

## インディゴとエピンドリジオンにおける励起状態プロトン移動反応の理論的研究

弘前大院・理工

○伴野航大, 山崎祥平

### Theoretical study of the excite-state proton transfer in indigo and epindolidione

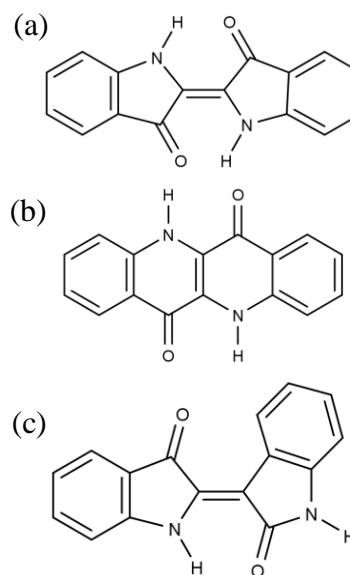
○Kouta Banno, Shohei Yamazaki

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Japan

**【Abstract】** Indigo is one of the most used natural dyes. It shows high photostability as well as very small quantum yield of fluorescence. Epindolidione and indirubin, structural isomers of indigo, exhibit larger and smaller quantum yield of fluorescence, respectively. In this study, potential energy curves in the excited state of these three molecules were calculated using time-dependent density functional theory (TDDFT) in order to compare the reactivity of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT), which was proposed as a cause of fluorescence quenching of indigo. As a result, higher and lower barriers have been found for the single proton transfer (SPT) in epindolidione and indirubin, respectively, than for the SPT in indigo. For indigo and epindolidione, the present results also suggest that double proton transfer (DPT) is less likely to occur than the SPT.

#### 【序】

インディゴ (Fig. 1a) は最も広く使われている天然染料のひとつであり、高い光安定性を有する。最近の研究により、インディゴの高い光安定性の起源として、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 反応、及びプロトン移動後に起こる超高速無放射失活過程が提案された[1]。この失活過程はまた、インディゴの蛍光強度が非常に小さい原因であると考えられる。一方、エピンドリジオン (Fig. 1b) はインディゴの構造異性体であるが、蛍光強度はインディゴより遥かに大きい[2]。さらに、別の構造異性体であるインディルビン (Fig. 1c) では、インディゴ同様、蛍光が非常に弱い[3]。本研究では、このような蛍光強度の違いが生じる原因を明らかにするために、三種類の分子について ESIPT 反応のポテンシャルエネルギー曲線を計算した。インディゴとエピンドリジオンに関しては、プロトンが一個だけ移動する単一プロトン移動 (SPT)、二個のプロトンが移動する二重プロトン移動 (DPT) の両方について計算を行った。



**Fig. 1.** Molecular structure of indigo (a), epindolidione (b) and indirubin (c).

## 【方法 (理論)】

インディゴ、エピンドリジオン及びインディルビンについて、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を用いて  $S_1$  状態の計算を行った。交換相関汎関数には CAM-B3LYP を、基底関数には Sapporo-DZP-2012 を使用した。ポテンシャルエネルギー曲線の計算においては、移動するプロトンを含む NH 間距離と OH 間距離の差を反応座標に選んでその値を固定し、他の内部座標について  $S_1$  状態に対する最適化を実行した。以上の計算を、プログラムパッケージ GAMESS を用いて実行した。

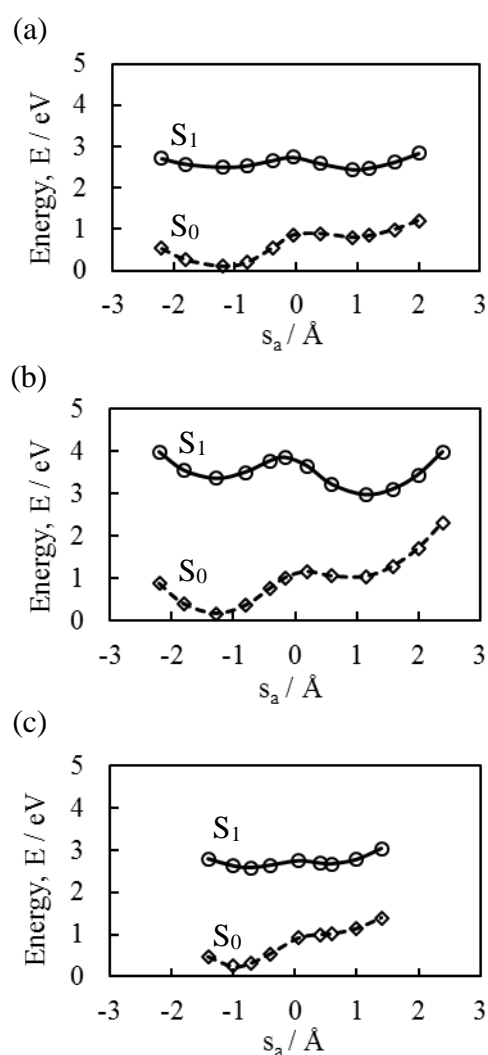
## 【結果・考察】

インディゴ、エピンドリジオン及びインディルビンにおける SPT のポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 2 に示す。反応障壁の高さは、インディゴで 0.24 eV、エピンドリジオンで 0.50 eV、インディルビンで 0.16 eV と計算された。この結果は、エピンドリジオンではインディゴよりも ES IPT が起こりにくく、逆にインディルビンでは ES IPT がより起こりやすいことを示唆している。

また、インディゴとエピンドリジオンの DPT については、二個のプロトンが同時に移動する協奏的機構に比べ、二段階の SPT によって別々に移動する段階的機構の方がより低いエネルギー障壁を示すことが分かった。二段階目の SPT の反応障壁の高さは、インディゴで 0.57 eV、エピンドリジオンで 1.00 eV と計算され、いずれも Fig. 2 で示した一段階目の SPT の障壁よりも大きな値を示した。また、遷移状態構造のエネルギーを比較しても、やはり二段階目の SPTの方が一段階目の SPT よりも高い値を示した (両者のエネルギー差は、インディゴで 0.28 eV、エピンドリジオンで 0.12 eV であった)。これらの結果から、インディゴ、エピンドリジオンのいずれにおいても、二段階目のプロトン移動が一段階目のプロトン移動よりも起こりにくいことが示唆される。

## 【参考文献】

- [1] S. Yamazaki, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1618-1628 (2011).
- [2] E. D. Głowacki *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 776-787 (2015).
- [3] J. Seixas de Melo, A. P. Moura and M. J. Melo, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6975-6981 (2004).



**Fig. 2.** Potential energy curves of SPT in indigo (a), epindolidione (b) and indirubin (c). Broken and solid lines show the energy of  $S_0$  and  $S_1$  states, respectively. Reaction coordinate  $s_a$  is defined as (NH distance) – (OH distance).