

dimethylformamide (DMF) containing monoethanolamine (MEA) and then titrated with the standard benzene-methanol solution of tetra-*n*-butylammonium-hydroxide (TBAH) by using thymolphthalein as an indicator. A few reagents were tried to use as the SRM for carbon determination, because the results obtained by this method is based on the purity of benzoic acid employed for the standardization of the solution. Succrose and potassium hydrogen phthalate were satisfactory as the standard substance for carbon determination. Because of the sublimation of benzoic acid, it is not satisfactory as the standard for the purpose. Five micro-grams of carbon could be determined by the visible titration with the relative standard deviation of 10%. The lower limit of this method calculated from the blank value and the standard deviation of the value may be expected about 1 μ gC. The dilute TBAH standard solution was not

stable enough and should be standardized everyday. To introduce the potentiometry to this titration, the use of various electrode pairs was tried. A couple of platinum and calomel (containing DMF) electrodes was most sensitive and gave stable potential difference. Ten micrograms of carbon could be determined by this potentiometry with the relative standard deviation of 14%.

(Received Apr. 13, 1976)

Keywords

Carbon
Nonaqueous titration
Potentiometric titration
Standard reference material

ナフタレン二置換体の磁気円偏光二色性スペクトル

寺前 紀夫, 田中 誠之*

(1976年9月9日受理)

パラメーター α と α 位置換ナフタレン一置換体の B 値を用いて, 同一の置換基のついたナフタレン二置換体の 1L_b 吸収帯に対する B 値を予測する方法を提示した. 18 種のナフタレン二置換体の MCD スペクトルを 1L_b , 1L_a 吸収領域で測定し, 得られた B 値とここで提示した方法により予測された B 値とを比較したところ, 両者は良く一致した. ここで得られた MCD スペクトルは, 置換基が α 位, β 位のいずれにあるかの組み合わせにより現象的に四つに分類でき, 各置換体に対する MCD の符号, 強度の変化が吸収スペクトルよりも大きく現れ, 異性体間の差異の同定に MCD スペクトルは有用であった.

1 緒 言

磁気光学活性の現象の発見は 1 世紀以上も前のことであるが, 本格的に研究され始めたのはここ 10 年間ほどであり, 応用的研究はもとより基礎的研究も少ないのが現状である¹⁾. 磁気光学活性の測定は, 磁気円偏光二色性 (magnetic circular dichroism, 略称 MCD) 法で一般的に行われ, MCD スペクトルには, 基底状態か励起状態のいずれかが縮退しているときに現れる A 項, 基底状態が縮退しているときに現れる C 項, そして縮退した状態の有無にかかわらず現れる B 項の三つの項が含まれ

る²⁾. 著者らは, これら三つの項のうち B 項に着目して, まず, ベンゼン置換体の 1L_b 吸収帯に対する磁気旋光強度の起源を明らかにした³⁾. 更にこの結果に基づいて, ナフタレン一置換体⁴⁾, ベンゼン及びピリジン置換体⁵⁾ の MCD スペクトルを報告し, その分析化学への応用について基礎的検討を行ってきた. 本研究では, 既報⁴⁾ に引き続き, 同一の置換基のついたナフタレン二置換体の 1L_b 吸収帯に対する磁気旋光強度を予測する方法を提示し, この予測の妥当性を一連のナフタレンジオール異性体及び幾つかの同一の置換基のついたナフタレン二置換体の MCD スペクトルを測定して確認した. 又, これらのスペクトルの分析化学的有用性について検討した.

* 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷 7-3-1

2 実 験

MCD スペクトル及び吸収スペクトルの測定に用いた装置は既報⁴⁾と同じである。測定した試料は Table 2 に示されるもので、すべて市販の試薬を用いた。溶媒としては、ナフタレンジスルホン酸ナトリウムに対しては水を、それ以外の試料に対してはエチルアルコールを用いた。

3 理 論

本研究で取り扱う、同一の置換基のついたナフタレン二置換体の場合、いずれも比較的対称性が低く縮退した電子状態がないので MCD スペクトルには B 項のみが現れる。このとき、遷移 $a \rightarrow j$ に対するモル磁気円率 $[\theta(a \rightarrow j)]_M$ ($[\text{deg gauss}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}]$) は次のように表される。

$$[\theta(a \rightarrow j)]_M = -21.3458 \cdot B(a \rightarrow j) \cdot f(\nu, \nu_{ja}) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $f(\nu, \nu_{ja})$ は振動数 ν の入射光の関数でバンドの形状を決定するもので、 ν_{ja} は共鳴振動数である。 $B(a \rightarrow j)$ が Faraday B 項と呼ばれるもので、次のように表される。

$$B(a \rightarrow j) = I_m \left\{ \sum_{k \neq a} m_{ka} \cdot \mu_{aj} \times \mu_{jk} / W_{ka} + \sum_{k \neq j} m_{jk} \cdot \mu_{aj} \times \mu_{ka} / W_{kj} \right\} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで m_{ij} , μ_{ij} 及び W_{ij} は各々 $i \rightarrow j$ 遷移に伴う磁気双極子モーメント、電気双極子モーメント及び $|i\rangle$, $|j\rangle$ 間のエネルギー差を表している。B 項は式 (2) で表されるように無限の電子状態の寄与からなり、その定量的取り扱いが極めて困難であったが、Eyring ら⁶⁾ は Petruska の理論⁷⁾ に基き、この B 項の定量的取り扱いを半経験的に行った。この方法で Eyring らは同一の置換基のついたベンゼン多置換体の 1L_b 吸収帯に対する MCD バンドの強度と符号を予測し、ほぼ実測値と一致する結果を得た。又、これに類似した取り扱いにより、異なる置換基のついたベンゼン、ピリジン置換体の B 値の予測が代島ら⁸⁾ によって行われた。これらは、いずれもベンゼン系芳香族化合物に対するものであるが、本研究では Eyring らの手法⁶⁾ をカタ縮合環化合物のナフタレン置換体へ拡張した。

まず、ここで取り扱う B 値はすべて 1L_b 吸収帯に対するものとし、 1L_b 吸収帯の単位遷移モーメントベクトルとして、Fig. 1 に示されるもの⁸⁾ を用いる。このとき、同一の置換基のついたナフタレン多置換体の B 値、

$B_s(a \rightarrow j)$, は 1 位置に置換基のついたナフタレン一置換体の B 値、 $B(a \rightarrow j)$ と Fig. 1 に示される単位遷移モーメントベクトル及びパラメーター α を用いて次のように表すことができる。

$$B_s(a \rightarrow j) = B(a \rightarrow j) \cdot \sum_m (X_m + Y_m \alpha) \equiv B(a \rightarrow j) \cdot f(\alpha) \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし、 X_m , Y_m はそれぞれ置換位置 m での遷移モーメントベクトルの X 成分、Y 成分を表している。式 (3) の導出に当たって、ナフタレンの 1L_b 吸収帯の B 値はほとんど 0 に等しいと仮定した。

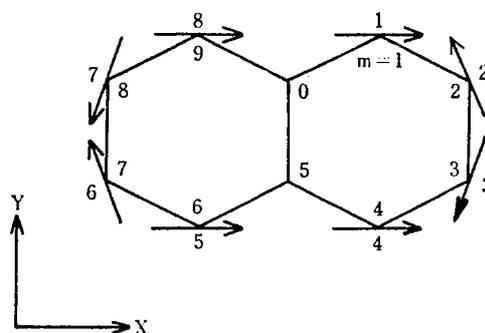


Fig. 1 Vectorial contribution to the transition moment produced by substituents at each position (see ref. 8)

The vector in the 2-position makes the angle of 108° with the X co-ordinate

Fig. 1 の単位遷移モーメントベクトルを用いると、式 (3) 中の、 $B_s(a \rightarrow j)$ と $B(a \rightarrow j)$ の比を表し、パラメーター α の関数である $f(\alpha)$ は、ナフタレン二置換体に対して Table 1 のように表される。

Table 1 $f(\alpha)$ for mono- and di-substituted naphthalenes

Substituted position	$f(\alpha)$
1-	$f(\alpha) = 1$
2-	$f(\alpha) = -0.309 + 0.951\alpha$
1,2-; 1,6-	$f(\alpha) = 0.691 + 0.951\alpha$
1,3-; 1,7-	$f(\alpha) = 0.691 - 0.951\alpha$
1,4-; 1,5-; 1,8-	$f(\alpha) = -2$
2,3-; 2,7-	$f(\alpha) = -0.618$
2,6-	$f(\alpha) = -0.618 + 1.902\alpha$

4 実験結果と考察

Table 1 に表された結果によれば、同一の置換基のついたナフタレン二置換体の MCD は五つのグループに分類できることになる。すなわち、置換基が α , β の位

置にある場合が二とおり、 α, α' の位置にある場合、そして β, β' の位置にある場合が二通りの合計五つである。又、Table 1 によると、パラメータ α に適当な値を与えることにより、ナフタレン二置換体の B 値の推定を、 α 位に置換基のあるナフタレン一置換体の B 値を用いて容易に行いうる。

本研究では、Table 2 に示される、ナフタレンジオールを主体とした 18 種のナフタレン二置換体の MCD スペクトルを ${}^1L_a, {}^1L_b$ 吸収領域で測定し、 1L_b 吸収帯に対する B 値の算出を行い、理論と実験との対応を調べた。B 値を実測の MCD スペクトルから求める際にはモーメント法⁹⁾を用いた。実験結果は Table 2 と Fig. 2~Fig. 8 に示される。

Table 2 The B values for the 1L_b bands of di-substituted naphthalenes

Substance	B† values	Substance	B† values
1,3-diOH	+ 8.1 × 10 ⁻⁴	1,5-diNH ₂	+34.7 × 10 ⁻⁴
1,6-diOH	+ 7.4	1,8-diNH ₂	+26.5
1,7-diOH	+ 9.1	2,3-diNH ₂	- 1.9
1,4-diOH	- 1.9	2,7-diNH ₂	- 0.7
1,5-diOH	+21.1	1,5-diNO ₂	-10.4
2,3-diOH	- 5.1	1,8-diNO ₂	- 8.0
2,7-diOH	- 4.8	2,7-diSO ₃ Na	+ 0.9
2,6-diOH	+ 4.8	2,6-diSO ₃ Na	- 2.7
1,5-diSO ₃ Na	- 9.8	1,7-diSO ₃ Na	- 3.7

† Debye²·Bohr magneton/cm⁻¹ unit

4.1 ナフタレンジオールの MCD

同一の置換基のついたナフタレン二置換体には 10 種の異性体が存在するが、ナフタレンジオールでは 8 種の異性体について測定した。その MCD スペクトルは Table 1 に基づく推定では五とおりであるが、現象的には、符号及び強度の点で著しく予測より外れる 1,4-ナフタレンジオールを例外として四とおりに分類できる。

まず、 α, β -ナフタレンジオールの 1,3-, 1,6- 及び 1,7-ナフタレンジオールでは、いずれも Fig. 2 に示すように 1L_b 吸収帯に対して負の、 1L_a 吸収帯に対して正のブロードな MCD バンドが観測される。Table 1 に基づく推定では 1,3- 及び 1,7-ナフタレンジオールの B 値は 1,6-ナフタレンジオールの B 値より小さくなるはずであるが、これらの B 値は Table 2 に示すように三者ともほぼ同一である。この予測とややかけ離れた B 値を示す原因については目下不明である。

Table 1 によると、 α, α' -ナフタレンジオールの 1L_b 吸収帯に対する B 値は α -ナフトールの 2 倍となる。1,

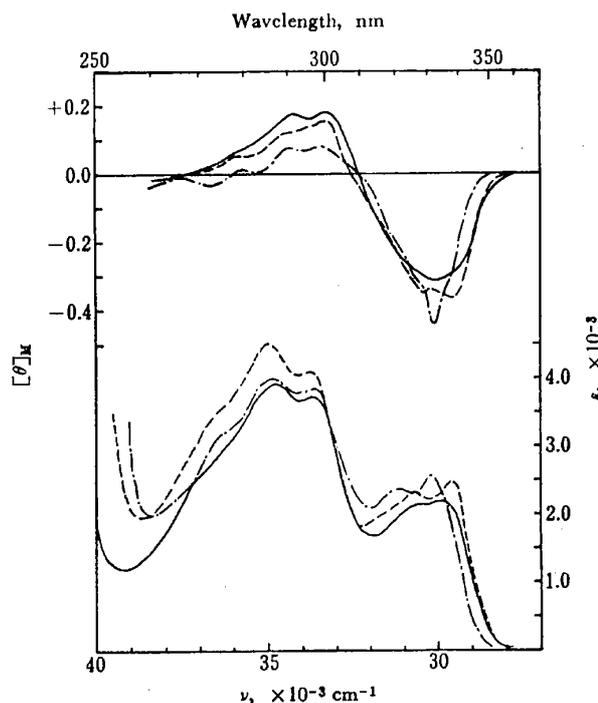


Fig. 2 MCD (up) and absorption (bottom) spectra of 1,3- (—), 1,6- (---) and 1,7- (-·-) naphthalenediols in ethanol at room temperature

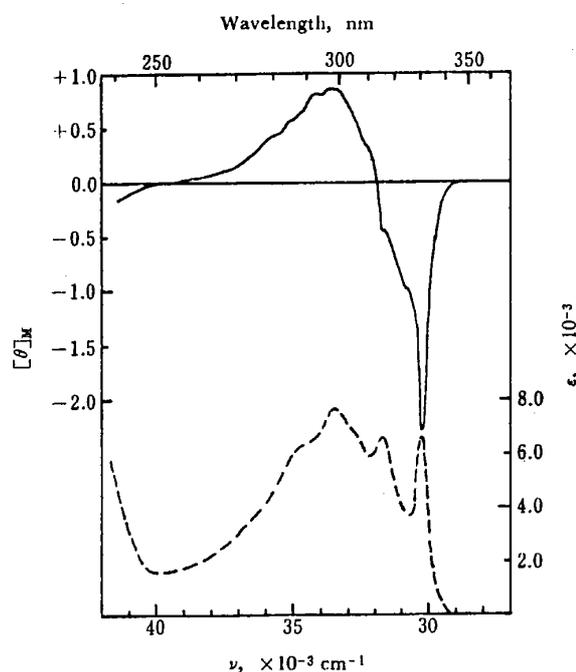


Fig. 3 MCD (up) and absorption (bottom) spectra of 1,5-naphthalenediol in ethanol at room temperature

5-ナフタレンジオールの B 値は Table 2 に示すように、異性体中最大であり、 α -ナフトールの B 値 {文献 4), Table 1} のほぼ 2 倍となっている。又、その MCD スペクトルは Fig. 3 に示すように、 α -ナフトール {文献

4), Fig. 3) に類似した MCD バンドを示し, 1L_b 吸収帯に対して振動構造を伴った負の, 1L_a 吸収帯に対してブロードな正のバンドが現れる. 一方, 1,4-ナフタレンジオールは各異性体中最小であり α -ナフトールの B 値の 2 倍の値という予測から大きく外れ, しかも符号が逆となっている. その MCD スペクトルは Fig. 4 に示すように, 低波数側から正, 負とブロードな S 字型の MCD バンドが観測される. これは Fig. 4 の吸収スペクトルに見られるように, 他の異性体とは異なって, 1L_b , 1L_a 両吸収帯の重なりが大きいため, MCD スペクトルで正, 負の MCD バンドの重なりが大きくなり強度を弱めているものと思われる. 1,4-ナフタレンジオールの 1L_b , 1L_a 吸収帯がほとんど縮退していることは, 分子軌道法による計算や二色性解析によっても論議されている¹⁰⁾.

β , β' -ナフタレンジオールのうち, 2,3-; 2,7-ナフタレンジオールは, Table 1 によると 1L_b 吸収帯に対する MCD の符号は α -ナフトールの場合とは逆符号になるはずである. これらの MCD スペクトルは Fig. 5 に示すように, 1L_b 吸収帯に対して振動構造を伴った正の, 1L_a 吸収帯に対してはブロードな負の MCD バンドが現れ, α -ナフトールの場合の符号変化とは逆に現れて予測とよく一致した結果が得られた.

又, 2,6-ナフタレンジオールでは, Table 1 によると

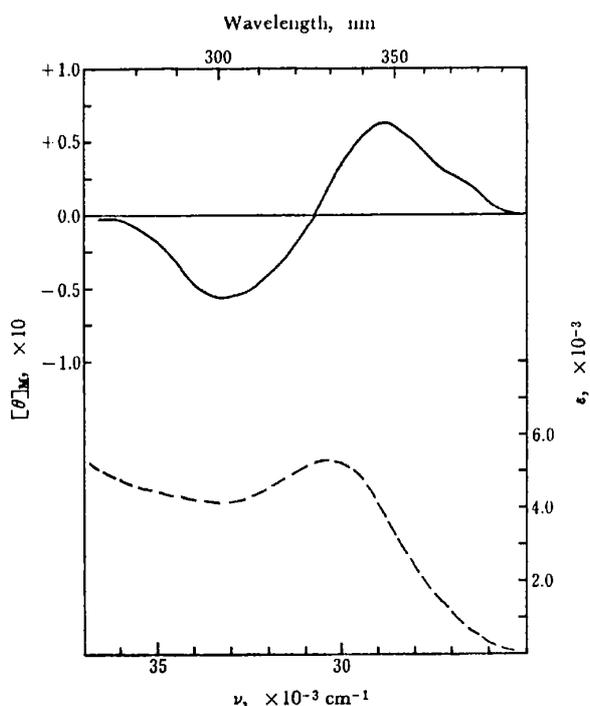


Fig. 4 MCD (up) and absorption (bottom) spectra of 1,4-naphthalenediol in ethanol at room temperature

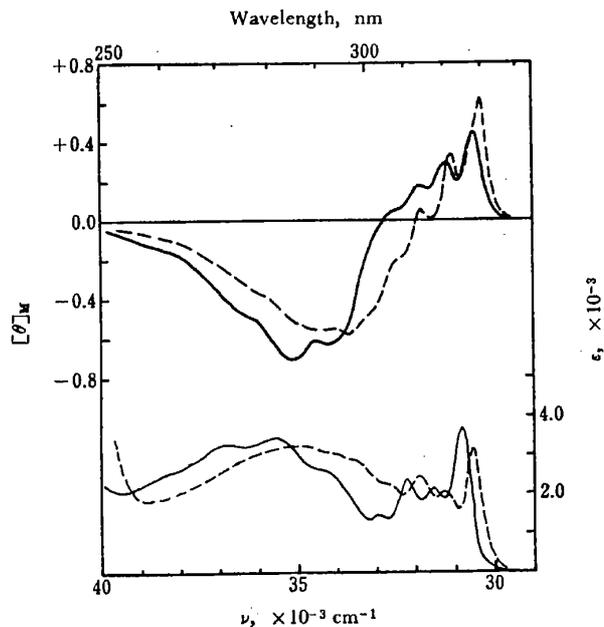


Fig. 5 MCD (up) and absorption (bottom) spectra of 2,3- (—) and 2,7- (---) naphthalenediols in ethanol at room temperature

その 1L_b 吸収帯に対する B 値は β -ナフトールの場合の 2 倍となるはずであるが, 結果は Table 2 に示すように予測と良く一致している. その MCD スペクトルも又, β -ナフトール {文献 4), Fig. 3} に類似して, Fig. 6 に示すように 1L_b , 1L_a 両吸収帯に対して負の MCD バンドが現れる.

Table 1 でパラメーター α は, α -置換体と β -置換体の MCD の符号が同じであるという実験結果⁴⁾ から, $-0.309 + 0.951\alpha > 0$, すなわち $\alpha > 0.33$ の条件を満足しなければならない. ここで $\alpha = 0.4$ とおいて, 各置換体に対して予測される値と実測のナフタレンジオールの B 値と α -ナフトールの B 値の比とをプロットすると Fig. 7 に示す結果が得られた. 実線で表したものが予測値であり, ●が実測のデータから求めた値である. 両者は 1,4-ナフタレンジオールを除くと, 符号, 強度の点で比較的良好一致を見ており, α -置換体の B 値を用いて多置換体の B 値の予測を, 先に述べた方法を用いて行うことを示している.

4.2 その他のナフタレン二置換体の MCD

ナフタレンジオール以外に, Table 2 に示した 10 種のナフタレン二置換体の MCD スペクトルをその 1L_b , 1L_a 吸収領域で測定し, 理論に基づく予測値と実験結果との対応を調べた. ナフタレンジオールの場合と同様, $\alpha = 0.4$ とおいて, 各置換体に対して予測される値を実

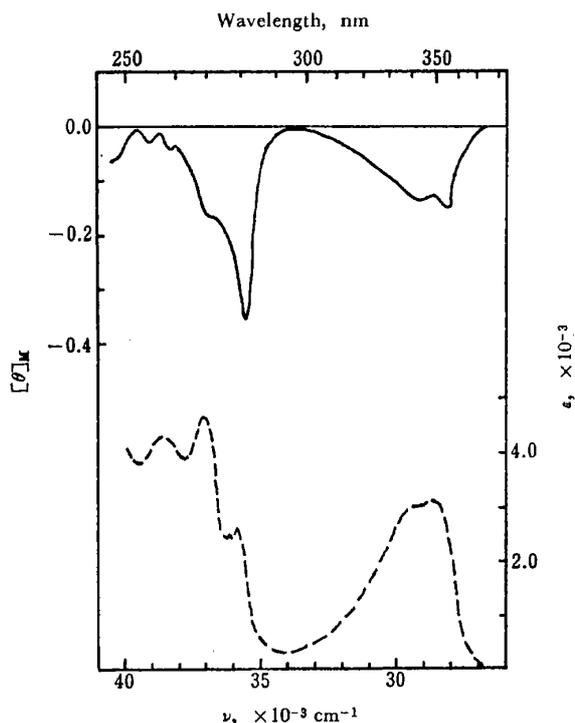


Fig. 6 MCD (up) and absorption (bottom) spectra of 2,6-naphthalenediol in ethanol at room temperature

線で表し、実測の各置換体の B 値とその各々の α -置換体の B 値との比をプロットすると Fig. 8 が得られる。予測値と実測値との一致はおおむね良好である。

4.3 ナフタレン二置換体の MCD スペクトルの分析 化学的応用性

MCD スペクトルで最も特徴的なことは符号変化の現れることで、Fig. 3 の 1,5-ナフタレンジオールと Fig. 5 の 2,3- 及び 2,7-ナフタレンジオールの場合のように、吸収スペクトルでは形状及び吸収位置がほとんど同一であっても MCD バンドの符号が全く逆になること

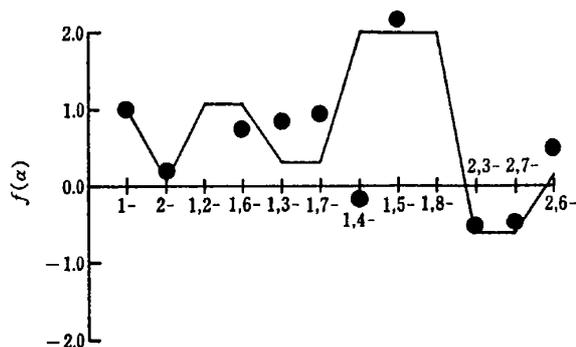


Fig. 7 Predicted (—) and observed $f(\alpha)$ (●) of naphthalenediols — $\alpha=0.4$

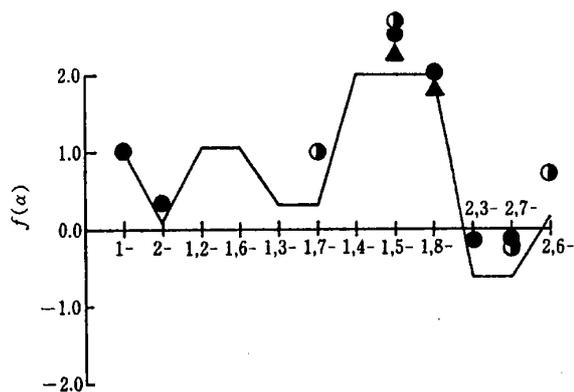


Fig. 8 Predicted (—) and observed $f(\alpha)$ of naphthalenediamines (●), dinitronaphthalenes (▲) and naphthalenedisulfonic sodium acids (⊙) — $\alpha=0.4$

があり、これら異性体間の差異の同定を MCD スペクトルを用いて容易に行う。この 2 例に限らず、ナフタレン二置換体の MCD スペクトルは、Fig. 7 及び Fig. 8 に示したように、 α, β のいずれの位置に置換基があるかの組み合わせによって特徴的に符号と強度の変化が生じ、吸収スペクトルよりも容易に異性体間の差異の同定を行うことができ、分析化学的にも有用である。又、本研究ではナフタレン二置換体のみを取り扱ったが、式 (3) は多置換体を取り扱う式であり、本研究の手法はナフタレン多置換体へ容易に拡張しうる。

文 献

- 1) 田中誠之, 寺前紀夫: ぶんせき, **1976**, 44.
- 2) A. D. Buckingham, P. J. Stephens: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 399 (1966).
- 3) N. Teramae, K. Yazawa, T. Matsui, S. Tanaka: *Chem. Lett.*, 581 (1974).
- 4) 寺前紀夫, 矢沢清純, 松井とも子, 樋口精一郎, 田中誠之: 本誌, **24**, 641 (1975).
- 5) 代島茂樹, 田中誠之: 本誌, **25**, 371 (1976).
- 6) D. J. Sieh, S. H. Lin, H. Eyring: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1031 (1973).
- 7) J. Petruska: *J. Chem. Phys.*, **34**, 1111, 1120 (1961).
- 8) J. R. Platt: *ibid.*, **19**, 263 (1951).
- 9) P. N. Schatz, A. J. McCaffery: *Quart. Rev.*, **23**, 552 (1969).
- 10) H. Inoue, T. Nakamura, T. Igarashi: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 1469 (1971).

☆

Magnetic circular dichroism spectra of di-substituted naphthalenes. Norio TERAMAE and Shigeyuki TANAKA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

A method is proposed for predicting the B values

for the 1L_b bands of homo-di-substituted naphthalenes using a parameter α and the B values of α -substituted naphthalenes. This method is obtained by applying the Eyring's method to predict the B values of substituted naphthalenes. To examine the validity of this method, the MCD spectra of 18 di-substituted naphthalenes (8 naphthalenediols, 4 naphthalenediamines, 2 dinitronaphthalenes and 4 naphthalenedisulfonic acid) were measured for the 1L_b and 1L_a absorption bands. The observed B values were in considerably good agreement with those estimated by the proposed method. The MCD spectra of di-

substituted naphthalenes are sensitive to the positions of substituents and can be classified phenomenally into four groups. Therefore, they can be used in analytical chemistry to identify the isomers.

(Received Sept. 9, 1976)

Keywords

Di-substituted naphthalenes
Magnetic circular dichroism
Naphthalenediol

亜硝酸ナトリウム溶液の pH コントロールによる窒素酸化物 (一酸化窒素, 二酸化窒素) 希薄定濃度ガスの調製

田 中 茂, 橋本 芳一*

(1976 年 9 月 29 日受理)

窒素酸化物の希薄ガスの調製法として, 亜硝酸ナトリウム溶液の表面からの窒素酸化物ガスの発生を利用する方法を開発した. 亜硝酸ナトリウム溶液は緩衝溶液を用いて pH を一定にしてガス発生びん中に入れ, この溶液上に定流量の空気を通過させることにより窒素酸化物の希薄定濃度ガスを得た. pH の低下とともにガス濃度は増加し, 又, 溶液濃度及び液温の増加に伴ってガス濃度は増加した. 発生ガスの温度依存性は, パーミエーションチューブ法と比較して小さかった. 亜硝酸ナトリウム溶液濃度と調製ガス濃度の対数の間に直線関係が成立し, この関係より亜硝酸ナトリウム溶液濃度によって, 任意濃度のガスを調製できる. 窒素酸化物希薄ガスは, 通気開始後約 60 分程度で濃度が一定となり, 数時間の連続発生での濃度の変動係数は 2% であった.

1 緒 言

窒素酸化物(一酸化窒素, 二酸化窒素)の希薄定濃度ガスの発生方法として, 現在パーミエーションチューブ法^{1,2)}が使用されているが, 更に簡便な方法として緩衝溶液からのガスの発生を利用する方法を開発した. この方法は希薄亜硝酸ナトリウム溶液上に乾燥清浄空気を流すことによって, 液相から気相への分子拡散を利用し, 窒素酸化物を発生させる. 発生する窒素酸化物希薄ガスの濃度及び組成は, 亜硝酸ナトリウム溶液の濃度, pH 及び液温によって変化し, これらの条件を制御することによって任意濃度の窒素酸化物希薄定濃度ガスを発生させることが可能である.

2 実 験

2.1 機 器

化学発光法大気中窒素酸化物連続測定装置: (東京工業 KK, MEC-1200 型, 堀場製作所 KK, 堀場大気汚染監視用窒素酸化物分析装置)

恒温水そう: 温度範囲 (10~80)°C, 温度調節精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ (ヤマト科学 KK, サーモメイト TH-11 型)

流量測定器具: 浮子式フローメーター, (100~1400) ml/min, (1.0~9.0) l/min (草野科学 KK, 1/8-14-150 型, 1/4-14-150 型)

記録計: 横河電気 KK, TYPE 3046

pH 測定器: アナログ pH 計 (電気化学計器 KK, MG-7 型)

2.2 試 薬

亜硝酸ナトリウム, 緩衝溶液³⁾ (pH 5.0, 5.4, 6.0,

* 慶応義塾大学工学部応用化学科: 神奈川県横浜市港北区日吉町 832