

## 光励起三重項のテンプレートロジーに向けて

(九大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○楊井 伸浩<sup>1,2</sup>

Toward templatology of photo-excited triplet state (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu University, <sup>2</sup>JST-PRESTO) ○Nobuhiro Yanai<sup>1,2</sup>

Photo-excited triplet state of organic molecules has interesting features such as a long excitation lifetime of about milliseconds and a large electron spin polarization at room temperature. Taking advantage of these features, it is expected to create functions that can be achieved only with molecular excited triplet. In this talk, I will introduce recent topics of triplet-based functions including photon upconversion, which is a wavelength conversion from low energy light to higher energy light, and nuclear hyperpolarization, which improves the sensitivity of NMR and MRI. I will also discuss the possibility that structural control by templatology can bring about further control of the triplet functions.

**Keywords :** Photo-excited triplet; Photon upconversion; Hyperpolarization; Templatology

有機分子の光励起三重項はミリ秒程度の長い励起寿命を有し、また室温で偏極した電子スピンを生成するという興味深い特徴がある。これらの特徴を生かし、「分子」の「励起三重項」だからこそ達成できる機能の創出が期待されている。本講演においては励起三重項が発現する多彩な機能の中でも、低エネルギー光から高エネルギー光への波長変換であるフォトン・アップコンバージョンや、核磁気共鳴分光法 (NMR) や磁気共鳴画像法 (MRI) の感度を向上させる超核偏極について最近のトピックスを紹介した上で、テンプレートロジーによる構造制御が励起三重項の機能制御にもたらす可能性について議論したい。

フォトン・アップコンバージョンとは長波長光を短波長光へと変換する現象であり、低エネルギー光の利用により様々な創エネルギー技術を高効率化し、また生体透過性の高い近赤外光を体内で可視光に変換する光源として期待されている。一般的な三重項-三重項消滅機構に基づくアップコンバージョン (TTA-UC) のメカニズムを Fig. 1 に示す。ドナーが光を吸収し、励起一重項状態 ( $S_1$ ) からの系間交差 (ISC) により励起三重項状態 ( $T_1$ ) を与える。その後、ドナーからアクセプターへの三重項エネルギー移動 (TET)

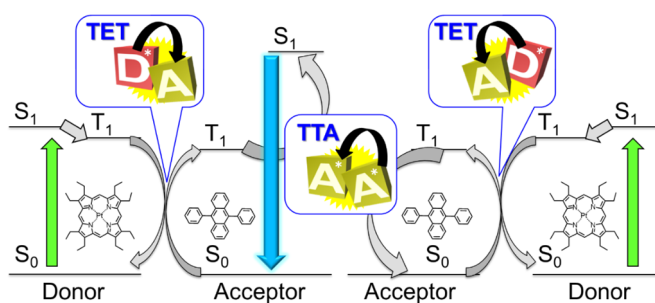


Fig. 1. Mechanism of TTA-UC.

により、アクセプターの三重項励起状態 ( $T_1$ ) が生成する。2分子のアクセプター  $T_1$  が拡散・衝突して TTA を起こすことにより、ドナー  $S_1$  より高いエネルギーレベルのアクセプター  $S_1$  が生成し、アップコンバージョン発光を発する。

最近の TTA とその逆過程であるシングレットフィッションの研究において、それ

らに共通する中間状態であるトリプレットペア状態に関する理解が深まったことにより、TTA-UCの理論上取り得る最大効率に関して見直しが行われている。従来は考慮されていなかった弱く交換相互作用するトリプレットペアの一重項状態と五重項状態の間の混合により、従来40%と考えられていたTTAによる $S_1$ の生成効率は66%まで向上しうることが示され、またTTAを起こす際の分子間配向の制御の重要性が指摘された<sup>2)</sup>。

室温における核スピンの偏極率が低いため、NMRやMRIの感度は非常に低い。この問題を解決する方法として、より大きな電子スピンの偏極を核スピンへと移行する動的核偏極法(DNP)がある。中でも励起三重項電子を偏極源として用いるtriplet-DNPは、室温付近でNMRやMRIを高感度化できるとして注目を集めている。

Fig. 2にtriplet-DNPの機構を示す<sup>3)</sup>。ペンタセンなどの偏極源分子が光励起された後、系間交差により偏極した励起三重項を生成する。マイクロ波の照射により三重項電子スピンから核スピンへと偏極を移行し、核スピンは系中を拡散していく。この一連のプロセスを繰り返すことで、核スピンの偏極が系中に蓄積される。

しかし、従来のtriplet-DNPの対象は主に密な有機結晶に限られ、高感度化したい生体分子を取り込むことが難しかった。そこでtriplet-DNP分野に材料化学を導入することにより、ターゲット分子への偏極移行を可能にする表面積の大きなナノ材料や、生体分子との親和性の高い水溶性偏極源の開発を行ってきた<sup>3)</sup>。例えば我々は最近、多孔性金属錯体(MOF)中に取り込んだゲスト分子のNMR信号強度を室温でtriplet-DNPにより増強することに初めて成功した。MOFが結晶構造を柔軟に変化させてゲスト分子である抗がん剤のフルオロウラシルにフィットすることで、室温であるにも関わらずフルオロウラシルの動きを固定出来、triplet-DNPとcross polarizationによってフルオロウラシルの $^{19}\text{F}$ 核NMR信号の増強を達成した<sup>4)</sup>。

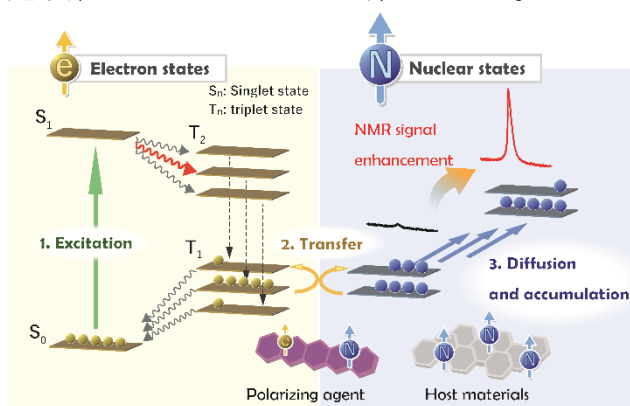


Fig. 2. Mechanism of triplet-DNP. Adapted with permission from ref. 3. Copyrights 2020 Royal Society of Chemistry.

1) N. Yanai, N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2487–2495.

2) D. G. Bossanyi, Y. Sasaki, S. Wang, D. Chekulaev, N. Kimizuka, N. Yanai, J. Clark, *JACS Au* **2021**, *1*, 2188–2201.

3) K. Nishimura, H. Kouno, Y. Kawashima, K. Orihashi, S. Fujiwara, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Kimizuka and N. Yanai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7217–7232.

4) S. Fujiwara, N. Matsumoto, K. Nishimura, N. Kimizuka, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Yanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, DOI: 10.1002/anie.202115792.