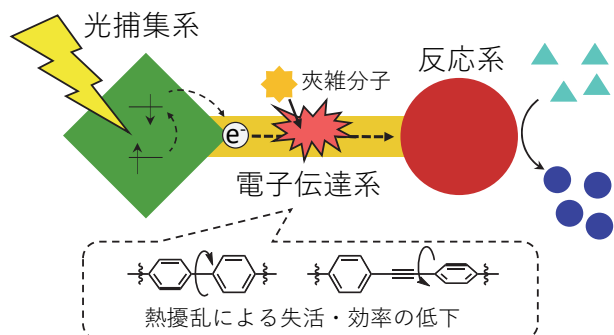


● ロタキサン型被覆構造による高効率電子伝達系の構築

公募C班 寺尾 潤

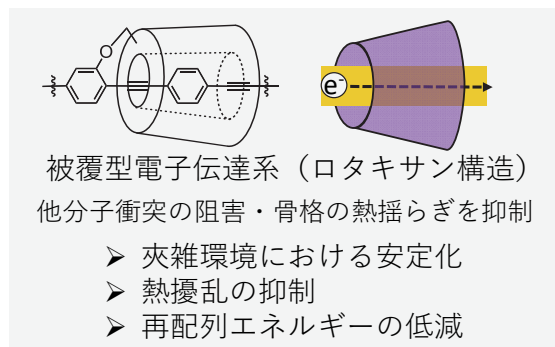
革新的な光-物質変換系を実現するための有力な手法として、光捕集系によって生じた励起子を空間的に離れた反応系へと電荷分離し、高反応性の化学種として利用する手法が知られています。この時、励起電子は失活や逆電子移動を抑制して高効率で反応系へと伝達する必要があります。ところが、室温以上の動作環境が求められる大半の光-物質変換系においては、分子内運動に基づく熱失活や、他分子との接触・衝突による分子間失活などによって、電子伝達効率は大幅に減少します。特に分子内熱運動に基づく失活は、室温では普遍的な問題となり、その抑制は容易ではありません。従って、優れた光捕集系と物質変換系を構築しても、それらを繋ぐ電子伝達時における分子内・分子間の擾乱を抑制できなければ、変換効率向上のボトルネックとなります。自然界の光合成において、電子伝達系は周囲の蛋白質によって隔離・固定され、擾乱が抑制された中で電子は伝達されます。これをモデル化し、電子伝達系を合成化学的に最適化することによって、人工の光捕集系と物質変換系が本来有するポテンシャルを十分に発揮した、高効率な光-物質変換系の創製につながると考えられます。そこで我々は被覆型分子に関する合成研究を行ってきました。これは超分子構造の一種であるロタキサン構造を共役分子骨格へと適用したものであり、非共役環状分子を用いて電子伝達系共役分子を外部環境から保護することで、不要な分子間相互作用を抑制します。この研究を進める中で偶然に、被覆構造が分子内熱運動を抑制し、励起子の熱失活を低減する効果が明らかとなりました¹⁾。この効果は環状分子が共役骨格を三次元的に束縛するために、共役骨格の回転運動障壁を高めたためです。これによって励起子の無輻射失活が抑制された結果、発光量子収率は約2倍に増大しました。この結果は、2つの重要な問題を提起しています。1つ目は、分子骨格の熱揺らぎに基づく擾乱は励起物性を低下させ、その抑制によって従来の物性値を大きく向上し得るという点。そして2つ目は、ロタキサン骨格がその熱擾乱を抑制できる構造体であるという点です。本来、分子の熱運動は外部温度に支配されており、その抑制は本質的に困難です。対して、この結果は超分子構造の導入によって分子運動の活性化障壁を高めることで、室温であっても分子運動が抑えられ、形式的に低温と等価な温度状態を達成できることを示唆しています。このことから我々は、ロタキサン構造が分子内外の擾乱を抑制する画期的な手法となり得ることに着目し、光-物質変換における電子伝達効率の向上に

適応可能であると着想しました。超分子構造の導入によって電子伝達系における分子内外の擾乱を抑制するという本アプローチは、炭素骨格修飾に基づく従来の合成開発研究とは一線を画しています。従って、我々の研究は本新学術領域研究の光捕集系と反応系に焦点を当てた研究に対して有機的に作用することで、変換効率の向上や設計指針の提示が期待できます。特に、本超分子構造は様々な骨格・ユニットと適合性が高く、さらには無機材料・有機材料問わず接続可能であるため、C01/C02班をはじめとする様々な研究グループの材料と融合し、多角的な研究展開が可能と期待されます。加えて、領域内との共同研究によって得られる超分子構造型の電子伝達系の機構解明と設計指針は、超分子研究分野においても未踏領域であり、先駆的な挑戦といえます。



従来の構造では衝突や熱運動を抑制することが困難

自然界を模倣して電子伝達系を隔離・固定する
(超分子構造の導入)



参考文献

1) J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Nat. Commun.* 4, 1691 (2013).

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第2巻・第3号(通算第15号)平成31年3月1日発行
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)
<http://photoenergy-conv.net/>