NMR による 2-テノイルトリフルオルアセトン金属キレートの分析^{*1,*2}

(昭和 45 年 3 月 17 日 受理)

山 崎 満・武内 次夫^{*3}

TTA 金属キレート $[M(TTA)_n]$, $M=Al, Ga, In, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb$ の各種の 2 成分系混合物のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトルを、溶媒としてアセトニトリル、ジクロロメタン、重クロロホルムを用い、 $20^\circ C$ で検討した。

2 成分系混合物のアセトニトリル溶媒中の $20^\circ C$ のプロトン、あるいは ^{19}F NMR スペクトル上には混合物中の各成分に基づくキレート環の $=CH-$ プロトン、あるいは CF_3 基シグナルが明瞭に分離した。2 成分系混合物中の各成分の相対含有量は $=CH-$ プロトン、あるいは CF_3 基シグナルの面積強度比を測定することにより定量できた。

$Al(TTA)_3-Ga(TTA)_3$, $Al(TTA)_3-In(TTA)_3$, $Al(TTA)_3-Zn(TTA)_2$, $Ga(TTA)_3-Cd(TTA)_2$, $In(TTA)_3-Zn(TTA)_2$, $Al(TTA)_3-Ca(TTA)_2$, $Al(TTA)_3-Ba(TTA)_2$, $Ga(TTA)_3-Sr(TTA)_2$, $Al(TTA)_3-Pb(TTA)_2$, $Ga(TTA)_3-Pb(TTA)_2$ およびその他から成る 18 種類の 2 成分系混合物中の各成分の定量精度および正確度はともに 1~3% であった。

1 緒 言

2-テノイルトリフルオルアセトン (TTA) は希土類、アクチノイド金属などを含めた多くの金属の抽出試薬および抽出比色試薬として分析化学上重要である。TTA 金属キレート化合物はそれ自身、非常に安定なこと、および普通の状態では揮発性がないことなどの特長があり、化学的に興味ある性質を有すると考えられる。その構造は [I] に示すように、金属を含む六員環構造をとり、

キレート試薬の π 電子と金属の d 電子によりかなり安定な共鳴構造をとるものと考えられている。TTA 金属キレート自身は分析化学上極めて重要であるが、しかし NMR による研究は極めて少ない¹⁾ ようである。

著者らは前報²⁾ にて、アルカリ土族金属、アルミニウム族、亜鉛族、鉛の TTA キレート化合物を合成し、これらの有機溶媒中のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトルを検討した結果、キレート環の $=CH$ プロトン化学シフト、および CF_3 基の ^{19}F 化学シフトはその金属のイオン半径、あるいは電気陰性度と相関があることを見出した。これらの事実から、いろいろ異なる TTA 金属キレートのキレート環の $=CH$ プロトン、あるいは CF_3 基の特性シグナルを利用すれば、NMR による TTA 金属キレートの同定、あるいは混合物の分別定量が可能であるという知見が得られたので、本報では、種々な TTA キレートの 2 成分系、3 成分系混合物を調製し、これらの有機溶媒中における室温および低温の NMR スペクトルを検討した結果、これら混合物の各成分に基づくキレート環の $=CH$ プロトン、あるいは CF_3 基の特性シグ

ナルはアセトニトリル溶媒中で分離して観測することができ、かつ、その特性シグナルの化学シフトは各成分が単独の場合に示す化学シフトの値と一致するということがわかった。この事実を利用することにより、TTA キレート混合物の同定が可能であることがわかった。18 種類の TTA キレートの 2 成分系混合物の分別定量法を検討した結果、プロトン、あるいは ^{19}F NMR 法により各成分は精度および正確度 1~3% で定量できることがわかったので報告する。

2 実 験

2.1 装置および測定条件

日本電子製 JNM-C-60 型高分解能 NMR 分光計、および付属の JNM-NT-C-60 型温度可変 NMR 検出器、JES-VT-2 型温度可変装置を使用し、プロトンは共鳴周波数 60 MHz、 ^{19}F は 56.4 MHz で NMR スペクトルを測定した。RF 磁場 H_1 の強さは S/N の良好、かつシグナルの飽和を起こさない条件下を選んだ。プロトン化学シフトの値はテトラメチルシランを内部標準として用い、 τ 値で表わした。 ^{19}F 化学シフトの値はトリフルオル酢酸を外径 2 mm のテレックス製毛细管につめたところの外部基準を用いて、これを各試料に対して共通に使用することにし、これからのシフトを Hz で表わし、外部基準より低磁場側に現われたシグナルには負号をつけた。低温の測定は試料が平衡状態に達してから 30 分後に測定を行なった。シグナル面積強度の測定は適当な拡大スペクトルを記録し、記録紙をゼロックスで復写し、切抜き重量を測る方法をとった。掃引速度は 9×1 ppm, $9 \times 1/2$ ppm, $9 \times 1/5$ ppm の掃引幅に対し、5 分或いは 2.5 分で掃引した。測定は少なくとも電源を入れてから 24 時間経過後、装置が十分安定していることを確かめてから、室温 $20 \pm 0.5^\circ C$ の条件下で測定した。

2.2 試料および試薬

マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム-TTA キレート化合物、およびアルミニウム、ガリウム、インジウム-TTA キレート化合物、および亜鉛、カドミウム、鉛-TTA キレート化合物は前報²⁾ に記載したと同様の方法で著者らの研究室で合成したものをを使用した。上記の合成した TTA 金属キレート化合物について、融点測定はメトラー FP-1 型自動融点装置および柳本マイクロ融点測定装置を使用し、元素分析測定は柳本 MC-2

*1 この報文を「NMR による TTA の研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報(第 2 報)、山崎 満、武内次夫、工化、一般論文投稿中。

*3 Mitsuru YAMAZAKI, Tsugio TAKEUCHI 名古屋大学工学部合成化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) W. R. Walker, N. C. Li, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 411 (1965).

2) 山崎、武内、工化、一般論文投稿中。

表 1 2-テノイルトリフルオルアセトンの金属キレート

TTA キレート化合物	融点 (°C)	分子量		C%		H%		色
		計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	
Mg(TTA) ₂ , MgC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂ ·2 H ₂ O	276.0~277.0	502.7		38.2	37.9	2.40	2.44	白色
Ca(TTA) ₂ , CaC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂ ·2 H ₂ O	264.8~265.0	518.4		37.1	39.3	2.32	2.45	白色
Sr(TTA) ₂ , SrC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂ ·2 H ₂ O	172.0~173.0	566.0		34.0	35.1	2.13	2.20	白色
Ba(TTA) ₂ , BaC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂ ·3 H ₂ O	180.8~181.0	633.7		30.3	31.9	2.22	2.22	白色
Al(TTA) ₃ , AlC ₂₄ H ₁₂ O ₆ F ₉ S ₃	205.4	690.5	690	41.7	42.1	1.75	1.65	白色
Ga(TTA) ₃ , GaC ₂₄ H ₁₂ O ₆ F ₉ S ₃	184.0~184.2	733.2	732	39.3	41.9	1.64	1.53	白色
In(TTA) ₃ , InC ₂₄ H ₁₂ O ₆ F ₉ S ₃	164.6	778.3	781	37.0	39.2	1.55	1.46	淡ピンク
Zn(TTA) ₂ , ZnC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂ ·2 H ₂ O	163.3~163.7	543.7		35.3	37.4	2.22	2.18	白色
Cd(TTA) ₂ , CdC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂ ·2 H ₂ O	139.5~141.1	590.7		32.6	34.3	2.04	1.84	白色
Pb(TTA) ₂ , PbC ₁₆ H ₈ O ₄ F ₆ S ₂	192.5~193.5	649.4	650	29.6	30.0	1.24	1.09	黄白色

型元素分析装置を使用し、分子量測定は日本電子 JMS-01 SG 型質量分析計を使用してその純度を確認した。その結果を表 1 に示した。

アセトニトリル、ジクロロメタン：同仁薬化学のドータイトスペクトロゾールを使用した。

重クロロホルム：ドイツメルク社のスペクトル用溶媒“uvasol”を使用した。

3 結 果

3.1 TTA 金属キレートの濃度シフト

著者らは前報²⁾にいろいろな種類の TTA 金属キレートをアセトニトリル溶媒中で、濃度一定の条件下で、プロトンおよび ¹⁹FNMR スペクトルを測定した。溶媒中における TTA キレート濃度が変化したとき、そのキレートの特性シグナル、たとえばキレート環の =CH プロトンがどの程度の濃度シフトが生ずるかを検討することは、これらの特性シグナルを使用して、キレートの同定あるいは定量を行なう際の基本的根拠として重要である。

このような見地から、アセトニトリル溶媒中における TTA 金属キレートの濃度シフトを検討した。アセトニトリル溶媒中のキレート濃度を変化したときの化学シフトの測定結果の代表例を表 2 に示した。

表 2 の結果から、どのキレートについても、アセトニトリル溶媒中では、キレート環の =CH プロトン、あるいはチオフェン置換基の =CH プロトン濃度シフトは十分小さいことがわかった。例えばキレート環の =CH プロトンについて、濃度範囲 0.2~0.5

表 2 TTA 金属キレートのアセトニトリル溶媒中における濃度シフト^{a)} (20°C)

キレート化合物	濃度 (mol%)	チオフェン置換基 ^{b)}		キレート環 =CH- (τ-値)
		3,5-位=CH- (τ-値)	4-位=CH- (τ-値)	
Al(TTA) ₃	0.295	2.05	2.80	3.30
"	0.475	2.05	2.80	3.30
"	0.826	2.07	2.82	3.32
"	1.400	2.07	2.83	3.33
In(TTA) ₃	0.431	2.06	2.83	3.42
"	0.803	2.07 ₅	2.84 ₅	3.44 ₅
Pb(TTA) ₂	0.205	2.30	2.87	3.86
"	0.445	2.32	2.89	3.88
"	0.524	2.33	2.91	3.89
"	1.004	2.37	2.94	3.91
Cd(TTA) ₂	0.279	2.34	2.93	3.82
"	0.508	2.35	2.93	3.82 ₅
Ba(TTA) ₂	0.431	2.49	2.99	3.99
"	1.080	2.49	3.00	4.00
Ga(TTA) ₃	0.342	2.07	2.84	3.40
"	0.492	2.07	2.84	3.40

a) 測定精度 ±0.01 ppm

b) チオフェン置換基の化学シフトは多重線の中心の値を記載した。

mol% での濃度シフトは 0.03 ppm 程度以下であることがわかった。

3.2 アルミニウム族 TTA キレート混合物の NMR スペクトル

実験 3.1 の結果から TTA 金属キレートはアセトニトリル溶媒中では、キレート環の =CH プロトン、あるいはチオフェン置換基の =CH プロトンのいずれの濃度シフトも十分小さいことがわかった。このことは TTA キレート混合物の

同定および定量を行なう上に重要な根拠の一つであるが、さらに TTA キレートの混合物の場合にもそのスペクトルがそれぞれの成分に基づく特性シグナルが分離して、かつその化学シフトに何んら変化なく、もとの単一成分の化学シフトに一致するという条件も重要な根拠の一つである。このような見地から 2 成分系の TTA 金属キレート混合物のアセトニトリル溶媒中におけるプロトンおよび ¹⁹FNMR スペクトルを検討した。

まず、アルミニウム族混合物として、Al(TTA)₃ と Ga(TTA)₃ の混合物の NMR スペクトルを図 1 に、Al(TTA)₃ と In(TTA)₃ の混合物の NMR スペクトルの測定結果を図 2 に示した。

前報²⁾で測定した純粋な TTA キレートの NMR スペクトルの帰属結果を主なる根拠にして図 1, 2 のスペクトルの帰属を行なうと次のようになる。図 1 a の 1.9~2.2 ppm 領域の多重線は Al(TTA)₃ と Ga(TTA)₃ の両方のチオフェン置換基の 3 位、5 位 =CH プロトンの重畳したものであり、2.7~2.9 ppm の領域の多重線は両者のキレートのチオフェン置換基の 4 位 =CH プロトンの重畳したものであり、3.32 ppm の単一線は Al(TTA)₃ の

図 1 Al(TTA)₃ と Ga(TTA)₃ の混合物のプロトンおよび ¹⁹FNMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)
a : Al(TTA)₃(35.6 mol%) と Ga(TTA)₃ (64.4 mol%) の混合物のプロトン NMR スペクトル, 1.8 Hz/sec
b : 同上混合物のキレート環の =CH- プロトンの拡大スペクトル, 掃引速度 0.9 Hz/sec
c : 同上混合物の ¹⁹FNMR スペクトル, 0.846 Hz/sec

図 2 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{In}(\text{TTA})_3$ の混合物のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)

- a : $\text{Al}(\text{TTA})_3$ (36.5 mol%) と $\text{In}(\text{TTA})_3$ (63.5 mol%) の混合物のプロトン NMR スペクトル, 掃引速度 1.8 Hz/sec
 b : 同上混合物のキレート環の $=\text{CH}-$ プロトンの拡大スペクトル, 0.9 Hz/sec
 c : 同上混合物の ^{19}F NMR スペクトル, 0.846 Hz/sec

キレート環の $=\text{CH}$ プロトンに, 3.39 ppm の単一線は $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ のキレート環 $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。図 1c の ^{19}F スペクトルの低磁場側の二重線は $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基にもとづくシグナルで, 高磁場側の二重線は $\text{Al}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基シグナルに帰属できる。同様にして, 図 2a の 3.32 ppm の単一線は $\text{Al}(\text{TTA})_3$ のキレート環 $=\text{CH}$ プロトンに, 3.45 ppm の単一線は $\text{In}(\text{TTA})_3$ のキレート環 $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。図 2c の低磁場側の強度の強い単一線は $\text{In}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基の ^{19}F シグナルに, 高磁場側の二重線は $\text{Al}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基の ^{19}F シグナルに帰属できる。

図 1, 2 に示したキレート混合物の化学シフトの測定結果を表 3, 4 に示した。また, 表 1 に記載した純粋な TTA キレート の測定値と前報²⁾で報告した ^{19}F 化学シフトの測定結果を併わせて表 3, 4 に記載した。

図 1, 2 および表 3, 4 の結果から次のことがわかった。

(1) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の混合物, および $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{In}(\text{TTA})_3$ の混合物のプロトン NMR スペクトルは, 混合物

表 3 アルミニウム族 TTA キレート混合物のプロトン化学シフト^{a)} (アセトニトリル溶媒中)

キレート混合物	濃度 ^{b)} (mol%)	組成 (mol%)	チオフェン置換基 ^{c)}		
			3,5-位 $=\text{CH}-$ (τ -値)	4-位 $=\text{CH}-$ (τ -値)	キレート環 $=\text{CH}-$ (τ -値)
純粋の場合	$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.295	—	2.05	3.30
	$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.342	—	2.07	3.40
	$\text{In}(\text{TTA})_3$	0.431	—	2.06	3.42
混合物	$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.201	35.6	2.07	3.32
	$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.366	64.4	2.84	3.39
混合物	$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.174	36.5	2.06	3.30
	$\text{In}(\text{TTA})_3$	0.303	63.5	2.82	3.42

- a) 測定精度 ± 0.01 ppm
 b) 溶媒中の濃度
 c) 多重線の中心の値を記載した。

表 4 アルミニウム族 TTA キレート混合物の ^{19}F 化学シフト (アセトニトリル溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	CF_3 基の化学シフト ^{a)} (Hz)
純粋の場合	$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.475	—
	$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.492	—
	$\text{In}(\text{TTA})_3$	0.501	—
混合物	$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.201	35.6
	$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.366	64.6
混合物	$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.174	36.5
	$\text{In}(\text{TTA})_3$	0.303	63.5

- a) 外部基準ピークより低磁場側に CF_3 基シグナルが現われたので, 化学シフトの値に負符号をつけた。測定精度 ± 1.0 Hz.
 b) 二重線のうち, 高磁場側ピーク。
 c) 二重線のうち, 低磁場側ピーク。

中のそれぞれの成分の単独の場合のスペクトルを重ね合わせたスペクトルパターンを示した。

(2) 上記混合物中のそれぞれの成分のチオフェン置換基の $=\text{CH}$ プロトン化学シフトがほぼ等しいため, 重畳して分離しないが, キレート環の $=\text{CH}$ プロトンはそれぞれの成分に分離し, かつその化学シフトは単独の場合の化学シフトとほとんど一致した。

(3) 上記混合物の ^{19}F スペクトルについても, 混合物中のそれぞれの CF_3 基に基づくシグナルは良く分離し, かつその化学シフトはそれぞれが単独の場合に示す化学シフトとほぼ一致した。また, CF_3 基シグナルパターンも単独の場合に示すパターンと同じであることがわかった。

(4) 上記混合物中の各成分の化学シフトがアセトニトリル溶媒中で, 各成分の単独の場合の化学シフトと一致するという事実を根拠にすれば, アルミニウム族 TTA キレート の混合物の各成分の同定が可能であり, また, 混合物のキレート環の $=\text{CH}$ プロトン, および CF_3 基の ^{19}F シグナルが分離観測できるという事実を根拠にすれば, これら特性シグナルの面積強度測定を手段としてアルミニウム族 TTA キレート混合物の各成分の分別定量が可能である。

(5) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の混合物中のそれぞれの成分の分別定量を行なうには, キレート環の $=\text{CH}$ プロトンの特性シグナルを利用するよりも, ^{19}F NMR 法によって, CF_3 基シグナルを利用することの方が分離もより良く, かつそのシグナル面積強度がより強いことの利点がある。

(6) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{In}(\text{TTA})_3$ の混合物の分別定量を行なうには, キレート環の $=\text{CH}$ プロトン, または CF_3 基シグナルのどちらを利用しても良いが, CF_3 基シグナルを利用すれば, シグナル面積強度がより強いことの理由から有利であると考えられる。

以上はアセトニトリル溶媒中における混合物の NMR スペクトルの検討結果であるが, 著者らはアセトニトリル溶媒以外に, さらに他の溶媒を使用して, キレート環の $=\text{CH}$ プロトンの特性シグナルの分離度を向上させ, 分別定量のより一層有利な条件を見出す目的から, ジクロロメタン, 重クロロホルム溶媒中におけるプロトン, NMR スペクトルを検討した。そのスペクトルの代表例と化学シフトの測定結果を図 3, 4, 表 5, 6 に示した。

図 3, 4, 表 5, 6 の結果から次のことがわかった。

(1) ジクロロメタン, および重クロロホルム溶媒中においても, $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の混合物, $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{In}(\text{TTA})_3$ の混合物のプロトン NMR スペクトルは混合物中の各成分の単独の場合のスペクトルを重ね合わせたスペクトルパター

図 3 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の混合物のプロトン NMR スペクトル (20°C)

- a : $\text{Al}(\text{TTA})_3$ (59.2 mol%) と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ (40.8 mol%) の混合物のジクロルメタン溶液, $\nearrow$ 印: 溶媒の ^{13}C の低磁場側サテライト
b : $\text{Al}(\text{TTA})_3$ (43.5 mol%) と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ (56.5 mol%) の混合物の重クロロホルム溶液, $\nearrow$ 印: 溶媒ピーク

表 5 アルミニウム族 TTA キレート混合物のプロトン化学シフト^{a)} (ジクロルメタン溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	チオフェン置換基 ^{b)}		キレート環 $=\text{CH}-$ (τ 値)
			3,5-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	4-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	
純粋の場合					
$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.505	—	2.17	2.85	3.48
$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.428	—	2.21	2.86	3.53
$\text{In}(\text{TTA})_3$	0.481	—	2.22	2.87	3.55
混合物					
$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.508	59.2	2.19 _s	2.85 _s	3.48
$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.351	40.8			3.53
混合物					
$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.459	70.7	2.19	2.86	3.48
$\text{In}(\text{TTA})_3$	0.190	29.3			3.55

a) 測定精度 ± 0.01 ppm

b) チオフェン置換基の化学シフトは多重線の中心値を記載した。

表 6 アルミニウム族 TTA キレート混合物のプロトン化学シフト^{a)} (重クロロホルム溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	チオフェン置換基 ^{b)}		キレート環 $=\text{CH}-$ (τ 値)
			3,5-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	4-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	
純粋の場合					
$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.698	—	2.25	2.88	3.52
$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.530	—	2.24	2.87	3.56
混合物					
$\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.398	43.5	2.24	2.87	3.52
$\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.516	56.5			3.57

a) 測定精度 ± 0.01 ppm

b) チオフェン置換基の化学シフトは多重線の中心の値を記載した。

ンを示した。

(2) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の混合物について各成分に基づくキレート環の $=\text{CH}$ プロトンの化学シフト差を比較すると、アセトニトリル溶媒中では 4.2 Hz であるが、ジクロルメタン、および重クロロホルム溶媒中では 3.0 Hz である。また、 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{In}(\text{TTA})_3$ の混合物についてキレート環の $=\text{CH}$ プロトンの化学シフト差を比較すると、アセトニトリル溶媒中では 7.2 Hz であるが、ジクロルメタン溶媒中では 4.2 Hz であることがわかった。

このように、プロトン NMR スペクトルに限定した上では、上記 3 種類の溶媒のうち、アセトニトリルが最良の溶媒であり、ジクロルメタン、重クロロホルムはこれより劣ることがわかったので、以下の TTA キレート混合物の分別定量法の検討はアセトニトリル溶媒中で行なうことにする。

また、著者らはジクロルメタン、重クロロホルム、アセトニトリル溶媒中における $\text{Al}(\text{TTA})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{TTT})_3$ 、 $\text{In}(\text{TTA})_3$ の室温、

図 4 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{In}(\text{TTA})_3$ の混合物のプロトン NMR スペクトル (20°C, ジクロルメタン溶液)

- a : $\text{Al}(\text{TTA})_3$ (70.7 mol%) と $\text{In}(\text{TTA})_3$ (29.3 mol%) の混合物のジクロルメタン溶液, $\nearrow$ 印: 溶媒の ^{13}C 低磁場側サテライト
b : 同上混合物のキレート環の $=\text{CH}-$ プロトンの拡大スペクトル, 掃引速度 0.9 Hz/sec

および低温の ^{19}F NMR スペクトルを詳細に測定したところ、 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ および $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基シグナルは 4 本線が観測され、 $\text{In}(\text{TTA})_3$ のみ単一線が観測された。これらの 4 本線を詳細に検討した結果、3 価金属と非対称な 2 価配位子から形成する八面体型構造を持つ TTA キレートのシスおよびトランスの幾何異性体に基づくものであることがわかったので、これら異性体の性質とその分別定量法を次の報告³⁾で返べる予定である。

3.3 アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレート混合物の NMR スペクトル

アルミニウム族 TTA キレートと亜鉛族 TTA キレート混合物の NMR スペクトルにつき、実験 3・2 と同様の目的から検討を行なった。混合物の 1 成分はアルミニウム族から選び、もう一つの成分は亜鉛族から選び、この混合物をアセトニトリル溶媒中で NMR スペクトルを測定した。その代表例として $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物、および $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ の混合物 NMR のスペクトルを図 5, 6 に示した。

先報²⁾で測定した純粋な TTA キレートの帰属を根拠として、図 5, 6 のスペクトルの帰属を行なうと次のようになる。

図 5 a の 3.31 ppm の単一線は混合物中の $\text{Al}(\text{TTA})_3$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに基づき、3.71 ppm の単一線は $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。3 ppm より低磁場側の多重線は混合物中の各成分のチオフェン置換基に基づいている。図 5 b の ^{19}F NMR スペクトルの最も低磁場側の強度の強い単一線は $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の CF_3 基シグナルに基づき、高磁場側の二重線は $\text{Al}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基シグナルに帰属できる。同様にして、図 6 a の 3.40 ppm の単一線は混合物中の $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに基づき、3.82 ppm の単一線は $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。3 ppm より低磁場側の多重線は混合物中の各成分のチオフェン置換基の $=\text{CH}$ プロトンに基づいている。図 6 b の低磁場側の強度の強い単一線は $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ の CF_3 基シグナルと、 $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基シグナルの二重線のうちの低磁場側の 1 本とが重畳したもので

3) 昭和 44 年 10 月, 日本分析化学会第 18 年会発表, 日化 91, 965 (1970)。

図 5 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)

a : $\text{Al}(\text{TTA})_3$ (32.4 mol%) と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ (67.6 mol%) の混合物のプロトン NMR スペクトル
b : 同上混合物の ^{19}F NMR スペクトル, 掃引速度 0.846 Hz/sec

図 6 $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ の混合物のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)

a : $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ (53.0 mol%) と $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ (47.0 mol%) の混合物のプロトン NMR スペクトル
b : 同上混合物の ^{19}F NMR スペクトル, 掃引速度 0.846 Hz/sec

ある。高磁場側の強度の小さい単一線は $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の CF_3 基の二重線のうちの高磁場側の 1 本である。

図 5, 6 に示したキレート混合物, および図示はしなかったところの $\text{In}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物の化学シフトの測定結果と, シグナルの帰属結果と, 先報²⁾ で報告した純粋な TTA キレート化学シフトとの比較結果を一括して表 7, 8 に示した。

図 5, 6, 表 7, 8 の結果から次のことがわかった。

(1) アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレート混合物についても, そのプロトン NMR スペクトルは混合物中のそれぞれの成分の単独の場合のスペクトルを重ね合わせたスペクトルパターン

表 7 アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレートの混合物のプロトン化学シフト^{a)} (アセトニトリル溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	チオフェン置換基 ^{b)}		キレート環 =CH- (τ 値)
			3,5-位=CH- (τ 値)	4-位=CH- (τ 値)	
純粋の $\text{Zn}(\text{TTA})_2$	0.480	—	2.25	2.90	3.72
場 合 $\text{Cd}(\text{TTA})_2$	0.279	—	2.34	2.93	3.82
混合物 $\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.202	32.4	2.06	2.7~3.0	3.31
$\text{Zn}(\text{TTA})_2$	0.421	67.6	2.24	2.89	3.71
混合物 $\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.316	53.0	2.07	2.7~3.05	3.39
$\text{Cd}(\text{TTA})_2$	0.279	47.0	2.35	2.89	3.82
混合物 $\text{In}(\text{TTA})_3$	0.258	42.6	2.07	2.82	3.43
$\text{Zn}(\text{TTA})_2$	0.349	57.4	2.25	2.89	3.70

a) 測定精度 ± 0.01 ppm

b) チオフェン置換基の化学シフトは多重線の中心の値を記載した。

表 8 アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレートの混合物の ^{19}F 化学シフト (アセトニトリル溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	CF_3 基の ^{19}F 化学シフト ^{a)} (Hz)
純粋の $\text{Zn}(\text{TTA})_2$	0.480	—	-128.0
場 合 $\text{Cd}(\text{TTA})_2$	0.501	—	-135.7
混合物 $\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.202	32.4	-121.4 ^{b)}
$\text{Zn}(\text{TTA})_2$	0.421	67.6	-130.8
混合物 $\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.316	53.0	-132.2 ^{c)}
$\text{Cd}(\text{TTA})_2$	0.279	47.0	-135.8 ^{d)}
混合物 $\text{In}(\text{TTA})_3$	0.258	42.6	-137.6
$\text{Zn}(\text{TTA})_2$	0.349	57.4	-131.2

a) 外部基準ピークより低磁場側に CF_3 基シグナルが現われたので, 化学シフトの値に負符号をつけた。測定精度 ± 1.0 Hz.

b) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ の二重線のうち高磁場側ピーク。

c) $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の二重線のうち高磁場側ピーク。

d) $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ の二重線の低磁場側ピークと $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ の重畳したピーク。

を示した。

(2) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物のプロトンスペクトルは, 両成分のチオフェン置換基の =CH- プロトンは十分に分離しないが, 両成分のキレート環の =CH- プロトンは十分に分離し, かつそれぞれの化学シフトも単独の場合の化学シフトの値と良い一致を示した。 ^{19}F スペクトルについても 両成分のキレートの CF_3 基シグナルはほぼ良い分離を示し, その化学シフトも単独の場合の化学シフトとほぼ一致した位置にピークを示した。また, $\text{In}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物についても上記と同じことが言える。

(3) $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ の混合物のプロトンスペクトルは, 両成分のチオフェン置換基 3 位, 5 位 =CH- プロトンの多重線はかなり良い分離を示し, かつまた, 両成分のキレート環の =CH プロトンも十分良い分離を示し, その化学シフトもそれぞれ単独の場合の化学シフトと一致した。 ^{19}F スペクトルについては, 両成分の CF_3 基シグナルが重畳して分離しないが, その化学シフトはそれぞれ単独の場合の化学シフトとほぼ一致した。

(4) アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレート混合物のキレート環の =CH プロトン化学シフトが単独の場合の化学シフトと一致するという事実を根拠にすれば, プロトン NMR 法によりこれらキレート混合物の同定が可能であり, かつまた, これらの相互に分離した特性シグナルの面積強度測定を手段として, アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレート混合物の各成分の分別定量が可能である。

(5) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物中, 或いは $\text{In}(\text{TTA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TTA})_2$ の混合物中の各成分の分別定量法はキレート環の =CH プロトンの特性ピーク, 或いは CF_3 基シグナルの特性ピークのどちらかを利用して行なえるが, $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Cd}(\text{TTA})_2$ の混合物の場合の分別定量法はキレート環の =CH プロトンの特性ピークを利用して行なうことができる。

著者らは上記の混合系以外に、 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ と $\text{Cd}(\text{TFA})_2$ の混合物、 $\text{Ga}(\text{TFA})_3$ と $\text{Zn}(\text{TFA})_2$ の混合物、 $\text{In}(\text{TFA})_3$ と $\text{Cd}(\text{TFA})_2$ の混合物について NMR スペクトルを検討した結果、キレート環の $=\text{CH}-$ プロトンの特性ピーク、あるいは CF_3 基シグナルを利用することによって、これら 3 種類の 2 成分系混合物の分別定量が可能であることがわかった。これらのスペクトルは割愛した。

3.4 アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレート混合物の NMR スペクトル

アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレート混合物の NMR スペクトルについて、実験 3.2 と同様の目的から検討を行なった。

混合物の成分はアルミニウム族から選び、もう一つの成分はアルカリ土族から選び、この混合物をアセトニトリル溶媒中で NMR スペクトルを測定した。その代表例として、 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ と $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ の混合物、および $\text{Al}(\text{TFA})_3$ と $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ の混合物の NMR スペクトルを図 7, 8 に示した。

先報²⁾で測定した純粋な TTA キレートの帰属を根拠として、図 7, 8 のスペクトルの帰属を行なうと次のようになる。

図 7 a の 1.9~2.2 ppm 領域の多重線は $\text{Al}(\text{TFA})_3$ のチオフェン置換基 3 位, 5 位 $=\text{CH}$ プロトンに、2.3~2.5 ppm 領域の多重線は $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ のチオフェン置換基 3 位, 5 位 $=\text{CH}$ プロトンに、2.72~3.1 ppm の多重線は両者のキレートのチオフェン置換基 4 位 $=\text{CH}$ プロトンの重畳したものである。3.30 ppm の単一線は $\text{Al}(\text{TFA})_3$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに、3.84 ppm の単一線は $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。図 7 b の ^{19}F スペクトルについては、低磁場側の強度の

図 7 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ と $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ の混合物のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)

a : $\text{Al}(\text{TFA})_3$ (41.9 mol%) と $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ (58.1 mol%) の混合物のプロトン NMR スペクトル

b : 同上混合物の ^{19}F NMR スペクトル, 掃引速度 0.846 Hz/sec

図 8 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ と $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ の混合物のプロトンおよび ^{19}F NMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)

a : $\text{Al}(\text{TFA})_3$ (42.5 mol%) と $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ (57.5 mol%) の混合物のプロトン NMR スペクトル

b : 同上混合物の ^{19}F NMR スペクトル, 掃引速度 1.692 Hz/sec

強い単一線は $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ の CF_3 基に、高磁場側の二重線は $\text{Al}(\text{TFA})_3$ の CF_3 基に帰属できる。

図 8 a のスペクトルの 1.9~2.2 ppm の多重線は $\text{Al}(\text{TFA})_3$ のチオフェン置換基 3 位, 5 位 $=\text{CH}$ プロトンに、2.4~2.55 ppm の多重線は $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ のチオフェン置換基 3 位, 5 位 $=\text{CH}$ プロトンに、2.7~3.05 ppm の多重線は両者のキレートのチオフェン置換基 4 位 $=\text{CH}$ プロトンの重畳したものに帰属できる。3.31 ppm の単一線は $\text{Al}(\text{TFA})_3$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに、3.99 ppm の単一線は $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。図 8 b の ^{19}F スペクトルについては、低磁場側の強度の強い単一線は $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ の CF_3 基に、高磁場側の二重線は $\text{Al}(\text{TFA})_3$ の CF_3 基に帰属できる。

図 7, 8 に示したキレート混合物の化学シフトの測定結果と、シグナルの帰属結果と、前報²⁾で報告した純粋な TTA キレートの化定シフトとの比較結果を表 9 に示した。

図 7, 8, 表 9 の結果から次のことがわかった。

(1) アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレート混合物について、そのプロトン NMR スペクトルはそれぞれの成分の単独の場合のスペクトルを重ね合わせたスペクトルパターンを示した。

(2) $\text{Al}(\text{TFA})_3$ と $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ の混合物、および $\text{Al}(\text{TFA})_3$

表 9 アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレートの混合物のプロトン化学シフト^{a)} (アセトニトリル溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	チオフェン置換基 ^{b)}		キレート環 $=\text{CH}-$ (τ 値)
			3,5-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	4-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	
純粋の場合					
$\text{Ca}(\text{TFA})_2$	0.80	—	2.38	2.93	3.84
$\text{Ba}(\text{TFA})_2$	0.80	—	2.49	3.00	4.00
混合物					
	0.265	41.9	2.06	2.72~3.1	3.30
	0.369	58.1	2.38	—	3.84
	0.336	42.5	2.05	2.81	3.31
"					
	0.431	57.5	2.47	2.98	3.99

a) 測定精度 ± 0.01 ppm

b) チオフェン置換基の化学シフトは多重線の中心の値を記載した。

と $\text{Ba}(\text{TTA})_2$ の混合物いずれの場合も、チオフェン置換基 4 位 $=\text{CH}$ プロトンは重畳しているが、3 位、5 位 $=\text{CH}$ プロトンは混合物中のそれぞれの成分に基づく多重線が良く分離する。

(3) 上記 2 種類の混合物のいずれのプロトンスペクトルにおいても、キレート環 $=\text{CH}$ プロトンは十分良く分離し、かつそれぞれの化学シフトも単独の場合の化学シフトとほとんど一致した値を示した。

(4) ^{19}F スペクトルについても、上記混合物中のそれぞれの成分に基づく CF_3 基シグナルが十分に分離し、かつ、シグナルの波形は単独の場合の波形と同じである。しかし、両者の CF_3 基シグナルの化学シフト差は単独の場合の化学シフト差より約 10 Hz 程度増加していることがわかった。この原因は溶媒中のキレート濃度の減少したことによる濃度シフトの影響をそれぞれの成分の CF_3 基が受けたことによるものと考えられる。

著者らは、上記混合物以外に、 $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ とアルカリ土族 TTA キレート混合系についてもプロトン NMR スペクトルを検討した結果、これらの 2 成分混合系のそれぞれの成分に基づくキレート環 $=\text{CH}$ プロトンは十分に分離し、かつその化学シフトも単独の場合の化学シフトの値とほぼ一致することがわかった。これらのスペクトルは割愛した。

(5) アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレート混合物のキレート環 $=\text{CH}$ プロトン、或いはチオフェン置換基 3 位、5 位 $=\text{CH}$ プロトン化学シフトが単独の場合の化学シフトと一致するという事実を根拠にすれば、プロトン NMR スペクトルにより、これらキレート混合物の同定が可能であり、かつまた、これらの相互に分離した特性シグナルの面積強度の測定を手段として、アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレートの 2 成分混合物の各成分の分別定量が可能である。

(6) ^{19}F NMR 法によっても、混合物中の各成分に基づく CF_3 基シグナルの面積強度測定により、アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレート混合物の各成分の分別定量が可能である。 ^{19}F NMR 法による場合の方が、プロトン NMR 法より感度がより高い点から有利であるともいえる。

3・5 アルミニウム族と鉛 TTA キレート混合物の NMR スペクトル

実験 3・2 の目的と同様の目的から、アルミニウム族と鉛 TTA キレート混合物のアセトニトリル溶媒中で、NMR スペクトルを検討した。代表例として、 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ 混合物、および $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ 混合物のプロトン NMR スペクトルをそれぞれ、図 9 a, 9 b に示した。

図 9 のスペクトルの帰属を行なうと次のようになる。

図 9 a の 3.30 ppm の単一線は混合物の $\text{Al}(\text{TTA})_3$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに、3.87 ppm の単一線は $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。3.0 ppm より低磁場側の多重線は混合物中の各成分のチオフェン置換基の $=\text{CH}$ プロトンに基づいている。図 9 b の 3.40 ppm の単一線は混合物中の $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに、3.88 ppm の多重線は $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンに帰属できる。3.0 ppm より低磁場側の多重線は混合物物中のチオフェン置換基の $=\text{CH}-$ プロトンに基づいている。

図 9 に示したキレート混合物の化学シフトの測定結果と、シグナルの帰属結果を表 10 に示した。

図 9 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ の混合物、および $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ の混合物のプロトン NMR スペクトル (20°C, アセトニトリル溶液)

a : $\text{Al}(\text{TTA})_3$ (37.8 mol%) と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ (62.2 mol%) の混合物
b : $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ (35.5 mol%) と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ (64.5 mol%) の混合物

表 10 アルミニウム族と鉛 TTA キレートの混合物のプロトン化学シフト^{a)} (アセトニトリル溶媒中)

キレート混合物	濃度 (mol%)	組成 (mol%)	チオフェン置換基 ^{b)}		キレート 環 $=\text{CH}-$ (τ 値)
			3,5-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	4-位 $=\text{CH}-$ (τ 値)	
純粋の場合					
$\text{Pb}(\text{TTA})_2$	0.440	—	2.32	2.89	3.88
混合物の場合					
$\{\text{Al}(\text{TTA})_3$	0.314	39.2	2.05	2.7~3.0	3.30
$\text{Pb}(\text{TTA})_2$	0.418	60.8	2.32	〃	3.87
$\{\text{Ga}(\text{TTA})_3$	0.298	37.4	2.07	2.7~3.0	3.40
$\text{Pb}(\text{TTA})_2$	0.452	62.6	2.32	〃	3.88

a) 測定精度 ± 0.01 ppm

b) チオフェン置換基の化学シフトは多重線の中心の値を記載した。

図 9 と表 10 の結果から次のことがわかった。

(1) アルミニウム族と鉛 TTA キレート混合物について、そのプロトン NMR スペクトルはそれぞれの成分の単独の場合のスペクトルを重ね合わせたスペクトルパターンを示した。

(2) $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ の混合物、および $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TTA})_2$ の混合物いずれの場合も、チオフェン置換基 4 位 $=\text{CH}$ プロトンは重畳しているが、3 位、5 位 $=\text{CH}$ プロトンは混合物中のそれぞれの成分に基づく多重線が分離する。

(3) 上記 2 種類の混合物のいずれのプロトンスペクトルにおいても、混合物中のそれぞれの成分に基づくキレート環の $=\text{CH}$ プロトンは十分良く分離し、かつそれぞれの化学シフトも単独の場合の化学シフトとほとんど一致した値を示した。

(4) アルミニウム族と鉛 TTA キレート混合物のキレート環の $=\text{CH}$ プロトン、あるいはチオフェン置換基 3 位、5 位 $=\text{CH}$ プロトンの化学シフトが単独の場合の化学シフトと一致するという事実を根拠にすれば、プロトン NMR スペクトルにより、これらキレート混合物の同定が可能であり、かつまた、これらの相互に分離した特性シグナルの面積強度の測定を手段として、アルミニウム族と鉛 TTA キレート混合物の各成分の分別定量が可能である。

また、上記混合物の ^{19}F NMR スペクトルを検討したところ、それぞれの成分に基づく CF_3 基シグナルが十分、分離することがわかった。このことから、 ^{19}F NMR 法により CF_3 基シグナルの面積強度からも分別定量が可能である。

また、 $\text{In}(\text{TAA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TAA})_2$ の混合物の 20°C のプロトン NMR スペクトルを検討したところ、両成分のキレート環の $=\text{CH}$ プロトンは融合してブロードなシグナル（半値幅約 30 Hz）を示した。この原因について、 $=\text{CH}$ プロトンの陽子交換が惹起していることが考えられたので、著者らはこの混合物の低温スペクトルを検討したところ、 $-20\sim-25^\circ\text{C}$ のスペクトルでは各成分に基づく 2 本の鋭い $=\text{CH}$ プロトンシグナルに分離し、かつその線幅は各成分が単純の場合に示す線幅（半値幅 1.5 Hz）の値を示し、かつそれらの化学シフトも単独の場合に示す化学シフトとほぼ一致することがわかった。このことから、 $\text{In}(\text{TAA})_3$ と $\text{Pb}(\text{TAA})_2$ の混合物の室温において惹起している陽子交換は $-20\sim-25^\circ\text{C}$ では十分抑制することが可能なことがわかった。また、 ^{19}F NMR スペクトルについて検討したところ、 20°C では、両成分の CF_3 基シグナルは融合して 1 本のシグナルを示したが、 $-20\sim-25^\circ\text{C}$ では両成分に基づく 2 本の鋭いシグナルを示した。スペクトルの詳細は次報⁵⁾で報告する。従って、この混合物の各成分の分別定量は $-20\sim-25^\circ\text{C}$ 付近の低温でプロトンまたは ^{19}F NMR スペクトルを測定して、キレート環の $=\text{CH}$ プロトンシグナルまたは CF_3 基シグナルの面積強度の測定により定量を行なうことが可能である。

3.6 2 成分系 TTA キレート混合物の分別定量

実験 3.2~3.5 で検討したように、種々な TTA 金属キレート混合物のアセトニトリル溶媒中でのプロトン、あるいは ^{19}F NMR スペクトルは各成分に基づくキレート環の $=\text{CH}$ プロトン、あるいは CF_3 基シグナルが分離して観測できるので、どちらかの方法により、これらの特性シグナルの面積強度測定によって、混合物中の各成分の分別定量が可能である。

定量法はプロトン NMR 法、 ^{19}F NMR 法いずれの場合も、S/N の良好な、かつシグナルの飽和しない RF 磁場 H_1 の強さを適当に選んで、プロトン数とシグナル面積強度とが比例関係にある条件下⁴⁾でシグナル面積強度を測定して行なった。アルミニウム族キレート化合物は金属原子 1 個に対し、TTA 3 個が配位しており、アルカリ土族、亜鉛族キレート化合物は金属原子 1 個に対し TTA 2 個が配位しているので、アルミニウム族キレートと亜鉛族、或いはアルカリ土族キレートとの混合物の定量は、アルミニウム族キレートに基づく特性シグナルの面積強度と亜鉛族キレートに基づく特性シグナルの面積強度の 1.5 倍との比をとることによって、混合物の相対含有率を定量することができる。

著者らは $\text{Al}(\text{TAA})_3$ と $\text{In}(\text{TAA})_3$ の 2 成分混合物を調製し、プロトン NMR 法により、混合物中の各成分の相対含有率の分別定量を行なった。その定量結果を表 11 に示した。また、 $\text{Al}(\text{TAA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ の 2 成分混合物を調製し、 ^{19}F NMR 法により、混合物中の各成分相対含有率の分別定量を行なった。その結果を表 12 に示した。

表 11, 12 の調合値はキレートの混合組成を相対含有率 (mol %) で表示した。溶媒に対するキレートの濃度は $0.17\sim0.37$

表 11 プロトン NMR 法による $\text{Al}(\text{TAA})_3$ と $\text{In}(\text{TAA})_3$ の混合物の分別定量結果

No.	調合値 $\text{Al}(\text{TAA})_3$ (mol%)	定量値 $\text{Al}(\text{TAA})_3$ (mol%)	正 確 度 相対誤差 (%)	調合値 $\text{In}(\text{TAA})_3$ (mol%)	定量値 $\text{In}(\text{TAA})_3$ (mol%)	正 確 度 相対誤差 (%)
1	36.51	35.0	-4.1	63.49	65.0	+2.4
2	"	36.0	-1.4	"	64.0	+0.8
3	"	35.4	-3.1	"	64.6	+1.7
4	"	35.5	-2.7	"	64.5	+1.6
5	"	36.5	0	"	63.5	0
	平均 値	35.68		平均 値	64.32	
	標準偏差率	1.45%		標準偏差率	0.81%	
	平均相対誤差	2.26%		平均相対誤差	1.25%	

表 12 ^{19}F NMR 法による $\text{Al}(\text{TAA})_3$ と $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ の混合物の分別定量結果

No.	調合値 $\text{Al}(\text{TAA})_3$ (mol%)	定量値 $\text{Al}(\text{TAA})_3$ (mol%)	正 確 度 相対誤差 (%)	調合値 $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ (mol%)	定量値 $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ (mol%)	正 確 度 相対誤差 (%)
1	35.62	37.6	+5.6	64.38	62.4	-3.1
2	"	36.4	+2.2	"	63.6	-1.2
3	"	34.2	-3.9	"	65.8	+2.2
4	"	35.6	0	"	64.4	0
5	"	35.7	+0.2	"	64.3	-0.2
6	"	36.3	+1.9	"	63.7	-1.0
7	"	34.3	-3.6	"	65.7	+2.0
8	"	34.6	-2.7	"	65.4	+1.5
	平均 値	35.59		平均 値	64.41	
	標準偏差率	3.08%		標準偏差率	1.71%	
	平均相対誤差	2.51%		平均相対誤差	1.52%	

表 13 種々な TTA 金属キレートの 2 成分系混合物のプロトン NMR 法による分別定量結果^{a)}

混 合 系	調 合 値 (mol%)	定 量 値 (mol%)	精 度 標準偏差率 (%)	正 確 度 相対誤差 (%)
{ $\text{Al}(\text{TAA})_3$ $\text{Zn}(\text{TAA})_2$	32.42 67.58	33.7 ₆ 66.2 ₄	3.9 1.6	4.1 2.1
{ $\text{Al}(\text{TAA})_3$ ^{b)} $\text{Zn}(\text{TAA})_2$	34.48 65.52	34.4 ₂ 65.5 ₈	2.7 1.4	0.2 0.1
{ $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ $\text{Cd}(\text{TAA})_2$	53.17 46.82	54.6 ₀ 45.4 ₀	3.2 4.3	2.7 3.0
{ $\text{Al}(\text{TAA})_3$ $\text{Ca}(\text{TAA})_2$	41.87 58.13	40.5 ₂ 59.4 ₈	2.5 2.8	3.2 2.3
{ $\text{Al}(\text{TAA})_3$ $\text{Ba}(\text{TAA})_2$	42.52 57.48	43.9 ₄ 56.0 ₆	0.7 2.1	3.4 2.6
{ $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ $\text{Sr}(\text{TAA})_2$	28.43 71.57	27.4 ₂ 72.5 ₈	3.1 1.2	3.5 1.4
{ $\text{Al}(\text{TAA})_3$ $\text{Pb}(\text{TAA})_2$	37.81 62.19	38.7 ₄ 61.2 ₆	2.4 2.0	2.5 1.6
{ $\text{In}(\text{TAA})_3$ $\text{Zn}(\text{TAA})_2$	42.60 57.40	41.5 ₇ 58.3 ₃	2.8 2.2	2.3 1.6
{ $\text{Ga}(\text{TAA})_3$ $\text{Pb}(\text{TAA})_2$	35.48 64.52	36.5 ₆ 63.4 ₄	3.3 1.4	3.0 1.7

a) 同一試料 5 回以上の繰返し測定結果の値を記載した。

b) ^{19}F NMR 法による定量結果。

mol% 範囲内である。

また、別の TTA キレートの 2 成分系混合物の相対含有率の分別定量結果を一括して表 13 に示した。

表 11, 12, 13 の結果から次のことがわかった。

(1) アルミニウム族 TTA キレートの 2 成分系混合物はプロトン NMR 法、或いは ^{19}F NMR 法によって、精度 1~3%, 正確度 1~2% で分別定量ができる。

(2) アルミニウム族と亜鉛族 TTA キレートの 2 成分系混合物はプロトン NMR 法、或いは ^{19}F NMR 法によって、精度 1~4%, 正確度 0.2~4% で分別定量ができる。

(3) アルミニウム族とアルカリ土族 TTA キレートの 2 成分混合物はプロトン NMR 法によって、精度、正確度ともに 1~3% で分別定量ができる。

(4) アルミニウム族と鉛 TTA キレートの 2 成分混合物はプロトン NMR 法によって、精度、正確度ともに 1~3% で定量可

4) 武内, 山崎, 工化, 68, 931 (1965)。

5) 山崎, 武内, 日化, 91, 973 (1970)。

能である。

(5) 上記 2 成分系混合物の各成分のキレート化合物の溶媒に対する濃度は 0.2~0.5 mol% (測定管中に採取したキレート化合物の絶体量 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ として 0.00002~0.00005 mol) 範囲内である。プロトン NMR 法によると、溶媒に対するキレート化合物濃度 0.04 mol% のものに対する定量精度は表 11~13 に示した値の約 2 倍の値で分別定量が可能であった。

4 総 括

以上のように、アセトニトリル溶媒を使用し、プロトン NMR 法によりキレート環の $=\text{CH}$ プロトン、或いは ^{19}F NMR 法により CF_3 基の特性シグナルの化学シフトを測定し、その値から TTA 金属キレート、或いは TTA キレート混合物中の各成分の同定を行なうことができる。また、これらの特性シグナルの面積強度測定により、TTA キレートの 2 成分混合物の各成分の分別定量はプロトン或いは ^{19}F NMR 法により、標準偏差率、相対誤差ともに 1~3% 程度で行なうことができる。この場合、分別定量法はプロトン、或いは ^{19}F NMR いずれの方法でも良く、その選択は各成分の特性シグナルが相互に良く分離する方の NMR の特性シグナル (キレート環 $=\text{CH}$ プロトン或いは CF_3 基シグナル) を選択すれば良い。

本研究は普通の NMR 測定管を使用し、溶媒 0.5 ml に対し、TTA キレートは 15 mg~35 mg ($\text{Al}(\text{TTA})_3$ として 0.00002~0.00005 mol に相当) を採取して定量した結果であるが、市販の微量測定管を使用することにより、TTA キレートの採取量は数 mg 程度で、精度、正確度ともに 1~3% で分別定量を行なうことができる。

TTA 金属キレートの混合物中の各成分の同定、および分別定量法はそのキレートを構成する配位子の官能基の NMR シグナルを利用して行なうことができるという実験事実を換言するならば、或る未知の金属イオンまたは金属イオンの混合系に対して TTA のような適当な配位子を用いて、TTA キレートを形成させ、そのキレートの NMR スペクトルの特性シグナルの化学シフトと面積強度を測定することにより、もとの未知の金属イオン、または未知の金属イオン混合物の同定と分別定量を行なうことの可能性が考えられるだろう。

本研究は 2 成分系混合物の分析法について検討したが、3 成分系 TTA キレート混合物の分析法についても次報で報告する予定である。

本法による定量誤差としては 1) 分光計による誤差、2) チャート紙の切抜きの際生ずる誤差が考えられる。ここで、2) の誤差は切抜きを慎重に行なうことによって除去できる。

懸濁固体リン酸触媒によるプロピレンおよびエチレンの水和反応

(昭和 45 年 5 月 4 日 受理)

上 牧 修^{*1}・ 箭 内 勇^{*2}・ 藤 川 昌 久^{*1}・ 久 郷 昌 夫^{*1}

固体リン酸触媒を高沸点の有機溶媒に懸濁させて調製した懸濁固体リン酸触媒を用いてプロピレンおよびエチレンの水和反応実験を行なった。プロピレンの水和反応実験では圧力が高い程転化率は高く、凝縮水の生成しやすい 150~170°C の反応温度で最高転化率が得られることが明らかにした。固体リン酸触媒はプロピレンの最高転化率を与える上記条件下では凝縮水のため急速に活性を失うことや、糊状にくずれることなどの欠点を有するが、懸濁固体リン酸触媒は凝縮水の存在においても高活性、選択性、長寿命を維持すること、および装置の腐食性もほとんど認められないことなどの利点を有することを明らかにした。

この懸濁固体リン酸触媒をエチレンの水和反応に応用したところ、270°C 以上の反応温度では、溶媒が反応塔より流出しはじめ、この傾向は温度が高くなるとともに激しくなることが認められ、エチレンの水和反応に対してはこの懸濁触媒の使用はあまり有利とならないことを認めた。しかし、エチレンの水和反応においても 270°C 以下の温度では本懸濁固体リン酸触媒は固体リン酸触媒と同様に高い活性を示すことが明らかとなり、比較的低温で行われるプロピレン以上のオレフィンからの合成アルコールの製造用触媒としては、本懸濁固体リン酸触媒も極めて有効であるとの結論を得た。

1 緒 言

低級オレフィンの水和反応にすぐれた選択性と高い活性を有する固体リン酸触媒は、凝縮水の生成し易い低温、高圧下では、触の粉末化や活性の急激なる低下を示すことが指摘されている^{1~4)}。

本研究では凝縮水の存在下においても、固体リン酸触媒のすぐれた活性と選択性が維持される方式の触媒を開発することを目的として、プロピレンおよびエチレンの水和反応実験を行なった。

研究の第一段階として、比較的低い反応温度での固体リン酸触媒の特性を調べるために、固体リン酸触媒を用いてプロピレンの水和反応実験を行ない、反応諸条件とプロピレン転化率の関係を明らかにした。ついで固体リン酸触媒を高沸点の有機溶媒中に懸濁させた懸濁固体リン酸触媒を開発して、プロピレンあるいはエチレンの水和反応実験を行なった。その結果、懸濁固体リン酸触媒は、低温、高圧程有利な低級オレフィンの水和反応に対し、極めて有効であることを確かめた。

*1 Osamu UEMAKI, Masahisa FUJIKAWA, Masao KUGO
北海道大学工学部応用化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

*2 Isamu YANAI 日本揮発油 (株) プロセスエンジニアリング部：横浜市南区最戸町 100。

1) 久郷昌夫、栗林 浩、工化、69、1930 (1966)。

2) 箕輪芳郎、石油、12、834 (1969)。

3) 荻野義定、石油、5、487 (1962)。

4) F. Runge, O. Bankowski, G. Hoffman, *Brennstoff-Chem.*, 34, 330 (1953)。