

^1H -NMR スペクトル解析へのシフト試薬利用

岡 田 忠 司
前 田 幸 伸
生 重 哲 男

Use of the Shift Reagents for the ^1H -NMR Spectroscopic Analysis

Tadashi OKADA
Yukinobu MAEDA
Tetsuo IKUSHIGE

Molecular weight determination of polytetraethylene glycol (PTG), sequence analysis of poly(methyl metacrylate-chloroprene), and impurity assay of crude *p*-diisopropenylbenzene have been made by ^1H -NMR spectroscopy using tris(dipivalomethanato) europium (III) and tris(heptafluorobutanoylpivalomethanato) europium (III) as shift reagents.

The methoxy absorption of the above copolymer was resolved into six peaks by shift reagent, indicating the pentad sequential structure. Crude *p*-diisopropenylbenzene was found to contain 1-(α -hydroxyisopropyl)-4-isopropenylbenzene and 1,4-bis(α -hydroxyisopropyl)benzene as major impurities.

1. 諸 言

核磁気共鳴 (NMR) は、有機化学、高分子化学、分析化学、物理化学とすべての分野で利用されている。また近年、220~300 MHz の超高分解能共鳴装置が市販され、一段と有力な情報を提供してくれるようになった。しかし、このような超高分解能装置を駆使しても、必要な情報が得られない化合物が多いことも事実である。

1969年、Hinckley¹⁾ によって報告されたシフト試薬の応用は、220MHz NMR 装置でも得られぬ数多くの情報を与えることがわかった。シフト試薬の原理は、常磁性シフトの応用である。従来、常磁性シフトはシグナルをシフトさせるだけでなく、同時にシグナルの幅を広げるため、この現象研究の領域を脱しえなかった。Hinckley^{1),2)} は、Eu(DPM)₃-Py (DPM: Dipivaloylmethane, Py: Pyridine) がシグナル幅をほとんど変化させずに、シグナル位置のみを大幅にシフトさせることをコレステロールの ^1H -NMR スペクトルで発見した。以後、数多くのシフト試薬応用研究がなされ、シフト試薬も、Eu(FOD)₃, Eu(PTE)₃, Eu(DMP)₃, Pr(DPM)₃,

Pr (FOD)₃, Pr (PTA)₃ (FOD: Heptafluorobutanoyl-divaloylmethane, PTE: Trifluoroacetyl-pivaloylmethane) が市販されている。この報文も、高分子、低分子の構造解析へのシフト試薬の有効利用について報告する。

2. 実 験

[1] 試料

- 1) Polytetraethyleneglycol (PTG)
(分子量の決定)
- 2) *p*-Diisopropenylbenzene
(不純物の構造決定)
- 3) Methylmethacrylate-Chloroprene Copolymer
(シークエンス構造解析)

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

[3] 測定

- 1) PTG 40 mg を CDCl_3 200 mg に溶解し、室温で測定した。Eu(DPM)₃ を利用した場合は、上記試料に 100 mg 添加した。

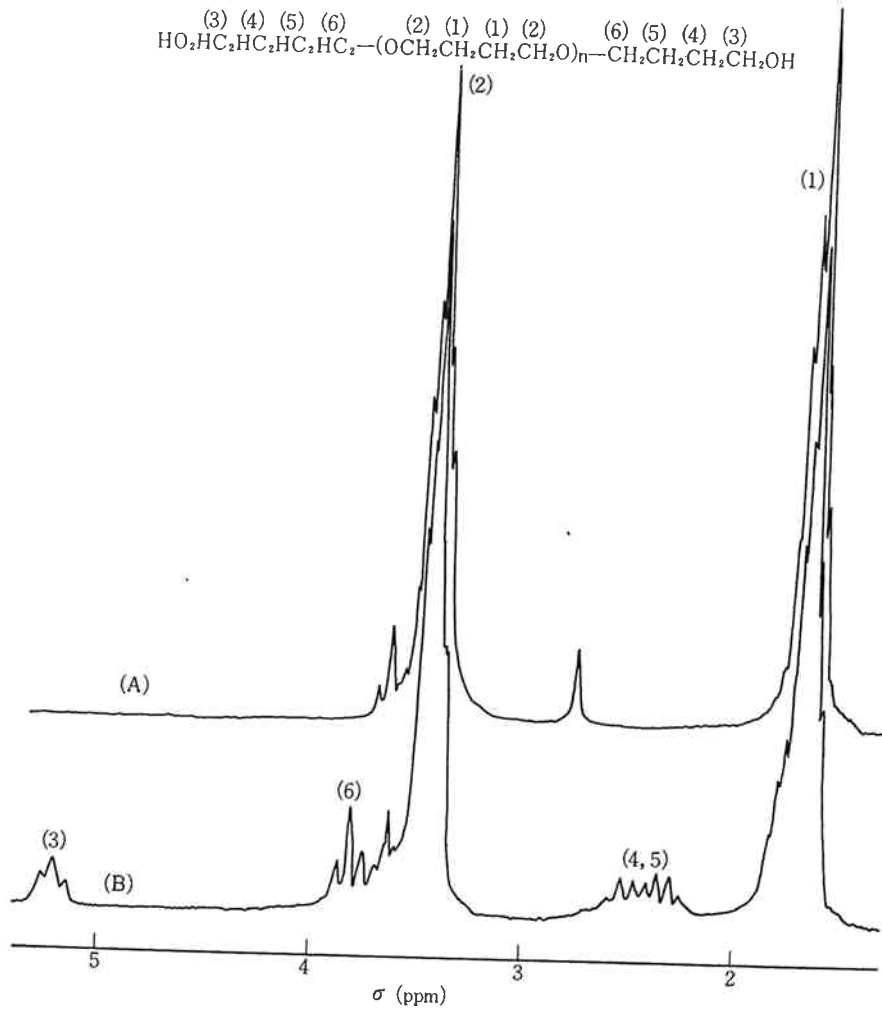


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PTG; observed in CDCl_3 at room temperature: (A), without the addition of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$; (B), with the addition of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$.

- 2) p-Diisopropenylbenzene 40 mg を C_6D_6 200 mG に溶解し, 室温で測定した。Eu (FOD) $_3$ を利用した場合は, 上記試料に 80 mG 添加した。
- 3) Methylmethacrylate-Chloroprene Copolymer 20 mG を CDCl_3 300 mG に溶解し, 60°C で測定。Eu(DPM) $_3$ を利用した場合は, 上記試料に 10 mG 添加した。

3. 結果と考察

Fig. 1 (A) は, PTG の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

Fig. 1 (B) のスペクトルは, (A) に $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を添加したスペクトルを示す。Fig. 1 (B) において, PTG の末端-OH基に $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ が配位し, プソドイコンタクトシフト効果により, 低磁場側に末端メチレンシグナルがシフトする。

(B) において

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{n}{2} \quad (1)$$

(1)式において, S_1 , (4,5) S_2 (1)の面積強度比から重合度 n を求めることができる。この試料において, $n=5$ となり, PTGオリゴマーの分子量 $M=1172$ を得た。

Fig. 2 (A) は, p-Diisopropenylbenzene 中の不純物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

Fig. 2 (B) は, p-Diisopropenylbenzene の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。Fig. 2 (C) は, Fig. 2 (A) にシフト試薬 $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ を添加した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。p-Diisopropenylbenzene には, シフト試薬が配位しないため, ピークはシフトしない。従って, 化学シフト, $\sigma=2.06$ ppm ($-\text{CH}_3$), $\sigma=5.00$ ppm, 5.23 ppm ($=\text{CH}_2$), $\sigma=7.32$ ppm (ベンゼン環) と帰属される。次に液体クロマトグラフィーの結果から, 未反

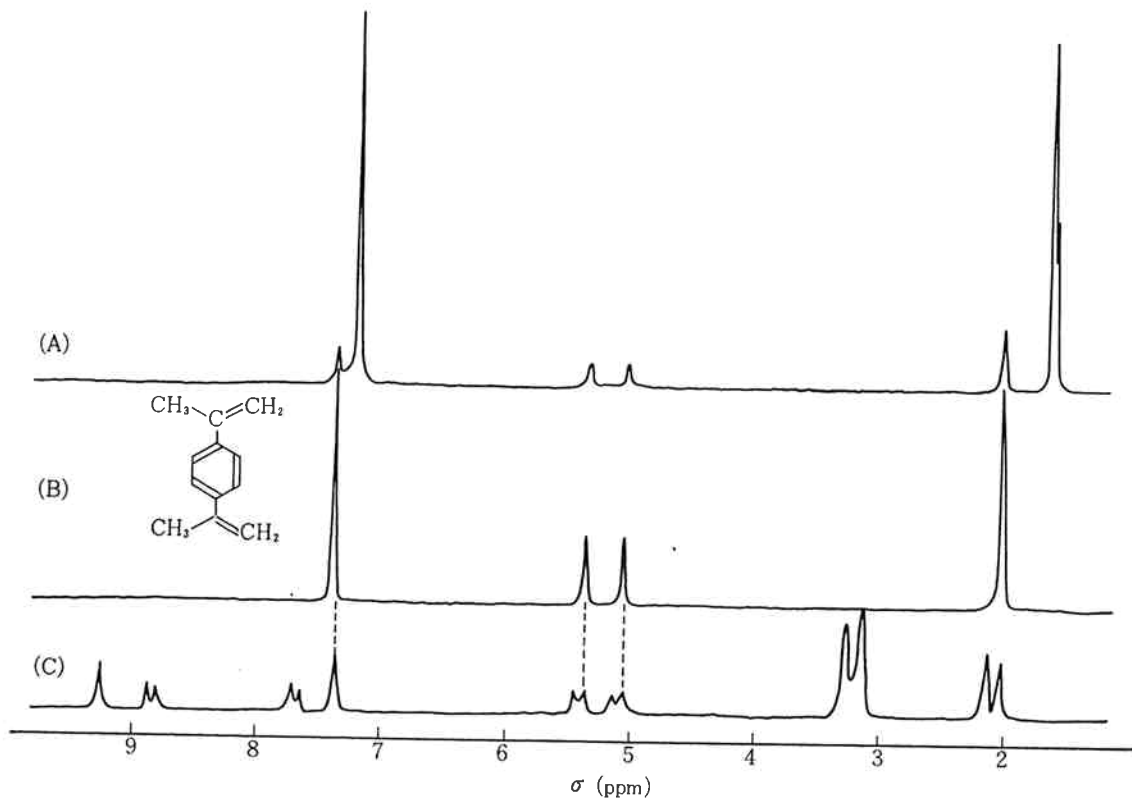


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of impurity in p-di-isopropenyl-benzene; observed in C_6D_6 at room temperature: (A), without the addition of $\text{Eu}(\text{FOD})_3$; (C), with the addition of $\text{Eu}(\text{FOD})_3$.

応物, p-Di-(α -hydroxy-isopropyl) benzene が存在することがわかり, $\sigma=9.14$ ppm (ベンゼン環) の強度を基準にして, メチル基との強度比が3/1に一致するシグナルを探索すると, $\sigma=3.16$ ppmのピークとなる。

まだ帰属されていないシグナルに対して, p-Di-(α -hydroxy-isopropyl) benzene の2分子脱水反応の途中, 1分子脱水反応物の存在が可能のため, 1-(α -hydroxy-isopropyl)-4-isopropenyl benzene のプロトン比と測定スペクトルの強度比の比較を試みると, よい一致を示した。即ち, $\sigma=8.80$ ppm 付近の2本のシグナルが, OHに近いベンゼン環プロトンであり, $\sigma=7.65$ ppmが, 遠いベンゼン環プロトンシグナルに相当する。 $\sigma=5.46, 5.08$ ppm は, $=\text{CH}_2$ シグナルに帰属される。 $\sigma=3.28$ ppmのシグナルは, $-\text{OH}$ 基と同じ炭素に結合している $-\text{CH}_3$ 基, $\sigma=2.16$ ppmのシグナルは $-\text{OH}$ 基から最も遠い位置の $-\text{CH}_3$ 基に帰属された。

Fig. 3 (A) は, メチルメタアクリレート-クロロブレン共重合体 (組成比65/35) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで, Fig. 3 (B) は, $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を添加した時のスペクトルを示す。

Fig. 3 (A)において, $\sigma=3.66$ ppmの $-\text{OCH}_3$ 基シ

グナルには, 分裂はみられないが, Fig. 3 (B) において, 複雑なスペクトルを示す。

Fig. 4 (A) は, Fig. 3 (B) のスペクトルにおける $-\text{OCH}_3$ 基ピークを拡大したもので, Fig. 3 (C) は, Du Pont社製 Curve-Resolverで, 各ピークをローレンツ型と仮定して, Fig. 3 (A) のスペクトルに best hitさせ, 分けた成分を示す。Fig. 4 (B) は各成分を合成したスペクトルを示す。Fig. 3 (C) において, 6成分に分けられたが, これらの成分に対して, 第一マルコフ過程を適用した^{3),4),5)}。即ち, メチルメタアクリレートを中心としたペンタッド帰属がなされた。

$$S_1 = P_5(\text{CCMCC}) \quad (2)$$

$$S_2 = 2P_5(\text{CCMCM}) + P_5(\text{MCMCM}) + 2P_5(\text{CCMMC}) \quad (3)$$

$$S_3 = 2P_5(\text{MCMCC}) \quad (4)$$

$$S_4 = 2P_5(\text{MMMCC}) + 2P_5(\text{MMMCM}) \quad (5)$$

$$S_5 = P_5(\text{CMMMC}) + 2P_5(\text{MMMMC}) \quad (6)$$

$$S_6 = P_5(\text{MMMMM}) \quad (7)$$

上式において, Mはメチルメタアクリレート, Cはクロロブレンを表わす。

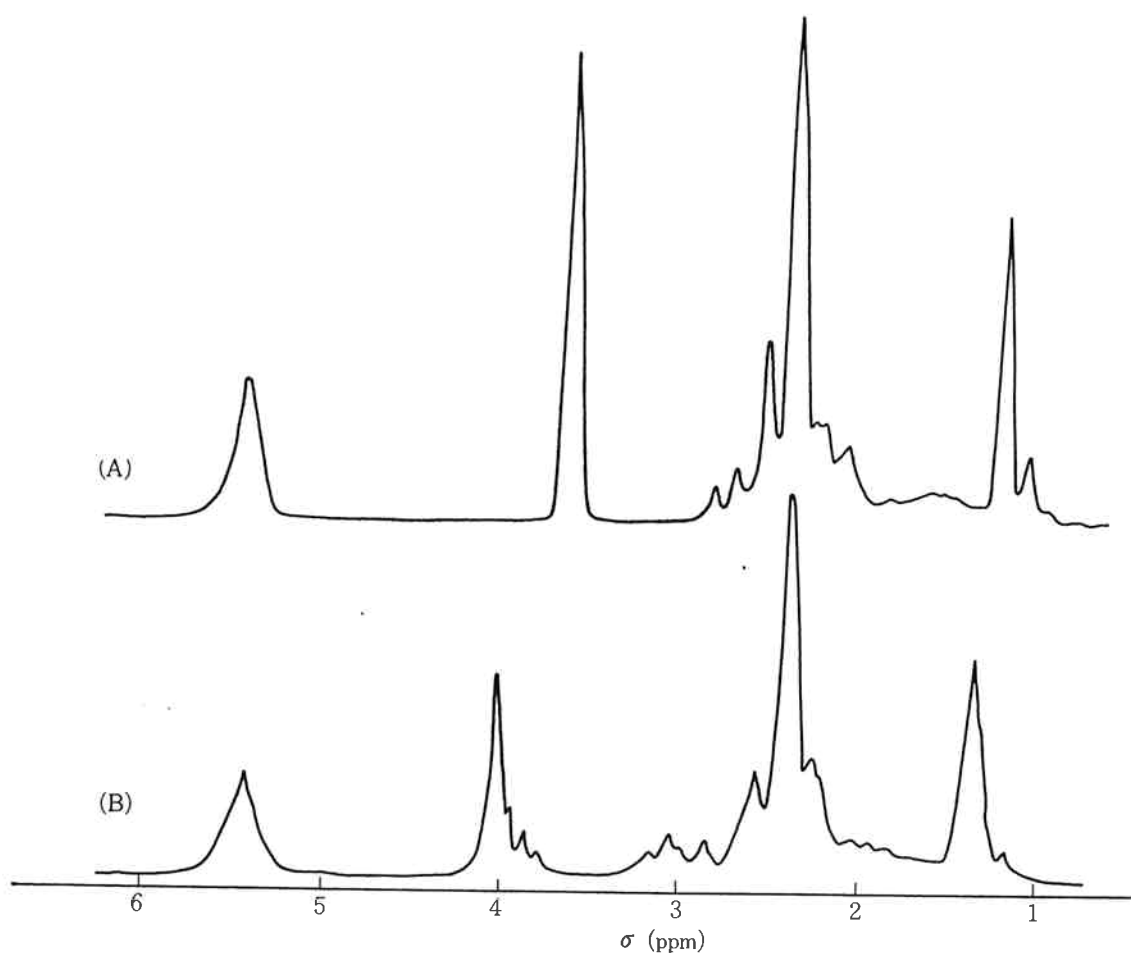


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of poly (methylmethacrylate-chloroprene); observed in CDCl_3 at 60°C : (A), without the addition of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$; (B), with the addition of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$.

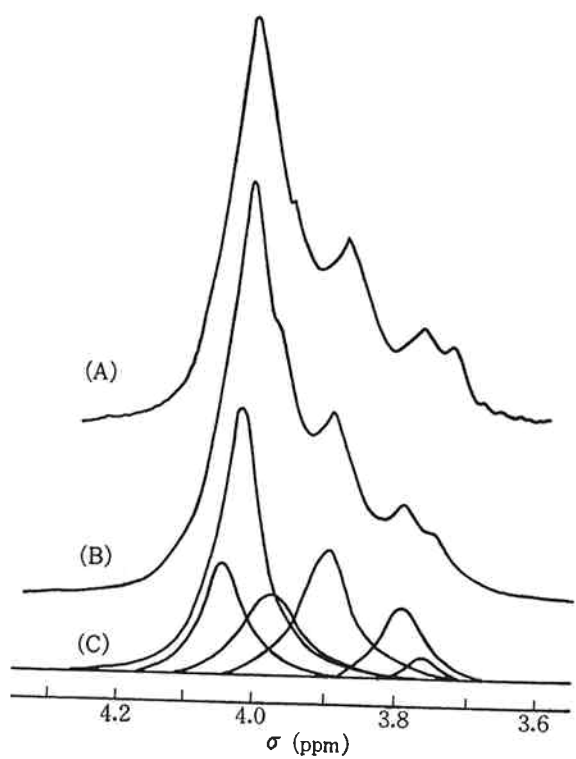


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the OCH_3 protons in poly (methylmethacrylate-chloroprene) split by the use of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: (A), the observed spectrum; (B), synthesized spectrum of each component in (C); (C), six Lorentzian components.

4. おわりに

使用した試料分子中には, lone-pair 電子をもつ酸素原子が存在し, シフト試薬を利用すると重なっていたシグナルの分離ができた。これらの分離シグナルの利用の仕方は, 各分子の特性により異なるが, 低分子では, 構造決定, 高分子では, シーケンス, 重合度が決定された。

文 献

- 1) C. C. Hinckley; *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5160 (1969).
- 2) C. C. Hinckley; *J. Org. Chem.*, **35**, 2834 (1970).
- 3) J. B. Kinsinger, T. Tischer, and C. W. Wilson; *J. Polymer Sci.*, **B5**, 285 (1967).
- 4) K. Ito, and Y. Yamashita; *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2165 (1965).
- 5) T. Okada, M. Izuhara, and T. Hashimoto; *Polymer J.*, **7**, 1 (1975).