

## 第 74 回高分子討論会に参加して

小林 一基

Ikki KOBAYASHI

物質化学専攻修士課程 1年

私は今回、2019年6月5日から6月7日にかけて東京都のタワーホール船堀にて開催された繊維学年次大会の「第74回繊維学会年次大会」に参加した。今回は「生分解性ポリ(3-ヒドロキシブチレート)のユリアによる包接化と運動性の検討」と題して、口頭発表を行った。

### 1. 緒言

ユリアはゲスト分子を包接するホスト分子となることが知られており、アルカンなどの線形分子がゲストとして包接される。また、低分子化合物ばかりでなくポリ(3-ヒドロキシブチレート)(P3HB)のような高分子も包接されることが知られている。そこで本研究では、P3HBをユリアによって包接して赤外スペクトル測定や固体 $^{13}\text{C}$  NMRなどでゲストであるP3HBの分子構造について検討した。

### 2. 実験操作

P3HBは本研究室で生合成によって得られた試料でMwは $4.3 \times 10^5$ であった。ユリアとP3HBはそれぞれメタノールとジクロロメタンに溶解し、ユリア溶液にP3HB溶液をゆっくりと滴下して得た。包接していないP3HBを除くためにクロロホルムで3回洗浄した。赤外分光測定はFT/IR-660 Plus、固体 $^{13}\text{C}$  NMRはJEOL JNM-ECA400 IIを用いた。

### 3. 結果と考察

ユリア、P3HB、P3HB/ユリア包接化合物の赤外スペクトル測定の結果をFig. 1に示した。P3HB/ユリア包接化合物のスペクトルパターンはユリアとよく似ていて、基本的にはユリアの振動モードを反映している。さらにP3HB/ユリア包接化合物には、矢印で示したように強度は小さいが $1146\text{ cm}^{-1}$ や $1719$

$\text{cm}^{-1}$ にP3HB由来のピークが確認された。このことより、ユリアの結晶構造は同じで、包接の際にユリアの作る空孔にP3HBが包接されたと考えられる。

次に赤外スペクトル測定の結果では、P3HB由来のスペクトル強度が小さかったことより、さらにP3HB/ユリア包接化合物のCP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR測定を行った。その結果をFig. 2に示した。

$165\text{ ppm}$ 付近のカルボニル炭素のピークは高磁場側がユリア由来、低磁場側がP3HB由来のピークに帰属される。赤外スペクトルではP3HBによる振動ピークは極めて小さかったが、 $^{13}\text{C}$  NMR測定ではユリア由来のピークが小さくP3HB由来のピークが明瞭に観測された。

次にP3HB/ユリア包接化合物の分子運動性を見

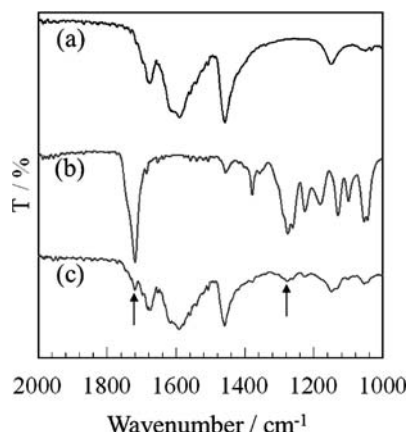


Fig. 1 IR spectra of (a) urea, (b) P3HB and (c) P3HB/urea inclusion compound.

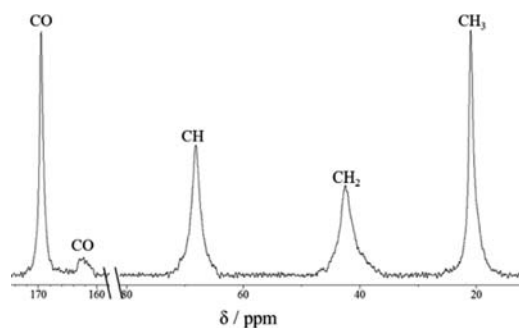


Fig. 2  $^{13}\text{C}$  CP/MAS spectra of P3HB/urea inclusion compound.

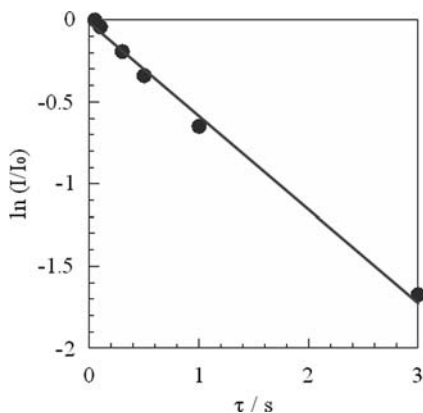


Fig. 3  $T_{1c}$  decay plot of crystalline component of P3HB/urea inclusion compound ( $CH_3$ ).

Tab. 1  $T_{1c}$ 'S of P3HB/urea inclusion compound and melt-crystallized P3HB.

|                              | $T_{1c}/s$ |    |                 |                 |
|------------------------------|------------|----|-----------------|-----------------|
|                              | CO         | CH | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> |
| P3HB/urea inclusion compound | 100        | 56 | 71              | 1.8             |
| P3HB(Melt slow cooling)      | 103        | 58 | 78              | 1.8             |

るために、固体<sup>13</sup>C NMR の  $CPT_1$  パルスより検討した。ピーク強度と待ち時間をプロットし、直線を引いた緩和曲線を Fig. 3 に示した。P3HB 由来のそれぞれの縦緩和時間をこちらの表 1 に示す。表には比較のために P3HB 溶融徐冷結晶の結果と併せて示した。

P3HB がユリアの作る空間で動くことができるため P3HB の分子運動性が高くなると考えた。しかし全ての炭素位置で P3HB/ユリア包接化合物と P3HB 溶融徐冷結晶の縦緩和時間に大きな違いはなかった。よって分子運動性にも違いはない。このことから P3HB とユリアが比較的密に充填して包接していて、ユリアの作る空間で動きが制限されたと考えられる。

次に P3HB/ユリア包接化合物の結晶構造を比較するために X 線回折測定を行った。X 線解析測定の結果を Fig. 4 に示す。ユリアの  $2\theta = 22.36$  のピークは (110) 面である。(110) 面のピークは P3HB を包接することで低角側に観測され、2 つに割れた。

ブラッグの式より  $d$  間隔を求め、 $d$  間隔より  $a, b$

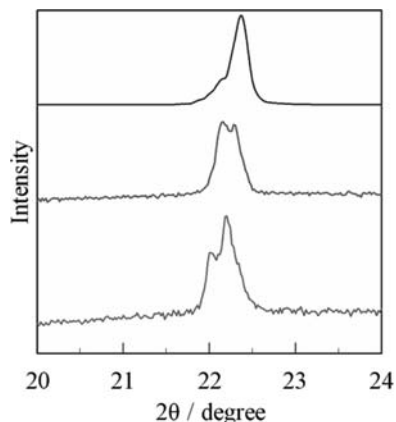


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) urea, (b) P3HB/urea inclusion compound (Solvent is dichloromethane), (c) P3HB/urea inclusion compound (Solvent is dichlorobenzene).

Tab. 2  $a, b$  axis Lattice constant of urea and P3HB/urea inclusion compound.

| sample                       | solvent         | $a, b$ axis Lattice constant ( $\text{\AA}$ ) |                 |
|------------------------------|-----------------|---|-----------------|
|                              |                 | Low angle side                                | High angle side |
| urea                         |                 |   | 5.62            |
| P3HB/urea inclusion compound | dichloromethane | 5.67  | 5.63            |
|                              | dichlorobenzene | 5.70  | 5.64            |

軸の長さを求めた。Tab. 2 にそれぞれの格子定数を示す。

ユリアの  $a, b$  軸の長さは  $5.62 \text{\AA}$  で P3HB/ユリア包接化合物 (ジクロロメタンが溶媒の場合) は  $5.67 \text{\AA}$  と長くなった。このことから、低角側のピークは包接しているユリアのピーク、高角側が包接されずに残っているユリアのピークだと考えられる。また、ユリアの融点よりも高温の  $150^\circ\text{C}$  で加熱すると包接する時に観測されたピークが観測されなかった。このことからユリアの融点よりも高温で熱処理することで包接が解離し再び包接しないことが分かりました。

#### 4. 評価

初めての口頭発表で緊張や不安があり完璧に発表できたというわけではないのですが、とても良い経験ができました。また、今後研究する上での様々なアドバイスを頂くことができました。この経験を今後の研究活動や日常生活に活かしていきたいです。