

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]

エタノールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定すると OH 基プロトンは分裂の悪い 3 重線、 CH_2 基プロトンは分裂の悪い多重線になる。これはエタノール分子間で生じるプロトン交換によって OH 基と CH_2 基間のスピンスピン結合が影響を受けるためである。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でプロトン交換が抑制されることを先に報告している¹⁾。この時の金属塩添加量は金属種や配位子の違いによって大きく異なる。これは金属とハロゲン間の結合力の相違によるもので、ここから金属の物性値を評価できると考えられる。

本報告では各種金属塩がスピンスピン結合に影響を与える添加量を測定し、その時のシグナルの半値幅変化からプロトン交換速度を求め、金属のイオン半径との関係について検討した。

[実験]

エタノールに $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、プロトン交換が最も抑制された状態にする。そこから各種金属塩を添加し、添加量と OH 基プロトンシグナルの半値幅変化を測定した。塩素を配位子とする各種金属塩をエタノールに溶解し、それぞ

れ $1.0 \times 10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol} / \mu\text{L}$ に調製したものをを用いた。

[結果及び考察]

市販のエタノールにハロゲンを配位子とする金属塩を微量に添加すると、プロトン交換が抑制され、OH 基プロトンと CH_2 基プロトンは共に良く分裂したシグナルになる。これは OH 基と CH_2 基間のスピンスピン結合のためである。更に金属塩を添加していくとプロトン交換の促進が起こり、OH 基と CH_2 基プロトンは再び分裂の悪いシグナルに戻る。

この時の金属塩添加量と OH 基プロトンの半値幅変化の関係を図 1 に示す。

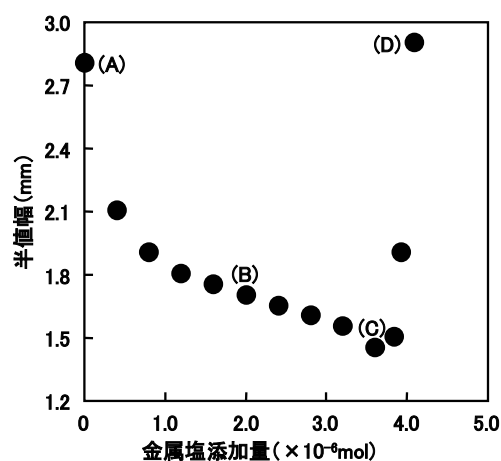


図1 金属塩添加量とOH基プロトンの半値幅変化
金属塩: $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
エタノール: 1L(17.15mol)

(A)は金属塩無添加の状態、ここに $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加していくと(B)のようにプロトン交換の抑制と共に半値幅が

狭くなっていく。最もプロトン交換が抑制された状態(C)では半値幅が最小になる。更に添加していくとプロトン交換が急激に促進されて、(D)のように半値幅は大きく変化していく。(C)、(D)間の金属塩添加量はエタノール 1L に対して 10^{-7} mol の範囲であり極めて微量である。この範囲では金属塩添加によるシグナル変化が最も顕著であり、金属塩の性質が大きく現れると考えられる。(D)の金属塩を過剰に添加した状態にエタノール性 KOH を添加すると再びプロトン交換の抑制が起こり、更に添加するとプロトン交換の促進が起こる。塩基である KOH 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、プロトン交換の抑制と促進は酸-塩基反応によって生じることがわかる。また、金属塩はエタノール中で酸として作用していることが推測できる。

一般にプロトン交換は温度が高くなると促進し、低くなると抑制されるため、このシグナルの半値幅変化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の間に関連が認められており²⁾、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である図 1-(c)から各種金属塩を添加していき、その半値幅変化から各種金属塩に対するプロトン交換速度を求めた。

第 13 族金属のイオン半径とプロトン交換速度の関係を図 2 に示す。

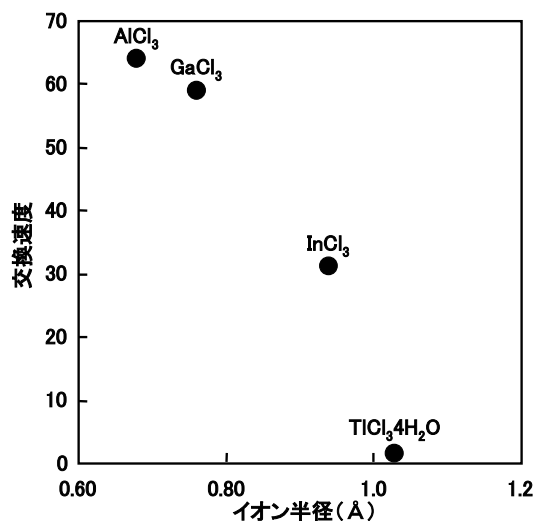


図2 第13族金属塩のイオン半径と交換速度の関係
エタノール: 1L (17.15mol)

これより、同族の場合、周期が大きくなるにつれて交換速度は減少する傾向が見られ、イオン半径と交換速度に相関性が得られた。また、第 2 族、第 3 族、第 4 周期の金属塩においてもイオン半径が大きくなるにつれて交換速度が減少する傾向を得ることができた。

金属のイオン半径が小さいものほど電子の遮蔽を受けにくいいため、溶媒和力が大きくなる。そのために金属と配位子間の結合力が弱くなり、エタノール中で強い酸として働くと考えられる。

[参考文献]

- 1) 本間弘俊、岡田昌樹、古川茂樹、鈴木庸一、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、化学系学協会東北大会講演要旨集、(2004)、3P011
- 2) 鈴木庸一、小野賢治、穴沢一郎、分析化学 Vol. 30、(1981)、No. 9