

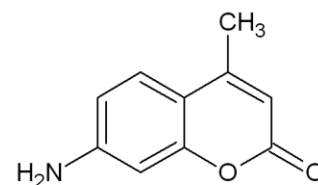
## 溶媒中におけるクマリン誘導体の 電子スペクトルに関する理論的研究

(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。アミノ基のような電子供与基を導入したクマリン誘導体のひとつである C120 や、C120 のメチル基をトリフルオロメチル基で置換した C151 は特に強い蛍光特性を示すとともに、極性溶媒中においては無極性溶媒中に比べ蛍光量子収率  $\Phi$  が増大することが知られている。これらの興味深い性質から理論・実験の両面で様々な研究がなされており、現在では青-緑領域におけるレーザー色素や、溶媒効果の研究におけるプローブ等として多くの利用がなされている。

そこで本研究においては、溶媒分子の存在がクマリン誘導体の電子スペクトル(吸収・蛍光スペクトル)に及ぼす効果を理論的に説明することを目的とした。



C120 の分子構造

### 【計算手法】

本研究における溶媒モデルとしては、連続誘電体モデルのひとつである IEF-PCM, および QM/MM モデルの 2 つを用いた。

まず初めに C120 や C151 をはじめとする全部で 17 種類のクマリン誘導体の基底状態( $S_0$  状態)に関して、密度汎関数理論(DFT, 汎関数 B3LYP)を用いて構造最適化を行った。次に 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)により吸収スペクトルの計算を行った。この際、溶媒モデルとして IEF-PCM を用いて、水・エタノール・シクロヘキサン中における計算を行った。ここで各種溶媒の比誘電率はそれぞれ 78.39, 24.55, 2.023 とした。さらに、 $S_1$  状態に関して CIS 法を用いて構造最適化を行った。これにより得られた構造をもとに、TDDFT により蛍光スペクトルの計算を行った。この際も吸収スペクトルの計算と同様、IEF-PCM を用いて各種溶媒中における計算を行った。いずれの計算についても基底関数としては Dunning の cc-pVDZ 関数系を用い、プログラムパッケージとしては Gaussian03 を用いた。

次に、QM/MM モデルを用いた水中における溶媒効果の研究を行った。溶質分子(C120)を QM 部分として、溶媒分子( $H_2O$  分子)を MM 部分として取り扱った。具体的には、まず QM/MM 法による分子動力学計算(MD 計算)を用いて、水中における C120 の様々な構造を発生させた。次に、QM/MM MD 計算で得られた構造をランダムに抽出し、溶質分子を固定した上で古典 MD を用いてそれぞれの構造における溶媒配置を生成した。これにより得られた

スナップショットを抽出し、その後励起エネルギーの計算を行った。QM/MM 法による MD 計算には CHARMM-Q-Chem を用い、この際の QM 部分の force 計算には B3LYP/6-31G(d) を用いた。また、古典 MD 計算には NAMD を用いた。これらの計算において、温度は 298K とし、timestep は 0.5fs とした。また、H<sub>2</sub>O 分子は TIP3P モデルを用いた。

### 【結果と考察】

今回の TDDFT 計算により得られた C120 の各種溶媒中における S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> の励起・蛍光エネルギー、ストークスシフトの値、および実験値について下記の Table に示す。

励起エネルギーについては実験値と 0.20eV 以内の範囲で一致しており、非常に高い精度で実験値を再現することができた。しかし一方で、TDDFT では蛍光エネルギーを過大に見積もっており、それとともにストークスシフトについての実験結果を再現することはできなかった。また、S<sub>1</sub> 状態については、以下の Figure に示すようなアミノ基からカルボニル基への分子内電荷移動状態 (ICT 状態) となっており、これに伴い双極子モーメントが大きく増加することが示唆される結果が得られた。

当日はこれらの結果の詳細に加え、各種溶媒中における S<sub>0</sub>・S<sub>1</sub> 状態の分子構造の違いや、QM/MM モデルを用いた計算により得られた結果についても併せて報告する予定である。

Table TDDFT による C120 の各種溶媒中における励起・蛍光エネルギーとストークスシフト

S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>	Gas		Cyclohexane		Ethanol		Water	
	calc.	expt.	calc.	expt. <sup>[1]</sup>	calc.	expt. <sup>[2]</sup>	calc.	expt. <sup>[3]</sup>
励起エネルギー[eV]	4.03	—	3.83	3.76	3.71	3.51	3.70	3.63
蛍光エネルギー[eV]	3.80	—	3.63	3.27	3.63	2.91	3.54	2.82
ストークスシフト[cm <sup>-1</sup> ]	1873	—	1571	3987	640	4900	1242	6513

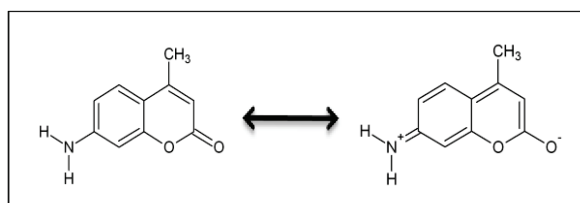


Figure C120 の共鳴構造式

### 【参考文献】

- [1] H.Pal, S.Nad, and M.Kumbhakar, *J.Chem.Phys.*, **119** (2003) 443-452
- [2] N.Kitamura, T.Fukagawa, S.Kohtani, S.Kitoh, K.Kunimoto, and R.Nakagaki, *J.Photochem.Photobiol.A*, **188** (2007) 378-386
- [3] T.L.Arbeloa, F.L.Arbeloa, and I.L.Arbeloa, *Journal of Luminescence*, **68** (1996) 149-155