シリカゲル，銀-シリカゲル，トリメチルシリル化シリカゲルに 吸着した芳香族化合物，ケトン及び1-ヘキセンの ^{13}C -核磁気共鳴

高杉 政彦[®]， 渡辺 訓行， 氏平 祐輔*

(1982 年 11 月 15 日受理)

シリカゲル，銀-シリカゲル，トリメチルシリル化シリカゲルに吸着した芳香族化合物，ケトン，1-ヘキセンの ^{13}C -核磁気共鳴を測定した。芳香族化合物及び1-ヘキセンの化学シフトは，シリカゲルではシラノール基，銀-シリカゲルでは銀イオンとの相互作用に特有なシフトの傾向を示した。トリメチルシリル化シリカゲルでは，一様な高磁場シフトを示した。ケトンでは三つの吸着剤ともシラノール基との水素結合に基づくシフトを示した。又，トリメチルシリル化シリカゲルを種々の溶媒中で測定した。溶媒中では，化学シフト及び線幅が溶媒が存在しないときの約半分になった。

1 緒 言

吸着物質の ^{13}C -核磁気共鳴（以下 ^{13}C -NMR と略記）は，線幅が比較的狭く，溶液のスペクトルと同様に，各炭素原子の化学シフトや緩和時間 T_1 ， T_2 を測定することが可能で表面の研究に有効な分析法である。又気固界面の吸着だけでなく液固界面における吸着についても比較的簡単に溶媒に妨害されずに測定できる。このようなことから ^{13}C -NMR は液体クロマトグラフィーの分離機構を *in situ* で分析する可能性を持っていると考えられる。

著者らは ^{13}C -NMR を用いて液体クロマトグラフィーの分離に関する情報を得ることを目指しているが，現在までに，シリカゲルに吸着した有機化合物や液固界面の吸着について ^{13}C -NMR を測定し報告している^{1)~3)}。本研究では， ^{13}C -NMR を測定しやすい系として，液体クロマトグラフィーの充てん剤としてよく使われるシリカゲル，銀-シリカゲル（以下，Ag-シリカゲルと略記），シリカゲル表面のシラノール基をトリメチルシリル化したシリカゲル（以下，TMS-シリカゲルと略記）に，芳香族化合物，ケトン類，1-ヘキセンを吸着させて ^{13}C -NMR を測定し有用な知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 吸着剤

1) シリカゲル：関東化学製クロマトグラフ用シリカ

ゲル{(100~200)メッシュ}を2N塩酸で2時間加熱処理し，水洗後，120℃で10時間真空乾燥した。アルゴン-ヘリウムを用いるBET法による表面積は525m²/gであった。

2) Ag-シリカゲル：1)のシリカゲル12.01gを硝酸銀アセトニトリル溶液(20.6g AgNO₃/60ml CH₃CN)に24時間浸した後，汙過し，80℃で6時間真空乾燥した。重量増加は3.50gであった。

3) TMS-シリカゲル：1)のシリカゲル12.13gをトリメチルクロロシラン40mlに6時間浸して

の反応を行い，シリカゲル表面をトリメチルシリル基で修飾した。更に，汉過後，室温で真空乾燥し，アセトン，水で洗浄，最後にもう一度100℃で6時間真空乾燥した。重量増加は1.12gであった。これは1.2mmol/g乾燥シリカゲルのトリメチルシリル基の結合量に当たった。

2.2 吸着物質

吸着物質には，芳香族化合物（ベンゼン，トルエン，*o*-キシレン，*m*-キシレン，*p*-キシレン），ケトン類（アセトン，メチルエチルケトン），1-ヘキセンを使用した。

2.3 装置及び測定法

吸着剤1.0gを外径10mmのNMR試料管に入れた後，吸着物質200μlを加え，よく振とうした後，24時

* 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷 7-3-1

間静置したものをサンプルとして用いた。NMR 測定は、日本電子製 FX-60 FT-NMR スペクトロメーター（静磁場：14000 G，共鳴周波数：15 MHz）で行った。磁場の固定は外部ロック法で行った。測定条件は，パルス幅：7 μ s，繰り返し時間：1.0 s，積算回数：(40～156000) 回，完全デカップリング法を使用した。積算の方法は通常は，FID の積算だけを行ったが，TMS-シリカゲルの表面修飾基の測定には，溶媒ピークの妨害を除くために，FID の積算とスペクトルの積算（周波数領域の積算）を併用した。

吸着物質の NMR 化学シフト値は，純物質（液体）との差をとり高磁場シフトが正になるように表した。TMS 基準の化学シフト値 (Fig. 1～Fig. 3) はジオキサン (TMS 基準で 67.4 ppm) により校正した。

3 結果と考察

3.1 TMS-シリカゲルの ^{13}C -NMR

TMS-シリカゲルの表面修飾基（トリメチルシリル基）の ^{13}C -NMR を種々の溶媒中（10 mm NMR 試料管，溶媒 2.5 ml，TMS シリカゲル 1.0 g）及び溶媒なしで測定した。スペクトルを Fig. 1，化学シフト及び線幅を Table 1 に示した。

Table 1 ^{13}C -NMR chemical shifts and line width of TMS-silica-gel in solvents

Solvent	Line width (Hz)	Chemical shift† (ppm)
No	98	4.1
Benzene	48	1.7
Chloroform	42	1.4
Carbon tetrachloride	48	1.7
<i>N,N</i> -dimethylformamide	55	1.7

† δ_0 : ppm from trimethylchlorosilane $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}\}$ (Positive values correspond to upper field shifts)

溶媒中に分散した TMS-シリカゲルのメチル基のシグナルの線幅は，溶媒を加えない場合の約半分になっている。極性の強い溶媒 (DMF) で少し線幅が広がっている。又，トリメチルクロロシランを基準にした化学シフト値も半分になっている。この二つの効果は，オクタデシル基を修飾した ODS-シリカゲルの ^{13}C -NMR のスペクトルにも見られることを以前報告した¹⁾。線幅が減少するのは，溶媒分子との相互作用でメチル基が溶媒に溶けている状態に近づくためだと考えられる。化学シフトの減少のうち (1.0～1.4) ppm は溶媒の帯磁率の影響によると考えられるが，残りの部分については不明である。

Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of TMS-silica-gel

A: Trimethylchlorosilane [liquid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$]; B: No solvent; C: In benzene; D: In *N,N*-dimethylformamide

3.2 芳香族化合物と 1-ヘキセン

吸着剤を変えたときのトルエン，*o*-キシレンの吸着状態の ^{13}C -NMR スペクトルをそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示した。又，吸着剤を変えたときの芳香族化合物と 1-ヘキセンの化学シフト値をそれぞれ Table 2, Table 3 に示した。

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of toluene adsorbed on various adsorbents

A: Pure liquid; B: On silica-gel; C: On Ag-silica-gel; D: On TMS-silica-gel

Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of *o*-xylene adsorbed on various adsorbents

A: Pure liquid; B: On silica-gel; C: On Ag-silica-gel; D: On TMS-silica-gel

Table 2 ^{13}C -NMR chemical shifts[†] of benzene derivatives adsorbed on silica-gel, Ag-silica-gel, and TMS-silica-gel

Adsorbate		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇ ^{††}
Benzene	S ^{†††}	0.7						
	A	1.3						
	T	1.1						
Toluene	S	0.0	0.9	0.4	0.7	0.4	0.9	1.7
	A	-0.7	1.3	1.8	2.2	1.8	1.3	1.6
	T	0.8	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8	1.0
<i>o</i> -Xylene	S	0.0	0.0	0.7	0.6	0.6	0.7	1.8
	A	-0.9	-0.9	1.8	3.3	3.3	1.8	2.4
	T	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	1.1
<i>m</i> -Xylene	S	-0.2	0.9	-0.2	0.9	0.4	0.9	1.8
	A	-0.6	0.8	-0.6	2.4	4.4	2.4	1.4
	T	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
<i>p</i> -Xylene	S	-0.2	0.6	0.6	-0.2	0.6	0.6	1.7
	A	-0.4	1.9	1.9	-0.4	1.9	1.9	1.3
	T	0.5	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7	1.0

[†] δ_{C} : ppm from pure liquid (Positive values correspond to upper field shifts); ^{††} Methyl carbon; ^{†††} S: Silica-gel, A: Ag-silica-gel, T: TMS-silica-gel

Table 3 ^{13}C -NMR chemical shifts[†] of 1-hexene

Adsorbent	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Silica-gel	0.8	-1.5	0.8	1.0	1.0	1.8
Ag-silica-gel	10.4	1.4	0.9	0.2	0.9	1.6
TMS-silica-gel	0.9	0.6	0.8	0.8	0.9	1.1

[†] δ_{C} : ppm from pure liquid (Positive values correspond to upper field shifts)

3.2.1 シリカゲル上の芳香族化合物及び 1-ヘキセン
芳香族化合物では, メチル基の付いた環炭素は 0.0~0.2 ppm 低磁場側へシフトしている. メチル基の炭素は, 他の炭素に比べて大きな高磁場シフトを示した. 後述するように, シリカゲル表面への吸着は, シリカゲル表面のシラノール基 ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) とベンゼン環又は二重結合との相互作用によるものと考えられる.

3.2.2 Ag-シリカゲル上の芳香族化合物及び 1-ヘキセン
1-ヘキセンでは, 二重結合の末端の C₁ 炭素が 10.4 ppm と大きな高磁場シフトを示した. 芳香族化合物では, メチル基の付いた環炭素は (0.6~0.9) ppm 低磁場シフトしたが, 他の環炭素は (0.8~4.4) ppm 高磁場シフトした. メチル基はシリカゲルの場合とほとんど同じシフト値を示した. ベンゼン環炭素や二重結合炭素のシフトの傾向は, 溶液中の Ag⁺ と芳香族化合物やアルケンとの π 錯体の化学シフト, 又, 銀-ゼオライトに吸着したブテンやトルエンなどのシフトと傾向がよく一致している⁴⁾⁵⁾. Ag-シリカゲルにおいても Ag-シリカゲル表面の Ag⁺ と吸着物質が π 錯体を作って表面に吸着していると考えられる.

3.2.3 TMS-シリカゲル上の芳香族化合物及び 1-ヘキセン
メチル基以外の炭素はほぼ一様に (0.5~0.8)

ppm 高磁場シフトした。メチル炭素は (0.8~1.1) ppm とやや大きなシフト値を示した。TMS-シリカゲルでは表面がトリメチル基で覆われているためシリカゲルのシラノール基、Ag-シリカゲルの Ag^+ といった特異的な吸着サイトがブロックされるためこのような傾向を示したと考えられる。

3.2.4 線幅 Fig. 2, Fig. 3 のように、吸着状態では、線幅が広がっている。これは、表面に吸着することにより運動の自由度が減少するためである。三つの吸着剤の中では Ag-シリカゲルに吸着した物質の線幅が最も広く、表面との強い相互作用を反映していると考えられる。

3.3 ケトン

メチルエチルケトンの液体及び吸着剤を変えたときの吸着状態の ^{13}C -NMR スペクトルを Fig. 4 に示した。又、ケトンの化学シフト値を Table 4 に示した。

Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of methylethylketone adsorbed on various adsorbents

A: Pure liquid; B: On silica-gel; C: On Ag-silica-gel; D: On TMS-silica-gel

3.3.1 シリカゲル上のケトン カルボニル炭素が (5~6) ppm 低磁場シフトしている。シリカゲルに吸着したアセトンについては、Borokov らや Bernstein ら

Table 4 ^{13}C -NMR chemical shifts† of ketones

Adsorbate		C_1	$\text{C}_2^{\dagger\dagger}$	C_3	C_4
Acetone	S†††	1.1	-5.2		
	A	0.9	-3.9		
	T	0.8	-0.5		
Methyl-ethylketone	S	0.9	-6.2	0.5	1.6
	A	0.8	-5.2	0.5	1.5
	T	0.7	-0.8	0.5	0.7

† δ_{C} : ppm from pure liquid (Positive values correspond to upper field shifts); †† Carbonyl carbon; ††† S: Silica-gel, A: Ag-silica-gel, T: TMS-silica-gel

の報告があり、それらとよく一致した傾向を示している⁶⁾⁷⁾。ケトンのカルボニル炭素は、大きな溶媒効果を示すことが知られており、水や有機酸中など水素結合やプロトン付加しやすい溶媒中では 8 ppm 以上の低磁場シフトを示す⁸⁾。シリカゲルへの吸着は、表面のシラノール基 ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) とケトンのカルボニル基との水素結合によるものと考えられる。

3.3.2 Ag-シリカゲル上のケトン シリカゲルと同様にカルボニル炭素は (4~5) ppm 低磁場シフトしているが、シリカゲルよりも変化は小さい。アセトンを水、硝酸銀水溶液、アセトニトリル、硝酸銀アセトニトリル溶液の各溶液に溶かしてカルボニル炭素の化学シフトを測定したが、硝酸銀添加による差はほとんど認められなかった。Ag-シリカゲルに吸着したアセトンのカルボニル炭素の低磁場シフトは表面のシラノール基との水素結合によるものと考えられる。シリカゲルのシラノール基はイオン交換性をもっていることが知られている⁹⁾。Ag-シリカゲルを調製したときの重量増加がすべて H^+ と Ag^+ のイオン交換によるものと仮定すると、この Ag-シリカゲルでは約 3 個/100 $\text{\AA}^2$ の Ag が付いていることになる。乾燥シリカゲルでは (4~5) 個/100 $\text{\AA}^2$ のシラノール基があるから約 70 % のシラノール基が失われたことになる。しかし、この結果からは 30 % よりはるかに多い量の OH 基の存在が示唆され、Ag-シリカゲルの大部分の Ag^+ はイオン交換した形ではなく AgNO_3 の形で表面にあると考えられる。

3.3.3 TMS-シリカゲル上のケトン カルボニル炭素は、(0.5~0.8) ppm 低磁場にシフトしている。アセトンのカルボニル炭素は、非極性溶媒中では高磁場にシフトするから⁸⁾、TMS-シリカゲルに吸着したアセトンの低磁場シフトは、表面のメチル基との相互作用によるものではなく、トリメチルシリル化されないで残っているシラノール基との相互作用に基づくものと考えられる。

上述したように、TMS-シリカゲル上の芳香族化合物ではケトンでみられたようなシラノール基との相互作用

は全くみられなかった。この差は、相互作用の方向性と分子の大きさを考慮することで次のように説明できる。芳香族化合物ではベンゼン環を含む平面に対して垂直な方向からシラノール基が作用するから¹⁰⁾、大きなベンゼン環は表面のトリメチルシリル基 $\{\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}$ にブロックされて、未反応に残ったシラノール基に近づけない。ケトンではカルボニル基の $>\text{C}=\text{O}$ の結合軸に対して約 120° の方向からシラノール基と水素結合を作るから¹¹⁾、分子径の小さいカルボニル基はトリメチルシリル基にブロックされないでシラノール基と水素結合を作ることができる。

4 結 語

シリカゲル, Ag-シリカゲル, TMS-シリカゲルに吸着した芳香族化合物, ケトン, 1-ヘキセンの ^{13}C -NMR を測定した。芳香族化合物及び 1-ヘキセンはシリカゲル及び Ag-シリカゲルと相互作用し, ^{13}C -NMR で見た吸着サイトはそれぞれシラノール基, Ag^+ である。ケトンは 3 種の吸着剤ともシラノール基と相互作用した。ケトンは表面修飾基などに妨害されにくく, ^{13}C -NMR を用いて表面のシラノール基の数を調べるなどの目的に有効なプローブとなることが期待できる。

(1982 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 31 年会において一部発表)

文 献

- 1) 高杉政彦, 渡辺訓行, 仁木栄次: 日化, **1981**, 962.
- 2) 高杉政彦, 渡辺訓行, 仁木栄次: 分化, **30**, 504 (1981).
- 3) 大関 博, 高杉政彦, 渡辺訓行, 仁木栄次: 分化, **30**, 219 (1981).
- 4) J. P. C. M. van Dongen, C. D. M. Beverwijk: *J. Organomet. Chem.*, **51**, C36 (1973).
- 5) D. Deininger, D. Michel, D. Heidrich: *Surf. Sci.*, **100**, 541 (1980).
- 6) V. Yu. Borokov, A. V. Zaiko, V. B. Kazansky, W. K. Hall: *J. Catal.*, **75**, 219 (1982).
- 7) T. Bernstein, D. Michel, H. Pfeifer, P. Fink: *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 310 (1981).
- 8) G. E. Maciel, G. C. Ruben: *J. Am. Chem. Soc.*,

85, 3903 (1963).

- 9) K. K. Unger: "*Porous Silica*", p. 130 (1979), (Elsevier, Amsterdam).
- 10) D. Geschke, W. D. Hoffmann, D. Deininger: *Surf. Sci.*, **57**, 559 (1976).
- 11) W. H. de Jeu: *J. Phys. Chem.*, **74**, 822 (1970).

☆

^{13}C -nuclear magnetic resonance study of benzene derivatives, ketones, and 1-hexene adsorbed on silica-gel, silver-silica-gel, and trimethylsilanized-silica-gel. Masahiko TAKASUGI, Noriyuki WATANABE, and Yusuke UJIHIRA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

^{13}C -NMR measurements of benzene derivatives (benzene, toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene), ketones (acetone, methylethylketone), and 1-hexene adsorbed on silica-gel, Ag-silica-gel, and TMS-silica-gel (trimethylsilanized-silica-gel) were carried out. Upon adsorption, all the methyl carbons of benzene derivatives showed upper field shifts $\{(0.8\sim 2.4)\text{ppm}\}$ irrespective of adsorbents. In the case of benzene derivatives adsorbed on Ag-silica-gel, ring carbons at which a methyl group bonded gave lower field shifts $\{(0.6\sim 0.9)\text{ppm}\}$, whereas other ring carbons showed upper field shifts $\{(0.8\sim 4.4)\text{ppm}\}$. These chemical shifts data suggest a formation of π -complex between surface silver ions and benzene rings. A C_1 carbon of 1-hexene on Ag-silica-gel gave an upper field shift (10.4 ppm) and gave the same result as benzene derivatives. All the carbonyl carbons of ketones adsorbed on any of silica-gel and modified ones showed a characteristic lower field chemical shift based on hydrogen bonds between carbonyl groups and surface silanol groups ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) of various silica-gels. ^{13}C -NMR spectra of the trimethylsilyl group (TMS-group) of TMS-silica-gel dispersed in various solvents were also measured. The TMS-group showed a broad line width (98 Hz) and an upper field chemical shift (4.1 ppm) in the dry state, whereas, upon dispersing in solvents, both the line width and the chemical shifts were reduced to about half of those obtained without solvents.

(Received Nov. 15, 1982)

Keyword phrases

^{13}C -NMR of adsorbed molecules; silica-gel; Ag-silica-gel; trimethylsilanized-silica-gel; benzene derivatives; ketones.