NMR スペクトルによるビニル化合物と四塩化炭素のテロマーの構造解析^{*1,*2}

(昭和 43 年 11 月 21 日 受理)

浅原 照三・呉 澄 清^{*3}

メタクリル酸メチル (I), アクリル酸メチル (II), アクリル酸エチル (III), スチレン (IV), 塩化ビニル (V) および 塩化ビニリデン (VI) などのビニル化合物と四塩化炭素を *n*-ブチルアミンと塩化第一鉄の存在下でテロメリゼーションを行ない、一連のテロマーを合成し、1:1 テロマーを分離、精製して、それぞれの高分解能 NMR スペクトルを測定して構造の解析を行なった。

これらの化合物はすべて $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CR}_1\text{R}_2\text{Cl}$ の構造をもっている。((I): $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{CO}_2\text{Me}$; (II): $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CO}_2\text{Me}$; (III): $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CO}_2\text{Et}$; (IV): $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{Ph}$; (V): $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{Cl}$; (VI): $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CHCl}_2$; (VII): $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Cl}$)。官能基の誘起効果によって、化合物中のプロトンのケミカルシフトは、 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ のそれより低磁場側に現分子内に含まれる。これらの化合物中に不斉炭素があるため CCl_3CH_2- のメチレンプロトンは非等価になり ((IV), (V), (VII) を除く), したがってケミカルシフトも $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ のそれとは異なっているし、スペクトルも比較複雑である。

1 緒 言

著者らは、さきに、エチレンと四塩化炭素、エチレンとクロホルムから合成されたテロマーの NMR スペクトルの解析結果からその化学構造について論じた¹⁾。その際、テロマーは $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ であること、および末端 $-\text{CCl}_3$ と $-\text{Cl}$ 基がメチレン基プロトンにおよぼす置換基効果は、メチレン基連鎖の増大につれて減少するが加成性があることを示した。本研究では、ひきつづきビニル化合物と四塩化炭素との反応を *n*-ブチルアミンと塩化第一鉄の存在下で行ない、それによって合成された一連のテロマーの NMR スペクトルを測定し、その構造について検討を加えた。

スチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションについては Kharasch ら²⁾が検討を加えているほかに、Vofsi らの報告がある³⁾。Kharasch らはアセチルペルオキシドを開始剤としテロメリゼーションを行なったが、重合度 1 のテロマーは得られず、生成物はほとんどが高重合体であった。Vofsi らはジエチルアンモニウムクロリドと塩化鉄(あるいは銅塩)を用いて、メタノール、2-プロパノールなどの溶媒中でスチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを行ない、重合度 1 のテロマーを得たと報告している。アクリル酸エチルあるいはアクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーションについては Vofsi ら³⁾が上に述べた方法で重合度 1 のテロマーを生成している。以上のテロマーの構造は元素分析あるいは加水分解を行なって確認されているが、NMR を測定し検討を加えた報告はまだない。塩化ビニルと四塩化炭素のテロメリゼーションについては麻生ら⁴⁾のほかにいくつかの報告がある^{5,6,7)}。

麻生らはベンゾイルペルオキシドを開始剤として、小柳⁸⁾はベンゾイルペルオキシドのほかにアセチルペルオキシド、 α, α' -アゾビスイソプロピロニトリルなどを開始剤として常圧でテロメリゼーションを行なった。Zilberman ら^{6), 7)}は塩化第一鉄(含水物)を開始剤とし 2-プロパノールを溶媒としてテロメリゼーションを行なった。しかし、いずれの報告も生成された塩化ビニルのテロマーについては、物理定数の測定は行なわれているが、NMR による測定は行なわれていない。メチルメタクリレートと四塩化炭素、あるいは塩化ビニリデンと四塩化炭素のテロメリゼーションおよびそれらによって生成されたテロマーの NMR 測定についてはまだ報告されていない。

著者らは、上に挙げたビニル化合物と四塩化炭素からテロマーを合成単離し、ガスクロマトグラフィーと赤外吸収スペクトルで確認した後、それぞれのテロマーの NMR スペクトルを測定し、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CR}_1\text{R}_2\text{Cl}$ の構造を有することを確認するとともに、メチレン基プロトンは、隣接に不斉炭素があるとき非等価になることを示した。

2 実 験

2.1 試 料

四塩化炭素は市販 1 級品を精留して使用した。*n*-ブチルアミンは市販特級品(和光純薬製)をそのまま使用した。塩化第一鉄は市販品(関東化学製)をそのまま使用した。塩化ビニルモノマーは、5 wt% NaOH 水溶液および塩化カルシウム乾燥管を通し、ドライアイス-メタノール浴中で -40°C に冷却した容器中に液化して使用した。メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチルは、それぞれ 5 wt% Na_2CO_3 溶液で 2 回洗い、次いで水で洗ったのち、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、ろ別して、窒素気流中で減圧蒸留して使用した。スチレンは市販品を窒素気流中で減圧蒸留して使用した。塩化ビニリデンは市販品をそのまま使用した。

2.2 各種テロマーの調製

塩化ビニルと四塩化炭素のテロメリゼーション: 内容積 200ml のステンレススチール製電磁かきまぜ式オートクレーブをドライアイス-メタノール浴中で -40°C まで冷却し、四塩化炭素 (0.4 mol) を仕込んで同時に冷却し、触媒量の *n*-ブチルアミンと塩化

*1 この報文を「テロメリゼーションに関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報、浅原照三、呉 澄清、工化、70, 1197 (1967) を“テロメリゼーションに関する研究 (第 1 報)”とする。

*3 Teruzo ASAHARA, Cheng-Ching WU 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木。

1) 浅原、呉、工化、70, 1197 (1967)。

2) M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1100 (1947)。

3) M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1887。

4) 麻生、秋吉、井本、工化、57, 58 (1954)。

5) 小柳、工化、65, 1388 (1962)。

6) E. N. Zilberman, et al, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 170 (5), 1092 (1966)。

7) E. N. Zilberman, et. al., *Zh. Org. Khim.*, 3(12), 215 (1967)。

第一鉄を添加した後、あらかじめ冷却した塩化ビニル (0.2 mol) を仕込み、オートクレーブを密閉し、冷却しながら、窒素で3回置換した後、オートクレーブを加熱炉に入れてかきまぜながら毎分 5°C で 130°C まで昇温させ、130°C で 2.5 時間反応を行なわせた。反応終了後、反応生成物を取り出し、水洗してから未反応四塩化炭素を留去した後、分留を行ない、重合度 1~2 の留分、重合度 3 以上の留分に分別した。重合度 1, 2 の留分は繰りかえし精留し、単一ピークのガスクロマトグラムを与える留分をとった。

スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、あるいは塩化ビニリデンと四塩化炭素のテロメリゼーション：上の反応に使用したのと同じオートクレーブにあらかじめ所定量の四塩化炭素と触媒量の *n*-ブチルアミン、塩化第一鉄を入れた後、所定量のビニル化合物を仕込み、オートクレーブを密閉した後、冷却 (ドライアイス-メタノール中、約 -10°C) しながら窒素で 3 回置換した後、130°C で 2.5 時間反応させた。反応終了後、生成物を水洗し、未反応四塩化炭素とビニルモノマーを留去した後、重合度 1 の留分と重合度 2 以上の留分に分けて分別蒸留し、さらに重合度 1 の留分を精留して単一ピークのガスクロマトグラムが得られる留分を集めた。表 1 に実験結果、表 2 に各テロマーの定数を示した。

ガスクロマトグラフィーは島津 GC-2C 型を用い、0.3φ×1 m のカラムに充填剤として 25% のジエチレングリコールサクシネート含浸の Shimalit (60~80 mesh) を使用した。カラム温度は 140°C、キャリアーガス He の流速は 40 ml/min である。赤外吸収スペクトルの測定には島津 27 型分光器を使用した。

2.3 NMR スペクトルの測定

NMR スペクトルの測定は、日本電子 JNM-3H-60 型スペクトロメーターにより内径約 4 mm の試料管に試料を入れて回転させながら、固定周波数 60 MHz、室温 24~25°C において測定した。試料の各種テロマーは約 15~30 wt% の四塩化炭素溶液にして、テトラメチルシラン (TMS) を内部基準物質として加えて測定を行なった。化学シフトは τ 値であらわした。なお、回転磁場の強さ (H_1) を図に付記した。ただし、発振器出力 (75 Ω , 0.5 Vrms) に対する利得を db 単位で示した。シグナルの強度比は市販計算用紙 (コクヨ KK 製) にスペクトルを記録し、紙の厚さを均一と考え、シグナルを切り抜いて、その重さを測って決めた。NMR の測定は著者の一人、呉が行なった。

3 結果および考察

3.1 メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルと四塩化炭素のテロマーの NMR スペクトル

3.1.1 メタクリル酸メチルと四塩化炭素の 1:1 テロマー 図

表 1 テロメリゼーションの実験結果

番号	タクソゲン モノマー (mol)	CCl ₄ (mol)	<i>n</i> -ブチルアミン (10 ⁻³ mol)	FeCl ₂ ・ <i>n</i> H ₂ O ^{a)} (10 ⁻³ mol)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	反応生成物			
							<i>n</i> =1 (g)	<i>n</i> =1 変化率 ^{b)} (%)	<i>n</i> =2 (g)	<i>n</i> >3 (g)
207	メタクリル酸メチル	0.3	1.5	3.8	11.5	2.5	130	17	36	18 ^{c)}
208	アクリル酸メチル	0.2	1.0	2.5	7.5	2.5	130	8	18	14 ^{c)}
209	アクリル酸エチル	0.2	1.0	2.5	7.5	2.5	130	11	25	17 ^{c)}
210 ^{d)}	スチレン	0.1	2.5	6.3	18.5	2.5	130	11	42	10 ^{c)}
214 ^{d)}	塩化ビニル	0.5	2.0	5.0	15.0	2.5	130	13	11	14
215 ^{d)}	塩化ビニリデン	0.5	2.0	5.0	15.0	2.5	130	4		12

- a) FeCl₂ として計算した。
b) ビニルモノマーに対する変化率。
c) *n*=2 のテロマーを含む。
d) 内容積 500 ml のオートクレーブを使用した。

表 2 各テロマーの性質

番号	テロマー	沸点 (°C/mm)	<i>n</i> _D ²⁰	分子量		Cl%	
				計算	実測 ^{c)}	計算	実測
207	2,4,4,4-テトラクロル-2-メチル酪酸メチル CCl ₃ CH ₂ C(CH ₃)ClCO ₂ CH ₃	76~78/2	1.4857	255	261	54.9	53.8
208	2,4,4,4-テトラクロル酪酸メチル CCl ₃ CH ₂ CHClCO ₂ CH ₃	41~43/2 111/20 ^{a)}	1.4810 1.4819 ^{a)}	241	235	58.3	57.1
209	2,4,4,4-テトラクロル酪酸エチル CCl ₃ CH ₂ CHClCO ₂ CH ₂ CH ₃	56~58/2 122/25 ^{a)}	1.4739 1.4713 ^{a)}	254	263	55.1	54.3
210	1,3,3,3-テトラクロル-1-フェニルプロパン CCl ₃ CH ₂ CHCl	89~92/0.2 84/0.1 ^{a)}	1.5503 1.5523 ^{a)}	258	251	54.9	54.1
214	1,1,1,3,3,3-ペンタクロルプロパン CCl ₃ CH ₂ CHCl ₂	61~63/8 60~62.5/ 10 ^{b)}	1.4890 1.4960 ^{b)}	216	223	81.5	80.6
214-2	1,1,1,3,5,5-ヘキサクロルペンタン CCl ₃ CH ₂ CHClCH ₂ CHCl ₂	79~81/2 86~89/1 ^{b)}	1.5111 1.5121 ^{b)}	279	270	76.3	73.4
215	1,1,1,3,3,3-ヘキサクロルプロパン CCl ₃ CH ₂ CCl ₃	41~43/3	1.5170	251	258	84.7	84.2

- a) 文献 3) 値。
b) 文献 7) 値。
c) ベンゼン溶液中凝固点降下法で測定した。

1 にこのテロマーのスペクトルを示した。図 1 に示したスペクトルは、この化合物が 2,4,4,4-テトラクロルメチル-2-酪酸メチル (I) であることを示している。8.02 ppm に現われた単一の鋭いピークは (I) の (c) メチル基のプロトンのシグナルであり、近

図 1 2,4,4,4-テトラクロル-2-メチル酪酸メチルの NMR スペクトル

左上は τ 6~7 部分の拡大図

図3 2,4,4,4-テトラクロル酢酸エチルのNMRスペクトル

左は、 τ 5~7 部分の拡大図

ABX 型パターンを示している。(b) メチンプロトンは、その結合している炭素に $-\text{Cl}$ 基と $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基が結合しているため、両置換基の反磁性しゃへい効果により低磁場側へシフトし、さらに、隣接する非等価のメチレンプロトンによって四重線に分裂し、そのうち高磁場側の一本は (c) メチレンのプロトンの四重線シグナルの低磁場側の一本と重なって 5.34 ppm に現われている。(a) メチレンの非等価プロトンは、二つの典型的な AB 型パターンが重なり合って 6.87, 6.62, 6.26, 6.01 ppm に 4 組の二重線として現われている。また、各プロトン群シグナルの面積比は 2.06 : 1.00 : 2.11 : 3.06 で、a, b, c, d 各プロトン数の比 2 : 1 : 2 : 3 にほぼ相当することからこのテロマーの構造は (Ⅲ) であることが確かめられる。

図4 1,3,3,3-テトラクロル-1-フェニルプロパンのNMRスペクトル

3・2 スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンと四塩化炭素のテロマーの NMR スペクトル

3・2・1 スチレンと四塩化炭素の 1 : 1 テロマー 図4にこのテロマーのスペクトルを示した。このスペクトルは比較的単純で、6.55 ppm に現われた二重線シグナルと 4.80 ppm

に現われた三重線シグナルは典型的な AX_2 型で、それぞれ (N) の (a) メチレンプロトンのシグナル、(b) メチンプロトンのシグナルに、また 2.75 ppm に現われる単一の鋭いピークは (c) のベンゼン核のプロトンシグナルに帰属される。

前節で述べたように I, II, III では CCl_3CH_2- 基の隣りに不斉炭素があるため (a) のプロトンは非等価になり、シグナルも複雑なパターンとして現われるが、(N) では、分子中に不斉炭素があるにもかかわらず、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}-$ 部分は簡単な A_2X パターンとして現われている。その原因はまだまだはっきりわからない。また、このスペクトルは

$\text{CCl}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}$ のスペクトル¹²⁾によく対応し、また、メチレン、

メチン、フェニル基の各シグナルの面積比は 2.04 : 1.00 : 4.87 で、(a), (b), (c) 各プロトン数の比 2 : 1 : 5 に相当することもこのテロマーの構造は (N) であることを支持する。

3・2・2 塩化ビニルと四塩化炭素のテロマー 図5に塩化ビニルと四塩化炭素の 1 : 1 テロマーのスペクトルを示した。図5のスペクトルは、次に述べる理由によりこのテロマーが (V) の構造であることを示している。すなわち、1,1-

$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ (V) ジクロルエタン (CH_3CHCl_2) の (1) メチンプロトンと (2) メチルプロトンのシグナルは、それぞれ 4.14 ppm に四重線として 7.93 ppm に二重線として現われるが¹⁴⁾、(V) ではさらに $-\text{CCl}_3$ 基の反磁性しゃへい効果が考えられるので、6.35 ppm の二重線と 3.98 ppm の三重線は、それぞれ (a) メ

図5 1,1,1,3-ペンタクロルプロパンのNMRスペクトル

12) F. A. Borey, "NMR Data Table for Organic Compounds Vol. 1" "Interscience, N. Y. (1967) Cpd. No. 1734.

13) D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, 1960, 5132.

14) T. Asahara, M. C. Chow, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1373 (1969).

チレンプロトンと (b) メチンプロトンに帰属される。
またメチレン、メチル基シグナルの面積比は 2.09 : 1.00
で、(a), (b) プロトン数の比 2 : 1 に相当するので
このテロマーの構造は (V) であることが確かめられる。
なお、塩化ビニルと四臭化炭素の 1 : 1 テロマーについ
ても同様のスペクトルが得られる¹⁵⁾。

図 6 に塩化ビニルと四塩化炭素の 1 : 2 テロマーのス
ペクトルを示した。この図においては、4.05 ppm の四
重線シグナルは、3・1・2 で述べた理由から、(V) の (c)

メチンプロトンに帰属される。
すなわち、(d) メチレン基の二
つのプロトンは非等価になり、
(c) メチンプロトンはそれぞれ

のプロトンによって四重線に分裂し、かつ直接付いてい
る二つの -Cl 基と β 位の -Cl 基および末端の -CCl₃ 基
のために低磁場側へシフトする。(b) メチンプロトンは
両隣接に二対の非等価メチレンプロトンがあるために多重線に分
裂し、また両末端に -CCl₃ 基と -Cl₂ 基があるために低磁場側の
5.5 ppm に現われている。6.75 ppm と 7.25 ppm 領域の多重線

図 6 1,1,1,3,5,5-ヘキサクロロペンタンの NMR スペ
クトル

15) 浅原, 呉, 工化, 72, 1526 (1969).

図 7 1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパンの NMR スペクトル

シグナル群は上に述べた理由で、この群全体が (a) と (d) メチ
レン基プロトン群に相当する。また各シグナル群の面積比は 4.24
: 1.00 : 1.05 で、(a) + (d), (b), (c) 各プロトン数の比 4 :
1 : 1 にほぼ相当することからもこのテロマーの構造は (VI) にな
ることが推定される。

3・2・3 塩化ビニリテンと四塩化炭素の 1 : 1 テロマー 図 7 に
このテロマーのスペクトルを示した。図 7 では 5.82 ppm に単一
の鋭いピークが現われている。これは (VI) の (a) プロトンに帰
属される。置換基効果の加減性を論じた際¹⁾,
 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 置換基 (R) に隣接するアルキルプロトンの τ
(VII) 値は, R = -CH₃ の場合 8.75 ppm で, R = -CCl₃
の場合 7.31 ppm であり, $\tau(\text{CH}_3) - \tau(\text{CCl}_3) = 1.44 \text{ ppm}$ であるこ
とを示した。1,1,1-トリクロロエタンのメチル基プロトンのシグ
ナル位置は, 7.23 ppm に観測された。したがって (VII) のシグナ
ルは 7.23 - 1.44 = 5.79 ppm に現われることが推定され, これは
実測値とよく一致する。なお, 7.26 ppm の小さいピークは, 不
純物によるものと思われる。以上述べたようにこのテロマーの構
造は (VI) であることが確かめられる。

終りに、討論および助言をしていただいた東京大学生産技術研
究所の妹尾助教授に深く感謝いたします。