

## 密度汎関数法による無置換 BODIPY における

## 吸収・発光特性の理論研究

(阪大院基礎工) ○浅岡瑞稀, 宮城公磁, 竹林拓, 北河康隆, 中野雅由

## Theoretical study on photo-absorption and photo-luminescence of unsubstituted BODIPY by DFT and TD-DFT calculations

(Osaka Univ.) ○Mizuki Asaoka, Koji miyagi, Taku Takebayashi,

Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

【緒言】 Boron-dipyrromethene (BODIPY) は Fig.1 に示した骨格を有する蛍光色素の一種であり、1968年の合成報告以来、特に高い蛍光量子収率を示すことで注目されてきた[1]。これらは pH や極性によらずその蛍光性を保ち、生体内などの環境下でも安定に存在するという特徴をもつことから、現在では色素レーザーや生体蛍光プローブなど幅広い用途に利用されている[2]。上記理由からこれまで様々な BODIPY 誘導体が合成されてきたが、その一方で無置換体 BODIPY (Fig.1 X=H) は 2008-2009 年にかけて初めて合成され[3-5]、溶媒種による吸収波長の変化が非常に小さく、また水中でさえも 90%を超える蛍光量子収率を示すことが明らかになった[3]。

BODIPY を基本骨格とし、高蛍光量子収率かつ任意の吸収波長を有する誘導体の分子設計には、無置換体の光物性発現機構の詳細な解明が必須である。しかしながら、電子状態理論ならびに量子化学計算に基づいた原理解明はこれまで十分には行われていない。そこで本研究では、DFT 並びに TD-DFT 計算により、無置換 BODIPY の吸収・発光特性を基底状態ならびに励起状態の分子構造、電気双極子モーメント、そして溶媒効果に注目して解明することを試みた。

【計算】 全ての計算で、汎関数として B3LYP 法を、基底関数として 6-31+G\*を使用した。まず基底状態の構造最適化を行い、電子状態ならびに双極子モーメントなどの電子物性を詳細に解析した。その後 TD-B3LYP 計算により励起状態を求め、遷移双極子モーメントならびに吸収スペクトルを算出した。さらに、第一励起状態において構

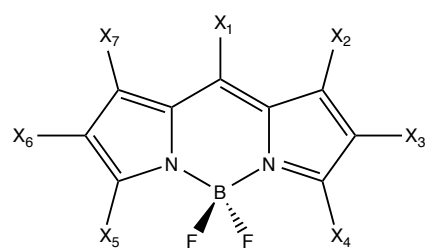
X<sub>n</sub>:置換基

Fig.1 BODIPY dye

造最適化を実行した。また IEFPCM 法により、シクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、THF(テトラヒドロフラン)、エタノールの 5 種類の極性の異なる溶媒を考慮した。プログラムは Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】5 種類の溶媒における基底状態の構造はほぼ同じとなり、最も結合距離に差がでた B-F 結合でさえ、シクロヘキサンとエタノール間で 0.009Å の差となった。各溶媒中での最適化構造において、TD-B3LYP 計算を実行したところ、主となる吸収ピークは HOMO→LUMO の遷移、第 2 の吸収ピークは HOMO-1→LUMO の遷移にそれぞれ帰属されることがわかった。Fig.2 に示したように、得られた吸収スペクトルは、ピーク位置、強度ともに溶媒による依存性が非常に小さく実験結果を再現した。

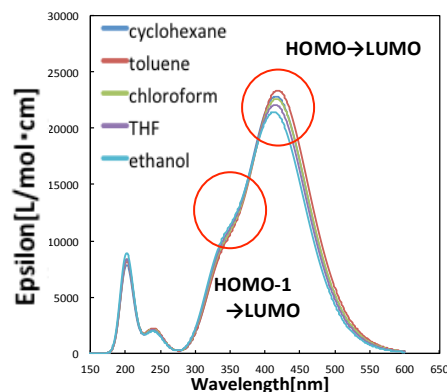


Fig.2 計算された吸収スペクトル

他方、基底状態並びに第一励起状態の電気双極子モーメント( $\mu_G, \mu_E$ )は、真空中において  $\mu_G = 4.50D$ 、 $\mu_E = 4.76D$  とほぼ等しいことが明らかになった。これは、電気双極子モーメントがフッ素の電気陰性度に起因しているため分子の短軸方向を向いている一方、HOMO、LUMO とともに炭素の  $\pi$  軌道であり (Fig.3)、遷移モーメントは長軸方向を向いており、これらが互いに直交するためである (Fig 4)。溶媒和エネルギーは真空中の電気双極子モーメントに依存するが、 $\mu_G \approx \mu_E$  であることから、基底状態と励起状態の溶媒和による安定化はほぼ等しいと推測される。結果として 2 状態間のエネルギー差は殆ど変化せず、これが吸収スペクトルが溶媒の極性に依存しない理由であると考えられる。また、励起状態における最適化構造を基底状態の構造と比較すると、結合距離が最も大きく変化する六員環の C-N 結合でさえ、その変化量はエタノール中で 0.018Å であった。この結果から 2 状態の構造がほぼ等しいことが示され、従って、無輻射失活が抑えられ、高い蛍光量子収率を示すことが示唆された。

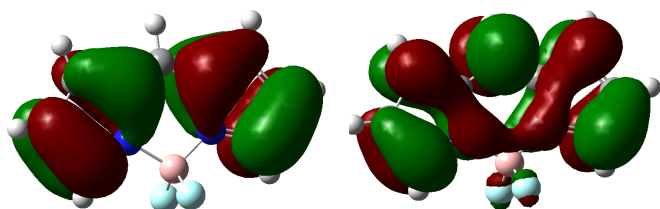


Fig.3 真空中における分子軌道  
(左 : HOMO、右 : LUMO)

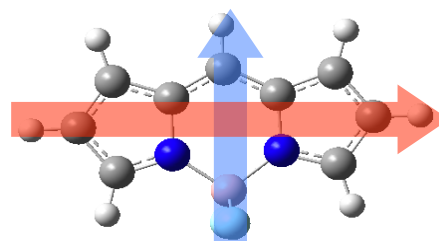


Fig 4 電気双極子モーメント(青)  
と遷移モーメント(赤)の向き

[1] Treibs, A.; Kreuzer, F-H. et al., *Justus. Liebigs. Ann. Chem.* **1968**, 718, 208; [2] Loudet, A. et al., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891; [3] Arroyo, I. J. et al., *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5719; [4] Tram, K. et al., *Dyes Pigm.* **2009**, 82, 392; [5] Schmitt, A. et al., *J. Fluoresc.* **2009**, 19, 755.