

第 72 回高分子学会年次大会に参加して

中 田 光 星

Kosei NAKATA

物質化学専攻修士課程 2 年

1. はじめに

2023 年 5 月 24 日から 26 日までの 3 日間、G ムッセ群馬で開催された「第 72 回高分子学会年次大会」に参加し、「高分子らせん包接錯体形成によるゲスト分子の一次元配列」というタイトルでポスター発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究背景

シンジオタクチックポリメタクリル酸メチル (st-PMMA) は、トルエンなどの有機溶媒中で緩やかな 74/4 らせん構造を形成し、その結晶構造を架橋点としてゲル化する。この st-PMMA らせん内孔は直径が約 1nm にも達し、その内孔にフラーレン類などのゲスト分子が包接され、結晶性の包接錯体を形成する。最近、我々はトルエン中でフラーレン類以外にも芳香族炭化水素であるコロネンが st-PMMA らせんと包接錯体を形成することを見出した。本研究では、この st-PMMA/コロネン包接錯体形成について、ポリマー濃度やコロネン濃度などの作製条件が及ぼす影響について詳細に検討した。さらに、得られる包接錯体の蛍光特性についても調べた。

2.2 実験操作

st-PMMA ($M_n = 700000$, $M_w/M_n = 1.26$, $rr = 94\%$) はチーグラナーナッタ触媒による低温での配位重合により合成した。コロネンのトルエン溶液に st-PMMA を加え、110℃ 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。遠心分離により包接錯体ゲルを沈降させ、上澄み液の HPLC 測定か

ら包接率を算出した。st-PMMA/コロネン包接錯体ゲルの蛍光測定は、遠心分離を行わずに激しく攪拌してゲルを分散させ、懸濁状態として実施した。

2.3 結果と考察

まず、トルエン中での包接錯体形成について、コロネン濃度を変化させて行い、包接量に及ぼす影響を調べた (st-PMMA 1mg, トルエン 2mL)。添加コロネン濃度に対して包接されたコロネン量をプロットしたものを示した (Fig. 1)。

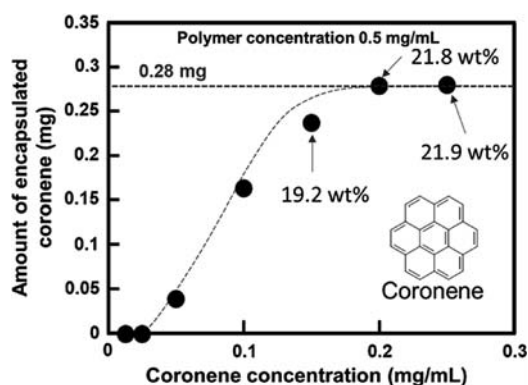


Fig. 1 Plots of encapsulated coronene contents versus the amount of the coronene in the feed upon gelation of st-PMMA (1mg) with toluene (2mL).

コロネン濃度 0.2~0.6mg/mL までは包接量はほぼ直線的に増加し、0.6mg/mL 以上で約 0.3mg で飽和し、コロネン含量 21.9wt% の st-PMMA/コロネン包接錯体が得られることがわかった。この値は、st-PMMA/C₆₀ 包接錯体における C₆₀ 含量の最大値 23 wt% に匹敵する。一方、コロネン濃度 0.2mg/mL 以下では包接錯体ゲルは得られなかった (包接量~0 mg)。次に、ポリマー濃度の影響を調べた (Fig. 2)。添加コロネン濃度 0.2 および 0.5mg/mL においては、ポリマー濃度 2.0mg/mL 以上で包接率は飽和した。調査した範囲における包接錯体のコロネン含量は 22.0wt% が最大であった。また、添加コロネン濃度 0.025mg/mL においては、ポリマー濃度を増加しても包接錯体形成は観測されなかった。

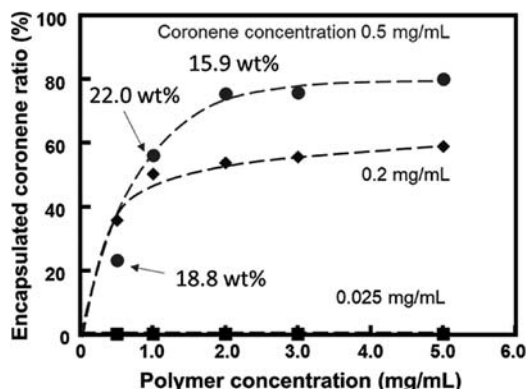


Fig. 2 Plots of encapsulated coronene content versus the st-PMMA concentration. The experiment was carried out at the coronene concentration of 0.5 (●), 0.2 (◆), and 0.025 mg/mL (■).

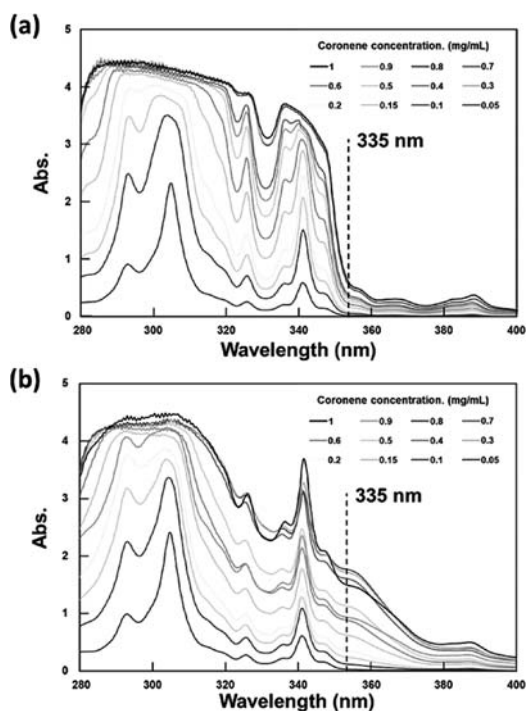


Fig. 3 Absorption spectral changes in toluene solution of coronene (a) and st-PMMA / coronene gel (b) with the concentration of coronene.

コロネン濃度の異なる st-PMMA/コロネン包接錯体ゲル (st-PMMA 1mg, トルエン 2mL) の UV-

vis 測定結果を Fig. 3 に示している (コロネン濃度 0.05~1mg/mL). 355nm 付近に st-PMMA を添加していない溶液では見られなかった吸収が新たに観測された. また, 包接錯体ゲルの蛍光測定では, 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. 4). なお, 同じコロネン濃度でも 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.

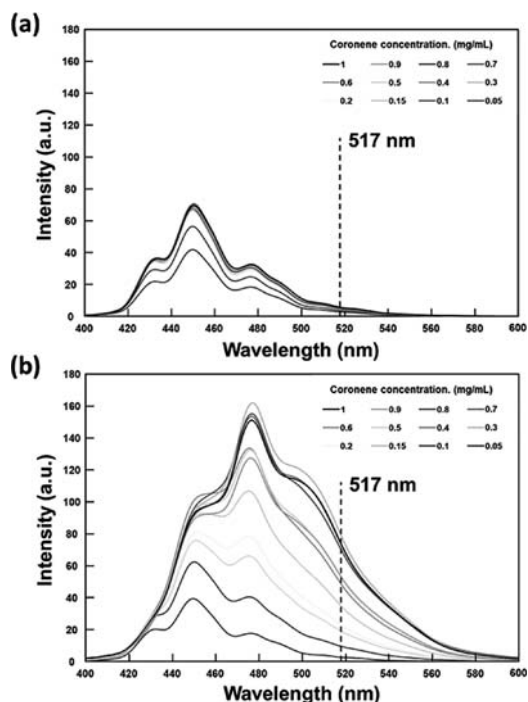


Fig. 4 Fluorescence spectral changes in toluene solution of coronene (a) and st-PMMA / coronene gel (b) with the concentration of coronene (Ex. 340nm).

3. おわりに

80 分ほどのポスターセッションであったが, 多くの方からご意見やご指摘をいただくことができ, 新たな視点に気づける貴重な機会となった. 今学会にて得られた学びを活かして, これからも日々の研究活動を頑張っていきたい.