

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02806

研究課題名(和文) 過渡円二色測定の高精度化による過渡状態分子のキラリティ検出の深化

研究課題名(英文) Improvement of the accuracy of transient circular dichroism measurements for the detection of the chirality of transient 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) 14,420,000円

研究成果の概要(和文)：光励起状態における円二色スペクトルは実測例が極めて少なく、観測すること、そしてその解釈を行うことは学術的な観点から重要であると考えられる。さらに、スペクトル解析から得られる光励起状態のキラリティの知見は円偏光を直接発するEL素子開発へ応用展開できると期待できる。申請者はこれまで過渡円二色測定手法を開発しヘリセンの光励起三重項状態における過渡円二色スペクトル測定に成功したが、より簡便に精度良く過渡円二色スペクトル測定を行う手法を確立することで、本手法をもって広く科学の発展に寄与することに繋がると考えた。そこで本研究ではこれまで開発してきた測定装置を改良しそれを用いた過渡円二色性測定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円二色性スペクトルは、タンパク質や核酸などの生体分子のような光学活性な化合物の構造を簡便に理解するために有用です。しかしながら、これらのスペクトルから得られる構造情報は基本的に静的なものであり、溶液中でダイナミックに構造を変える生体分子の挙動を追うことはごく限られた研究でしか行えていませんでした。本研究ではそれを踏まえ、円二色性測定法を改良した例えばスナップショットを取るように動的に動く分子の円二色スペクトル測定を行う手法を開発することを目的とし、その基礎的な測定手法の確立と改良を行いました。この測定手法は、将来生体分子と薬剤との相互作用等の理解のために有用であると考えられます。

研究成果の概要(英文)：Since there are very few examples of circular dichroism spectra in the photo-excited state, it is important to observe and interpret them from an academic point of view. In addition, the development of EL devices that directly emit circularly polarized light is expected to benefit from the knowledge of the chirality of the photo-excited state obtained from the spectral analysis. The authors have developed a transient circular dichroism measurement method. We have succeeded in measuring the transient circular dichroism spectra of helicene in the photo-excited triplet state. We believe that by establishing a simpler and more accurate method for measuring transient circular dichroism spectra, this method will contribute to the development of science. Therefore, in this study, we have improved the measurement apparatus we have developed so far and performed transient circular dichroism measurements with it.

研究分野：光化学

キーワード：円二色性 キラリティ 電子励起状態

1. 研究開始当初の背景

近年、立体視可能なディスプレイ用光源や、セキュリティプリンティング用色素への応用を目指して円偏光発光を高効率で発するキラル分子の開発が望まれている。円偏光発光は、キラル分子が電子励起状態から基底状態へ緩和する過程で放出される光が円偏光に偏波する現象である。円偏光発光は理論的な観点からは円二色性と同一であるが、その理論的観点をキラル分子の設計指針に反映させ、高効率で円偏光発光を示すキラル分子を創生する事はいまだ未踏の分野であり、今後の光機能性分子化学の研究課題として注目すべきだと申請者は捉えている。その一方で、高効率で円偏光発光を示すキラル分子の創生には、励起状態における電子状態の理解が欠かせない。一方、励起状態の電子状態を知る上で、過渡吸収法はすでに確立された技術として光物理化学の研究には欠かせないツールとなっている。発光と円偏光発光、吸収と円二色性が対となる関係性だととらえるならば、キラルな分子の電子励起状態を研究する手段として、過渡吸収法と合わせて過渡円二色性測定法がキラル分子の電子励起状態を研究するに必要不可欠なツールになりうるだろうと着眼することが出来る。

一方、分子キラリティを理解する上で、円二色測定による円二色スペクトルを測定し、量子化学計算による円二色スペクトルシミュレーションと合わせて検討することが有用であるとされてきている。例えばヘリカルにベンゼン間が縮合したカルボヘリセンは代表的なキラル分子であるが、ヘリカル軸に沿った分子軸に(電気)遷移双極子モーメント、及び磁気双極子モーメントが発生することで円二色スペクトル形状を説明することが、スペクトル測定および計算機によるスペクトルシミュレーションによって明らかとされた。

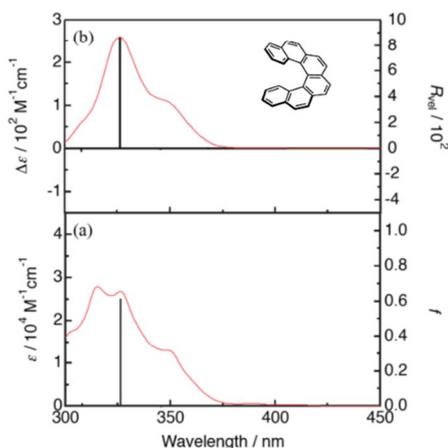
そこで、励起状態の分子キラリティを研究する上でも、量子計算化学な取り組みを主とした研究が着眼される。

電子励起状態の分子キラリティ：過渡円二色スペクトル測定からのアプローチ

[6]ヘリセンの円二色スペクトル

赤線：実験結果

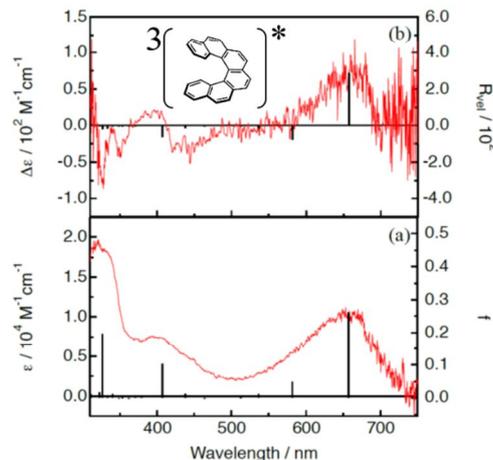
黒：計算機シミュレーション



<sup>3</sup>[6]ヘリセン\*の“過渡”円二色スペクトル

赤線：実験結果

黒棒：計算機シミュレーション



実験によるスペクトル取得と計算機によるスペクトルシミュレーションの両輪



キラル分子の電子状態、分子構造に関する詳細な議論が可能

応用例：生体関連物質の動的挙動観測、高効率円偏光発光分子の探索

ただし、このアプローチでは計算結果に比較すべき実験的データが必要不可欠である。そこで、励起状態の円二色スペクトル測定を行うことさえできれば、先に挙げたヘリセンの例と同様に、電子励起状態における分子キラリティの詳細な検討を行うことが可能となる。

円二色スペクトルは化合物がもつキラリティを直接検出できる分光学手段として知られており、その過渡スペクトル測定手段は、キラリティが本質的である生体関連物質の動的挙動を観測出来る重要な研究手段となりうるであろう、との考えが数多くの研究者によって考察されてきたようである。しかしながら、重要性は明らかな過渡円二色スペクトル測定は、その技術的困難さから測定例が極めて少なく、その大部分はタンパク質の構造変化をなんとか捉えようとするものである。

一方、対象化合物を有機化合物の電子励起状態のキラリティ観測に絞ると、その例は更に少なく

なり、申請者が知る限り、たとえば励起三重項状態に関する例を取ってみると2つのみである。この事は、励起三重項状態の吸収スペクトル(過渡吸収スペクトル)測定は豊富な研究例が存在しているのとは対比して興味深い。この要因は、すべて円二色性由来の吸光度変化が背景である吸光度に比較して極めて小さい量であることに起因する。

円二色性は、左右円偏光に対するモル吸光係数の差として定義され、モル円二色性と呼ばれる。概算では、このモル円二色性に起因する過渡吸収度変化は  $10^{-8}$ ~ $10^{-6}$  程度となり、この吸光度変化を、過渡吸収法をもって高い時間分解能で検出することは極めて困難であり、これが過渡吸収法に比較して過渡円二色性の測定例が極めて少ないシンプルであるが克服が困難な理由である。このような小さな信号をいかに精度良く効率的に、かつ過渡現象として捉えるか?、これが本研究の核心をなす問いである。

一方、申請者はこれまで、楕円偏光を用いた円二色スペクトル測定手法とレーザーフラッシュホトリシス法を組み合わせた独自過渡円二色性測定を用いて、[6]ヘリセンの励起三重項状態の過渡円二色測定に成功した。ただし、シグナルノイズ比は10程度であるとともに、[6]ヘリセンの励起三重項状態の過渡円二色スペクトルの強度が比較的大きかったという結果を批判的に捉えるならば、今後、過渡円二色測定法を広く一般的な手法と進展させるならばさらなる精度良い測定が必要不可欠であると判断される。

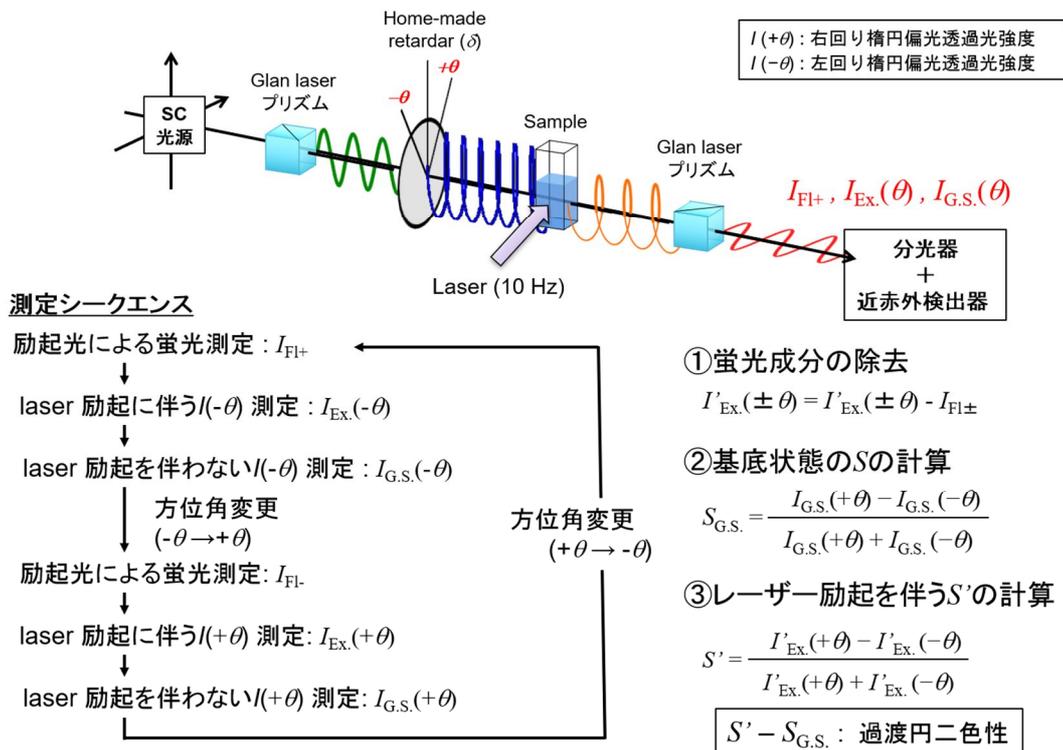
## 2. 研究の目的

本研究では、以上のべた学術的背景およびその「問い」を踏まえて、これまで申請者が開発してきた過渡円二色測定法を超えたシグナルノイズ比を達成するような、新たな過渡円二色測定技術の開発を行う。また、これまで報告したヘリセン類の励起三重項状態の円二色スペクトル測定による新手法の実証実験を行う。本テーマは申請者と申請者が属する研究グループのみがなし得る極めて独自性が高い研究テーマである。

## 3. 研究の方法

### LD 励起固体パルスレーザーの導入による既存過渡円二色測定の安定化

#### Time-resolved CD measurement with elliptically polarized light



現有設備であるナノ秒パルスレーザーを、より安定にパルス発信する LD 励起固体レーザーに置き換え、[6]ヘリセンの過渡円二色スペクトルを測定して比較検討する。用いた LD レーザーの強度ゆらぎは3%程度であり、現有設備のナノ秒パルスレーザーに比較し十分な安定性が達成されており、シグナルノイズ比の大幅な向上が期待できる。

### 高精度過渡円二色測定手法を用いた、[9]ヘリセンの励起三重項状態の過渡吸収および円二色スペクトル測定

構築後の過渡円二色測定手法を用いて、さらにサイズの大きな[9]ヘリセンを測定することで、基底状態のみならず励起三重項状態においてもヘリセンのサイズ拡大による円二色スペクトル強度の増大や長波長シフト等の観測を行う。

#### 4. 研究成果

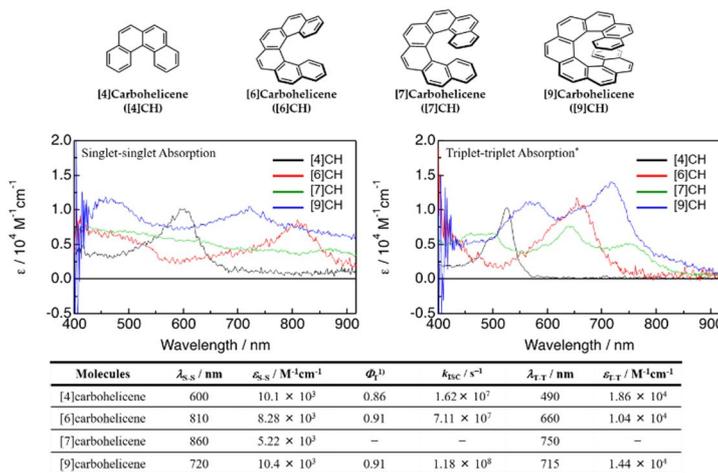
光励起状態の生成に LD 励起レーザーを用いることで、安定したスペクトル測定が可能な装置に改良を行った。その後、[6]ヘリセンの過渡円二色スペクトル測定を行って比較検討を行ったが、十分な積算を行うことで同程度のシグナルノイズ比を持つスペクトルが得られることが判明した。LD レーザーを用いることがシグナルノイズ比において有利であるが、耐光性が問題とならないキラル化合物であれば、積算によって常に十分に質の良いスペクトルが得られることを意味しており、今後の過渡円二色性測定実験において非常に価値の高い知見となった。

次に[9]ヘリセンの過渡円二色測定を行う上で基礎的データとなる[n]ヘリセン (n=4,6,7,9)の励起三重項における過渡吸収スペクトル測定を行った。

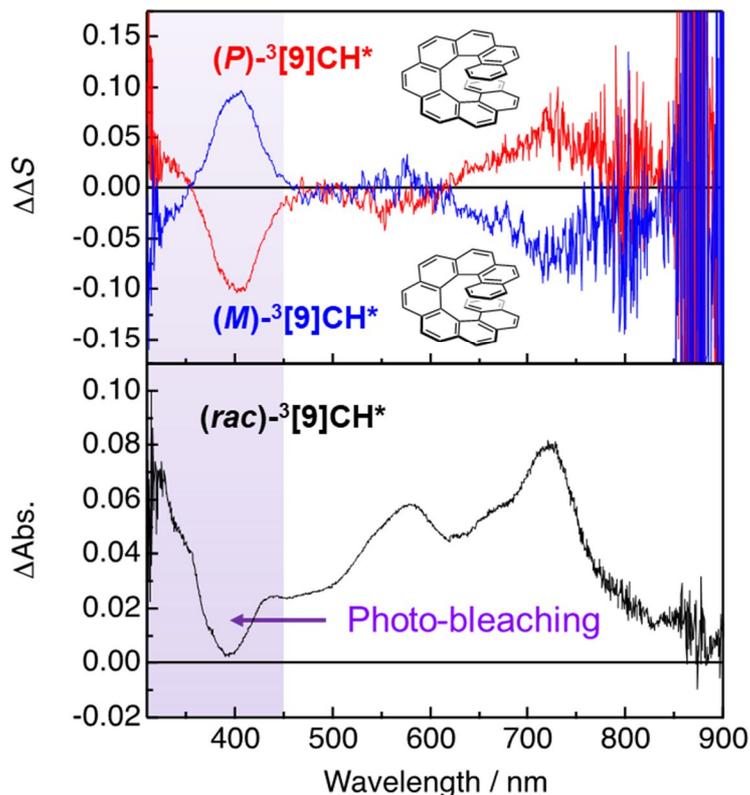
[6]ヘリセンと比較し、[7]および[9]ヘリセンにおいては、近赤外領域に明瞭な光学遷移が現れた。[9]ヘリセンにおいては、720 nm に比較的強度が大きい過渡吸収が観測された。この遷移は最低励起三重項状態( $T_1$ )から $T_2$ への遷移に相当すると考えられる。

次に、[9]ヘリセンの励起三重項状態における円二色スペクトル測定結果を示す。720 nm をピークとした $T_2$  $T_1$ 遷移に対応して、P 体では正の、M 体では負のコットン効果を示す過渡円二色スペクトルが得られた。 $T_2$  $T_1$ 遷移の P 体、M 体のコットン効果の符号は、基底状態からの $S_1$  $S_0$ 遷移に対応するコットン効果の符号と同一であり、スピン状態の違いを考慮してもおそらく同様の遷移双極子モーメントおよび遷移磁気双極子モーメントによる遷移ではなかと考察した。ただし、異方性因子(g 値)の大きさは、励起三重項状態では $\sim 50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と基底状態に比較しおよそ1/6程度になっていた。CAM-B3LPY/6-31G(d)レベルによる励起三重項状態の構造最適化計算結果を基底状態と比較したところ、励起三重項状態ではヘリセンはよりねじれた構造となっており、この構造変化の違いがg 値に反映されているものと考えられる。g 値の違いは今後、量子化学計算を用いた詳細な検討が必要であると考えられるが、本研究では計算のターゲットとなりうる質の高い過渡円二色スペクトルの取得に成功したと考えられる。

Transient Absorption Spectra of [n]carbohelicene



<sup>a</sup> $\epsilon$  of T-T absorption of [7]CH was estimated with assumption of  $\phi_{\text{ISC}} = 0.91$ . <sup>b</sup>M.Sajir, E.V.Donck, Chem. Phys. Lett. 1975, 36, 108



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakurayama Yukari, Onodera Tsunenobu, Araki Yasuyuki, Wada Takehiko, Oikawa Hidetoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Random laser oscillation from an organic fluorescent dye loaded inside a porous zirconia medium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 32030 ~ 32037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ra05791j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yospanya Wijak, Nishijima Masaki, Araki Yasuyuki, Buffeteau Thierry, Pouget Emilie, Wada Takehiko, Oda Reiko	4. 巻 56
2. 論文標題 Near perfect head-to-head selectivity on the supramolecular photocyclodimerisation of 2-anthracenecarboxylate with self-organised gemini surfactant bilayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10058 ~ 10061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04198j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kashida Hiromu, Azuma Hidenori, Maruyama Ryoko, Araki Yasuyuki, Wada Takehiko, Asanuma Hiroyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Efficient Light Harvesting Antennae Resulting from the Dense Organization of Dyes into DNA Junctions through d Threoninol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11360 ~ 11363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202004221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ghidinelli Simone, Abbate Sergio, Koshoubu Jun, Araki Yasuyuki, Wada Takehiko, Longhi Giovanna	4. 巻 124
2. 論文標題 Solvent Effects and Aggregation Phenomena Studied by Vibrational Optical Activity and Molecular Dynamics: The Case of Pantolactone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4512 ~ 4526
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c01483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 荒木保幸, Pandey Sadikshya, 柿崎知則, 西嶋政樹, 酒井隼人, 羽曾部 卓, Pranee Piyanan, 小田玲子, 和田健彦
2. 発表標題 キラルなピレン二量体の合成と円二色性および円偏光発光特性の検討
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyuki Araki, Sadikshya Pandey, Walance Wu, Masaki Nishijima, Takehiko Wada, Taku Hasobe
2. 発表標題 CPL from the Photo-excited Chiral Dimer States
3. 学会等名 28th PhotoIUPAC (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sadikshya Pandey, Tomonori Kakizaki, Masaki Nishijima, Yasuyuki Araki, Hayato Sakai, Taku Hasobe
2. 発表標題 Emission characteristics of new chiral pyrene dimer
3. 学会等名 28th PhotoIUPAC (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sadikshya Pandey, Tomonori Kakizaki, Masaki Nishijima, Yasuyuki Araki, Hayato Sakai, Taku Hasobe, Piyanan Pranee, Reiko Oda, Takehiko Wada
2. 発表標題 Design and synthesis of chiral pyrene dimers for enhanced circularly polarized luminescence
3. 学会等名 日本化学会 第102会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sadikshya Pandey, Tomonori Kakizaki, Masaki Nishijima, Yasuyuki Araki, Hayato Sakai, Taku Hasobe, Piyanan Prance, Reiko Oda, Takehiko Wada
2. 発表標題 Synthesis, characterization and studies on emission properties of chiral pyrene dimers
3. 学会等名 International CREST-CPL Conference in Awaji (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyuki Araki
2. 発表標題 Circularly Polarized Luminescence (CPL) from the Photo-excited Dimer
3. 学会等名 International CREST-CPL Conference in Awaji (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wu Wallace Stewart, 佐藤 岳仁, 西嶋 政樹, 荒木 保幸, Reiko Oda, 和田 健彦
2. 発表標題 Absorption Fluorescence and Circular Dichroism Spectra of Chiral NDI Dimers
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sadikshya PANDEY, Tomonori KAKIZAKI, Masaki NISHIJIMA, Yasuyuki ARAKI, Reiko ODA, Takehiko WADA
2. 発表標題 Synthesis and spectroscopic study of chiral pyrene-based cyclophane
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuyuki Araki
2. 発表標題 CPL emission from the photo-excited parallel-oriented aryl/aryl dimers
3. 学会等名 The 5th International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasuyuki Araki
2. 発表標題 Development of CPL-emitting molecules based on the understanding of efficient CPL emission from photoexcited dimers
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関