

- 7) E. Jungerman: "Cationic Surfactants", p. 179 (1970), (Dekker, New York).
- 8) 小友 允, 若松義信: 分化, **17**, 764 (1968).
- 9) 四条好雄: 分化, **25**, 680 (1976).
- 10) V. S. Strauss, N. L. Gershfeld: *J. Phys. Chem.*, **58**, 747 (1954).
- 11) B. W. Bailey, J. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West: *Talanta*, **15**, 1359 (1968).
- 12) 小友 允: 分化, **21**, 436 (1972).
- 13) 西田 宏: 分化, **23**, 461 (1974).

☆

Effectiveness of poly(4-vinyl-N-dodecyl pyridinium bromide) as a cationic surfactant in the spectrophotometric determination of metals; Xylenol Orange-lanthanum system. Yūko YAMASHOJI, Takayuki MATSUSHITA and Toshiyuki SHONO (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamada-Kami, Suita-shi, Osaka)

A polymeric cationic surfactant, poly(4-vinyl-N-dodecyl pyridinium bromide), prepared by quaternizing poly(4-vinyl pyridine) with dodecyl bromide, forms micelles in aqueous solution which associate with acidic dyes. This surfactant was found to pro-

mote the phenolic-proton dissociation of sulfophthalein dyes such as Xylenol Orange (XO) and Pyrocatechol Violet. Addition of the surfactant to the lanthanum-XO system results in a bathochromic shift as well as a remarkable increase in absorbance. The optimum conditions for the spectrophotometric determination of lanthanum were established as: pH 5.0, a 5-fold molar excess of XO over lanthanum, and a 2-fold molar excess of the surfactant over XO. Beer's law is obeyed over the range up to 1.04×10^{-5} M lanthanum at 613 nm, the molar absorptivity being $1.57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. The composition of the lanthanum-XO complex in the presence of the surfactant was determined to be 1:3 by the continuous variation method. Aluminum and transition metals interfered with the determination of lanthanum.

(Received Nov. 14, 1980)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of lanthanum with Xylenol Orange and surfactant; cationic surfactant, quaternizing poly(4-vinyl pyridine); poly(4-vinyl-N-dodecyl pyridinium bromide) as a polymeric cationic surfactant.

溶液中でシリカゲル及びオクタデシルシリル-シリカ に吸着されたアミンの C-13 NMR による研究

大関 博*®, 高杉政彦, 渡辺訓行, 仁木栄次**

(1980年10月14日受理)

水及び有機溶媒中で、シリカゲル及びオクタデシルシリル(ODS)-シリカに吸着されたアミンの ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。水溶液中でシリカゲルに吸着された ϵ -ブチルアミンの ^{13}C -NMR スペクトルでは、メチル基炭素及び4級炭素が吸着状態と溶液中のピークに分離した。これらのピークの ^{13}C 化学シフトから、 ϵ -ブチルアミンは表面シラノール基とのプロトネーションかそれに近い状態で吸着されていることが分かった。二つの状態のピーク強度や化学シフトの変化などについて、シリカゲルの前処理の違い、溶媒による違い及び塩を加えたときの違いを検討した。ベンジルアミンもメタノール中での同様な測定では、ベンゼン環4級炭素が二つの状態のピークに分離した。又、ODS-シリカ存在下メタノール中でのアミンの ^{13}C -NMR スペクトルは、ODS-シリカを加えない溶液中での化学シフトとほとんど一致し、ピークもシャープであった。

* 旭化成工業(株)技術研究所: 静岡県富士市鯨島 2-1

** 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷 7-3-1

1 緒 言

固体表面における種々の化合物の吸着状態については、触媒化学を中心に研究されており、多くの手法が試みられている。核磁気共鳴吸収法 (NMR) もそのうちの一方法で、シリカゲルに吸着されたメチルアミンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルが測定されている¹⁾。最近 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルも測定されるようになり、シリカに吸着された炭化水素類、エタノール、アセトンやアルミナに吸着されたアミン類などの報告がある^{2)~4)}。又、ゼオライトに吸着されたエチレンをはじめとする数種の気体状炭化水素についての報告などもある⁵⁾。

一方、化学結合型液体クロマトグラフィー用充てん剤の、化学修飾部位を測定している報告もある⁶⁾。

著者らは液体クロマトグラフィー、特に吸着及び分配クロマトグラフィーにおける分離に関する情報を得ることを目的に、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて吸着状態の分析を試みており、今までにシリカゲルに吸着されたアニリン誘導体などの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル、及び緩和時間 (T_1) などについて測定し報告してきた⁷⁾⁸⁾。本研究では更に液体クロマトグラフィーの条件に近づけるために、溶液中でシリカゲル及び ODS-シリカにアミンを吸着させ、その $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを測定し、幾つかの知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

NMR 装置は日本電子(株)製 FT-NMR FX-60 (^{13}C 15 MHz), pH メーターは Corning 社製 125 型を使用した。

シリカゲルは関東化学(株)製クロマト用シリカゲル (100~200) メッシュを用い、ODS-シリカは Merck 社製 Lichrosorb® RP-18 (粒径 10 μm) を用いた。アミン類及びメタノールなどの溶媒は、関東化学(株)製試薬特級を用いた。

2.2 シリカゲル及び ODS-シリカの前処理

次の (1)~(3) の異なった前処理を行って比較、検討した。(1) シリカゲル及び ODS-シリカをそのまま室温で、1 昼夜真空乾燥させた。(2) シリカゲルを 3 N 塩酸で 30 分間煮沸後、蒸留水でよく洗浄し 150 °C で 7 時間真空乾燥させた。(3) シリカゲルを蒸留水で 30 分間煮沸後、上澄液を捨て更に蒸留水を加えて 30 分間煮沸し、150 °C で 7 時間真空乾燥させた。

2.3 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル測定

2.3.1 ^{13}C 化学シフトの pH 依存性の測定 t -ブ

チルアミン 10% 水溶液に希塩酸を加え、pH メーターで pH を調整した後測定した。

2.3.2 溶液中における吸着状態の測定

各々の溶媒における t -ブチルアミン及びベンジルアミン 10% 溶液 2 ml に、2.2 の方法で前処理したシリカゲルあるいは ODS-シリカ 1 g を加え、よく振とうした後 1 夜放置し測定した。塩化ナトリウム水溶液中における吸着状態の測定は、 t -ブチルアミン 10% 水溶液 2 ml に絶対量で (10^{-3} ~ 10^{-4}) M の塩化ナトリウムを加え、以下同様に測定した。

なお、測定はいずれもパルス幅 4 μs , パルス繰り返し時間 1 s, データポイント 4096, 測定周波数 2500 Hz, プロトンノイズデカップリングを用いジオキサンを外部基準物質として、外部ロックで測定した。

3 結果及び考察

3.1 ^{13}C 化学シフトの pH 依存性

t -ブチルアミンの各々の炭素の ^{13}C 化学シフトと pH の関係を Fig. 1 に示す。 t -ブチルアミン 10% 水溶液の pH は 13 であり、それから pH を下げるに従ってメチル炭素は高磁場シフト、4 級炭素は低磁場シフトしており、プロトンネーションの寄与がそれぞれの炭素で異なっている。又、pH 7 以下では pH 依存性はなかった。

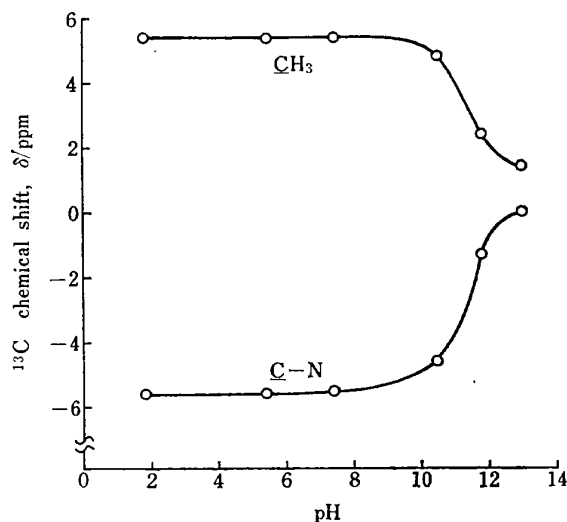


Fig. 1 pH dependence of ^{13}C chemical shifts of t -butylamine from neat liquid

Positive shifts are to higher field.

3.2 水溶液中での吸着状態の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

Fig. 2 に水溶液中で、2.2 (1) の前処理を行ったシリカゲルに吸着された t -ブチルアミンの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示す。メチル炭素及び 4 級炭素ともにピー

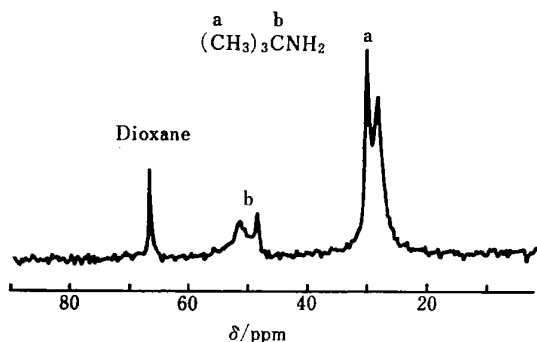
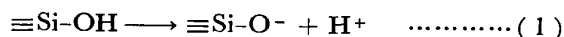


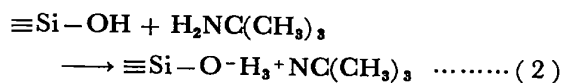
Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum of *t*-butylamine adsorbed on silica gel in H_2O (40000 scans)

クが2本ずつ認められる。この溶液の pH は 11.8 で、メチル基炭素では低磁場側、4級炭素では高磁場側のピークが Fig. 1 から求めた pH 11.8 に相当する ^{13}C 化学シフトと一致する。このことより、これらのピークを水溶液中に溶解している *t*-ブチルアミンのピーク、ブロードなピークを吸着状態にあるピークと帰属した。

シリカゲル表面のシラノール基は、水溶液中で下記のように解離することが一般に知られている。吸着状態の



ピークは溶液中に溶解しているピークに対して、メチル基では高磁場シフト、4級炭素では低磁場シフトしており、Fig. 1 から分かるように吸着状態の *t*-ブチルアミンは溶液中の *t*-ブチルアミンよりもより pH の低い状態にある。このことからシリカゲル表面への *t*-ブチルアミンの吸着は、表面シラノール基とアミノ基のプロトンネーションか、それに近い状態で吸着されていることが考えられる。



又、*t*-ブチルアミンの濃度を減少させて測定すると、溶液中のピークが相対的に減少するのが認められ、2.8% 水溶液を用いた同様な測定では、溶液中のピークはほとんど認められなかった。用いたシリカゲルの BET 表面積は $525 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、この場合の Coverage は $0.9 \mu\text{mol m}^{-2}$ であった。又逆に濃度を増加させると、相対的に溶液中のピーク強度が増大した。

3.3 シリカゲルの前処理の違いによる吸着状態の変化

塩酸処理した場合及び蒸留水煮沸処理した場合と、真空乾燥だけの場合とでは、それぞれのピークの ^{13}C 化学シフト変化は $\pm 0 \sim 0.2 \text{ ppm}$ でほとんど変化が認められ

なかった。しかし溶液中と吸着状態のピークの相対強度比は、わずかに差が認められた。吸着状態のピーク強度が相対的に大きいほうから、塩酸処理 > 真空乾燥 > 蒸留水煮沸処理であり、これは処理によって吸着 site の数が変化するためと考えられる。

3.4 有機溶媒中での吸着状態の ^{13}C -NMR スペクトル

メタノール、アセトニトリル、クロロホルム、四塩化炭素について測定した。溶媒の違いによって ^{13}C 化学シフトの変化、及び溶液中と吸着状態のピークの相対強度に変化が認められた。Table 1 に *t*-ブチルアミン 100% 液体に対する各々の溶媒中での *t*-ブチルアミンの ^{13}C 化学シフト変化、及びシリカゲル存在下での各々の溶媒中における *t*-ブチルアミンの溶液中と吸着状態の ^{13}C 化学シフト変化を示す。

Table 1 The change in ^{13}C chemical shifts† of *t*-butylamine from neat liquid

Solvent	Dissolved in solvent (δ/ppm)		Adsorbed on silica gel in solvent (δ/ppm)			
	CH ₃	C-N	CH ₃		C-N	
			Free	Adsorbed	Free	Adsorbed
H_2O	1.5	0.1	2.2	3.9	-1.8	-4.5
CH_3OH	2.0	0.2	1.9	3.2	-††	-††
CH_3CN	0.8	0.3	0.8	2.1	-0.3	-1.7
CHCl_3	-0.2	-0.7	-0.3	1.8	-0.8	-2.3
CCl_4	-0.4	-0.5	-0.7	1.5	-†††	-1.2

† Positive shifts are to higher field; †† Overlap with solvent peak; ††† Can not be determined because of its small amount

吸着状態におけるメチル基炭素では、極性が高い溶媒ほど高磁場シフトしているのが分かる。4級炭素については溶媒のピークと重なって ^{13}C 化学シフトが分からないものもあり、その傾向については分からなかった。

Fig. 3 にアルミナによる吸着クロマトグラフィーの溶媒強度から換算したシリカに対する各溶媒の溶媒強度⁹⁾と、メチル基炭素の ^{13}C 化学シフト変化の関係を示した。曲線はおう型を示すが、 ^{13}C 化学シフトと溶媒強度との相関が認められた。

又、シリカゲル存在下での各溶媒中のメチル基、及び4級炭素の溶液中と吸着状態の ^{13}C 化学シフト変化は、水及び四塩化炭素中で大きいのが、これは *t*-ブチルアミンの持つ親水基及び疎水基と溶媒のそれとの相互作用の違いと考えられる。メタノールやアセトニトリルは親水基及び疎水基のどちらも存在するが、水や四塩化炭素はどちらか一方のみで、このことが *t*-ブチルアミンの吸着及

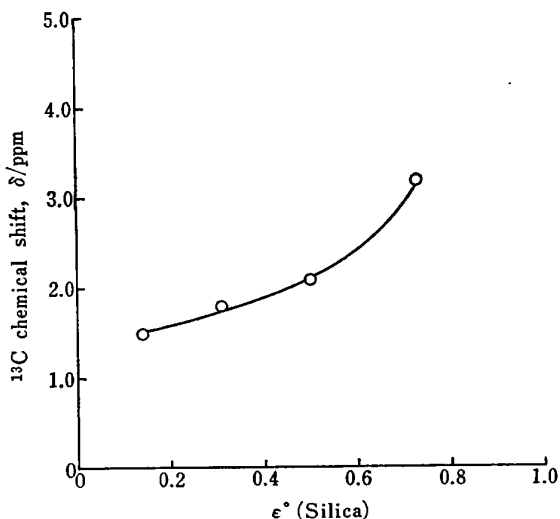


Fig. 3 ϵ° (silica)⁹⁾ dependence of ^{13}C chemical shifts of *t*-butylamine from neat liquid

び溶液中での存在状態に影響していると考えられる。長鎖の4級アンモニウムはミセル構造を作って水溶液中でシリカゲルに吸着されるが¹⁰⁾、*t*-ブチルアミンの場合も同様な効果が働いていることが考えられる。

3.5 塩化ナトリウム水溶液中での吸着状態の ^{13}C -NMR スペクトル

溶液中と吸着状態の2本に分離していた *t*-ブチルアミンの各ピークは、塩を加えることによってそれぞれ1本になり、更に塩濃度を増加させるとシャープになった。 ^{13}C -NMR スペクトルを Fig. 4 に示す。これはイオ

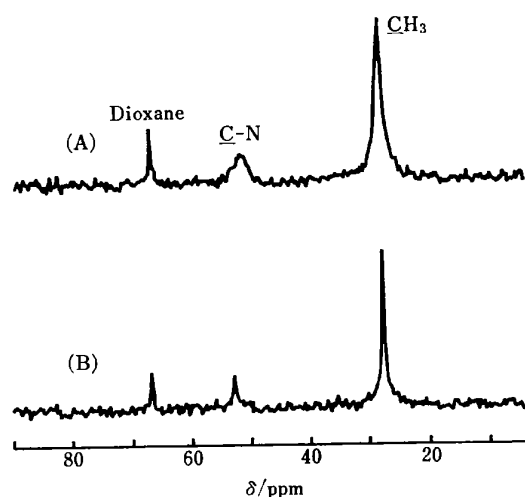


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of *t*-butylamine adsorbed on silica gel in NaCl aqueous solution

(A) 1×10^{-3} M NaCl (15000 scans); (B) 5×10^{-3} M NaCl (13000 scans)

ン濃度が *t*-ブチルアミンの水に対する溶解性、あるいは溶液中-吸着状態の交換に影響を及ぼしていることを示しており、シリカゲル表面ではナトリウムイオンとの吸着に対する競争が生じていると考えられる。

3.6 メタノール中でシリカゲルに吸着したベンジルアミンの ^{13}C -NMR スペクトル

t-ブチルアミン以外にも数種のアミンについて検討したが、イソプロピルアミンのメチル基炭素やベンジルアミンのベンゼン環4級炭素が、メタノール中で溶液中と吸着状態のピークに分離して観測された。Fig. 5 にベンジルアミンの吸着状態の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。ベンゼン環4級炭素のピークのうち高磁場側が吸着状態、低磁場側が溶液中のピークで、その ^{13}C 化学シフト変化は 2.0 ppm であった。4級炭素について *t*-ブチルアミンと比較すると、溶液中と吸着状態のピークの ^{13}C 化学シフトが逆になるが、これはシリカゲルに対するアミンの吸着ではアミノ基に対し α 位の炭素は低磁場シフト、 β 位は高磁場シフトする傾向があることを示している。

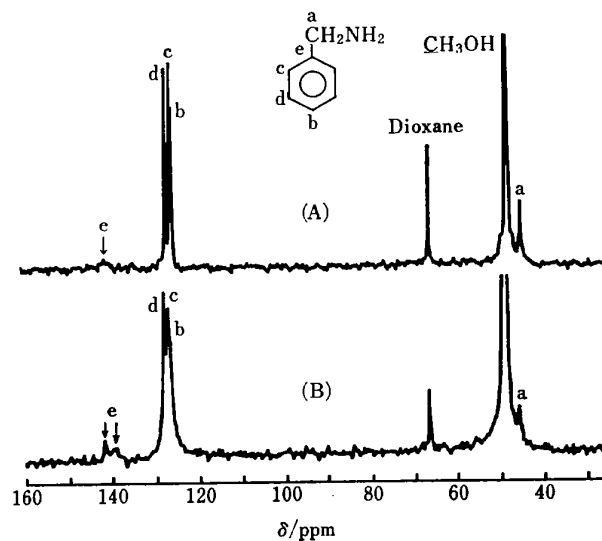


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectra of benzylamine

(A) Dissolved in CH_3OH (3000 scans); (B) Adsorbed on silica gel in CH_3OH (10000 scans)

3.7 ODS-シリカ存在下メタノール中でのアミンの ^{13}C -NMR スペクトル

t-ブチルアミンの場合それぞれのピークはシャープで、メタノールに溶解させただけのスペクトルと比較して ^{13}C 化学シフトがメチル基炭素で 0.3 ppm、4級炭素で 0.5 ppm 低磁場シフトしたがその変化は小さい。ベンジルアミンの場合も、ベンゼン環4級炭素で 0.1 ppm

低磁場シフトが認められたが, 溶液中と吸着状態のピークは分離しなかった. しかしベンゼン環ピークは, メタノールに溶解させただけのスペクトルと比較してブロードであった. このように ODS 基とアミンの相互作用は弱く, アミンは溶液中に近い状態で存在すると考えられる.

4 結 論

シリカゲルに対する溶液中でのアミンの吸着では, 溶液中と吸着状態のピークが分離して観測され, アミンはシリカゲル表面シラノール基とのプロトネーションかそれに近い状態で吸着されていることが分かった. 又, 吸着状態の ^{13}C 化学シフト, 及び溶液中と吸着状態のピーク強度比は溶媒によって異なり, シリカゲル表面へのアミンの吸着が溶解性, 溶媒強度などに強く依存することが分かった.

ODS-シリカに対するメタノール中での吸着では, ピークもシャープで二つの状態のピークは分離せず, ODS 基とアミンとの相互作用は弱く, アミンはほとんど溶液中に近い存在状態を示した.

今後アミン以外の化合物も含めて, 液体クロマトグラフィーの溶出挙動との比較, 吸着状態の緩和時間測定, 平衡関係などを検討することにより, 液体クロマトグラフィーの分離に関する有益な情報が得られるものと考えられる.

(1980年5月31日, 第41回分)
析化学討論会において一部発表

文 献

- 1) K. Hirota, K. Fueki, T. Sakai : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 1545 (1962).
- 2) I. D. Gay, S. Liang : *J. Catal.*, **44**, 306 (1976).
- 3) I. D. Gay : *J. Phys. Chem.*, **78**, 38 (1974).
- 4) I. D. Gay, J. F. Kriz : *J. Phys. Chem.*, **82**, 319 (1978).
- 5) D. Denny, V. M. Mastikhin, S. Namba, J. Turkevich : *J. Phys. Chem.*, **82**, 1752 (1978).
- 6) K. Tanaka, S. Shinoda, Y. Saito : *Chem. Lett.*, **1979**, 179.
- 7) 角田克也, 若林宏之, 高杉政彦, 仁木栄次 : 第40回分析化学討論会講演要旨集, p. 55 (1979).

- 8) 高杉政彦, 仁木栄次 : 日本分析化学会第28年会講演要旨集, p. 583 (1979).
- 9) L. R. Snyder : "*Principles of Adsorption Chromatography*", p. 196 (1968), (Dekker, New York).
- 10) R. K. Iler : "*The Chemistry of Silica*", p. 681 (1979), (John Wiley & Sons, New York).

☆

C-13 NMR spectroscopic study of amines adsorbed on silica gel and octadecylsilyl-silica in various solutions. Hiroshi OHZEKI*, Masahiko TAKASUGI, Noriyuki WATANABE and Eiji NIKI** (*Technical Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., 2-1, Samejima, Fuji-shi, Shizuoka; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

^{13}C -NMR measurements of *t*-butylamine and benzylamine adsorbed on silica gel and octadecylsilyl (ODS)-silica added in various solutions were carried out. In the presence of silica gel, two well-resolved peaks were observed ascribable to species dissolved in solution and adsorbed on silica gel, respectively. An increase in salt concentration in aqueous solutions, however, provided no chemical shift difference between two states but only a narrowing of the ^{13}C -NMR signals. Solvent shifts of the methyl and quaternary carbons were observed in the adsorption state of amines. These solvent shifts correlate closely with the values of the solvent strength for silica gel in the adsorption chromatography. The ^{13}C -NMR shifts of amines in the adsorption state can be explained in terms of the protonation or quasi-protonation of amines with the silanol groups on the solid surface. Pretreatments of silica gel caused some changes of relative intensities between two signals but no changes in chemical shifts of these carbon resonances. On the other hand, in the solution containing ODS-silica the chemical shift difference between free and adsorbed amines was not observed. The above observations directly show that the adsorption of amine molecules on solid surface highly depends on the solubility of amines into solutions containing solid silicas.

(Received Oct. 14, 1980)

Keyword phrases

carbon-13 NMR spectra of amines adsorbed on silica; adsorption of amines in solution; silica gel, ODS-silica; protonation of amines with silanol groups; solvent shifts, pH dependence of chemical shifts.