

第 71 回高分子討論会に参加して

藤 社 一 希

Ituki TOUSYA

物質化学専攻修士課程 2022 年度修了

1. はじめに

2022 年 9 月 5 日～7 日の日程で、北海道大学札幌キャンパスで開催された「第 71 回高分子討論会」に参加した。また、「st-PMMA らせんによるコロネンの包接と得られる錯体ゲルの光学特性」という題目でポスター発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究背景

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) のシンジオタクチック体 (st-) は、トルエンなどの有機溶媒中でらせん構造を形成することで結晶化し、ゲル化する。この時、st-PMMA は 74/4 の非常に緩やかならせん構造をとり、その内径は約 1nm にもなることが知られている。我々はこれまでに、st-PMMA らせんの内孔にフラーレン類が包接され、包接錯体が得られることを報告している。フラーレン以外のゲスト分子の探索を行い、芳香族炭化水素であるコロネンも包接錯体ゲルを形成することを UV-vis 測定によって確認した (Fig. 1)。本研究では、トルエン中での st-PMMA/コロネン包接錯体形成時の濃度の影響と包接されたコロネン分子の光学特性について検討した。

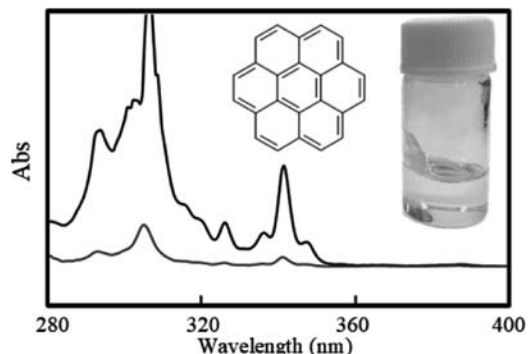


Fig. 1 UV-vis spectral change between the mother toluene solution of the coronene (black line) and the supernatant after the gelation with st-PMMA (red line).

2.2 実験操作

st-PMMA ($M_n = 647000$, $M_w/M_n = 1.89$, $rr = 94\%$, $M_n = 700000$, $M_w/M_n = 1.26$, $rr = 94\%$) を用いた。コロネン/トルエン溶液 (1mg/mL) 2mL に st-PMMA 20mg を加え、110°C で加熱し均一溶液とした後、室温まで徐冷してゲル化させた。遠心分離によりゲルを沈降させ、包接錯体ゲルを得た。上澄み液を除去し、包接錯体ゲルを、室温及び 160°C で減圧乾燥し、得られた包接錯体フィルムを用いて、XRD 測定を行った。

ポリマー濃度を 0.5mg/mL において、コロネン濃度を 0.02～0.5mg まで変化させた時のコロネン包接量を、ゲルの上澄み液と母液の HPLC 測定により算出した。また、コロネン濃度 0.5mg/mL において、ポリマー濃度を 0.5～5mg/mL に変化させた場合のコロネン包接率も同様の測定によって算出した。コロネン濃度 0.5mg/mL、ポリマー濃度 5mg/mL で st-PMMA/コロネン包接錯体ゲルを作製し、それをスターラーで激しく攪拌して懸濁させたものをピペッターでセルに移し、励起波長 340nm で蛍光測定を行った。

2.3 結果と考察

XRD で測定したところ、st-PMMA フィルムでは特有のスペクトルが見られたが、包接錯体フィルム

では st-PMMA では現れなかった回折ピークが見られたことから、st-PMMA/コロネン包接錯体が形成されていることが確認できた (Fig. 2).

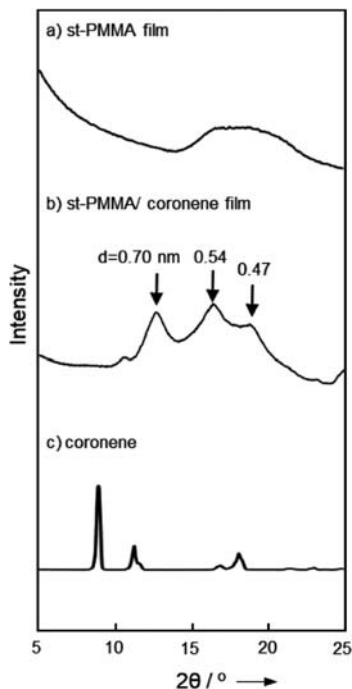


Fig. 2 XRD profiles of st-PMMA film (a), st-PMMA/ coronene complex film (b) and coronene alone (c). These films were prepared by evaporating the solvent from the corresponding complex gels in toluene.

コロネン濃度の影響を調べたところ、0.2~0.6mg/mL で包接量はほぼ直線的に増加し、0.6mg/mL 以上で飽和した。次にポリマー濃度の影響を調べたところ、3mg/mL 以上で包接率が約 80% で一定とな

った。st-PMMA/コロネン包接錯体を形成するコロネン濃度において作製したゲルの蛍光測定を行ったところ、主にエキシマー発光が観測され、らせん内でコロネン分子が近接して包接されていることが示唆された (Fig. 3)。なお、同じコロネン濃度で、st-PMMA を添加しない場合には、主に単量体による蛍光が観測された。

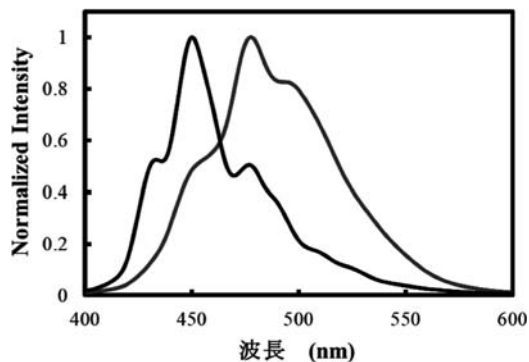


Fig. 3 Fluorescence spectra of toluene solution of coronene (black line) and st-PMMA / coronene gel (red line). The concentration of coronene was 0.5 mg/mL in toluene.

3. おわりに

今回、対面での開催に参加し、100分という限られた時間の中ではあったものの、企業の方や他大学の学生、先生方との質問のやり取りを通じて、異なる視点から様々なディスカッションを行うことができた。今後の方針や研究の課題点などを深く考える機会が得られ、非常に有意義な時間となった。