ポリイソプレンの化学反応の高分解能核磁気共鳴スペクトルによる研究

(昭和40年4月1日受理)

松崎 啓・藤波 公也*

1,4-ポリイソプレン (ゴム) にハロゲン化水素を付加させ、更にハロゲンを水素化リチウムアルミニウムを使って水素置換し、間接的にゴムに、水素付加させる方法の可能性および反応生成物の構造について、主として高分解能核磁気共鳴吸収を用いて検討した。

ゴムへのハロゲン化水素の付加反応は、Merkownikoff 則に従うこと、および副反応として環化が常に生じることが明らかにされた。

ハロゲン化水素化ゴムと水素化リチウムアルミニウムとの反応では、主としてハロゲンの水素置換と脱ハロゲン化水素の二つの反応が並行して起こっており、その割合は約 3:7 であることがわかった。

1 緒 言

1,4-ポリイソプレン (ゴム) の主鎖の二重結合に対する化学反応は、古くより化学的興味もしくは実用的な性質改良の目的から多くの研究者によって試みられてきた。近年合成ゴムの開発が著しく進み、従来のジエン系高分子とは別に、エチレン-プロピレン共重合体がゴムとしてすぐれた性質を持つことが知られ、実用に供せられているが、その構造等については現在のところあまり明らかにされていない。ゴムの主鎖の二重結合に水素を付加させることによって、エチレン-プロピレンの交互共重合体に相当するものができ、一種のモデル化合物となる。

ゴムに対する水素添加に関しては、古く Staudinger ら¹⁾ による広汎な研究があり、最近においても研究が行なわれているが、これまでの水素添加反応はすべて接触水添法であった。著者らは、触媒を用いない化学反応によって、水素化ゴムを作ること考えた。水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) は優秀な還元剤として知られているが、一般に、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合に水素付加をしない。しかし LiAlH_4 はハロゲンを水素と置換する能力は有するので、(1) 式に示すようにゴムにハロゲン化水素 (HX) を付加させ、更に (2) 式によってこのハロゲンを水素で置換させることを試みた。

ただし X は Cl, Br または I

(1) の反応は昔から知られており、特に X が Cl の場合には、反応生成物が実用性があることから幾多の報文がある²⁾。X が Br または I の場合には、反応生成物が実用性に乏しいために、ほとんど反応についての検討が行なわれていない³⁾。

(2) の反応については、まだ報告はされていないが、ポリ塩

化ビニルと LiAlH_4 の反応については Cotman⁴⁾, Batzer ら⁵⁾, Hahn ら⁶⁾ によって検討されている。彼らはいずれもポリ塩化ビニルの還元によってポリエチレン状のものを得ており、分枝構造を検討している。本研究ではハロゲン化水素化ゴムおよびその還元反応生成物の構造を赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) および特に高分解能核磁気共鳴スペクトル (NMR スペクトル) によって検討した。シスおよびトランスポリイソプレンについては Chen⁷⁾ および Golub ら⁸⁾, 塩化水素化ポリイソプレンについては Golub ら⁹⁾ によってその NMR スペクトルが報告されているが、臭化水素およびヨウ化水素を付加させたポリイソプレン、およびそれらの還元物の NMR による研究は行なわれていない。

2 実 験

2.1 実験試料

Shell 製 Califlex IR-307 (シス 1,4 結合 92%, 3,4 結合 8%) をシス 1,4-ポリイソプレン (C) として用い、天然に産するグッタペルカをトランス 1,4-ポリイソプレン (G) として用いた。いずれも試料はベンゼンに溶解した後、ろ過して不溶分を除き、メタノール中に沈殿させることによって精製し、以後の反応に用いた。また、比較のために用いたエチレン-プロピレンゴム (Montecatini 製 Dutral N および Enjay 製 Enjay 460) はクロロホルム-メタノールで再沈殿して精製した。

2.2 ハロゲン化水素化反応

2.2.1 ハロゲン化水素ガス¹⁰⁾

塩化水素ガス: 濃塩酸に濃硫酸を滴下し、発生ガスは濃硫酸、塩化カルシウムで脱水した。

臭化水素ガス: テトラリンに臭素を滴下し、発生ガスはテトラリン中を通した後乾燥した。

ヨウ化水素ガス: 五酸化リンに約 57% ヨウ化水素酸を滴下し、発生ガスは少量の濃ヨウ化カルシウム水溶液で洗浄した後、五酸化リンで乾燥し、液体窒素につけたトラップで固化させた。反応

- 4) J. D. Cotman, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2790 (1955).
- 5) H. Batzer, A. Nisch, *Makromol. Chem.* 16, 69 (1955); 22, 131 (1957).
- 6) W. Hahn, W. Müller, *Makromol. Chem.* 16, 71 (1955).
- 7) H. Y. Chen, *Anal. Chem.* 34, 1134, 1793 (1962).
- 8) M. A. Golub, S. A. Fuqua, N. S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4981 (1962).
- 9) M. A. Golub, J. Heller, *J. Polymer Sci. B* 2, 723 (1964).
- 10) 日本化学会編, “実験化学講座 9”, 丸善 (1958), p. 6~10.

* Kei MATSUZAKI, Kimiya FUJINAMI 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷。

- 1) H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta* 13, 1321 (1930).
- 2) 例えば, J. B. Pande, D. Raghunath, C. S. Ramakrishnan, *Makromol. Chem.* 20, 181 (1956).
- 3) C. Harries, *Ber.* 46, 733 (1913).

に使用する際には、トラップを約 -30°C に温めて徐々にガスを発生させた。

2・2・2 ハロゲン化水素とゴムの反応 ゴム (C または G) の約 2% ベンゼン、またはクロロホルム溶液 500 ml を 1 l フラスコに入れ、ガス吹き込み管、水銀シール付カキマゼ器および還流冷却器をつけて、乾燥ハロゲン化水素ガスを約 1.3 l/hr の速度で吹き込んだ。副反応を避けるために反応は室温で、最高 45 時間反応を行なわせた。またヨウ化水素化反応は、ヨウ化水素および反応生成物の分解を避けるために遮光下で行なった。

反応生成物は反応溶液をメタノール中に注ぎ沈殿させてとり出し、更にクロロホルム-メタノールで再沈殿して精製した後、凍結乾燥した。

2・3 ハロゲン化水素化ゴムと LiAlH_4 の反応

2・2・2 で得られたハロゲン化水素化ゴム 3.0 g を精製テトラヒドロフラン (THF) 200 ml に溶解し、これに LiAlH_4 1.5~2.0 g を含む THF 溶液 200 ml を加え、窒素雰囲気下でかきまぜながら、100~200 時間 THF の沸点 (66°C) に加熱して反応を行なわせた。反応初期においては完全に溶解していたポリマーが反応の進行につれて不溶となり、溶液上に浮かんでくる場合もあったが、少量のデカリンを添加することによって均一系反応とした。

100 または 200 時間後、加熱かきまぜを停止し、反応容器を氷冷しながらきわめて徐々に蒸留水を注ぎ、残存している LiAlH_4 を分解した。水と LiAlH_4 の激しい反応が終了した後、更に多量の水を加えるとポリマーとアルミニウム化合物が沈殿するが、これに 1:1 硝酸約 50 ml をかきまぜながら加えると、アルミニウム化合物は溶解し、ポリマーは水面上に浮上した。これを集めてクロロホルムに溶解し不溶分を除いて精製した。

2・4 ゴムの接触水添

2・3 で得られた試料と比較検討するため、ゴムの接触水添反応生成物を調製した。精製した G 0.7 g を 70 ml シクロヘキサンに溶解し、触媒としてパラジウム黒 2.0 g を加え、オートクレープで水素圧約 50 kg/cm²、温度 60°C で 100 時間反応させた。反応生成物はクロロホルム-メタノールで再沈殿して精製した後、NMR スペクトルを測定した。

2・5 IR および NMR スペクトル

IR は測定試料のクロロホルム溶液を岩塩板に塗布し、薄膜を作り、1 昼夜以上 1~2 mmHg で真空乾燥した後、日本分光製 DS 301 型赤外分光器でスペクトルを測定した。

NMR は主として日本電子製 JNM-C-60 型高分解能核磁気共鳴装置により測定した。溶媒としては四塩化炭素が最も望ましいが、一部の試料が不溶となるため、溶解性のすぐれたクロロホルムを溶媒として用いることに統一した。試料濃度は溶解度に差があるため試料によって異なるが、3~10 wt% であり、測定温度は約 45°C であった。なお参考のために測定した市販エチレン-プロピレンゴムは高粘度の溶液となり、 45°C では分解能が悪く、更に高温で測定する必要があるため、溶媒に四塩化エチレン (bp 121°C) を用い、約 105°C でスペクトルを測定した。

3 結果および考察

3・1 ハロゲン化水素化ゴム

シスポリイソプレン (C) への塩化水素の付加は非常に遅く、45 時間反応後で塩素含量 31.0% の塩化水素化物 (C-Cl) が得

られた。トランスポリイソプレン (G) は 11 時間の反応で塩素含量 29.9% の塩化水素化物 (G-Cl) となった。臭化水素と C との反応では 10 時間で臭素含量 49.9% のもの (C-Br)、ヨウ化水素と C では 6 時間でヨウ素含量 62.8% のもの (C-I) がそれぞれ得られた※¹。

図 1 に C, G, C-Cl, C-Br および C-I の IR スペクトルを示す。G-Cl の IR スペクトルは C-Cl のそれと完全に同じであったので省略した。ハロゲン化水素が付加すると 1650 cm^{-1} にあった C=C 伸縮振動による吸収がほぼ消失し、ハロゲンの種類によらず、代って 750 cm^{-1} に大きな吸収があらわれてくる。C と G はその IR スペクトルにかなりの差が認められるのに、前述のように C-Cl と G-Cl は全く同一のスペクトルを示した。また、岩塩領域だけでは C-Cl, C-Br, C-I の IR スペクトルには大きな差はなく、ハロゲンの種類を判別することはできなかった。

図 1 ポリイソプレンおよびハロゲン化水素付加物の IR スペクトル

C: シスポリイソプレン G: トランスポリイソプレン C-Cl: 塩化水素付加ゴム
C-Br: 臭化水素付加ゴム C-I: ヨウ化水素付加ゴム

図 2 (a) シスポリイソプレン (C) および (b) トランスポリイソプレン (G) の NMR スペクトル

(クロロホルム溶液, 45°C)

※¹ 二重結合にハロゲン化水素が完全に付加すれば、塩化水素の場合には塩素含量 33.9%, 臭化水素の場合には臭素含量 53.6%, ヨウ化水素の場合にはヨウ素含量 64.8% となる。

表 3 ハロゲン化水素化ゴムの LiAlH_4 還元物中の
ハロゲン量 (%) (カッコ内は略称)

反応時間(hr)	塩化水素化物	臭化水素化物	ヨウ化水素化物
0	31.0 (C-Cl)	49.9 (C-Br)	62.8 (C-I)
100	—	3.7 (—)	0.0 (C-I-H)
200	14.6(C-Cl-H)	0.0(C-Br-H)	—

C-Cl-H, C-Br-H および C-I-H は、すべて非常に粘性の高い白色のゴム状物質であった。C-Cl-H と C-Br-H の IR スペクトルを図 4 に示す。C-I-H は C-Br-H のそれと全く同一であったので省略した。C-Cl-H は、ハロゲン分析からもわかるように、約 50% が未反応であるために、もとの C-Cl と似たスペクトルを示したが、 750 cm^{-1} の吸収が減少している。C-Br-H では 750 cm^{-1} の吸収は完全に消滅した。図 4 にみられるように、特に 1500 cm^{-1} 以下の吸収はブロードなために、IR スペクトルからははっきりした構造を知ることはできないが、 3400 cm^{-1} 付近に -OH によると思われる幅広い吸収、 1710 cm^{-1} 付近に $>\text{C}=\text{O}$ によると思われる吸収、および 1650 cm^{-1} に $-\text{C}=\text{C}-$ による吸収が認められる。これらのうち、-OH がポリマー中に導入されることは、ポリ塩化ビニルの LiAlH_4 による還元^{4,5)} の場合にも認められており、次のような機構で還元剤中の金属 (M) がポリマー中のハロゲンと一種のグリニャール試薬的な結合を作り、これに窒素中の微量の酸素などが作用してできたと思われる。

図 4 塩化水素化ゴム還元物 (C-Cl-H) および臭化水素化ゴム還元物 (C-Br-H) の IR スペクトル

図 5 塩化水素化ゴム還元物 (C-Cl-H) の NMR スペクトル
(クロロホルム溶液, 45°C)

$>\text{C}=\text{O}$ 基は強力な還元剤 LiAlH_4 の下では還元されて $>\text{CH}-\text{OH}$ になっているはずである。結局これは $-\text{C}=\text{C}-$ の存在が認められるように、脱ハロゲン化水素反応によって二重結合を生じ、これが精製操作中に酸化されて、ポリマー中に $>\text{C}=\text{O}$ 基が導入されたと考えられる。

C-Cl-H, C-Br-H および C-I-H の NMR スペクトルをそれぞれ図 5, 図 6 および図 7 に示す。図 5 からこのポリマー中には

図 6 臭化水素化ゴム還元物 (C-Br-H) の NMR スペクトル
(クロロホルム溶液, 45°C)

図 7 ヨウ化水素化ゴム還元物 (C-I-H) の NMR スペクトル
(クロロホルム溶液, 45°C)

表 4 還元反応生成物の構造と τ 値

構 造	τ 値		
	メチル	メチレン	メチン
(a) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	8.47	8.31	—
(b) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array}$	9.18, 9.08	8.72	—
(c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	8.42, 8.35	8.0	4.9
(d) $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	—	5.28	—
(e) 環化構造	9.0	—	—

表 4 のような各種の構造が存在していることがわかる。

(a) は未反応のまま残っている部分で、メチル基が 8.47 τ に、メチレン基が 8.31 τ に吸収を示している。(b) はハロゲンが水素置換を受けた構造であり、後述の接触水添ゴムの NMR スペクトル (図 8) にみられるように、8.72 τ にメチレン基、9.08 および 9.18 τ にメチル基の吸収が認められる。なお試料 C-Cl に存在した (e) の環化構造のために、図 5 のメチル基の吸収は図 8 のそれに比べるとやや複雑である。(c) は副反応として脱ハロゲン化水素反応が起こり、元のゴム構造に戻ったものである。8.42 τ にトランス結合のメチル基、8.0 τ 付近にメチレン基、4.9 τ 付近にメチン基の吸収がみられる。シス結合のメチル基は (a) 構造のメチレン基のピークに隠れている。(d) もやはり脱ハロゲン化水素によって生ずる構造であるが、側鎖のメチル基の水素が引抜かれてビニル基ができたもので、5.28 τ にビニルのメチレン基の吸収が認められる。原試料のシスポリイソプレン (c) も 3,4 結合を持つために、この領域に吸収を示したが、図 2 (a) と図 5 とを比較すれば明らかなように、4.9 τ のピークに比して 5.3 τ のピークが図 5 では大きくなっていることから、(d) 構造の存在は確かであろう。

C-Br-H の NMR スペクトル (図 6) は C-Cl-H のそれと比べて、未反応構造がないだけ簡単になっており、水素置換、脱ハロゲン化水素などの反応により生成する (b), (c), (d), (e) 構造が認められる。また、脱ハロゲン化水素によって元のゴム構造に戻る際にシス構造 (8.35 τ) よりもトランス構造 (8.42 τ) が多く生成することがわかる。更に図 6 では 6.85 τ と 7.32 τ のトリプレットが認められる。6.85 τ のピークは、多分 IR スペクトルで認められたような酸化反応のために、 $\text{=C-CH}_2\text{-C(=O)-}$ という構造ができ、この中央のメチレン基によって生じたものであり、7.32 τ のトリプレットは脱ハロゲン化水素が隣接モノマー間で逆方向に起こり、 $\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-}$ のような構造ができ、この中央のメチレン基によって、現われたピークであろう。なお 8.57 および 8.81 τ の小さなピークは、水素置換を受けた構造のメチレン基によるものと考えられるが、現在のところ、はっきりと帰属はできない。また (d), (e) 構造は少ないと考えられるので、水素置換により生成する構造 (b) のメチル基と、脱ハロゲン化水素により生成する構造 (c) のメチル基の面積の比より両反応の割合を推定すれば、約 3:7 で、かなり脱ハロゲン化水素が起こっていることが判る。

C-I-H の NMR スペクトル (図 7) も C-Br-H とほぼ同様の帰属を行なうことができる。C-Br-H の場合と同様にして水素置換と脱ハロゲン化水素の割合を推定すれば、やはり約 3:7 で後者が優勢である。

3.3 接触水添ゴムとエチレン-プロピレンゴムの NMR スペクトル

2.4 の方法で得られた接触水添ゴムの NMR スペクトルを図

8 に示す。水添された部分のメチル基によるピークが 9.08 および 9.18 τ 、メチレン基によるピークが 8.72 τ にあらわれており、未反応ゴム部分のメチル基が 8.42 τ 、メチレン基が 8.01 τ 、メチン基が 4.9 τ に吸収を示している。9.1 τ 付近のピークと、8.42 τ のピークの面積を比較することによって、約 80% の水素添加が行なわれたことがわかった。また、8.42 τ (トランス) の吸収のみが認められることから、この条件ではシスへの異性化は起こっていない。

図 8 部分接触水添ゴムの NMR スペクトル
(四塩化エチレン溶液, 105°C)

図 9 EPR の NMR スペクトル
(a): Enjay 460 (b): Dutral N (四塩化エチレン溶液, 105°C)

図 9 に 2 種類の市販エチレン-プロピレンゴム (EPR) の NMR スペクトルを示したが、エチレンとプロピレンの組成比が異なっているにもかかわらず、ピークの形、位置等が図 8 と全く同じであった。従ってこれらの EPR の NMR スペクトルからは、エチレンとプロピレンの組成比は額田らの考え方¹²⁾ で求めうるが^{※2}、sequence length などの微細構造を求めることはできないようである。

12) 額田, 大西, 第 12 回高分子討論会 (1963).

※2 Dutral N および Enjay 460 のエチレン-プロピレン比はそれぞれ 5:5, 7:3 とされているが、NMR スペクトルから求めた値はいずれも 55:45 であった。