

# シリカゲル表面に結合した $\gamma$ -アミノプロピルおよび N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピル基の炭素核磁気共鳴

CMR spectral Characteristics of  $\gamma$ -Aminopropyl and N- $\beta$ (Aminoethyl) $\gamma$ -Aminopropyl Groups  
Chemically Bonded to Silica Gel Surface

田 中 和 夫\*・篠 田 純 雄\*\*・斉 藤 泰 和\*\*

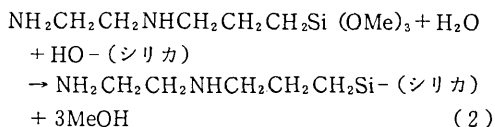
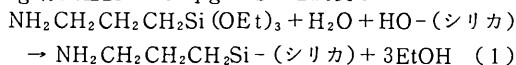
Kazuo TANAKA, Sumio SHINODA and Yasukazu SAITO

## 1. はじめに

固体表面上に結合した有機官能基は、錯体触媒の固定化<sup>1)</sup>あるいはアフィニティクロマトグラフィのカラム充填剤<sup>2)</sup>として広く利用されているけれども、その存在状態に関する知見は貧しく、適当な解析手段の開発が望まれていた。われわれは、けん濁状態にあるNH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si-(シリカ)およびNH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si-(シリカ)の炭素核磁気共鳴を測定し、水を溶媒に選ぶと高い分解能を示すこと、およびスピン格子緩和時間から官能基のマイクロ環境が溶液系に類似することを明らかにしたが<sup>3)</sup>、その際、スペクトルの分解能に顕著な溶媒依存性のあることを見出した。固定化触媒反応溶媒あるいは液相クロマトグラフィ移動相の選択にあたり興味ある知見と思われるので、ここに報告する。

## 2 実験方法

表面に $\gamma$ -アミノプロピル基を結合したシリカゲルは、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学)15.6gのトルエン100ml溶液に、水3.08gおよび200°Cで4時間焼成したシリカゲル(BET表面積169.3m<sup>2</sup>/g)10gを加えて攪拌し、24時間還流加熱して得た。冷却後、ソクスレ器中でベンゼンにより24時間抽出洗滌し、130°C4時間真空乾燥した。表面積10.3m<sup>2</sup>/g。元素分析値より得た有機基量は3.9meq/gであった。N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピル基についても、トリメトキシシラン20.8g。トルエン100ml、水5.10gおよびシリカゲル15gを用い、同様の方法により、表面積13.1m<sup>2</sup>/g有機基量2.7meq/gのものを調製した。



炭素核磁気共鳴の測定は、フーリエ変換型パルスNMR

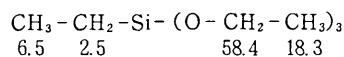
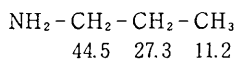
分光計(JEOL FX-60)を用い、15.04MHzで行った。試料0.5gを1.5mlの溶媒でけん濁しNMR試料管に入れ、室温で一晩放置し、粒子を充分沈降させた後テフロンストップを挿入して測定した。浸漬試料層は約1.5cmの厚みとなるので、NMR検出コイルを充分カバーするものであった。

## 3. 結果と考察

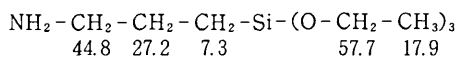
### 3.1 炭素核磁気共鳴スペクトルの同定

$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランおよびN- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランの炭素核磁気共鳴(CMR)スペクトルは、類似化合物の炭素化学シフトとその置換基効果を根拠に同定した。

n-プロピルアミン<sup>4)</sup>およびトリエトキシシラン<sup>5)</sup>の炭素化学シフトは次のように求められている。

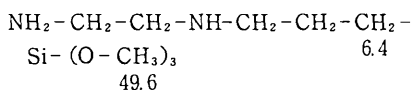


したがって、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランにみられる5種類のピークは、炭素化学シフトの置換基効果に関する加成性から、次のように同定できる<sup>4)</sup>。



エチル基のCH<sub>2</sub>炭素の同定は、プロトン核とのスピン結合による四重線パターンからも確認された。

N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランには6種類の炭素がある。メトキシ炭素は、プロトン核スピン結合による四重線パターンから、49.6ppmと同定された。残りのピーク：52.7、52.3、41.8、23.1および6.4ppmのうち、最も高磁場にあらわれるのがシリコンの $\alpha$ 炭素であることは明らかである。



その他の4種類の炭素は、表1に示す置換基効果から同定した。すなわち、エチルアミン、n-プロピルアミン

\* (株)三菱瓦斯化学

\*\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

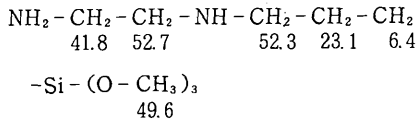
表1 一級および二級アミン類の炭素化学シフト<sup>a</sup>

炭素化学シフト/ppm		化学シフト差/ppm	
一級アミン	二級アミン	α位	β位
NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 36.9 19.0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 44.3 15.6	7.4	-3.4
NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 44.5 27.3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 52.3 23.7	7.8	-3.6
NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 42.5 34.0	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 50.8 30.7	8.3	-3.3
NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> 45.8 45.8	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <sup>b</sup> 52.7 41.8	6.9	-4.0
NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup> 44.8 27.2	NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup> 52.3 23.1	7.5	-4.1

a) 低磁場側を正にとる TMS 基準, シラン化合物以外は, J. B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Acad. Press, New York (1972) および "Selected <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectral Data", Texas A & M Univ., College Station Texas (1975) より採録.

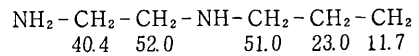
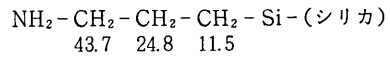
b) 置換基効果に基づき, 測定ピークを同定

ンおよび n-ペンチルアミンのアミノ基 α 炭素および β 炭素は, 対応する二級アミンにおいては, それぞれ 7.4 ~ 8.3 ppm 低磁場側および 3.3 ~ 3.6 ppm 高磁場側にあらわれており, 対応する三級アミンにおいては, アルキル置換に伴いさらに低磁場および高磁場シフトすることが認められるので<sup>4)</sup>, エチレンジアミンおよび γ-アミノプロピルトリエトキシシランとの比較から決定した. たとえばエチレンジアミン炭素の 45.8 ppm は, アミノ基のアルキル置換に伴い, α および β 位がそれぞれ 6.9 ppm 低磁場および 4.0 ppm 高磁場シフトすると考えて同定した. 52.7 と 52.3 ppm の区別も, β 位原子が窒素である 45.8 ppm と炭素である 44.8 ppm の違いが反映するものと考えた. したがって, N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシランの炭素化学シフトの同定は, 次のようにまとめられることになる.



シリカゲル表面有機基の CMR スペクトルにはアルコキシ炭素ピークが全く認められなかったので, アルキルシランをシリカゲル表面に結合する際, 式(1) および(2)に示したように, アルコキシ基は完全に外れるということができる.

表面有機基<sup>6)</sup>あるいは表面吸着種<sup>7)</sup>の炭素化学シフトは自由分子の値と大差ないので, ここで得られたシリカゲル表面有機基炭素(D<sub>2</sub>O 溶媒)は, 次のように同定できると考えられる.



-Si-(シリカ)

3.2 表面有機基の炭素核磁気共鳴スペクトル

シリカゲル表面に γ-アミノプロピル基を結合させた試料の CMR スペクトルは, 図 1 に示すように, 測定用溶媒を水とするかメタノールとするかで明らかに異なる. N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピル基を結合させた場合も, 図 2 にみるように, 溶媒による違いが認められた.

図 1 および図 2 に共通して, 1) シリカゲル表面に直接結合する炭素のピーク幅は, 水溶媒よりもメタノール溶媒を用いたときの方が明らかに大きい. 2) 表面から遠い炭素ほどピーク線幅の狭まる傾向は, 水中よりもメタノール中の方が顕著である, の二点が指摘できよう. なお, 図 2 のメタノール中での最低磁場ピークは, NH と CH<sub>2</sub> に狭まれた二種類の CH<sub>2</sub> 炭素がたまたま合致してあらわれたものである.

N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピル基のクロロホルムおよびアセトニトリル溶媒中での CMR スペクトルを図 3 に示す.

クロロホルムを溶媒にして測定すると, スペクトルの様相が時により異なり, 同じ試料であっても, 分解能の高い, ピーク幅の狭いスペクトルを与える場合と; ピーク幅が広く, 多数回の積算が必要なスペクトルを与える場合があった. それぞれを, 図 3 (a) と (b) に示す. クロロホルム溶媒以外では経験されない現象である. 試料

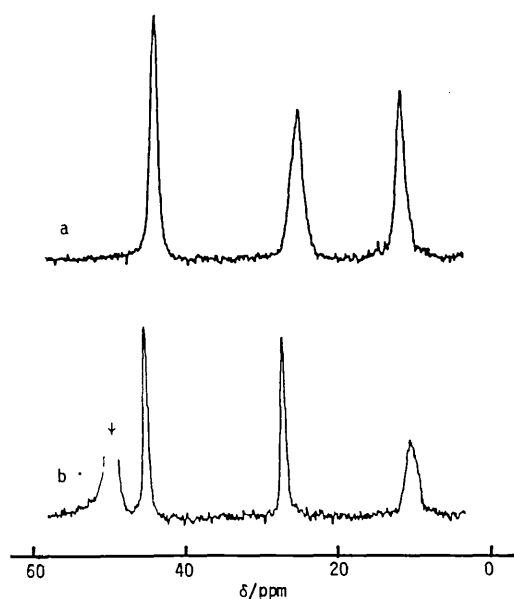


図1 シリカゲル表面に結合した有機基  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si-}$  の水およびメタノール中での炭素核磁気共鳴スペクトル

15 MHz,  $90^\circ$  ( $10\mu\text{sec}$ )パルス・2.0秒間隔,  $25^\circ\text{C}$

a  $\text{D}_2\text{O}$  溶媒 22,000 回積算

b  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶媒 3,000 回積算 矢印は溶媒位置

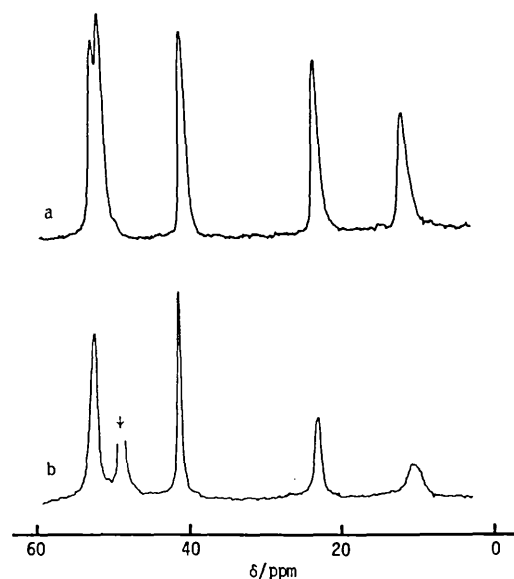


図2 シリカゲル表面に結合した有機基  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si-}$  の水およびメタノール中での炭素核磁気共鳴スペクトル

15 MHz,  $90^\circ$  ( $10\mu\text{sec}$ )パルス・2.0秒間隔,  $25^\circ\text{C}$

a  $\text{D}_2\text{O}$  溶媒 25,000 回積算

b  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶媒 6,300 回積算 矢印は溶媒位置

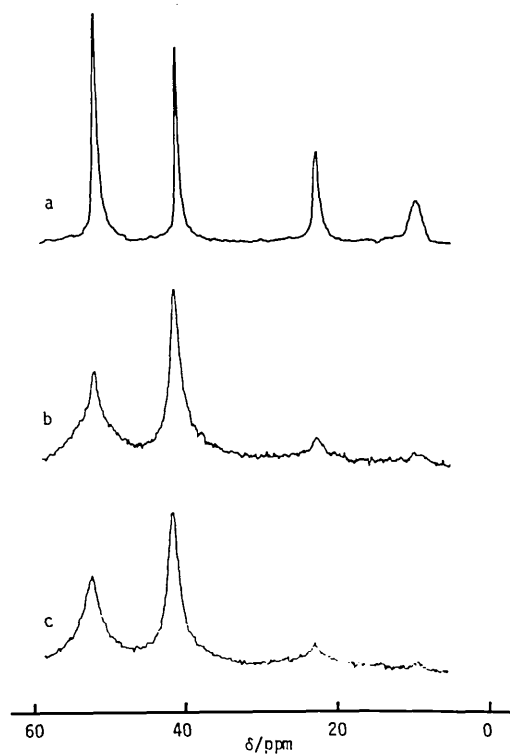


図3 シリカゲル表面に結合した有機基  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si-}$  のクロロホルムおよびアセトニトリル中での炭素核磁気共鳴スペクトル

15 MHz,  $90^\circ$  ( $10\mu\text{sec}$ )パルス・2.0秒間隔,  $25^\circ\text{C}$

a  $\text{CDCl}_3$  溶媒 3,000 回積算

b  $\text{CDCl}_3$  溶媒 56,000 回積算

c  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶媒 25,000 回積算

表面状態の微妙な違いが、反映しているのであろう。

アセトニトリル中では、常に、図3(c)に示すようなピーク幅の広いスペクトルが得られた。ジエチルエーテルあるいはベンゼンを溶媒にすると、アセトニトリル中よりいっそう幅広いピークのスペクトルが得られた。

図1(a)、図2(a)および図3(a)のCMRスペクトルについて、スピン格子緩和時間  $T_1$  を求めた。その結果を表2に示す。

表面  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  基のクロロホルム中での  $T_1$  は、ケイ素に近い炭素ほど短くなっている。一般に、スピン格子緩和時間は炭素鎖のセグメント運動が束縛を受けるほど短くなるので、炭素原子の動きは表面に近いほど鈍くなっていると理解され、表面有機基の存在状態として妥当である。NHに隣接する二つの炭素原子  $\text{C}_3$  と  $\text{C}_4$  の値がクロロホルム中に比べ水溶媒中でやや小さいのは、特にNH基を束縛する要因、たとえば表面水酸基との相互作用の寄与があるためかもしれない

## 研究速報

表2 シリカゲル表面上に結合した有機基炭素のスピングリ格子緩和時間<sup>a</sup>

表面有機基	溶媒	T <sub>1</sub> /sec				
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si-(シリカ)	D <sub>2</sub> O	0.21	0.35	0.36		
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si-(シリカ)	D <sub>2</sub> O	0.10	0.14	0.20	0.14	0.37
	CDCl <sub>3</sub>	0.08	0.13	0.28 <sup>b</sup>	0.28 <sup>b</sup>	0.40

a) 炭素原子の番号はケイ素の側から付した。

b) 二つの炭素原子の一致したピークから求めた

が、表面有機基末端の炭素 C<sub>5</sub> は、充分動き易くなっているといえよう。なお、これら表面有機基炭素の T<sub>1</sub> が、シリカゲル中の常磁性不純物により決まるものでないことは、核オーバーハウザー効果などから確かめてある<sup>3)</sup>。

アミノ基と表面水酸基との水素結合で炭素鎖のセグメント運動が束縛されると、単に T<sub>1</sub> が短くなるばかりでなく、ピーク幅が広くなり、遂には高分解能型スペクトルとしては観測できなくなる。スペクトルのピーク幅を決める要因には、運動性のほかに、化学的環境の不均一性があるけれども、水あるいはメタノールのような水素結合型溶媒を用いると必ずピーク幅の狭いスペクトルが得られるので、アミノ基と表面水酸基との間の水素結合を断ち切り、表面有機基の運動性を高く保持することが、分解能の高いスペクトルを得るうえで重要なのではないかと思われる。したがって、表面有機官能基を水素結合で保護する分子の存在が重要であり、それは液相バルクの分子とは異なってもよい。

表面有機基の運動性を保持する溶媒の選択は、固定化錯体触媒を液相で使用する際にも、液相クロマトグラフ

の移動相とする際にも重要である。特に、混合溶媒の最適組成のもつ意味を知るうえで、表面有機基の炭素核磁気共鳴は、他の測定手段からは得難い知見が得られるものと期待される。(1979年1月26日受理)

## 参考文献

- 1) F. R. Hartley and P. N. Vezey, "Advances in Organometallic Chemistry", Vol. 15, Academic Press, New York (1977), pp. 189-234
- 2) K. Unger and D. Nymath, Chromatographia, 7 (1974) 63
- 3) K. Tanaka, S. Shinoda and Y. Saito, Chem. Letters (1979) 179
- 4) J. B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York (1972)
- 5) L. F. Johnson and W. C. Jankowski, "Carbon-13 NMR Spectra" Wiley-Interscience, New York (1972)
- 6) J. J. Chang, A. Pines, J. J. Fripiat and H. A. Resing, Surf. Sci., 47 (1975) 661
- 7) I. D. Gay, J. Phys. Chem., 78 (1974) 38

