

## クマリン誘導体の励起状態に関する理論的研究

(九大院理) ○坂田 哲哉, 川島 雪生, 中野 晴之

## 【序】

クマリン誘導体は植物の葉や生体内に多く存在し、ワルファリンや Photoactive Yellow Protein(PYP)の基本骨格をなす物質である。また、7位の水素原子をアミノ基のような電子供与基で置換した化合物は特に強い蛍光作用を示すことが知られており、蛍光極大波長が可視領域(300~500nm)にあることから、タンパク質中の酵素反応におけるプローブや、溶媒トクロミズムを研究する際のプローブとしても多く利用されている物質である。そのような分光学的な性質の解明には励起状態に関する研究が不可欠であり、理論・実験の両面において、クマリン誘導体の励起状態に関する研究が数多く行われている。

そこで本研究においては、7位をアミノ基で置換したクマリン誘導体の中でも最も基本的な誘導体である Coumarin 120(C120)と Coumarin 151(C151)を対象とし、これらの電子状態を解明するため、吸収スペクトルや蛍光スペクトル等励起状態に関する量子化学計算および考察を行った。

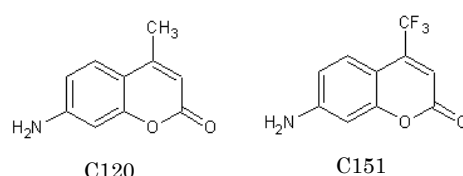


Fig.1 C120・C151の分子構造

## 【計算内容】

まず基底状態(S<sub>0</sub>状態)に関して、密度汎関数理論(DFT、汎関数 B3LYP)および MP2 を用いて構造最適化を行った。次に MP2 により得られた構造をもとに、本研究室で開発された多参照摂動論 GMC-QDPT を用いて励起エネルギーの計算を行った。Active 空間としては、すべての  $\pi$  軌道、 $\pi^*$  軌道および n 軌道を含んだ 20 電子 16 軌道および 20 電子 17 軌道から構成したものを用いた。また、これらの計算結果と比較するため、DFT により最適化した構造を用いて、時間依存密度汎関数理論(TDDFT、汎関数 B3LYP)による計算も行っている。TDDFT 計算の際は、溶媒モデルとして IEF-PCM を用いたエタノール中における計算も併せて行った。

さらに、励起状態(S<sub>1</sub>状態)について、CIS 法および active 空間を 20 電子 15 軌道から構成した GMC-SCF 法を用いて構造最適化を行い、これらの構造をもとに蛍光エネルギーの計算を行った。計算手法としては励起エネルギーの場合と同様、active 空間を 20 電子 16 軌道から構成した GMC-QDPT を用いた。また、同様に比較のため、TDDFT/B3LYP を用いて気相中およびエタノール中についての計算も行っている。

いずれの計算についても基底関数としては cc-pVDZ 関数系を用いた。

## 【結果と考察】

今回の計算により得られた C120 と C151 の  $S_0$  から  $S_1$  への励起エネルギーおよび蛍光エネルギーの値、実験値について下記の Table 1 に示す。

実験で得られた C120 の励起エネルギーの値<sup>(1)</sup>が 3.51eV であるのに対し、GMC-QDPT(20 電子 16 軌道)を用いた計算結果は、3.59eV であった。また、C151 についても、実験値 3.25eV に対し計算値は 3.25eV となった。いずれも誤差が 0.1eV 以内で実験値を再現しており、従来よりも高い精度の計算結果を得ることができている。

また、蛍光エネルギーについても、誤差 0.25eV 以内で実験値を再現することができた。蛍光エネルギーの精度としては十分な精度である。

これら励起・蛍光エネルギーについてのさらに詳しい計算結果や考察については当日報告する。

Table 1 C120・C151 の  $S_0$  から  $S_1$  への励起エネルギーと蛍光エネルギー (eV)

計算手法	構造最適化	C120	C151	Ref.
励起エネルギー				
GMC-QDPT(20/17)	MP2	3.62	—	
GMC-QDPT(20/16)	MP2	3.59	3.25	
TDDFT(B3LYP)	DFT/B3LYP	3.99	3.74	
TDDFT(B3LYP,IEF-PCM,ethanol)	DFT/B3LYP	3.71	3.39	
Experiment (ethanol)		3.51	3.25	(1)
蛍光エネルギー				
GMC-QDPT(20/16)	GMC-SCF(20/15)	2.83	2.81	
GMC-QDPT(20/16)	CIS	3.06	2.91	
TDDFT(B3LYP)	CIS	3.80	3.59	
TDDFT(B3LYP,IEF-PCM,ethanol)	CIS	3.63	3.35	
Experiment (ethanol)		2.91	2.58	(1)

## 【参考文献】

(1) N.Kitamura , T.Fukagawa , *et al* , *J.Photochem.Photobiol.A* , **188** , 378 (2007)