

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04127

研究課題名(和文)キラル 共役分子の励起三重項におけるキラリティの検出

研究課題名(英文) Observation of chirality in the photo-excited triplet state of pi-conjugated molecules

研究代表者

荒木 保幸 (ARAKI, YASUYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80361179

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,210,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の立体視可能ディスプレイ開発において、EL発光デバイスによる円偏光(CPL)発生に注目があつまる中で、りん光を含むELデバイスの多波長化およびCPLへの応用の観点から、励起三重項状態におけるキラリティの理解が必要とされてきている。学術的にも、有機分子の励起三重項状態のキラリティの検出は、いまだ萌芽的かつほぼ未踏の分野である。研究者は、これまで楕円偏光を用いた高感度円二色スペクトル測定法および過渡円二色測定手法の開発を行ってきている。本研究では、これらを発展させ、特にりん光CPL材料開発に重要とされる励起三重項のキラリティを測定するための方法論の開発、そしてその具体的な実証実験を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、励起三重項状態のキラリティを観測するために、ベンゼン環がらせん状に縮環したヘリセン分子に着目し、その励起三重項状態のキラリティを観測するために過渡円二色性測定を行った。現有設備を本申請により発展させ、検出効率を大幅に向上させることに成功し、ベンゼン環が6つらせん状に縮環した[6]ヘリセンの励起三重項の室温、溶液中での円二色性測定にも成功した。この実験結果は、時間依存密度汎関数法による円二色スペクトル予測とも定性的に一致し、りん光CPL材料開発に重要とされる励起三重項のキラリティの理解には、実験、および計算化学的手法が有効であることが実証された。

研究成果の概要(英文)：Recently, circular polarized luminescence (CPL) has been focused on to develop the newer light-emitting devices. Moreover, the importance of the chirality understanding in the photo-excited triplet states comes to be considered from the viewpoint of multi-wavelength EL devices including phosphorescence with circular polarization. From the academic viewpoint, the detection of the chirality in the excited triplet state of organic molecules in room temperature in solution is still a nascent and almost unexplored field. For chirality detection in the excited triplet state, the circular dichroism measurement is the promising methodology because phosphorescence is basically hopeless in room temperature. Therefore, in this work, we plan to develop a methodology for measuring the chirality of the photo-excited triplet state based on our sensitive circular dichroism spectrum measurement system, which is particularly important for the development of phosphorescent CPL materials.

研究分野：光化学

キーワード：キラリティ 励起三重項 円二色性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年取り組まれている立体視可能なディスプレイの開発研究において、円偏光発光(Circular Polarized Luminescence, 以下 CPL)を示す分子の研究開発の必要性が高まっている。現状の円偏光を利用した立体視可能ディスプレイは、直線偏光を発する発行体にフィルタを組み合わせ、CPL成分を発するように組上げられたデバイスであり、部品点数が多く高コストにつながるとともに、組み上げに高い製造技術が必要不可欠となっている。この問題点を克服するために、ディスプレイからの発光そのものを CPL とすればよいというアイデアが、CPLを示す分子開発の直接的な動機であり、その要請に答えるための CPL 発光性の分子の検討が行われている。

これまでのところ、CPLを示す分子としてよく研究されているキラル配位子を有する希土類錯体の他にも、キラルな発光性有機化合物を用いたポリマー、もしくは発光性有機化合物の自己会合的集合体を用いることで、大きな g 値(右巻き、および左巻き円偏光の強度差を表す指標)を示す CPL を発生させることが可能であるという指針が報告されている。一方で、キラルな分子単独においては、g 値が上記した大きな g 値を示す例に比較し 1/100 程度の大きさでしかない。

学術的な観点から見ると、ポリマーもしくは自己組織的な会合による CPL の g 値の増大は、現象的には興味深い、理論的な解釈はこれからの課題として認識されている。さらには、理論的に取扱いが容易と思われるキラルな単分子からの CPL ですら、理論的な予測は現時点でも容易ではない。この点は、そもそも CPL を発する励起状態のキラリティに関する理論的そして実験的な知見が不足しているからに他ならないと申請者は考えている。さらに、誘起分子の蛍光に現れる CPL は、近年の研究例が示すように進展がみられ、申請者を含む研究グループにおいても数例のヘリセンを基本骨格とした CPL 発生分子を報告している。しかしながら、これが有機分子のりん光となると、近年ほとんど進展がみられない。EL に用いる発光デバイスの多波長化を目指した、りん光利用の有用性が示されている今日、りん光の CPL の発生、そのメカニズムの理解という学術的な部分が必要とされていると申請者は考えており、その根本である、励起三重項状態におけるキラリティの検出実験が必要とされていると着想した。

研究者を含む研究グループは、生命分子である DNA やたんぱく質の構造変化を、キラリティの変化として検出するために、キラリティを選択的に検出可能な円二色性(Circular Dichroism, CD)分光法の新規測定法開発を主な研究テーマとしている。われわれの CD 測定法は、キラルなサンプルが、光の楕円率を変化させることに着目しており、通常円偏光を用いた円二色性測定法に比較し、100 倍程度の高感度測定を達成してきている(Chem. Lett. 2013, 42, 261)。従来の CD 測定法は、左右円偏光の吸光度の微小な違いを捉えるために、Lock-in 検出器が必要不可欠である。しかし、Lock-in 検出器を使用した場合、その動作周波数が測定装置の時間分解能を決定してしまうため、時間分解測定には不向きであった。我々が提案する CD 測定法は、楕円偏光を用いた高感度化が達成されているために、Lock-in 検出器を用いずに CD 測定が可能であり、原理的には光検出器の時間分解能で時間分解 CD 測定が行える。すでに我々は、キラルなポルフィリンダイマーの励起三重項状態の CD スペクトルを、10 ns の時間分解能で測定できることをテスト実験として実証しているが、いまだ初期的な試みであり、後述するように、励起状態のキラリティを検出するための測定法のさらなる改良が必要である段階である。

2. 研究の目的

本研究は、ターゲット分子として、ヘリセンおよびの類縁体をターゲットとし、その光励起三重項状態のキラリティを時間分解分光法を用い明らかとするとともに、その結果の解釈を行う。また、このテーマを実現するための、時間分解 CD 測定技術の改良・発展を目指す。

過渡 CD 測定技術の改良・発展について

現在の時間分解 CD 測定システムは、ナノ秒フラッシュホトリシス法を基盤技術とし、そのプローブ光を楕円偏光とし、キラルサンプル透過後の楕円率変化をレーザーに同期して検出する手法をとっている。本申請では、楕円偏光を検出する光検出器をイメージインテンシファイアとフォトダイオードアレイに交換し、測定手段を可能な限り自動化することで、測定の高精度化を達成する。

ターゲット化合物について

研究者と、本研究の研究協力者である慶応大学の羽曾部博士、酒井博士は、これまでらせん状に連なった共役分子であるヘリセンおよびその誘導体の光励起挙動について、いく例かの報告している。その結果から、ヘリセンは、無置換のヘリセンは三重項生成量子収率が $\Phi_T=0.8$ と比較的高く、励起三重項分子のキラリティ検出を目指すうえでの試金石的化合物であると判断される。そこで、次年度以降は、ヘリセンをターゲットとした、時間分解円二色性測定を行い、溶液状態のヘリセンの励起三重項状態の CD スペクトル測定を目指す。

3. 研究の方法

吸収スペクトルの高感度、低ノイズ化のための有用な取り組みとして、光源のダブルビーム化が挙げられる。ダブルビーム化においては、光源からの光を 2 分割し、一方をサンプルへと

導き透過率を測定するために使用し、もう一方は、透過光強度のばらつきを補償するためのリファレンスとして使用する。CD 測定においても、ダブルビーム化によるベースラインの安定化、それに伴う積算効率の増大の寄与は計り知れないと考えられる。本研究においてもイメージンテンシファイアとフォトダイオードの組み合わせを2台取得すべく予算申請を行ったが残念ながら減額された内定額が提示されたために、新規に購入するイメージンテンシファイアとフォトダイオードの組み合わせを1台とし、可能な限り自動化を進める方針で、装置の高精度・高感度化に取り組んだ。Fig.1に概要図を示す。

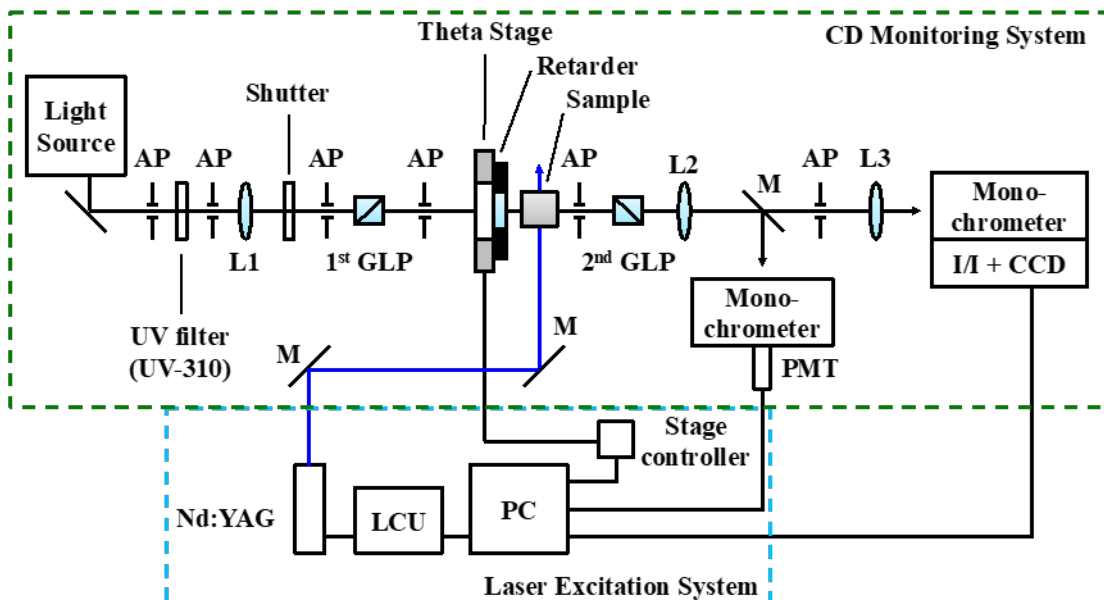


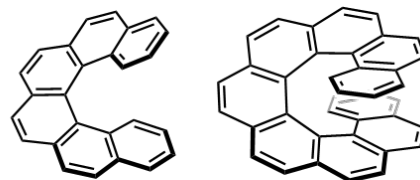
Fig.1 Setup for time-resolved CD measurement.

Light sources: Xe lamp (Energetiq Technology Inc. LDLS EQ-99) for CD spectrum measurement. He-Ne laser (OptoSigma 05-LHP-121) as a light source for measuring the temporal profile of CD.

L1, L2, L3: Lens, AP: Aperture, GP: Glan laser prism (THORLABS inc, GL15-A), M: Mirror, R: Retarder (quartz plate: 2 mm width, 30 mm in diameter. House-made retarder: Rotation mount (THORLABS Inc., Ø1" motorized precision rotation stage, PRM1/MZ8), Monochrometer (Acton Research Co., SpectraPro-150, slit width: 0.5 mm) and I/I+PDA (Unisoku, USP-TSP1000-TRS transient absorption measurement system), PC: Personal computer, LCU: Laser control unit, S: Sample, Nd:YAG: Nd:YAG laser (continuum, Surelite, 6 nm fwhm, 355 nm, 10 Hz, 0.01 J), Motor controller: K-cube brushed DC servo motor controller (THORLABS inc., KDC101)

無偏光のXeランプを使用する場合、直線偏光であるHe-Neレーザーを用いる場合、いずれにおいても、まずGlan laser prismによって、直線偏光面を決定し、自作のretarderにより楕円偏光を発生させた。自作のretarderと入射した直線偏光の偏光面のなす角を制御することで楕円偏光の回転を右回り、もしくは左回りにすることができる。本申請における改良では、その角度の制御を精密回転ステージを用いて完全自動化した。

ヘリセンは、ベンゼン環がらせん状に縮環した分子の総称で、縮環数が多くなると不斉炭素はないが右らせん、左らせんのキラリティが生じる。研究者と研究協力者からなる研究グループは、近年、ヘリセンをCPL発生の基盤分子として活用するために、ヘリセンを骨格とした誘導体を新規に合成し、蛍光量子収率の増強の有無を定量的に議論した報告をした。(J. Phys. Chem. C., 2015, 119, 13937.) その研究を通し、ベンゼンが7つ縮環した[7]ヘリセンは三重項生成量子収率が0.9程度と、比較的大きい分子であると理解できた。



[6]carbohelicene ([6]CH) [9]carbohelicene ([9]CH)

Target molecule

すなわち、本研究で必要とされる三重項状態のCDを検出するためのベンチマーク分子として申し分ない性質を示す。

そこで、まず必要十分量のヘリセンを購入もしくは合成し、パルスレーザーを用いたナノ秒過渡CD測定から、ヘリセンの励起三重項状態の吸収(T-T吸収)スペクトルに現れるCDの測定を試みる。これまで、励起三重項状態のCD測定例は凍結溶媒中のもののみである。本申請で行うヘリセンについても、同様の測定、すなわち凍結溶媒中のT-T吸収の測定および光定常状態のCDの測定を試みる。

最後に、得られた過渡CD測定により得られたCDスペクトルと、計算化学手法により予測されるCDスペクトルと比較することで、両者の妥当性の検討を行った。

4. 研究成果

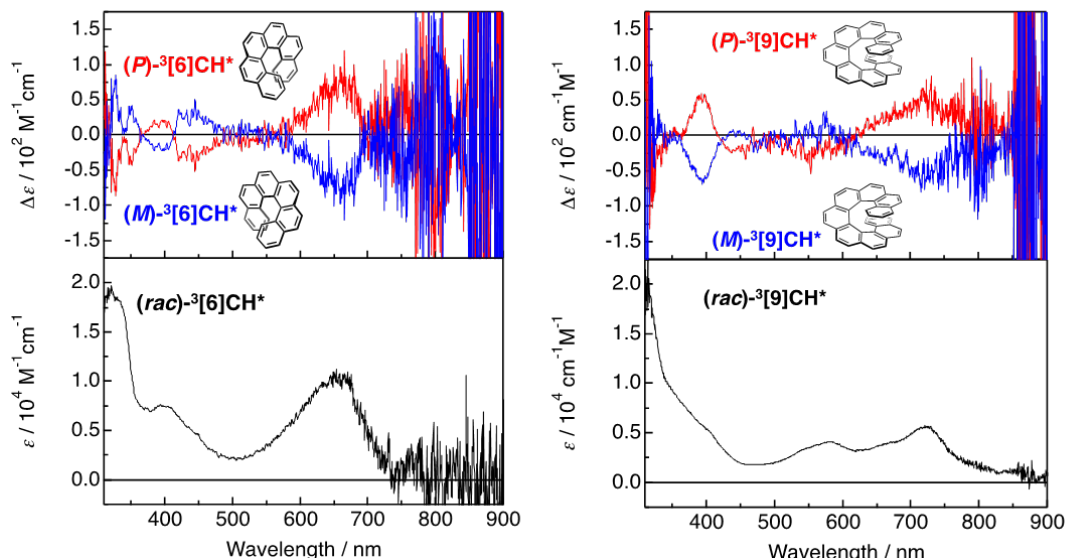


Fig.2 Transient circular dichroism (TR-CD) spectra of (*P*)- and (*M*)-[6]helicene (left) and (*P*)- and (*M*)-[9]helicene (right) in toluene solution at room temperature. Transient absorption spectra of racemic [6]helicene and [9]helicene were also shown for comparison.

トルエン溶液中、室温における[6]および[9]heliceneの励起三重項が示す過渡CDスペクトルをFig.2に示す。励起波長は355 nm (半値幅6 ns)であった。どちらのheliceneの励起三重項状態においても、可視から近赤外にかけて、モル吸光係数がおよそ $10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯が観測され、そこに、P体、M体で符号が異なるCDが観測された。[6]heliceneに関しては、過去に凍結溶媒における励起三重項状態のCDスペクトルが示されている。その結果と本研究の結果は本質的に同一であり、本研究における過渡円二色性測定の妥当性が示された。

この妥当性をさらに検討するために、時間依存密度汎関数法によるCDスペクトルを計算し、実験結果との対比を行った。Fig.3には、実験で得られた(*P*)-[9]heliceneとUCAM-B3LYP/6-31G(d,p)レベルの計算手法により得られた励起三重項状態の吸収スペクトルおよびCDスペクトルを示す。時間依存密度汎関数法計算によるスペクトルは、すべての化合物において、強度も含めて実験結果とよい一致を示していたことから、本研究における過渡円二色性測定が妥当であったと考察した。

本結果は、今後、励起三重項状態の円二色性は、過渡円二色スペクトル測定と密度汎関数法による計算機実験の両面から検討することによりより確かな検討が可能であることを示している。今後、本申請における結果を基にして、りん光CPL材料開発にむけたキラルな励起三重項状態の研究が進展することが期待できる。

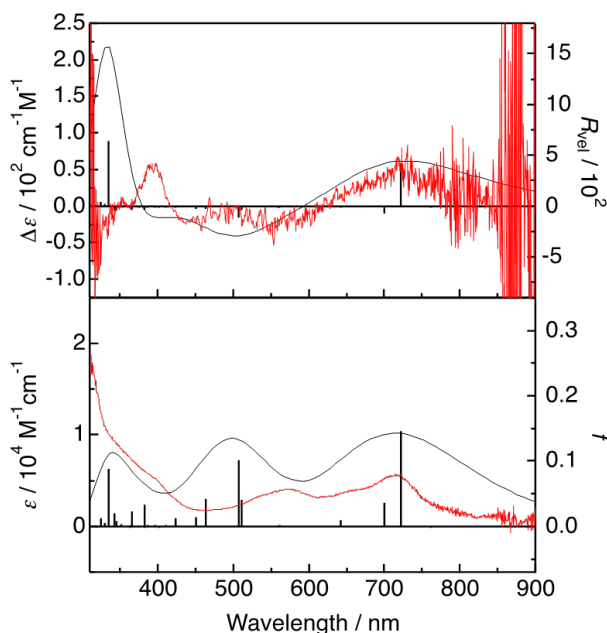


Fig.3 Comparison of TR-CD spectrum of (*P*)-[9]helicene in toluene (red) with calculated CD spectra (black) by UCAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計11件)

1. Makoto Kuronuma, Takehito Sato, Yasuyuki Araki, Tadashi Mori, Seiji Sakamoto, Yoshihisa Inoue, Osamu Ito, Takehiko Wada

Transient Circular Dichroism Measurement of the Excited Triplet State of Pristine Hexahelicene in Solution at Room Temperature

Chemistry Letters 2019, 48(4) 357

DOI: 10.1246/cl.190012

2. Hiromu Kashida, Hayato Kawai, Ryoko Maruyama, Yuta Kokubo, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Hiroyuki Asanuma
Quantitative evaluation of energy migration between identical chromophores enabled by breaking symmetry
Communications Chemistry, (open access), 2018, 1:91.
DOI: 10.1038/s42004-018-0093-0
3. Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Hiromu Tsuchida, Tomoki Ogoshi, Tomoyuki Akutagawa
Circular Polarized Luminescence of Hydrogen-Bonded Molecular Assemblies of Chiral Pyrene Derivatives
The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122, 6323-6331.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12747
4. Concentration-dependent photophysical switching in mixed self-assembled monolayers of pentacene and perylenediimide on gold nanoclusters
Daiki Kato, Hayato Sakai, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Nikolai V. Tkachenko, Taku Hasobe
Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 8695-8706
DOI: 10.1039/C8CP00174J
5. Kokichi Tokuo, Hayato Sakai, Tomo Sakanoue, Taishi Takenobu, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Taku Hasobe
Control of the electrochemical and photophysical properties of N-substituted benzo[ghi]perylene derivatives
Materials Chemistry Frontiers, 1(11), 2299-2308 (2017.8)
DOI: 10.1039/C7QM00301C
6. Yamamoto, Yuki; Sakai, Hayato; Yuasa, Junpei; Araki, Yasuyuki; Wada, Takehiko; Sakanoue, Tomo; Takenobu, Taishi; Kawai, Tsuyoshi; Hasobe, Taku
Synthetic Control of the Excited-State Dynamics and Circularly Polarized Luminescence of Fluorescent "Push-Pull" Tetrathia[9]helicenes
Chemistry - A European Journal, 22(12), 4263-4273 (2016)
DOI: 10.1002/chem.201504048
7. Horinouchi, Haruki; Sakai, Hayato; Araki, Yasuyuki; Sakanoue, Tomo; Takenobu, Taishi; Wada, Takehiko; Tkachenko, Nikolai V.; Hasobe, Taku
Controllable Electronic Structures and Photoinduced Processes of Bay-Linked Perylenediimide Dimers and a Ferrocene-Linked Triad
Chemistry - A European Journal, 22(28), 9631-9641 (2016)
DOI: 10.1002/chem.201601058
8. Sakuma, Takao; Sakai, Hayato; Araki, Yasuyuki; Mori, Tadashi; Wada, Takehiko; Tkachenko, Nikolai V.; Hasobe, Taku
Long-lived triplet excited states of bent-shaped pentacene dimers by intramolecular singlet fission
Journal of Physical Chemistry A, 120(11), 1867-1875 (2016)
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b00988
9. Yamamoto, Yuki; Sakai, Hayato; Yuasa, Junpei; Araki, Yasuyuki; Wada, Takehiko; Sakanoue, Tomo; Takenobu, Taishi; Kawai, Tsuyoshi; Hasobe, Taku
Controlled Excited-State Dynamics and Enhanced Fluorescence Property of Tetrasulfone[9]helicene by a Simple Synthetic Process
Journal of Physical Chemistry C, 120(13), 7421-7427 (2016)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01123
10. Sakai, Hayato; Kubota, Takako; Yuasa, Junpei; Araki, Yasuyuki; Sakanoue, Tomo; Takenobu, Taishi; Wada, Takehiko; Kawai, Tsuyoshi; Hasobe, Taku
Synthetic Control of Photophysical Process and Circularly Polarized Luminescence of [5]Carbohelicene Derivatives Substituted by Maleimide Units
Journal of Physical Chemistry C, 120(14), 7860-7869 (2016)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01344
11. Sakai, Hayato; Kubota, Takako; Yuasa, Junpei; Araki, Yasuyuki; Sakanoue, Tomo; Takenobu, Taishi; Wada, Takehiko; Kawai, Tsuyoshi; Hasobe, Taku
Protonation-induced red-coloured circularly polarized luminescence of [5]carbohelicene fused by benzimidazole
Organic & Biomolecular Chemistry, 14(28), 9631-9641 (2016)
DOI: 10.1039/C6OB00937A

〔学会発表〕(計 1 1 件)

1. 荒木 保幸・佐藤 岳人・黒沼 慎・柿崎 知典・西嶋 政樹・和田 健彦
キラルなナフタレンジイミド 2 量体のキロプティカル特性における溶媒効果
日本化学会 第 99 春季年会 (2019), (2019.3.16-2019.3.19)

2. 黒沼 慎・荒木 保幸・西嶋 政樹・森 直・和田 健彦
励起三重項状態の[n]カルボヘリセン (n = 6, 9) の過渡円二色性スペクトル
日本化学会 第99 春季年会 (2019), (2019.3.16-2018.3.19)
3. KURONUMA, Makoto; KIKUCHI, Yota; ARAKI, Yasuyuki; MORI, Tadashi; WADA, Takehiko
Measurement Tools for the Circular Dichroism in the Photo-excited State Toward the
Development CPL Materials
日本化学会 第98 春季年会 (2018), (2019.3.16-2019.3.19)
4. 荒木保幸, 佐藤岳人, 黒沼 慎, 三浦裕太, 菊池陽太, 和田健彦
キラルなナフタレンジイミド 2 量体におけるナフタレンジイミド配置と励起状態特性
日本化学会 第98 春季年会 (2018), (2018.3.20-2018.3.23)
5. Makoto Kuronuma, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada
CIRCULAR DICHOISM SPECTRA OF HELICENE IN THE PHOTO-EXCITED TRIPLET STATE
27th IUPAC International Symposium on Photochemistry, 8th-13th July 2018
6. 河合隼人, 丸山諒子, 榎田 啓, 荒木保幸, 和田健彦, 浅沼浩之
DNA を利用した同種色素間におけるエネルギー移動の検討
日本化学会 第97 春季年会, (2017.3.16-2017.3.19)
7. 佐藤岳人, 荒木保幸, 坂本清志, 和田健彦
キラルなナフタレンジイミド 2 量体の励起三重項状態の円二色スペクトル測定
日本化学会第97 春季年会, (2017.3.16-2017.3.19)
8. 中村俊太, 酒井隼人, 荒木保幸, 和田健彦, TKACHENKO Nikolai, 羽曾部 卓
均一溶液中におけるテトラセン二量体の一重項分裂発現
日本化学会 第97 春季年会, (2017.3.16-2017.3.19)
9. 黒沼 慎, 菊池 陽太, 佐藤 岳人, 荒木 保幸, 森 直, 和田 健彦
時間分解円二色性測定法を用いた[6]ヘリセンの励起三重項ダイナミクスの検討
第11 回分子科学討論会 2017 仙台, (2017.9.15-2017.9.18)
10. 佐藤 岳仁, 荒木 保幸, 黒沼 慎, 坂本 清志, 和田 健彦
キラル 電子系の励起三重項状態における円二色スペクトル測定
2016 年光化学討論会, (2016.9.6-2016.9.8)
11. 荒木保幸, 黒沼慎, 佐藤岳仁, 坂本清志, 和田健彦
楕円率検出円二色測定における円複屈折 の寄与の考察
2016 年 光化学討論会, (2016.9.6-2016.9.8)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号 (8 桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名 : 羽曾部 卓

ローマ字氏名 : Hasobe Taku

研究協力者氏名 : 酒井 隼人

ローマ字氏名 : Sakai Hayato

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。