) A. Seidell, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", Amer. Chem. Soc. (1958).

重量法により決定する。さらに、塩を除去した溶液はガスクロマトグラフによってアセトニトリルと水の濃度を分析する。ガスクロマトグラフの使用条件を表3に示した。これらより採取した上相の溶液量とその中の塩の量、かつ、塩を除いた溶液の組成がわかるので計算により塩を含む上相全体の溶液の組成が決定されるわけである。しかし水に富む下相の組成の分析は必要ないので、ここでは行わなかった。上記の実験方法でアセトニトリル-水混合物に対して16種類の塩を添加して2液相に分離し、アセトニトリルに富む上相の分析を行なった。

2.2 実験結果

上相の分析結果を表2に示した。表2からアセトニトリル-水系の共沸組成(85.4 wt% アセトニトリル)を越える塩はNo. 3, 8, 12, 14を除く12種類である。これらのうちNo. 7の塩化リチウムをアセトニトリル-水混合物に飽和まで添加すると、上相のアセトニトリルの濃度は98.3 wt% までにもなるが、しかしリチウム塩は非常に高価である。よって上記の12種類の塩のうち、入手しやすく、安価で、かつ回収が容易であり、装置材料に対して腐蝕性の少ないこと等の条件を考慮すると炭酸カリウムが適当である。それゆえ、この炭酸カリウムをアセトニトリル-水混合物に飽和まで添加すれば2液相を生じ、そのアセトニトリルに富む上相のアセトニトリルの濃度は表2から96.0 wt% と共沸組成を大きく越えており、しかも水4.0 wt%、炭酸カリウム0.0 wt% で上相溶液中には塩は含まれない^{*4}。よって著者らはアセトニトリル-水共沸混合物の塩析による2液相分離に対して、炭酸カリウムを用いることに決定した。そこで次節において、この塩析による分離の基礎データとして欠くことのできないアセトニトリル-水-炭酸カリウム3成分系の30°Cにおけるタイライン

表2 塩飽和においてアセトニトリル-水共沸混合物を2液相に分離した上相の分析値(30°C)

No.	塩	上相組成 (wt%)		
		アセトニトリル	水	塩
1	NH ₄ Cl	91.3	8.5	0.21
2	NaNO ₂	94.0	5.8	0.23
3	CdCl ₂	72.4	20.1	7.50
4	MnCl ₂	96.6	3.3	0.08
5	K ₄ P ₂ O ₇	96.1	3.9	0.00
6	K ₂ CO ₃	96.0	4.0	0.00
7	LiCl	98.3	1.4	0.33
8	(NH ₄) ₂ SO ₄	85.9	14.1	0.00
9	K ₃ PO ₄	90.4	9.5	0.07
10	NaHSO ₃	89.6	10.2	0.22
11	KCl	87.9	11.8	0.28
12	Na ₂ S ₂ O ₃	81.0	18.9	0.10
13	K ₂ S ₂ O ₃	90.4	9.5	0.06
14	FeCl ₂	71.3	22.5	6.20
15	CH ₃ COOK	95.0	4.8	0.13
16	CuCl ₂	84.6	12.0	3.35

表3 ガスクロマトグラフィーの操作条件

カラム	直径 3mm, 長さ 3m
充填剤	ボラパックQ (120 メッシュ)
キャリアーガス	水素, 60 ml/min
恒温槽	150°C
検出器	熱伝導度セル
試料量	2 μl

*4 上相の液を先に述べた蒸発乾固装置により、ゆっくりと慎重に、かつ完全に蒸発して、残りの重量を化学天秤で測定したが、化学天秤の精度内(10⁻⁴ g)では、塩の重量を検知できなかった。よって、塩は上相中には存在しないものと思われる。

を測定した。

3 アセトニトリル-水-炭酸カリウム3成分系のタイラインの測定

前節のアセトニトリル-水混合物の塩析による分離のための塩の探索結果から、炭酸カリウムが最良であることがわかった。そこでこの炭酸カリウムでアセトニトリル-水混合物を常温で2液相に分離する場合、なるべく少量の塩で分離することが工業的に重要なことになってくる。したがって、この分離の基礎データとして欠くことのできないアセトニトリル-水-炭酸カリウム3成分系のタイラインを30°Cにおいて測定した。実験の方法は、前節の上相の分析のときと同じ要領で、今度は上下両相を同時に採取し組成の分析を行なった。その結果を表4と図1に示した。表4および図1から塩添加量の増加とともに、上相に含まれるアセトニトリルの濃度は増加し、水の濃度が減少してゆくことがわかる。そして塩の飽和において上相はまったく炭酸カリウムを含まず、かつ共沸組成を越えた96.0 wt%のアセトニトリルの濃度まで濃縮されることがわかる。

表4 アセトニトリル-水-炭酸カリウム3成分系の30°Cにおけるタイラインの測定値

No.	上相組成 (wt%)			下相組成 (wt%)		
	アセトニトリル	水	炭酸カリウム	アセトニトリル	水	炭酸カリウム
1	73.3	26.4	0.38	14.5	76.6	8.86
2	76.3	23.5	0.21	13.4	77.0	9.67
3	78.8	21.1	0.15	13.7	76.3	10.07
4	81.8	18.1	0.09	4.8	73.7	21.48
5	96.0	4.0	0.00	0.0	46.8	53.20

図1 30°Cにおけるアセトニトリル-水-炭酸カリウム系の液液平衡

4 結 言

アセトニトリル-水混合物に対し塩析による分離を試みた。その際、アセトニトリル-水混合物を2液相に分離する塩を探索した結果、16種類の塩が30°Cにおいてこの混合物を2液相に分離することが明らかとなった。そして、これらの16種類の塩のうち工業的応用の諸条件を考慮して炭酸カリウムが塩析に最適な塩と決定された。そこで、炭酸カリウムを用いた塩析によるアセトニトリル-水共沸混合物の分離の基礎データとして、アセトニトリル-水-炭酸カリウムのタイラインを30°Cにおいて測定した。これらの結果から、炭酸カリウムを用いる塩析によれば、共沸組成

より低い任意の組成のアセトニトリル-水混合物は、共沸組成を完全に越えたアセトニトリル 96.0 wt% にまで濃縮できることが確認された。よって、これらのことよりアセトニトリル-水共沸混合物にも炭酸カリウムを飽和まで加えれば2・1の脚注のとおり、

当然2液相に分離し、その上相は共沸組成を越えた塩を含まないアセトニトリル (96.0 wt%) が得られることは確かである。それゆえ、この炭酸カリウムを用いる塩析によれば、十分この共沸混合物を工業的に分離できるものと思われる。

β-モノおよびβ,β-ジクロル-α-アラニンの分離

(昭和45年10月6日受理)

在間 忠孝^{*1}・三橋 啓了^{*2}・浅原 照三^{*3}

1 緒 言

著者らはさきにα-アラニン(I)の光クロル化を行ない、種々の反応条件下のβ-クロル化物の生成モル比をNMRスペクトルを用いて検討した¹⁾。本報では、シリカゲルおよびセルロース吸着剤を用いた薄層クロマトグラフィー(TLC)を実施し、β-クロル化物の分離スポットを得、さらに、種々の溶媒で分別再結晶を試み、β-モノクロルアラニン(II)および文献未載のβ,β-ジクロルアラニン(III)をそれぞれ塩酸塩として分離できたので報告する。

2 実験および結果

2・1 反応溶液よりβ-クロル化物と未反応アラニンとの混合物の分離

前報¹⁾で述べた中和-再沈殿により分離した試料中のβ-クロル化物とIのそれぞれの塩酸塩の混合モル比をNMRスペクトルの積分値から算出した。IとIIの混合物(試料A, 混合モル比I:II=5.5:8.3)およびI, II, IIIの混合物(試料B, 混合モル比I:II:III=1.2:11.9:10.0)を試料として以下の実験に使用した。

2・2 TLCによるβ-クロル化物の分離

シリカゲル薄層のプレートは市販のEASTMAN CROMAGRAM Sheet 6061を用い、セルロース薄層のプレートはアビセルSFを規定の方法に従がい20×20cmのガラスプレート上に125μの層をつくり、風乾後80°Cで20分間乾燥したものを使用した。展開溶媒の組成と混合比を表1に示した。なお、発色試薬としてニンヒドリン試薬²⁾を用いた。

まず予備実験としてStahlのマイクロ円形展開法を実施したが、溶媒系No.(1)~(7)では満足な結果は得られず、No.(8)~

表1 展開溶媒

No.	溶 媒 系	混 合 比
(1)	96% エタノール-水	63:37
(2)	n-プロパノール-水	64:36
(3)	n-ブタノール-酢酸-水	60:20:20
(4)	フェノール-水 (20 mg NaCN/100 g の溶媒)	75:25
(5)	n-プロパノール-34% アンモニア	67:33
(6)	96% エタノール-34% アンモニア	77:22
(7)	クロロホルム-メタノール-17% アンモニア	2:2:1
(8)	クロロホルム-メタノール-17% アンモニア	8:8:1
(9)	酢酸-メタノール	7:3
(10)	N,N'-ジメチルホルムアミド-酢酸-メタノール	2:5:5
(11)	N,N'-ジメチルホルムアミド-酢酸-クロロホルム	3:7:3
(12)	N,N'-ジメチルホルムアミド-クロロホルム-エタノール	1:2:5
(13)	酢酸-アセトン	1:1
(14)	酢酸-クロロホルム-エタノール	1:1:5

No.(1)~(7)は一般にアミノ酸およびその誘導体の分離同定に使用されている溶媒系である。

混合比はNo.(1)~(6)が重量比, No.(7)~(14)は容量比で示す。

図1 I, IIおよびIIIのNMRスペクトル

溶媒: 62% H₂SO₄, 内部標準: CH₃COOH (2.10 ppm)
積分値より算出した各プロトンの面積比は, (a):(b)=1:3, (c):(d)=1:2, (e):(f)=1:1であった。なお, 各共鳴シグナルの数値は内部標準よりのケミカルシフトで表わした。

2) M. Brenner, A. Niederwieser, *Experientia*, 16, 378 (1960).

*1 Tadataka ZAIMA 神奈川大学工学部応用化学科: 横浜市神奈川区六角橋。

*2 Keiryō MITSUHASHI 成蹊大学工学部工業化学科: 東京都武蔵野市吉祥寺北町。

*3 Teruzō ASAHARA 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木。

*4 0.2% ニンヒドリン-エタノール溶液 50 ml に酢酸 10 ml を加えた溶液をI液とし, 1% 硝酸銅のエタノール溶液をII液とし, 使用前にI液とII液を50:3の比で混合したものを用いた。

1) 在間, 三橋, 佐々治, 浅原, 工化, 73, 319 (1970)。