

2021.7.1 <計4枚>

京都大学記者クラブ加盟社 各位
草津市政記者クラブ加盟社 各位
科学記者会加盟社 各位

立命館大学広報課

**荷電 π 電子系の規則配列に起因した
電子・光物性の解明に成功**
～光触媒や光導電性材料への応用に期待～

立命館大学生命科学部の前田大光教授の研究チームは、愛媛大学、東京工科大学、高輝度光科学研究センター、理化学研究所、筑波大学と共同で、電荷を有する π 電子系を合成し、その集合体の規則配列構造に起因した電子・光物性を明らかにしました。今後、将来の光触媒や光導電性材料への応用が期待されます。本研究成果は、2021年6月30日18時(日本時間)に The Royal Society of Chemistry(英国王立化学会)「Chemical Science」に掲載されます。

論文名 : Ion-pairing π -electronic systems: ordered arrangement and noncovalent interactions of negatively charged porphyrins

著者 : Yoshifumi Sasano, Hiroki Tanaka, Yohei Haketa, Yoichi Kobayashi, Yukihide Ishibashi, Tsuyoshi Asahi, Tatsuki Morimoto, Nobuhiro Yasuda, Ryuma Sato, Yasuteru Shigeta, Hiromitsu Maeda

発表雑誌 : Chemical Science

掲載日時 : 2021年6月30日18時(日本時間)

DOI : 10.1039/d1sc02260a

URL : <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2021/SC/D1SC02260A>

<研究の概要>

今回、負電荷を有するポルフィリン誘導体を合成し、カチオン種とイオンペアを形成することによる規則配列構造の構築を実現しました。結晶状態における荷電 π 電子系の間にはたらく相互作用として、静電力と分散力が大きく寄与していることを理論的に明らかにしました。また、同種電荷種の相対配置に依存して集合体(結晶)の吸収特性が制御されることを新たに見出しました。さらに、相反する荷電 π 電子系間での光誘起電子移動と推察される分光挙動が観測されました。このような荷電 π 電子系の特徴的な配列構造や物性に関する報告は今回がはじめてであり、将来の光触媒や光導電性材料への応用が期待されます。

本研究は科学研究費補助金および立命館グローバル・イノベーション研究機構(R-GIRO)などの支援によって実施されました。

●取材・内容についてのお問い合わせ先

・取材について

立命館大学広報課 担当:中嶋 TEL.075-813-8300

・内容について

立命館大学生命科学部 教授 前田大光 Email: maedahir@ph.ritsumeai.ac.jp

別紙

<立命館大学研究メンバー>

前田 大光 生命科学部 応用化学科 教授

笹野 力史 博士(大学院 生命科学研究科 博士課程後期修了生)

田中 宏樹 さん(大学院 生命科学研究科 博士課程後期課程 2 回生)

羽毛田 洋平 生命科学部 応用化学科 講師

小林 洋一 生命科学部 応用化学科 准教授

※所属・役職名は、論文投稿時(2021 年 4 月)のものです。

<研究成果>

今回、ポルフィリン¹骨格を有する π 電子系²アニオンがカチオン種と相互作用することを利用して、新たなイオンペアとその集合体の構築に成功しました。電荷を持たない π 電子系は、その平面構造の π - π 相互作用³によって集合体が形成され、電子機能性材料への展開がなされています。対照的に、荷電 π 電子系で構成される集合体は新たな物性・機能性の発現が期待されますが、その詳細に関する検証はこれまでに実施されていませんでした。

荷電 π 電子系は相反する電荷を有するイオンがペアを作ることから、その組み合わせによって多様な集合体や材料への展開が可能になります。適切な荷電 π 電子系がこれまでに開発されていなかったことから、荷電 π 電子系間にはたらく相互作用は十分に検証されていませんでしたが、今回、われわれは $i\pi-i\pi$ 相互作用として新たに提唱しました(図 1)。本研究では、荷電 π 電子系間の相互作用($i\pi-i\pi$ 相互作用)の特徴や性質について、実験と理論の両面から解明を試みました。

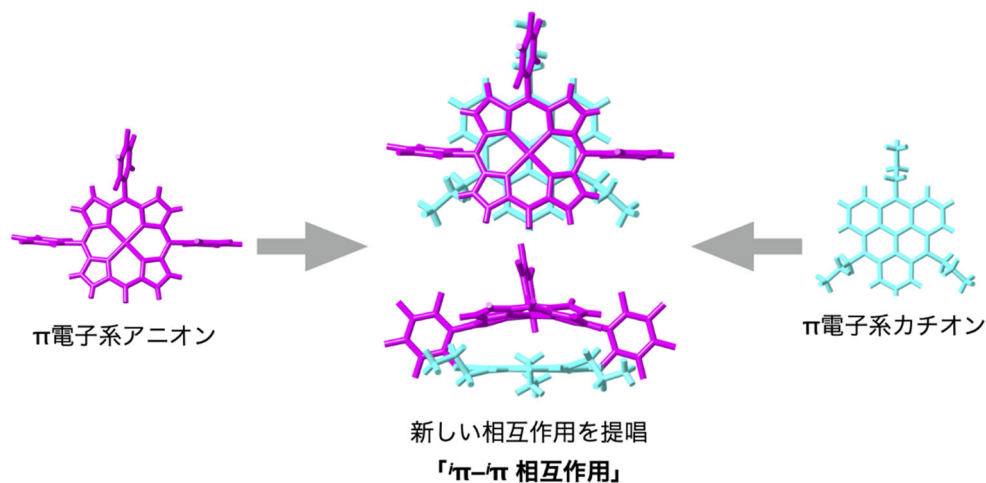


図 1 $i\pi-i\pi$ 相互作用の概念

荷電 π 電子系を適切に組み合わせることにより、アニオンとカチオンの相対的な配置によって、多様な集合体形態が構築されました(図 2 左)。イオンペア集合体の単結晶構造におけるエネルギー分割解析⁴によって、静電力⁵と分散力⁶が $i\pi-i\pi$ 相互作用のおもな因子であり、 π 電子系イオンペアの積層構造を安定化していることを解明しました(図 2 右)。

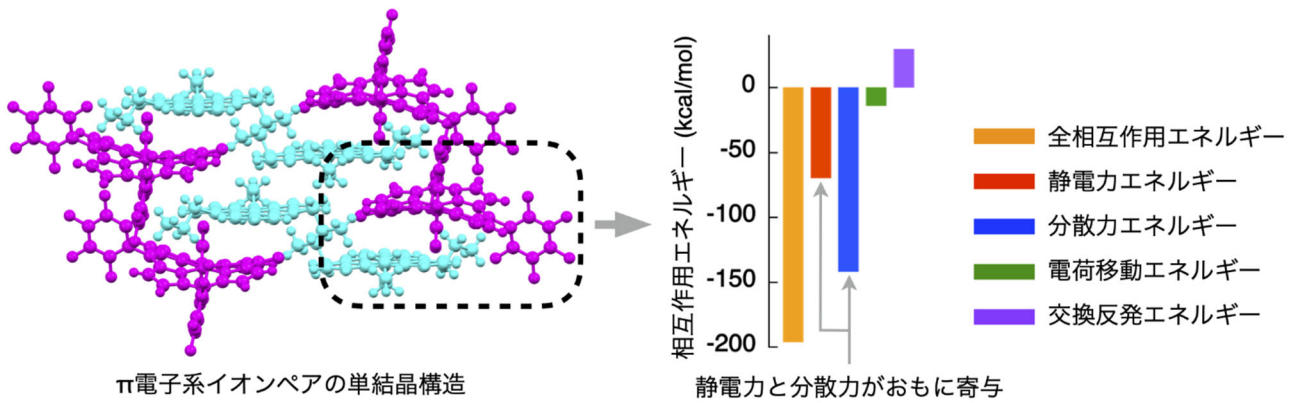


図 2 π 電子系イオンペアの単結晶構造とエネルギー分割解析

色彩を持つ単結晶の紫外可視 (UV/vis) 吸収分光測定⁷を実施し、π 電子系アニオンおよびカチオンが溶液中で分散して存在している状態と比較して吸収波長の大きな変化が観測されました (図 3)。理論的に見積もられた荷電 π 電子系の遷移双極子モーメント⁸に基づいた励起子相互作用⁹の評価によって (図 4)、荷電 π 電子系の集合体形態と吸収スペクトルの相関を明らかにしました。

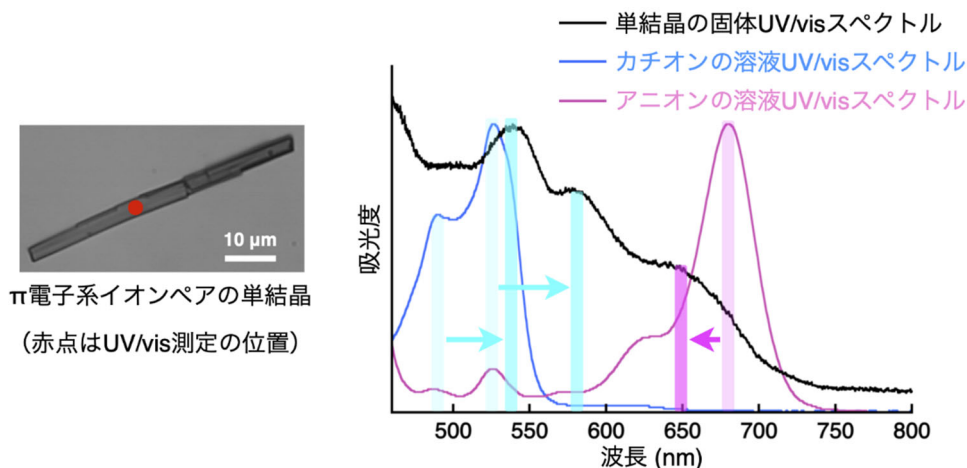


図 3 π 電子系イオンペアの単結晶における UV/vis 吸収スペクトル

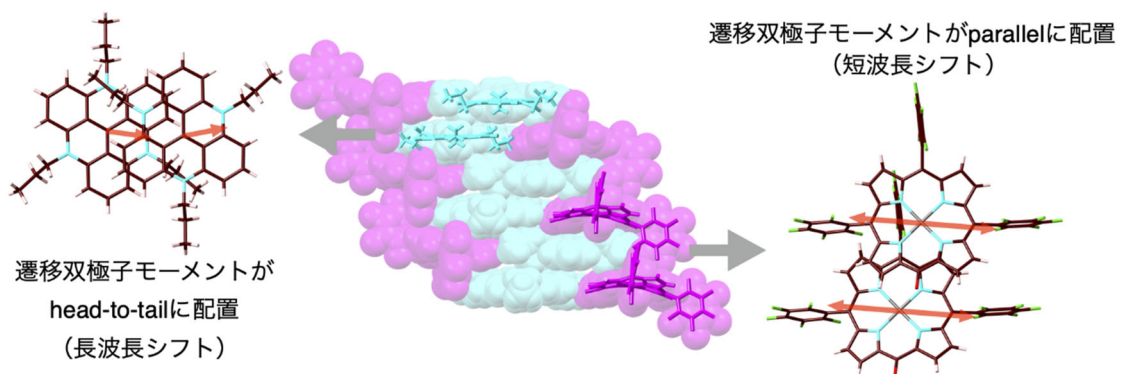


図 4 吸収スペクトル変化と遷移双極子モーメントの関係

さらに、同種電荷種の積層構造をもつ結晶では、光照射によってπ 電子系アニオンからの電子移動と帰属される過渡吸収スペクトルが観測されました (図 5)。このような非荷電型 π 電子系には見られない荷電 π 電子系の特徴的な配列構造や物性に関する報告は今回がはじめてであり、将来の光触媒や光導電性材料への応用が期待されます。

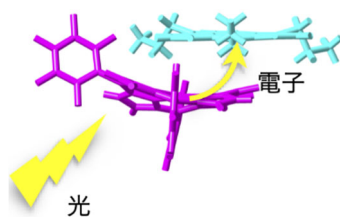


図 5 荷電 π 電子系の光照射による電子移動

<用語説明>

1. ポルフィリン:ピロール環 4 個からなる環状分子。光合成色素クロロフィルなどの骨格。
2. π 電子系:二重結合などを有する分子。分子構造によっては可視光を吸収し、色素となる。
3. π - π 相互作用:積層した π 電子系の間にはたらく相互作用。
4. エネルギー分割解析:分子と分子の間にはたらく力(分子間力)を解析する方法。
5. 静電力:静的な電荷分布の間にはたらく分子間力。
6. 分散力:一時的に生じた双極子と誘起双極子の間にはたらく分子間力。
7. 紫外可視吸収分光測定:どのような波長の紫外光・可視光を吸収するかを評価する測定。
8. 遷移双極子モーメント:電子遷移による電子状態変化の大きさと方向を示すもの。
9. 励起子相互作用:励起状態間にはたらく分子軌道の相互作用。