

4P038 エタノール水溶液におけるOHプロトンの交換速度定数と縦緩和速度

(立教大理) 清水千種, 市川有二郎, 秋山 稔

【序論】エタノール水溶液は最も身近にある水溶液のひとつであり、これまでに種々の測定や計算が行われている。この水溶液では、水分子のOHプロトンとエタノール分子のOHプロトンがたえず交換している。この交換反応の速度定数およびOHプロトンの縦緩和速度は溶液構造に関する有力な情報を提供する。これまでこのような速度定数および縦緩和速度はNMRスペクトルの半値幅や飽和移動による緩和の解析から求められてきたが、これらの方法には不確定要素が多く、精度の高い値を決定することは困難である。そこで、まず Bloch の連立微分方程式を交換のある場合について解き、縦緩和式を導いた。次に濃度の異なるエタノール水溶液に inversion recovery (IR)法による縦緩和の測定を行い、今回導いた式によって解析した。その結果、精度の高い値が決定されたので、報告する。

【理論】エタノール水溶液において、OHプロトンは水分子のO原子と結合した状態(W状態)とエタノール分子のO原子と結合した状態(E状態)間を往復し、交換している。W状態とE状態の寿命および磁化を $1/k_W$ と $1/k_E$ (k : 交換速度定数) および M^W と M^E とし、 M^W と M^E の縦緩和速度を R_W と R_E とすると、磁化の z 成分に関して、次の Bloch の連立微分方程式が成立する。

$$\frac{dM_z^W}{dt} = -(M_z^W - M_0^W)R_W - k_W M_z^W + k_E M_z^E \quad (1)$$

$$\frac{dM_z^E}{dt} = -(M_z^E - M_0^E)R_E - k_E M_z^E + k_W M_z^W \quad (2)$$

(1) (2) を IR 法の測定条件下で解くと、次の縦緩和式が導かれる。

$$\left. \begin{aligned} m_W &\equiv \frac{M_z^W}{M_0^W} = 1 - 2e^{\alpha t} - a_W(e^{\beta t} - e^{\alpha t}) \\ m_E &\equiv \frac{M_z^E}{M_0^E} = 1 - 2e^{\alpha t} - a_E(e^{\beta t} - e^{\alpha t}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\text{ここで、} \alpha = -\frac{1}{2}(p - \sqrt{q}) \quad , \quad \beta = -\frac{1}{2}(p + \sqrt{q}) \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} p &= R_W + R_E + k_W + k_E \\ q &= (k_W + k_E)^2 + (R_W - R_E)^2 + 2(k_W - k_E)(R_W - R_E) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$a_W = \frac{1 - 2e^{\alpha t_W}}{e^{\beta t_W} - e^{\alpha t_W}} \quad , \quad a_E = \frac{1 - 2e^{\alpha t_E}}{e^{\beta t_E} - e^{\alpha t_E}} \quad (6)$$

t_W と t_E はそれぞれ $m_W = 0$ と $m_E = 0$ となる時間 (null time) である。

以上より、 H_2O シグナルと EtOH シグナルの縦磁化 (m) の時間変化は (3) 式で表され、縦緩和を測定すれば、 R の値を定めることができる。次に、 k から (4) (5) 式を用いて、 R_W 、 R_E 、 k_W 、 k_E を決定することができる。

【実験】NMR測定は400MHz分光器を用いた。試料管は2重管にし、内管にTMSを含む CDCl_3 を、外管に試料を入れた。試料はエタノールモル分率 (x_E) 0.1 から 0.9 までの9種類のエタノール水溶液で、測定は全て30℃で行った。

【結果と考察】 $x_E = 0.8$ のエタノール水溶液について述べる。図1にこの溶液の ^1H -NMRスペクトルを示す。図ではOHプロトンのE状態の寿命が長いために、メチレンプロトンとの間に明瞭なスピン結合が観測される。

H_2O と EtOH のシグナルに対して、IR法により、測定された縦磁化 (m) の時間変化を図2に示す。図中田印が測定点で、これら24個の点に最も良く合うように(3)式中の R 、 k を決定した。結果は $R = -0.317412 \text{ Hz}$ 、 $k = -8.22885 \text{ Hz}$ で、null time は $t_W = 1.11656 \text{ s}$ 、 $t_E = 1.2117 \text{ s}$ であった。図中の実線はこれらの値を(3)式に代入して計算した m の時間変化を示す。実線は分散値0.000025で、測定値と一致しており、(3)式が実験的にも成立している。2ヶの R 、 k 値から4ヶの R_W 、 R_E 、 k_W 、 k_E の値を一義的に決める事は出来ない。そこで、 R_W の値としては飽和移動法による縦緩和の測定値を転用し、 k に関しては $k_W M_0^W = k_E M_0^E$ の関係を用いた。以上の方法は他の濃度の溶液に対しても全く同様に可能で、 R および k の値を決定することができた。結果を表1に示す。

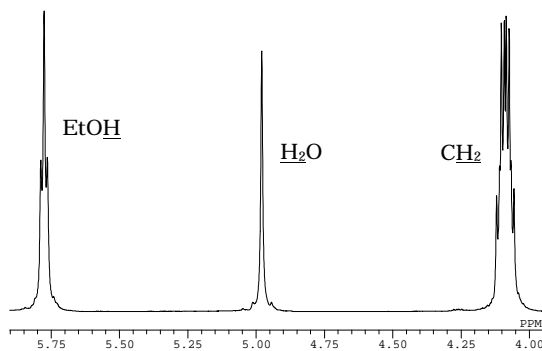


図1 ^1H -NMR スペクトル ($x_E = 0.8$)

x_E	R_W	R_E	k_W	k_E
0.1	0.52	2.08	0.17	3.10
0.2	0.59	0.94	0.89	7.11
0.3	0.60	0.84	1.39	6.48
0.4	0.67	0.65	2.00	5.98
0.5	0.79	0.41	2.72	5.45
0.6	0.80	0.44	3.57	4.76
0.7	0.96	0.31	4.22	3.62
0.8	0.99	0.40	4.77	2.39
0.9	1.00	0.39	5.17	1.15

表1 縦緩和速度と交換反応定数 (Hz)

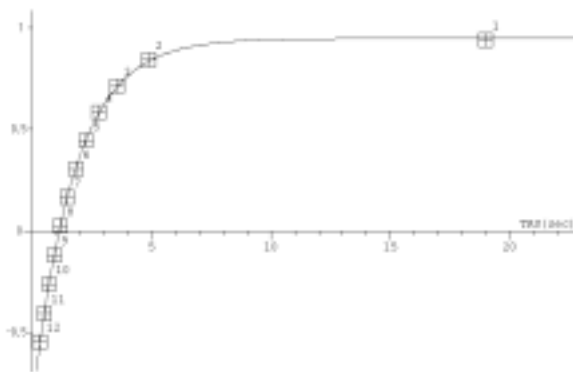


図2 - (1) H_2O の縦緩和曲線

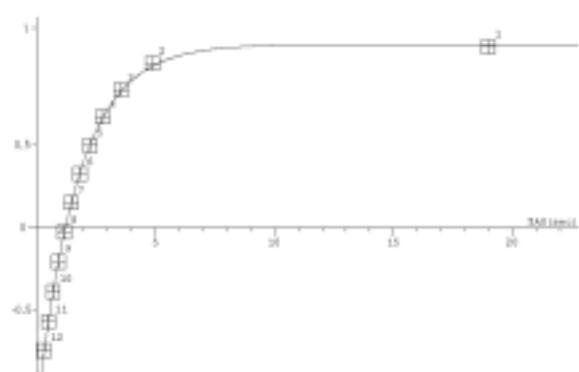


図2 - (2) EtOH の縦緩和曲線