

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分
平成28年3月9日現在

光電荷分離の基礎学理構築と新展開

Quest for Fundamental Principles in Photo-induced Charge Separation and Their Application

課題番号：25220801

今堀 博 (Imahori Hiroshi)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授



研究の概要

ドナー・アクセプター連結分子を用い、その相互作用を最適化することで長寿命光電荷分離状態を定量的に生成できる学理を確立した。また、カーボンナノチューブを足場として光機能性分子二量体を形成する一般的方法を開発した。さらに連結分子を用いて可視光照射下に電荷分離状態を生成することで、神経細胞を発火することも見出した。

研究分野：有機化学、光化学

キーワード：光誘起電子移動、ポルフィリン、ナノカーボン材料、有機太陽電池、光遺伝子工学

1. 研究開始当初の背景

光電荷分離では分子が光を吸収し生成した励起状態において、電子供与体（D、ドナー）から電子受容体（A、アクセプター）へ電子が移動し、ドナーラジカルカチオンとアクセプターラジカルアニオンからなる電荷分離状態を生成する。前者は強い酸化力を、後者は強い還元力を有するため、物質変換に用いれば人工光合成、電気エネルギー変換に用いれば太陽電池となる。従って、光電荷分離は太陽エネルギー変換において重要な中核となる過程であると言える。

一方、我々は光電荷分離の研究において、数々の世界記録、新概念を提唱し、研究を先導してきた。具体的には、(1) フラーレンを利用し、光合成をまねた電荷分離寿命として世界最高値を達成した。(2) D-A 連結分子を金属電極上に自己組織化した光電変換系で光電流発生効率の世界最高値を実現した。(3) ボトムアップ型の新規太陽電池を創製した。(4) 色素増感太陽電池高効率化のための新規提案を行った。

しかしながら、光電荷分離に関しては未解明の重要な課題が残っている。(1) 我々は D-A 間に強い相互作用があるポルフィリン・フルーレン連結分子において、励起状態からまず励起錯体（エキシプレックス）が普遍的に生成し、そのまま速やかに基底状態に失活するか、あるいは電荷分離状態に移行することを初めて報告している。(2) ポルフィ

リンを用いた色素増感太陽電池において、酸化チタン電極上の色素の傾き角、電子移動特性、太陽電池特性に良好な相関があることを初めて見だし、かつ光電荷分離状態からの速い失活が一部起こることを明らかにした。また、有機薄膜太陽電池においても初期の光電荷分離状態から一部速い失活が起こることも報告されている。このように、光電荷分離の初期過程において、基底状態に一部失活することは人工光合成、有機太陽電池などの高効率化において深刻な問題であるが、その原因はよくわかっていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、光電荷分離状態を高効率で利用できる学理を確立し、有機太陽電池などの太陽エネルギー変換系の高効率化、および細胞機能制御へと展開していくことを狙う。すなわち、D-A 界面において、D-A 相互作用の指標である電子的相互作用を強い状態から弱い状態へと連続的に変化させることで、エキシプレックス形成と電荷分離状態生成および電荷分離寿命とその生成収率の関係を系統的に明らかにする。それによって、今まで系ごとに違った“光電荷分離状態”に関する統一した学理を構築することを目指す。

3. 研究の方法

具体的には次の項目を検討する。(1) 単純な D-A 連結分子において、架橋部位を工夫す

ることで系統的に電子的相互作用を変化させ、高効率な光電荷分離状態生成の学理を構築する。(2)有機太陽電池、人工光合成への展開を指向し、より複雑な D-A 界面で電子的相互作用を系統的に変化させることで、光電荷分離状態の高効率利用のための学理を構築する。(3)光電荷分離状態の異分野への応用として、生きた細胞の光機能制御(光遺伝子工学)を目指す。

4. これまでの成果

(1) D-A 連結分子の合成と光物性

ドナーであるポルフィリンとアクセプターであるフラレンを堅固な 1 次元状でかつ共役しない架橋で連結し、系統的に距離を変化させることで光電荷分離に対する D-A 相互作用の効果を検討した。従来見過ごされていたが、初期に生成した一重項電荷分離状態は過渡吸収が極めて弱い三重項励起錯体を経由して三重項電荷分離状態を生成することを見出した。さらに最終的に生成する三重項電荷分離状態収率は D-A 相互作用に強く依存し、最適化が可能であることを初めて実証できた。本知見は人工光合成、有機太陽電池を高効率化する上で極めて重要な情報に成りうる(論文4)。また、カーボンナノチューブを土台として、光機能性分子二量体を固定化する新規な化学修飾法を確立できた。実際に特定の配向を有するピレン二量体形成に成功し、二量体化に由来する電子移動が二量体からカーボンナノチューブ励起状態に起こることを見出した(論文7)。

(2) 有機太陽電池、人工光合成系への展開

酸化チタン電極へ強く吸着するトロポロン吸着基を開発し、ポルフィリンを色素とする色素増感太陽電池を作製した。その結果、太陽電池性能を低下させることなく、耐久性を大幅に向上することに成功した(論文6)。また、ポルフィリンを光増感剤、ルテニウム錯体を水酸化触媒とする連結分子を合成した。酸化チタン電極上に集積化した光駆動水酸化デバイスを構築したところ、類似デバイス中で最高レベルの可視光応答性水酸化性能を達成できた(論文3)。

(3) 生体系への展開

D-A 連結分子の光電荷分離状態はナノレベルで極めて大きな電場を生じる。そこで、D-A 連結分子の置換基及び分子構造を系統的に変化させ、細胞の膜電位制御を試みた。その結果、光電荷分離効率がよく、電荷分離寿命の長い D-A 連結分子を細胞膜に導入した場合、最も脱分極が効率よく生じることがわかった。さらにその D-A 連結分子を用いて可視光照射下に神経細胞を発火することも見出した。今後、新規な光遺伝子工学としての展開が期待できる(論文1)。

5. 今後の計画

光電荷分離に関して、適切な分子設計を介して D-A 界面を制御し、多くの基礎的知見を明らかにできた。上記の研究成果を踏まえて、今後より複雑な D-A 界面で電子的相互作用を系統的に変化させ、光電荷分離状態の高効率利用のための学理構築と機能創発を実現することを目指す。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1) Optical Control of Neuronal Firing via Photoinduced Electron Transfer in Donor-Acceptor Conjugates, Y. Takano, T. Numata, K. Fujishima, K. Miyake, K. Nakao, W. D. Grove, R. Inoue, M. Kengaku, S. Sakaki, Y. Mori, T. Murakami, H. Imahori, *Chem. Sci.*, in press.

2) Probing the Dipolar Coupling in a Hetero-spin Endohedral Fullerene-Phthalocyanine Dyad, S. Zhou, M. Yamamoto, G. Briggs, H. Imahori, K. Porfyakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1313.

3) Visible Light-Driven Water Oxidation Using a Covalently-Linked Molecular Catalyst-Sensitizer Dyad Assembled on a TiO₂ Electrode, M. Yamamoto, L. Wang, F. Li, T. Fukushima, K. Tanaka, L. Sun, H. Imahori, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1430-1439.

4) Remarkable Dependence of the Final Charge Separation Efficiency on the Donor-Acceptor Interaction in Photoinduced Electron Transfer, T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 639-643.

5) Thermosensitive Ion Channel Activation in Single Neuronal Cells by Using Surface-Engineered Plasmonic Nanoparticles, H. Nakatsuji, T. Numata, N. Morone, J. E. Heuser, Y. Takano, Y. Mori, H. Imahori, T. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 11891-11895.

6) Tropolone as a High-Performance Robust Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells, T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9052-9056.

7) Molecular Interactions on Single-Walled Carbon Nanotubes Revealed by High-Resolution Transmission Microscopy, T. Umeyama, J. Baek, Y. Sato, K. Suenaga, F. Abou-Chahine, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7732.

【ホームページ等】

http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/%7Emole ng_05/

imahori@scl.kyoto-u.ac.jp