

## Poly(methyl methacrylate)架橋体の構造解析におけるゲル状態 NMR 法と固体 NMR 法の比較

(県立広島大学大学院<sup>1</sup>・国立研究開発法人産業技術総合研究所<sup>2</sup>) ○高橋小幸<sup>1</sup>・齋藤靖子<sup>2</sup>・橋本温<sup>1</sup>・榊原圭太<sup>2</sup>

Comparison of Gel-state NMR and Solid-state NMR Method for Structural Analysis of Poly(methyl methacrylate) Crosslinked Bodies, (<sup>1</sup>Graduate School of Prefectural University of Hiroshima, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) Koyuki Takahashi,<sup>1</sup> Yasuko Saito,<sup>2</sup> Atushi Hashimoto,<sup>1</sup> Keita Sakakibara<sup>2</sup>

Gel-state NMR spectroscopy is a method to analysis insoluble compounds using solution-state NMR spectrometer by swelling samples in NMR solvents. The method has been applied for elucidating the chemical structure of plant cell wall. With regard to hydrophobic crosslinked polymers, however, the application is limited to cases such as cross-linked PMMA with a cross-linking unit less than 0.5wt%<sup>1)</sup>. Therefore, in this study, we synthesized cross-linked PMMA (molar ratio MMA: EGDMA=18: 1) as a hydrophobic polymer model and investigated whether gel state NMR method could be applied. In the HSQC-NMR spectra of cross-linked PMMA, cross-peaks derived from each monomer residue were observed. On the other hand, no cross-peaks derived from the ethylene glycol structure, which is a crosslinking site, were detected, and the complete chemical structure could not be identified<sup>2)</sup>. Therefore, we synthesized cross-linked PMMA with different monomer ratios and compared the spectra obtained by solid-state <sup>13</sup>C NMR (CP/MAS) and gel-state NMR method. In this presentation, we will discuss the result of chemical analysis for cross-linked PMMA as well as the advantage and disadvantage of gel- and solid-state NMR techniques for the measurement of insoluble polymers.

*Keywords : Gel-state NMR :Crosslinked polymer :Chemical Structure analysis*

ゲル状態 NMR 法は難溶解性試料をゲル化し溶液 NMR による精密構造分析を実現した方法であり、植物細胞壁の化学構造解析に応用されているが、疎水性の架橋高分子においては、架橋ユニットが 0.5wt%以下の PMMA 架橋体への適用事例などに限られている<sup>1)</sup>。そこで疎水性高分子モデルとして PMMA 架橋体(モル比 MMA: EGDMA=18:1)を合成し、ゲル状態 NMR 法が適用可能かを検討したところ、重水素化テトラクロロエタン中で試料を膨潤させた際に各モノマー残基由来のピークがそれぞれ観測された。一方、架橋部位であるエチレングリコール構造由来の交差ピークは検出されず、化学構造の全同定には至らなかった<sup>2)</sup>。そこで本研究ではモノマー比の異なる PMMA 架橋体を合成し、固体 <sup>13</sup>C NMR (CP/MAS) 法によるスペクトルとゲル状態 NMR スペクトルを比較することで合成高分子への展開における Gel 状態 NMR 法の有用性を議論した。本発表では各手法の解析結果とともに検討結果について報告する。

- 1) Evaluation of reactions of a dilute cross linker using solution nuclear magnetic resonance spectroscopy with isotopically labeled cross linkers. Mathias LJ, Davis. RD, Steadman SJ, Jarrett WL Macromolecules, 2004, 37:3699–3706
- 2) 高橋ら, 日本化学会第 104 春季大会要項集, P1-1vn-05