かさ高いフルオロアルキル基を導入した高分子の合成と特性

Synthesis and Properties of Polymers Bearing Bulky Fluoroalkyl Groups

宇野 誠人*
Makoto Uno

部分フッ素化ポリマーは電気陰性度の高いフッ素原子に由来するさまざまな特性を示すため広く産業的に用いられている。部分フッ素化ポリマーの主鎖に組み込まれるフルオロアルキル基の構造と物性の相関を理解することは、その特性の制御において極めて重要であり、学術的にも大きな関心が寄せられている。部分フッ素化ポリマーの主鎖構造には直鎖状フルオロアルキル基が組み込まれることが多いが、環状フルオロアルキル基が用いられる例は少なくその物性への影響に関する研究は乏しい。本研究では、高いガラス転移温度（T_g）と低い屈折率（n）の両立を目指し、数種類の環状フルオロアルキル側鎖を有するポリノルボルネンを開環メタセシス重合により合成した。合成したポリマーの多くは非フッ素系の有機溶媒に可溶であり、紫外から近赤外の波長領域において透明であった。部分フッ素化ポリノルボルネンのT_gおよびnは、側鎖の立体的な嵩高さに依存することを明らかとし、その結果、かさ高い環状フルオロアルキル基を側鎖に導入することで高いT_gと低いnを両立するポリマーが得られた。このことから環状フルオロアルキル側鎖の導入は、高い熱安定性と優れた光学特性を両立する非晶質光学材料の分子設計において極めて有望なアプローチであると言える。

Partially fluorinated polymers are widely used industrially because they exhibit various properties originating from highly electronegative fluorine atoms. Understanding the correlation between the structure of fluoroalkyl groups incorporated into the main chain of partially fluorinated polymers and their physical properties is crucial for property control and holds significant academic interest. Although polymer backbone structures frequently incorporate linear fluoroalkyl groups, the use of cyclic fluoroalkyl groups remains comparatively rare, and studies on their effects on physical properties are scarce. In this study, to achieve both a high glass transition temperature (T_g) and a low refractive index (n), polynorbornenes bearing several types of cyclic fluoroalkyl side groups were synthesized via ring-opening metathesis polymerization. Most of the synthesized polymers were soluble in nonfluorinated organic solvents and transparent in the ultraviolet to near-infrared wavelength region. The T_g and n of partially fluorinated polynorbornenes were found to depend on the steric bulkiness of the side groups. As a result, polymers achieving both a high T_g and a low n were obtained by introducing bulky cyclic fluoroalkyl groups into the side groups. Therefore, incorporating cyclic fluoroalkyl side groups is a highly promising approach for the molecular design of amorphous optical materials that combine high thermal stability with excellent optical properties.

*AGC株式会社材料融合研究所（makoto.unoi@agc.com）

1. 緒言

フッ素ポリマー材料は、優れた化学的･熱的安定性、低い誘電率、優れた電気絶縁性、低い摩擦係数、そしてい撥水撥油性といった理由から、多くの産業用途で使用されている。Teflon AFやHyflon ADといった非晶質のパーフルオロポリマーは、低屈折率（n）、低吸水性、高ガラス転移温度（T_g）といった特徴を持つため、光学用途にも適している[1,2]。しかしながら、これらの高フッ素含有ポリマーは一般的な有機溶媒への溶解性が極めて低く、高価かつ環境負荷の大きいフッ素系溶媒にしか溶けない、あるいはフッ素系溶媒にすら溶解性が乏しいという課題がある。また、溶媒に可溶な非晶質パーフルオロポリマーの多くは、T_gが比較的低く、熱安定性の観点から制限がある。そのため、一般的な有機溶媒に対する高い溶解性と、高いT_gおよび低いnを両立する新たな分子設計が強く求められており、既存のポリマーの特性発現の起源を理解することが今後の合理的な材料設計に不可欠である。

ポリマーの熱的安定性を示す代表的な指標であるT_gについては、自由体積モデル[3]やエントロピーモデル[4]、カップリングモデル[5]など、これまでに複数の理論的モデルが提案されている。格子クラスター理論による動的ガラス転移の予測によれば、主鎖と側鎖の相対的な剛性がT_gに強く影響することが示されている。さらにSokolovらによって主鎖の剛性と側鎖の立体的な嵩高さが増加するにつれてセグメント運動の活性化が阻害され、結果としてT_gが上昇することが示されている[6]。

一方、屈折率（n）は、Lorentz-Lorenzの式に基づき、各原子または官能基のモル屈折（R_j）とモル体積（V_j）に相関付けられる。フッ素含有量が増加すればnは低下するが、同時に有機溶媒への溶解性低下を生じる可能性があるため、ポリマー材料の設計においてはV_jがnに与える影響を適切に考慮する必要がある。

本研究では、有機溶媒への溶解性と高T_g・低nを両立させるため、低吸水性・高光透過性・高熱安定性を有するポリノルボルネン主鎖に、嵩高い環状フルオロアルキル側鎖を導入した分子設計に着目した。長鎖の直鎖状フルオロアルキル基は密なパッキングにより不溶化を引き起こすが、嵩高いフッ素化側鎖はパッキングを阻害することで高い溶解性を維持したまま、ポリマーの密度を下げてV_jを増大させつつ、立体障害によってセグメント運動を抑制しT_gを向上させる効果が期待できる。そこで我々はDiels-Alder反応により新規モノマーを合成し、開環メタセシス重合（ROMP）を行うことで、主基および側基の剛性やフッ素含有量が熱的･光学的特性に与える影響を体系的に評価した。さらに、酸素原子の導入効果も明らかにした[7]。

2. 実験方法

2.1. モノマーの合成

シクロペンタジエン（CPD）またはジシクロペンタジエン（DCPD）と数種類のフルオロアルケン（ヘキサフルオロプロピレン（HFP)、オクタフルオロシクロペンテン（OFCP)、パーフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）（PDD））を用い、Diels-Alder反応により部分フッ素化モノマー群（モノマーH1～P4-O2）を合成した（**Fig. 1, 2(a)**）。メチレン基をエーテル酸素で置換したモノマーの合成においては、シクロペンタジエンの代わりにフランを用いた。なお、命名法は用いたフルオロアルケンの英字頭文字と重合後の環員数及びメチレン基が酸素原子に置換されている場合Oを付与、更にその数が2である場合2を付与した。

2.2. ポリマーの合成

合成した各モノマーを用い、Grubbs第二世代触媒を用いた開環メタセシス重合（ROMP）を行った。これにより、HFP由来のPHシリーズ、OFCP由来のPOシリーズ、PDD由来のPPシリーズ、およびそれらの酸素置換アナログ（PH-O, PO-O, PP-Oシリーズ）を合成した（**Fig. 2(b)**）。命名法は各モノマー名に対し、Pを付与した。また、モノマーの反応速度はガス

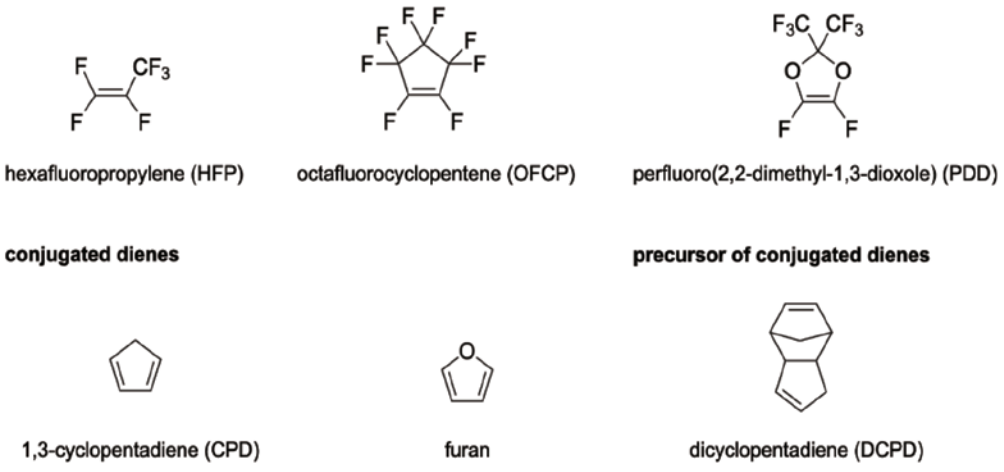


Fig. 1 The structures of fluoro alkenes and dienes used for the Diels–Alder reaction

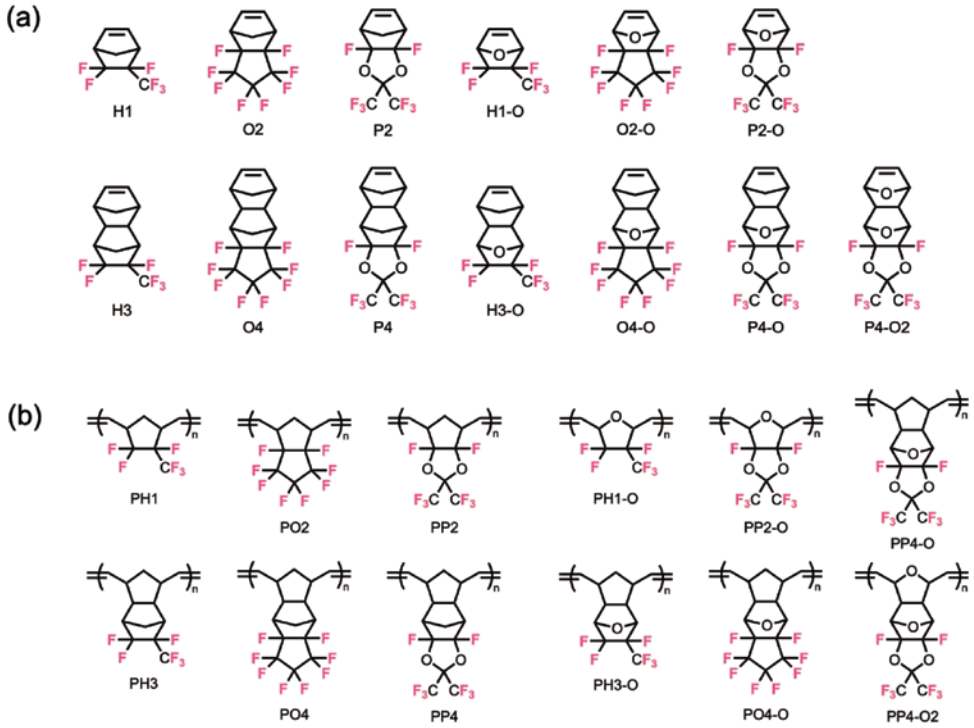


Fig. 2 The structures and the codes for synthesized (a) monomers and (b) polymers

クロマトグラフィーを用いて算出し、E/Z体比は^{1}H NMRを用いて算出した。ポリマーの分子量及び分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定を行い、ポリスチレン換算により決定した。

2.3. フィルム作製および特性評価方法

合成したポリマーを、テトラヒドロフランに溶解させた後、スピンコート法により薄膜を作製した。自立膜（厚さ19～45 μm）は同じくテトラヒドロフランに溶解させた後、キャスト法によりSiウエハー上に製膜しカミソリを用いて剥離することにより得た。紫外可視近赤外（UV-Vis-NIR）分光光度計を用いて波長400 nm～2 μmにおける光透過スペクトルを測定した。

熱特性の評価として、N_2雰囲気下における熱重量・示差熱同時測定（TG-DTA）により熱安定性を評価し、示差走査熱量測定（DSC）を用いてガラス転移温度（T_g）を決定した。

光学的評価として、ポリマー薄膜の屈折率（n）の波長依存性を分光エリプソメトリーにより測定した（Cauchy式を適用）。さらに、X線反射率法（XRR）の測定から薄膜の密度を解析し、その値から実験的なモル体積（V_L）を算出した。

2.4. 密度汎関数理論（DFT）計算

Diels-Alder反応の反応性を解析するためGaussian 09パッケージ[8]を用い、標準状態（1 atm, 0 ℃）における構造最適化をB3LYP/6-31G+(d,p)にて行い、得られた構造が極小値または遷移状態であることの確認（極小構造では虚数振動が0、遷移状態では1つ）およびギブス自由エネルギーの算出を振動数計算によって行った。また、得られた遷移状態の確からしさをIRC計算によって確認した。1点エネルギー計算はM06-2X/6-311++G（2d,p）レベルで行った[9]。活性化エネルギー（$\Delta G^{\ddagger}$）は遷移状態と基質のエネルギー差によって算出し、反応エネルギー（ΔG）は基質と生成物のエネルギー差から算出した。尚、得られた分子構造の描画にはGauss View　5.0[10]を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1. Diels-Alder反応とDFT計算結果

DFT計算の結果、Diels-Alder反応においてHFPおよびOFCPでは*exo*体の生成が$\Delta G^{\ddagger}$の観点から有利であることが分かった（**Table 1**）。これは電子的要因よりも立体的要因の方がDiels-Alder反応への寄与が大きいためであると考えられる。また、HFP、OFCPの比較ではかさ高いOFCPが$\Delta G^{\ddagger}$、ΔG共に反応性として不利であることが分かった。これは先の議論とも整合し、立体的要因が主たる反応性への影響因子であることを示唆している。しかしながら、より立体的にかさ高いと考えられるPDDとOFCPとの比較ではOFCPの活性化エネルギーが高く反応しづらいということが分かった。特にPDDを用いた場合のΔGはHFPを用いた場合よりも小さく、生成物の安定性が非常に高いことが示唆された。

Table 1 DFT-calculated activation free energies ($\Delta G^{\ddagger}$) and reaction free energies (ΔG) for the Diels–Alder reaction using CPD as the diene.

Entry	Alkene	Diene	Product	Isomer	$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal·mol^{-1})	ΔG (kcal·mol^{-1})
1	HFP	CPD	H1	*endo*	25.7	–31.2
2				*exo*	25.3	–31.4
3	OFCP	CPD	O2	*endo*	27.3	–19.4
4				*exo*	27.1	–18.6
5	PDD	CPD	P2	*endo*	26.7	–39.6
6				*exo*	28.1	–44.4

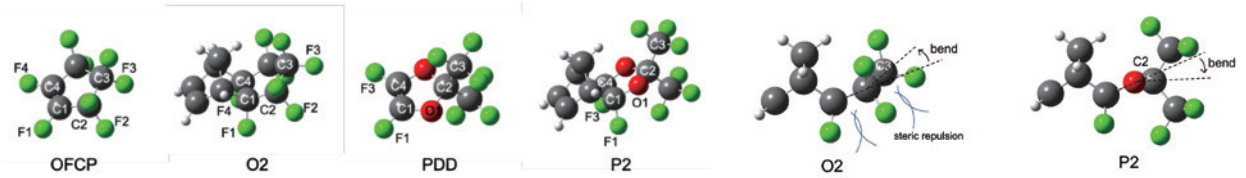


Fig. 3 (a) Atom numbering scheme and molecular structures of OFCP, O2 (the exo isomer), PDD, and P2 (the exo isomer), as used for the structural analysis in Table 2 and Table 3. (b) Side-view representations of the optimized geometries of O2 and P2 (exo isomers), illustrating the direction and magnitude of out-of-plane bending.

この結果の考察のため、O2およびP2の*exo*体生成物の構造を詳細に解析した（**Table 2、3、Fig. 3 (a) (b)**）。その結果、O2の不安定さは隣り合うCF_2基の立体反発に由来していることが分かった。それに対してP2はCF_2基が酸素原子に置換されたことで立体反発を避け、より安定な構造をとっていることが分かった。このDFT計算結果は、O2合成のためには高温が必要であった（150 ℃）のに対し、P2合成は中程度の温度（50 ℃）で進行した結果とも矛盾しない。更にH1, O2の*endo*/*exo*比は4:6なのに対しP2は1:9の比で*exo*体が有利に生成した実験結果とも整合している。これらの結果から、本Diels-Alder反応は立体的影響を非常に受けやすく、特に隣り合うCF_2同士の反発の有無が反応性に重要な影響を与えていることが明らかとなった。

Table 2 DFT-calculated bond lengths before and after Diels–Alder reaction.

Bond	Distance / Å		Bond	Distance / Å	
	OFCP	O2		PDD	P2
C1–C2	1.50	1.56	C1–O1	1.39	1.42
C2–C3	1.58	1.57	O1–C2	1.42	1.41
C1–C4	1.33	1.58	C1–C4	1.32	1.57
C1–F1	1.32	1.38	C1–F1	1.31	1.37
C2–F2	1.36	1.36	–	–	–
C3–F3	1.35	1.36	C2–C3	1.56	1.56

Table 3 DFT-calculated dihedral angles before and after Diels–Alder reaction.

Bond	Dihedral angle/°		Bond	Dihedral angle/°	
	OFCP	O2		PDD	P2
C2–C1–C4–F4	180	–118	O1–C1–C4–F3	180	–118
C4–C1–C2–C3	0	14	C4–C1–O1–C2	0	–13

3.2. ROMPとDFT計算結果

各モノマーのROMP反応性は電子的要因、特にその最高被占分子軌道（HOMO）が影響することが知られている[11-13]。そこでまず電子吸引基であるフッ素置換側基の位置と反応性アルケン部位との距離に着目し、そのHOMOの値を比較した。その結果アルケンとフッ素置換基の位置が近いH1の場合HOMOエネルギー（−210.1～−209.9 kcal・mol^{-1}）はフッ素置換基の距離がより離れたH3のHOMOエネルギー（−197.1 ～−193.7 kcal・mol^{-1}）と比較して小さかった（値に幅があるのは、立体異性体を考慮したためである）。このことからH1の反応性がH3と比較して低いことが推測された。続いてそれらの反応速度を実験的に確かめた（**Fig. 4**）。**Fig. 4 (b)** の傾きから反応速度を算出したところH1の反応速度は2.8×10^{-3} min^{-1}であり、H3の反応速度は4.3×10^{-1} min^{-1}であった。このことからフッ素置換モノマーの反応性はフッ素置換基の位置に依存することが明らかとなり、HOMOエネルギーを比較することで推測可能であることが明らかとなった。

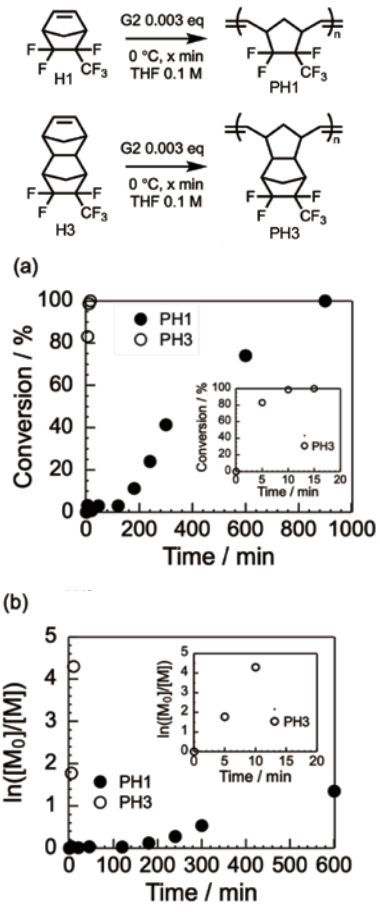


Fig. 4 (a) Time course of monomer conversion determined by GC.
(b) Plots of ln ($[M_0]/[M]$) vs time. Slopes correspond to the propagation rate constant.

3.3. ROMP触媒の立体選択性への影響

続いてO4-Oを用いてROMPにおける触媒の立体選択性への影響を調査した。**Table 4**に示した通り、比較的反応性の高いグラブス第二世代以降のRu触媒（**Fig. 5 (a)**、G2, G3, Ru-1）を用いた場合、*E*/*Z*体の

生成比が近しくなるのに対し、最も反応性の低いグラブス第一世代Ru触媒（G1）を用いた場合、*E*体が優先して生成することが分かった。また、更に反応性の高いRu-2, Ru-3触媒を用いた場合*E*/*Z*体の生成比はほぼ同程度になり、わずかに*Z*体の生成が優先されることが分かった。更に*Z*体を優先して合成するためにRu上の置換基を大きくしたRu-4やMo触媒を用いたところ反応は殆ど進行せず、ポリマーは得られず二量体と見られる生成物のみが得られることが分かった。これらのことからRuの4員環遷移状態が律速となり、比較的反応性の低い場合にかさ高い置換基同士が安定な配座を取ることが可能な*E*体の生成が優先されたと考えられる（**Fig. 5(b)**）。

Table 4 Summary of stereoselectivity of ROMP of O4-O with various catalysts.

Entry	Catalyst	Conv. / %	*E*/*Z* ratio
1	G1	100	91.5/8.5
2	G2	100	63.5/36.5
3	G3	100	64.5/35.5
4	Ru-1	100	70.5/29.5
5	Ru-2	100	48.5/51.5
6	Ru-3	100	48.0/52.0
7	Ru-4	62	-[a]
8	Mo-1	38	-[a]

a: Polymer was not obtained; only dimer-like products were observed.

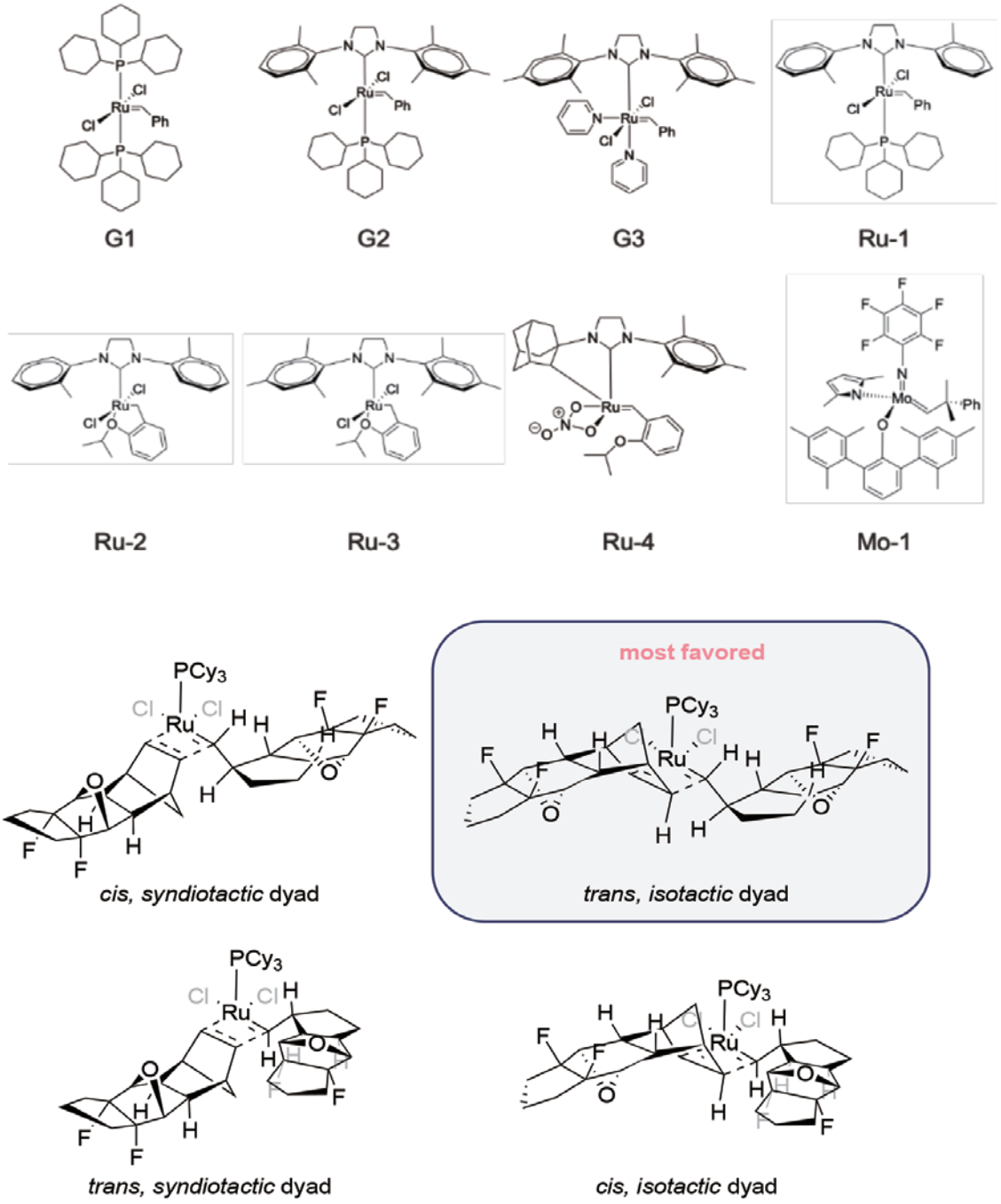


Fig. 5 (a) Structures of ROMP catalysts used in stereoselectivity studies.
(b) Schematic representation of stereochemical preferences for PO4-O.

3.4. ポリマーの物性評価

GPCによる分子量測定では、すべてのポリマーが単峰性の溶出曲線を示した。また、得られたポリマー群は、PO2を除くすべてがアセトン、THF、酢酸エチルなどの一般的な非フッ素系有機溶媒に可溶であった（1 wt%, 25 ℃）。特にPH1は、非対称な環状フルオロアルキル部分の割合が高くC-F結合の極性が反映されたため、メタノールにも可溶であった。

TG-DTA測定の結果、全てのポリマーが300 ℃を超える耐熱性を示した（**Fig. 6**）。一方で酸素原子を導入することにより、やや分解温度が低下することが分かった。特に主基に酸素原子を有している場合（PH1-O, PP2-O, PP4-O2）に耐熱性が低下していたため、主基のエーテル結合が耐熱性低下の主因であると考えられる。

DSC測定を行った結果、単一のT_gが観測された（**Fig. 7(a)**）。得られたT_gをモノマー単位の環の数に対してプロットしたところ明瞭な相関が認められた（**Fig. 7(b)**）。側基の立体的嵩高さが増加するにつれて、セグメント運動が阻害された結果T_gが上昇したと考えられ、環構造の数によって整理可能であることが明らかとなった。

また、過去に報告された同等の環員数を有するポリノルボルネン[14-17]と比較したところ、本研究で得られたポリマーは高いT_gを示した（**Fig. 8**）。すなわちポリマー主鎖に対して可塑剤として働く直鎖状フッ素基を持たない形でフッ素を導入したことにより、高いT_gを有するポリノルボルネンが得られることを明らかとした。さらに、ノルボルネン骨格を側基に導入することで250 ℃を超えるT_gを示すポリノルボルネンが得られることも明らかとなった。

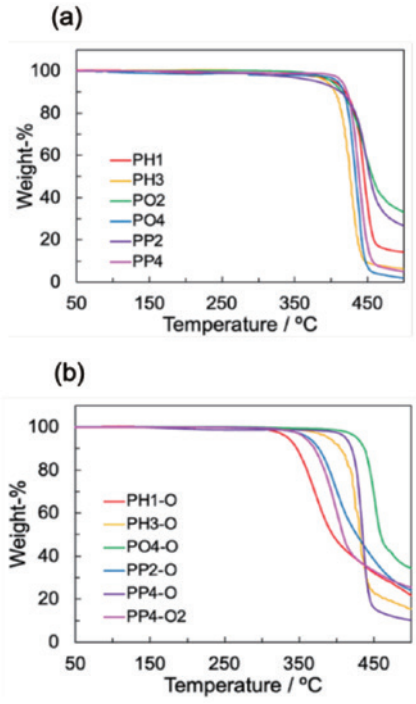


Fig. 6 Thermogravimetric (TG) curve showing the weight (%) as a function of temperature for the (a) partially fluorinated polynorbornenes and (b) their oxygen-substituted analogs.

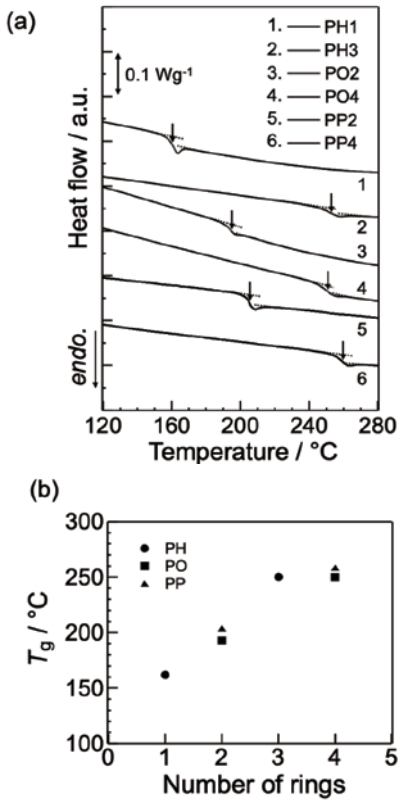


Fig. 7 (a) DSC thermograms of PH1, PH3, PO2, PO4, PP2, and PP4. (b) Relationship between glass transition temperature (T_g) and the number of rings in the monomer unit.

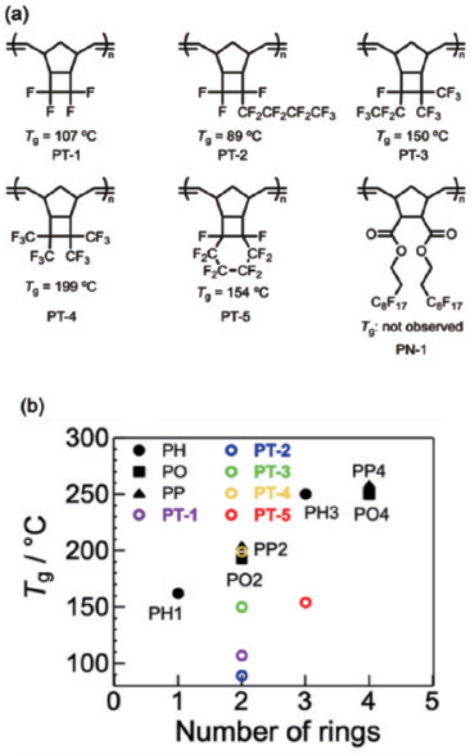


Fig. 8 (a) Chemical structures and T_g values of previously reported polynorbornenes with fluoroalkyl side groups.
(b) Comparison of T_g values from the literature and this study, plotted against the number of rings.

続いて酸素原子導入によるT_gの変化を調査した（**Fig. 9**）。この場合も同様に単一のT_gが観測されたが、酸素原子の導入によりT_gが低下することが分かった。これはエーテル結合の導入によりセグメント運動が促進されたためと考えられる。エーテル結合は非常にT_gが低いポリマー群においてはポリマー同士の相互作用増加によりセグメント運動を阻害し、T_gを向上させる場合があることも知られているが、多くの場合は回転運動がしやすくなることによりT_gが低下する傾向にあり、本ポリマー群においても相互作用増加効果よりも結合が柔軟になった効果の方が大きいと考えられる。酸素原子導入効果をより詳細に調査するため、酸素原子導入後のポリマーのT_gと酸素原子導入前のポリマーのT_gの差（ΔT_g）を算出したところ、側基におけるノルボルネン構造の有無によってその値が顕著に異なることが明らかとなった（**Fig. 9 (b)**）。すなわち、側基にノルボルネン構造を有さない場合、ΔT_gが−80 ℃を超えるのに対し、側基にノルボルネン構造を有する場合、ΔT_gは−30 ℃以下にとどまることが分かった。これは酸素原子導入の効果よりもノルボルネン側基の立体的かさ高さによるセグメント運動抑制効果が上回っているためであると考えられ、側基へのノルボルネン構造導入がT_g向上に非常に有効であることを示す結果である。

UV-Vis-NIR領域の透明性を測定した結果、すべてのポリマーにおいて可視光から近赤外領域まで高い透明性を示すことが分かった（**Fig. 10**）。本ポリマー群は一般的なポリノルボルネンと同様に光学材料として有望である。

分光エリプソメトリーの結果から波長依存のnを算出した（**Fig. 11**）。

得られたn_D（589 nmにおけるn）をF原子と炭素原子および酸素原子の和の比（F/（C＋O））を用いて整理した（**Fig. 12**）。その結果、酸素原子を導入したことによりn_Dが低下することが分かった（図中黒塗りと中抜きの比較、F/（C＋O）の値は同一骨格に対して酸素原子を導入した場合でも変わらない）。また、HFPやOFCPを原料として用いたポリマー（PH/PH-OおよびPO/PO-O）においてはF/（C＋O）とn_Dは類似の相関が観測されたのに対し、PDDを原料として用いた場合（PP/PP-O）はn_Dが低くなる傾向にあった。これはPDDがかさ高いCF_3基を二つ有しており、それらが互いに環構造に対して垂直に広がっていることで分子体積が大きくなったためと考えられる（**Fig. 3**参照）。この結果はPO2よりもPP2の方が高いT_gを示した結果とも矛盾しない。また、参考文献（7）ではモル屈折（R_j）およびモル体積（V_j）を用いてフッ素原子、酸素原子、かさ高い側基の影響を詳細に議論しているため、参照されたい。

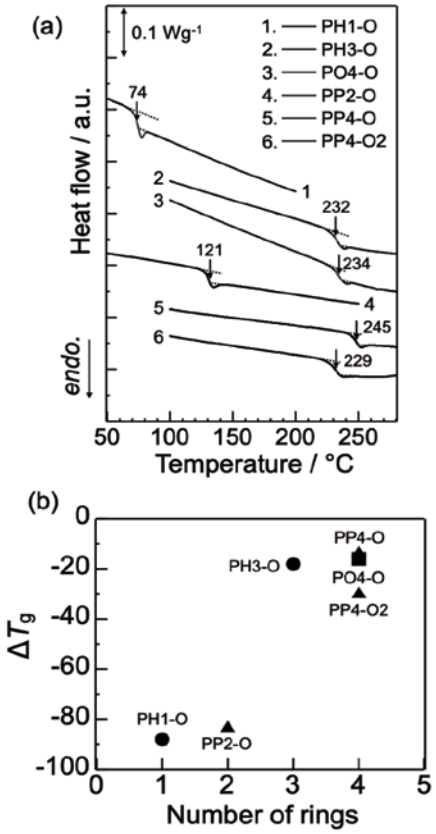


Fig. 9 (a) DSC thermograms of PH1-O, PH3-O, PO4-O, PP2-O, PP4-O, and PP4-O2.
(b) Difference in T_g (ΔT_g) between oxygen-substituted polymers and their CH_2 analogues plotted against the number of rings.

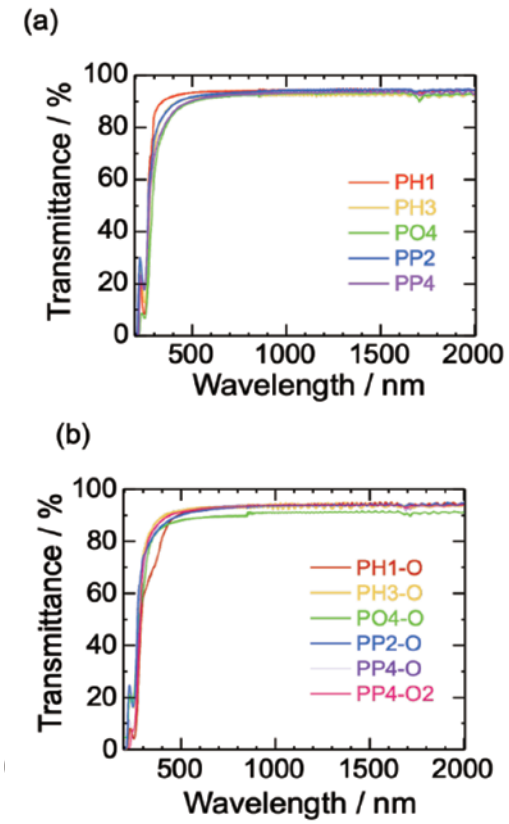


Fig. 10 (a) UV-Vis-NIR spectra for free-standing films of PH1, PH3, PO4, PP2 and PP4.
(b) UV–Vis–NIR absorption spectra of oxygen-substituted analogues.

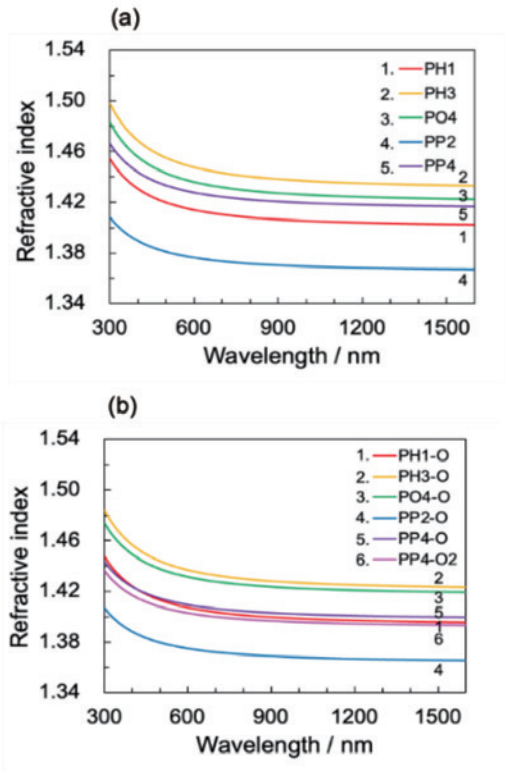


Fig. 11 The refractive index from 300 to 1600 nm was calculated using spectroscopic ellipsometry for (a) non-oxygen-containing polymers and (b) oxygen-containing polymers.

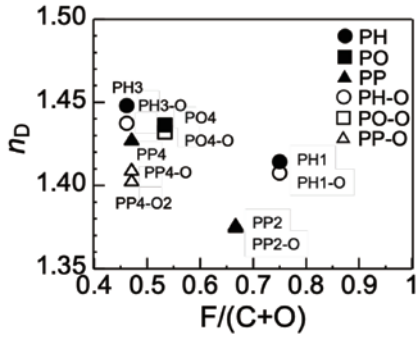


Fig. 12 n_D values for polymers plotted as a function of atomic ratio of fluorine to the sum of carbon and oxygen in the monomer unit (F/（C+O)).

4. 総括

本研究では、有機溶媒への高い溶解性と、高ガラス転移温度（T_g）および低屈折率（n）の両立を目指し、種々の環状フルオロアルキル側基を有する部分フッ素化ポリノルボルネンを設計・合成し、その構造と物性の相関を体系的に明らかにした。Diels-Alder反応およびDFT計算の結果から、本モノマー合成においては電子的要因に加えて立体的要因が強く反応性を支配し、特に隣接するCF_2基同士の立体反発の有無が反応性および生成物安定性に大きく影響することが示された。さらにROMPにおいては、フッ素置換基の位置がモノマーのHOMOエネルギーおよび重合反応性に影響し、また触媒の反応性の違いが*E*/*Z*選択性に反映されることを明らかにした。

得られたポリマー群は、一般的な非フッ素系有機溶媒に可溶であり、可視光から近赤外領域にわたって高い透明性を示した。熱的・光学的特性評価の結果、T_gは側基の立体的嵩高さ、特に環構造の数と良好な相関を示し、かさ高い環状フルオロアルキル側鎖の導入がセグメント運動を抑制して耐熱性向上に有効であることが分かった。一方、酸素原子の導入はモル屈折率の低さから屈折率の低下に寄与するものの、エーテル結合の導入に伴う柔軟性の増加によりT_gを低下させる傾向を示した。本研究で対象とした部分フッ素化ポリノルボルネンにおいては、側鎖の立体的嵩高さは高T_g化に、酸素原子導入および分子体積増大は低n化に有効であることが明らかとなり、かさ高いノルボルネンやPDDといった骨格を導入することで高T_gおよび低nの両立が可能であることが明らかとなった。

以上より、環状フルオロアルキル側鎖の導入は、従来両立が難しかった高い熱安定性、低屈折率、良好な有機溶媒溶解性、および高い透明性を兼ね備えた非晶質光学材料の分子設計において有効な指針を与えることが示された。特に、側基の立体構造および酸素原子導入の有無を適切に制御することで、熱特性と光学特性のバランスを精密に調整できる可能性が示されており、今後の高性能光学ポリマー材料の設計に有用な知見を与えるものと考えられる。

謝辞

本研究は、東京大学の社会人博士課程在籍時に行ったものであり、研究室への受け入れおよびご指導を賜りました岡添隆博士、川口大輔教授ならびにフッ素有機化学研究室の皆様に、心より感謝申し上げます。

—参考文献—

(1) Teng, H. Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry. *NATO Adv. Sci. Inst. Ser. E Appl. Sci.* **2012**, *2* (2), 496–512.

(2) Tokarev, A.; Friess, K.; Machkova, J.; Šipek, M.; Yampolskii, Y. Sorption and Diffusion of Organic Vapors in Amorphous Teflon AF2400. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 832–844.

(3) White, R. P.; Lipson, J. E. G. Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition. *Macromolecules* **2016**, *49* (11), 3987–4007.

(4) Dudowicz, J.; Freed, K. F.; Douglas, J. F. Entropy Theory of Polymer Glass Formation Revisited. I. General Formulation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 64901.

(5) Ngai, K.; Rendell, R. From Conformational Transitions in a Polymer Chain to Segmental Relaxation in a Bulk Polymer. *Journal of Non-crystalline Solids* **1991**, *13*, 942–948.

(6) Kunal, K.; Robertson, C. G.; Pawlus, S.; Hahn, S. F.; Sokolov, A. P. Role of Chemical Structure in Fragility of Polymers: A Qualitative Picture. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7232–7238.

(7) Makoto U; Masafumi S; Takashi O; Daisuke K *Macromolecules* **2025** *58*, 3221–3230

(8) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision e.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2013.

(9) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

(10) R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam. *GaussView 5.0*; Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

(11) Radzinski, S. C.; Foster, J. C.; Chapleski, R. C., Jr; Troya, D.; Matson, J. B. Bottlebrush Polymer Synthesis by Ring-Opening Metathesis Polymerization: The Significance of the Anchor Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6998–7004.

(12) Hyatt, M. G.; Walsh, D. J.; Lord, R. L.; Andino Martinez, J. G.; Guironnet, D. Mechanistic and Kinetic Studies of the Ring Opening Metathesis Polymerization of Norbornenyl Monomers by a Grubbs Third Generation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17918–17925.

(13) Scannelli, S. J.; Alaboalirat, M.; Troya, D.; Matson, J. B. Influence of the Norbornene Anchor Group in Ru-Mediated Ring-Opening Metathesis Polymerization: Synthesis of Bottlebrush Polymers. *Macromolecules* **2023**, *56*, 3838–3847.

(14) Song, S.; Chang, Y.; Oh, S.-H.; Kim, S.; Choi, S.; Kim, S.; Lee, J.-K.; Choi, S.-H.; Lim, J. Fluorous Dispersion Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **2022**, *55*, 1515–1523.

(15) Bermeshev, M. V.; Starannikova, L. E.; Sterlin, S. R.; Tyutyunov, A. A.; Tavtorkin, A. N.; Yampolskii, Y. P.; Finkelshtein, E. S. Synthesis and Gas-Separation Properties of Metathesis Poly (3-Fluoro-3-Pentafluoroethyl-4,4-Bis (Trifluoromethyl) Tricyclonene-7). *Pet. Chem.* **2015**, *55*, 753–758.

(16) Borisov, I. L.; Akmalov, T. R.; Ivanov, A. O.; Volkov, V. V.; Finkelshtein, E. S.; Bermeshev, M. V. A New Cycloadduct Based on Quadricyclane and Perfluorocyclohexene: Synthesis, Metathesis Polymerization and Gas-Transport Properties of the Obtained Polymer. *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 124–126.

(17) Karpov, G. O.; Bermeshev, M. V.; Borisov, I. L.; Sterlin, S. R.; Tyutyunov, A. A.; Yevlampieva, N. P.; Bulgakov, B. A.; Volkov, V. V.; Finkelshtein, E. S. Metathesis-Type Poly-Exo-Tricyclononenes with Fluoroorganic Side Substituents: Synthesis and Gas-Transport Properties. *Polymer* **2018**, *153*, 626–636.