

3P021

## ナフタレン骨格を持つボロン酸誘導体における光化学反応と溶媒効果

上智大院・理工

○羽根田 涼, 杉山 数馬, 藤澤 真友子, 櫻田 英之, 江馬 一弘,  
橋本 剛, 早下 隆士, 南部 伸孝

### Photochemical reaction and solvent effect of boronic acid derivatives having naphthalene skeleton

○Ryo Haneda, Kazuma Sugiyama, Mayuko Fujisawa, Hideyuki Kunugita, Kazuhiro Ema,  
Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita, Shinkoh Nanbu  
*Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan*

#### 【Abstract】

The 6-carboxy-2-naphthaleneboronic acid (B-Nap-cb) is one of the chemical sensors which have high selectivity for biofilms. Biofilms can be the pollution of foods or materials. B-Nap-cb is one of the boronic acid fluorescent probes which has naphthalene skeleton, and it emits fluorescence under acid condition, but it loses the fluorescence under basic condition. Although, even under basic condition, with a sugar molecule, such as glucose or fructose, it shows the fluorescence again. Hence, B-Nap-cb has high selectivity for sugar molecules under basic condition. Biofilms have sugar chains on their surfaces, so by modifying polyethylenimine (PEI), B-Nap-cb is prospective for the sensor to detect sugar chains on the surfaces of biofilms. However, the fluorescence-emitting mechanism of this molecule is not elucidated. Therefore, we will discuss the details of the process of photo-excitation and relaxation of B-Nap-cb, especially focusing on the charge transfer and its solvent effect, by using *ab initio* molecular orbital method.

#### 【序】

我々が研究対象とする 6-carboxy-2-naphthaleneboronic acid (B-Nap-cb)は、食品や物質の汚染の原因となるバイオフィームに対して高い選択性を持つ化学センサーの一つである。B-Nap-cb はナフタレン骨格を持つボロン酸型蛍光プローブの一種であり、酸性条件では発光を示すのに対し、塩基性条件では発光を起こさないとされている<sup>[1]</sup>。そして塩基性条件においても、グルコースやフルクトースなどの糖を加えることによって、再び発光をするようになるとされている。したがって、B-Nap-cb は塩基性条件において糖に対する高い選択性を持つ。バイオフィームの表面には糖鎖が付着しているため、ポリエチレンイミン(PEI)に修飾することで、B-Nap-cb はバイオフィームの表面にある糖鎖を検出するセンサーとしての応用が期待されている。しかし、この分子の蛍光発光メカニズムは明らかになっていない。そこで、本研究では量子化学計算を用いて、分子の光励起緩和過程における電子移動の詳細とその溶媒効果を理論的に解明することを目的としている。

#### 【計算方法】

分子 B-Nap-cb のカルボキシ基をメチル基に変えた分子 6-methoxy-2-naphthaleneboronic acid (B-Nap-OMe)の励起緩和過程を調べるために、量子化学計算プログラムパッケージ Gaussian09 を用いた。基底関数として cc-pVDZ を用いて、MP2

法より構造最適化を行い、電子基底状態( $S_0$ )、第一電子励起状態( $S_1$ )および第二電子励起状態( $S_2$ )における構造を求めた。溶媒としてはPCM(連続誘電体モデル)を用いた。得られた構造を基に、SAC-CI法を用いて電子励起状態のポテンシャルエネルギーを求めた。

### 【結果・考察】

中性及び塩基性条件下の構造(B-Nap-OMe)と、仮定される構造(B-Nap-OMe-ox)について、最適化した結果を Fig. 1 に示す。これらの構造について、垂直励起エネルギーを計算した結果、Table 1 のようになった。両条件の構造について、SAC-CI/cc-pVDZ で求められた結果は実験値とよく一致しており、実験との対応から第二電子励起状態( $S_2$ )への励起が考えられる。興味深いことに、ボロン酸の構造に依らず励起エネルギーが決定されており、ナフタレンの部位における電子遷移が主な理由と思われる。一方、 $S_2 \leftarrow S_0$ 励起における分子軌道や電子配置を Fig. 2 に示す。この結果から、電子励起状態における電子状態は電子基底状態のものとは比べてやや右側のボロン酸部位に分布しており、ボロン酸への一部電荷移動を伴うナフタレンの電子の $\pi - \pi^*$ 遷移が起きていることが分かった。塩基性条件下における電子遷移及び水分子の配向を顕に考慮した分子動力学計算の結果については、当日発表する。

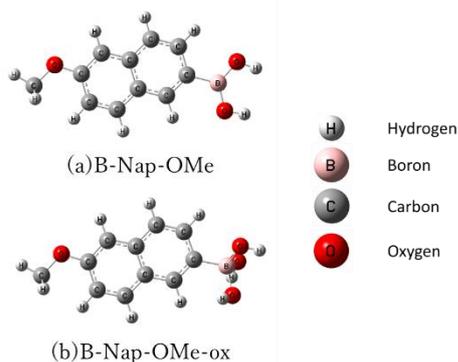
**Table 1.** Vertical excitation energy of B-Nap-OMe by SAC-CI method

		Energy/eV		
		MIDI <sup>a</sup>	cc-pVDZ <sup>b</sup>	Experiment
B-Nap-OMe	$S_1 \leftarrow S_0$	4.56	3.98	3.78 <sup>c</sup>
	$S_2 \leftarrow S_0$	6.74	4.39	4.41 <sup>c</sup>
B-Nap-OMe-ox	$S_1 \leftarrow S_0$		3.78	
	$S_2 \leftarrow S_0$		4.47	

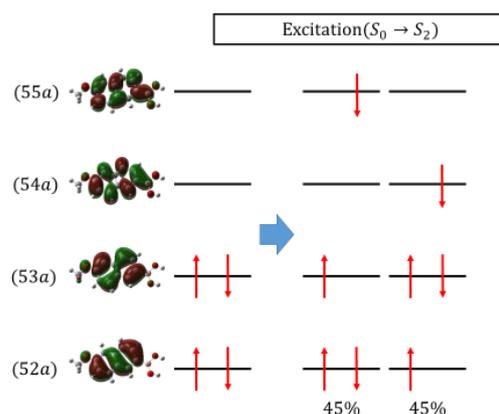
<sup>a</sup> optimized by SAC-CI/gen method

<sup>b</sup> optimized by MP2/cc-pVDZ method

<sup>c</sup> not clear which species to belong



**Fig. 1.** The structures for the ground state of B-Nap-OMe



**Fig. 2.** The electronic transition of B-Nap-OMe

### 【参考文献】

[1] S. Soma, T. Suzuki, T. G. Bekele, Y. Tsuchido, T. Hashimoto and T. Hayashita, *Journal of Ion Exchange*, **29** (3), in press (2018).