

1P105 アントラセン-クラウンエーテル複合分子の蛍光スイッチングに関する理論的研究

(熊本大院自然) 櫻井英夫, 相良安寛, 杉本 学

【序】 De Silva らにより合成された *N*-(9-anthrylmethyl)aza-18-crown-6 (図 1) は、溶液中に存在する K^+ をクラウンエーテル部位で捕獲できる[1]。その結果、この分子の蛍光強度は 47 倍強くなる。これは、 K^+ との結合、解離によって、この分子の発光を制御することができることを意味する。このようなアントラセン-クラウンエーテル複合分子の蛍光スペクトルの変化を利用することによって、論理演算素子の機能を分子レベルで実現する可能性も指摘されている。本研究では K^+ との相互作用による蛍光スペクトルの変化の原因を明らかにすることを目的として、アントラセン-クラウンエーテル複合分子の励起電子状態と分子構造に関する検討を行った。

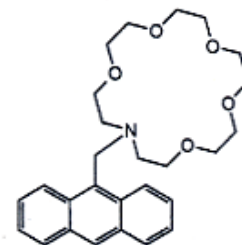


図 1 アントラセン-クラウンエーテル複合分子の例

【計算方法】 B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法によって、孤立分子の分子構造を最適化した。電子励起状態は Time Dependent DFT(TDDFT)法を用いて計算した。これらの計算では、基底関数として 6-31G*を用いた。分子の極性および K^+ との結合による分子電荷を考慮して、励起スペクトルに対する溶媒効果を Polarizable Continuum model(PCM)法を用いて検討した。

【結果と考察】

(a)光吸収スペクトル: アントラセン-クラウンエーテル複合分子の安定構造として、対称面を持つ構造(C_s)とアントラセンの一部がクラウンエーテルに覆いかぶさった構造(C_1)の 2 つを得た (図 2)。真空中では C_1 構造の方が $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定であった。溶媒和効果を考慮した計算を行った結果、これらの構造のエネルギー差は $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ となった。複合分子における K^+ の結合定数がクラウンエーテル単独のものとはあまり変わらないとの実験結果から、De Silva らはアントラセンがクラウンエーテルと K^+ の結合を阻害しない構造をとることを予測している。これらの結果から、本研究では、孤立分子の最適化構造として得られた 2 つの構造の両方について、励起状態計算を行った(表 1)。

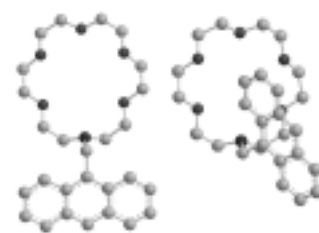


図 2 センサー分子の安定化構造

真空中の分子の計算では、どちらの構造でも、 S_1 がアントラセンの $\pi(\text{HOMO})$ から $\pi^*(\text{LUMO})$ への $\pi-\pi^*$ 励起に、 S_2 がアゾクラウンエーテルの $n(\text{HOMO}-1)$ から $\pi^*(\text{LUMO})$ への $n-\pi^*$ 励起に帰属できることがわかった。極性溶媒(溶媒: メタノール)による静電的な相互作用を考慮したところ、 C_1 構造では $n-\pi^*$ 励起状態が相対的に大きく安定化(レッドシフト)

表 1 励起状態の性質と励起エネルギー $\Delta E(\text{eV})$
括弧内は振動子強度を示す

state	in vacuum			in MeOH	
	character	ΔE	$\mu(\text{D})$	character	ΔE
C_s					
S_0		0	0.084		0
S_1	π, π^*	2.98(0.076)	12.139	π, π^*	3.12(0.104)
S_2	n, π^*	3.29(0.037)	4.710	n, π^*	3.42(0.005)
C_1					
S_0		0	1.565		0
S_1	π, π^*	3.15(0.081)	3.913	n, π^*	3.02(0.002)
S_2	n, π^*	3.47(0.000)	18.344	π, π^*	3.16(0.081)

ト)して S_1 状態となり、 π - π^* 励起状態との入れ変わりが起こった。 C_s 構造では、両方の励起状態はともに不安定化(ブルーシフト)し、励起状態の入れ変わりが起こらなかった。実験的には、De Silva らはこの複合分子の光励起に波長 368 nm (3.37 eV)のレーザーを用いている。我々の計算では、光学許容遷移は $S_0 \rightarrow \pi, \pi^*$ 励起に帰属でき、そのエネルギーは 3.12 eV(C_s 構造)あるいは 3.16 eV(C_1 構造)であるため、どちらの構造の計算結果も実験と対応する結果であると言える。

C_1 構造において、溶媒効果によって n - π^* 励起状態の安定化が顕著となる原因は、この状態の双極子モーメントが大きいことにあると考えられる。一方、 C_s 構造では、 π - π^* 励起状態が n - π^* 励起状態よりも大きな双極子モーメントを有し、励起エネルギーが増加する結果となっている。これらの結果は、溶媒による静電場と電子遷移に伴う双極子モーメントの向きの変化が構造によって異なることを意味する。

クラウンエーテル部位に K^+ が捕獲された分子の励起エネルギーと振動子強度を表 2 に示す。この場合、 C_1 構造、 C_s 構造いずれの場合にも π - π^* 励起状態が S_1 状態となった。

π - π^* 励起エネルギーは K^+ の捕獲前後でほとんど変化しなかった。一方、 n - π^* 励起エネルギーは 0.37~0.46 eV 増加している。これは、 K^+ との相互作用によって、 n - π^* 励起に寄与する N 原子上の lone pair が安定化されることを反映するものである。

(b)発光スペクトル: 一重項第一励起状態の安定構造は三重項基底状態 (T_1 状態)の構造と類似していると考えて、構造最適化を行った。電子状態の解析から、 T_1 状態は π - π^* 励起に帰属できることがわかった。この構造における 1 重項励起状態を計算した結果を表 3 に示す。De Silva らの実験では、蛍光は 414 nm (2.99 eV) に観測された。我々の計算では、求めた 2 つの構造において 2.65、2.58 eV の発光が予測される。

C_1 構造で K^+ が結合した場合にも同様の構造最適化を行った。この場合も T_1 状態は π - π^* 励起に帰属された。この構造での $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移エネルギーは 2.52 eV となり、 K^+ にほとんど依存しない結果となった。計算された振動子強度から、 K^+ の付加により発光強度が増加することが予測されるが、振動子強度の増加は 30%程度であり、 K^+ との相互作用によって顕著な蛍光スイッチングが可能となる実験結果と対応していないように思われる。文献によれば、 K^+ が付加していない状態では、アントラセン-クラウンエーテル複合分子の蛍光は $n \rightarrow \pi$ 電子移動によって抑制されると予想されており[2]、その妥当性を検討するためには n - π^* 励起状態の構造最適化が必要である。現在 CIS 法などを用いた構造最適化を行っており、その詳細は当日報告したい。

表 2 K^+ が付加したときの励起エネルギー (in MeOH)

state	character	ΔE
	C_s	
S_1	π - π^*	3.14(0.099)
S_2	n - π^*	3.79(0.009)
	C_1	
S_1	π - π^*	3.04(0.066)
S_2	n - π^*	3.48(0.002)

表 3 $T_1(\pi, \pi^*)$ 最適化構造における発光(in MeOH)

state	character	ΔE
	C_s	
S_0		0
S_1	π - π^*	2.65(0.105)
S_2	n - π^*	3.05(0.004)
	C_1	
S_0		0
S_1	π - π^*	2.58(0.048)
S_2	n - π^*	2.69(0.034)

表 4 K^+ が付加したときの発光 (in MeOH)

state	character	ΔE
S_1	π - π^*	2.52(0.062)
S_2	n - π^*	3.15(0.001)

[1] A. P. de Silva and S. A. de Silva J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 1709

[2] B. Valeur and I. Leray Coord. Chem. Rev. 205 **2000**, 3