

金属塩添加によるアルコール性プロトンのシグナル変化

日大生産工(院) ○本間 弘俊
日大生産工 岡田 昌樹・古川 茂樹・鈴木 庸一

[緒言]

エタノールの OH 基は水素結合網を通して分子間で非常に速いプロトン交換を行なっている。このプロトン交換は OH 基と CH₂ 基プロトン間のスピンスピン結合の影響を弱めるため、プロトン交換を抑制する様々な方法が研究されてきた¹⁾²⁾。当研究室ではハロゲンを配位子とする金属塩を添加することによりプロトン交換が抑制されることを先に報告し、このプロトン交換抑制機構の解明を目的として現在研究を行っている。

本報告ではエタノールに金属塩を微量添加したときのシグナル変化と添加量を詳細に測定し、このシグナル変化を利用したエタノール中での酸の解離と分子間でのプロトン交換抑制機構について検討した。

[実験]

エタノールのプロトン交換が最も抑制されるところまで金属塩を微量添加し、そこから各種酸を添加した。金属塩はエタノール溶媒に $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $1 \times 10^{-9} \text{ mol}/\mu\text{L}$ に調製したものを用いた。また各種酸はエタノール溶媒に硫酸、臭化水素酸、塩酸、硝酸、トリク

ロロ酢酸、ジクロロ酢酸、*o*-ニトロ安息香酸、モノクロロ酢酸、*m*-ニトロ安息香酸、安息香酸、酢酸をそれぞれ $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol}/\mu\text{L}$ に調製したものを用いた。

[結果及び考察]

よく精製されたエタノールの ¹H-NMR スペクトルを測定すると OH 基プロトンのシグナルは鋭い三重線、CH₂ 基プロトンのシグナルは鋭い多重線になる。しかし、市販のエタノールでは微量の不純物が存在するため分子間でのプロトン交換が促進され、OH 基と CH₂ 基プロトンのシグナルは分裂が悪くなる。そこに、金属塩を微量添加すると分子間でのプロトン交換が抑制され、OH 基と CH₂ 基プロトンのシグナルは分裂が鋭くなる。さらに、金属塩を添加すると再びプロトン交換が促進され OH 基と CH₂ 基プロトンのシグナルは分裂が悪くなる。これはルイス酸である金属塩がエタノール中で酸として働いていると考えられる。この金属塩過剰状態からエタノール性 KOH を添加すると一度分子間でのプロトン交換が抑制され、さらに添加すると再びプロトン交換が促進する。このよう

に塩基性である KOH を添加し、金属塩添加と逆のような現象が起こることから、金属塩がエタノール中で酸として働いていることがわかる。また、酸によってプロトン交換が抑制されたことからエタノール中に含まれる不純物がアルカリ成分であることが推定できる。この金属塩添加による OH 基プロトンのピーク高さ変化と金属塩添加濃度の関係を図 1 に示した。

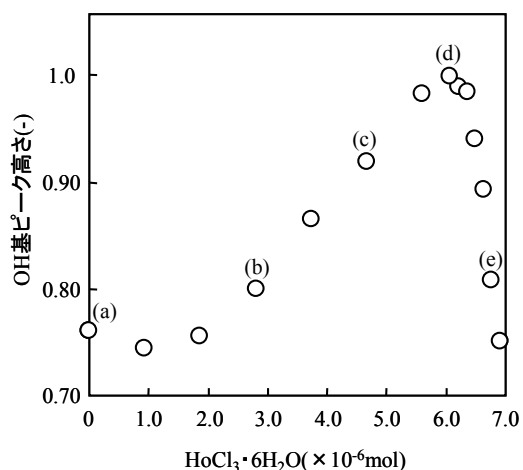


図1 金属塩添加量とピーク高さの関係
エタノール:1L(17.15mol)
OH基ピーク高さの最大値を1とした

図に示すように金属塩を徐々に添加していくと分子間でのプロトン交換が抑制され、(b)(c)のようにピーク高さが増大する。最もプロトン交換が抑制された(d)ではピーク高さが最大になり、このときの値を1とした。さらに金属塩を添加するとプロトン交換が促進され、(e)のようにピーク高さが急激に減少する。エタノールの OH 基プロトンのピーク高さはエタノール 1L に対して金属塩 $6.0 \sim 7.0 \times 10^{-6} \text{mol}$ という極めて限られた濃度範囲で変化していることがわ

かる。この極めて限られた濃度範囲で変化する現象を利用し、最もプロトン交換の抑制されたピーク高さ 1 より各種酸を添加するとエタノール分子間でのプロトン交換速度が促進されるため、プロトン交換速度と酸の解離に大きな関係があると考えられる。そこでエタノール中での $\text{pKa}^3)$ とプロトン交換速度の関係を図 2 に示した。

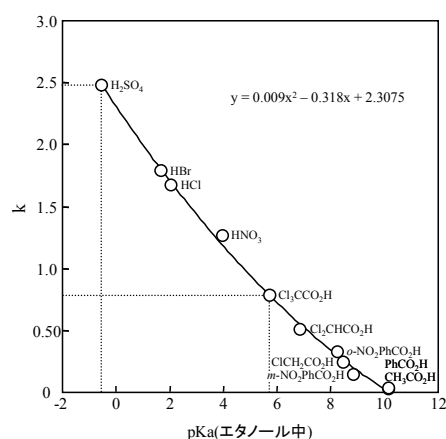


図2 エタノール中での各種酸のpKaとプロトン交換速度の関係
エタノール:1L(17.15mol)

図からエタノール中での pKa とプロトン交換速度には相関性が得られた。この相関性を利用し、文献に記されていない硫酸とトリクロロ酢酸のエタノール中での pKa を検討したところ pKa はそれぞれ -0.49 と 5.8 であることが推定できた。他の酸にも応用することが今後の検討課題である。

[参考文献]

- 1) M.W.Dietrich, J.S.Nash, R.E.Keller, Anal.Chem., 38, (1966), 1479
- 2) W.G.Paterson, N.R.Tipman, Can.J.Chem., 40, (1962), 2122
- 3) 化学便覧, 基礎編, 改訂 3 版, 日本化学会