

# 1P37

## 生体内過酸化水素をセンシングする蛍光プローブ分子の励起状態と発光メカニズム (熊本大院自然科学) ○二宮寿一・杉本 学

sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

**1.緒言** 近年、生体内分子の *in vivo* 検出に関する研究が活発に行われている。その一つとして、蛍光プローブ分子の開発がある。これは、ある反応部位、反応基質と特異的相互作用により発光挙動が変化する分子である。最近 Miller らは phenoxazine 骨格と xanthone 骨格に boronate 基を導入した、 $H_2O_2$  を標的とするユニークな蛍光プローブを報告した<sup>1)</sup>(図 1)。本研究ではこれらの蛍光プローブの分子構造と発光性の相関を明らかにし、より高性能のプローブ分子を設計するための指針を確立することを目的に、理論的研究を行った。

**2.計算方法** 基底状態の構造最適化に密度汎関数(DFT)法を用いた。交換相関項は B3LYP 汎関数を、基底関数には 6-31+G\*を用いた。励起状態計算には時間依存密度汎関数法(TDDFT)を使用した。

**3.結果と考察** PR1 と PR2 の基底状態の平衡構造で計算した  $S_3$  状態までの励起エネルギー準位( $\Delta E$ )を図 2 に示す。括弧内は振動子強度( $f$ )を示す。点線は  $f$  値と分子軌道から判断して、対応すると思われる準位を結ぶものである。PR1 では  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移の  $\Delta E$  は 3.16 eV であった。この励起に対する  $f$  は 0.314 であり、光学許容遷移である。PR1 を蛍光プローブに用いる場合、実験では 2.34 eV の励起光が用いられる。計算結果から、PR1 はこの励起光を吸収できないと考えられる。一方、PR2 では、最も  $\Delta E$  の小さな光学許容遷移は  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移であった。 $\Delta E$  は 2.74 eV であり、励起光より 0.40 eV の差があるが、この励起が光吸収に寄与すると考えられる。

次に図 2 同様、PX1 と PX2 の基底状態の平衡構造で計算した  $S_3$  状態までの励起エネルギー準位( $\Delta E$ )を図 3 に示す。PX1 では  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移の  $\Delta E$  は 3.51 eV であった。これは  $f$  が 0.087 と比較的小さい許容遷移である。 $S_0 \rightarrow S_3$  遷移は  $\Delta E$  が 4.22 eV、 $f$  が 0.368 であり、光学許容遷移である。PX1 を蛍光プローブに用いる場合、実験では 3.54 eV の励起光が利用される。この励起光では  $S_3$  状態への光吸収は起こらず、 $S_1$  状態への光吸収が起こると考えられる。このために PX1 が弱発光性となると考えられる。一方、PX2 は  $S_0 \rightarrow S_2$  遷移、 $S_0 \rightarrow S_3$  遷移は共に許容遷移であり、後者の方が遷移強度は強い。前者の  $\Delta E$  は 3.98 eV、後者が 4.02 eV であり、非常に近接している。これらの値は実験の励起光のエネルギーに近いため、光照射によって  $S_2$ 、 $S_3$  状態への励起が可能であると考えられる。この場合、特に  $f$  の差のために  $S_3$  状態への光吸収の方が強く起こると思われる。従って PX2 では  $S_3$  状態からの輻射遷移のために強い蛍光を示すものと思われる。

図 2、3 より、PR1/PR2 及び PX1/PX2 が蛍光プローブとなる理由は、 $H_2O_2$  との反応によって boronate 基が外れ、その結果、強い光学許容遷移に関与する  $\pi-\pi^*$  励起状態が安定化されることにあると考えられる。

1)E. W. Miller, A. E. Albers, A. Pralle, E. Y. Isacoff and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16652

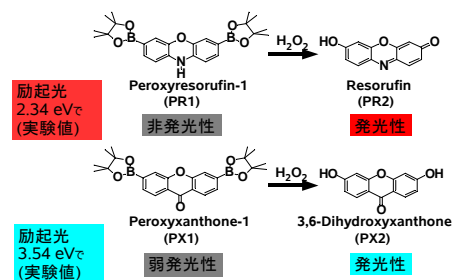


図 1 検討した分子 (PR1/PR2、PX1/PX2)

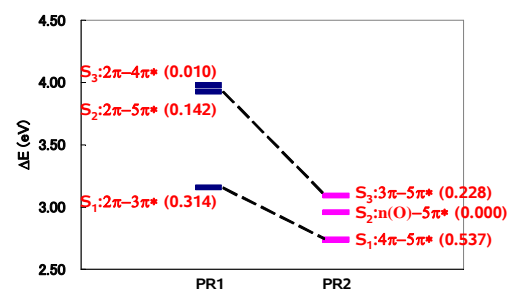


図 2 PR1 及び PR2 の励起エネルギー準位

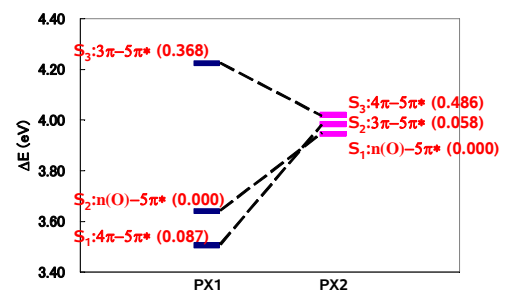


図 3 PX1 及び PX2 の励起エネルギー準位