

## 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

<sup>1</sup>東北大多元研, <sup>2</sup>阪大院工

○黒沼慎<sup>1</sup>, 菊池陽太<sup>1</sup>, 佐藤岳仁<sup>1</sup>, 荒木保幸<sup>1</sup>, 森直<sup>2</sup>, 和田健彦<sup>1</sup>

### Time-resolved circular dichroism study on the photo-excited triplet state of [6]carbohelicene

○Makoto Kuronuma,<sup>1</sup> Yota Kikuchi,<sup>1</sup> Takehito Sato,<sup>1</sup> Yasuyuki Araki,<sup>1</sup> Tadashi Mori,<sup>2</sup> Takehiko Wada<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IMRAM, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Graduated school of Engineering, Osaka University, Japan

#### 【Abstract】

Recently, the intermolecular interaction in the photo-excited triplet state has received much attention because they played an important role in the singlet fission process. Therefore, tools for investigation of interaction between triplet states molecules are desired. Generally, circular dichroism (CD) spectrum is recognized as one of the most useful tools for analyzing structure, structural change, and intermolecular interaction. However, CD spectrum of the photo-excited triplet state of organic molecule was rarely reported. To the best of our knowledge, the CD spectrum studies on the photo-excited triplet state of binaphthyl derivative and the triplet state of [6]carbohelicene (6CH) in frozen glassy matrix were the only papers on photo-excited state investigation. In these report, CD spectrum corresponding to the t-t absorption spectra were reported, although the artifacts such as LD, which is mostly originated from frozen glassy matrix, may be taken into consideration. To eliminate the effect of LD, the measurement should be performed in homogeneous solution. Therefore the CD measurement of the photo-excited triplet state in solution, requires in microsecond-time-resolution because the lifetimes of the photo-excited triplet state of organic molecule tend to be in the microsecond timescale. However time resolution of commercial avertable CD measurement system is known on the order of tens of milliseconds, therefore conventional CD instruments could not applicable to observation of CD signal of the photo-excited triplet state of chiral organic molecules. In this study, we tried to measure time-resolved CD spectrum of 6CH in the photo-excited triplet state in fluid solution.

【緒言】 近年、singlet fission で生じた励起三重項状態の分子間相互作用が注目を集めている。励起状態での分子間相互作用は、fission 過程で生じた三重項対の寿命を決定している可能性が高いためである<sup>[1]</sup>。このような三重項状態の分子間相互作用の観測には、時間分解 ESR 測定法が有効であるが、極低温でしか測定できないという課題を有している。色素がキラルに配置する場合、分子間相互作用の解析する上で円二色性(CD)スペクトルが有効な手法になり得ることが期待されている<sup>[2]</sup>。例えば励起三重項の色素間で、励起子間相互作用が形成される場合、励起三重項状態の電子スペクトル(T-T吸収)に相当する吸収領域にピーク強度の大きいエキシトンカップリング型の CD ピークの出現が予想される。しかし、励起三重項分子の CD スペクトル観測例は極限られており、binaphthyl 誘導体や [6]helicene(6CH)誘導体の 96 K における凍結溶媒中のみである<sup>[3,4]</sup>。さらに理論計算的な検討さえも十分とは言えないのが現状である。加えて、いずれの系も凍結固体中の CD 測定系であり、固体 CD に特有の直線偏光等アーティファクトの影響が否定できない。信頼性高い三重項 CD スペクトル取得のためには、溶液中での励起三重項の CD 測定が必要不可欠である。

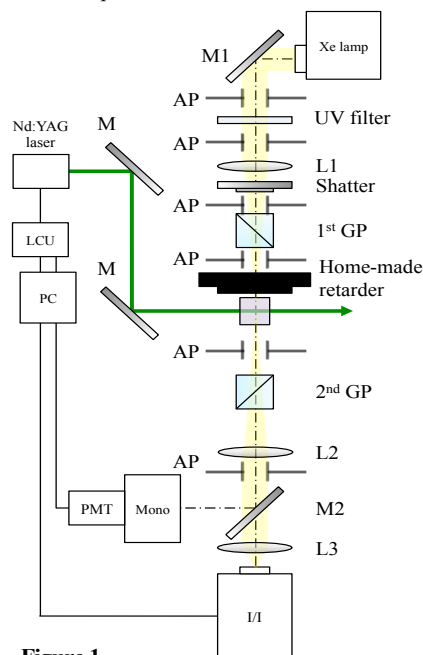


Figure 1.

Set up of time-resolved CD measurement system. M; Millar, L; Lens, GP; Glan laser prism, AP; Aperture, I/I; Image intensifier, Mono; Monochromator, PMT; Photomultiplier tube, LCU; Laser control unit.

当研究室では楕円偏光の楕円率変化を検出する高感度・高時間分解 CD 測定法を報告している<sup>[5]</sup>。本方法論は、キラルなサンプルに楕円偏光を透過させた際に生じる楕円率変化から、円二色性を再構成する手法である。試料を透過した右・左楕円偏光をそれぞれ  $I_r$ ,  $I_l$  すると、以下の式が成り立つ。

$$S = \frac{I_r - I_l}{I_r + I_l} = \frac{1.15\Delta\epsilon cl}{\sin(2\theta)\tan(\delta/2)}$$

ここで、 $\Delta\epsilon$ ,  $c$ ,  $l$ ,  $\theta$ ,  $\delta$  はそれぞれモル円二色性、モル濃度、光路長、位相版の方位角、位相版の位相遅れである。位相版の方位角を小さくすることにより CD ピーク強度に対応する  $S$  値が増大するため、高感度検出が実現出来る (図 2)。また、合成した (*P*)及び(*M*)-6CH の基底状態 CD スペクトルは、市販の日本分光 (株)J-820 での測定結果と良い一致を示した (図 3)。なお本手法の時間分解能は、検出器である image intensifier のゲート幅に依存し、今回はピコ秒程度である。

**【方法 (実験・理論)】** 本研究では、高い三重項生成量子収率 ( $\phi_{ISC}=0.91$ <sup>[6]</sup>) を示す 6CH の、室温・溶液中での励起三重項 CD ピーク検出に挑戦した。6CH は、キラルカラムを用いた光学分割により (*P*)体及び(*M*)体のエナンチオマーを高純度で得た。我々の開発した測定系 (図 1) を用い、位相版の方位角は  $15^\circ$  とし、励起三重項状態 6CH の時間分解 CD スペクトル測定を検討した。また、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を用いた量子化学計算を行い、実験値との比較を行った。

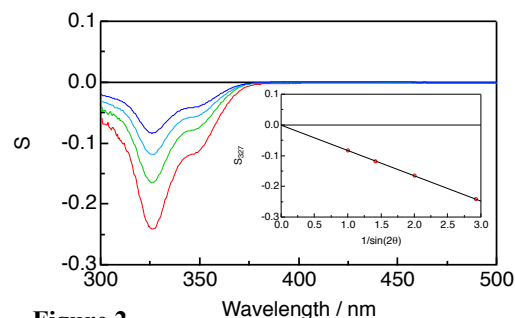
**【結果・考察】** ケミカルアクトノメリー法により photo-bleaching の寄与を減算することで、 $^3[6CH]^*$  の基底状態の寄与を含まない T-T 吸収のモル吸光係数は図 4 (a) のようになった。光励起 1~11  $\mu$ s 後、時間分解 CD スペクトル測定を行ったところ、650 nm 付近に  $^3[(P)-6CH]^*$  においては正の、 $^3[(M)-6CH]^*$  においては負の CD ピークが観測された (図 4 (b))。この符号は基底状態の 6CH の符号と同様であった。

得られた励起三重項状態 6CH の時間分解 CD スペクトルを、TD-DFT (CAM-B3LYP/Def2 TZVP) 計算から得られたスペクトルと比較した結果、遷移エネルギーに関しては課題が残るが、CD ピーク符号はいずれも一致した。また異方性因子 ( $\Delta\epsilon/\epsilon$ ) を算出したところ、約  $10^{-2}$  の程度となり、従来報告されている系と矛盾しない強度領域である事が明らかとなった (図 4 (c))。

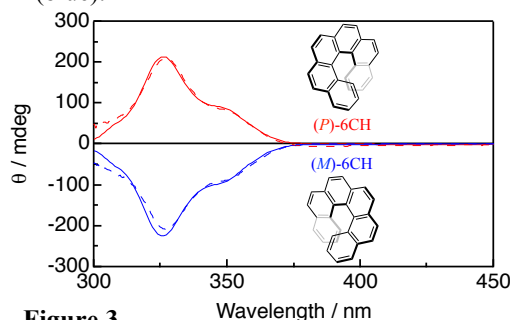
以上の結果より、本研究では初めて室温、溶液中での三重項状態 CD スペクトル測定に成功した。

#### 【参考文献】

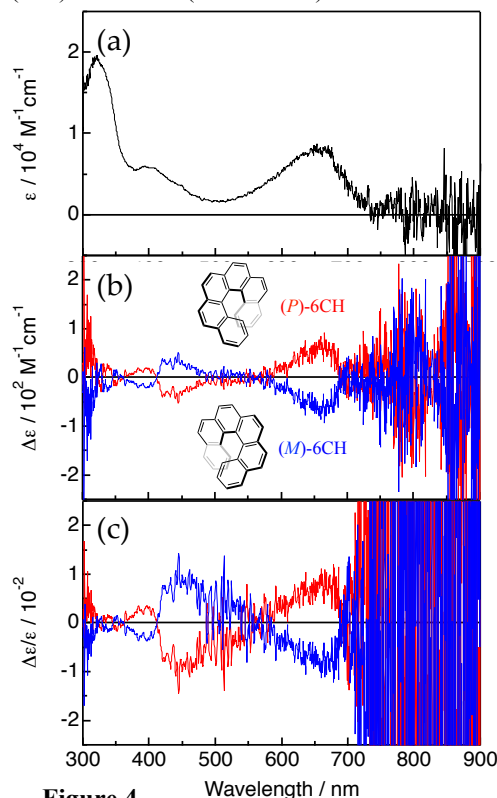
- [1] T. Sakuma *et al.* *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1867.
- [2] N. Sato *et al.* *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 155436.
- [3] C. Teteau *et al.* *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3234.
- [4] C. Teteau *et al.* *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 169.
- [5] M. Murakami *et al.* *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 261.
- [6] M. Sapir *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 108.



**Figure 2.**  $\theta$  dependence of  $S$ . Azimuth of retarder  $\theta = 10^\circ$  (red),  $15^\circ$  (green),  $22.5^\circ$  (sky blue),  $45^\circ$  (blue).



**Figure 3.** Circular dichroism spectrum of ground state [6]helicene measured by our set up (line) and J-820 (dashed line) in toluene.



**Figure 4.** Molar extinction coefficient (a), molar circular dichroism value (b) and anisotropy factor (c) of  $^3[6]helicene^*$  in toluene.  $\lambda_{Ex.} = 355$  nm.