

分子集合体を利用した高分子網目の評価

金沢大学ナノマテリアル研究所 雨森 翔悟

非共有結合によって形成される分子会合体（分子集合体）は一般的に単分子の状態と分子会合体の状態の可逆的な平衡が存在する。この平衡は温度や濃度、溶媒の極性やpH、ゲスト分子の添加等の周囲環境によって変化する。この周囲環境に応答した平衡の変化を利用することでセンサー等への応用が可能である。一方で分子会合体の平衡や会合挙動に関する研究は多くの場合低分子の液体が媒体として用いられている。高分子エラストマーを媒体として用い、高分子エラストマー媒体が会合挙動に与える影響を評価した例はほとんど無い。そこで本研究では架橋密度の異なる高分子エラストマーを媒体として用い、エラストマー媒体中での分子会合体の会合定数を評価することで、架橋密度と分子会合体の会合挙動との関係を明らかとすることを目的とした。

架橋したエラストマーとして PDMS (polydimethylsiloxane) エラストマーを、分子会合体として電子ドナー性のピレン誘導体 (**Py**) と電子アクセプター性のピロメリット酸ジイミド誘導体 (**PDI**) によって形成される電荷移動錯体を用いた。PDMS エラストマーはビニル基を両末端に有する PDMS と Tetrakis(dimethylsilyloxy)silane とを Pt 触媒存在下ヒドロシリル化反応を行うことで得た。ここで異なる分子量の PDMS を用いることで架橋点間分子量の異なる 3 つの PDMS エラストマー (M_{eff} : 34000, 5300, 1100 g/mol) の合成を行っている。PDMS エラストマーを **Py** と **PDI** を含むヘキサン溶液に浸漬し、膨潤後、溶媒を留去することで、**Py** と **PDI** を PDMS へ溶解させた。得られたサンプルの可視吸収スペクトルを測定し、その電荷移動吸収帯の吸光度の **Py**, **PDI** 濃度依存性より会合定数を算出した。

Py のみ、**PDI** のみを含有する PDMS エラストマーが無色であったのに対して、**Py** と **PDI** を両方含有する PDMS エラストマーは着色し、電荷移動錯体形成に伴う電荷移動吸収帯が 470 nm 付近に観測された。また、温度上昇もしくは **Py** と **PDI** の濃度減少に伴って電荷移動吸収帯の吸光度が減少した。さらに吸光度の温度変化が可逆的であることから、電荷移動錯体は PDMS エラストマー媒体中で可逆的な平衡状態にあることが示された。

算出された会合定数は $1.4 \pm 0.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (M_{eff} : 34000 g/mol), $1.5 \pm 0.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (M_{eff} : 5600 g/mol), $1.7 \pm 1.2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (M_{eff} : 1100 g/mol) となった。また、架橋していない液状の PDMS 中における会合定数は $1.4 \pm 0.2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ となった。精査が必要であるが、今回用いた架橋密度の範囲において、架橋の有無や架橋密度による会合定数への大きな影響はないことが示唆される。本研究結果は媒体のマクロな流動が抑制された環境中（エラストマー中）においても、液体中と同様に分子間の会合定数を議論できることを示している。今後、溶解させる分子のサイズや、会合様式、非共有結合の種類、エラストマーの種類を変化させた系を評価することで、エラストマー媒体の効果に関するより詳細な知見を得ることが期待される。