

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

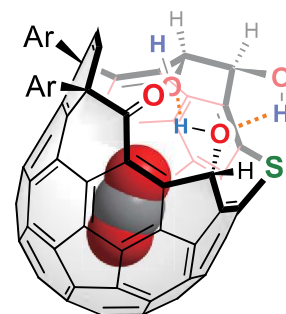
Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田 靖次郎

研究成果概要

ナノ空間に存在する化学種にはバルクでは見られない特異な性質が観測されることがあり、ナノ空間に閉じ込められた化学種の機能や役割について近年注目されている。このような効果のことをナノ閉じ込め効果とよぶ。ナノ細孔内の事象を分子レベルで解明することは真に機能する次世代多孔質材料の開発のみならず吸着分子の有効利用に繋がると期待されるが、メスポーラスシリカや金属有機構造体(MOF)、タンパク質中のナノポケットなど複合相互作用をうける煩雑なナノ細孔内部の現象を調べるのは通常困難である。そこで我々のグループでは、内径約 3.8 Å の 0 次元空間をもつフラーレンに着目し、その内部に閉じ込めた化学種の物理物性やそのふるまい、化学反応性について研究を進めている。

本研究では、フラーレンに包接された単一の二酸化炭素分子について(右図)、放射光分光に加えて単結晶X線結晶構造解析、理論化学計算を組み合わせることでナノ閉じ込め効果について検証した。その結果、二酸化炭素の放出の速度論と流体力学プロセスのエネルギー保存則から、並進運動が禁制となった包接二酸化炭素分子が生み出す圧力が rPa オーダーであることを実験的に明らかとした。室温付近では包接二酸化炭素分子の回転運動は mHz 帯にあり、放射光赤外分光の結果、非対称伸縮振動は尖鋭



なバンドとして観測された。この結果は、気相中の二酸化炭素の回転運動 (THz 帯) が振動の時間スケールと同程度であり、複雑にカップリングすることで幅広なバンドを与えるという事実を裏付けている。また、包接二酸化炭素分子の対称伸縮振動のバンド位置のシフト幅は、非対称伸縮振動と比較して約 2 倍程度であり、変位の大きな振動がより強い摂動を受けていることがわかった。さらに、ナノ閉じ込め効果は、ゲストのみならず宿主自身の物理性状(有機溶媒中での会合特性の向上)をも変動するという新たな一面があることが明らかとなった。

発表論文(謝辞なし)

Yoshifumi Hashikawa,* Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, *ACS Phys. Chem. Au* **2024**, *4*, 143–147.