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 104~106 $^\circ\text{C}/5\text{ mmHg}$ 。

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。

重合は窒素置換した封管中で過酸化ベンゾイルを開始剤とし、ベンゼン中、60°C で行なった。ポリマーはメタノール中に沈殿させ、ベンゼン-メタノール系で2回再沈殿をくり返し、さらにベンゼン溶液から凍結乾燥した。

2.2 NMR 測定

日本電子 JNMC-60 型分光器 (60Mc) を用い、テトラメチルシランを内部標準として室温、60°C、および 100°C で測定した。BzMA-MMA 系は約 10% のクロロホルム-四塩化炭素 (5:1)、BzMA-St 溶液系は約 10% の四塩化炭素溶液として用いた。

3 結 果

3.1 BzMA-MMA

一例として試料 R 24 のスペクトルを図 1 に示す。明らかに⁸⁾、4.85 τ のピークは、BzMA ユニットのベンジルオキシ基のメチレンプロトン (BzMA ホモポリマーでは 4.94~5.14 τ に鋭い一重線が観測される⁹⁾)、6.37 τ のピークは MMA ユニットのメトキシプロトンにより、8.16 τ 、9.17 τ の幅広いピークは、それぞれ両モノマーユニット中の主鎖メチレン、 α -メチルプロトンによるシグナルである。BzMA ユニットのフェニルプロトンのシグナルは、図 1 には溶媒クロロホルムと重なるので示していないが、四塩化炭素溶液 (溶解状態が悪くゲルを形成する) の測定では、2.5 τ に鋭い一重線として現われる。各ピークの位置は、ほとんど組成によらないが、ベンジルメチレンプロトンシグナルは試料 R 26 で 4.85 τ 、R 21 で 4.95 τ 、またメトキシプロトンシグナルは R 26 で 6.3 τ 、R 21 で 6.45 τ というように、BzMA 含量とともに、若干高磁場にシフトする。しかし MMA-St²⁻⁶⁾、BzMA-St (3.2 項) のようなシグナルの分離は見られず、いずれも鋭い一重線しか観測されない。

図 1 BzMA-MMA 共重合体試料 R 24 の NMR スペクトル (60°C)

ベンジルメチレンプロトンによるピーク (4.85 τ) の面積を A_I 、メトキシプロトンによるピーク (6.37 τ) の面積を A_{II} とすれば、明らかに、

$$\frac{A_I}{A_{II}} = \frac{2 \times (\text{BzMA のモル分率})}{3 \times (\text{MMA のモル分率})} \quad (1)$$

であるから、 A_I/A_{II} の測定から、ポリマー組成がわかる。表 1 に結果を示す。変化率が上がりすぎたので、仕込みモル分率は初期と重合停止期のモル分率の平均をとって補正を行なったが、図 2 に示すように、モノマー組成とポリマー組成はあまり変わらない

図 2 モノマー-ポリマー組成図

○: BzMA-MMA ●: BzMA-St
曲線はモノマー反応性比からの計算値

表 1 BzMA-MMA 系のポリマー組成

試料	仕込 BzMA モル分率*	変化率 mol%	ポリマー中 BzMA モル分率
R 21	0.795	21.2	0.813
R 22	0.647	18.2	0.677
R 23	0.488	15.6	0.515
R 24	0.341	14.6	0.390
R 25	0.278	12.7	0.314
R 26	0.208	11.9	0.233

* 初期と重合停止期の平均値

ので、変化率の増大に伴うモノマー組成の変化はほとんど問題にならない。表 1 の結果から、直線交点法によりモノマー反応性比 $r(\text{BzMA}) = 1.14 \pm 0.10$ 、 $r(\text{MMA}) = 0.85 \pm 0.10$ を得た。これから BzMA の $Q = 0.92$ 、 $e = 0.56$ が得られ、大津らの St との共重合から得られた値 $Q = 1.14$ 、 $e = 0.42^{10)}$ とかなりよく一致している。

3.2 BzMA-St

図 3 に試料 R 34 の全スペクトルを示す。全体のスペクトルを図に示したように、5 つのブロックに分ける。ピーク I は明らかにフェニルプロトンのシグナルで、2.7 と 2.95 τ の 2 本からなる。2.7 τ のピークは、BzMA 含量の増加とともに強度が増し、一方 2.95 τ のピークは St 含量とともに強度が増すので、前者は BzMA ユニットの、後者は St ユニットのフェニルプロトンによるものと考えられる。ポリスチレンフェニルプロトンが、通常の低分子化合物よりも高磁場に吸収を示すことは、Bovey ら¹¹⁾

図 3 BzMA-St 共重合体試料 R 34 の NMR スペクトル (60°C)

8) L. M. Jackman 著、清水訳、"核磁気共鳴"、東京化学同人 (1962)。

9) 横田、石井、Polymer Letters, 印刷中。

10) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, J. Polymer Sci. B 3, 113 (1965)。

11) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, J. Polymer Sci. 38, 73 (1959)。

によって, St ユニットの連鎖した sequence が長くなると, 隣接 St ユニットのベンゼン環によって, フェニルプロトン (特にオルト位) がしゃへいされるためと解釈されているが, BzMA ユニットのフェニルプロトンが St ユニットのそれよりも低磁場側に吸収を示すことは, この場合ベンゼン環が主鎖から四つの結合だけ離れており, 自由な配向をとり得るために, 隣接ユニットのベンゼン環のしゃへいをうけないことを示しているものと考えられる。幅広いピーク V (8.35 τ 付近) は明らかに主鎖メチレンおよびメチンプロトンによるシグナル, ピーク V (9.5 τ 付近) は, BzMA ユニットの α -メチルプロトンによるものである。

ピーク II および III はいずれも BzMA ユニットのベンジルオキシ基のメチレンプロトンによるもので, その面積の和はピーク V のほぼ 2/3 に等しい。これは, St-MMA²⁻⁹, St-MMA (アクリル酸メチル)⁹ 共重合体のメトキシプロトンシグナルで見出されたと同様にベンジルメチレンプロトンシグナルも, 隣接 St ユニットの存在によって分離されたことを示し, その相対面積から, 共重合体のミクロ構造を検討することができる。図 4 にベンジルメチレンプロトン領域のスペクトルを示す。

3・2・1 ポリマー組成の評価 5 つのピークの相対面積を低磁場側から順に A_I , A_{II} , A_{III} , A_{IV} , および A_V (ただし $A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV} = 1$) とし, ポリマー中の BzMA, St のモル分率をそれぞれ $P_1\{M\}$, $P_1\{S\}$ ($P_1\{M\} + P_1\{S\} = 1$) とする。St ユニットの計 8 個, BzMA ユニットの計 12 個のプロトンを含むから, 上述の帰属から容易に次式が導びかれる。

$$A_I = \frac{5 P_1\{S\} + 5 P_1\{M\}}{8 P_1\{S\} + 12 P_1\{M\}} = \frac{5}{8 + 4 P_1\{M\}} \quad (2)$$

$$A_V = \frac{3 P_1\{M\}}{8 P_1\{S\} + 12 P_1\{M\}} = \frac{3 P_1\{M\}}{8 + 4 P_1\{M\}} \quad (3)$$

A_I , A_V の測定値と上式を用いて得たポリマー組成を表 2 に示す。 A_I は両成分のフェニルプロトンのシグナルが重なり, 面積が大きく, A_V はそれに比べて面積が小さいために, 誤差は相当大きい (5% 位) と考えられるが, 二つの方法で得た BzMA のモル分率 $P_1\{M\}$ はほぼ一致している。 A_I は両成分のピークの重なりであるので, A_V から求めた $P_1\{M\}$ を用い直線交差法からモノマー反応性比 $r_S(\text{St}) = 0.46 \pm 0.05$, $r_M(\text{BzMA}) = 0.62 \pm 0.10$, これから BzMA の $Q = 0.88$, $e = 0.32$ を得た。これら

表 2 BzMA-St 系のポリマー組成

試料	仕込 BzMA モル分率	変化率 wt %	$P_1\{M\}$ from	
			A_I	A_V
R 31	0.217	7.4	0.35	0.29
R 33	0.352	6.4	0.46	0.44
R 34	0.496	6.3	0.52	0.53
R 35	0.652	6.6	0.62	0.63
R 36	0.717	5.7	0.73	0.70
R 37	0.805	4.5	0.86	0.77

は大津らの報告値¹⁰⁾と実験誤差内で一致する。図 2 に組成曲線を示した。

3・2・2 ミクロ構造の評価 図 4 (a) に示すように, ベンジルメチレンプロトンのシグナルは主として 5.1 と 5.7 τ の 2 つのピーク II, III から成るが, さらに感度, 温度を上げて測定すると (b) 図のように約 6.2 τ に小さいピーク※1 の存在することがわかる。したがって, これらのピークを与える BzMA ユニットのモル分率を低磁場側から順に X, Y, Z とすると, (2), (3) 式と同様にして, X, Y は

$$A_{II} = \frac{2 X}{8 + 4 P_1\{M\}} \quad (4)$$

$$A_{III} = \frac{2 Y}{8 + 4 P_1\{M\}} \quad (5)$$

から評価できる。6.2 τ のピークを与える Z は面積が小さいために直接評価することはできないが, 一応の値は

$$X + Y + Z = P_1\{M\} \quad (6)$$

から評価できる。表 3 に結果を示す。ただし $P_1\{M\}$ は A_V から求めた値を用いた。問題は X, Y, Z が共重合体中のどのような BzMA ユニットに対応するかということになる。X に相当するピーク II は, BzMA ホモポリマーのピークとはほぼ同じ位置にあるから, 明らかに Y, Z が隣接 St ユニットのしゃへいをうけた BzMA ユニットに対応する。

表 3 BzMA-St 系のミクロ構造の実験値と理論値

試料	実 験 値 ^a				σ^b	計 算 値 ^c			
	$P_1\{M\}$	X	Y	Z		$P_1\{M\}$	X	Y	Z
R 31	0.29	0.14	0.16	—	0.39	0.31	0.13	0.14	0.04
R 33	0.44	0.20	0.18	0.06	0.42	0.42	0.20	0.18	0.04
R 34	0.53	0.32	0.22	—	0.37	0.52	0.29	0.20	0.03
R 35	0.63	0.41	0.18	0.04	0.43	0.64	0.42	0.20	0.02
R 36	0.70	0.47	0.21	0.02	0.46	0.69	0.48	0.19	0.02
R 37	0.77	0.57	0.16	0.04	0.46	0.76	0.59	0.16	0.01

a) (4)~(6) 式から。b) 実験値 X と (7) 式から。

c) (7)~(9) 式と $r_S = 0.46$, $r_M = 0.62$, $\sigma = 0.42$ から。

3・2・3 ミクロ構造の帰属 St ユニットの S, 一般にメタクリル酸エステルのユニットを M で表わし, 注目する M を中心とする triad の立体構造を考える。著者ら⁹⁾は St-MMA 共重合体のメトキシプロトンシグナルが主に三つのピークから成り, 対応する M ユニットのモル分率を今と同様に低磁場側から X, Y, Z とすると, Bovey²⁾ および加藤ら⁴⁾の考察を参考にして, 次式を用いると実験と理論のよい一致が得られることを認めた。

$$X = P_S\{MMM\} + 2(1-\sigma)P_S\{MMS\} + (1-\sigma)^2P_S\{SMS\} \quad (7)$$

$$Y = 2\sigma P_S\{MMS\} + 2\sigma(1-\sigma)P_S\{SMS\} \quad (8)$$

$$Z = \sigma^2 P_S\{SMS\} \quad (9)$$

ただし $P_S\{\dots\}$ は相当する triad のモル分率を示し, 高重合

※1 このピークの面積は後述のように 1% 以下と推定されるので, A_I - A_V の測定値にはほとんど影響がないと考えられる。

体では次式^{2,12)}によってモノマー反応性比から計算できる。

$$P_3\{\text{MMM}\} = P_1\{\text{M}\} \frac{(r_M x)^2}{(1+r_M x)^2} \quad (10)$$

$$P_3\{\text{MMS}\} = P_3\{\text{SMM}\} = P_1\{\text{M}\} \frac{r_M x}{(1+r_M x)^2} \quad (11)$$

$$P_3\{\text{SMS}\} = P_1\{\text{M}\} \frac{1}{(1+r_M x)^2} \quad (12)$$

ただし

$$P_1\{\text{M}\} = \frac{1+r_M x}{r_M x + 2 + r_S/x} \quad (13)$$

ここに x は仕込みモル比で、 $x = [\text{M}]/[\text{S}]$ である。

また、 σ は隣り合う S , M あるいは M , S が同じ立体構造 (d または l) をとる確率である。すなわち (7)~(9) 式は、一般に、隣りに S があっても、その立体構造が注目する中心の M と同じである場合のみ、シグナルが高磁場側のピークにシフトすることを示している。diad MS または SM において M と S' が同じ立体構造を持っている結合を、Bovey²⁾ にならって、“co-isotactic” 結合と呼べば、triad に含まれる“co-isotactic” 結合の数によって X は 0 個、 Y は 1 個、 Z は 2 個というように特徴づけることができる。同じ帰属を St-MA (アクリル酸メチル) 共重合体のメトキシプロトンシグナルに適用してほぼ満足すべき結果を得た⁶⁾。

本報のベンジルメチレンプロトンシグナルも、これらの系と事情が全く同じなので、第1近似として (7)~(9) 式の帰属がもっとも合理的であると考えられる。 r_S , r_M から計算した triad モル分率と実験値 X を用いて、(7) 式から σ を求めると表 3 に

図5 BzMA-St 系共重合体のミクロ構造

○: X, ●: Y, ●: Z 曲線は $\sigma=0.42$ からの計算値

12) 伊藤, 山下, *J. Polymer Sci. A3*, 2165 (1965).

示したように、組成によらずほぼ一定となり、平均値として $\sigma = 0.42 \pm 0.04$ が得られる。この σ を用い (7)~(9) 式から X , Y , Z を計算すると、表 3, 図 5 に示したように、実験値とよく一致し、この系も σ を用いることにより、共重合理論との定量的な対応を行なうことができることを示している。 Z は非常に小さく、ピーク面積に換算すると全体の 1% 以下になるので、通常の測定条件では検知しにくいことともなづけられると思われる。

4 考 察

以上の結果から、 St-BzMA 系は St-MMA , St-MA 系と同様にとりあつかうことができ、一般に類似のラジカル共重合体の系では、第1近似として (7)~(9) 式の帰属を用いることができると思われる。(7)~(9) 式は、共重合反応あるいは共重合体における隣接異種モノマー間の立体構造 (σ 値で示される) という新しい問題を提起するが、 σ の意味についてはさらに多くの系について検討後議論したいと思う。

厳密には、同じ X でも (7) 式の第2項または第3項は第1項よりも、また Y においても第2項は第1項よりも若干高磁場に吸収を示すと考えられる^{2,4,6)}。事実、 X に相当するピーク II は、 St 含量とともに高磁場側に幅広くなり、試料 R 31~34 では明らかに二つのピークから成る。同様のことが St-MMA 共重合体のメトキシプロトンシグナルでも観察された。さらに分離のよい測定条件を用いれば、最終的には X の3種類、 Y の2種類、 Z の1種類、合計6種の triad の分離が期待される^{*2)}。

BzMA-MMA 系のメトキシおよびベンジルメチレンプロトンのシグナルは、それぞれ 4.85 τ , 6.37 τ 付近に鋭い一重線として観測され、隣接 BzMA ユニットのベンゼン環によるしゃへいは起こらないことを示す。これは、前述のように BzMA ユニットのフェニルプロトンシグナルが、ポリスチレンのそれよりもかなり低磁場側にあることから期待されるように、ベンゼン環が主鎖から四つの結合を経て結合しており、主鎖の立体構造に拘束されずに、自由な配向をとり得るためと考えられる。

終りにモノマー BzMA をいただいた名古屋大学工学部・横田健二氏に深く感謝します。

*2) X の第1項, 第2項, 第3項の計算値はそれぞれ, R 31 で 0.01, 0.05, 0.07; R 33 で 0.03, 0.09, 0.08; R 34 で 0.08, 0.14, 0.07 となり、ピーク II の見かけの分離 (図4) とは必ずしもよい対応を示さない。 St 含量の増加とともに、さらに遠い St ユニットのしゃへいに影響する可能性も考えられるので、ピーク II (X) の内容はさらに複雑になることも考えられる。