

【背景と目的】

金属イオンと有機配位子の自己集合からなる多孔性配位高分子は、ゼオライトといった従来の多孔性材料と異なり、「細孔サイズ、形状の合理的設計」、「細孔表面の機能化・修飾が可能」、「高い規則性」、「柔軟で動的な骨格」を特徴として有する新しい物質群である。多孔性金属錯体は、吸着や触媒材料としての応用が期待されているが、我々のグループでは、規則的なナノ細孔を高分子拘束の場として捉え研究を行っている。多孔性金属錯体が有するナノ細孔は、ポリマー鎖を単分子鎖から数本鎖程度で拘束することが可能であり、バルクとは異なる特異な挙動や物性が発現することが期待される。今回、ナノ細孔内に拘束されたポリチオフェンが、導入量によって、その蛍光特性が大きな変化することが分かった。これは、導入量に応じて、そのポリマー鎖の集合状態が大きく変化していることを示唆している。ポリマー鎖の集合状態、および主鎖構造に関する情報を得ることを目的として量子化学計算を行った。

【検討内容】

多孔性配位高分子に対するポリチオフェンの重量百分率が25, 15, 5wt%と減少するに従ってポリチオフェンの発光ピークが低波長側へシフトした。この結果から、ポリチオフェンの量を減らすことで、ポリチオフェンの集合状態が数本鎖から単分子鎖へと変化することが予想された。これを確認するために、細孔内に拘束されたポリチオフェン鎖の最安定構造を、複合体のMDシミュレーションを行うことで調べた。計算はMaterials studioのForciteモジュールを用いることで行った。

【結果・考察】

計算の結果、ポリチオフェン鎖は細孔表面近傍に存在し、壁面との強い相互作用を示す結果となった。またその主鎖構造は planar であり π 平面性は細孔内でも保たれていることが分かった。また、ポリチオフェンの重量百分率が 25%の時は、ポリマー鎖が 3~4 本のバンドルを形成していたのに対して、5wt%の時は、ポリチオフェンは単分子鎖状態で拘束されていることが分かり、蛍光スペクトルの結果と良い一致を示した。

【発表論文】

なし

【参考論文】

なし