

酸化状態の異なるリン架橋スチルベンの 蛍光量子収率の変化に関する理論的研究

¹名大院理, ²WPI-ITbM

○稲井直人¹, 深澤愛子¹, 山口茂弘^{1,2}, 横川大輔^{1,2}

Theoretical Study of the quantum yield of Bis-Phosphoryl-Bridged Stilbene and Bis-Phosphanyl-Bridged Stilbene

○Naoto Inai¹, Aiko Fukazawa¹, Shigehiro Yamaguchi^{1,2}, Daisuke Yokogawa^{1,2}

¹ Graduate school of science, Nagoya University, Japan

² Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, Japan

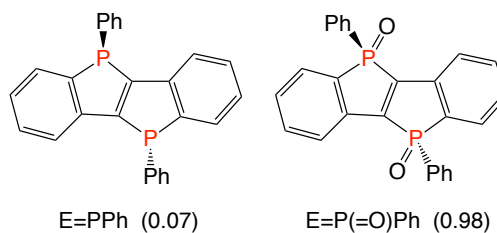
【Abstract】 Bio-imaging has become a powerful tool to “see” the condition in biological tissue. For this technique, probes with high quantum yield or on-off switching attract great attention [1]. In order to design these probes, it is essential to understand the mechanism of non-radiative decay of probes. By comparing bis-phosphanyl-bridged stilbene and bis-phosphoryl-bridged stilbene, which have very different quantum yield despite very similar chemical structure (**Scheme 1**)[2], we tried to reveal the mechanism of non-radiative decay with excited-state calculation theories.

Using TD-B3LYP method, we draw energy surfaces of S₁ state of bis-phosphanyl-bridged stilbene by considering the geometry fluctuation in the stilbene skeleton and the uprising of P atom from that skeleton. We found that the uprising of P atom can reach another S₁ state, expressed by n-π* character. Moreover, T₂ state has a crossing point between these S₁ states. Intersystem crossing at this crossing point should be one of the non-radiative decay processes of bis-phosphanyl-bridged stilbene.

【序】近年、バイオイメージングは生体内における環境を可視化するために広く用いられている。蛍光イメージングにおいて、高い量子収率を持つ分子やオン・オフスイッチング機能などの環境応答性を持つ蛍光分子の開発が求められている[1]が、その開発のためにはそれらの分子の無輻射失活に関する理解が必要不可欠である。最近我々は、リンで架橋したスチルベンを合成し、この化合物がリンの酸化状態によって蛍光量子収率に大きな変化を示すことを明らかにしている[2]。ほぼ同一の構造を持つにも関わらず蛍光量子収率に大きな差を示すこれらの分子は、蛍光量子収率の大小を決定づける要因の本質を探る上で重要であると考えられる。本研究では、励起状態におけるこれらの分子の構造ゆらぎに注目し、励起状態計算の手法を用いて無輻射失活の過程を原子・電子レベルで理解することを目的とした。

【方法・理論】Bis-phosphanyl-bridged stilbene と Bis-phosphoryl-bridged stilbene (**Scheme 1**. 以下、それぞれを E=PPh, E=P(=O)Ph と表記する) をモデル分子とした。基底関数は H,C には cc-pVDZ を、O には aug-cc-pVDZ を、P には aug-cc-pV(D+d)Z をそれぞれ用いることとし、(TD-)B3LYP 密度汎関数法を用いて S₀ と S₁ 状態について構造最適化を行った。小さな蛍光量子収率を示す E=PPh を主な対象とし、(1)スチルベン骨格からリン原子が起き上がることによる揺らぎと、(2)スチルベン骨格内部における構造ゆらぎの2つに注目して構造を変化させ、それに伴う S₁ 状態のエネルギー変化を調べ

た. 2つのリン原子それぞれについてスチルベン骨格となす二面角 D_1, D_2 を定義し, $140^\circ \leq D_1 \leq 200^\circ, 160^\circ \leq D_2 \leq 220^\circ$ の範囲で D_1 と D_2 を固定しながら構造最適化を行うことでエネルギー表面を作成した. また, 無輻射失活の過程として項間交差に注目し, 各構造において三重項状態のエネルギーを求め, S_1 状態と三重項状態のエネルギーが近接する領域を求めた.



Scheme 1. Chemical structure of E=PPh and E=P(=O)Ph with quantum yield in parenthesis.

【結果・考察】 ここでは(1)スチルベン骨格からリン原子が起き上がることによる揺らぎについて述べる. E=PPh について, 二面角 D_1, D_2 を固定しながら構造最適化を行うことで作成したエネルギー表面図を **Fig. 1.** に示す. E=PPh は垂直遷移で $\pi\text{-}\pi^*$ 型の S_1 状態に移った後で最安定構造 (**Fig. 1.** の黒丸) へと構造を変える.

この時, 最安定構造付近には $n\text{-}\pi^*$ 型に帰属される状態が存在する. ここで, $\pi\text{-}\pi^*$ 型の状態は明状態であるが, $n\text{-}\pi^*$ 型の状態は暗状態であった.

この2つの状態の交差する部分について最安定な点を求めた (**Fig. 1.** の白丸). この点において $n\text{-}\pi^*$ 型の構造と $\pi\text{-}\pi^*$ 型の構造を比較すると, 起き上がったリン原子に結合したベンゼン環とスチルベン骨格のなす角度 ϕ に大きな違いが見られた. そこで, この ϕ の変化に伴うエネルギー変化を調べた結果を **Fig. 2.** に示す. $\pi\text{-}\pi^*$ 型の状態から $n\text{-}\pi^*$ 型の状態への遷移に要するエネルギーは約 5 kcal/mol であり, 容易に遷移することが示された. 三重項状態に注目すると, T_2 状態と S_1 状態のエネルギーが近接しており, この構造変化の間に交点を持つことが示された.

以上をまとめると, E=PPh は, 垂直遷移によって $\pi\text{-}\pi^*$ 型の S_1 状態に移る. その後リン原子の起き上がりによる揺らぎを起こし, そこから $n\text{-}\pi^*$ 型の S_1 状態に移ろうとするが, その途中で T_2 状態への項間交差を起こすことで無輻射失活が進行していると考えられる. E=P(=O)Ph の場合, $n\text{-}\pi^*$ 型に帰属される状態が最安定構造付近に無く, S_1 状態と T_2 状態のエネルギーが交差する点もまた最安定構造付近に無いために高い量子収率を示したと考えられる. 当日は, (2)のゆらぎも含めて, これらについてより詳しく解析した結果も合わせて発表する.

【参考文献】

- [1] T. Terai, T. Nagano, *Pflugers Arch.* **465**, 347 (2013)
 [2] A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E. C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **10**, 913 (2008).

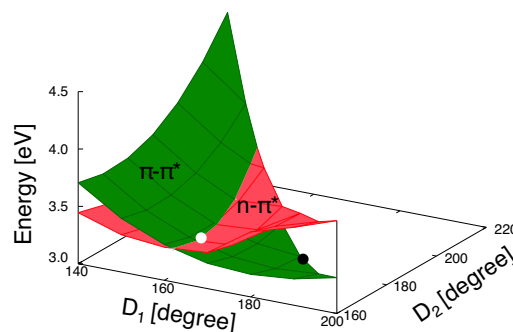


Fig. 1. Energy surface of E=PPh in S_1 state. For the simplicity, only a half of each surface is shown, because of the symmetric chemical structure. Energy is given by the difference from global minimum in S_0 state.

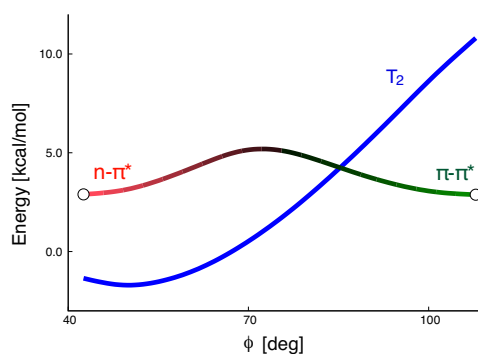


Fig. 2. Energy surface of E=PPh in S_1 state between $n\text{-}\pi^*$ type and $\pi\text{-}\pi^*$ type at white point in **Fig. 1.** Energy is given by the difference from global minimum in S_1 state.