

ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)

の合成と構造解析

松 葉 隆 雄
 河 畑 光 時
 久 保 雅 滋
 戸 井 田 良 晴
 世 良 朋 子

Synthesis and Structural Analysis of Hexabromocyclododecane (HBCD)

Takao MATSUBA
 Koji KAWABATA
 Masasige KUBO
 Yoshiharu TOIDA
 Tomoko SERA

1, 2, 5, 6, 9, 10-Hexabromocyclododecane (HBCD) as a brominated flame retardant was prepared by the molecular bromination of 1, 5, 9-cyclododecatriene (CDT). HBCD consisted of three stereoisomers, the conformations of which as well as dibromo and tetrabromo intermediates were determined by NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Bromination of CDT was found to proceed through the stepwise *trans* additions of bromine molecules to the olefinic bonds of CDT.

1. はじめに

1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロドデカン (以下 HBCD と略す) は、発泡ポリスチレンおよび HIPS (耐衝撃性ポリスチレン) 用の難燃剤として広く利用されている。本化合物は、6 原子の臭素を 1, 5, 9-シクロドデカトリエン (以下 CDT と略す) へ付加させることにより合成される。

合成によって得られる生成物は、高速液体クロマトグラフィーおよびマススペクトロメーターを用いた分析では、三種類の異性体の混合物であることが知られている。E. R. Larsen らは、これらをカラムから溶出する順番

に α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD と命名し、その熱安定性が、 $\gamma > \alpha > \beta$ の順に高いことを報告している¹⁾。

ところで、現在市場ではより耐熱性の高い HBCD へのニーズが高まっている。このため通常の合成方法により得られる HBCD は γ -HBCD を約 75% 含む混合物であるが、耐熱性を向上させる目的でこれを精製するなどして γ -HBCD の比率を約 90% に増加させた物が耐熱性グレードとして販売されている。すなわち、 γ -HBCD を高い選択率で合成する方法を見出せば、市場価値の高い製品とすることが可能となる。しかしながらこの γ -HBCD の立体構造が不明なため、この選択率の高い反応条件を検討するのは困難である。

このため、本研究では CDT の臭素化による HBCD の合成課程の課程の解析を行い、さらに、HBCD および反応中間体の各成分を合成し、その立体構造を四軸 X 線と NMR を用いて解析した。その結果、本反応は 1 種類の 2 臭素化物 (ジプロモシクロドデカジエン, 以下 DBCD と略す) と 2 種類の 4 臭素化物 (α , β -テトラプロモシクロドデセン, 以下 α -TBCD, β -TBCD と略す。なおこの異性体は, E. R. Larsen らの方法にしたがい命名した。) を經由する逐次反応で進行していること, また, CDT の二重結合部位への臭素付加反応はすべてトランス付加で進行することを明らかにしたので, 以下に報告する。

2. 実 験

(1) CDT の臭素化反応の経時変化

(1) 試 薬

臭素は東ソー製品を, また CDT, エタノール, 塩化メチレンは和光純薬社特級品をそのまま用いた。

(2) 反応装置および操作

反応装置は Fig. 1 に示す。

エタノール 100 ml, 塩化メチレン 100 ml, CDT 50.0 g (308 mmol) を反応装置に入れ, 攪拌を開始した。その中に, 臭素 147.7 g (924 mmol) を一定量ずつ 2 時間かけて滴下し反応させた。その間の反応温度は常に 30°C を維持した。臭素の滴下開始より 15, 30, 60, 90, 120 分後に反応液を 0.1 ml ずつサンプリングし, それに窒素ガスを吹きつけ溶媒を留去した後, アセトン 1.0 ml に溶解した。その溶液を溶離液で 10 ml になる

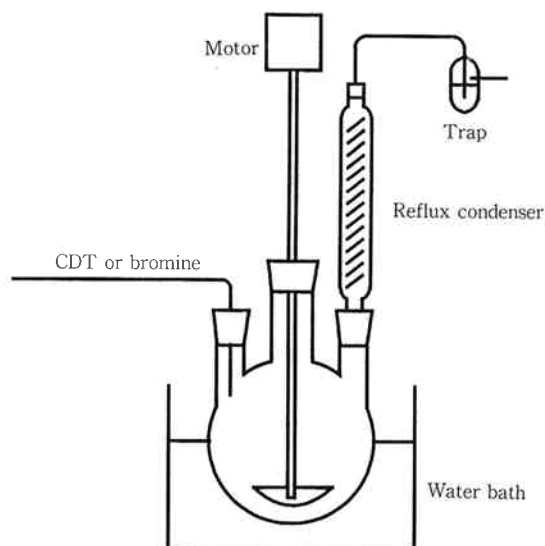


Fig. 1 Sketch of apparatus used to synthesize the brominated-CDT

ように希釈し, 高速液体クロマトグラフィーによって分析した。

(3) 分析方法

東ソー製の高速液体クロマトグラフィー [ポンプ: コンピュータコントロールマルチポンプ (CCPM), 検出器: 紫外線検出器 (UV-8000), カラム: TSKgel ODS-80TM (4.6 mmID×25 cm)] を用い, 次の条件で分析した。カラム温度: 室温 (25°C), 溶離液: アセトニトリル/水=80/20 (体積比), 流速: 0.8 ml/min。なお試料注入量は 100 μ l とし, 検出器の波長を UV 215 nm に設定した。

(2) HBCD 異性体と反応中間体の合成および同定

(1) 試 薬

臭素と CDT, エタノール, 塩化メチレンは上記反応と同じものを用いた。ジオキサンとクロロホルム, ヘキサン, アセトンは和光純薬社特級品を, アセトニトリルは Merck 社の液体クロマトグラフ用をそのまま用いた。シリカゲルはワコーゲル C-300 を, PLC プレートは Merck 製の PCL プレート シリカゲル 60F₂₅₄ 20×20 cm を用いた。

(2) 反応装置および操作

Fig. 1 に示した反応装置をすべての合成反応に使用した。

(a) γ -HBCD の合成

エタノール 350 ml と臭素 61.6 g (385 mmol) を反応装置に入れ, 攪拌を開始した。その中に CDT 12.5 g (77.0 mmol) を一定量ずつ 2 時間かけて滴下し, その後さらに 2 時間攪拌させて反応した。その間の反応温度は常に 30°C を維持した。反応後, 析出した結晶をろ過し, エタノールで洗浄後, 減圧下 (5 mmHg) 30°C で 2 時間乾燥した。

(b) α -HBCD, β -HBCD の合成

エタノール 125 ml, ジオキサン 125 ml, CDT 50.0 g (308 mmol) を反応装置に入れ, 攪拌を開始した。その中に臭素 147.7 g (924 mmol) を一定量ずつ 2 時間かけて滴下し, その後さらに 2 時間攪拌させて反応した。その間の反応温度は常に 55°C を維持した。反応後, 析出した結晶をろ過し, エタノールで洗浄後, 減圧下 (5 mmHg) 30°C で 2 時間乾燥した。この反応により α -HBCD 13.4%, β -HBCD 16.8%, γ -HBCD 68.8%, β -TBCD 1.2% を含む混合結晶が得られた。

この中の γ -HBCD の分率を減少させるために, アセトン溶媒中で γ -HBCD のみを結晶化させ, 固体として系外に除去する操作を 3 回繰返した。最終的に得られた

ろ液の溶媒を留去して得られた固形分を、アセトニトリル/水=80/20 (体積比) の混合溶媒を用い室温で再結晶した。得られた結晶の純度は、 α -HBCD 40.0%, β -HBCD 46.9%, γ -HBCD 5.9%, β -TBCD 7.3% であった。PLC プレートを用いた薄層クロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン=3/2 (体積比), 検出: UV 光 254 nm) で各成分を分離した。

(c) β -TBCD の合成

エタノール 500 ml と CDT 50.0 g (308 mmol) を反応装置に入れ、攪拌を開始した。その中に臭素 108.3 g (678 mmol) を一定量づつ 2 時間かけて滴下し、その後さらに 2 時間攪拌させて反応した。その間の反応温度は常に 30°C を維持した。析出した結晶をろ過し、その結晶をアセトンに溶解し室温で再結晶をする操作を 3 回繰返した。析出した結晶をろ過し、減圧下 (5 mmHg) 30°C で 2 時間乾燥した。

(d) α -TBCD の合成

エタノール 750 ml と CDT 75.0 g (462 mmol) を反応装置に入れ、攪拌を開始した。その中に臭素 162.5 g (1017 mmol) を一定量づつ 2 時間かけて滴下し、その後さらに 2 時間攪拌させて反応した。その間の反応温度は常に 30°C を維持した。反応終了後反応液をろ過し、結晶とろ液に分離した。その後、ろ液の溶媒を 30°C 以下で減圧留去し、得られた固形分を、シリカゲルカラムで分離した [充填剤: ワコーゲル C-300 ϕ 80 mm \times 39 cm, 溶離液: ヘキサン/クロロホルム=80/20 (体積比)]。目的の画分を集め溶媒を留去し得られた固形分をクロロホルムに溶解し、室温で再結晶した。析出した結晶をろ過し、減圧下 (5 mmHg) 30°C で 2 時間乾燥した。

(e) DBCD の合成

エタノール 500 ml と CDT 50.0 g (308 mmol) を反応装置に入れ、攪拌を開始した。その中に臭素 54.2 g

(339 mmol) を一定量づつ 1.5 時間かけて滴下し、その後さらに 2 時間攪拌させて反応した。その間の反応温度は常に 3°C を維持した。反応終了後反応液をろ過し、結晶とろ液に分離した。その後、ろ液の溶媒を 30°C 以下で減圧留去し、得られた固形分を、シリカゲルカラムで分離した (充填剤: ワコーゲル C-300 ϕ 80 mm \times 39 cm, 溶離液: ヘキサン)。目的の画分を集め溶媒を留去し得られた固形分をクロロホルムに溶解し、室温で再結晶した。析出した結晶をろ過し、減圧下 (5 mmHg) 30°C で 2 時間乾燥した。

(3) 単離した化合物の同定

単離した化合物の収量と収率、純度を Table 1 に、また、融点と加熱重量減温度、さらに一部の結晶について元素分析の結果を Table 2 に示す。単離した各試料は、CDT の臭素化反応液の高速液体クロマトグラム (Fig. 2) に示すそれぞれの保持時間と等しいこと、さらにマスマスペクトル・パターンも等しいことから同じ物質であることを確認した。なおマスマスペクトルは、日本電子社製 JMS-D300 スペクトロメータを用い、ダイレクトマスで電子衝撃法により測定した。

〔3〕 各異性体および反応中間体の立体構造解析

上記方法で合成した 6 種の化合物のなかで、単結晶の

Table 1 Results of synthesis for HBCD isomer and intermediate

name	R. T. ¹⁾ (min)	yield (g)	yield (%)	purity (%)
α -HBCD	15.2	—	—	100
β -HBCD	16.2	—	—	100
α -TBCD	16.8	0.5	0.2	99.2
β -TBCD	17.4	13.5	9.1	98.3
DBCD	19.2	13.5	13.9	100
γ -HBCD	21.5	17.8	36.9	100

1) Retention time for HPLC

Table 2 Analytical data for HBCD isomer and intermediate

name	Elemental analysis			mp (°C)	TG weight loss (°C) ¹⁾	
	C	H	Br		5 %	50 %
α -HBCD	—	—	—	184~186	242	255
β -HBCD	22.3(22.46)	2.7(2.83)	74.2(74.71)	168~171	217	232
α -TBCD	—	—	—	126~130	217	229
β -TBCD	29.7(29.86)	3.6(3.73)	65.9(66.33)	164~166	214	257
CDT	—	—	—	-18	—	—
DBCD	—	—	—	58~60	164	222
γ -HBCD	22.5(22.46)	2.7(2.83)	73.6(74.71)	196~198	245	258

1) heating rate 10°C/min, in air 35 ml/min

出来た DBCD および β -TBCD, γ -HBCD については四軸X線回折測定を、また全ての化合物について溶液のNMR測定を行った。また γ -HBCD については ^{13}C -固体高分解能 NMR スペクトル測定も行った。

(1) 測定方法

四軸X線回折測定には、ENRAF-NOVIUS 社製 DIF-FRACTIS-586CAD4 システムを用いた。回折データおよび分析方法等の詳細は文献²⁾を参照されたい。

NMR スペクトルの測定はバリアン社製 VXR-300 型スペクトロメータを用いて行った。各試料の測定とも溶媒はベンゼン、クロロホルム、DMSO、ピリジンのうちから、測定温度との組み合わせでスペクトルの分離が最も良い溶媒を使用した。また、 ^{13}C -固体高分解能 NMR スペクトル測定には、バリアン社製 UNITY 400 型スペクトロメータを用いた。

3. 結果および考察

(1) CDT の臭素化反応の経時変化

CDT の臭素化反応液を ODS 逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーで分析すると、7成分あることがわかった (Fig. 2)。これらはマスペクトルにより、原料の CDT および3種類の6臭素化物、2種類の4臭素化物、1種類の2臭素化物から構成されていることがわかった。

Fig. 3 に、これらの各成分の分率の経時変化を示す。反応の初期では CDT が減少し、それに伴って DBCD の急激な増加と、TBCD の増加が認められる。反応の後期では DBCD は急激に減少し、TBCD も減少し、それに伴って HBCD は増加する。これらのことから、本反応は CDT に臭素が2原子ずつ付加することで、CDT から DBCD が、DBCD から TBCD が、TBCD から HBCD が生成するような逐次反応で進行していることがわかる。

(2) 四軸X線回折による構造解析

Table 3 に四軸X線測定した4種類のサンプルの測定/計算データ点数、信頼度係数、結晶のセル・パラメータおよび得られた立体構造を示す。これらのうち DBCD, β -TBCD および β -HBCD は信頼度因子 (R_w) が小さいので正確な構造が得られたと考えられる。しかしこれらと比較すると、 γ -HBCD の信頼度因子は多少大きい。四軸X線測定から得られた γ -HBCD の炭素と臭素間の結合距離と結合角度を、信頼度因子の一番小さい β -HBCD と比較してみると以下ようになる。結合距離は β -HBCD の場合には最大値が 1.985 Å で最小値

が 1.953 Å、平均が 1.967 Å であるのに対し、 γ -HBCD は最大値 2.04 Å、最小値 1.89 Å、平均値が 1.959 Å である。結合角度は、 β -HBCD の場合には107.2度から111.0度の範囲にあるが、 γ -HBCD の場合は102.8度から114.2度の範囲にある。つまり両者の間で結合距離および結合角の平均値に大きな差はないが、 β -HBCD と比較して γ -HBCD の方が数値のばらつきが大きい (詳細なデータについては文献²⁾参照)。一方、 γ -HBCD ではプロトン・エンハンス法による ^{13}C -固体高分解能 NMR スペクトルが得られなかった。これらのことにより、

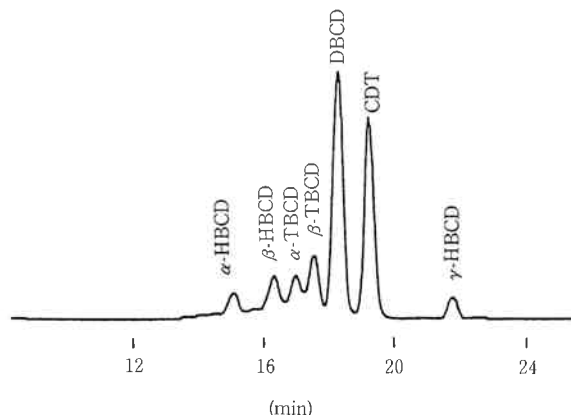


Fig. 2 Elution pattern of the bromination of CDT reaction mixture on HPLC

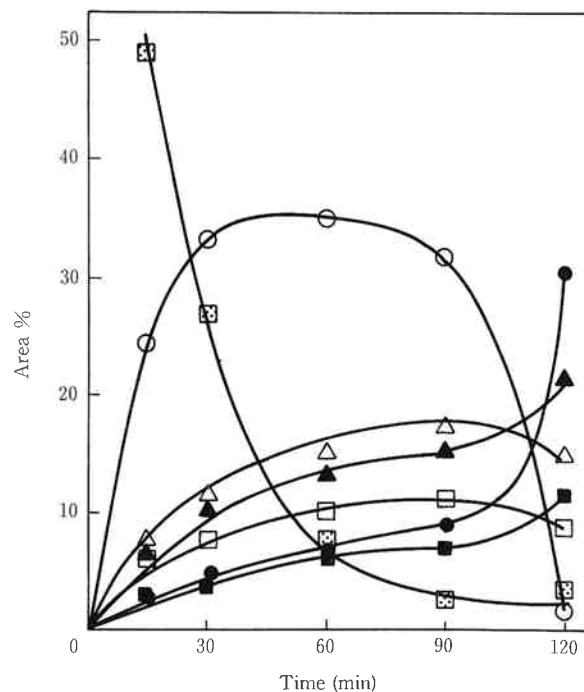
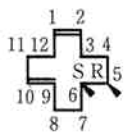



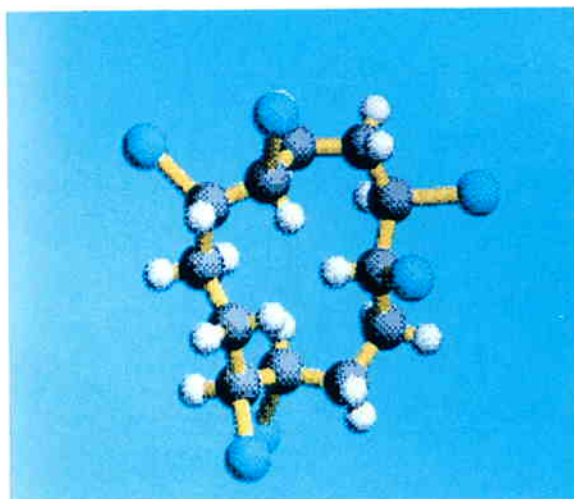


Fig. 3 Plot of dropped time of bromine vs area% on HPLC
 α -HBCD (■), β -HBCD (▲), γ -HBCD (●),
 α -TBCD (□), β -TBCD (△), DBCD (○),
CDT (□),

Table 3 Summary of crystallographic data

Sample Name	DBCD	β -TBCD	β -HBCD	γ -HBCD
Formula	$C_{12}H_{18}Br_2$	$C_{12}H_{18}Br_4$	$C_{12}H_{18}Br_6$	$C_{12}H_{18}Br_6$
Space group	$P112_1/a$	$P2_1/b2_1/c2_1/a$	$P12_1/n1$	$P2_1/b2_1/c2_1/a$
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic
Cell Parameters	$a=7.73, b=10.63$	$a=12.54, b=14.30$	$a=15.08, b=6.97$	$a=10.51, b=11.71$
(A)	$c=15.86, \gamma=77.1^\circ$	$c=17.16$	$c=16.94, \beta=99.1^\circ$	$c=29.05$
V	1272.1	3078.7	1785.9	3575.2
Z	4	8	4	8
M	322.1	481.9	641.8	641.8
Dcalc	1682	2079	2423	2385
Data Point	7062	10119	10618	4909
R	0.078	0.052	0.036	0.132
R _w	0.096	0.063	0.039	0.155
Structural formula				

Photo 1 Structural formula of γ -HBCD

γ -HBCD は結晶内部で分子が静止しておらず、何等かの分子運動をしていると考えられる。このため他の分子と比較して信頼度因子の値が大きいと考えられる。

しかしながら、このX線回折の計算は約2400のデータ点に対して行われたものであり、信頼度因子も極端に大きくはないので、得られた構造の原子位置は正確ではないが立体配座は正しいと考えられる。

このX線回折の解析から得られた γ -HBCD の立体構造を Photo. 1 に示す。

なお以下の考察で炭素の位置を明確にするため、Table. 3 の構造に番号を付加した。CDT のシス二重結合の2個の炭素を1, 2とし、以後右回りに3~12番とする。また、他の化合物の番号も対応する CDT の番号

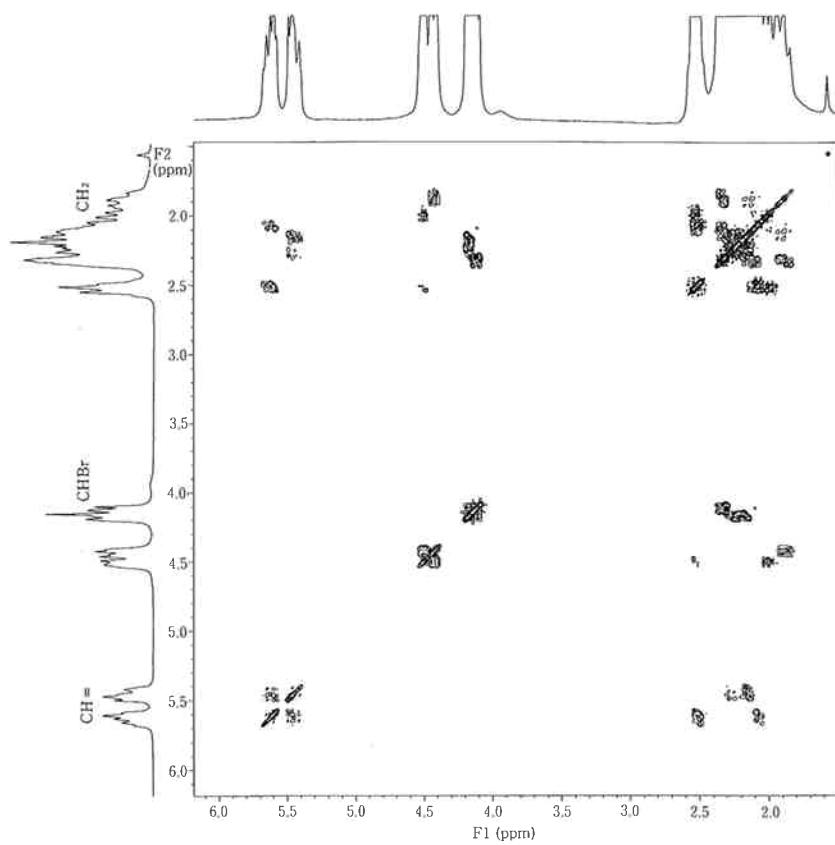
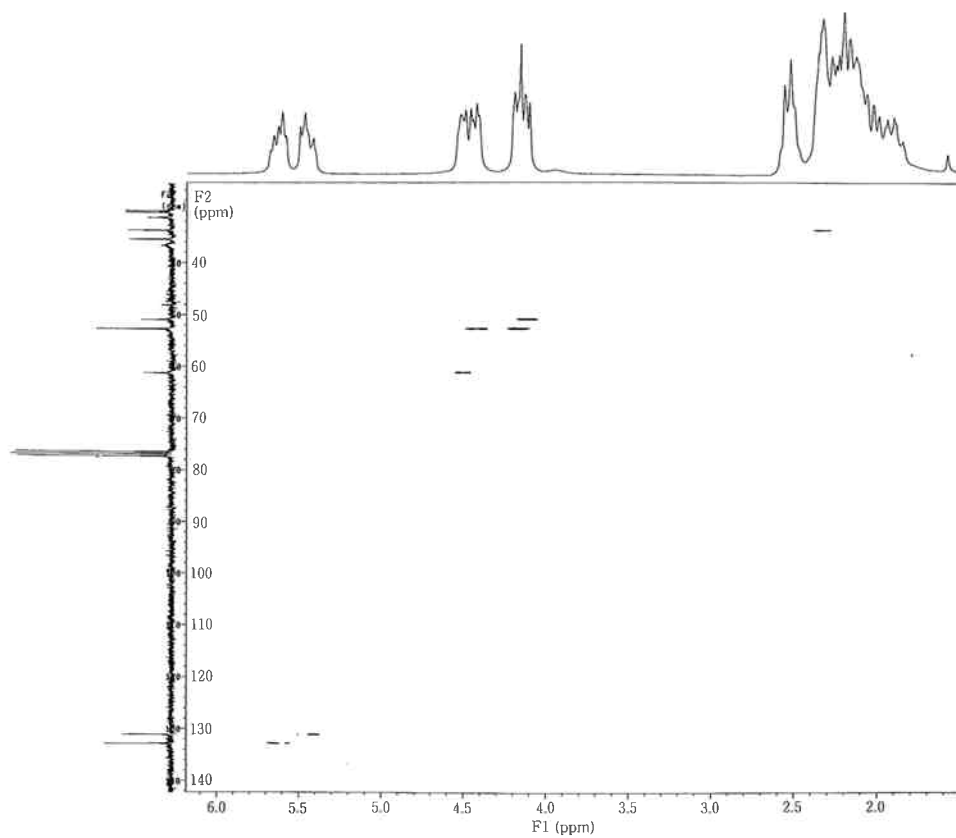
と同じとした。

(3) NMR による構造解析

Fig. 4 および 5 に α -TBCD のプロトン COSY および C/H シフト相関 NMR スペクトルを示す。この両スペクトルの解析から、 α -TBCD の12員環中の各炭素は、CHBr-, CHBr-, CH₂-, CH₂-, CHBr-, CHBr-, CH₂-, CH₂-CH=, CH=, CH₂-, CH₂- の順に並んで結合していることがわかる。つまり本化合物は、CDT の3ヶ所の二重結合のうち2ヶ所の二重結合のそれぞれの炭素に臭素が一個ずつ付加したものである。つまり、反応中にプロトンの移動反応や、1つの炭素に2個の臭素が付加した反応が起こっていないことを示している。さらに、Fig. 6 に α および β -TBCD のマス・スペクトルを示す。両試料のスペクトルがほぼ同じパターンを示していることは、臭素の立体的な配座が異なるか、CDT の3ヶ所の二重結合の異なる位置に臭素が付加した異性体であることを示している。

同様な考察から、 α -HBCD は他の2種の HBCD と同様、6個の臭素が CDT の二重結合炭素にそれぞれ一個ずつ付加した構造を有することがわかる。

しかしながら臭素の多置換化合物では、大きな臭素原子間での相互の立体障害があり、さらに臭素原子の電気陰性度が大きいため立体配座のわずかな違いで ¹³C-NMR の化学シフトが大きく変化する。この結果、個々の化合物の NMR データのみでその構造を決定することが困難である。このため、原料の CDT および各反応中間体等の NMR スペクトルを相互に比較するこ

Fig. 4 COSY spectrum of α -TBCDFig. 5 C/H COSY spectrum of α -TBCD

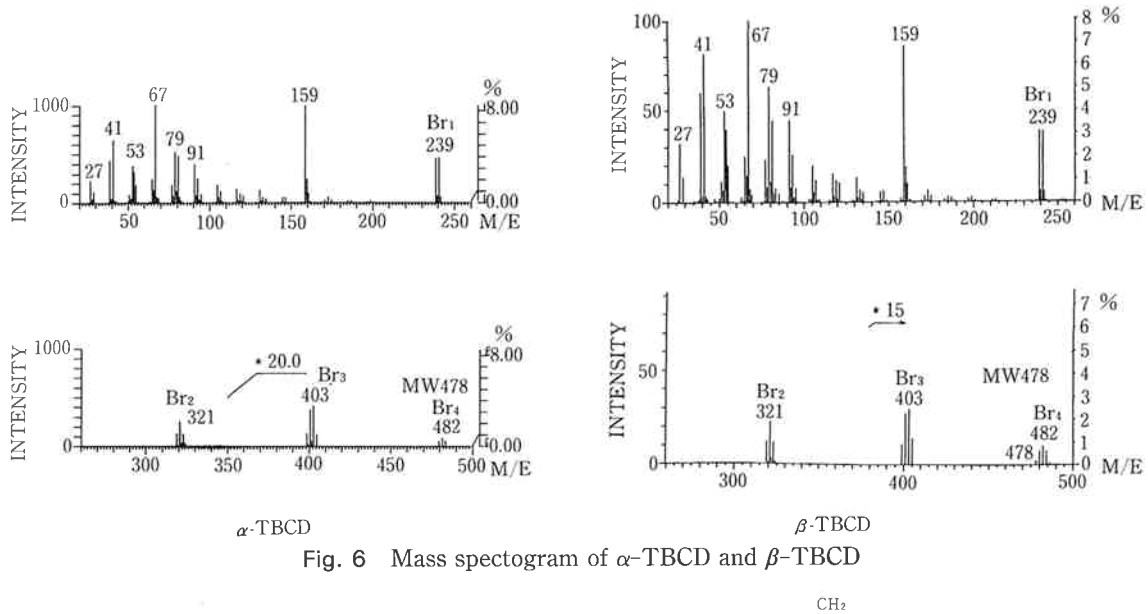


Fig. 6 Mass spectrometry of α -TBCD and β -TBCD

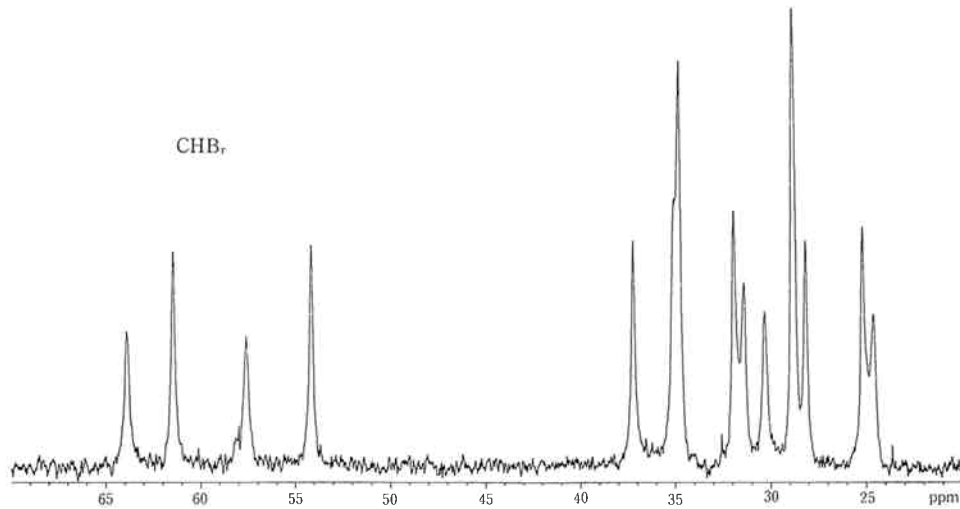


Fig. 7 Carbon NMR spectrum of DBCD

とで、 α -TBCD と α -HBCD の立体配座を検討した。

(1) DBCD の NMR のスペクトル

X線回折の解析結果から、CDT の 5, 6 位の炭素の位置に、二個の臭素が 5R, 6S の立体配座で付加した化合物であることがわかっている。

Fig. 7 にこの化合物の ¹³C-NMR スペクトルを示す。これより明らかなように、本スペクトルでは CH₂, CHBr に起因するピークがそれぞれ10本 (12本分)、4本観測される。この数はX線回折の解析から得られた構造より推定されるピーク数の2倍である。

この原因として、

- 1) 2個の臭素原子の配座が鏡面对称に付加した分子が混合している。
- 2) 本試料が2種の混合物で、X線回折ではその内の一

方のみから出来た単結晶を測定した。

- 3) 溶液中でエネルギー差が小さい二つの安定配座があり、それらが平衡状態で存在している。
- の三つの場合が考えられる。

このうち1)の原因の場合は、X線、マススペクトルおよび今回用いた条件での高速液体クロマトグラフィーのいずれの装置とも同じスペクトルパターンを与えるため区別できない。また NMR の場合、同一分子内にある遠隔官能基間の分子内相互作用が強い場合にこれら光学異性体に起因するピークが分離する場合がある。しかしその場合でも、その間の化学シフト差はただか 0.01~0.05 ppm 程度で、このように大きくシフトを生じるとは考えられない。さらに、このような場合に全ての炭素のピークが分裂することはない。

この物質を -20°C から室温の範囲で温度変化させて測定した ^{13}C -NMR スペクトルの解析の結果、12本のピークのうち6本のピークの強度が大きくなり残りの6本のピーク強度が減少している。この現象は本物質が2) の場合のように2種の混合物の場合には起こり得ない。この結果ピーク数の多い原因は3) と考えられる。

この信号強度の温度依存性の解析から、本試料は1つの物質であるが、溶液内でエネルギー差約 900 J/mol の二つの安定状態があり、その間で平衡状態にあることがわかった。

またこの化合物の ^1H -NMR スペクトルによると、二重結合部分のプロトン間に約 15 Hz のカップリングを有するトランス結合部と、プロトン間のシフトがほとんどないシス結合に起因するピークが観測される。これは、CDT とほぼ同じ化学シフトおよびカップリング・パターンで現れている。このことから本化合物は CDT のトランス二重結合の一方に2個の臭素が付加した化合物であることが確認できる。

なお原因1) の鏡面对称に付加した分子は NMR でも同じピークを与える可能性が高いので、以下ではこの対称体を区別しないで考察を行った。

(2) β -TBCD

X線回折解析結果から1, 2, 5, 6の炭素の位置に4個の臭素が1R-2R, 5R-6Sの立体配座で付加した化合物であることがわかっている。TBCDと同様に、X線回折の結果から得られた構造より推定されるピーク数の2倍が、 ^{13}C -NMR スペクトルで観察される。この試料も、 -20°C から室温までの範囲で温度変化させた ^{13}C -NMR スペクトルの強度の解析から、溶液中で二つの安定配座を持ちその間のエネルギー差は約 900 J/mol であることがわかった。

^1H -NMR スペクトルで、二重結合の位置に約 15 Hz のJ値をもつカップリングパターンが見られる。この値は、原料 CDT や TBCD で見いだされたトランス二重結合の二つの水素間のJ値に相当する。従って、 β -TBCD はトランス二重結合が一つ残った構造であると確認出来る。

(3) α -TBCD

本化合物の ^1H -NMR スペクトルで二重結合の位置に約 15 Hz のJ値をもつカップリングパターンが見られる。このことから α -TBCD は β -TBCD と同じく、DBCD のシス二重結合部が臭素化したものとわかる。またこの化合物の ^{13}C -NMR スペクトルは、全ての炭素が分離した12本のピークを与える。これは本化合物が

対称性のない構造であることを示している。

この α -TBCD は DBCD のシス二重結合部に臭素が付加して生じる化合物であることより、この取り得る構造としては Fig. 8 の4種類が考えられる。このうちAは二回回転対称軸を有している。またBは β -TBCD である。さらに、 α -TBCD を単独の原料として臭素化すると α および β -HBCD が生じるが γ 体は生じない。しかし、 α -TBCD がDの構造の場合、二重結合部に臭素がどのように付加しても β -HBCD は生じない。以上のことから、A, B, Dは α -TBCD ではない。このことから、 α -TBCD はCに示す1S-2S, 5R-6Sの立体構造を有する化合物である。

(4) β および γ -HBCD

これらの化合物の ^{13}C -NMR スペクトルには、それぞれ12本および6本のピークがある。これは、X線からわかった構造で β 体には対称性がないが、 γ 体には C_2 対称軸があることと対応している。

(5) α -HBCD

本化合物の ^{13}C -NMR スペクトルのピーク数は6本である。すなわち本化合物は鏡面または二回回転の対称性を有する。さらに、本化合物は α -TBCD を原料とした臭素化反応からは生じるが β -TBCD からは生じない。これらの事実から、本物質は1S-2S, 5R-6S, 9S-10R, または1S-2S, 5R-6S, 9R-10Sの何れかの立体構造をしていると推測される。また、Fig. 9 のプロトン COSY スペクトルで、3種の CH_2 のうち2種は2個のプロトンが不等価で、1種の CH_2 が1本のピークとなっている。すなわち、1種の CH_2 のみが分子内

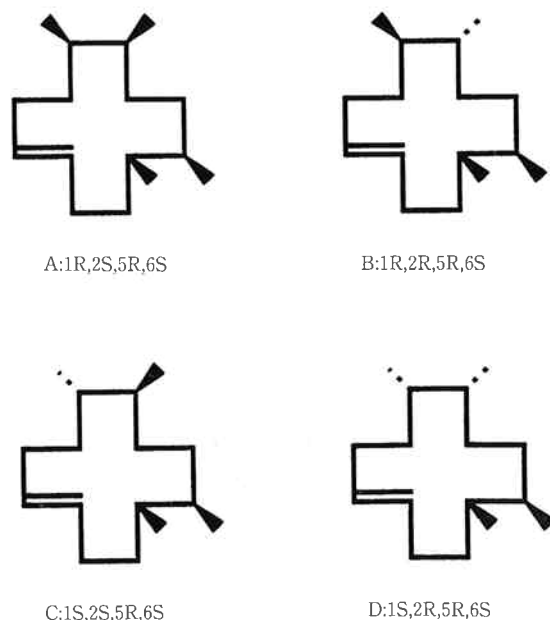


Fig. 8 Isomer of TBCD

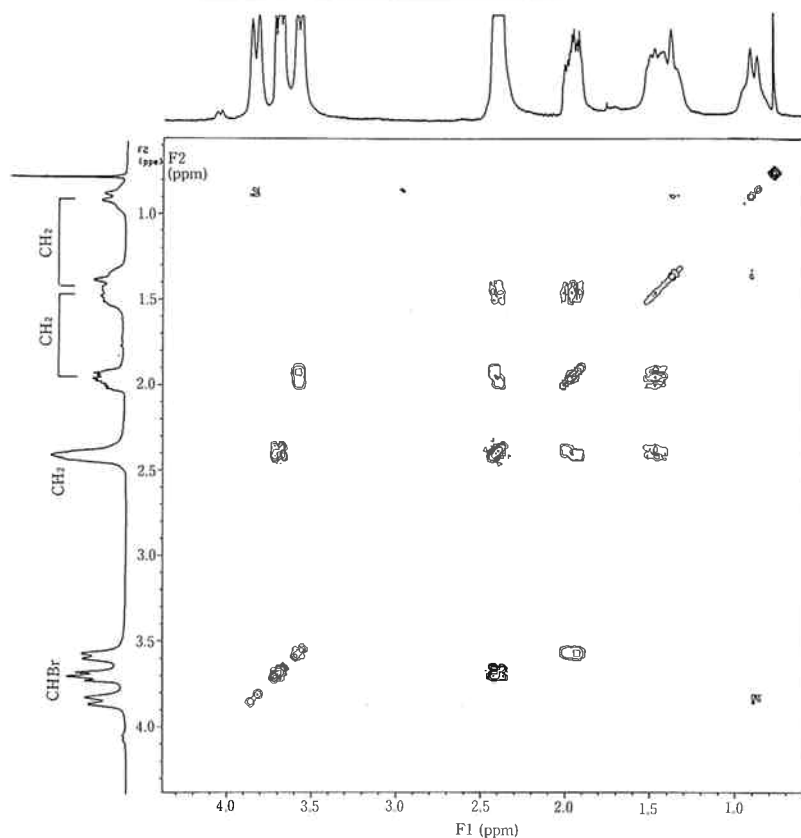


Fig. 9 COSY spectrum of α -HBCD

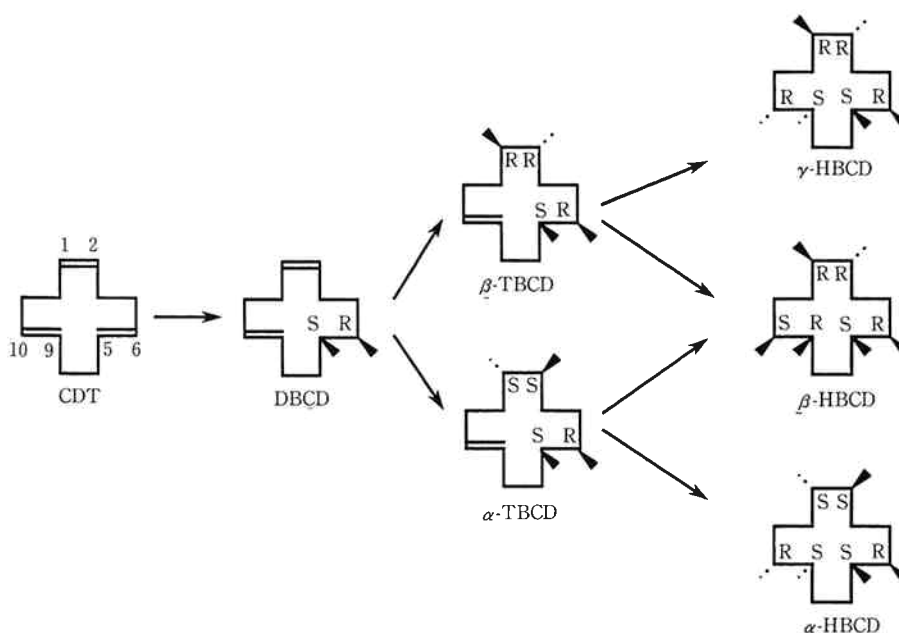


Fig. 10 Stereo representation of HBCD isomer and intermediate

回転の自由度を有している。さらに、プロトン COSY スペクトルの解析からこの1本となる CH_2 は前者の構造なら3 (および12) 位の、また、後者なら4 (および7) 位に対応する。

この両構造について分子モデリングを行うと、前者では1-2位の炭素原子間の軸の周りを中心に12-3の炭

素部分に比較的大きな回転自由度がある。この結果、8位の炭素に結合した2個のプロトンは等価な化学シフトを与えると考えられる。これに対し、後者では臭素原子間の立体障害のため、4位の炭素部分を含め、分子内回転の自由度はほとんどない。このため、3種の CH_2 の2個のプロトンはすべて非等価となり2個のプロトンか

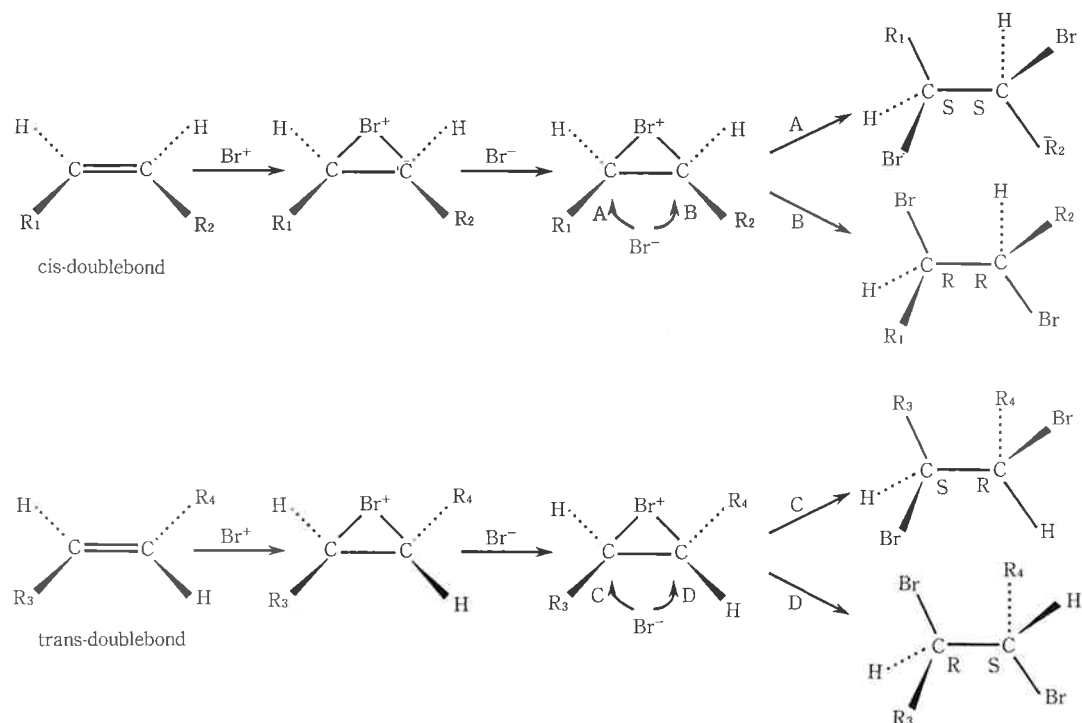


Fig. 11 Reaction scheme of bromination of cis-, trans-doublebond

らのピークが同じ位置に生じることはない。このことから α -HBCD は前者の 1S-2S, 5R-6S, 9S-10R の立体構造を有する物と判明した。

以上、X線回折および NMR の解析より明らかとなった HBCD 合成の反応中間体の構造および反応経路を Fig. 10 に示す。

〔4〕 臭素化反応の機構

臭素の二重結合へのトランス付加は、三員環中間体のブロモニウムイオンを形成し、その後 Br^- が Br^+ の裏側から攻撃するような反応機構が考えられている。Fig. 11 に示すように、シス二重結合の場合は、 Br^- が A の付加をおこすと立体配座は SS になり、B の付加をおこすと RR になる。トランス二重結合の場合は、C の付加をおこすと SR に、D の付加をおこすと RS の立体配座をとるようになる。HBCD の異性体および反応中間体の立体配座について、今回の解析で得られた結果をもとに考察してみると、CDT の 1, 2 位のシス二重結合へ臭素が付加した場合の立体配座は RR または SS であり、5, 6 位と 9, 10 位のトランス二重結合の場合には RS または SR であった。このことより、CDT 中の二重結合への臭素の付加はすべてトランス付加反応で進むことがわかる。

4. ま と め

NMR と四軸 X 線回折を用いた構造解析により、HBCD の 3 種の異性体および 3 種の反応中間体の立体構造を明確にした。またこの解析結果より、CDT への臭素の付加反応は、すべてのトランス付加で進行していることが明らかとなった。

本研究を行なうにあたり、X線構造解析で大変お世話になった宮崎大学工学部・今田清久教授ならびに宮崎大学工学部大学院修士課程・北村氏に、また、固体高分解能 NMR の測定を行っていただきました、バリアン・インストゥルメン・リミテッドの串田氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) E. R. Larsen, E. L. Ecker; *J. Fire Sci.*, 4 261 (1986)
- 2) 北村; “宮崎大学工学部工業化学科修士論文”, (1991)



著者
氏名 松葉隆雄
Takao MATSUBA
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第二研究室
副主任研究員



著者
氏名 河畑光時
Kouji KAWABATA
入社 昭和55年3月16日
所属 研究本部
化学研究所
第二研究室



著者
氏名 久保雅滋
Masashige KUBO
入社 昭和52年4月16日
所属 研究本部
研究企画推進室
主任研究員



著者
氏名 戸井田良晴
Yoshiharu TOIDA
入社 昭和63年1月11日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
主任研究員



著者
氏名 世良朋子
Tomoko SERA
入社 昭和62年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室