

エタノールのプロトン交換反応を利用した各種金属特性の検討

日大生産工(院) ○桂 健介
日大生産工 岡田 昌樹・古川 茂樹・鈴木 庸一

〔緒言〕

市販のエタノールの ^1H -NMR スペクトルを測定すると OH 基プロトンと CH_2 基プロトンは分裂の悪いシグナルとして現れる。これは OH 基と CH_2 基間のスピンスピン結合がエタノール分子間で生じるプロトン交換によって影響を受けるためである。プロトン交換を抑制する方法として低温度で測定する方法、極性の強い溶媒を用いる方法¹⁾が報告されているが、当研究室ではハロゲン配位子とする金属塩を添加するとプロトン交換が抑制されることを先に報告している²⁾。この場合、プロトン交換を抑制し、OH 基と CH_2 基間のスピンスピン結合に影響を与える金属塩の添加量は金属種によって非常に異なる。これは金属とハロゲン間の結合力の相違によるもので、金属の特性と考えられる。

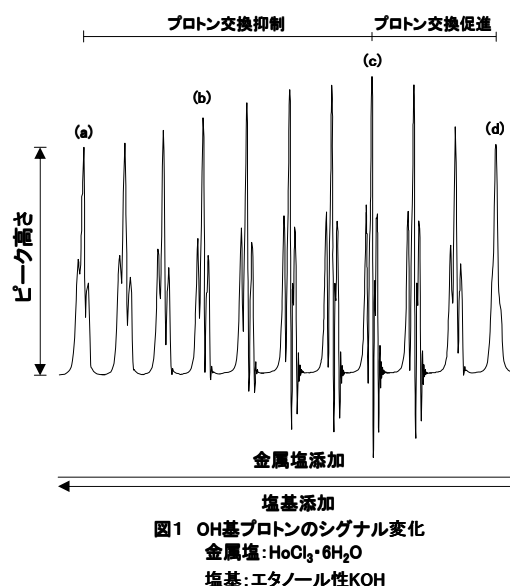
そこで、本研究では Cl を配位子とした第 2 族と第 4 周期の金属塩を用い、これらの金属塩がスピンスピン結合に影響を与えるまでの添加量を測定し、このときのシグナルの半値幅変化からプロトン交換速度を求め、各種金属のイオン半径と交換速度の関係について検討した。

〔実験〕

エタノールに金属塩を徐々に添加し、金属塩添加量と OH 基プロトンシグナルのピーク高さ変化を測定した。金属塩はエタノールに溶解し $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} / \mu\text{L}$ に調製したものをを用いた。

〔結果及び考察〕

金属塩添加による OH 基プロトンのシグナル変化を図 1 に示した。



金属塩無添加の状態 (a) において OH 基プロトンは分裂の悪い 3 重線として現れる。これはエタノール分子間で速いプロトン交換が起こっており、OH 基と CH_2 基間のスピンスピン結合が影響されるためである。この系にエタノールに溶解した $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を徐々に添加して

いくとプロトン交換が抑制され、(b)、(c)のように OH 基プロトンは鋭いシグナルへと変化していく。(c)は最もプロトン交換が抑制された状態であり、CH₂基とのスピンスピン結合により OH 基プロトンは鋭い 3 重線として現れる。更に金属塩を添加していくとプロトン交換は再び促進し、やがて OH 基と CH₂基間のスピンスピン結合を観測できなくなり、(d)のように OH 基プロトンは 1 本の重なったシグナルになる。(d)のような金属塩の過剰な状態に、エタノール性 KOH を添加していくと再びプロトン交換が抑制され、(c) のように OH 基プロトンは鋭い 3 重線として現れる。さらに添加していくと (a) のような金属塩無添加状態に戻る。塩基を添加することで金属塩添加と逆の現象が起こることから金属塩の添加によって酸の生成していることが推測される。

OH 基プロトンのシグナルはプロトン交換が抑制されるほどピークは高くなり、促進されるほど低くなる。一般に温度を高くすると交換が促進され、低くなると抑制される。このときのシグナルの半値幅からプロトン交換速度が求められる。先に温度変化と金属塩添加量に相関が認められており³⁾、金属塩を添加したときのシグナル変化からもプロトン交換速度が求められる。

そこでプロトン交換が最も抑制された状態の図 1-(c)に各種金属塩を添加し、そのときのシグナル変化から半値幅

を求め、各種金属塩に対するプロトン交換速度を求めた。なお、図 1-(c)の状態は HoCl₃・6 H₂O を添加して調製した。

第 2 族金属のプロトン交換速度とイオン半径の関係を図 2 に示す。

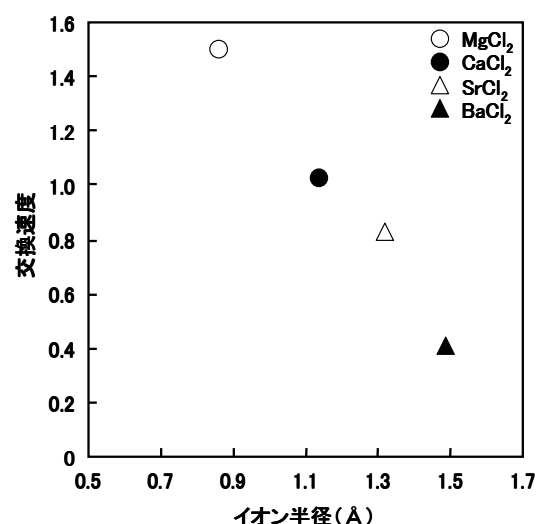


図2 第2族金属のイオン半径と交換速度の関係
イオン半径が大きくなるにつれて直線的にプロトン交換は減少しており、イオン半径と交換速度に相関性が認められた。このような結果は金属のイオン半径が大きいものほど電子の遮蔽によって弱く溶媒和されるためで、エタノール中での酸の強さが異なるためと考えられる。今後は他の族や周期の金属塩を用いてイオン半径と交換速度の関係から金属の特性について検討する。

[参考文献]

- 1) S. Fujiwara, Y. Fujiwara, M. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 2356 (1966)
- 2) 本間弘俊、岡田昌樹、古川茂樹、鈴木庸一、化学系学協会東北大会講演要旨集、(2004)、3P011
- 3) 鈴木庸一、小野賢治、穴沢一郎、分析化学 Vol. 30、(1981)、No. 9