

1E17

ビスインドリルマレイミド誘導体の光吸収・発光および電荷移動に関する理論的研究

(九大院理¹, 九大情基セ², 九大院薬³) ○齊田 謙一郎^{1,2}, 南部 伸孝², 中園 学³, 財津 潔³, 関谷 博¹

【序】bisindolemaleimide (BIM) および acryriaflavin A (AFA) の光吸収・発光特性について量子化学計算により検討した。ビスインドリルマレイミド誘導体の多くは large Stokes shift を示し、赤色 LED など効率的な発光材料への利用が有用視されているが、その発光特性についてはほとんど研究され

ていない。一般的にインドール誘導体には電子基底状態あるいは励起状態に分子内電荷移動 (ICT) の性質をもつものが多くみられることに加え、ビスインドリルマレイミド誘導体では一般的に電子供与基となり得るインドール基と電子受容基として知られるマレイミド基が分子内に存在することから、大きな ICT 性をもった電子遷移の存在が予想される。その ICT 性をもつ状態は極性溶媒や水素結合などの分子間相互作用の強弱により強く影響を受けるためにソルバトクロミック現象がしばしば見られる。Kaletas らは BIM および AFA の光吸収・発光特性の調査を行い、Kamlet-Taft の式に従ってソルバトクロミック特性を検証したがソルバトクロミズムはほとんど認められず、量子化学計算からも、可視領域の電子遷移に関与する low-lying な分子軌道 (MO) は分子全体に広く非局在化した MO であり、インドール基に局在する MO からマレイミド基に局在する MO への ICT を伴う電子遷移は見られないことが示唆された、と報告した[1]。しかしながら、発光エネルギーを溶媒の極性パラメータ $E_T(30)$ に対してプロットすると顕著な ICT 性が示されていると Kosower らは指摘している[2]。このように BIM 誘導体で ICT が生じているかどうかの議論の余地がある。そこで本研究では BIM 誘導体の電子状態計算を行い、電子状態の性質と large Stokes shift が生じる原因について理論的に検討した。

【手法】BIM, AFA の電子基底状態および第一励起状態について、2 次の摂動展開法 (CAS-PT2) による分子構造最適化計算を実施した。基底関数には Dunning らの cc-pVDZ 関数を用いた。その際、状態平均を取りながら多配置参照 SCF (state-averaged MCSCF) 計算を行って分子軌道を決定した後、CAS-PT2 計算を行い、電子基底状態から第二電子励起状態までの垂直励起エネルギーを求めた。活性空間として BIM では CAS(6,8) を、AFA では CAS(5,6) を用いた。また、これらの分子が *N,N*-dimethylformamide (DMF) のような極性非プロトン性溶媒中に存在する場合を想定し、中性の電子状態および脱プロトン化したアニオン状態に対して計算を実施した。得られた結果を基に、実験により観測された吸収スペクトル[3]の帰属を行った。なお、これらの計算には MOLPRO 2006.1 プログラムパッケージを利用した。

【結果と考察】BIM の中性種に対して **1a-1c** の配座異性体、アニオン種に対して **1d**、**1e** の構造異性体が得られた (S_0 状態)。そのうち最安定な異性体と求められた MO を図 2 に示す。中性種では

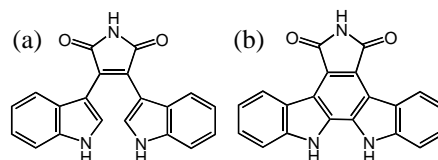


図 1. (a) BIM, (b) AFA の分子構造.

電子励起状態のエネルギーは非常に高いが、片方のインドール部位の NH 基から水素が脱離したアニオン状態 ($1d^-$) では S_1 と S_2 状態の著しいエネルギー低下がみられた。計算からはマレイミド部位の NH 基から水素が脱離したアニオン種 ($1e^-$) も得られたが、 $1d^-$ に見られたような電子励起状態のエネルギー低下は見られなかった。これは電子励起の性質の違いを反映している。 $1d^-$ の S_1 状態は主に HOMO \rightarrow LUMO の 1 電子励起、 S_2 状態は主に HOMO-1 \rightarrow LUMO の 1 電子遷移から成っており、どちらも片方のインドール環に局在した π 軌道からマレイミド部位に局在した π^* 軌道への電子遷移である。これがいわゆる ICT にあたり、電子が反結合性の軌道に移る反面、静電相互作用の増大により結合性が增強され、励起状態の安定化に寄与することが示唆される。一方、 $1e^-$ の電子励起に大きく関与する軌道は全てマレイミド部位に局在した軌道であり、電荷移動が生じないためエネルギー的安定化が小さいと考えられる。実測の吸収極大波長は $1d^-$ で得られたエネルギーとよい対応を見せた。また、中性種では S_1 状態においても構造はあまり変化しないが、アニオン種 ($1d^-$) の S_1 状態では片方のインドール基が大きくねじれる (図 3)。このねじれによってインドールとマレイミド上の MO どうしがよく分離され、ICT 性がより強くなることで励起状態がさらに安定化していることが示唆される。以上の結果より、分光実験で観測される large Stokes shift はインドール部位からの脱プロトン化と電子励起状態での分子内ねじれに起因することが示唆された。AFA に対しても同様に電子励起に ICT 性が見られたが、Stokes shift が BIM より小さいのは電子励起状態で分子構造がねじれないためだと考えられる。この傾向は実測値と矛盾しない。このように、脱プロトン位置が溶媒に依存すると吸収・発光の Stokes shift に特異性が現れることが示唆された。類似の現象は、例えば GFP 等の蛍光タンパク中の発色団でも期待できる。

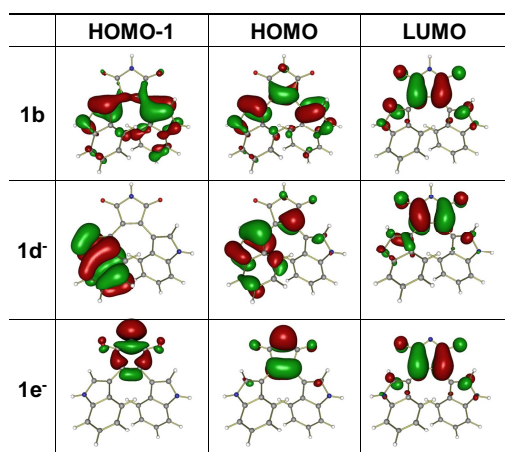


図 2. 求められた最適化構造と MO (BIM).

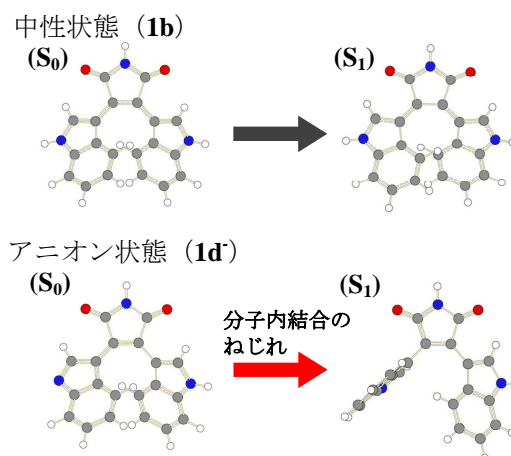


図 3. BIM の S_0 状態と S_1 状態での最安定構造。

【参考文献】

- [1]. B. K. Kaletas, C. Mandl, G. van der Zwan, M. Fanti, F. Zerbetto, L. De Cola, B. Koenig, R. M. Williams, *J. Phys. Chem.*, **A109**, 6440-6449 (2005).
- [2]. E. M. Kosower, J. R. de Souza, *Chem. Phys.*, **324**, 3-7 (2006).
- [3]. M. Nakazono, S. Nanbu, A. Uesaki, R. Kuwano, M. Kashiwabara, K. Zaitso, *Org. Lett.*, **9**, 3583-3586 (2007).