

報 文

赤外, ラマン及び ^{13}C -NMR 分光法によるロンガリット
関連化合物の分析法に関する二, 三の考察

佐 藤 宗 衛, 大 野 幸 雄*

Some Considerations on the Chemical Structure of Rongalit and on the
Analytical Method of the Related Compounds by IR, Raman and ^{13}C -
NMR Spectrometry

Soei SATO and Yukio OHNO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

The IR, Raman and ^{13}C -NMR spectra of Rongalit and the related compounds such as alkane sulfonates (C_1 - C_3), hydroxy methane sulfonate and some inorganosulfur compounds were measured for obtain the information on the chemical structure of Rongalit and for establish the analytical method of these compounds. Within the limit of the results obtained in this experiment, it was suggested that Rongalit may be present as sulfinate with C-S linkage in both solid and aqueous solution. The characteristic Raman bands for the identification of each of these compounds were selected from the spectra. This method was applied to the analysis of samples imported as reducing agent in dyeing industry, and satisfactory results were obtained.

It was found that ^{13}C -NMR and Raman spectrometry are very useful for the structural analysis of these compounds.

—Received Sep. 7, 1981—

1 緒 言

ロンガリットは亜二チオン酸とホルマリンとの反応生成物で, 関税率表解説によれば, その構造はスルホキシル酸のホルマリン誘導体 (金属塩として Na, Zn 塩等) といわれ, 税番第 28, 36 号に分類されている。しかし, 染料工業の捺染の還元剤として輸入されるこれら物品の中にはロンガリットと構造的に類似するスルホン酸塩 (例えばヒドロキシメタンスルホン酸塩)

を含むものや安定剤等で調製したものなどがあり, その内容は複雑で, 多岐にわたっている。さらに, 化学構造的にもスルホキシル酸と構造異性の関係にあるスルフィン酸との間には区分が明確でないなどの問題がある。スルホキシル酸塩とスルホン酸塩及びスルフィン酸塩並びにこれらの調製品は関税率表上の取扱いを異にしているため両者の鑑別が必要となる。

これまで, ロンガリット類の分析法に関する有力な報告は少なく, わずかにボルタメトリーによる定量分析¹⁾, X 線による構造解析²⁾が報告されているにすぎない。従って, 通常, 一般定性分析に IR 法, ^1H -

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

NMR 法, X 線回折法等により得られる知見を加え総合的に判断する方法が行われている。しかし, スルホキシル酸とスルフィン酸及びスルホン酸との構造の類似性及び不安定な性質から必ずしも満足すべき結果が得られていない。

ここでは, ロングリット及び関連化合物の赤外吸収スペクトル, ラマンスペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルを測定し, ロングリットのスルホキシル酸塩とスルフィン酸塩との構造的関連性並びに関連化合物の相互鑑別の可能性について基礎的な検討を行った結果、二、三の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

ロングリットの標準試料として和光純薬製ロングリットと東京化成製ロングリット (いずれも Na 塩) を用いた。関連化合物としてヒドロキシメタンスルホン酸塩, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルカンスルホン酸塩, 亜二チオン酸塩, 二チオン酸塩, 硫酸塩, 亜硫酸塩 (いずれも Na 塩) を用いた。

2・2 スペクトルの測定

赤外吸収スペクトル: KBr 錠剤法により測定した。

^{13}C -NMR スペクトル: 日立 R-26FT- ^{13}C -NMR 装置を用い, 試料濃度 20~25% D_2O 溶液についてプロトンデカップリング法により測定した。化学シフトは内部基準ジオキサンの 67.4ppm に対する相対シフト値で表示した。

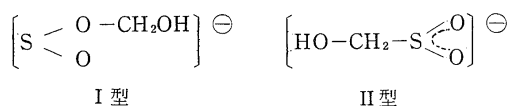
ラマンスペクトル: 東芝製アルゴンイオンレーザー (LA1107) を付属する日本電子製ラマン分光器 (S-1 型) を用い, 励起光として 488nm の発振線 (出力 150~200mW) により固体及び水溶液で測定した。水溶液の試料濃度は約 20% である。

3 結果及び考察

3・1 ロングリットの化学構造に関する検討

ロングリットは一般的な分子式では $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{Na}$ (または Zn 塩等) で表わされているが, この化合物の構造については, スルホキシル酸 $\text{S}(\text{OH})_2$ (イオン原子価 II) 誘導体と, その構造異性であるスルフィン酸

$\text{H}\cdot\text{S}(\text{O})\text{OH}$ (イオン原子価 IV) の誘導体として存在することが考えられている²⁾⁴⁾



関税率表上の分類では, ロングリットが I 型の構造をとるならば, スルホキシル酸誘導体 (ヒドロキシメタンスルホキシル酸塩) として無機イオン化合物になり, II 型であればスルフィン酸誘導体 (ヒドロキシメタンスルフィン酸塩) として有機イオン化合物に分類されることになる。

ロングリットの構造に関する報告は少なく, わずかに Truter^{2) 3)} が X 線結晶構造解析により II 型の構造の存在を示唆しており, 溶液中での構造についての報告はみられない。

ここではまず, ^{13}C -NMR 及びラマンスペクトルにより検討した。

3・1・1 ロングリット及び関連化合物の ^{13}C -NMR スペクトル

Fig. 1 はロングリット及び関連化合物の ^{13}C -化学シフトと構造との関係を示したものである。

スルホン酸基 ($-\text{SO}_3^-$) に隣接するメチル炭素は 40ppm にシグナルを示すが, これに酸素原子が隣接したメチル硫酸塩のメチル炭素では 57ppm 付近にシグナルを示し, 著しく低磁場で共鳴する。また, メチレン炭素の化学シフトは, 隣接する β 位炭素が CH_2 炭素の場合では 47ppm から 54ppm の範囲に示すのに対し, β 位炭素が OH 基に置換されたヒドロキシメタンスルホン酸塩の CH_2 炭素の化学シフトは, 75ppm と著しく低磁場で共鳴する。一方, ロングリットの CH_2 炭素はさらに 10ppm ほど低磁場側にシフトし 84ppm 付近で共鳴する。

このことは, ^{13}C -化学シフト値よりアルカンスルホン酸塩, ヒドロキシメタンスルホン酸塩及びロングリットの相互判別が可能であることを示唆している。

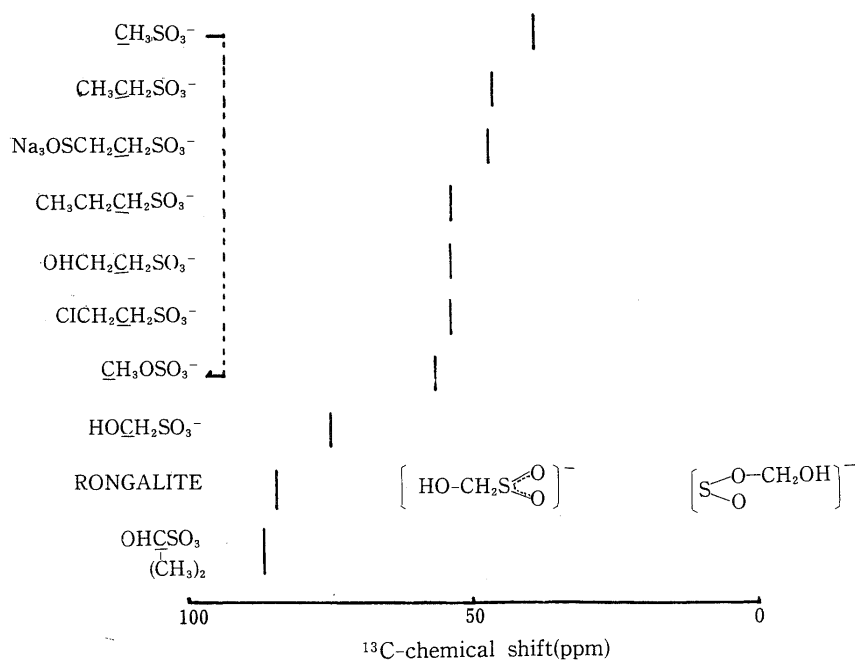


Fig. 1 ^{13}C -Chemical shifts of Rongalit and the related compounds

Mode : proton decoupling method

Concentration : About 20–25% D_2O solution

3・1・2 ロンガリット及び関連化合物の赤外吸収及びラマンスペクトル

ロンガリットの構造が C-S 結合を有する構造 (II 型) であるか否かを検討するために, ロンガリット及び関連化合物の赤外吸収及びラマンスペクトルを測定し Fig. 2~4 に示した。

なお, アルカンスルホン酸塩のスペクトルのバンドの帰属は Fujimori ら⁵⁾や中西ら⁶⁾のデータを参考にして行ったが, ヒドロキシメタンスルホン酸塩及びロンガリットについては報告がないので類似化合物のデータより推定した。

C_1 – C_3 のアルカンスルホン酸塩の赤外吸収スペクトルは $1250\sim 1160\text{cm}^{-1}$ 付近に νasSO_2 による吸収, $1080\sim 1020\text{cm}^{-1}$ 付近には νsSO_2 による吸収, $850\sim 750\text{cm}^{-1}$ 付近には $\nu \text{c-s}$ と考えられる吸収等がみられる。一方, 固体状態におけるラマンスペクトルでは, 1200cm^{-1} 付近の νasSO_2 のバンドはほとんどみられず, $1080\sim 1040\text{cm}^{-1}$ 付近の νsSO_2 による強いバンド及び $800\sim 750\text{cm}^{-1}$ の $\nu \text{c-s}$ による強いバンドが共通に観測される。

Fig. 3 はロンガリットと類似構造をもつヒドロキシメタンスルホン酸塩の赤外吸収及びラマンスペクトルである。赤外吸収スペクトルではアルカンスルホン酸塩と同様に, 1200cm^{-1} 付近に νasSO_2 による強い吸収, $1040\sim 1080\text{cm}^{-1}$ (2 本のうちの 1 本は $\nu \text{c-o}$ と推定) に νsSO_2 による吸収を示すが, $\nu \text{c-s}$ による吸収は非常に弱く確認が困難である。これに対し, ラマンスペクトルでは 1080cm^{-1} 付近に νsSO_2 と推定されるバンド, 780cm^{-1} に $\nu \text{c-s}$ によるバンドが強く観測され, C-S 結合が容易に確認される。また, これらのバンドはシフトはするが水溶液でも観測される。Fig. 4 はロンガリットの赤外吸収及びラマンスペクトルを示したもので, 赤外吸収スペクトルでは 1080cm^{-1} , 1000cm^{-1} , 960cm^{-1} 付近に強い吸収帯がみられ, 一方, 固体状態のラマンスペクトルでは 945cm^{-1} 及び 725cm^{-1} に強いラマンバンドが観測される。 725cm^{-1} のバンドはアルカンスルホン酸塩及びヒドロキシメタンスルホン酸塩の C-S 伸縮振動の観測される領域にほぼ相当するためこのバンドを $\nu \text{c-s}$ と推定した。

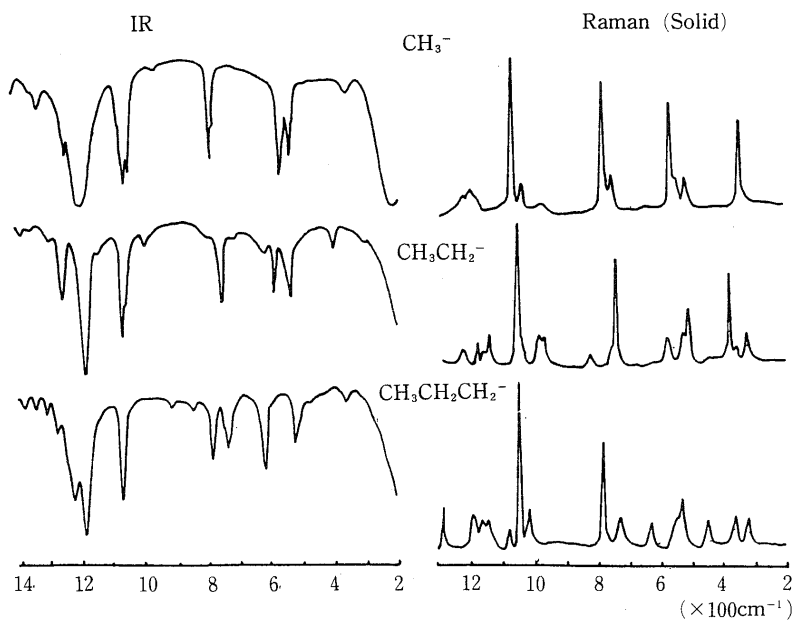


Fig. 2 IR and Raman spectra. of alkane (C_1-C_3) sulfonates

IR spectra : KBr disc method

Raman spectra : Capillary method (solid state)

Excitation source : 150—200 mw at 488 nm of Ar ion laser

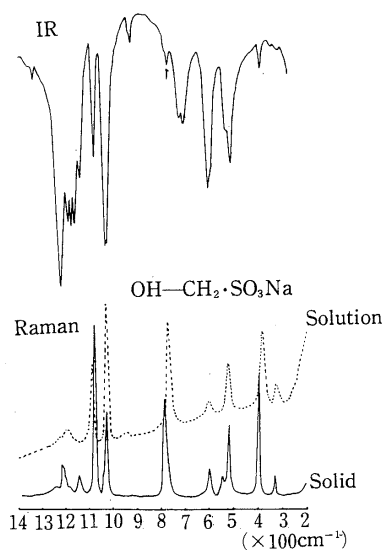


Fig. 3 IR and Raman spectra of hydroxy methanesulfonate in solid and solution

Solution : 20% aqueous solution

The spectra were measured with same condition presented in Fig. 2.

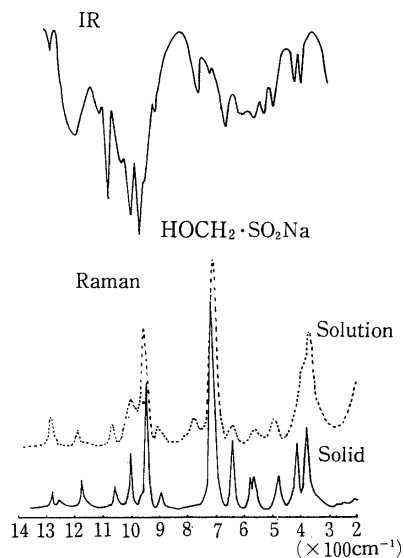


Fig. 4 IR and Raman spectra of Rongalit in solid and solution

Solution : 20% aqueous solution

The spectra were measured with same condition presented in Fig. 2.

そこで, ロンガリットの構造をC-S結合を有するIIの構造と仮定すると, IIの構造はカルボキシレートイオンと同様に, スルフィネート $\text{—S(=O)}_2\text{—O}^-$ となり, SO_2 に関するバンドは低波数にシフトすることが予想される。一般にスルフィン酸の $\nu\text{S=O}$ は赤外吸収スペクトルで 1090cm^{-1} 付近に観測されている。ロンガリットで, 観測される 945cm^{-1} のバンドをスルフィネートの νSO_2 と考えると実験事実を説明しうる。Table 1 にはロンガリット及びヒドロキシメタンスルホン酸塩の伸縮振動と考えられるラマンバンドの固体及び溶液での変化を示した。ロンガリットの固体試料で観測される

Table 1 Behaviour of the Raman bands due to syn. stretching vibration of H. M. S* and Rongalit in solid and aqueous solution

Compounds	νSO_2			$\nu\text{C-S}$		
	Solid	Soln.		Solid	Soln.	
$\text{OH-CH}_2\text{SO}_3^-$	1080	1090	+10	785	771	-14
$\text{OH-CH}_2\text{SO}_2^-$	945	954	+9	720	710	-10

* H.M.S: Hydroxy methane sulfonate

945cm^{-1} 及び 725cm^{-1} のバンドは水溶液でも明瞭に観測される。これはロンガリットが水溶液中でも安定な形で存在することを示唆している。また Table 1 に示したように, 水溶液中で 945cm^{-1} のバンドは高波数に, 725cm^{-1} のバンドは低波数にシフトすることについては, 単なる —SO_2 の解離のみではなく, 溶媒和を含めて検討する必要があるが, 現象的にはヒドロキシメタンスルホン酸塩のバンドの挙動と類似している。

したがって, これまで得られたラマンスペクトルの知見から推定する限りでは, ロンガリットは固体及び水溶液のいずれでもC-S結合を有するスルフィン酸塩(II型)の構造をとっているものと考えられる。

3. 2 関連無機化合物の赤外吸収及びラマンスペクトル

ロンガリット製品には原料に由来する亜二チオン酸塩や経時変化で生じた硫酸塩をはじめとする各種無機イオウ化合物が含まれているものがある。

そこで, ロンガリット製品中に混入が予想される各種無機イオウ化合物の赤外吸収及びラマンスペクトルを測定し, Fig. 5 に示した。Fig. 5 に示したように, 無機イオウ化合物の赤外吸収及びラマンスペクトルに

は, S=O , S-O あるいは >S-S< 結合に関連した多数のバンドが観測される。無機イオウ化合物の鑑別とい

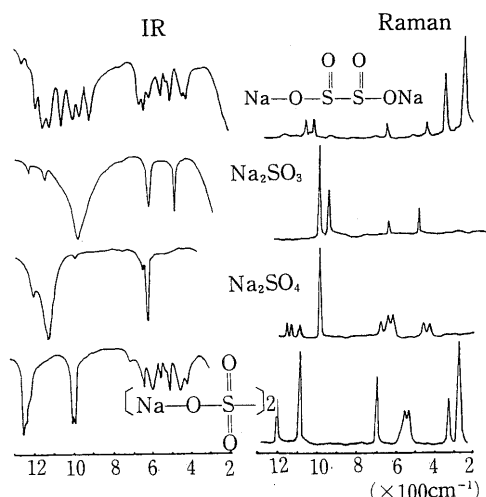


Fig. 5 IR and Raman spectra of some inorganic sulfur compounds

IR spectra: KBr disc method

Raman spectra: Capillary method (solid sample)

う面から, 赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルとを比較すると, 赤外吸収スペクトルの場合, 亜硫酸塩や硫酸塩のスペクトルではブロードな吸収帯を示し, また, 亜二チオン酸塩や二チオン酸塩では複雑な吸収パターンを示すため, これらの化合物が混合されている試料では個々の化合物の検出が困難なことが考えられる。一方, 固体試料におけるラマンスペクトルでは, 赤外吸収スペクトルに比較してバンド幅が鋭く, 且つ比較的単純なスペクトルパターンを示し, さらに, 400cm^{-1} 以下の低波数領域には亜二チオン酸塩及び二チオン酸塩の主として S-S 結合に関連すると考えられるバンドが明瞭に観測される。

したがって, ロンガリットに含有する無機イオウ化合物の検出にはラマンスペクトル法が有用と考えられる。

Table 2 に, ロンガリット及びヒドロキシメタンスルホン酸塩並びに関連する無機イオウ化合物の鑑別に有用と考えられる特性ラマンバンドを示した。

Table 2 Characteristic Raman bands for the identification of Rongalit and the related compounds

Compounds	Raman bands (cm ⁻¹)		
NaHSO ₄	269	428	654
Na ₂ SO ₃	490	945	982
Na ₂ SO ₄	990		
Na ₂ S ₂ O ₄	247	335	
Na ₂ S ₂ O ₆	286	320	702
HO·CH ₂ SO ₂ Na	640	720	
HO·CH ₂ SO ₃ Na	784	1020	

3・3 応用例

3・1 及び 3・2 に得られた知見を輸入試料の分析に応用した。Fig. 6 は輸入試料 A の赤外吸収、ラマン及び ¹³C-NMR スペクトルを示したものである。

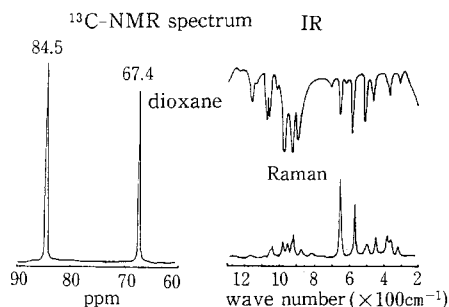
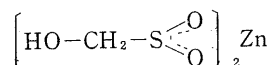


Fig. 6 IR, Raman and ¹³C-NMR spectra of sample A

本試料からはイオウ原子が検出され、金属イオンとして Zn が検出された。赤外吸収スペクトルでは 1000~900cm⁻¹ 付近に強い吸収帯（ラマンスペクトルでは弱いので ν asSO₂ に関連するものと推定）が観測されるほか、700cm⁻¹ 以下にも多数の吸収帯が観測される。一方、固体試料のラマンスペクトルでは 650cm⁻¹ と 590cm⁻¹ 付近に強いバンドが観測されるが、ロンガリットで観測される 1000~940cm⁻¹ 付近の強いバンドは非常に弱い。650cm⁻¹ 付近のバンド及び 590cm⁻¹ 付近のバンドの帰属は現在のところ明確に得ないが、強度から考えると 650cm⁻¹ 付近のバンドは ν sSO₂、590cm⁻¹ 付近のバンドは ν c-s に関連するものと推定される。¹³C-NMR スペクトルでは 84.5ppm にシグナルを示す

みで、このシグナルはオフレゾナンスデカップリング法で 3 本のシグナルに分裂するため CH₂ 炭素であることが示された。この CH₂ 炭素の化学シフトはロンガリットの CH₂ 炭素の化学シフトに相当する。これらの結果から、本試料の化学構造は次のように推定される。



なお、本試料は Zn 塩であるにも拘らず ¹³C-NMR スペクトルがロンガリットの Na 塩とほぼ同じ化学シフトを示すのに対し、ラマンスペクトルではロンガリットとの間に顕著な差がみられる。これは ¹³C-NMR スペクトルが溶液法で測定しているのに対し、ラマンスペクトルは固体状態で測定していることによるものと考えられ、溶液中では試料の CH₂ 炭素とロンガリットの CH₂ 炭素では類似の磁気的環境下にあると推定されるのに対し、固体のラマンスペクトルでは、金属イオンの差が有機部分（-C-SO₂-）の結合に作用し、これがスペクトルに反映したためと推定される。

試料 B は拔染剤の用途として輸入されたもので、元素定性分析により硫黄、窒素のほかにも多量の Na が検出された。本試料の赤外吸収、ラマン及び ¹³C-NMR スペクトルを Fig. 7 に示した。

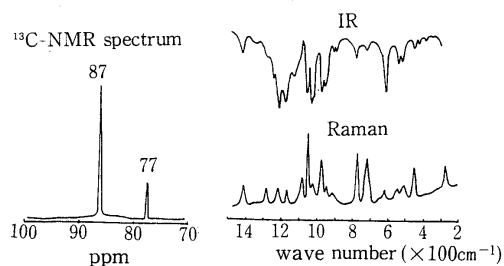
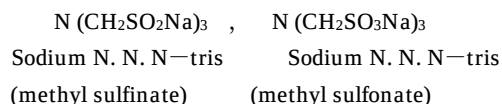


Fig. 7 IR, Raman and ¹³C-NMR spectra of sample B

赤外吸収スペクトルは主要吸収として 1200cm⁻¹ 付近及び 1040cm⁻¹ 付近にスルホン酸塩の ν asSO₂ 及び ν sSO₂ と考えられる吸収帯が観測され、一方、ラマンスペクトルでは 1040cm⁻¹ 付近にスルホン酸塩の ν sSO₂ と考えられるバンド、970cm⁻¹ 付近にはロンガリットで観

側される νSO_2 に相当するバンド及び $800\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近に $\nu \text{C}-\text{S}$ と考えられる強い 2 本のバンドが観測される。また, ^{13}C -NMR スペクトルでは 87ppm 付近にロンガリットの CH_2 炭素の化学シフトに近似するシグナル及び 77ppm のヒドロキシメタンスルホン酸塩の CH_2 炭素の化学シフトに近似するシグナルが認められた。これらの知見から試料 B には次の二種類の化合物が含まれているものと推定された。



4 要 約

赤外吸収, ラマン及び ^{13}C -NMR スペクトル法によりロンガリットの化学構造を検討し, 併せてその関連化合物の分析法に関する基礎的な検討を行った。

ロンガリットの化学構造としてヒドロキシメタンスルフィン酸塩の存在が示唆された。 ^{13}C -NMR 及びラマンスペクトルはこれら関連化合物の構造に関して直接的な知見が得られやすいので, 従来の赤外吸収スペクトル法と併用すればより的確な分析が可能であることが判明した。これらの知見を輸入試料の分析に応用し, その有用性を示した。

文 献

- 1) J. Edgar : *Analyst.*, **100**, 735, (1975)
- 2) M. R. Truter : *J. Chem. Soc.*, 3064, (1955)
- 3) M. R. Truter : *J. Chem. Soc.*, 3400, (1962)
- 4) 千谷利三 : 新版無機化学, 産業図書出版
- 5) K. Fujimori : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 621, (1959)
- 6) 中西三郎, 吉村太 : 工化誌, **73**, 323, (1970)
- 7) L. J. Bellamy : *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, JOHN WILEY & SONS (1962)