

有機化合物分離法

井上博夫
上原赫
南後守 共著

裳華房

57509-7

有機化合物分離法

大阪府立大学教授
工学博士

井上博夫

大阪府立大学講師
工学博士

上原 赫

名古屋工業大学助教授
工学博士

南後 守



東京 裳 華 房 発行

著者略歴

井上博夫 (工博)
 いのうえひろお
 1932年 兵庫県生まれ
 1957年 大阪府立大学大学院工学研究科修士課程修了
 現職 大阪府立大学工学部応用化学科教授
 専門 有機化学, 生体機能化学

上原 赫 (工博)
 うえはら かく

1940年 新義州生まれ
 1969年 大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了
 現職 大阪府立大学工学部応用化学科講師
 専門 高分子化学, 生体機能化学

南後 守 (工博)
 なんご まもる

1947年 大阪府生まれ
 1974年 大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了
 現職 名古屋工業大学応用化学科助教授
 専門 高分子化学, 生体機能化学

定 価 2369 円

(本体 2300 円)

有機化合物分離法

1990年 6月 10日 第1版 印刷
 1990年 6月 15日 第1版 発行 ©

著作者の了解に
 より検印を省略
 いたします

著 者 者 井 上 原 赫
 うえはら かく
 南 後 守
 なんご まもる

発 行 者 吉 野 達 治
 東京都千代田区四番町 8 番地
 電話 東京 262-9166 (代)

発 行 所 郵 便 番 号 1 0 2
 株式会社 裳 華 房

印 刷 所 株式会社 真 興 社

製 本 所 牧 製 本 印 刷 株 式 会 社



社団法人
 自然科学書協会会員

本書の内容の一部あるいは全部を
 無断で複写複製(コピー)するこ
 とは、法律で認められた場合を除
 き、著作者および出版社の権利の
 侵害となりますので、その場合は
 予め小社あて許諾を求めて下さい

ISBN 4-7853-3038-4

Printed in Japan

SEPARATION METHODS FOR ORGANIC COMPOUNDS

by

HIROO INOUE DR. ENG.
KAKU UEHARA DR. ENG.
MAMORU NANGO DR. ENG.

SHOKABO
TOKYO

ま え が き

有機化合物を反応させて生成物を単離する場合、あるいは不純物や有害物質を除去する場合に、どのような分離法を選ぶかがしばしば問題となる。本書は、その分離法を選ぶときの考え方を有機化合物の構造や性質に関係づけて解説したものである。

有機化合物は元素の種類、数、結合の仕方によっていろいろ異なった分子構造をとり、その構造に基づいた固有の性質をもっている。有機化合物の分離はこの性質の違いを利用して行われる。分離の方法には、被分離物質に物理的な力または操作を施す方法、たとえば沸点の違いを利用する分別蒸留、密度や比重の違いを利用する遠心分離などと、分子間の相互作用を利用して化学的な力または操作を施す方法、たとえば抽出、吸着、発泡分離などがある。また、クロマトグラフィーのように、この両者を組み合わせた分離法もある。

分離をうまく行うためには、被分離物質の分子構造からその特徴をつかみ、適切な分離法を選ぶことが肝要である。そのためには、分子構造と分離法との関係を理解する必要がある。このような意図から、本書では、分子構造と特に関係の深い化学的分離法に焦点を合わせ、分子構造、性質、分離の基本的な関係がわかるように、分子間に働く力、分子の形や大きさなど、分子の特徴に基づいて分離法を分類した。1章では、分子骨格や官能基に基づいて有機化合物を分類し、分離の基本となる溶解性とその構造特性との関係を述べ、2章では溶解性に関連して液-液間での物質の分配と抽出、3章以下では吸着、静電相互作用、錯体の形成、包接など分子間の相互作用の違いを利用する分離法、分子の形や大きさの違いを利用する分離法について述べた。

なお、化合物の名称については、IUPAC 命名法にこだわらず、慣用名も用いている。

内容は、専門学校、短期大学、および大学2、3年の学生の教育を対象に、基礎的なことを重視して編纂されている。著者らの意図が十分に達せられていないところも多々あると思うが、本書が少しでも有機化合物の分離に役立てば幸いである。

本書の執筆にあたっては、内外の教科書や専門書を参考にさせて頂いた。これらの著者に深く感謝する。また、誤りや不備な点については、諸先生方および読者のご教示、ご指摘、ご叱正をお願いする次第である。

末筆ながら、出版に際して多大のご助力を賜った、裳華房の坂倉正昭氏に厚く感謝する次第である。

平成2年6月

著 者 記

— 化学系の教科書・参考書 —

吉岡甲子郎 著

化学通論

A5・296頁・定価1854円

化学の理論的基礎に重点をおき、エネルギー論と構造論を2本の柱とした、大学理工系前期課程における教科・参考書である。

- | | | |
|---------------|------------|-----------------|
| 一般化学 | 長島弘三 著 | A5・262頁・定価1751円 |
| 教養としての化学 | 長島弘三 著 | A5・232頁・定価1751円 |
| 分析化学 | 黒田・杉谷・渋川 著 | A5・392頁・定価3193円 |
| 無機化学 | 梅本喜三郎 著 | A5・260頁・定価2163円 |
| 有機化学 | 小林啓二 著 | A5・218頁・定価1854円 |
| 無機化学 | 木田茂夫 著 | A5・264頁・定価2060円 |
| 化学綜説 | 林太郎 著 | A5・356頁・定価2369円 |
| 基礎生化学 (三訂増補版) | 寺山宏 著 | A5・404頁・定価3502円 |
| 教養の化学 | 上野景平 著 | A5・192頁・定価1648円 |
| 栄養生化学 | 内藤博 著 | A5・224頁・定価2575円 |
| 食品化学概論 (改訂版) | 藤野安彦 著 | A5・324頁・定価3090円 |

— 化学選書 —

- | | | |
|-------------------------------------|-----------------|--|
| 有機金属化学 <small>—基礎と応用—</small> | 山本明夫 著 | 定価5665円 |
| ほしいものだけ作る化学 <small>—有機合成化学—</small> | 野崎一編著 | 定価5047円 |
| 錯体化学 | 山崎一雄 共著
中村大雄 | 定価3605円 |
| 地球環境の化学 | 北野康 著 | 定価3399円 |
| レーザー化学(I)(II) | 片山幹郎 著 | 定価 ^(I) 4841円
^(II) 6489円 |
| 溶液化学 | 大瀧仁志 著 | 定価4120円 |
| 無機合成化学 | 中齋村晃 共著
藤藤太郎 | 定価3399円 |

— 基礎演習シリーズ —

- | | | |
|------|----------------|---------|
| 基礎化学 | 吉岡甲子郎 著 | 定価1854円 |
| 無機化学 | 岩本振武 共著
山崎昶 | 定価1854円 |
| 一般化学 | 富田功 著 | 定価1854円 |
| 物理化学 | 前川恒夫 著 | 定価1957円 |

目 次

第1章 有機化合物の構造と溶解性

1・1 有機化合物の分類	1	1・5 溶解熱	11
1・2 有機性と無機性	2	1・6 溶解度式	12
1・3 有機概念図	4	1・7 分子間力	14
1・4 有機概念図と 溶解性	7	1・8 有機化合物の構造から 溶解性の予測	17

第2章 分配と分離

2・1 液-液間の分配	19	2・5 酸性、塩基性、 中性物質の分離	25
2・2 分配係数と抽出	21	2・6 向流液-液抽出	28
2・3 抽出回数と抽出モル分率 との関係	23	2・7 液-液(分配) クロマトグラフィー	37
2・4 抽出方法	24		

第3章 吸着と分離

3・1 クロマトグラフィー (一般)	40	グラフィー	45
3・2 吸着クロマト グラフィー	45	3・2・2 薄層クロマト グラフィー	48
3・2・1 カラムクロマト		3・3 ガスクロマト グラフィー	55

第4章 静電相互作用と分離

4・1 イオン解離を 利用する分離	59	分離	67
4・2 イオン交換と分離	60	4・3・1 高分子化合物の溶解性	67
4・2・1 イオン交換樹脂	60	4・3・2 高分子電解質	67
4・2・2 イオン交換クロマト グラフィー	64	4・3・3 可溶性高分子電解質を 用いる分離例	69
4・2・3 イオン交換 分配係数	65	4・3・4 イオン交換膜による 分離	70
4・3 高分子化合物 の静電相互作用と		4・4 光学異性体の分離	71
		4・4・1 エナンチオマーと ジアステレオマー	71

4.4.2	ジアステレオマーの溶解性に 基づく光学異性体の 分離	72	4.5.2	発泡分離(起泡分離)	78
4.4.3	アミノ酸の3点での相互作用 と光学活性異性体の 分離	74	4.5.3	発泡分離に及ぼす因子	79
4.5	発泡分離	77	4.5.4	発泡分離法の実例	79
4.5.1	界面活性剤	77	4.6	電気泳動と分離	81
			4.6.1	電気泳動の原理	81
			4.6.2	電気泳動の支持体	81
			4.6.3	電気泳動法の実例	82

第5章 錯体形成と分離

5.1	金属錯体の形成と分離	85	5.2	σ 錯体の形成と分離	97
5.1.1	金属キレート	85	5.2.1	芳香族 σ 錯体の形成	97
5.1.2	金属 π 錯体	86	5.3	電荷移動錯体の形成と分離	98
5.1.3	錯形成と安定度定数	87	5.3.1	ピクラート	98
5.1.4	キレーションと分離	89	5.3.2	クロマトグラフィー	99
5.1.5	π 錯体形成と分離	96	5.3.3	エナンチオマーの分離	101

第6章 包接と分離

6.1	包接	103	6.2.2	単分子による包接と それを利用する分離	109
6.2	包接の仕組みと分離例	103	6.2.3	高分子による包接と それを利用する分離	110
6.2.1	多分子による包接 とそれを利用する分離	105			

第7章 生物親和力と分離

7.1	生物親和力	115		クロマトグラフィー による分離例	121
7.2	生物親和力による分離	117			
7.3	アフィニティー				

第8章 分子の形や大きさと分離

8.1	ゲルクロマト グラフィーによる分離	124	8.2	諸種のゲルを利用する分離例	127
			8.3	分子ふるい膜による分離	130

参考書	133
索引	135

有機化合物の構造と溶解性

1・1 有機化合物の分類

有機化合物の母体となる化合物は、炭素と水素のみからなる炭化水素である。その炭化水素の水素原

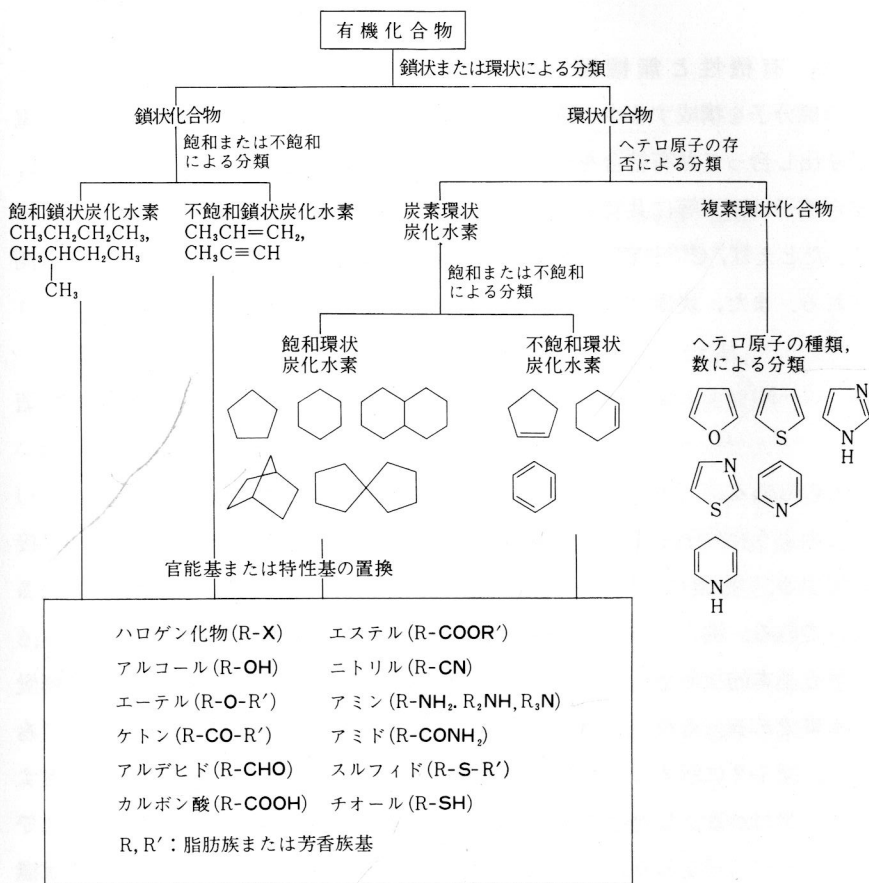


図 1・1 有機化合物の分類

子を他の元素または官能基でおきかえていくと、いろいろの構造のものが得られる。図1・1は、その炭素骨格と官能基に基づいて有機化合物を分類したものである。すなわち、炭素骨格が鎖状または環状であるかによって、まず二つに大別される。環状化合物には、炭素環状化合物と炭素原子以外のヘテロ原子、O, N, Sなどを含む複素環状化合物がある。つぎに、結合様式が飽和か不飽和かにより、さらにどんな官能基または特性基が含まれるかによって、系統的に細かく分類される。有機化合物の性質は、炭素骨格と官能基の種類によって変わる。分離は、その特性の違いを利用して行われる。

1・2 有機性と無機性

有機分子を構成する中心原子は炭素原子である。炭素原子は、他の原子と電子を出し合って共有結合を形成する。炭素原子が異種原子(Y)と結合すると、結合電子は不平等に共有されることになり、わずかであるが電子の偏りを生じる。たとえば、 $C^{\delta+}-Y^{\delta-}$ で表される分極状態をとり、双極子モーメントが観測される。また、炭素原子と結合する官能基(または原子団)の中には、ニトロ

基 $(-\overset{+}{N} \equiv \overset{O}{\parallel} \text{---})$ やカルボニル基 $(>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O})$ のように、分極した構造

のものもある。

このような分子あるいは官能基の分極構造は、分子の集合状態の性質に直接影響する。今、集合状態の一つの性質として沸点をとり上げ、分子構造との関係のみをみる。沸点はあとで述べるように、溶解性に関係するので重要である。

最も基本的な無極性の有機分子は、炭素原子と水素原子のみからなる飽和炭化水素である。直鎖状飽和炭化水素について炭素数と沸点との関係を調べてみると、図1・2に示すように、炭素数の増大とともに、沸点はある割合で増大することがわかる。しかし同じ炭素数でも、枝分かれのものと直鎖状のものとは、物性が若干変わり、沸点は枝分かれのものの方が低くなる。また、環状構造のものは直鎖状のものより沸点は高くなる。

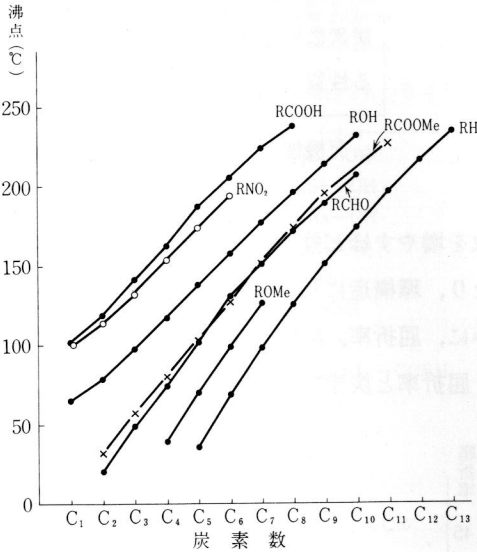
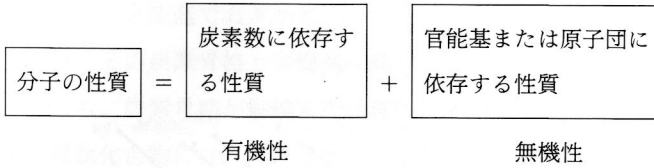


図 1・2 末端に官能基をもつ直鎖状飽和炭化水素類の炭素数と沸点の関係 ($R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$)。炭素数は官能基の炭素を含む値

この直鎖状飽和炭化水素の末端に官能基，たとえば $-\text{OCH}_3$ ， $-\text{CHO}$ ， $-\text{COOCH}_3$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{COOH}$ 基などを導入すると，沸点曲線は上方，すなわち沸点が高くなる方向に，ほぼ平行に移動することがわかるであろう (図 1・2)。しかもその移動の度合は，官能基の種類により異なり， $-\text{COOH} > -\text{NO}_2 > -\text{OH} > -\text{COOCH}_3$ ， $-\text{CHO} > -\text{OCH}_3 > -\text{H}$ の順に低下する。分子内にこれらの官能基を導入すると，分子は分極構造をとり，分子間の相互作用が大きくなる。これが沸点を上げる原因となる。特に $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ の場合には，分極構造のほかに，分子間での水素結合により会合状態をとり，沸点は他の化合物群に比べて高くなる。このように，直鎖状分子群では，炭素数や官能基による分子構造の変化にともなって，沸点が系統的に変わる。このことから，分子の性質は炭素数に依存する性質，すなわち母体となる炭化水素の性質と，官能基や不飽和基などにより，影響される性質との和として定性的に表されるといえる。前者の性質を**有機性**，後者の性質を**無機性**という。



有機性は炭素数を増やすほど強くなる。一方、無機性はヘテロ原子や原子団を分子に導入したり、環構造にして母体の炭化水素の構造を変えていくと強くなる。沸点のほか、屈折率、融点、粘度などの物性についても、同じような傾向がみられる。屈折率と炭素数との関係を図1・3に示しておく。

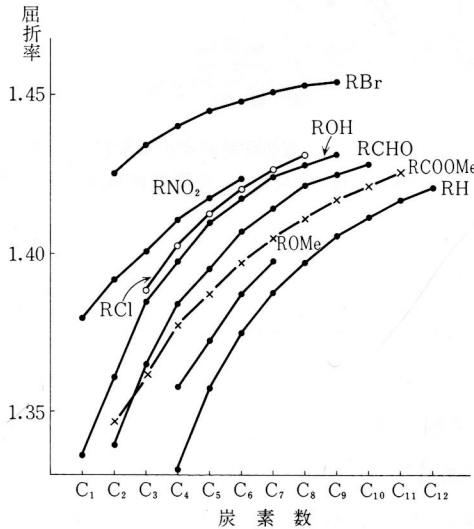


図 1・3 末端に官能基をもつ直鎖状飽和炭化水素類の炭素数と屈折率の関係 ($R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$)。炭素数は官能基の炭素を含む値

1.3 有機概念図

有機性のみをもつ化合物は炭化水素であり、逆に、無機性のみをもつ化合物は水である。炭化水素として石油エーテルを溶媒に用い、石油エーテルと水、つまり有機性と無機性の両極端の溶媒に、有機化合物がどれくらい溶けて分配

表 1.1 諸種の官能基あるいは原子団の無機性値

無機性基	数値	有機性をもつ無機性基	数値	
			有機性	無機性
軽金属(塩)	500以上	R ₄ Bi-OH	80	250
重金属(塩), アミンおよびNH ₃ 塩	400以上	R ₄ Sb-OH	60	250
-AsO ₃ H ₂ , >AsO ₂ H	300	R ₄ As-OH	40	250
-SO ₂ -NH-CO-, -N=-NH ₂	260	R ₄ P-OH	20	250
≡N-OH, -SO ₃ H, -NH-SO ₂ -NH-	250	>SO ₂	40	110
-CO-NH-CO-NH-CO-	250	-CSSH	100	80
>S-OH, -CO-NH-CO-NH-	240	-SCN	90	80
-SO ₂ -NH-	240	-CSOH, -COSH	80	80
-CS-NH-, -CO-NH-CO-	230	-NCS	90	75
=N-OH, -NH-CO-NH-	220	-Bi<	80	70
=N-NH-	210	-NO ₂	70	70
-CO-NH-	200	-Sb<	60	70
-COOH	150	-As<, -CN	40	70
ラクトン環	120	-P<	20	70
-CO-O-OO-	110	-CSSR	130	50
アントラセン核, フェナントレン核	105	-CSOR, -COSR	80	50
-OH	100	-NO	50	50
>Hg(共有結合)	95	-O-NO ₂	60	40
-NH-NH-, -O-CO-O-	80	-NC	40	40
-N<(-NH ₂ , -NHR, -NR ₂)アミン類	70	-Sb=Sb-	90	30
>CO	65	-As=As	60	30
		-P=P-, -NCO	30	30
-COOR, ナフタレン核, キノリン核	60	-O-NO-, -SH, -S-	40	20
>C=NH	50	-J	80	10
-N=N-	30	-Br	60	10
-O-	20	=S	50	10
ベンゼン核(一般芳香族単核)	15	-Cl	40	10
環(一般非芳香族単核)	10	-F	5	5
三重結合	3	iso枝分れ	-10	0
二重結合	2	tert枝分れ	-20	0

されるかを調べ、また沸点への影響力から、諸種の官能基あるいは原子団の無機性値が-OH基を100として見積られている。多くの化合物を用い、実験、経験を加えて定められた平均的な評価値が表1.1に示してある。この表で、ハロ

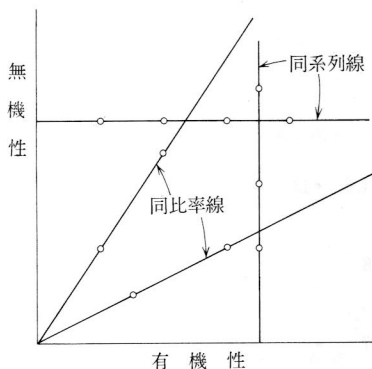


図 1・5 有機概念図

つぎに、いくつかの有機化合物について、有機性と無機性を計算してみよう(図1・4)。

このようにして有機性値と無機性値を計算し、横軸に有機性値、縦軸に無機性値をとって二次元図上にプロットする。この図が**有機概念図**である(図1・5)。あとで述べるが、横軸は分散力に、縦軸は双極子間力に対応している。図1・2に示す化合物群では、それぞれの群で有機性のみが変わるので、横軸に平行な線上にプロットされる。このように、横軸または縦軸に平行な線を**同系列線**という。また、有機性と無機性が同じ比率で含まれる場合には、原点を通り、一定の勾配をもつ線上にプロットされる。この線を**同比率線**という。よく使われる有機溶媒の概念図を図1・6に示しておく。

1・4 有機概念図と溶解性

有機概念図は、一般的な有機化合物の有機性や無機性を二次元図上に表現したものであり、その位置は化合物の物性、特に、静電性または極性を表示している。2種の化合物が互いに溶けやすいか、溶けにくいかは、この概念図での相対位置から大よそ予測される。一般に、溶解性について、つぎのことがいえる。

- 1) 有機性軸に近い2種の化合物は、どちらも有機性が強く、互いに溶けや

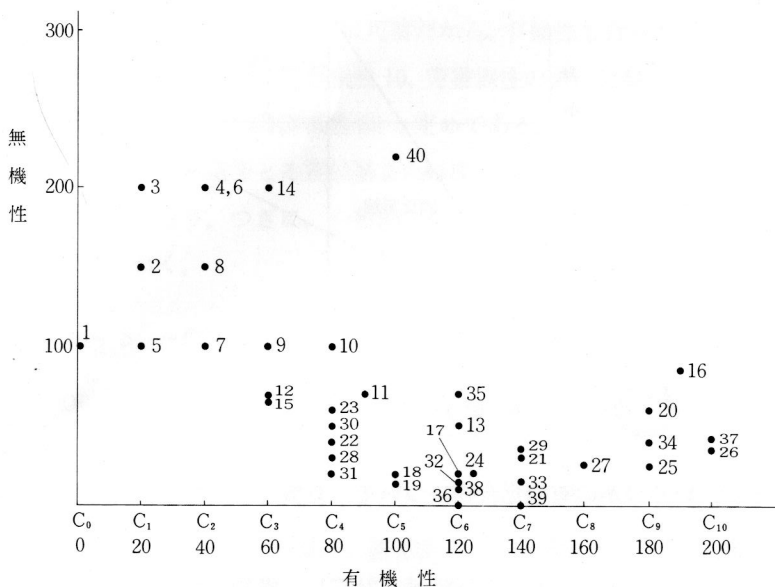
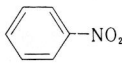


図 1.6 よく使われる有機溶媒の概念図

1 水	H_2O	10 1-ブタノール	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
2 ギ酸	$HCOOH$	11 ニトロメタン	CH_3NO_2
3 ホルムアミド	$HCONH_2$	12 アセトニトリル	CH_3CN
4 エチレングリコール	$HOCH_2CH_2OH$	13 ジメチルスルホキシド	CH_3SOCH_3
5 メタノール	CH_3OH	14 <i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド	$HCON(CH_3)_2$
6 <i>N</i> -メチルホルムアミド	$HCONHCH_3$	15 アセトン	CH_3COCH_3
7 エタノール	CH_3CH_2OH	16 ニトロベンゼン	
8 酢酸	CH_3COOH	17 1,2-ジクロロエタン	$ClCH_2CH_2Cl$
9 1-プロパノール	$CH_3CH_2CH_2OH$	18 ジクロロメタン	CH_2Cl_2