

ノート

2,3 - ブタンジオールのガスクロマトグラフィー 及び¹³C - NMR

桑田信一郎*

1 緒言

ガスクロマグラフィー(GC)はすぐれた分離分析法であるが、未知化合物の同定には質量分析計等他の機器の併用が必要な場合が多い。税関分析においても、クロマトグラフ上に現われた数ピークが異性体によるものか否かを判別する必要にしばしば遭遇する。そのような場合、GCの分離限界すなわちどの程度の分子構造上の差異までクロマトグラム上に反映されるのかに関するデータがあると解析に役立つ。

試薬の2,3-ブタンジオールはGCによって单一のピークを示すのみであるが、ポリウレタン用として輸入されるものは2つのピークを示すという前田らの報告¹⁾がある。それによると後者においては何らかの回転異性体がGCによって分離されたと推定されている。しかし現在までのところ、GCによって回転異性体が分離されたという例は他にみられず、このことはGCの限界を考えるうえで興味深い。

この問題について検討した結果、クロマトグラフ上で分離された2つのピークはそれぞれ2,3-ブタンジオールの光学不活性の立体異性体(メソ型とラセミ体)に同定できたので報告する。

また、2,3-ブタンジオールのPFT-¹³C-NMRスペクトル(以下¹³C-NMRスペクトルという)についても検討し、メソ型とラセミ体に相当するピークの面積と各異性体の含有量の間に定量的関係の成り立つことが認められたので合わせて報告する。

2 実験

2・1 試料

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

今回試料として試薬の2,3-ブタンジオール3種(和光純薬製及び東京化成製、いずれも精製せずにそのまま使用)、ポリウレタン製造用として輸入されたもの2種及びピアセチルから次の方法で合成したもの2種を使用した(Table 1)。

Table 1 List of samples

| No. | Description |
|-----|--|
| 1 | Reagent (Wakojunyaku, in 1978) |
| 2 | Reagent (Tokyokasei, in 1969) |
| 3 | Reagent (Tokyokasei, in 1978) |
| 4 | Glycol for polyurethane |
| 5 | Glycol for polyurethane |
| 6 | Prepared by catalytic reduction of biacetyl |
| 7 | Prepared by LiAlH ₄ reduction of biacetyl |

(1) ピアセチルの接触還元

接触還元による2,3-ブタンジオールの合成はF.C. Fosterらの方法²⁾によった。すなわちラニーニッケルを触媒とし、110℃のオートクレーブ中でピアセチルを高圧水素と反応させ水素添加を行った。反応物にベンゼンを添加後、共沸蒸留によって2,3-ブタンジオールを分離し、さらに減圧蒸留により精製し、b.p. 61℃/mmHgの留分を試料とした。

(2) ピアセチルのLiAlH₄による還元

ピアセチルをNaBH₄により還元することによって2,3-ブタンジオールを合成する方法はS. Chaikinら³⁾によって報告されている。この方法に準じてピアセチルをLiAlH₄で還元することにより2,3-ブタンジオールを合成した。すなわちLiAlH₄と乾燥エーテルとの混合物を三つ口フラスコに入れ、スターラー、塩化カルシウム管付冷却器及び分液ロートを付け、かきまぜながら分液ロートからピアセチルの乾燥

エーテル溶液を滴下する。滴下の速度はエーテルがおだやかに沸とうを続ける様に調節する。滴下終了後30分間温浴上で還流を続け、その後放冷する。次に少量の水を徐々に滴下し、未反応のLiAlH₄を分解する。生じたAl錯化合物を溶解するため冷却した10%硫酸を滴下する。エーテル層を分離し、水層をクロロホルム抽出し、それぞれの有機溶媒層を水洗、脱水後溶媒を留去すると、主としてクロロホルム層より2,3-ブタンジオールが得られる。得られた量が少かったこと及び赤外スペクトルによって不純物が認められなかったことから精製せずに使用した。

2・2 装置

- (1) ガスクロマトグラフ：柳本，G-8
島津，GC-5APF
- (2) PFT-¹³C-NMR装置：日立，R-26

2・3 実験法

- (1) GC
試料をエチルエーテル又はクロロホルムに溶解しGCを測定した。条件はTable 2に示す。

Table 2 Condition of gas chromatography

| | |
|--------------------------|----------------------------------|
| Column | : 3 mm ^φ × 2 m, Glass |
| Support | : Celite545, 80~100mesh |
| Packing material | : PEG-20M (5%) |
| Column temp. | : 120°C |
| Injection temp. | : 300°C |
| Detector | : FID |
| Carrier gas | : He, 40ml/min |
| H ₂ flow rate | : 50ml/min |
| Air flow rate | : 0.8l/min |

(2) ¹³C-NMR

試料の重クロロホルム溶液(濃度：約50v/v%)について、Table 3の条件で¹³C-NMRスペクトルを測定した。ピーク面積強度の測定は半価幅法によった。

Table 3 Condition of PFT-¹³C-NMR

| | |
|-------------------|---------------------------------|
| Solvent | : CDCl ₃ |
| No. of pulse | : 1024 |
| Pulse angle | : 45° |
| Pulse interval | : 4 sec |
| Proton decoupling | : Wide |
| Lock | : Deuterium in solvent |
| Internal standard | : TMS |
| Sampling period | : 0.4sec (High resolution mode) |

3 結果及び考察

3・1 GC

Table 2の条件で得られクロマトグラムの一例をFig. 1に示す。試料2についてはほぼ单一成分(保持

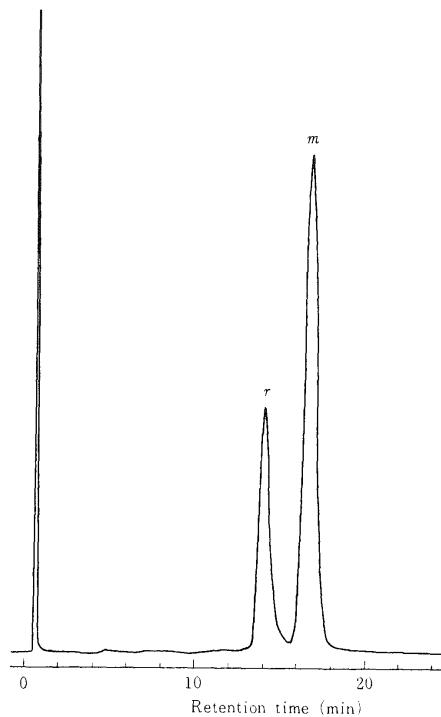


Fig. 1 Gas chromatogram of optically inactive 2,3-butandiol (sample No. 1)

時間：約16.5分)を認めるのみであるが、他の試料についてはFig. 1にみられるように保持時間が約14分及び約16.5分にそれぞれピーク(先のピークをA、後のものをBという。)が認められる。これらの各成分について前田らは先に記したようにメソ型2,3-ブタンジオールのC-C結合の角度及び分子内水素結合の型の異なる立体異性体、すなわちメソ型の二種類の回転異性体によるものと推定している¹⁾。

各試料について A, B 両ピークの面積を測定した結果, Table 4 を得た。A と B とが回転異性体であるとす

Table 4 Percentage of peak area of GC and m. p. of dibenzoate of sample

| No. | % of peak area | | m. p. of dibenzoate (°C) |
|-----|----------------|-----|-----------------------------|
| | A | B | |
| 1 | 32 | 68 | 75.8 |
| 2 | trace | 100 | 76.0 |
| 3 | 90 | 10 | liquid |
| 4 | 85 | 15 | liquid |
| 5 | 17 | 83 | 75.5 |
| 6 | 60 | 40 | liquid |
| 7 | 26 | 74 | 75.3 |

ると、それらは平衡関係にあるので、注入部温度やカラム温度等測定条件が決まれば、ピーク面積比はほぼ決った値を示すはずであるが、Table 4 において各試料の両ピーク面積比に決った関係があるようには思われない。また、注入部温度を 150 ~ 350 の範囲で変化させて測定しても A と B の面積比はほとんど変化しなかった。このことから A と B とが回転異性体であるとは考えられない。

次に A と B のピークが対掌体 (d 体と l 体) によるものとすると、等量混合物でないこれらの試料は施光性を持つはずであるが、測定したところ各試料とも旋光性を示さなかった。GC による d 体と l 体の分離 (ラセミ体の分割) はある種の光学活性体を充填剤として用いた場合には可能ではないかと推定されるが、通常の充填剤では分離されないであろう。

各試料をベンゾイル化したところ、結晶が得られるものと結晶化できずに油状体が得られるものとがあった (Table 4)。結晶化されたベンゾエートの融点はメソ型 2,3-ブタンジオールのもの⁴⁾に一致しており、B のピークのみを示す試料 2 がこの結晶を与えることからピーク B はメソ型 2,3-ブタンジオールによるものと認めることができる。

次に A のピークについて考察した。前田によると A のピークも B と同様に 2,3-ブタンジオールのマススペクトルを示す⁵⁾。2,3-ブタンジオールで施光性を持たないものにはメソ型の他にラセミ体がある。C. E. Wilson らはラセミ体のベンゾエートの融点は 53.0 ~

54.0 であるが、ラセミ体の含有率がほぼ 100% でないと結晶としては得られないと報告している⁴⁾。ピーク A をラセミ体によると仮定すると Table 4 の結果は C. E. Wilson らの報告とよく一致する。

3・2 ¹³C - NMR スペクトル

試料の ¹³C - NMR スペクトルの一例を Fig. 2 に示す。

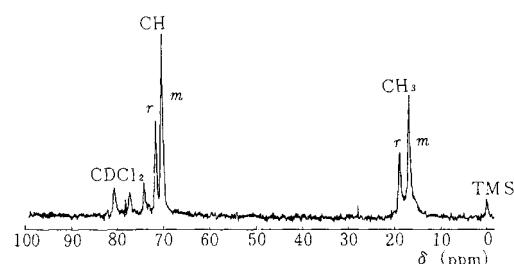


Fig. 2 ¹³C - NMR spectrum of optically inactive 2,3-butanediol (sample No. 1)

スペクトルには 4 本のピーク (高磁場側から a, b, c, 及び d とする。) が認められる。値から a 及び b のピークは 2,3-ブタンジオールのメチル炭素に、c 及び d のピークはメチレン炭素にそれぞれ帰属できる。メチル炭素の強度がメチレン炭素より弱いのは、メチル基の自由回転によるスピニ-回転緩和が支配的であり、核オーバーハウザー効果によりシグナル強度を増加させる双極子-双極子緩和の寄与が少ないためと考えられる。

メチル炭素及びメチレン炭素のシグナルがそれぞれ 2 本ずつ観測されるのは、それらがメソ型とラセミ体とに対応しているものと推定できる。いずれのシグナルがメソ型に帰属されるものかを考察すると、ビニル系ポリマーや 2,4-ジクロロペンタンのメチレン炭素及びメチレン炭素の場合いずれもアイソタクテイック (メソ型に対応) がシンジオタクテイック (ラヤミ体に対応) より高磁場に現われている^{6), 7), 8)} ので、2,3-ブタンジオールの場合も高磁場側の a 及び c のシグナルがメソ型に、低磁場側の b 及び d がラセミ体に対応するものと考えられる。この様に帰属すると、シグナル強度比 a/b 及び c/d が GC によるメソ型 / ラセミ体比に類似しており GC と ¹³C - NMR の結果が矛盾しない。スペク

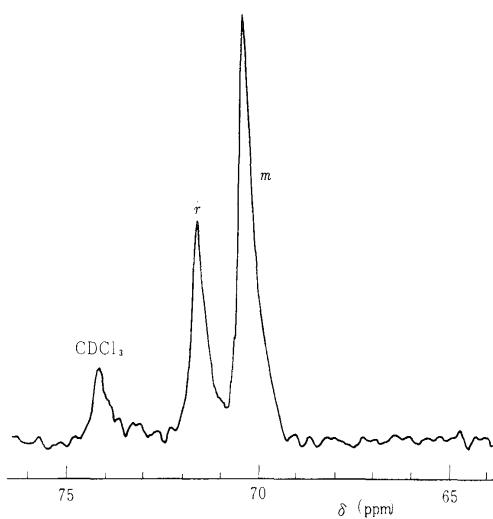


Fig. 3 Expanded ^{13}C -NMR Spectrum of methine carbon of optically inactive 2,3 - butandiol (sample No. 1)

トルを拡大し(Fig. 3), メチル炭素のピーク面積比を測定してメソ型の含有率を求めた結果を Table 5 に示す。これらの値は GC によって得られた値とよい一致を示している。 ^{13}C -NMRにおいては、パルス間に比較して炭素原子核の緩和時間 (T_1) が長いことや緩和機構の相違による核オーバーハウザー効果の大きさの違いから、ピーク面積とそれに対応する核数との間の定量性は一般には成り立たないといわれているが、メソ - ラセミ異性体のように核の周囲の環境(立体構造)の類似により、緩和機構が近似した核間では定量性がみられるものと考えられる。2, 3 - ジクロロブタン及び2, 3 - ジブロモブタンの場合も GC 及び ^{13}C -NMRにおいて2, 3 - ブタンジオールと同様の挙動が認められた。

Table 5 Comparison of meso form content by ^{13}C -NMR with result by GC

| No. | meso form content (%) | |
|-----|-----------------------|----------------------|
| | GC | ^{13}C -NMR |
| 1 | 68 | 67 |
| 3 | 10 | 12 |
| 6 | 40 | 41 |
| 7 | 74 | 72 |

4 要 約

PEG - 20M を充填剤として用いた GC によって, 2, 3 - ブタンジオールは 2 成分に分離されるが, それらはメソ型及びラセミ体に対応することが認められた。

^{13}C -NMRにおいて2, 3 - ブタンジオールは(a)17.0, (b) 19.0, (c) 70.4 及び(d)71.7 ppm にシグナルを与える, それらはそれぞれ, メソ型のメチル炭素, ラセミ体のメチル炭素, メソ型のメチル炭素及びラセミ体のメチル炭素に帰属できた。また c 及び d のピーク面積強度から求めたメソ型含有率は GC によって得られた値とよい一致を示した。このことから分子構造の類似等周囲の環境の似た炭素核の間には ^{13}C -NMRスペクトルのピーク面積比に定量的関係が成り立つものと考えられる。

おわりに, 本研究の遂行に際し試料並びに未発表データの提供等御助力下さいました横浜税關の前田統括分析官に感謝します。

(本研究のうち GC の部分は第 7 回税關分析研究発表会において, ^{13}C -NMR の部分は第 15 回税關分析研究発表会においてそれぞれ発表した。)

文 献

- 1) 前田宏, 黒岩清, 嶋田勝, 藤田桂一: 本誌, No. 6, 107 (1968).
- 2) F. C. Foster, L. P. Hametl: *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1736 (1946).
- 3) S. Chaikin, W. G. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 122 (1949).

- 4) C . E . Wilson , H . J . Lucas : *J . Am . Chem . Soc .* , **58** , 2401 (1936).
 5) 前田宏 : 未発表
 6) J . Schaefer : *Macromolecules* , **5** , 590 (1972).
 7) C . J . Carman , A . R . Tarpley , Jr . , J . H . Goldstein : *Macromolecules* , **4** , 445 (1971).
 8) C . J . Carman , A . R . Tarpley , Jr . , J . H . Goldstein : *J . Am . Chem . Soc .* , **93** , 2864 (1971).

Study of Gas Chromatography and ¹³C - NMR of 2,3 - Butanediol

Shinichiro KUWATA*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Two peaks which are found in gas chromatogram (PEG - 20M column) of optically inactive 2,3 - butanediol are assigned to *meso* form and racemate.

¹³C - NMR spectrum of optically inactive 2, 3 - butanediol in CDCl₃ indicates four signals at 17.0(a), 19.0(a), 70.4(c), and 71.7ppm(d). These signals are assigned to methyl carbon of *meso* form (a), methyl carbon of racemate (b), methine carbon of *meso* form(c), and methine carbon of racemate (d), respectively. The each isomer content obtained by ¹³C - NM R is in agreement with the result of gas chromatography comparatively.

- Recieved Oct. 27, 1979 -