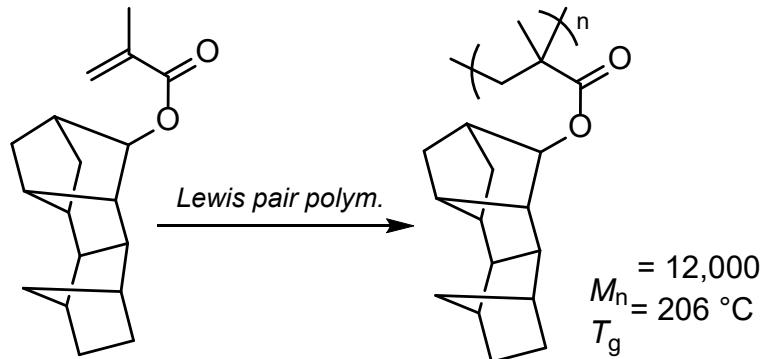


実施課題名 : 高分解能¹³C NMR測定によるビニル重合系高分子の立体規則性の解析

【背景】高分子化合物の一次構造である分子量や分子量分布、立体規則性は、物性に大きく関与する。その中でも立体規則性は、繰り返し単位の立体配置を規定し、結晶・非晶状態や熱特性を左右するため極めて重要である。¹H NMRは高分子試料ではシグナルがブロード化するため立体規則性の解析には向きでない、通常は¹³C NMRが用いられる。しかし、感度不足により十分なデータが得られない場合も多く、高分解能装置での解析が求められる。本研究では、かさ高い炭化水素骨格を有する新規ビニルモノマーの重合反応を開発し、得られる高分子の構造同定と重合機構の解明を行う。特に¹³C NMRを用いて立体規則性を明らかにし、それと重合機構や熱的性質との関連を検討することで、新たな高分子材料の創製を目指す。

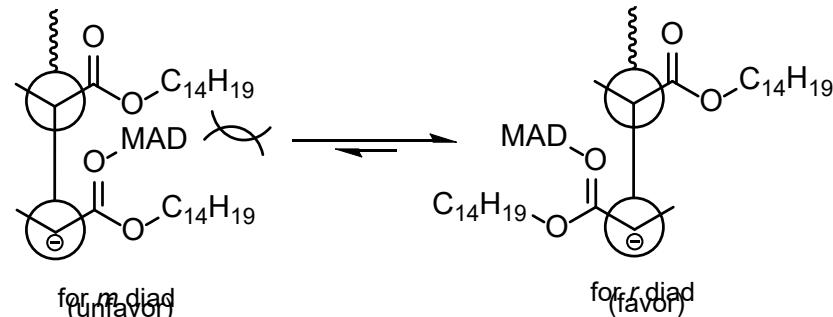
【実施内容】本研究では、ビニルモノマーを各種金属触媒で重合し、得られる高分子の構造と物性の相関を検討した。特に、耐熱性向上が期待されるかさ高い環状炭化水素であるノルボルナジエン二量体に着目し、その骨格を主鎖または側鎖に導入した高分子を合成した。高分解能¹³C NMR測定により、炭素骨格の結合様式を明確に解析できた。特にノルボルナジエンを側鎖に有する(メタ)アクリル酸エステルのアニオン重合を、ルイス酸として有機アルミニウム化合物やかさ高いボラン化合物を用いたルイスペア触媒で実施した。その結果、かさ高い側鎖を持ちながらも、モノマーは定量的に高分子量ポリマーへ変換可能であった(Fig 1)。また、得られた高分子はラジカル重合体よりもガラス転移温度が約70°C高く、200°C程度に達した。¹³C NMR解析から、この要因は立体規則性(シンジオタクチック二連子)の割合が63%から87%へ増加したためであると判明した。これは、かさ高いノルボルナジエン二量体($C_{14}H_{19}$)と成長末端の有機アルミニウム部位(MAD)との立体反発により、繰り返し単位が交互に配列しやすくなるためと考察された(Fig. 2)。

Fig. 1



ノルボルナジエン二量体を側鎖に有するメタクリル酸エステルの重合反応

Fig. 2



重合成長末端の立体構造

NMR プラットフォーム
実施課題 利用報告書

課題受付番号	PF23-01-060			
利用課題名	高分解能 ^{13}C NMR 測定によるビニル重合系高分子の立体規則性の解析			
所属機関	名古屋工業大学			
所属部署	生命・応用化学科			
役職・氏名	役職	准教授	氏名	松岡真一
利用実施時期、及び期間	2023 年 8 月 1 日～2025 年 7 月 31 日 総利用日数: 15 日 <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由)			

1. 本課題の概要・目的

高分子化合物の分子量や分子量分布、立体規則性などの一次構造は、その物性に大きく影響を与える。その中でも、高分子化合物中の隣り合う繰り返し単位の立体構造の関係性を意味する立体規則性に関しては、その規則性の高さと高分子の結晶・非晶性や熱特性に大きく影響を与えるため、非常に重要な要因である。高分子化合物の ^1H NMR 測定ではブロードなシグナルを与るために、その規則性の解明するためには、 ^{13}C NMR 測定が用いられる場合が多い。しかし、高分子化合物の ^{13}C NMR では十分な感度(S/N 比)で測定結果が得られない場合が多く、高分解能装置を用いて解析を行う必要がある。そこで本研究では、かさ高い炭化水素骨格を有する新規なビニルモノマーの重合反応開発と、得られる高分子の構造の同定、ならびに、その重合機構を解明する。特に、 ^{13}C NMR 測定から立体規則性を解明し、それと重合機構と高分子の熱的性質との関係性を明らかにすることで、新しい高分子材料の開発を行う。

2. 成果の概要

実施内容

本研究では、ビニルモノマーの各種金属触媒を用いた重合と得られる高分子の構造と物性相関について明らかにしてきた。特に、耐熱性の向上が期待できるかさ高い環状炭化水素であるノルボルナジエン二量体に着目し、その骨格を主鎖や側鎖に有する高分子の合成を行った。まず、炭素骨格の結合の様式を高分解能 ^{13}C NMR にて明らかにすることができた。ノルボルナジエンを側鎖に有する(メタ)アクリル酸エステルの有機アルミニウム化合物やかさ高いボラン化合物をルイス酸に用いたルイスペア触媒によるアニオン重合反応を行った。かさ高い側鎖を有しているにもかかわらず、モノマーは定量的に高分子量のポリマーへと変換することができた。このアニオン重合からは、ラジカル重合により得られる高分子よりも、そのガラス転移温度(高分子の軟化温度)が70°C程度高く、約200°Cとなった。この原因を明らかにするために ^{13}C NMR 測定を行ったところ、立体規則性(シンジオタクチック二連子)が63%から87%へと増加したことが理由であることが分かった。この機構は、かさ高いノルボルナジエン二量体と成長末端の有機アルミニウム化合物部位との立体反発により、繰り返し単位の連鎖が、交互の向きに入りやすいためと考察された。

本課題により得られた成果と当初目標との比較

当初は、(メタ)アクリル酸エステル類やアクリルアミド類の汎用的な化合物の重合反応の開発と、その立体規則性の評価を行った。しかしながら、我々が開発してきたルイスペア触媒を用いた重合では、分子量制御などは可能であるものの立体規則性の変化が観察されなかった。そこで、メタクリル酸エステル類の側鎖にかさ高いノルボルナジエン二量体を導入したモノマーの検討へと移行した。このノルボルナジエン二量体は本研究室でこれまで開発を行ってきた化合物である。このモノマーを重合させることで、立体規則性の制御が可能になり、高耐熱性高分子の合成が可能になった。すなわち立体規則性の制御は、かさ高いモノマーに対して有効であることを明らかにした。重合機構の考察から、ノルボルナジエン二量体以外の環状骨格にも、本手法が適用できると考えられる。「実施内容」でも述べた通り、ガラス転移温度が70°C程度上昇するという結果は、当初は想定していなかった結果であり、耐熱性高分子を合成する指針の一つとして、本成果を提唱することができたことに大きな意義があると考えている。

成果発表

Synthesis of high glass transition temperature (meth)acrylic polymers bearing norbornadiene dimer via Lewis pair polymerization

Miona Iwai, Shin-ichi Matsuoka*

Polym. J. **2025**, in press

DOI: 10.1038/s41428-025-01090-0

Functionalized cyclic olefin copolymers: chemoselective polymerization of cyclopropane-containing norbornadiene dimer using titanium catalyst and post-polymerization modification

Yusuke Iwata, Takeshi Shiono, Shin-ichi Matsuoka*

Polym. Chem. **2025**, 16, 1096–1101

DOI: 10.1039/D4PY01310G

Hexacyclotetradecenes as polycyclic fused exo-norbornene monomers: Synthesis of cyclic olefin copolymers via Ti-catalyzed controlled polymerization

Eri Funahashi, Yusuke Iwata, Shin-ichi Matsuoka*

Polym. Chem. **2024**, 15, 3003–3009

DOI: 10.1039/D4PY00541D

今後の展開

高分解能¹³C NMR測定は、高分子化合物の構造を解き明かす上で必要不可欠な装置である。例えば、マルチブロック共重合体(AとBのモノマーが、-AAAAA-BBBB-AAAA-BB-AA-のように配列している共重合体)では、主鎖の炭素原子のうち結合様式の異なる炭素を定量的に明らかにしないと、ブロック鎖長を明らかにすることができない。このように高分子化合物中の一部の炭素原子を定量的に解析するためには、高分解能¹³C NMRが必須である。ブロック鎖長は高分子物性に大きく影響を与えることが示唆されているが、このような構造解析はほぼ未開拓領域であり、今後、新しい高分子機能を見出すために必要である。

3. 社会・経済への波及効果の見通し

上記で述べたような耐熱性高分子化合物の需要は大きい。例えば、エラストマー材料の中には硬い部分(耐熱性が高い)と柔らかい部分が共存することで、弾性を発現させることができる。この硬い部分の耐熱性は、材

料の使用温度と関係がある。すなわち、本研究でガラス転移温度を200°Cまで上昇させることができたが、この高分子をエラストマー中に導入することで、その材料の使用可能温度を200°Cまで上げることができる。それにより、様々な機械や電子部品に要求される高い耐熱性と耐久性を満たすことが可能になる。また、このような高分子はそれ自身で透明樹脂としても利用可能である。特に耐熱性が要求される電子機器の光学部材への需要を満たすことが期待できる。このように、高分子材料の耐熱性向上は高分子材料の使用範囲を拡張するための重要なパラメーターである。

4. 利用における感想(改善要望等を含む)

いつもご丁寧にご対応いただきまして、誠にありがとうございました。遠隔で測定できた点も良かった点です。改善してほしい点などはございません。

5. 今後のNMRプラットフォームに対する期待

NMR測定は有機・高分子系化合物の構造解析に最も有効な手法の一つであるのは間違いないと思います。医薬品から高分子材料まで複雑な化合物の構造とその特異な性質との関係性を明らかにするためには、高感度NMRは必須の装置であると思いますので、今後とも本プラットフォームが果たす役割は大きいと思います。

6. 成果公開延期の希望の有無

()あり : ()なし

「あり」の場合理由:

7. その他

8. 利用施設

理化学研究所

溶液 900MHz

利用期間 1: 2023 年 10 月 24 日～2023 年 10 月 26 日

利用期間 2: 2024 年 1 月 24 日～2024 年 1 月 26 日

利用期間 3: 2024 年 8 月 20 日～2024 年 8 月 21 日

利用期間 4: 2024 年 12 月 17 日～2024 年 12 月 20 日

利用期間 5: 2025 年 2 月 12 日～2025 年 2 月 14 日

9. 他の利用施設

該当なし