ポリアクリル酸メチルおよび α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルの高分解能核磁気共鳴スペクトル

(昭和40年4月13日受理)

松崎 啓*・瓜生敏之*・為田周明*・竹内 誠**

アイソタクチックおよびシンジオタクチック・ポリアクリル酸メチルを合成し、その 60 Mc と 100 Mc の NMR スペクトルを解析した。ポリアクリル酸メチルのモデル化合物として、*meso* および *dl* の α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルを合成し、NMR スペクトルからカップリング定数とケミカルシフトを求め、ポリマーの解析に役立てた。また、ポリアクリロニトリル- α -*d* を重硫酸で加水分解して誘導したポリ(アクリル酸- α -*d* メチル) の NMR スペクトルから、メチレンプロトンのカップリング定数 ($J_{gem(H\beta_2-H\beta_1)}=13.8$ cps) とケミカルシフト ($H_{\beta_1}=7.90 \tau$, $H_{\beta_2}=8.34 \tau$) を得た。計算で求めた理論スペクトルは、実測スペクトルとよく合う。

1 緒 言

ポリアクリル酸エステルのうち、プロピルやブチルエステルについてはポリマーの立体構造は調べられている。しかし、ポリアクリル酸メチルは赤外吸収スペクトルにも立体構造と結びついた吸収の相違が現われず、その立体規則性は調べにくい。NMR スペクトルでは、アイソタクチックおよびシンジオタクチック・ポリマーの区別がつくのではないかと考え実験した。また、低分子のモデル化合物の NMR スペクトルには、ポリマーのそれと比較して、より明瞭なピークが現われることが期待できる。そこでモデル化合物について、カップリング定数とケミカルシフトを求め、それらがどの程度ポリマーのそれに近いかを検討するのも興味がある。モデル化合物として、アクリル酸メチルのダイマーと見なされる *meso* および *dl* の α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルを選んで、ポリマーと同条件で NMR スペクトルを測定した。

2 実 験

2.1 アイソタクチック・ポリアクリル酸メチルの合成

2.1.1 アクリル酸メチルの重合 プチルリチウムを触媒とし、トルエン溶液中で -78°C に 21 時間保って行なった。メタノールを少しずつ加えて反応停止後、メタノール中に沈殿させた。得られたポリマーはアセトンに溶解し、ろ過後メタノールに沈殿させることによって精製した。

2.1.2 アイソタクチック・ポリアクリル酸イソプロピル¹⁾からの誘導 アクリル酸イソプロピルはイソプロピルアルコールとアクリル酸から合成した。モノマーは、フェニルマグネシウムブロミドを触媒に使い、トルエン中 -78°C で 15 時間重合させた。ポリアクリル酸イソプロピルはヨウ化水素溶液中で加水分解²⁾、得られたポリアクリル酸をジアゾメタンでエステル化してポリアクリル酸メチルに変えた。

2.2 シンジオタクチック・ポリアクリル酸メチルの合成

2.2.1 γ 線による低温重合 アクリル酸メチルの 50% アセ

トン溶液を真空中で溶封したアンプル中に -78°C に保ち、 ^{60}Co からの γ 線を線量率 10^6 r/hr で 7 時間照射して、ポリアクリル酸メチルを得た。

2.2.2 ラジカル重合 シンジオタクチック構造に富むと考えられるアタクチックのポリアクリル酸メチルは、アゾビスイソブチロニトリル触媒で 65°C で塊状重合して合成した。

2.3 ポリ(アクリル酸- α -*d* メチル)の合成

ポリアクリロニトリル- α -*d* は、アクリロニトリルの α 位の水素を重水中で CaO を触媒に用いて重水素置換することによって合成したアクリロニトリル- α -*d* を³⁾、過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムからなるレドックス触媒で 40°C で重合させて得た。ポリマーは重硫酸と重水 (1:1) 中に 80°C で 71 時間保って加水分解した。得られたポリアクリル酸- α -*d* をジアゾメタンでエステル化して、ポリ(アクリル酸- α -*d* メチル)に変えた。ただし、このポリ(アクリル酸- α -*d* メチル)のエステル基のメチルの水素は一部分重水素で置換されている。

2.4 α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルの合成

67 g のメチルマロン酸ジエチル(東京化成製)と 75 g の α -ブロムイソブチル酸エチル(東京化成製)から Auwers ら⁴⁾の方法で、 α, α' -ジメチルグルタル酸の *meso* と *dl* の混合物を合成した。*meso* と *dl* の分割には Allinger⁵⁾ が用いた酸無水物にして分割する方法を使った。*meso* 体の mp 127°C で文献値と一致した。*dl* 体は *meso* 体を含んでいたため mp 118°C で文献値より低い。おのおの α, α' -ジメチルグルタル酸は、ジアゾメタンのベンゼン溶液でメチルエステル化し、反応後ベンゼンを蒸発させることによって、液状の α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルを得た。

2.5 NMR スペクトルの測定

日本電子製 60 Mc および 100 Mc の NMR スペクトロメータを使用した。ポリマーもモデル化合物のスペクトルも、5~10% の *o*-ジクロルベンゼン溶液で $140\sim 150^\circ\text{C}$ で測定した。ポリアクリル酸メチルのメチレンプロトンをメチンからデカップルする実験では、同社製デカップラーを使い、41.2 cps の周波数を同時にかけを行なった。理論スペクトルで電子計算機の必要なときは、OKITAC 5090 を用いた。

3) L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.* 35, 345 (1957); W. F. Cockburn, C. E. Hubbey, *Appl. Spectroscopy* 11, 188 (1957).

4) K. Auwers, J. F. Thorpe, *Ann.* 285, 310 (1895).

5) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 232 (1959).

* Kei MATSUZAKI, Toshiyuki URYU, Kaneaki TAMEDA
東京大学工学部工業化学科：東京都文京区。

** Makoto TAKEUCHI 日本電子株式会社：東京都昭島市。

1) C. G. Overberger, "Macromolecular Syntheses Vol. I", John Wiley and Sons, Inc., New York and London (1963), p. 25.

2) 松崎, 石田, 大沢, 佐野, 工化 68, 855 (1965); K. Matsuzaki, T. Okamoto, A. Ishida, and H. Sobue, *J. Polymer Sci. A* 2, 1105 (1964).

3 結果と考察

3.1 ポリアクリル酸メチルの NMR スペクトル

図1にアイソタクチックおよびシンジオタクチック・ポリアクリル酸メチルの NMR スペクトルを示す。

図1 ポリアクリル酸メチルの NMR スペクトル (60 Mc)

(A): アイソタクチック (ブチリチウム触媒, -78°C で重合)
(B): シンジオタクチック (γ 線, -78°C で重合)

アイソタクチックポリマーの場合、アクリル酸メチルからの重合物も、ポリアクリル酸イソプロピルからの誘導体も、メチレンプロトンの吸収として 8.57, 8.47, 8.37, 8.25, 8.16, 7.99, 7.88, 7.78 および 7.65 τ の9本のピークがあり、メチンの吸収として 7.65, 7.53, 7.43 および 7.32 τ に4本のピークが見られる。7.65 τ のピークはメチレンとメチンのプロトンの吸収が重なっていると思われる。

シンジオタクチックポリマーでは、メチレンの吸収として、8.27, 8.16 および 8.06 τ の3本のピークが現われている。このポリマーにはいくらかアイソタクチック構造が含まれているので、上に述べたアイソタクチックのピークが小さく出ている。すなわち、アイソタクチック構造のメチレンの吸収は、二つのプロトン間のケミカルシフトがかなり大きい

図2 (A) シンジオタクチック・ポリアクリル酸メチル (AIBN 触媒, 65°C で重合) と、(B) そのメチレンプロトンをメチンからデカップルした NMR スペクトル (60 Mc)

α -ジクロロベンゼン溶液, 150°C

れ、シンジオタクチック構造の場合には、このケミカルシフトが0と考えられるため3本のピークとなった。

これを証明するため、メチレンプロトンをメチンからデカップルすることを行なった。41.2 cps の周波数を同時照射することにより、シンジオタクチックポリマーでは図2に示すように、メチレンのプロトンが 8.16 τ に1本のピークとなって現われた。しかしながら、アイソタクチックポリマーの場合には、同じ周波数をかけてもメチンからデカップルされず、周波数を変えて行ってもデカップリングは完全には起らなかった。

そこで、メチレンプロトンとメチンプロトンとのカップリングを無視できるほど小さくする第二の方法として、メチンのプロトンを重水素で置換した。この方法では同時に、アイソタクチック構造にあるメチレンプロトンとシンジオタクチック構造のそれとの定量も可能である。図3に示したポリ(アクリル酸- α - d -メチル)のスペクトルでは、アイソタクチック構造にあるメチレンの吸収として 8.49, 8.25, 7.98 および 7.75 τ に4本のピークが

図3 ポリ(アクリル酸- α - d -メチル)の NMR スペクトル (60 Mc)

α -ジクロロベンゼン溶液, 140°C

あり、シンジオタクチック構造のメチレンの吸収が 8.16 τ に1本現われている。

ポリアクリル酸メチルではメチレンとメチン間のケミカルシフトがあまり大きくないので、特にアイソタクチック構造のメチレンはメチンからデカップルされにくく、立体構造を調べる手段としては重水素置換法の方がデカップリング法より優れていると思われる。

アイソタクチック構造の、メチレンの4本のピークから、 $J_{\text{gem}}(\text{H}\beta_2 - \text{H}\beta_1) = 13.8$ cps, $\text{H}\beta_1 = 7.90 \tau$, $\text{H}\beta_2 = 8.34 \tau$ が求まった。

アイソタクチックポリマーの ABKL 系としての理論スペク

図4 (A) アイソタクチックおよび、(B) シンジオタクチック・ポリアクリル酸メチルのメチレンプロトンの計算スペクトル (60 Mc)

表 1 実測スペクトルから求めた定数 (単位 cps) (100 Mc)

	$J_{gem}(H\beta_2-H\beta_1)$	$J_{vic}(H\alpha-H\beta_1)$	$J_{vic}(H\alpha-H\beta_2)$	$J(H\alpha-CH_3)$	$\gamma_{gem}(H\beta_1-H\beta_2)$
ポリマー {					
アイソタクチック	13.6	5.8	7.0	—	44.3
シンジオタクチック	—	6.6	6.6	—	0
ダイマーモデル化合物 {					
$meso$	13.0	7.0	7.4	7.0	69.8
dl	13.0	6.6	6.6	6.5	0

* 本論文における理論的取扱いは、 J_{gem} の正負には関係せず一定のスペクトルを与えるので J_{gem} の符号は未知である。

トル⁶⁾を種々のパラメーターを入れて求め、試行錯誤法で実測スペクトルによく合った値として $J_{vic}(H\alpha-H\beta_1)=5.8$ cps, $J_{vic}(H\alpha-H\beta_2)=7.0$ cps を得た。ただし、実測スペクトルに合うように、 $J_{gem}(H\beta_2-H\beta_1)=13.6$ cps の値を採用した。ピークの曲線はローレンツ型とし、半値幅 3 サイクルとして電子計算機を使って求めたスペクトルを図 4 (A) (60 Mc) と図 5 (B) (100 Mc) に示す。図 4 にはシンジオタクチックポリマーの計算スペクトル (B) も一緒に示す。60 Mc の場合、図 1 (A) と図 4 (A) はよい一致を示さないが、100 Mc の場合は図 5 に示すように、アイソタクチックポリマーのメチレンおよびメチンの計算スペクトルは実測のそれとかなり合う。計算に用いた定数を表 1 に示す。60 Mc のスペクトルの一致しない原因としてはいろいろ考えられるが、簡単な ABKL 系を用いたことも大きな原因と思われ、今後は、Bovey ら⁷⁾の用いた cyclic dimer として扱う系につき検討する予定である。

図 5 アイソタクチック・ポリアクリル酸メチルの、(A) 実測スペクトルおよび、(B) 計算スペクトル (100 Mc)
o-ジクロロベンゼン溶液, 140°C

3.2 α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルの NMR スペクトル
モデル化合物の $meso$ および dl 体の α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルのそれぞれ 100 Mc および 60 Mc の NMR スペクトルを図 6 に示す。 $meso$ 体の 60 Mc のスペクトルでは、メチレンの吸収は、両側のメチルおよびメチンの吸収と重なっている部分があることがわかった。 $meso$ 体の 100 Mc のスペクトルでは、 CH_3 の吸収として 8.92 および 8.85 τ に 2 本のピーク、 CH_2 の吸収として 8.73, 8.66, 8.60, 8.53, 8.46, 8.03, 7.95, 7.87, 7.82 および 7.74 τ に 10 本のピークがあり、CH の吸収が、7.69, 7.62, 7.55, 7.48 および 7.42 τ に 5 本現われている (図

図 6 α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルの NMR スペクトル
(A): $meso$ (100 Mc) (B): dl (60 Mc) (o-ジクロロベンゼン溶液, 140°C)

図 7 α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルの
メチレンとメチンの計算スペクトル
(A): $meso$ (100 Mc) (B): dl (60 Mc)

6 (A) の 8.25 τ 付近の吸収は、少量存在する不純物による。図 6 (B) にも同様に不純物の吸収が認められる。

Yoshino ら⁸⁾も同じ化合物を別の合成法で合成し、NMR スペクトルを測定しているが、測定条件が違うのでスペクトルは著者らのと少し違うようである。

- 6) Y. Fujiwara, S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan* 27, 1005 (1964).
- 7) C. Schuerch, W. Fowells, A. Yamada, F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4481 (1964).

- 8) T. Yoshino, M. Shinomiya, J. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 387 (1965).

表1に示すカップリング定数とケミカルシフトを用いて、モデル化合物のメチレンおよびメチンプロトンについて $ABKLX_3Y_3$ 系として計算したのが図7のスペクトルである。これは図6の実測スペクトルとよく合う。しかしながら、*meso* 体の 60 Mc の計算スペクトルは実測スペクトルと完全には一致しなかった。この点についてはさらに検討して報告する予定である。

表1に示す実測スペクトルから求めた定数から分るように、モ

デル化合物の α, α' -ジメチルグルタル酸ジメチルのカップリング定数は、ポリアクリル酸メチルのそれと大体一致しているが、アイソタクチック構造のメチレン間のケミカルシフトはモデル化合物 (*meso*) のそれとかなり異なっている。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

終りに、討論していただいた東京大学理学部化学科藤原研究室の藤原譲氏に感謝する。

メタクリル酸ベンジル-メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸 ベンジル-スチレン共重合体の高分解能 NMR による解析

(昭和 40 年 4 月 14 日 受理)

伊 藤 浩 一・山 下 雄 也*

共重合体マイクロ構造に関する知見を得る目的で、メタクリル酸ベンジル (BzMA) とメタクリル酸メチル (MMA) およびスチレン (St) のラジカル共重合体の高分解能 NMR を測定した。

BzMA-St 系のベンジルオキシ基のメチレンプロトンシグナルは、隣接 St ユニットのベンゼン環の反磁性しゃへいによって、主に 5.1 と 5.7 τ 付近の 2 本と、6.2 τ 付近の非常に小さいピークの 3 本に分離される。その相対面積を St-MMA 共重合体のメトキシプロトンシグナルに関する著者らの最近のとりあつかいにより、解析した結果、 σ (隣り合う BzMA と St ユニットの同じ立体構造をとる確率) = 0.42 ± 0.04 から実験と理論の満足すべき一致が得られた。

BzMA-MMA 系は 4.85 τ 付近にベンジルメチレンプロトン、6.37 τ 付近にメトキシプロトンのいずれも鋭い一重線を与え、BzMA ユニットのベンゼン環は、おそらく主鎖の立体構造に拘束されず自由な配向をとれるために、これらのプロトンのしゃへいに影響しないことを示している。

1 緒 言

高分解能 NMR がポリマーの構造解析の新しい手段として応用されるようになったのは、ここ数年のことであるが、特にスペクトルが隣接基の構造に敏感であるという独自の特徴のために、ポリマーのマイクロ構造に関する明確な知見を比較的容易に提供するという点で興味深い。立体構造 (ミクロタクティシティ) の定量に関する最近の数多くの報告はこの方面における NMR の有用性を証明している¹⁾。

共重合体に適用された報告は比較的少ないが、ビニル共重合体のマイクロ構造を検討するアプローチとしては、現在もっとも注目される方法であると思われる。メタクリル酸メチル-スチレン共重合体の NMR は、すでにいくつかの報告²⁻⁴⁾があり、Bovey²⁾ および西岡ら^{3,4)} は、メタクリル酸メチルのメトキシプロトンシグナルが、隣接スチレンユニットのベンゼン環の環電流による反磁性しゃへいのために、数本のピークに分れることを見出し、隣接

モノマーユニットの種類、およびその立体構造によって分離が説明し得ることを指摘した。しかし、帰属がかなり複雑になるため共重合理論との定量的な対応は示されていない。最近、著者らは 3・2 項に示すように、モノマー反応性比以外にもう一つのパラメーター、すなわち隣り合うメタクリル酸メチルとスチレンユニットが、同じ立体構造をとる確率 σ を導入することによって、理論と実験の良好一致が得られることを認め、同じとりあつかいが、アクリル酸メチル-スチレン共重合体のメトキシプロトンシグナルの分離にも適用できることを示した⁵⁾。

本報では、メタクリル酸ベンジル-スチレン共重合体のベンジルオキシ基 ($C_6H_5CH_2O-$) のメチレンプロトンも、メタクリル酸メチルのメトキシプロトンと同様に、隣接スチレンユニットの存在によって、シグナルの分離が起こるが、メタクリル酸ベンジル-メタクリル酸メチル共重合体のように、フェニル基が主鎖からかなり離れている場合には、そのしゃへいによるシグナルの分離が起こらないことを報告する。

2 実 験

2・1 重 合

スチレン (以下 St と略す)、メタクリル酸メチル (MMA) は 5% カセイソーダ水溶液、ついで水で洗浄後、無水塩化カルシウム、または硫酸マグネシウムで脱水して -20°C の冷蔵庫に保存し、重合直前に窒素下、減圧精留して用いた。また、メタクリル酸ベンジル (BzMA) は横田健二氏⁷⁾ から提供されたものを、同様に精製して用いた。bp $104 \sim 106^\circ\text{C}/5 \text{ mmHg}$ 。

7) 横田, 石井, 工化, 68, 1473 (1965)。

* Yūya YAMASHITA, Koichi ITO 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 額田, 倉光, 工化 67, 1737 (1964)。

2) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* 62, 197 (1962)。

3) A. Nishioka, Y. Kato, N. Ashikari, *J. Polymer Sci.* 62, S 10 (1962)。

4) Y. Kato, N. Ashikari, A. Nishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1630 (1964)。

5) H. J. Harwood, et al., *Chem. Eng. News*, Apr. 22, p. 36 (1963)。

6) 伊藤, 山下, *Polymer Letters*, 印刷中, 一部日化第 18 年会講演。