

3P-103

フェニルボロン酸アゾプローブグルコースセンサ  
の超分子機能の理論的研究

(上智大学<sup>1</sup>, 京都大学福井謙一記念研究センター<sup>2</sup>)

島田嶺太<sup>1</sup>, 石田俊正<sup>2</sup>, 早下隆士<sup>1</sup>, 南部伸孝<sup>1</sup>

Theoretical study of Supramolecular function of phenyl boronic acids azo probe  
sensors for glucose

(Sophia University<sup>1</sup>, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University<sup>2</sup>)

R. Shimada<sup>1</sup>, K. Ishida<sup>2</sup>, T. Hayasita<sup>1</sup>, S. Nanbu<sup>1</sup>

【序】糖は代謝機能や、栄養摂取、細胞構造などの生物の基本的な機能と関わる分子であり、個人の表現型や分化、免疫能の制御において主要な役割を果たす。このような重要性から単純な糖認識法が考案されてきた。酵素法は高い選択性を有するが、酵素の安定性が十分でなく、耐久性や連続的観測、生体内分析などの面で問題がある。そこで現在、安定性の高い化学センサ分子の合成に注目が集まっている。今までに、アゾ色素を骨格とするアゾプローブが多く合成されてきており、これらはアルカリ金属やアルカリ土類金属の認識を行う化学センサとして優れた能力を有している。早下らは糖認識においてアゾプローブを利用し、これにフェニルボロン酸基を導入することにより、糖選択性を持つプローブの合成に成功した。[1]これらの分子の一つである *p*-BA-Azo [2]を図1に示す。一方、図2にこのプローブのボロン酸基の水酸基部分と糖がと結合したプローブ/糖複合体を示す。この複合体は強い発光スペクトルを示すことが確認されている。しかしながら現段階において、詳細な発光過程が明らかになっていない。

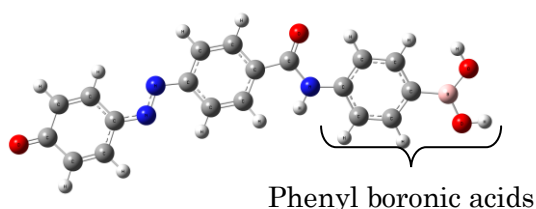


図 1. *p*-BA-Azo

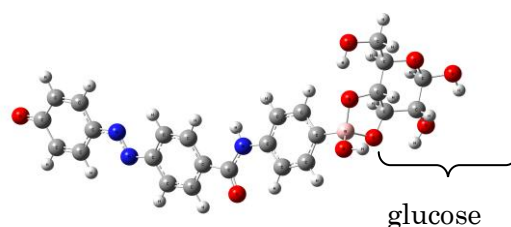


図 2. *p*-BA-Azo/glucose 複合体

【理論計算】本研究では Molpro2010.1 を用いた量子化学計算により、*p*-BA-Azo/glucose 複合体の励起状態の解明を行った。計算方法は CAS(完全活性空間多配置)SCF 法を用い、基底関数には藤永らの midi を使用した。そして、電子基底状態( $S_0$ )及び励起状態( $S_1$  及び  $S_2$ )の最安定構造の決定を行った。さらに遷移双極子モーメントを求め、電子遷移確率を評価した。

【結果と考察】電子状態間の遷移確率を表す遷移双極子モーメントの絶対値を比較したところ、基底状態の最安定状態( $S_0 \text{ min}$ )からの垂直遷移において $S_2$ - $S_0$ 間の遷移双極子モーメントが3.08 a.u.と大きな値を示す(表1). このことから、この分子は光吸収後に $S_0 \text{ min}$ から $S_2$ 状態に遷移すると考えられる. さらに、励起された分子は $S_2$ 状態上で失活し、恐らく $S_2 \text{ min}$ に到達する. そして図3に示す通り $S_2 \text{ min}$ のエネルギーと $S_1$ のエネルギーがほぼ縮重していることから、非断熱遷移を経て、 $S_1$ 状態へ移るとされる. その後 $S_1 \text{ min}$ まで失活し、そこから非断熱遷移により $S_0$ に遷移することが予想される. 従って、電子状態のみの計算からは実験事実と反したものとなった. つまり、実際の実験結果における $S_1$ からの強い発光を説明することができなかった. そこで我々はさらに詳細な解析を行うために非断熱 ab initio MD [3]計算を実行し、その結果をポスターにて発表する.

表 1	遷移双極子モーメント / a.u.	
	$S_0 \text{ min}$	$S_1 \text{ min}$
$S_1$ - $S_0$	0.0138	0.0604
$S_2$ - $S_0$	3.0800	0.0408

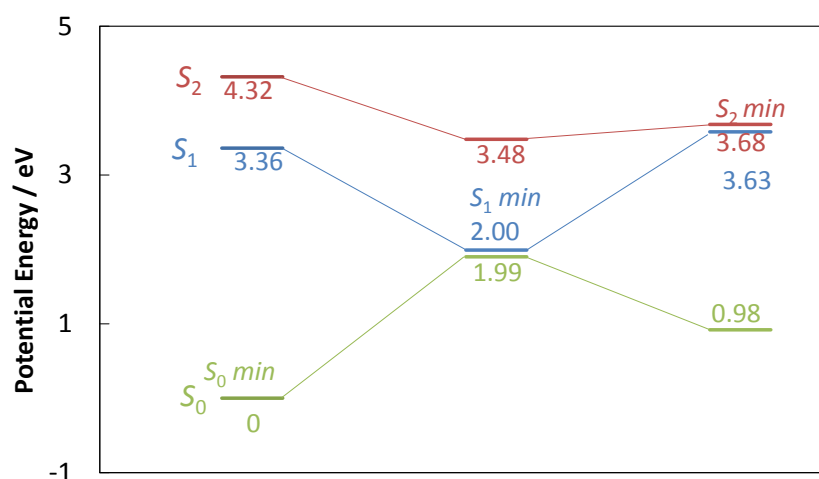


図3.  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ の最安定エネルギーと各状態における垂直遷移エネルギー.

[参考文献]

- [1] Kumai Mio; Kozuka Satoko; Samizo Mariko; et al. , *ANALYTICAL SCIENCES*, 2012, 28, 121-126
- [2] 4-{4-[4-(dihydroxy-Boranyl)-phenylcarbamoyl]-phenylazo}-phenol anion を *p*-BA-Azo とした.
- [3] T. Murakami, M. Nakazono, A. Kondorskiy, T. Ishida, S. Nanbu, *Phys. Chem*, 2012, 14, 11546 – 11555.