

水とアルコール混合溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定

松浦正樹*, 東直人*, 榎山芳彰*, 神尾克彦**, 米光直志**

$^1\text{H-NMR}$ spectrum measurement of water and alcohol mixed solution

Masaki Matsuura*, Naoto HIGASHI*, Yoshiaki NARAYAMA*, Katsuhiko KAMIO**
and Tadashi YONEMITSU**

$^1\text{H-NMR}$ spectrum measurement was carried out on the mixed solution of water and alcohols. The effect of the hydrophobicity of the alcohol molecule for the hydrogen bond structure which water molecule had formed was examined. It was the order of the t-butanol > isopropanol > propanol > ethanol > methanol that the alcohol was low-densified and that it weakens the hydrogen bond between water molecule. The result of reversely intensifying the hydrogen bond was obtained ethylene glycol and glycerin. This seemed to form the hydrogen bond with the water, since it mainly has hydroxyl group.

Keywords: NMR, Chemical shift, Hydrogen bond, Methanol, Ethanol, Propanol, IsoPropanol, t-Butanol, Ethylene Glycol, Glycerin

1. はじめに

バルク水における水分子は、水素結合でつながった小さな塊のような水の集団をしている^{1,2)}。液体の水の状態を研究する重要な目的の一つは、水に溶解できるさまざまな分子、金属イオンとの会合状態を明らかにすることにより、生体内の分子形態の理解をより明確にすることにある。しかしながら、液体構造の本質は、種々の方法により検討されているが、はっきりした確証が得られていないのが現状である。水の状態を調べる方法の一つに核磁気共鳴法がある。水分子と混合分子の水素結合が平均的にみて強くなっているかどうかについて、水酸基の水素原子の化学シフト変化から調べることができる³⁾。今回、我々は、この方法を利用して水にアルコール類を混合して $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行ない、水分子とアルコール分子間の水素結合の強さの比較から疎水性による影響について検討した。

2. 実験

2.1 試料調製

実験に使用した試薬は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、エチレングリコール、グリセリンで、すべて和光純薬工業(株)の特級試薬を使用した。水とアルコールの混合溶液はモル比を15段階に変えて調製した。各試料をNMR管に移し基準物質3-トリメチルシリランプロピオン酸ナトリウム-2,2,3,3-d₄を添加してNMRスペクトル測定試料とした。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定

400MHz $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定装置(日本電子製)を使用して、測定温度25°C、積算回数20回で測定した。

3. 結果と考察

Fig.1に水の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。水の化学シフト値は、4.8ppm付近にある。その水にアルコールを添加すると化学シフト値は左側(低磁場)へシフトしていく。これは、アルコール分子が水分子間に入ることにより、水分子間の水素結合が強くなることを示している。これ

*工業化学科卒業生

**物質生命化学科

は、アルコールの水酸基と水分子間に水素結合が生じるためだと考えられる。しかし、ある滴下量を超えると今度は、右側（高磁場）へシフトしていく。これは、最初アルコールの水酸基の周りを水が取り囲むように水素結合を形成しているが、さらにアルコール分子が入ってくることで、水分子間の水素結合が破壊され、水素結合が弱くなることを示している。このような化学シフト変化を示す水をアルコールのモルパーセント 0~50mol% で検討を行なった。Fig.2 には、メタノール、エタノール、プロパノールを添加したときの水の化学シフト変化を示している。水にメタノールを添加すると、メタノール分子数の比が 16% で水の化学シフト値は 4.86ppm と最大になり、その後、化学シフト値は下がり始めた。メタノール分子数の比が 44% で最初の水の化学シフト値 4.8ppm よりも低い値 4.78ppm になった。これは、水分子間内にメタノール分子が入り込むことにより、水酸基の周りを水が取り囲むように水素結合を形成するため、水素結合が強くなるため、さらにメタノールが増えると疎水性であるアルキル基同士が疎水性相互作用によって集まるためメタノール分子は集合する。そのため水分子間の水素結合が破壊されて弱くなると考えられる。エタノールの場合は、エタノール分子数の比が 9.3% で水の化学シフト値は 4.87ppm と最大になり、その後、化学シフト値は下がり始める。エタノール分子数の比が 25% で最初の水の化学シフト値 4.8ppm よりも低い値 4.79ppm になった。プロパノール場合は、プロパノール分子数の比が 9% で水の化学シフト値は 4.82ppm と最大になり、その後、化学シフト値は、下がり始める。プロパノール分子数の比が 19.6% で最初の水の化学シフト値 4.8ppm よりも低い値 4.79ppm になった。3つのアルコールの結果を Fig.3 に示す。このグラフからアルコールのアルキル鎖長が、長くなるに従い、低濃度で水の水素結合が強くなった。このことから疎水鎖が長いほど、水分子間で水素結合が形成しやすく、さらにアルコールの増加に伴って、水素結合構造を壊すと考えられる。Fig.4 には、アルコール分子の大きさの違うイソプロパノールと n-プロパノールを添加した場合の水の化学シフト変化を示している。水にイソプロパノールを添加すると、イソプロパノール分子数の比が 5% で水の化学シフト値は 4.83ppm と最大になり、その後、化学シフト値は、下がり始めた。イソプロパノール分子数の比が 17% で最初の水の化学シフト値 4.8ppm

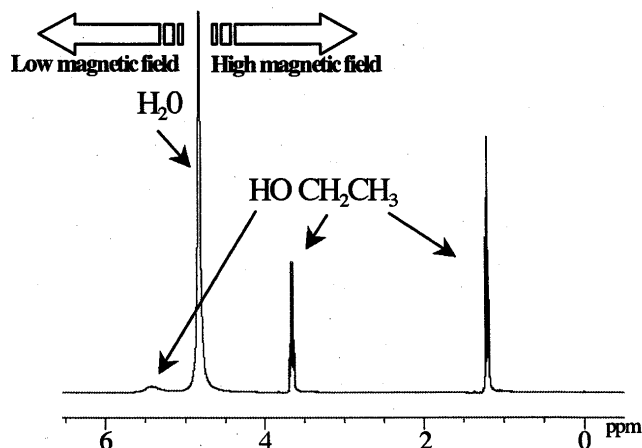


Fig.1 Chemical shift of Water and Ethanol

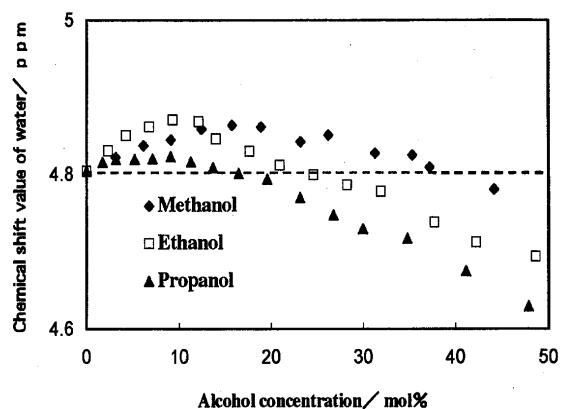


Fig.2 Chemical shift value change of water by alcohol concentration

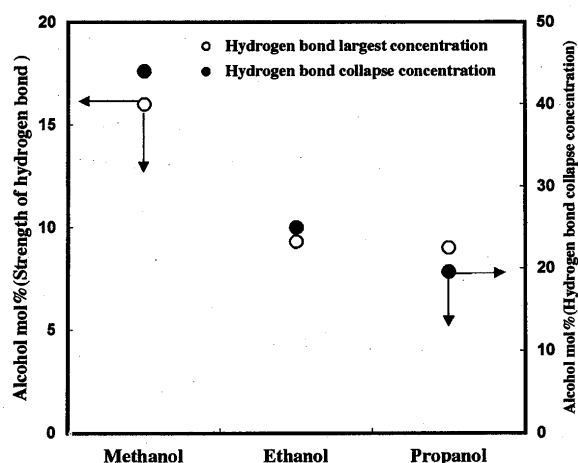


Fig.3 Largest hydrogen bond concentration and Hydrogen bond collapse concentration

よりも低い値 4.79ppm になった。t-ブタノールの場合、分子数の比が 4.2%で水の化学シフト値は 4.83ppm と最大になり、その後、化学シフト値は、下がり始めた。t-ブタノール分子数の比が 14%で最初の水の化学シフト値 4.8ppm よりも低い値 4.79ppm になった。2つのアルコールの結果を Fig5 に示す。このグラフから t-ブタノールの方が、イソプロパノールに比べ低濃度で変化している。アルコールの立体的大きさが、大きくなるに従い、低濃度で水の水素結合が強くなることを示している。t-ブタノールのように疎水性のメチル基を 3 つ持つほど、水の水素結合が強くなることが分かった。分子が立体的に大きいため、水分子間への溶解も飽和しやすく、アルコール間の疎水性相互作用によって水分子間の水素結合が破壊されて弱くなると考えられる。Fig6 には、アルコール価数の違うエチレングリコール (2 価) とグリセリン (3 価) を水に添加して、その化学シフト値変化について示した。エチレングリコールの場合、分子数の比が 13.6%で水の化学シフト値は 4.89ppm と最大になり、グリセリンの場合は、分子数の比が 14.3%で水の化学シフト値は 4.89ppm と最大になった。その結果を Fig7 に示した。エチレングリコールがグリセリンより低濃度で水素結合が強くなったが、これは、水酸基の数によると考えられる。エチレングリコールはメチレン基を水酸基で挟まれる形をしているため、疎水面が少し弱められたためだと思われる。グリセリンの場合は、水酸基が 3 つもあるため疎水面がほとんど無くなり、水の水素結合は弱くなったと思われる。この結果は、1 価アルコール類の場合と同様に疎水基による影響であることが分かる。一方、化学シフト値が最大になった後、アルコール濃度が増えるに従い、化学シフト値は少し下がり、そして上がり始めた。この現象は、1 価アルコールでは現れなかった。低濃度では、水分子間にエチレングリコールを取り込むが、濃度増加に伴い、エチレングリコールの水酸基と水素結合を形成しやすくなり、水分子間の水素結合が崩壊するよりもエチレングリコールの周りに水素結合が形成されていったため水素結合が強くなったと考えられる。グリセリンは、その傾向がエチレングリコールに比べさらに大きかった。そこで、水素結合が最大になった濃度と水分子間水素結合が崩壊する濃度をアルコール別にプロットしたグラフを Fig8 に示した。鎖長変化で見ると最も長い疎水鎖長が長いプロパノールが低濃度で水素結合を強くしている。

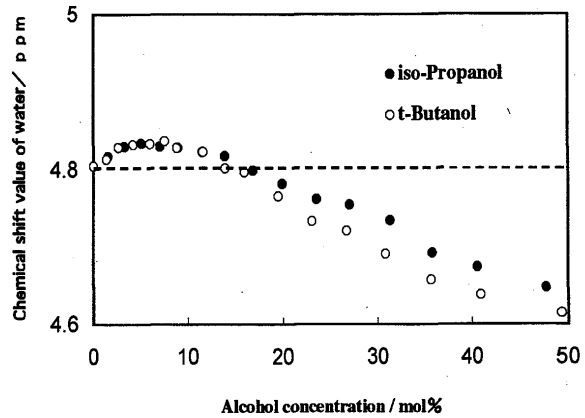


Fig4 Chemical shift value change of water by alcohol concentration

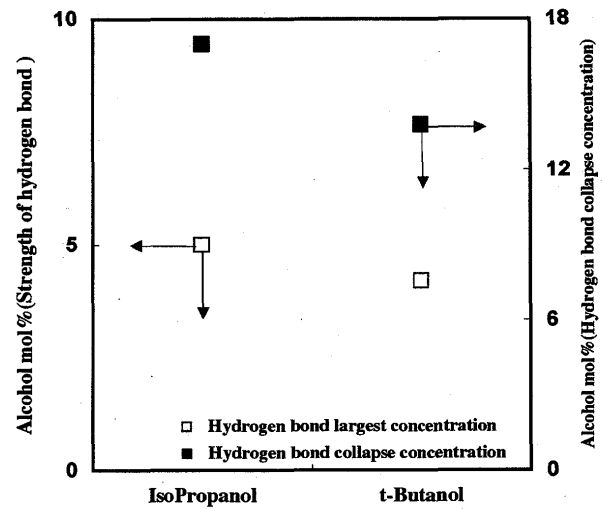


Fig5 Largest hydrogen bond concentration and Hydrogen bond collapse concentration

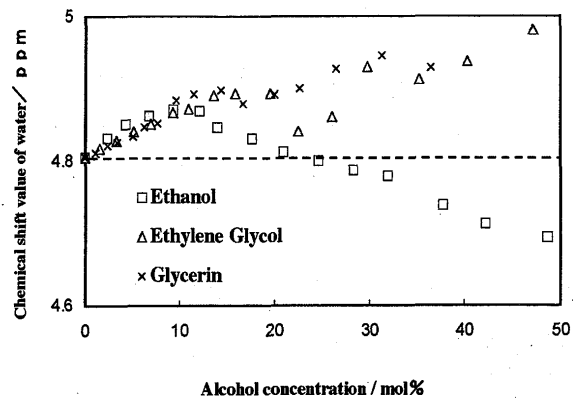


Fig6 Chemical shift value change of water by alcohol concentration

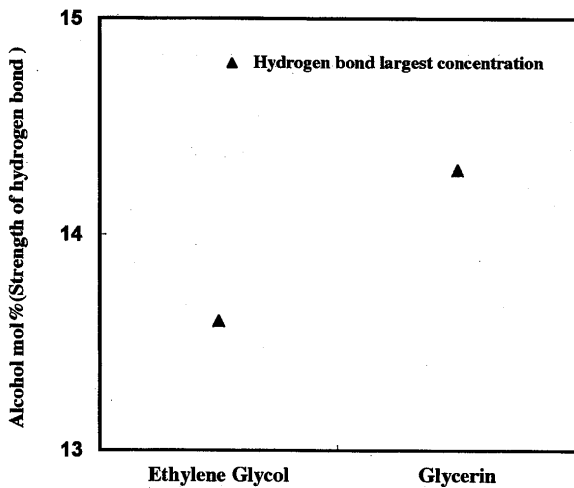


Fig.7 Largest hydrogen bond concentration

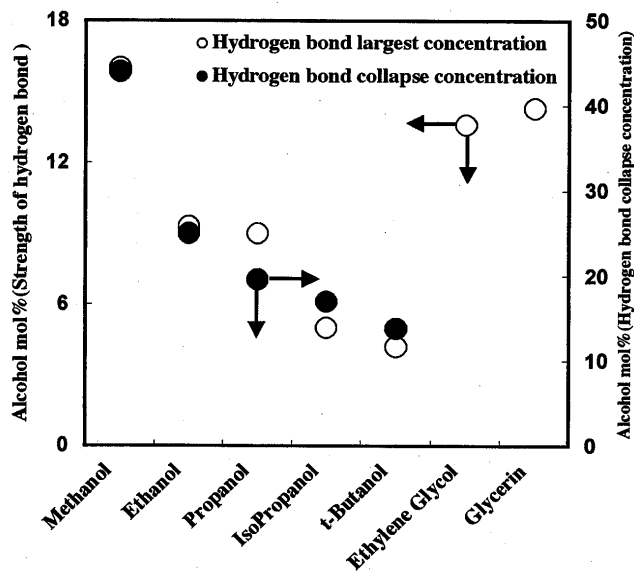


Fig.8 Largest hydrogen bond concentration and Hydrogen bond collapse concentration

それと比例して、水分子間の水素結合を崩壊する濃度も低濃度であった。アルコール分子の立体的大きさで見ると、最も水分子間水素結合に低濃度で影響を及ぼしたのは、*t*-ブタノールであった。このことからアルコール分子の疎水面の表面積が大きいほど分子間の疎水相互作用が強く働き、水分子間の水素結合は、低濃度で強くなり、すぐに水分子間への溶解も飽和してしまい、水分子間の水素結合が切れて、水の化学シフト値よりも下がっていったと考えられる。一方、アルコール価数が増えるに従って、水素結合が強くなっていった。水と水素結合を形

成しやすい水酸基が多くあるほど、水との水素結合が形成されやすくなったためだと考えられる。

4. まとめ

アルコール別に低濃度で水素結合が最大になった濃度を比較すると *t*-ブタノール>イソプロパノール>プロパノール>エタノール>メタノール>エチレングリコール>グリセリンになった。水分子間の水素結合が崩壊する濃度を比較すると *t*-ブタノール>イソプロパノール>プロパノール>エタノール>メタノールになった。以上をまとめると、水分子間の水素結合を強めるアルコールは、疎水面の大きな分子である。また、水分子間の水素結合を崩壊するものも同様であった。

参考文献

- 1) G. Nemethy et al, J.Chem.Phys.,36,3382(1962)
- 2) 茅孝二, 西信之 “クラスター”, 産業図書 (1994)
- 3) A.Coccia et al., Chem.Phys.,7,30(1975)

今回の NMR スペクトルは、すべて本学総合機器センターの日本電子製 λ -400 型 NMR スペクトル測定装置によって得られたものである。