

発光分光法と *ab initio* 分子軌道計算を用いた

アロエサポナリンの励起状態の研究

(愛媛大理¹, 愛媛大支援センター², 産総研³) ○竹本 真唯¹, 日野 めぐみ¹, 榎本 茜², 宇野 英満², 長嶋 雲兵³, 長岡 伸一¹

【序論】プロトン移動は最も基本的な化学反応のひとつで、プロトンが分子間あるいは分子内を移動するだけという単純な反応である。このため、測定や理論解析に適しており、多くの研究が行われている。本研究では、多くの効能を持つことで知られているアロエの紫外線防御作用に注目し、そのメカニズムの解明を目指した。このため、アロエに含まれる Aloesaponarin I とその関連物質(Fig.1)を用いて、励起状態での分子内水素結合 (A、B) に沿ったプロトン移動を発光分光法と *ab initio* 分子軌道計算により明らかにした。

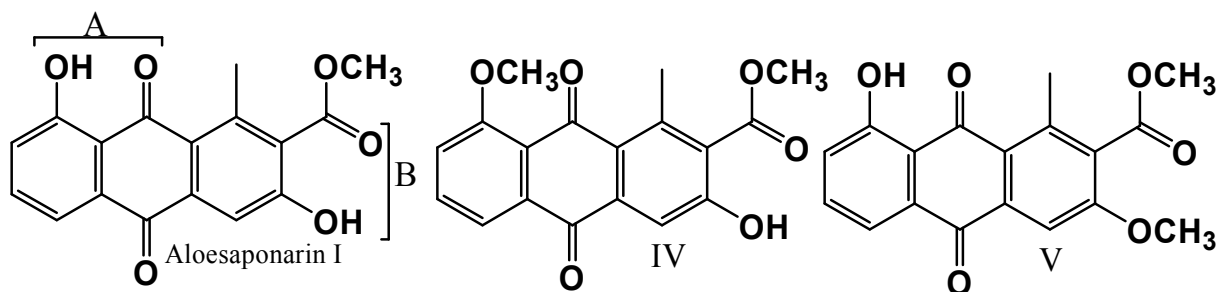


Fig.1 Aloesaponarin I とその関連物質

【実験】Aloesaponarin I とその関連物質は合成した。化合物IV、化合物Vはそれぞれ分子内水素結合 A、B の水素をメチルに置き換えたものである。Aloesaponarin I とその関連物質の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルの測定はシクロヘキサンを溶媒として行なった。紫外可視吸収スペクトルの測定には UV-1200 型分光光度計(島津製作所)、蛍光スペクトルの測定には RF-5000 型分光蛍光光度計(島津製作所)を用いた。また、蛍光量子収量($\phi=1.0$)の標準サンプルとして、9,10-ジフェニルアントラセンを用いた。

【計算】自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの大型計算機を用い、Gaussian03 でアロエサポナリンのプロトン移動モデルである化合物の *ab initio* 分子軌道計算を行った。Fig.2 に示すように、Aloesaponarin I の基底状態のモデルを model 1、分子内水素結合 A でのみプロトン移動したものを model 2、B のみでプロトン移動したものを model 3、A、B がどちらもプロトン移動したものを

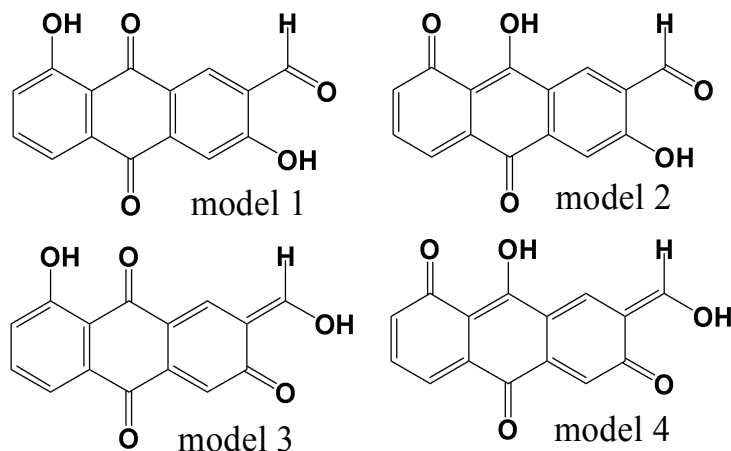


Fig.2 Aloesaponarin 類のプロトン移動モデル

model 4 として、計算を行った。

【結果と考察】 Aloesaponarin I、化合物Vは Fig.3 示すようにストークスシフトを示す蛍光が観測された。そのため、励起状態で分子内水素結合 A に沿ってプロトン移動が起こっていると考えられる。また、化合物IVではストークスシフトを示す蛍光が現れず、蛍光量子収量はとても小さいので、主な species からの発光ではないと考えられる。このことから、励起状態で Aloesaponarin I、化合物Vでは A でプロトン移動が起こり、Aloesaponarin I、化合物IVでは B でプロトン移動が起こらないことがわかる。

また、計算結果 (Fig.4(a)) によると、Aloesaponarin I が A の部位でプロトン移動したとき、最低励起一重項 $\pi\pi^*$ 状態のエネルギーが安定化する (model 2)。B の部位でのプロトン移動では逆にエネルギーが上昇し (model 3)、A、B 両部位でプロトン移動するとさらにエネルギーが上昇する (model 4)。これは、一連の分子では A の部位のみで励起状態プロトン移動が起こる (Fig.4(b)) という実験結果をサポートする。

蛍光を發せず、B の部位でプロトン移動しない化合物IVは $^1n\pi^*$ から三重項へ項間交差していると考えられる (Fig.4(c))。

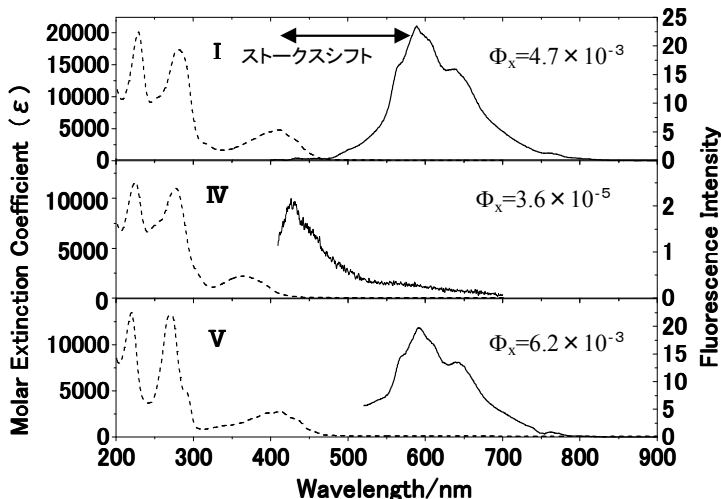


Fig.3 Aloesaponarin I とその関連物質の吸収 (破線)、蛍光スペクトル (実線)

Fig.4

(a) 計算結果

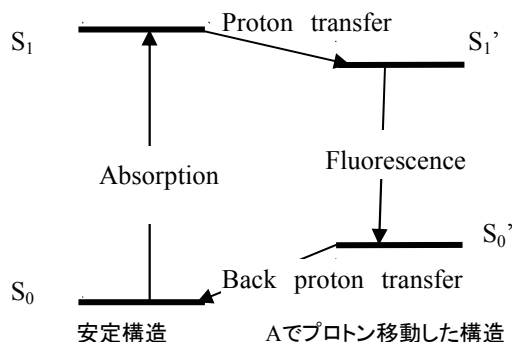
(実線 ; $^1\pi\pi^*$ 、破線 ; $^1n\pi^*$)

(b) Aloesaponarin I、化合物V の過程、

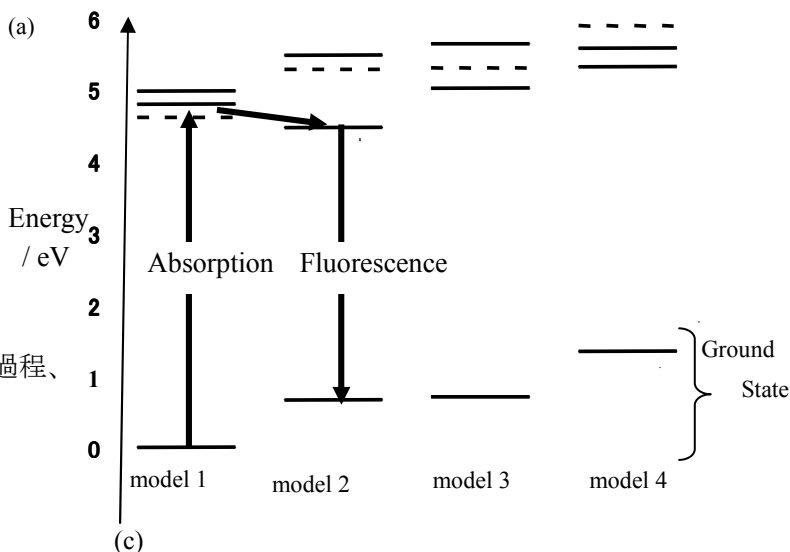
(c) 化合物IV の過程

(CIS/6-31G+**//HF/6-31G+**)

(b)



(a)



(c)

