

ジピコリルアミン型蛍光プローブの溶媒効果の理論的研究

上智大院・理工

○林 由香子, 早下 隆士, 南部 伸考

Theoretical study of solvent effect on the fluorescence probe of dipicolylamine○Yukako Hayashi, Shinkou Nanbu, Hayashita Takashi
*Factory of Science and Technology, Sophia University, Japan***【Abstract】**

In recent years, it has been found metal ions play an important role *in vivo*. Among several metal ions, Mg^{2+} was found to be related to life-critical activities such as metabolism. Since Mg^{2+} has a similar character to Ca^{2+} , it is difficult to detect Mg^{2+} only. For this reason, chemical sensors that can detect Mg^{2+} only have attracted our attention. One of chemical sensors is the fluorescence probe composed of dipicolylamine (see Fig.1). This molecule consists of two site; One is a coumarin derivative that acts as a fluorophore, while the other is a dipicolylamine unit acting as a metal ion-recognition site. In an acetonitrile solution, Mg^{2+} enhanced the fluorescence. [1] In addition, Zn^{2+} and Cd^{2+} enhanced the fluorescence in aqueous solution. [2] However, it has not yet been clarified what kind of reaction mechanism happens. Therefore, we aim to clarify the solvent effect on the fluorescence probe of dipicolylamine by using *ab initio* molecular orbital and configuration interaction methods.

【序】

近年、金属イオンが生体内で重要な役割を果たしている事が注目されている。その中でも Mg^{2+} は代謝などの生命に重要な活動との関連性が分かっている。 Mg^{2+} は Ca^{2+} と性質が似ており、 Mg^{2+} 単体で検出するのは困難である。その為、 Mg^{2+} 単体の検出を可視化出来る化学センサーが注目されている。その1つに、金属認識部位にジピコリルアミノ基と蛍光団にクマリン誘導体の2つの部位からなる超分子ジピコリルアミン型蛍光プローブがある(Fig.1)。この分子の特徴として、アセトニトリル溶液中において Mg^{2+} を添加した時のみ蛍光が増す事が2012年小林らによって報告されている。[1] また、水溶液中において Zn^{2+} と Cd^{2+} を添加した時に蛍光が増す事が2010年 K. M. K. Swamy らによって報告されている。[2] この様に、溶媒を変える事によって検出できる金属イオンを変える事が可能である。しかし、どの様な反応を経てその特徴を示すのかは未だ解明されていない。そこで本研究では、非経験的分子軌道法を用いて、ジピコリルアミン型蛍光プローブの蛍光反応の溶媒効果について理論的に解明する事を目標とする。

【理論方法】

基底関数には cc-pVDZ を使い、Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction (SAC-CI)法により S_0 状態, S_1 状態および S_2 状態にて、構造最適化を行った。溶媒は PCM(分極連続体モデル: polarizable continuum models)を用いて考慮した。全ての量子化学計算には、量子化学計算プログラムパッケージ Gaussian09, Intel XEON computers (TS3DR2, CONCURRENT SYSTEMS Ltd.)を用いた。

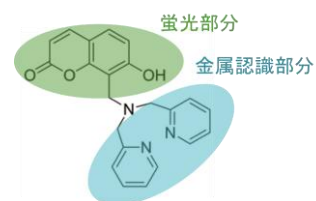


Fig.1.the fluorescence probe composed of dipicolylamine. [1]

【結果・考察】

Mg^{2+} にジピコリルアミン型蛍光プローブが配位した分子を Mg-dpa-HC と示す(Fig.2)。Mg-dpa-HC についての量子化学計算から、 S_1-S_0 間の電子遷移においては Mg の π 電子由来の分子軌道しか寄与しない事が分かった。また、 S_2-S_0 間の電子遷移においては Mg の π 電子由来の分子軌道からクマリン誘導体の π 電子由来の分子軌道に電子移動する事が分かった(Fig.3)。ジピコリルアミノ基の分子軌道からクマリン誘導体の分子軌道に電子移動する事が報告されていた[1]。しかし、本研究では光吸収時には観測されなかった。発光時の計算結果等の詳細については当日発表する。

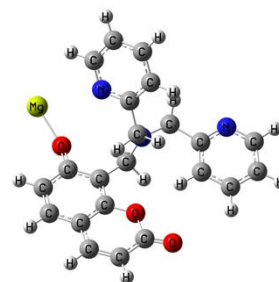


Fig.2.Mg-dpa-HC

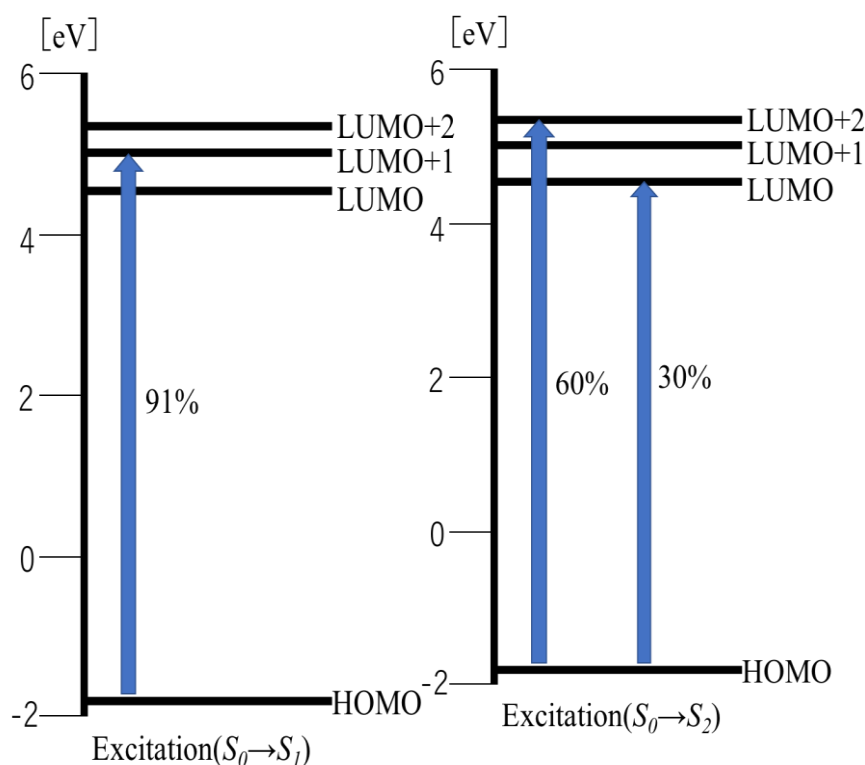
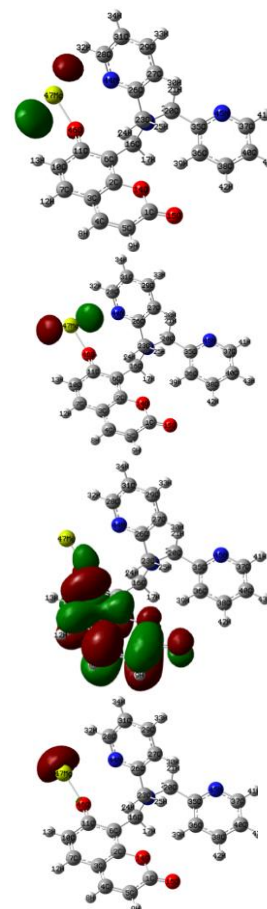


Fig.3.electron transition of Mg-dpa-HC



【参考文献】

- [1] H.Kobayashi *et al.*, *Anal. Sci.*, **30**(11), 1045-1050 (2014).
- [2] K.M.K.Swamy *et al.*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**(12), 3611-3616(2010).