

NMR スペクトルによるテロマーの構造解析

Studies on the Structures of Telomers by NMR Spectral Analysis

浅 原 照 三・呉 澄 清

Teruzo ASAHARA and Cheng ching WU

1. ま え が き

エチレンと四塩化炭素、またはエチレンとクロロホルムのテロメル化反応によって合成された一連のテロマー同族体、ならびにこれらの誘導体を合成し、高分解能核磁気共鳴装置を用いて NMR スペクトルを測定し、テロマーの構造について分光学的に検討を加えた。近年分子構造の決定などに NMR が欠かせない方法となっているが、エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションによるテロマーの NMR スペクトルによる構造解析に関する報告はほとんど公表されていない。X-CH₂-Y 型の分子構造においてメチレン基陽子のケミカルシフトにおよぼす置換基の効果については加成性の成立することが見いだされている。テロマーは次式



のようにメチレン基に対して、一方または両方の置換基が他の炭素原子を隔てて位置しているので、メチレン基連鎖の増大とともに置換基効果が減少するがやはり加成性は成立すると考えられる。筆者らはテロマーの NMR スペクトルを測定しその分子構造を確定するとともに、テロマーの各位置のメチレン基に及ぼす末端基の効果についても知見を得ることができた。

2. 実 験

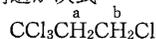
オートクレーブ中に四塩化炭素、開始剤 AIBN を仕込み密閉し、エチレンで置換した後、エチレンを圧入して温度 95°C で 4 時間反応を行なわせた。反応終了後反応生成物を取り出し、未反応四塩化炭素を留去した後、分留

を行ない、重合度 1 の留分、重合度 2~5 留分、重合度 5 以上の留分に分別した。NMR 測定に用いる試料はさらに繰り返し精留して単一ピークのカクロマトグラムを与える留分を用いた。

NMR スペクトルの測定は JNN-3 H-60 型スペクトロメータにより内径 4 mm の試料管に 10% の四塩化炭素溶液の試料とテトラメチルシランを内部基準物質として入れて回転させながら、固定周波数 60 Mc, 22°C において測定を行なった。

3. 結果および考察

$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$, テトラクロルアルカンの NMR スペクトル 図 1 の重合度 1 のテロマーの NMR スペクトルは典型的な A₂B₂ 型を示しておりこれはこのテロマーの分子構造が次式



であることを分光学的に証明したものと見える。6.86 ppm および 6.15 ppm にあらわれた各多重線シグナルは次の理由によりそれぞれ a-陽子、b-陽子のシグナルに帰属される。すなわち参考試料として測定した塩化プロピルの b-陽子(-CH₂Cl) のシグナルの τ 値は 6.55 ppm であるが、もしもメチル基の代わりに電子吸引性の強いトリクロルメチル基(-CCl₃) が入れれば -CH₂Cl の陽子シグナルは 6.55 ppm より低磁場側にあらわれることになる。したがって図 1 における 6.15 ppm の多重線のシグナルは重合度 1 の -CH₂Cl の陽子に対応する。また -CH₂Cl のメチレン基陽子は -CH₂CCl₃ のメチレン

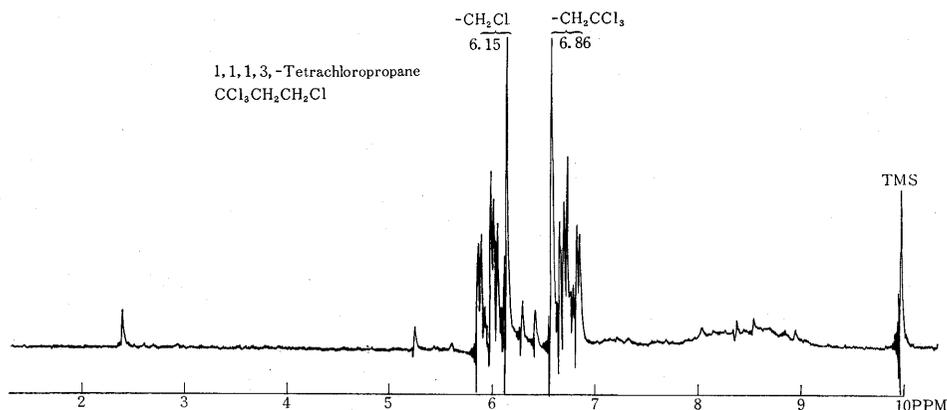


図 1

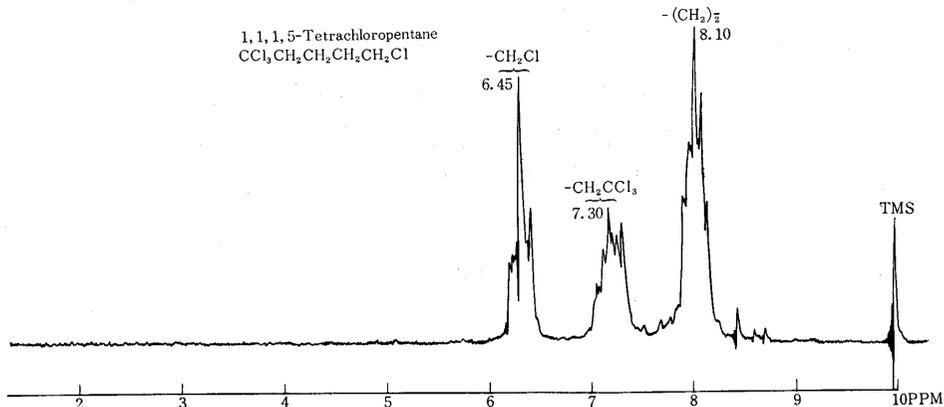


図 2

表 1 置換基 (R) に隣接するアルキル陽子の τ 値

R	$-\text{CH}_2\text{R}$ $\tau_a(R)$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$ $\tau_\beta(R)$	$\Delta_1(R) = \tau_\alpha(\text{CH}_3) - \tau_a(R)$	$\Delta_2(R) = \tau_\beta(\text{CH}_3) - \tau_\beta(R)$
CH_3	8.75	8.75	0	0
CCl_3	7.31	8.40	1.44	0.35
Cl	6.55	8.30	2.20	0.45

陽子よりも強く反しゃへいを受けるのでより低磁場側にあらわれるし、6.15 ppm と 6.86 ppm にあらわれた両群の多重線シグナルの面積比は 1 : 1 である。このことも重合度 1 のテロマーの構造が $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ であることを証明している。図 2 に示した重合度 2 のテロマーの NMR スペクトルにおいては上にのべた理由と同様に 6.45 ppm と 7.30 ppm にあらわれた三重線シグナルはそれぞれこのテロマー $\text{CCl}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の b-陽子と a-陽子シグナルに帰属される。また各シグナルの面積比は 1 : 2 : 1 であることもこのテロマーの構造式が $\text{CCl}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ であることを示している。

置換基の効果は炭素原子 1 個を隔てるごとに急激に減少するが、テロマーのように二つの電子吸引性基が末端に含まれている場合には、両方の基の効果が加算されて置換基からかなりはなれた位置のメチレン基陽子についてもシフトが認められる。以上に基づいて筆者らは重合度 1 のテロマー (1,1,1, 3-テトラクロロアルカン) を例に各位置のメチレン基の陽子のケミカルシフトを次の実験式により算出し、これと実測値と比較して、良い一致を得ることができた。

$$\text{実験式 } \tau = 8.75 - (\Delta_1(R) + \Delta_2(R))$$

$\Delta_1(R)$, $\Delta_2(R)$ = 表 1 に示した α , β メチレン基におよぼす置換基の効果

いま重合度 1 のテロマー ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) の a, b 陽子のケミカルシフトを上式の式および表を用いて計算すると、

$$\tau_a = 8.75 - (1.44 + 0.45) = 6.86 \text{ ppm}$$

(実測値 : 6.86 ppm)

$$\tau_b = 8.75 - (2.20 + 0.35) = 6.20 \text{ ppm}$$

(実測値 : 6.15 ppm)

表 1 に示したように電気陰性基置換によるアルキル基陽子の低磁場側へのシフトは、間に入る炭素原子の数によって急に小さくなるし、また置換基による効果の伝わり方も異なっていることがわかる。(1967年6月30日受理)

参考文献

- 1) R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, J. A. C. S. **70**, 2529 (1948).
- 2) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetyan, R. Kh. Freidline, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R **109**, 791 (1956).
- 3) B. P. Dailey, J. N. Shoolery, J. A. C. S. **77**, 3977 (1955).