

1, 1-ジ-パラ-トリルエチレン 2 量体ジアニオンの NMR スペクトル

高橋 憲助・若田 員義・浅見 柳三

合成化学科
(1973年9月19日受理)

NMR Studies of 1, 1-Di-p-tolyethylene Dimer Dianion

Kensuke TAKAHASHI, Kazuyoshi WAKATA and Ryuzo ASAMI

Department of Synthetic Chemistry
(Received September 19, 1973)

PMR spectra of 1, 1-di-p-tolyethylene dimer dianion have been observed in THF and DME solutions near 60 MHz. Extra charge distributions in the carbanion were estimated from the proton chemical shifts. Preparation of the carbanion and experimental procedure used were presented in detail.

1. はじめに

イオン重合活性種であるカルバニオンについて、イオン種同定のための有効な手段である核磁気共鳴法(NMR)を用いて種々の研究がなされているが、¹⁾ ここではトリル基によって置換されたオレフィンである、1, 1-ジ-パラ-トリルエチレンとアルカリ金属から生成するカルバニオンについて述べる。ここで問題となるのは (i) 分子内電荷分布, (ii) C^\ominus の周囲の構造であり、分子内電荷分布状態はアニオンの安定度と関係づけられる。Fraenkel らによれば $\delta = k\Delta\rho$ という関係式が成立し、水素の化学シフトの値から水素の結合している炭素上の π 電子密度を評価することができる。²⁾ ここで δ は水素の化学シフト, k は比例定数, $\Delta\rho$ は水素が結合している炭素上の過剰電荷密度である。Schaefer らによると $k = 10.7 \pm 0.2 \text{ ppm/electron}$ となるが、³⁾ C-13 化学シフトについても同様の式が成立し、 $k = 160 \text{ ppm/electron}$ になるとされている。⁴⁾

2. 実験方法

2.1 カルバニオン合成装置と水処理装置

我々が対象としているカルバニオンは中性の炭化水素と比べて非常に不安定な物質であるからカルバニオンを

合成、保存しスペクトルを測定するには水と酸素を完全に除去した高真空中 ($2 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ 以下) で実験を行なわねばならない。Fig. 1 にカルバニオン合成装置を示す。

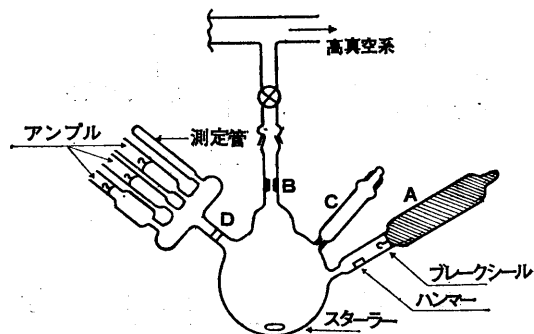


Fig. 1. An apparatus for preparing the carbanions in vacuum.

Aに一定濃度の試料液を採り、Cにアルカリ金属を理論量より過剰に入れ、金属に付着した石油エーテルやリグロインを除去する為に、高真空中で2時間以上脱気する。充分脱気した後、Cをバーナーで熱して金属を熔融させ金属の汚れをとるための毛細管部を通して反応器に入れる。カリウムの場合はナトリウムと共にCに入れ合金とするので、常温で液体となる。ナトリウムの場合は

固状のナトリウムが反応器に溜るから、酸素を通さない小さな炎で反応器の底部を熱するとナトリウムが壁面に蒸着して銀鏡となる。リチウムの場合は、反応速度を増すためにたんざく状に切ったリチウムを直接反応器に入れ、やはり高真空中で2時間以上脱気し、酸素を通さない小さな炎で反応器を熱して金属中に含まれている有機物を除いた後 *B* の肉厚部を熔封する。*B* を熔封後、*A* のブレイクシールを壊して試料液を反応器に入れ、攪拌して反応させる。ここで問題となるのは反応時間であるが、特にリチウムはエーテル結合を切断し易いので注意しなければならない。本実験でも、最初反応時間を14時間で行っていたがエーテル結合を切断、分解したと思われる生成物があったので2時間に変更して行った。反応完結後、反応液を *D* のガラスフィルターを通して測定管、保存用、滴定用、水処理用の各アンプルに適量採り、熔封する。この場合滴定用アンプルを一番先に切る。さらに必要があれば、保存用アンプルをドライアイス—メタノールで冷却すれば、溶媒が保存用アンプルに蒸留されるから測定管の反応液濃度を高めることができる。*D* のフィルター及びアンプルの部分の代りに反応終了まではブレイクシールをつけておくのも一方法である。

次に水処理装置を Fig.2 に示す。

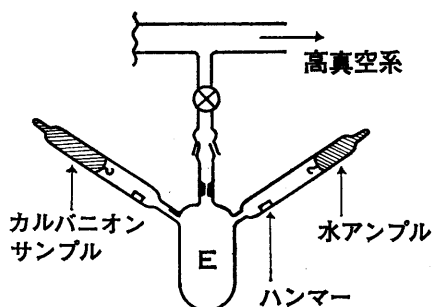


Fig. 2. An apparatus for treating the carbanions with water in vacuum.

水処理は *E* が高真空到達後、試料アンプルを壊してカルバニオン溶液を *E* に移し、溶媒をトラップに蒸留除去した後肉厚部を熔封して、水の入ったアンプルのブレイクシールを壊し、水(または重水)と反応させる。

2.2 カルバニオンの合成と保存

本実験では、オレフィンとアルカリ金属を直接反応させる方法によってカルバニオンを合成した。またカルバニオンは熱に対して不安定であり溶媒から水素を引き抜くことがあるので低温で保存する。

PMR の測定は濃度 0.3mol/l で、CMR の測定は濃度 $1.2\sim 1.5\text{mol/l}$ で行った。

カルバニオンと比較するために、水と反応させて中性の炭化水素を生成させた。また重水と反応させればカルバニオンの活性中心を決めることができる。

NMR 測定の溶媒としては、四塩化炭素、テトラヒドロラン (THF)、ジメトキシエタン (DME) を使い、四塩化炭素溶液では TMS を、THF、DME 溶液では溶媒ピークを化学シフトの基準に用いた。THF、DME について、TMS からの化学シフトは高磁場側の吸収をそれぞれ $\delta=1.79$ 及び 3.28ppm とした。

2.3 1,1-ジ-パラートリルエチレン (DTE) の合成

合成はオレフィン系炭化水素を得る時の常法である、

ケトン $\xrightarrow{\text{グリニャー試薬}}$ アルコール $\xrightarrow{\text{脱水}}$ オレフィン
という方法によって合成した。即ち Fig.3 に示す方法によった。

パラ-ジメチルベンゾフェノンの合成方法は Fig.4 に示した。以下ケトンの合成法を示す。

34g ($1/4\text{mol}$) の粉碎した無水塩化アルミニウムを 75 ml の四塩化炭素でサスペンションとし 53ml の四塩化炭素に溶かした 53ml ($1/2\text{mol}$) のトルエンを滴下(容器は氷で冷却)一夜攪拌放置する。つぎに過剰の氷を一度に加え激しく攪拌する。水蒸気蒸溜で、加水分解し、四

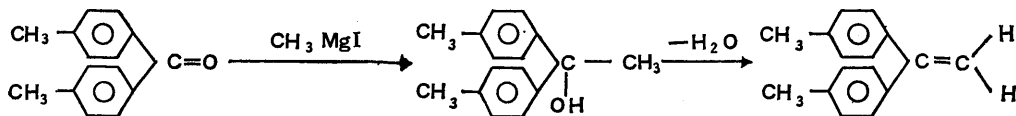


Fig. 3. A diagram for preparation.

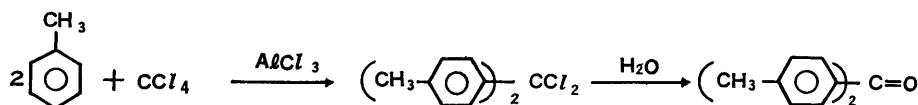


Fig. 4. A diagram for preparation.

塩化炭素で抽出、塩化カルシウムで乾燥する。四塩化炭素を蒸溜して除き、その後 $7\sim 9\text{mmHg}$, $175\sim 180^\circ\text{C}$ (3

-4mmHg , $138\sim 145^\circ\text{C}$) で蒸留し、5ml 位のリグロインで洗い液体の異性体を除去する。メタノール、リグロ

インで再結晶する。(過剰のリグロインに溶かして抽出して、溶液を濃縮すると粗結晶を得るから、これを2回再結晶する。ただし塩化アルミニウムによると思われる黄色が着く場合があるが、これは活性炭処理によってある程度除去でき、また次のグリニャー反応には差し支えない。) m. p. 94°C の純白針状結晶を得る。収率は20%であった。

2.4 グリニャー反応とオレフィンの合成

500ml の三ッロフラスコに滴下ロート、攪拌機、還流冷却器を備え、中にグリニャー用マグネシウム 1.6g (こ

れは前もって乾燥させておく) を入れ、その上にヨウ化メチル 9g (=3.6ml) をエーテル 33ml に溶かしたものをゆっくり滴下する。しばらくすると反応が起こり、沸騰が始まりエーテルが還流するようになる。この時攪拌を続け、反応が激しくなったら攪拌を止め、冷水浴で冷却する。10分間攪拌後フラスコを冷却し、先に合成したケトン 10g をエーテルに溶かしたものをゆっくり滴下する。反応中は黄色になる。エーテルを全部加えた後15分間位攪拌を続け、冷却する。この時エーテル層は透明になる。あらかじめ加水分解用塩化アンモニウム 15g を水 35ml に溶かしたものを、最初は極めてゆっくり加える。

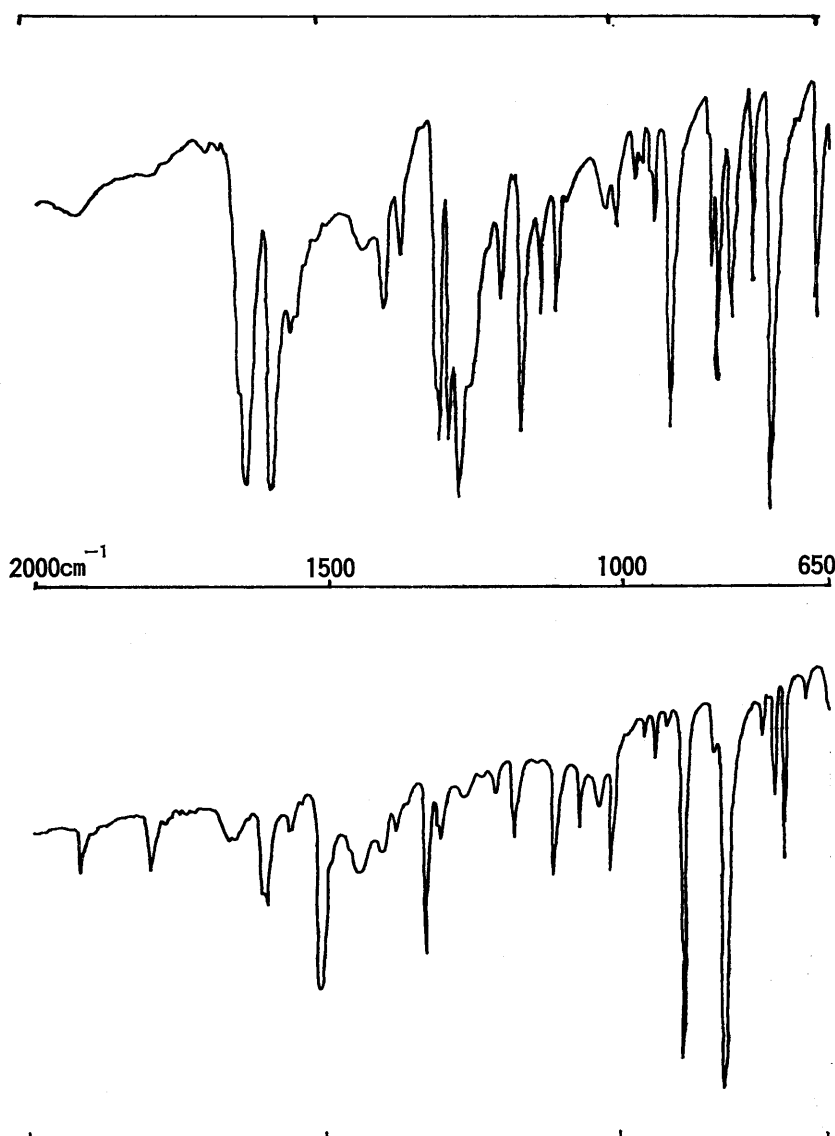
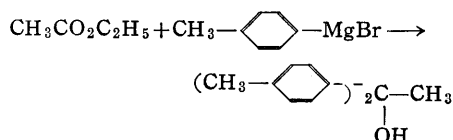


Fig. 5. IR spectra of p, p'-dimethylbenzophenone (upper) and 1,1-di-p-tolyethylene (lower).

pH 試験紙で pH 6~7 になれば充分であるが、8 付近でも差し支えないようである。エーテル層を分液ロートで分け、残糊状物をエーテルで抽出した抽出液と合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。乾燥後エーテルを蒸留除去し、エーテル除去後の残りを20%硫酸と共に加熱する。(この時、還流冷却器を備え、加熱時間は沸騰を始めてから15~20分間)加熱後放置して冷却すると黄板状の結晶ができるから、これを取りだし、結晶中に硫酸が含まれる可能性があるから過剰のエーテルに溶かし、3回水で洗い硫酸を除去する。エーテルを蒸留除去後メタノールで再結晶する。mp58~59°C の純白板状結晶を得る。オレフィンの収率はケトンに対して粗結晶で60%であった。ケトン及びオレフィンの IR スペクトルを Fig.5 に示す。

2.5 その他の合成法



という方法もあるが、パラブromトルエンのグリニャー試薬の生成、酢酸エチルの精製度等に問題があるようで、3回試みたが目的とするアルコールは得られなかった。

2.6 試料溶液の作成

先に合成した試料を Fig.6 のように容器にとり、溶媒を真空蒸留する。(この方法は試料が結晶の場合の方法である。)

本実験では濃度 0.15~0.20mol/l の溶液を 15ml 作

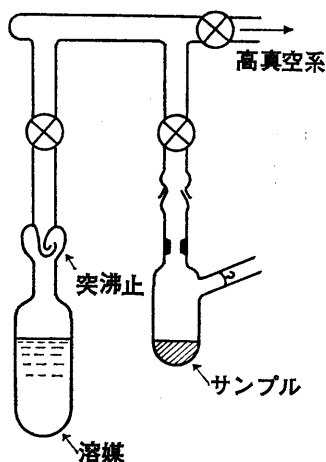


Fig.6. An apparatus for preparing sample solutions in vacuum.

成して行った。試料が結晶の時は高真空到達後、ドライヤー等で試料を融かし、中に含まれる空気等を除去後(この操作を3回くり返す)、容器をドライアイス-メタノール中で冷却すれば、溶媒が蒸留してくるから必要量溜ったら肉厚部を熔封する。このようにして作った試料液から先に述べた方法によってカルバニオンを合成する。

3. 結果と考察

生成したカルバニオンの化学シフト及び水処理後の生成物の化学シフトの値を Table-1, Table-2, Fig.7, Fig.8 に示す。

Table 1. Chemical shifts of 1,1-di-p-tolyl-ethylene dimer dianion in ppm

Counter Cation	Solvent	Assignment			
		ortho	meta	CH ₃	CH ₂
K	THF	6.92	6.41 ₅	a	2.42
K	DME	6.98 ₅	6.39 ₅	2.00 ₅	2.42
Na	THF	7.12	6.48	a	
Na	DME	6.97 ₅	6.31 ₅	1.98	
Li	THF	6.86	6.36	a	
Li	DME	6.92	6.31 ₅	1.98 ₅	

a The chemical shift is not obtained because of overlapping of the large solvent peaks.

Table 2. The Proton Chemical Shifts of the Reference Hydrocarbon and the Starting Material in Ppm

Compound	Solvent	Assignment			
		C ₆ H ₅	CH	CH ₂	CH ₃
1,1,4,4-Tetra-p-tolylbutane	CCl ₄	6.90	3.73	1.95	2.26
	THF	6.99			
	DME	6.98			
1,1-Di-p-tolyethylene	CCl ₄	7.08 ₅		5.27 ₅	2.33
		7.03 ₅			
	THF	7.15			
		7.09			
	DME	7.13			
		7.06			

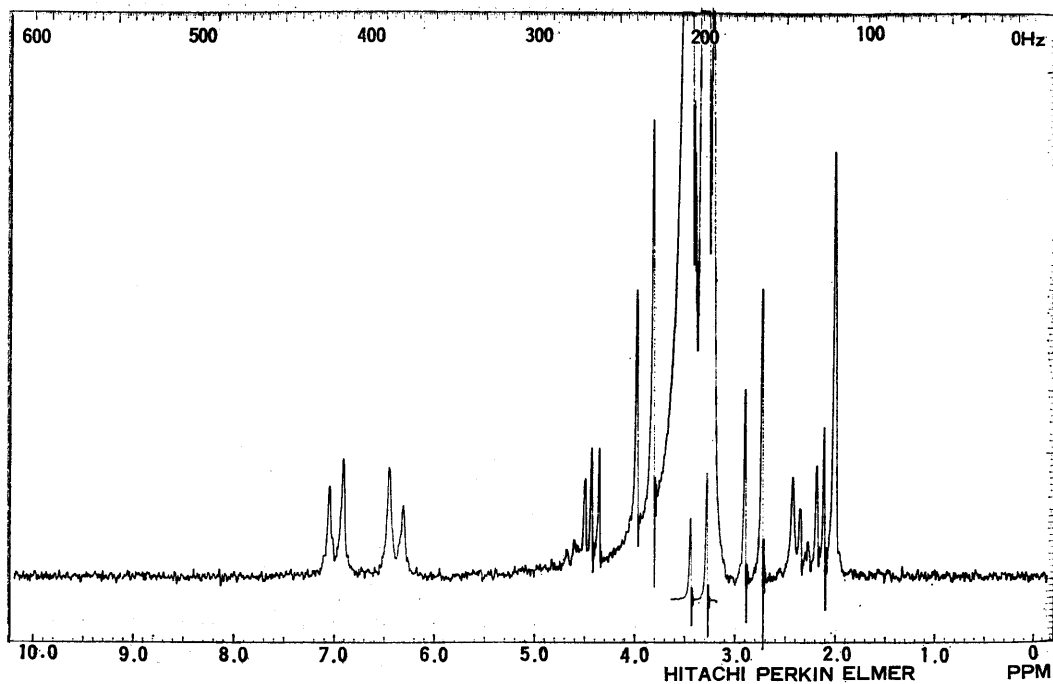
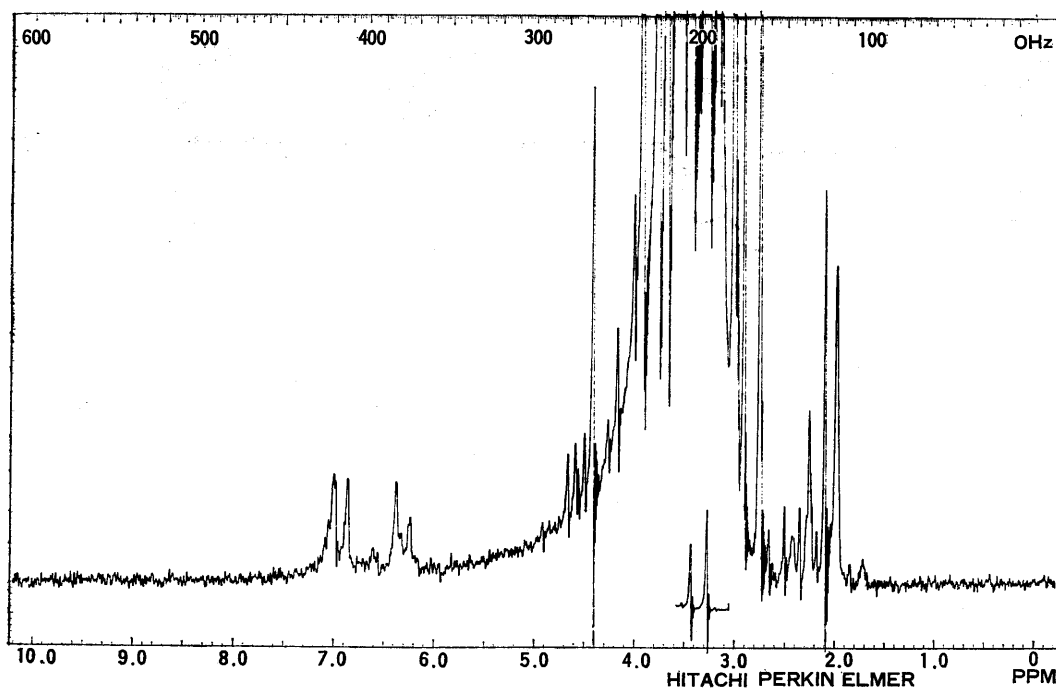


Fig. 7. A typical PMR spectrum of 1,1-di-p-tolyethylene dimer dianion with potassium as a counterion in DME at 60 MHz.



(a)

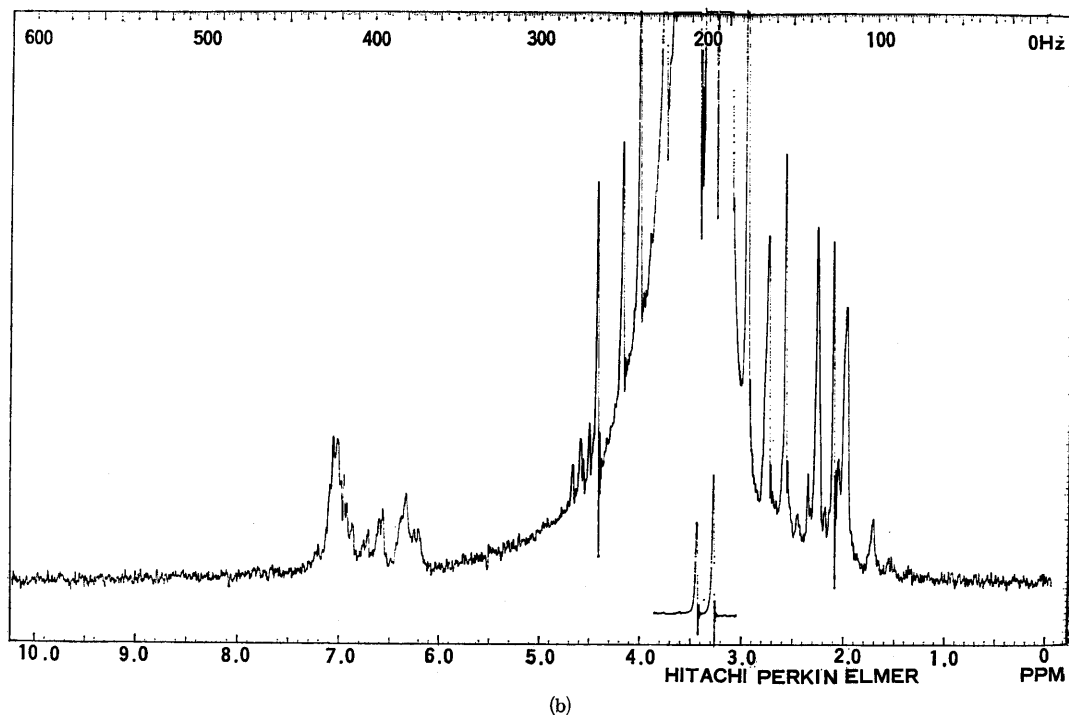


Fig. 8. Typical spectra of 1,1-di-p-tolyethylene dimer dianion with lithium as a counterion in DME at 60 MHz. (a) A carbanionic solution freed from metal after two-hours contact, and (b) after 14-hours contact.

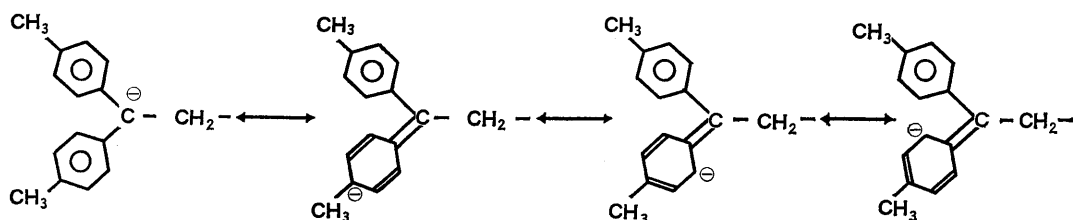


Fig. 9. Canonical structures of the carbanion in favor of its stabilization.

Table 3. Charge Distributions in 1,1-Di-p-tolyethylene Dimer Dianion In Units of the Absolute Value of the Charge of an Electron

Method	Cation	Solvent	Position		
			Ortho	Meta	Para
H-1 NMR	K	THF	-0.00 ₅	-0.05 ₅	—
		DME	-0.00	-0.05 ₅	—
	Na	THF	0.01	-0.04 ₅	—
		DME	-0.00	-0.05 ₅	—
	Li	THF	-0.01	-0.06	—
		DME	-0.00 ₅	-0.06 ₅	—
C-13 NMR	K	DME	-0.08	-0.00 ₅	-0.13 ₅

ところで Table—1 をみると、低磁場側からオルソ、メタの順になっており、これは共鳴構造のオルソ、パラ配向性を考えると異状であるといえる (Fig.9)。

この原因としては隣接フェニル基の環電流効果が考えられる。また隣接したオルソ位の負電荷の反発の効果も考えられる。そこで先に述べた関係式 $\delta = k\Delta\rho$ を用いて電荷密度を算出してみる。Table—3 にその値を示す。ただし電荷を持たない芳香核として水処理生成物である 1,1,4,4-テトラパラートリルブタン の芳香核を基準として考える。ここでは水素の化学シフトを用いて算出した電荷密度と比較するために DME 中でカリウムを対カチオンとした時の炭素の化学シフトを測定したので、このシフトの値から算出した電荷密度も併わせて記した。さらに比較のために、以前本研究室で得られた 1,1-ジ

フェニルエチレン (DPE) のデータを併記してみる (Table—4)⁵⁾

Table 4. A Comparison of the Proton Chemical Shifts of the Carbanions Produced From 1,1-Diphenylethylene (DPE) and 1,1-Di-p-tolylethylene (DTE) in Ppm in THF

Cation	Starting Material	Assignment			
		Ortho	Meta	Para	CH_2
K	DPE	7.01	6.55	5.67	2.48
	DTE	6.92	6.41	—	2.42
Na	DPE	7.18	6.61	5.75	2.45
	DTE	7.12	6.48	—	—
Li	DPE	7.03	6.49	5.66	2.51
	DTE	6.86	6.36	—	—

これをみると、オルソよりメタの方がシフトの程度が大きいのは、フェニル基についたメチル基がオルソ、パラ配向性であるためと思われる。メタのシフトの差が対カチオンが異なっても 0.13, 0.14ppm とほとんど等しくなるのもこのことを裏づけているものと考えられる。

ただし対カチオンがリチウムの場合、カリウム、ナトリウムより相当大きく高磁場側へシフトしている。また先に Fig. 8 で DME 中でリチウムと DTE を反応させた時の芳香族領域のスペクトルが非常に複雑になることを示したが、これらの水処理生成物の NMR スペクトルには $\delta=0.74, 0.84, 1.60, 1.55, 3.60\text{ppm}$ のところに副生成物と思われるピークがみられたが、何が生成したかについては同定することができなかった。

文 献

- 1) 高橋, 高分子, **20**, 103 (1971)
- 2) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan and J. H. R. Richard, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5846 (1960).
- 3) T. Schaefer and W. G. Schneider, Can. J. Chem., **41**, 966 (1963).
- 4) H. Spiesscke and W. G. Schneider, Tetrahedron Letters, 468 (1961).
- 5) K. Takahashi, M. Takaki and R. Asami, J. Phys. Chem., **75**, 1062 (1971).