



# 連鎖移動剤を用いて合成した芳香族末端を有するポリスチレンの $^1\text{H}$ NMRスペクトルの多変量解析による末端構造解析

応用化学システムコース  
川谷 謙

## Introduction 1 ポリマーの末端構造解析

末端構造が明確なポリマー  
→NMRスペクトルから重合度を計算できる  
しかし…  
重合度大：NMRスペクトルから計算困難

課題：高分子量体になればなるほど、  
末端のシグナル強度が弱い  
アイデア：末端近傍の連鎖も活用して、  
強度不足を解消する

### 末端近傍の連鎖



末端近傍の連鎖のシグナルは  
末端とは少しだけ違う位置に観測される

課題：末端近傍のシグナルを活用しようにも、  
末端と末端近傍のシグナルが分離できない

本研究で提案する手法

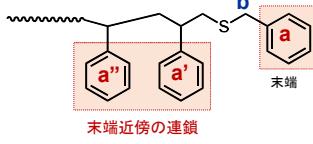
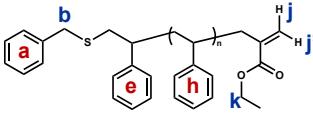
### 多変量解析 × NMRスペクトル × 末端構造解析

多変量解析を活用すれば、シグナルが分離していないとも解析可能

## 1. 末端修飾PStの合成

## NMRスペクトル測定

## $^1\text{H}$ NMRスペクトル



### 末端近傍の連鎖情報の抽出を示唆

#### Correlation Plots of SEC vs PC1 (芳香族領域)

SEC分子量とNMRスペクトルとの相関性の評価

主鎖のシグナルに埋没しているのにもかかわらず  
SEC分子量との高い相関が見られた

末端のシグナルが独立せずとも、  
分子量を決定できる可能性

## Conclusions

- ✓ 末端のシグナルが主鎖のシグナルと重なっている状況下でも  
今回の手法では高い精度で分子量を推定できる
- ✓ 異なる末端を有したポリマーでも分子量の推定が可能  
→ 今回のモデルは汎用性がある

## Acknowledgements

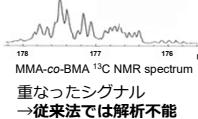
CTAの合成で用いたEBMAは株式会社ケミクレア様よりご提供いただきました

## Introduction 2 多変量解析 × NMRスペクトル

多変量解析：シグナル間の微細な変化や相関関係を数値的に検出可能

### <多変量解析×NMRスペクトルの解析実績>

#### ポリマーのNMRスペクトル



多変量解析  
PCA (主成分分析)

組成およびモノマー連鎖の情報取得  
PLS回帰 (部分最小二乗) 回帰  
組成の定量的推定

H. Momose et al. Polymer, 2009, 50, 3819

ポリマーの明確に分離していないシグナルから、構造情報の定量的抽出に成功

## This study

## 多変量解析 × NMRスペクトル × 末端構造解析

1. 末端修飾PStの合成  
末端構造が明確かつ  
分子量の異なるポリマーを合成

末端のシグナル強度が異なる  
サンプルを用意

2. PCA  
NMRスペクトルの末端シグナル  
に対してPCA

末端のシグナル強度×分子量  
の相関関係を抽出

3. PLS回帰  
NMRスペクトルの末端シグナル  
に対してPLS回帰

末端のシグナル強度から  
分子量を定量的に推定

分子量の異なる末端修飾PStの合成を確認 (MALDI-TOF-MSでも確認済)

## 3. PLS

## NMRスペクトルから分子量の定量的推定

SEC分子量を推定するための

PLS回帰モデル (Run 1-7)

PLS回帰

<目的変数>  
SEC分子量  
<説明変数>  
 $^1\text{H}$  NMRスペクトルの  
芳香族領域

実測のSEC分子量とPLS回帰での推定分子量が一致

末端のシグナルを定量的に抽出できている  
末端のシグナルが独立せずとも、  
分子量の定量的推定が可能

NMR分子量よりもPLS推定値の方が正確  
(Run 4-7)

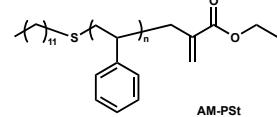
装置の測定限界を超えた解析を行える可能性

直接的な信号検出の限界を超えた  
高精度な分析が可能

<sup>a</sup> (●%) is the difference from the SEC molecular weight  
<sup>b</sup> Analysis using AM-PSt

末端が異なるポリマーへの適応

Training (Run 1-7), Test (Run 8)



AM-PSt  
末端が異なるポリマーに適用

回帰モデルの汎用性を検証

末端が異なるポリマーにも適用可能