

1-メチル-3-(*N*-(1,8-ナフタルイミジル)エチル)イミダゾリウム塩の発光・呈色推定モデル

¹筑波大院理, ²理研AIP, ³京大院医, ⁴鳥取大工, ⁵東大院メ情, ⁶物材研MI²I
○藤田健宏¹, 寺山慧^{2,3}, 隅田真人², 井澤浩則⁴, 津田宏治^{2,5,6}, 守橋健二¹

Estimation model for photochemical behavior of 1-methyl-3-(*N*-(1,8-naphthalimidyl)ethyl)imidazolium salt

○Takehiro Fujita¹, Kei Terayama^{2,3}, Masato Sumita³,
Hironori Izawa⁴, Koji Tsuda^{2,5,6}, Kenji Morihashi¹

¹ Department of Chemistry, University of Tsukuba, Japan

² Advanced Intelligence Project, RIKEN, Japan

³ Graduate School of Medicine, Kyoto University, Japan

⁴ Department of Chemistry and Biotechnology, Tottori University, Japan

⁵ Department of Computational Biology and Medical Sciences, University of Tokyo, Japan

⁶ Materials research by Information Integration Initiative, NIMS, Japan

【Abstract】 1-methyl-3-(*N*-(1,8-naphthalimidyl)ethyl)imidazolium (MNEI) is a compound has a high affinity for anions by virtue of its positive charge on the imidazolium group. Because MNEI shows colorific and fluorescent depending on guest anions after irradiation, MNEI has a potential as an anion discriminating reagent. However, there are two main issues for practical use. First, it is impossible to cover photochemical phenomena of MNEI against vast of anions experimentally before practical use. Second, properties of anion that induce these photochemical phenomena, that is, discriminable properties of anion are still unknown. In this study, we prepare estimation models through principal component analyses with experimentally known photochemical characteristics as a label. Physical values are extracted from quantum chemistry calculation and database. We aim to estimate the photochemical behavior of MNEI salts with unspecified anions and identify the application range as the discriminating reagent.

【序】 1-メチル-3-(*N*-(1,8-ナフタルイミジル)エチル)イミダゾリウム(MNEI)[1]は正電荷を持つイミダゾリウム基の静電相互作用によって陰イオンとの親和力が強い化合物である(図1)。光照射後, MNEIはゲストである陰イオンに依存して発光・呈色現象を示すため, 陰イオン識別試薬としての応用が期待できる。

しかしながら, 識別試薬としての実用化には二つの課題が残されている。第一に, あらゆる陰イオンに対して実験的に光化学特性を前もって網羅することは不可能である。しかし, 定性分析において, 対象に未特定の陰イオンが含まれている場合を考慮しなければならない。この際, 既知のMNEI塩の性質から未特定のMNEI塩が起こす光化学現象を推定し, 未特定の陰イオンについての情報を得る必要がある。第二に, 発光・呈色現象を誘起する陰イオンの性質が不明であるため, 識別試薬としての適用範囲が不明である。この課題の解決には, 陰イオンの様々な物理量を用意し, 実験結果に寄与している物理量を選定することが有効である。最終的には, 選定した物理量から分類

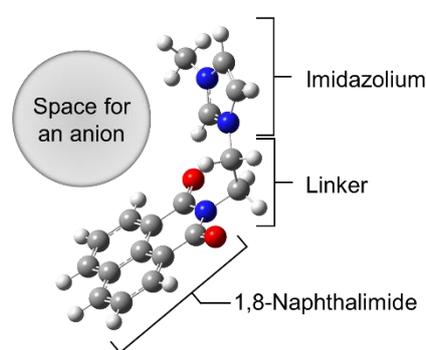


Fig 1. Molecular structure of MNEI

可能な陰イオンの種類を提示すべきである。

そこで本研究では実験的に既知の MNEI 塩の光化学特性をラベルとして、量子化学計算等から抽出した物理量を用意し、推定モデルを作成する。このモデルを用いて実験的に未特定の陰イオンと MNEI の複合体の光化学的挙動を推定し、識別試薬としての適用範囲を特定することを目的とする。

【計算手法】 推定モデルの作成に用いた陰イオンはハロゲン、カルボン酸、アニオン性ポリマーを含む 15 種である。これらの陰イオンを MNEI と組み合わせた量子化学計算用モデルを構築し、DFT/X3LYP/6-31G(d)の精度で構造最適化を行った。この結果から HOMO-LUMO のエネルギー差等の物理量を得た。更に陰イオン単体の情報として、酸化還元電位等の物理量を算出した。また主に実験値から陰イオンの pK_a を得た。

MNEI 塩の発光強度の指標には、蛍光スペクトルのピーク積分値について、単体の MNEI との比を用いた。また呈色強度の指標には、吸収スペクトルのピーク積分値について、最大の値をもつフェニル酢酸の系との比を用いた。

以上の物理量とラベルから、Lasso 回帰[2]を用いて推定モデルを作成し、モデル構築に寄与している物理量を選定した。さらに主成分分析[3]を用いて次元圧縮を行い、推定モデルの妥当性を視覚的に検証した。

【結果・考察】 leave-one-out 交差検定を行い、両モデルの RMSD を見積もったところ、発光・呈色モデルの誤差はそれぞれ 0.2, 0.3 以内に収まっていた。また Lasso 回帰の結果、両モデルの構築に寄与する物理量は HOMO-LUMO のエネルギー差、分子量、陰イオンの価数であった。さらに発光には陰イオンの Mulliken 電荷が大きく寄与し、呈色には pK_a が大きく寄与することが分かった。

図 2, 3 は発光・呈色の各モデルで選択された物理量に基づく主成分分析の結果である。図 2, 3 の各点はそれぞれ実験的な蛍光・吸収スペクトルのラベルに基づいて色付けされている。実験的に発光・呈色を示す陰イオンのほとんどが色付けされた領域に集中していることがわかる。図 2 についてはフッ素とクエン酸が領域の外に出ているが、両者とも極めて特異な性質を持つ陰イオンであるため、Lasso 回帰で得られた推定モデルの信頼性を大きく損なうものではない。今後はモデルの信頼性の向上と、発光・呈色性を同時に予測できる包括的なモデルの構築を目指す。

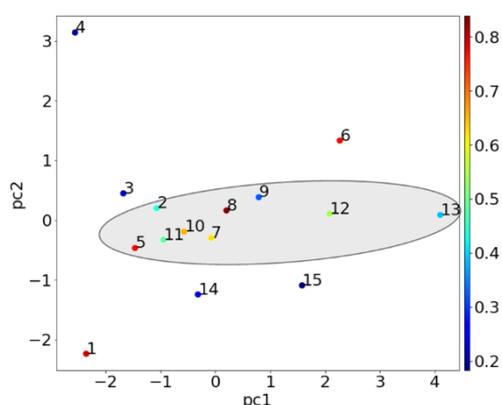


Fig 2. PC plot for fluorescent estimation

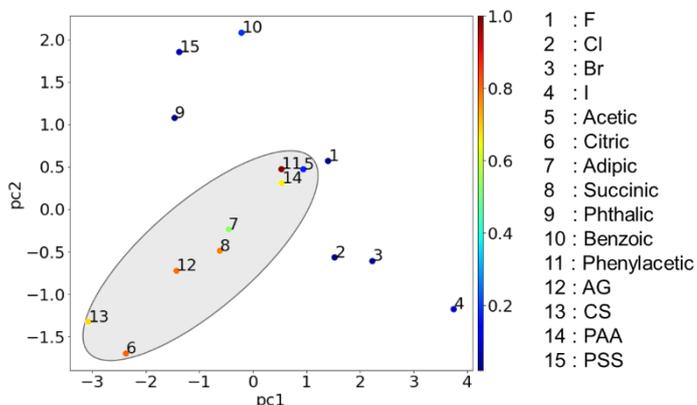


Fig 3. PC plot for colorific estimation

【参考文献】

[1] H. Izawa *et al.* *Chem. Commn.* **51**, 8596 (2015).

[2] R. Tibshinari, *J. R. Statist. Soc. B* **58**, 267 (1996).

[3] S. Wold, K. Esbensen and P. Geladi, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **2**, 37 (1987).