4P059

水溶液中オキシルシフェリンの吸収・蛍光スペクトルにおける振電構造の解析

（東大物性研 [1]、理研 [2]、名大院・情報科学 [3]）

○樋山みやび [1]、野口良史 [1]、秋山英文 [1]、山田健太 [2,3]、古賀伸明 [3]

Analysis for vibronic structures in absorption and fluorescence spectra of firefly oxyluciferin in aqueous solutions

([1]ISSP, Univ. Tokyo, [2]RIKEN, [3]Nagoya Univ.)

○Miyabi Hiyama[1], Yoshifumi Noguchi[1], Hidefumi Akiyama[1],

Kenta Yamada[2,3], Nobuaki Koga[3]

【序論】ホタル生物発光の理解のため、発光体であるオキシルシフェリンの分光的性質についても研究されてきた[1,2]が、不安定な化合物であるため、水溶液中における吸収・蛍光実験スペクトルの研究は限られていた[3,4]。最近、これまでのオキシルシフェリンの吸収・蛍光スペクトルとオキシルシフェリン類似体に対する吸収・蛍光スペクトル測定との比較により、水溶液中に存在するオキシルシフェリンの共役酸・塩基ごとの吸収・蛍光スペクトル形状が明らかにされた[5,6]。これらのスペクトルは分子振動による幅をもち、その形状はオキシルシフェリンとその共役酸・塩基のポテンシャル曲面の情報を反映していると考えられる。そこで本研究では分子振動によるスペクトル幅を理論計算から求めることにより、オキシルシフェリンの吸収・蛍光スペクトルにおける振動の影響を明らかにすることを目的とした。

【方法】本研究では pH 7 を仮定した。これまでの研究から、pH 7 の水溶液中オキシルシフェリンの吸収・蛍光スペクトルには N 原子にプロトン付加した化学種は現れないことがわかっている[7]。そこで、図１に示す 6 種類のオキシルシフェリンとその共役塩基を取り上げた。

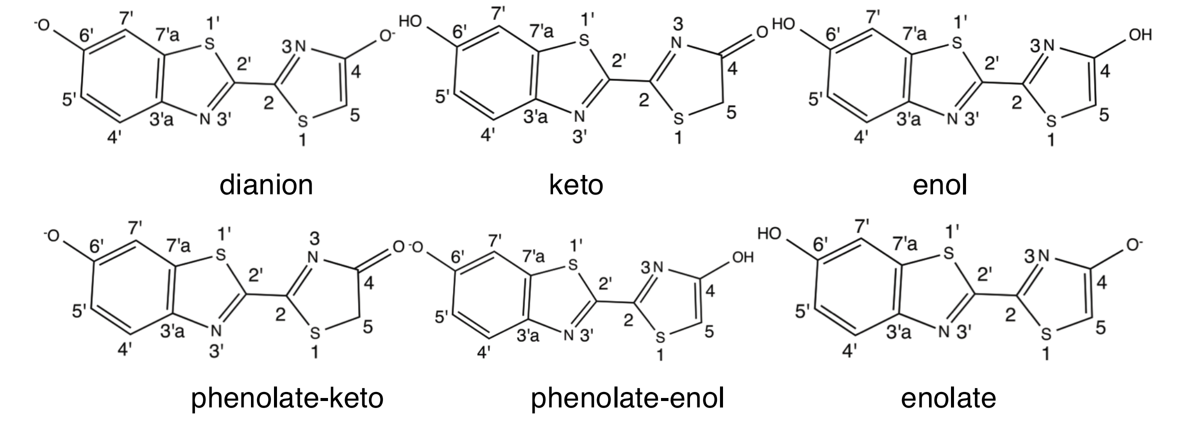

図１：オキシルシフェリンとその共役塩基

スペクトルの強度を与える遷移双極子モーメントは、近似的に始状態と終状態の間のフランク・コンドン因子(FCF)に比例する。オキシルシフェリンとその共役塩基の基底状態(S_0)と第一励起状態(S_1)の振動波動関数を得るため、密度汎関数法(CAM-B3LYP/AUG-cc-pVTZ)を用いてS_0とS_1状態それぞれの安定構造の振動解析を行った。溶媒効果は連続誘電体モデル（PCM)により取り入れた。FCF とスペクトル形状を見積るために、Barone らにより発展された方法[8]を用いた。

【結果】図２に phenolate-keto と phenolate-enol の理論吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルに共通する特徴は、低エネルギーのピークが主に 0-0'バンドと S_1 の NCC 対称変角振動への振電遷移からなることと、高エネルギー側に S_1 の CS 対称伸縮・骨格平面振動への振電遷移が現れることである。図２(a)に示すように phenolate-keto は、0-0'バンドの遷移強度がもっとも強く、S_1 の対称 NCC 変角振動(3')と二つの環間の S_1 の CC 対称伸縮振動(50') への振電遷移以外の遷移強度は小さい。このため、吸収スペクトルの形状は 0-0'バンド付近に主ピークをもつ形状となる。

　一方、図２(b)に示すように、phenolate-enol の場合も、0-0'バンドの遷移強度が最も強い。しかし、0-0'バンドを含むピークは必ずしも最も強度の大きいピークではない。これは、高エネルギー側にある S_1 の骨格平面振動(51')への振電遷移付近の結合音と倍音の影響が大きいためであることが明らかになった[9]。

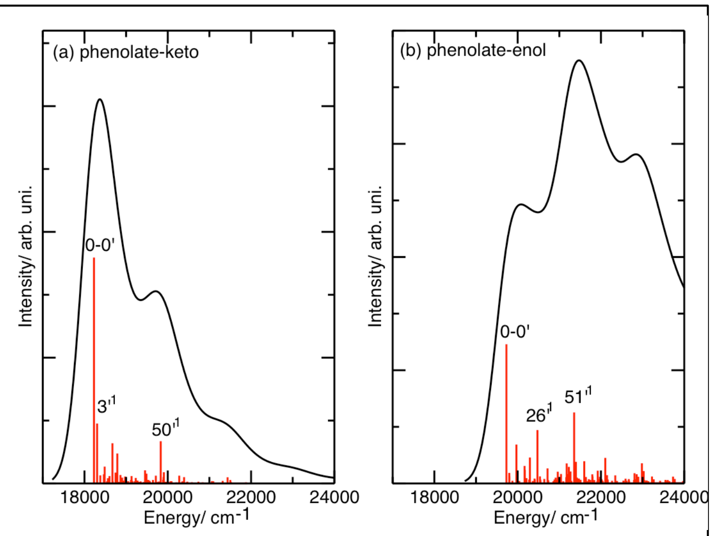

図 2：phenolate-keto と phenolate-enol の理論吸収スペクトル　赤線：主な FCF　黒線：FCF に 135cm^{-1} の幅をつけた理論曲線

参考文献

[1] O. Shimomura, Bioluminescence: Chemical Principles and Methods 1-29 (World Scientific, New Jersey, 2006).

[2] N. Suzuki et al. Therahedron letters 53, (1969) 4683.

[3] O. Gandelman, et al., J. Photochem. Photobiol. B19 (1993) 187.

[4] P. Naumov, et al., J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 11590.

[5] M. Rebarz, et al. (2013) Chemical Science 4, 3803.

[6] A. Ghose et al. (2015) J. Chem. Phys. B in press

[7] M. Hiyama et al. (2013) Chem. Phys. Lett. 577, 121.

[8] V. Barone et al. (2009) J. Chem. Theory Comput. 5, 540.

[9] M. Hiyama et al. (2015) Photochem. Photobio. 91, 819.