

実施課題名 末端基および微量構造の測定法の開発およびその測定法を用いた構造解析手法の確立

【背景】
 特殊なパルスを組み合わせ末端基および微量構造を検出する2次元・3次元などのNMR測定法の開発および、この測定法を利用した高分子の詳細な構造解析手法の確立を目的とする。

【実施内容】
 市販品のポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) について、multiple-WET法と組み合わせた1次元および2次元、3次元のNMR測定を実施した。これにより、ポリマー主鎖や溶媒のシグナルの影響を受けることなく、エチレングリコール・メチルエステル・微小のビニル基 (Fig.1)・ジエチレングリコールなどの末端基およびジエチレングリコール・トリエチレングリコールなどの微量構造由来のシグナルおよび相関を検出し (一例、Fig.2)、低分子のモデル化合物や¹³C同位体ラベル化合物を用いることなく、PETの微量構造について帰属を行った。また、WET法を組み合わせたT1測定を行い、これまではシグナルが微小なため情報を得ることが困難であった末端構造および微量構造のT1情報を得た。さらにクライオプローブを用い高感度でデカップリング・サイドバンドのない¹³C NMR測定により、高分子の上記の微量構造に関するシグナルを検出し、帰属を行った。高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート (PCT) などでも実施した。

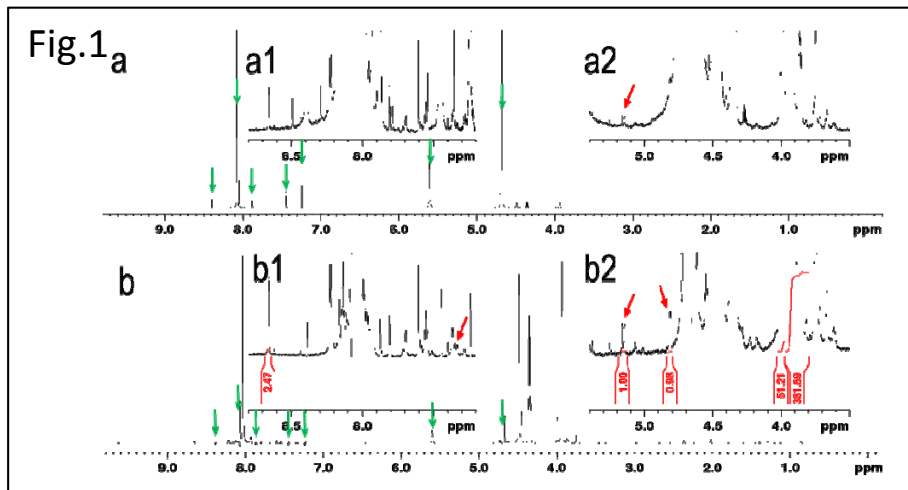


Fig.1説明 a) ¹H NMR spectrum of the 3% PET solution at 900 MHz b) the MWET(7) NMR spectrum

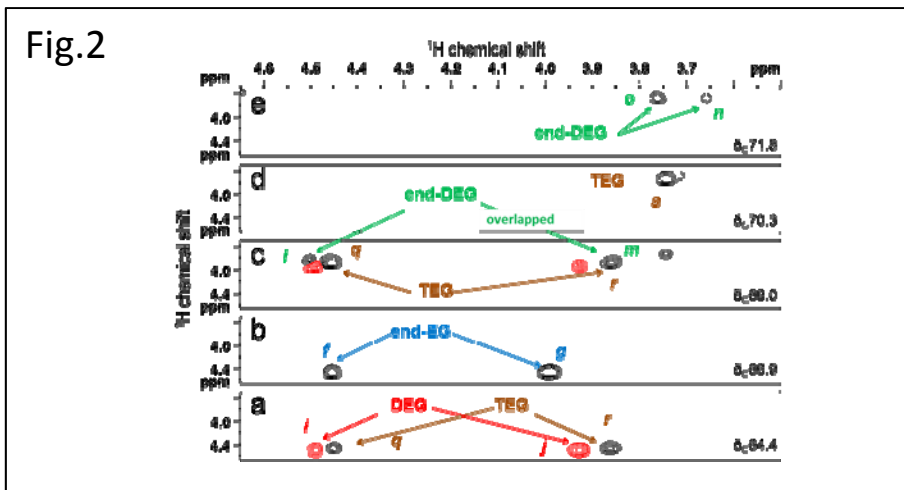


Fig.2説明 2D H/H TOCSY slices extracted from the 3D MWET(10)-HSQC-TOCSY spectrum of the 10% PET solution

NMR 共用プラットフォーム 特定課題利用
利用報告書

| | | | |
|----------------|--|---|--------------|
| 申請番号 | PF019 | 課題受付番号 | PF15-100-007 |
| 実施機関名 | (株)三井化学分析センター | | |
| 実施部署名 | 構造解析研究部 | | |
| 実施責任者管理職名・氏名 | 職名 | 部長 | 氏名 脇 浩 |
| 実施部署所在地 | 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 | | |
| 利用課題名 | 末端基および微量構造の測定法の開発およびその測定法を用いた構造解析手法の確立 | | |
| 本課題の概要・目的 | <p>高分子の末端基および微量構造は高分子の性質を反映し、これらの構造を解析することは非常に重要である。一般的な手法である ^{13}C-NMR では、対象とする構造が微量であり検出が困難な場合が多く、^{13}C ラベル体の作成も困難である。^{13}C-NMR のシフト予測は PP や PE 等を除き、実際に観測される NMR シフトとは異なることが多く、多くの高分子では帰属の確度が低いのが現状である。^1H-NMR においても目的の信号は主鎖の数万～数十万分の 1 程度の極小さな信号であり、主鎖の複数の信号に重なったり、近傍に存在することが多い。また、^{13}C サテライトと重なる場合もある。一般的な溶媒消去法では主鎖の非常に大きな信号近傍の微弱な信号を検出することは困難である。2 次元 NMR においても主鎖の相関が大きく、目的の信号の相関を得ることが困難な場合が多い。</p> <p>複数の周波数成分を持ち個々の励起範囲が数十 Hz と狭い特殊なパルスを使用し、主鎖由来の複数の信号を消去し測定すれば、末端基や微量構造を高感度で検出できるようになる。この特殊なパルスと 1 次元や 2 次元 NMR などを組み合わせれば、高分子の詳細な構造を知ることができる。</p> <p>本課題は上記の特殊なパルスを組み合わせ末端基および微量構造を検出する 2 次元・3 次元などの NMR 測定法の開発および、この測定法を利用した高分子の詳細な構造解析手法の確立を目的とする。</p> | | |
| 利用実施時期、及び期間 | <p>平成 27 年 4 月 27 日～平成 28 年 3 月 21 日</p> <p>総利用日数： 日</p> <p><u>当初計画どおり</u>・当初計画変更 (変更理由)</p> | | |
| 利用施設 理化学研究所 | NMR 装置 (該当部分に ○) | <p>利用装置①</p> <p>・ () 溶液 600MHz、() 溶液 700MHz、() 溶液 800MHz、(○) 溶液 900MHz () 固体 700MHz、() 固体 900MHz</p> <p>利用期間 1：平成 27 年 4 月 27 日～平成 27 年 5 月 6 日 利用期間 2：平成 27 年 5 月 25 日～平成 27 年 5 月 31 日 利用期間 3：平成 27 年 6 月 29 日～平成 27 年 7 月 5 日 利用期間 4：平成 27 年 7 月 27 日～平成 27 年 8 月 2 日</p> | |

| | | |
|--------------|------|--|
| | | <p>利用期間 5 : 平成 27 年 9 月 14 日～平成 27 年 9 月 23 日 利用期間 6 : 平成 27 年 10 月 27 日～平成 27 年 11 月 3 日 利用期間 7 : 平成 27 年 11 月 24 日～平成 27 年 11 月 29 日 利用期間 8 : 平成 27 年 12 月 22 日～平成 27 年 12 月 27 日 利用期間 9 : 平成 28 年 1 月 12 日～平成 28 年 1 月 17 日 利用期間 10 : 平成 28 年 2 月 15 日～平成 28 年 2 月 21 日 利用期間 11 : 平成 28 年 3 月 14 日～平成 28 年 3 月 21 日</p> <hr/> <p>利用装置② ・ (<input type="radio"/>) 溶液 600MHz、(<input type="checkbox"/>) 溶液 700MHz、(<input type="checkbox"/>) 溶液 800MHz、(<input type="checkbox"/>) 溶液 900MHz (<input type="checkbox"/>) 固体 700MHz、(<input type="checkbox"/>) 固体 900MHz</p> <p>利用期間 1 : 平成 27 年 8 月 18 日～平成 27 年 8 月 24 日 利用期間 2 : 平成 27 年 10 月 22 日～平成 27 年 10 月 26 日 利用期間 3 : 平成 年 月 日～平成 年 月 日</p> |
| その他の 利用施設 | | |
| 成果の 概要 | 実施内容 | <p>市販品のポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂を試料として、検討を行った。一般的な溶媒消去法では数か所の溶媒の信号を消去するが、ポリマー主鎖に比べて極小さくポリマー末端等の構造を検出するためにはポリマー主鎖信号の消去が望まれ、10 点程度を消去できるような特殊なパルスをもultiple-WET 法を考案した。これにより 7～11 か所の信号の消去ができることを確認し、ポリマー主鎖や 13C サテライトを消去した。続いて、通常の 2 次元 NMR ではポリマー主鎖近傍に観測される微量構造は、主鎖の相関が大きく微量構造の相関が得られない場合があるため、multiple WET 法と 2 次元、3 次元 NMR とを組み合わせた数種類の測定を実施した。</p> <p>また 600MHz の高感度プローブを用い 13C NMR 測定を実施し、ポリマー末端や微量構造そのもののデカップリング・サイドバンドのないシグナルを得た。例えば市販 PET ではエチレングリコール末端以外にその 25 分の 1 程度含まれているビニル末端の極小さな信号を得た。</p> <p>さらに、multiple-WET 法を組み合わせた T1 測定を実施し、微量構造や末端構造の T1 情報について検討した。モデル化合物などを使用せずに、市販品に含まれる極微量のビニル基など極微量の末端基や部分構造について構造解析を行った。</p> <p>ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート (PCT) 等についても同様の測定を実施したが、目的とする末端構造等が非常に少なかったために、測定条件検討および測定に長時間を要した。また、600MHz 高密度ポリエチレン (HDPE) については 600MHzDCH プローブを用いて、120°C で 13C NMR 測定等を実施した。</p> |

| | |
|---|--|
| <p>本課題により得られた成果と当初目標との比較</p> | <p>当初の目標通り、multiple-WET 法と 1 次元、2 次元、3 次元 NMR の測定法を組み合わせることにより、市販品のポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂について、末端構造および微量構造の分析を行った。7~11 か所のポリマー主鎖を消去する multiple-WET 法により、PET 樹脂の微量構造を検出することができた。これまで、ビニル末端については溶媒や主鎖との重なりのため、ビニル基由来の 3 種のプロトン全てを検出するのが困難であったが、今回 WET 法を用いた測定によって、これら 3 種のプロトンを全て検出した。また、multiple-WET 法と 2 次元、3 次元 NMR との組み合わせにより、主鎖のシグナルの影響を受けることなくポリマー中の微量構造の相関を検出し、種々構造の帰属を行った。Multiple-WET 法を用いた T1 測定を実施することで、これまでシグナルが微小であることから検討が困難であった微量構造においても、精度良く T1 情報を得ることができた。</p> <p>これら測定法を用いることで、低分子のモデル化合物や ^{13}C 同位体ラベル化合物を用いることなく、ポリマーの末端構造や微小構造の構造解析を行うことが可能となった。</p> |
| <p>成果発表</p> | <p>高磁場・高感度 NMR 利活用促進シンポジウム 2016 論文 (Macromolecules) 投稿中。</p> |
| <p>今後の展開</p> | <p>Multiple-WET を組み合わせた 1 次元および多次元の NMR 測定法は、今回使用したポリエステル (PET) 以外の合成ポリマー (例えば、ポリウレタンやポリアミドなど) にも適用でき、特に ^{13}C 同位体ラベル化合物の使用が困難なポリマーの末端構造や微量構造の構造解析において、強力なツールになると考えている。</p> |
| <p>社会・経済への波及効果の見通し</p> | <p>モデル化合物や ^{13}C 同位体ラベル化合物を用いることなく、ポリマーに含まれる極微量のビニル基など極微量の末端基や部分構造解析が可能となった。</p> <p>高分子の末端基および微量構造はポリマーの性能・物性に大きく影響するため、これらの構造が明らかになれば新しい機能性材料の開発に役立てられる。また、既存の材料に関しても新たな知見を得て、品質改良、用途開発などに役立てられると考える。</p> |
| <p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p> | <p>企業では所有できない高磁場の装置を用いて検討するという、大変貴重な機会をいただきありがとうございました。</p> |
| <p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p> | |
| <p>成果公開延期の希望の有無</p> | <p>() あり : (O) なし 「あり」の場合理由 :</p> |
| <p>その他</p> | |