

高分解能 ^1H -NMR 測定によるポリクロロプレンの ミクロ構造解析

岡田 忠司
生重 哲男

Microstructure Analysis of Polychloroprene by High Resolution Proton NMR Measurements

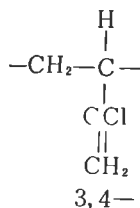
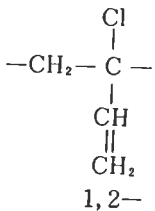
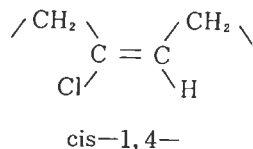
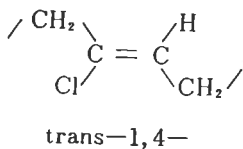
Tadashi OKADA
Tetsuo IKUSHIGE

Appearance to the proton NMR spectrum of polychloroprene (CP) changes appreciably depending on the solvents used; in C_6D_6 the methylene proton absorption exhibits greater complexity of splitting pattern than in CDCl_3 . Determination of NMR spectra of methylene protons in solutions with varying ratio of C_6D_6 and CDCl_3 revealed that methylene protons in the linear sequence of 2-chloro-2-butenylene units are subject to the different anisotropic effect of C_6D_6 . Methine proton bands are split into two sets of apparent triplet signal in C_6D_6 , attributable to the trans-1, 4 and cis-1, 4 units, respectively, whose relative intensities were proved to be a useful quantitative measure of cis-trans ratio of the 1, 4 units in CP.

Proton NMR spectra of several CP specimens were measured in C_6D_6 and the ratio of the cis-trans configuration in the polymer chain was estimated.

1. 緒 言

ポリクロロブレン (CP) 中には, モノマーユニットとして下記の構造異性体が存在することが明らかとなっている。¹⁾



上記の CP 構造異性体の解析は, これまで IR によって行われてきたが, trans-1, 4, cis-1, 4 構造解析は, 水分の吸収ピークとの重なり等の問題があり困難であった。²⁾ CP のミクロ構造解析が, Ferguson によって, ^1H -

NMR 測定よりおこなわれ, モノマー連鎖分布として, 頭-頭 (HH), 頭-尾 (HT), 尾-尾 (TT) 結合の含量が測定された³⁾。本報では, 溶媒に C_6D_6 を用いて, CP の ^1H -NMR スペクトルを測定した結果を, CS_2 , CDCl_3 溶媒中での測定結果と比較検討した。結果として, 溶媒に C_6D_6 を用いると, trans-1, 4, cis-1, 4 構造異性体含量が求められることが明らかとなった。この方法により, 6種の異なる試料につき, trans-, cis-1, 4 含量を計算した。

2. 実 験

[1] 試料精製

CP (G-40S, W, B-30, M-30, GRT, AC) チップを, ベンゼン, メタノールで溶解, 沈澱を3回繰り返した後, 凍結乾燥したものを試料とした。

[2] 装置 Varian HA-100D High-Resolution NMR Spectrometer

[3] 測定

溶媒に CS_2 (和光特級), CDCl_3 (メルク), C_6D_6 (メルク) を用い, CP 20mg を溶媒 0.4cc に溶解

させた。内部基準にヘキサメチルジシロキサン (HMDS) を用いて、測定はすべて 25°C でおこなった。モデル化合物, *trans*-, *cis*-2-chloro-2-butene の混合液は市販品 (東京化成-CP) をそのまま用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に, CS_2 , CDCl_3 , C_6D_6 を溶媒に用いて測定した CP の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。Fig. 1 (A) において, $\delta=2.1-2.3$, $2.3-2.5$, 2.5ppm の分裂ピークは, 各々モノマーユニットの TT, HT, HH 結合メチレンプロトンに帰属され, $\delta=5.37\text{ppm}$ のピークは, メチンプロトンに帰属される。³⁾ Fig. 1 (B) と (A) のスペクトルにおいて, line-shape, 化学シフト値に差が殆んどないため, (B) の $\delta=2.1-2.3$, $2.3-2.5$, 2.5ppm の各々の分裂ピークも, 各々 TT, HT, HH 結合に帰属された。Fig. 1 (C) において, メチン, メチレンシグナルの line-shape, 化学シフト値は, (A), (B) の場合と非常に異なる。

Fig. 2 に C_6D_6 , CDCl_3 の溶媒混合比を変化させて測定した CP のメチレンプロトン NMR スペクトルを示す。 C_6D_6 の混合容積比が大きくなるにつれて, HT 結合に帰属されているメチレンプロトンシグナルが分裂し, HH, TT 結合メチレンシグナルと重なってくるのがわかる。この結果から, HT 結合の化学的に非等価な2つのメチレンプロトンは, C_6D_6 から異なる溶媒効果を受けるが HH, TT 結合は等価なメチレンのため, 溶媒効果が同じであると推測される。即ち, 尾に相当するメチレ

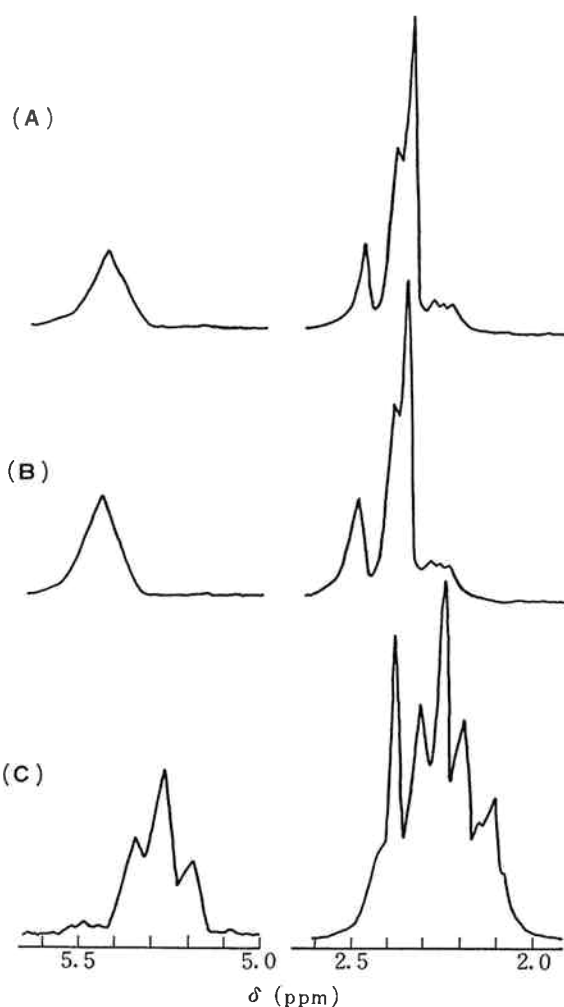


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra (100 MHz) of CP measured at 25°C : (A) in CS_2 solution; (B) in CDCl_3 solution; (C) in C_6D_6 solution.

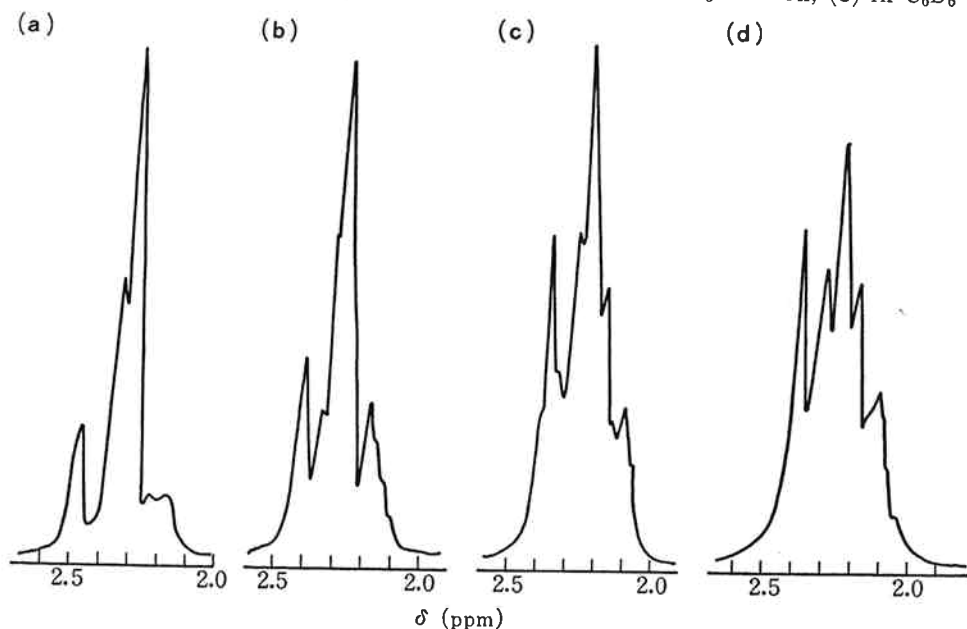


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra (100 MHz) of methylene protons of CP in the solution with a variable volume ratio of C_6D_6 to CDCl_3 at 25°C : (a) 1 to 9; (b) 5 to 5; (c) 7 to 3; (d) 9 to 1.

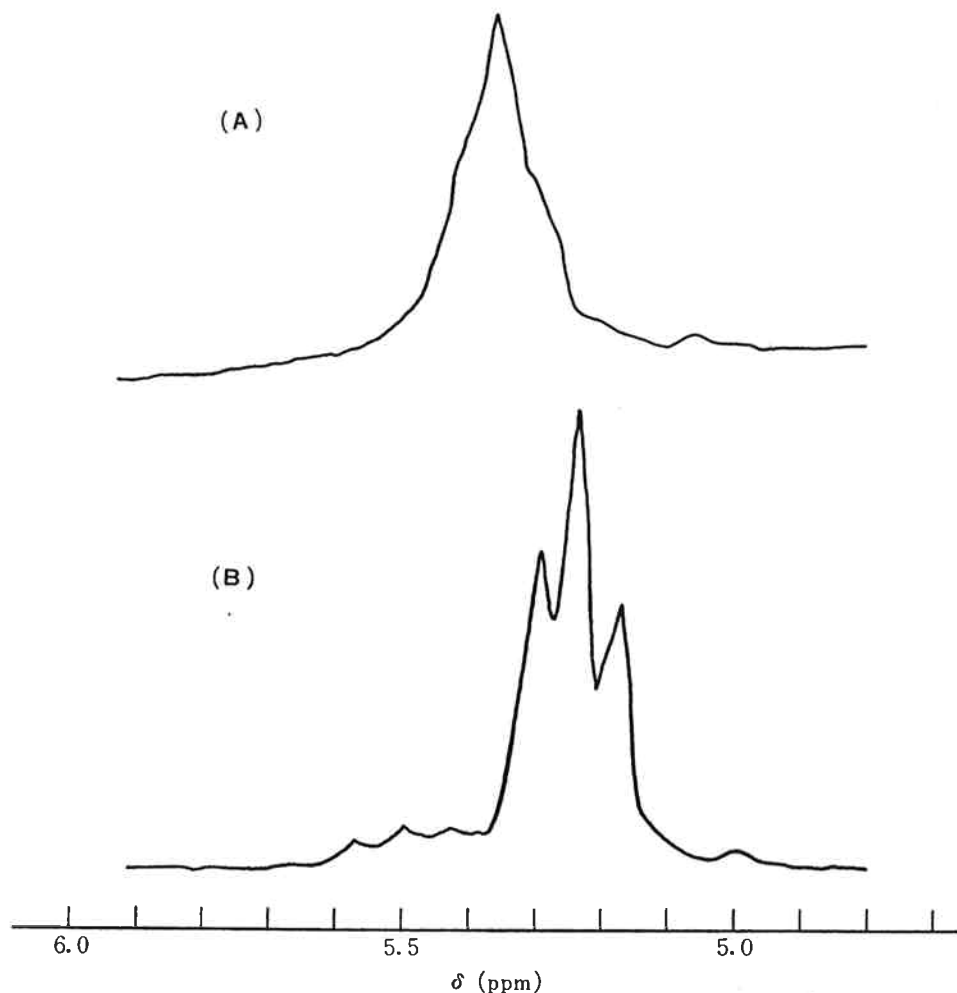


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra (100 MHz) of methine proton of CP measured at 25°C : (A) in CS_2 solution; (B) in C_6D_6 solution.

ンは頭に相当するメチレンよりも HT 結合において、ベンゼン環の反磁性効果を大きく受けて、高磁場にシフトするものと考えられる。

Fig. 3 に C_6D_6 と CDCl_3 溶媒中での CP メチンプロトン NMR スペクトルを示す。Fig. 3(A) において、 $\delta=5.37\text{ppm}$ のシグナルから、CP の主な構造異性体は、trans-1,4 構造であることを示唆している。³⁾ Fig. 3(B) における $\delta=5.24\text{ppm}$ のシグナルは、Fig. 3(A) の $\delta=5.37\text{ppm}$ のシグナルよりも高磁場にシフトしている。この現象は、メチンプロトンへの C_6D_6 溶媒による反磁性効果によって説明される。また、Fig. 3(B) における $\delta=5.24\text{ppm}$ のシグナルは明らかに分裂しているが、Fig. 3(A) では、分裂がはっきりしない。trans-CP では、メチンプロトンはメチレンプロトンとのスピンスピンカップリングで3本に分裂することが考えられる。⁴⁾⁵⁾

Fig. 4 に、trans-, cis-2-chloro-2-butene 混合液の

CS_2 , C_6D_6 溶媒中でのメチンプロトン NMR スペクトルを示す。Fig. 4(A) において、trans-, cis-2-chloro-2-butene 中のメチンプロトン化学シフトは、各々 $\delta=5.47, 5.60\text{ppm}$ で Ferguson によって測定された値と一致している。³⁾ Fig. 4(B) において、trans-2-chloro-2-butene のメチンプロトン化学シフトは、溶媒効果により cis-2-chloro-2-butene のメチンプロトン化学シフト値よりも高磁場側である。Fig. 4 の結果より、Fig. 3 (B) の $\delta=5.25, 5.50\text{ppm}$ の各 triplet シグナルは、各々 trans-1,4, cis-1,4 メチンプロトンシグナルに帰属される。1, 2-, 3, 4- 結合の異性体含量は、Moohel 等と同じ IR 法で測定すると、1~2% 以下であり、NMR スペクトルでは、帰属できなかった。Fig. 3(B) の、2組の triplet 分裂間隔より、メチンと隣接するメチレン間のスピンスピンカップリング定数(J)は下記値となった。

$$\text{trans-1, 4} \quad J=6.0\text{c. p. s.}$$

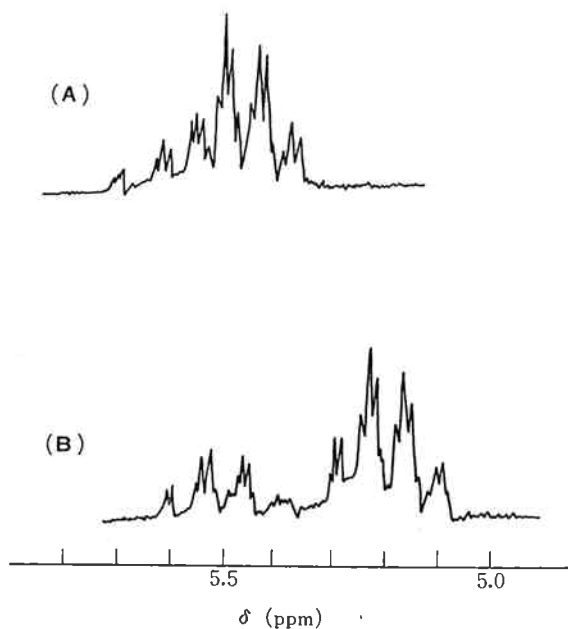


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra (100 MHz) of methine proton of the mixture of trans- and cis-2-chloro-2-butene measured at 25°C : (A) in CS_2 solution; (B) in C_6D_6 solution.

cis-1, 4 $J=7.0\text{c. p. s.}$

上述の帰属を用いて、各グレードの CP について、trans-1, 4, cis-1, 4 異性体の含量が、 $^1\text{H-NMR}$ 測定よ

Table 1 Micro-structures of polychloroprene

Sample	trans-1, 4 (mol %)	cis-1, 4 (mol %)
G-40 S	89.8	10.2
W	87.1	12.9
B-30	86.8	13.2
M-30	85.7	14.3
G R T	89.0	11.0
A C	88.4	11.6

り得られ、各値を Table 1 に示す。 C_6D_6 の CP に対する溶媒効果は、トルエン、キシレン、メシチレンのよ
うな溶媒においても確認された。

文 献

- 1) J. T. Maynard, W. E. Moohel; *J. Polymer Sci.*, **13**, 251 (1954).
- 2) R. C. Ferguson; *Anal. Chem.*, **36**, 2204 (1964).
- 3) R. C. Ferguson; *J. Polymer Sci.*, **2**, 4735 (1964).
- 4) R. R. Garrett, C. A. Hargreaves, II, and D. N. Robinson; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A4**, 1967(1970).
- 5) R. C. Ferguson; *Kaut. Gummi. Kunstst.*, **18**, 723 (1965).