

ノート

2・3-ブタンジオール分析についての一考察

前田 宏*黒岩 清*嶋田 勝*藤田桂一*

緒 言

関税定率法の定めるところによつて輸入される有機化合物の関税率表分類を行なう場合に、そのものが「化学的に単一の有機化合物（不純物を含有するかどうかを問わない。）」であるか否かが問題となる。また、「同じ有機化合物の2以上の異性体の混合物（不純物を含有するかどうかを問わないものとし、飽和又は不飽和の非環式炭化水素にあっては、立体異性体以外の異性体の混合物を除く。）」は「化学的に単一の有機化合物」と同じ取扱をすることになっている。

ポリウレタン製造用触媒として輸入された有機化合物が、定性分析の結果、2，3-ブタンジオールであると認められたが、この2，3-ブタンジオールはガスクロマトグラフ測定の結果2つのピークを与えた。この2ピークを与える成分がどのようなものかを検討する目的で、試料化合物および2，3-ブタンジオール標準品の赤外吸収スペクトルを四塩化炭素溶液中で測定し、両者を比較した結果、試料化合物は2，3-ブタンジオール標準品と同じ成分および立体配座を異にする異性体よりなるものと推定された。

実験および結果

1. 試料化合物

試料化合物は無色透明の液体で次に示す諸性質を有する。 $[\alpha]_D^{20} = 0.0$ 、 $n_D^{25} = 1.4321$ 。凝固点 $\approx -5^\circ\text{C}$ に冷却しても凝固しない。

2. 標準2，3-ブタンジオール

東京化成製の試薬1級品を精製することなく参照用標

準品として使用した。 $[\alpha]_D^{20} = 0.0$ 、 $n_D^{25} = 1.4366$ 。凝固点 $= 29^\circ\text{C}$ 。またガスクロマトグラフ的に単一であり、メソ型構造をもつものと考えられる。

3. 装 置

赤外吸収スペクトルは、日立 EPI-G₂ 型および日立 225 型回折格子自記赤外分光光度計により測定した。

質量スペクトルは日立 RMU-6E 型質量分析計により測定した。

ガスクロマトグラフは柳本 GCG-5DH 型を使用した。

4. 試料化合物の定性分析

試料化合物と標準2，3-ブタンジオールの赤外吸収スペクトルを Fig 1 に示す。両者を比較すると、 1050cm^{-1} および 810cm^{-1} の吸収の強さの相違、ならびに 960cm^{-1} および 550cm^{-1} の弱い吸収の有無の相違を除いては同一のものと認められる。また 1600cm^{-1} 領域の吸収から試料化合物は若干の水分を含有することがわかる。

試料化合物と標準2，3-ブタンジオールの質量スペクトルを Fig.2 に示す。両者を比較すると、いずれも $m/e\ 45$ を主ピークとし、 $m/e\ 18$ の強度の相違を除けば両スペクトルはほとんど一致する。

試料化合物と標準2，3-ブタンジオールの水酸基含有量をアセチル化法¹⁾により測定した。また塩化ベンゾイルを反応²⁾させて得られる白色結晶をエタノールを用いて2回再結晶精製し、融点および分子量を測定した。結果を Table 1 に示す。

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬町 531

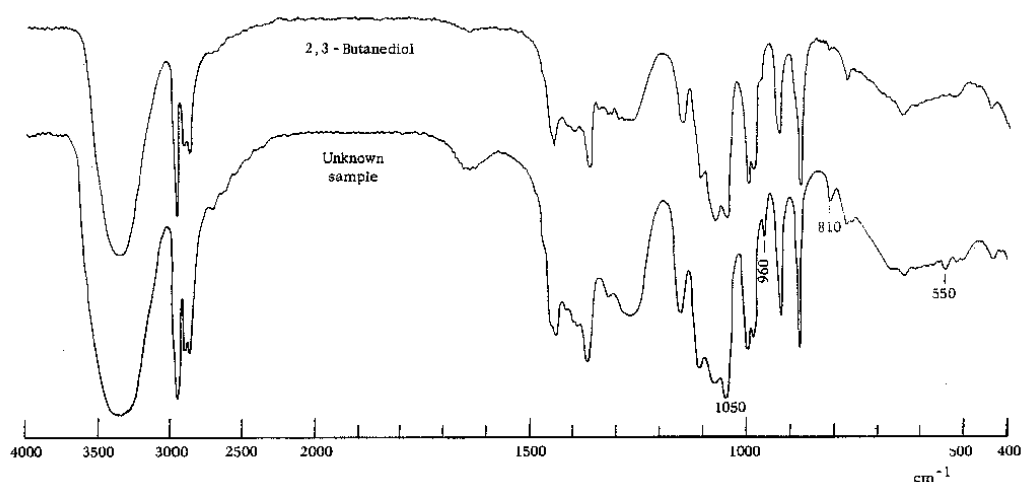


Fig.1. Infrared spectra of the unknown sample and 2,3-butanediol (Liquid film)

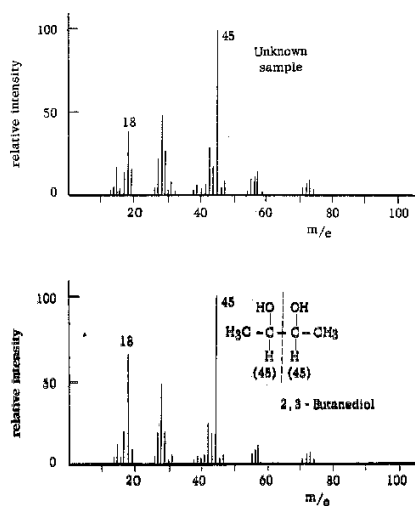


Fig.2. Mass spectra of the unknown sample and 2,3-butanediol

5. ガスクロマトグラフィー

試料化合物および標準 2, 3-ブタンジオールについて測定したガスクロマトグラムを Fig.3 および Fig.4 に示す。試料化合物は 2 ピークを与え、標準 2, 3-ブタンジオールは 1 ピークのみを与える。標準 2, 3-

ブタンジオールのピークの保持時間は、試料化合物の 2 ピークのうちのあとから現われるピークの保持時間と一致する。同様の条件で、固定相液体を変え、PEG-4000 および DEGS を用いて測定した結果、DEGS は PEG-20M と同様試料化合物を 2 ピークに分離したが、PEG-4000 の場合には 1 ピークのみしか得られなかった。

試料化合物の 2 ピークの面積比は、先に現われるピークが 53%、あとに現われるピークが 47%である。

6. 赤外吸収スペクトル

試料化合物と標準 2, 3-ブタンジオールは赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルが良く似ており、試料化合物がガスクロマトグラフにより 2 成分に分かれるとはいえ、両者を完全に分離することはできなかった。したがって 2 成分は互に類似の構造をもつものと考えられ、ガスクロマトグラフの検出器(TOD)に対する相対モル感度もほぼ同程度と推定される。そこでガスクロマトグラムのピーク面積比が重量比に置き換えられるものと仮定し、試料化合物のもつ 2 成分中、標準 2, 3-ブタンジオールとガスクロマトグラム保持時間の等しくない方の成分についての知見を得るために、試料化合物の 0.33M クロロホルム溶液に対し、47%相当量の標準 2, 3-ブタンジオールを含むクロロホルム溶液を作り、

Table 1. Chemical data of the sample
and 2,3-butanediol

	Unknown sample	2,3-Butanediol
OH contents (%)	36.0	35.8
Melting point of benzoate (°C)	75.9 ~ 76.5	76.2 ~ 76.6
Molecular weight of benzoate	302	298

対照側光路に入れて赤外の補償スペクトルを測定した。Fig 5 参照。補償スペクトルは試料化合物のスペクトルと大差はないが、 1080cm^{-1} の吸収の消失ならびに 960cm^{-1} および 550cm^{-1} Fig.6 の吸収の増大が認められる。

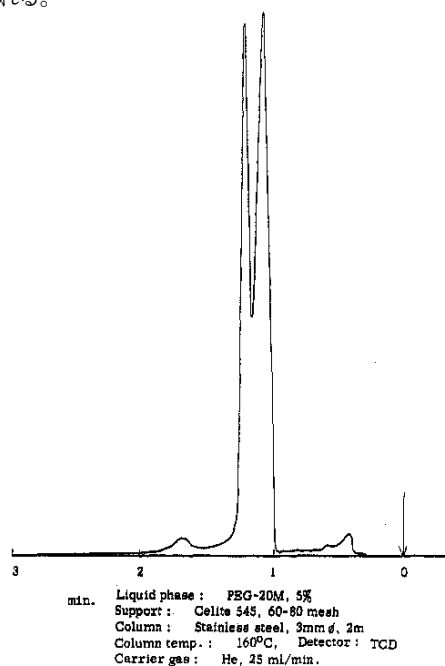


Fig.3. Gaschromatogram of the
unknown sample

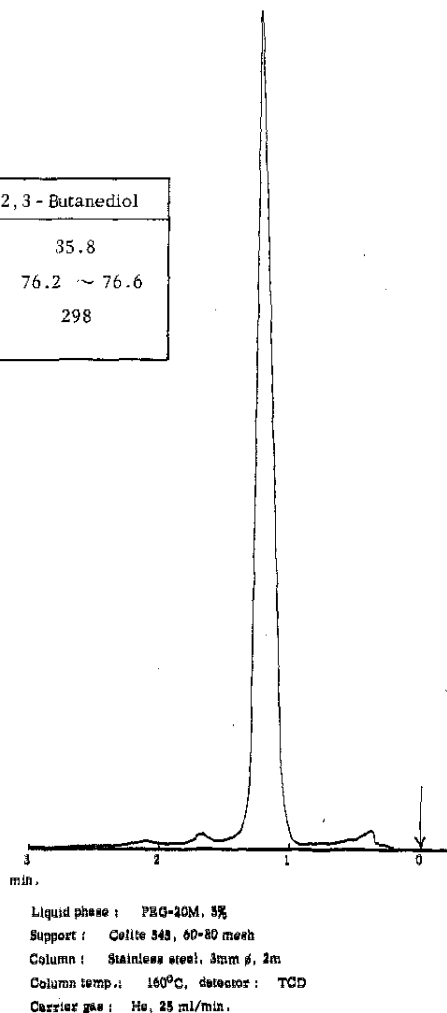


Fig.4. Gas chromatogram
of 2,3-butanediol

次に水酸選の O-H 伸縮振動について考えると、無極性溶媒中低濃度で測定した場合に見られる分子内水素結合に基因する吸収は、水酸基の立体構造の解明に有力な手がかりを提供する³⁾と言われており、試料化合物および標準 2, 3-ブタンジオールの四塩化炭素希薄溶液について赤外吸収スペクトルを測定した。

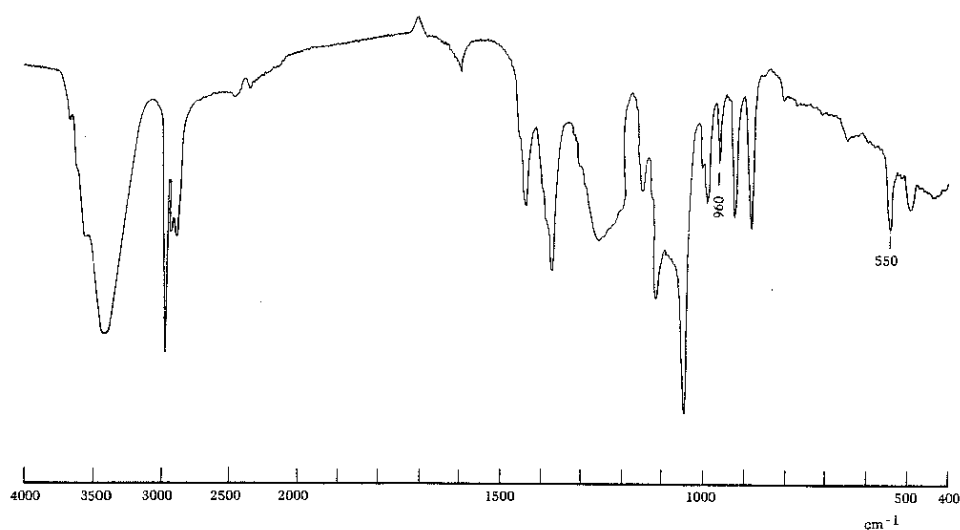


Fig.5. Infrared spectrum of the sample was taken with reference

測定に使用する四塩化炭素は試薬特級品を五酸化リン上で蒸留し、使用直前まで五酸化リン上に貯蔵した。測定にあたっては 0.02M より優い溶液には KRS-5、0.2mm セル、0.005M より薄い溶液には KBr、20mm セルを使用した。

試料化合物および標準 2, 3-ブタンジオールの $3470\sim 3480\text{cm}^{-1}$ の幅広い吸収は溶液を希釈するにしたがって弱まり、0.02M 溶液ではほとんど消失する。(Fig.7, Fig 8)

さらに溶液を希釈してゆきながら 3600cm^{-1} 附近の吸収を観察すると、試料化合物では 2 本の吸収が認められ、標準 2, 3-ブタンジオールでは 0.05M 程度から 2 本の吸収の間に第 3 の吸収が現われはじめ、0.01 M では明瞭に 3 本の吸収に分れるのが認められる。

(Fig.9, Fig 10)

0.004 M の四塩化炭素溶液について波数拡大記録により測定した結果、試料化合物では 3636cm^{-1} と 3591cm^{-1} の 2 ケ所に吸収が認められ、標準 2, 3-ブタンジオールでは 3635cm^{-1} 、 3612cm^{-1} および 3593cm^{-1} の 3 ケ所に吸収が認められた。(Fig 11)

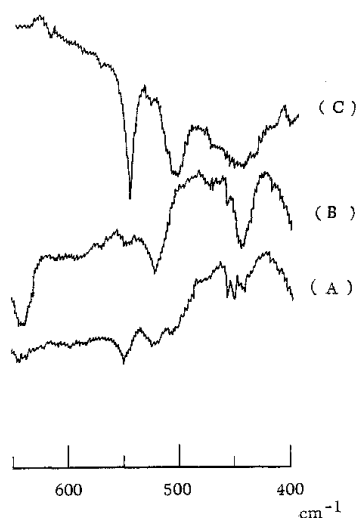


Fig.6. Infrared spectra of the unknown sample (A), 2,3-butanediol (B) and that of the unknown sample which was taken with reference (C)

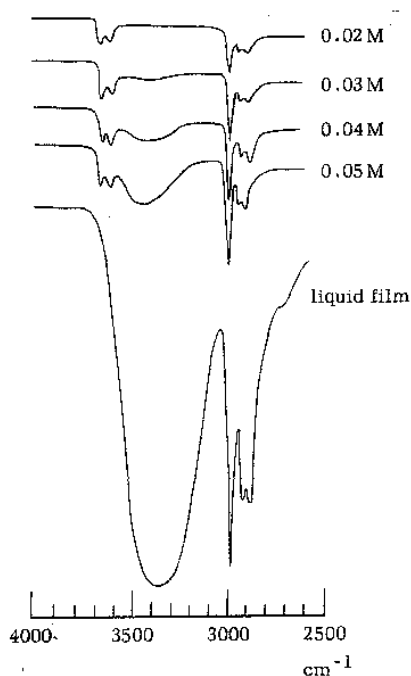


Fig.7. Infrared spectra of
the unknown sample
(M=mol CCl₄ Soln., 0.2mm KRS-5 cell)

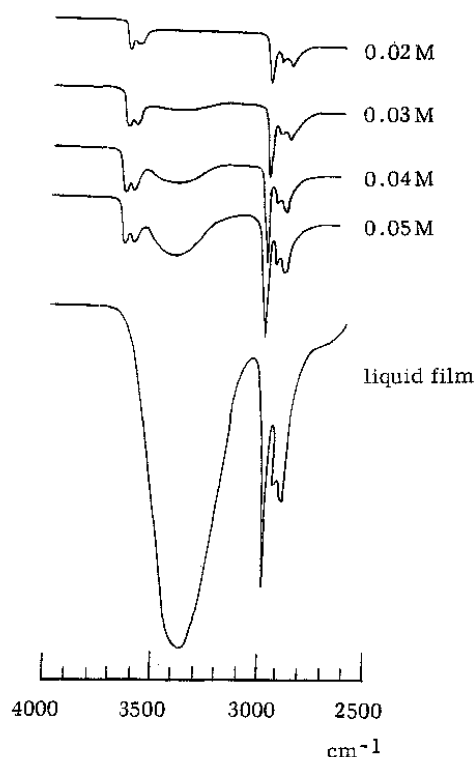


Fig.8. Infrared spectra of
2,3-butanediol (M=mol,
CCl₄ soln., 0.2mm KRS-5
cell)

考 察

試料化合物は赤外吸収スペクトル及び質量スペクトルが、2, 3-ブタンジオールにきわめてよく合致し、水酸基含有量測定値も2, 3-ブタンジオールの水酸基含有量の計算値(3.78%)に近く、ベンゾエートの分子量も2, 3-ブタンジオールジベンゾエートの分子量計算値(298)にほぼ一致する。したがって2, 3-ブタンジオールであると考えて支し差えないと考えられる。

試料化合物がガスクロマトグラフにより2成分に分けられ、その約半分が標準2, 3-ブタンジオールと保持時間が一致するので、試料化合物中には約半分程度の標準

2, 3-ブタンジオールと同じ構造の成分が含まれると見てもよさそうである。残りの成分は補償スペクトルにより一層明瞭となつた骨核振動領域の 550cm⁻¹ の吸収が特徴的であると考えられる。

水酸基の O-H 伸縮振動について考えると標準2, 3-ブタンジオールは 3635cm⁻¹ の遊離水酸基にもとづくと考えられる吸収(以下遊離型吸収と呼ぶ。)の他に2つの分子内水素結合に基因すると思われる吸収が認められるのに対し、半分程度の標準2, 3-ブタンジオールを含むと考えられる試料化合物では遊離型吸収の他に1つの分子内水素結合に基因すると思われる吸収が認めら

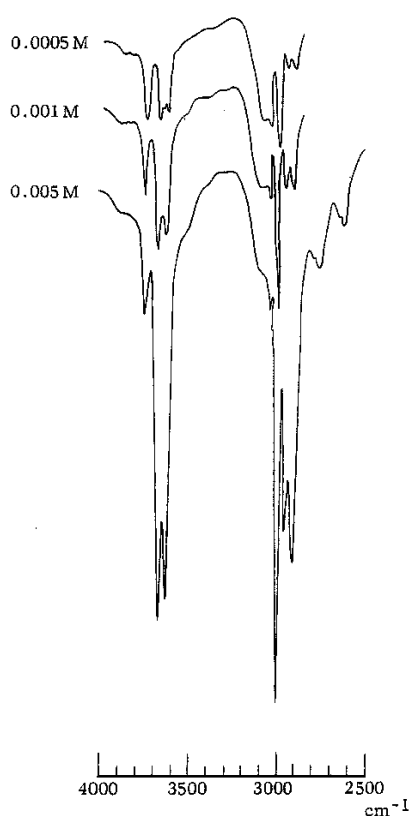


Fig.9. Infrared spectra of
the unknown sample
(C Cl₄ soln., 20mm KBr cell
M=mol)

れるのみである。このことは試料化合物のうち約半分の成分が標準 2, 3-ブタンジオールと同様に遊離型吸収および 2 つの分子内水素結合に基因する吸収を持っていたとしても、他の半分の成分が 1 つの分子内水素結合に関する吸収しか持たないために希釈されて検出されないものと考えることができる。



Fig.10. Infrared spectra of
2,3-butanediol
(C Cl₄ soln. 20mm KBr cell
M=mol)

このように考えると試料化合物は 2, 3-ブタンジオールであるが約半分は標準 2, 3-ブタンジオールと同じ立体配座を持ち、残りの半分は O-C 結合の角度および分子内水素結合の型の異なる立体異性体によるものと推定される。

なお標準 2, 3-ブタンジオールも種々の立体配座をとり得ることは充分考えられるが、ガスクロマトグラフの前記測定条件において、どうして一方だけが分離したのか、ここで取扱った両化合物がなぜ融点の等しい（メソ型の文献記載融点に一致）ジベンズエートを生成するの

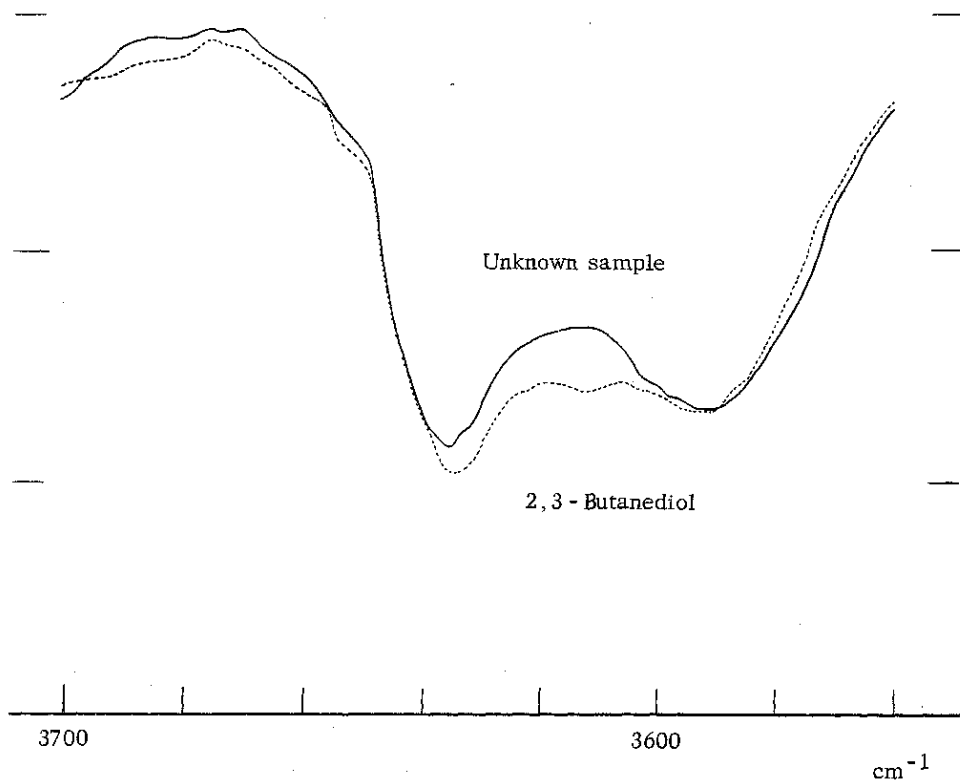


Fig.11. Infrared spectra of the unknown sample and 2,3-butanediol
(0.004mol CCl₄ soln., 20mm KBr cell)

か、など今後さらに検討を要する問題がいくつか残っている。

また測定に供する試料の精製、脱水操作を省略したために希薄溶液の赤外吸収スペクトル測定にも若干問題を残した。これらについては今後検討を続けたい。

文 献

- 1) S.Siggia, 桑田 勉; 官能基による有機定量分析, P.8 (1957) 丸善
- 2) Ralph L.Shriner, et.al.; The Systematic Identification of Organic Compounds, 4th Ed., P.212 (1956)
- 3) John Wiley & Sons, Inc
日本化学会; 実験化学講座 続 5.P.345 (1965) 丸善

Studies of 2,3-Butanediol

HIROSHI MAEDA

KIYOSHI KUROIWA

MASARU SHIMADA

KEIICHI FUJITA

The Central Customs Laboratory, Iwase, Matsudocity, Chiba Pref.