

○江原正博^{1,2}、堀川武則¹、中辻 博^{1,3}、王子田彰夫¹、濱地 格¹
 (京大院工¹、京大福井セ²、量子化学研究協会³)

ehara@sbchem.kyoot-u.ac.jp

序 生体化学センサーは、酵素活性のリアルタイム測定や細胞レベルでの生理活性物質の検出を可能にすることから近年盛んに研究されている。最近、糖転移酵素反応の検出系としてアクリジン型蛍光錯体が開発された[1]。この蛍光錯体は Zn^{2+} イオン存在下で特徴的な蛍光変化を示し、リン酸エステルとの結合による蛍光の変化により反応の追跡を行なう。本研究では、この蛍光プローブ分子における Zn 錯体の安定構造と蛍光発光の変化のメカニズムについて研究した。

方法 Zn 錯体の基底状態の構造最適化は DFT 法を用いた。励起状態の理論計算は、DZ1P の基底関数を用いて SAC-CI SD-R 法で行った。励起状態の安定構造は、SAC-CI 法または CIS 法による構造最適化により求め、発光エネルギーは SAC-CI 法で計算した。溶媒効果は PCM モデルで評価した。

アクリジン型蛍光プローブ分子の一核および二核 Zn 錯体の構造

一核錯体ではアクリジンとアミンの窒素に配位した構造とアミンとビスピコリル基の窒素に配位した構造が安定である結果が得られた。二核錯体では、ビスピコリル-アミン N 配位構造が安定であるが、syn 型と anti 型の構造が同程度に安定であり、これら2つの構造が存在し、蛍光発光に寄与することが示された。

光誘起電子移動過程

アクリジン型蛍光プローブ分子の $\pi\pi^*$ 励起状態と電荷移動(CT)状態について、気相、水溶液中、および Zn^{2+} イオン存在下におけるエネルギー変化を図1に示す。気相では $\pi\pi^*$ 励起状態が CT 状態よりも安定であるが、水溶液中では CT 状態が $\pi\pi^*$ 励起状態よりも安定化する。この CT 状態の安定化の要因は、電荷移動による構造変化および溶媒和によるものであり、各々 1.37 eV, 1.20 eV 程度であることが分かった。このことから $\pi\pi^*$ 励起状態に光励起した後、電子移動過程がおり CT 状態に緩和し、蛍光強度が弱まるということが理論的に示された。さらに Zn^{2+} イオンが配位することにより、CT 状態は不安定化し、 $\pi\pi^*$ 励起状態からの発光が強くなる。このように、アクリジン型蛍光プローブ分子の蛍光発光の変化には励起による構造変化と溶媒効果が重要であることが示され、光誘起電子移動過程を理論的に説明することができた。

Zn^{2+} イオンによる蛍光変化

図1に Zn^{2+} イオンが配位した錯体の安定構造と、各々の錯体の $\pi\pi^*$ 励起状態からの蛍光発光エネルギー変化を示す。一核錯体では Zn^{2+} イオンはアクリジン環の窒素に配位してレッドシフトを示し、二核錯体では一核錯体からブルーシフトする結果が得られ、実験で観測されている特徴的な蛍光スペクトルの変化を説明することができた。また、二核錯体では syn 型と anti 型の構造が予測され、理論からは蛍光発光にはこれら2つの異なる構造が寄与する結果が得られた。

今後、溶媒効果について水素結合を含むより精密な取り扱いを行い、リン酸エステルとの結合による蛍光発光の変化について検討を行なう。

[1] A. Ojida, Y. Miyahara, J. Wongkongkatep, S. Tamaru, K. Sada, I. Hamachi, Chem. Asian J. 2006, 1, 555; A. Ojida, M. Inoue, Y. Mito-oka, H. Tsutsumi, K. Sada, I. Hamachi, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2052.

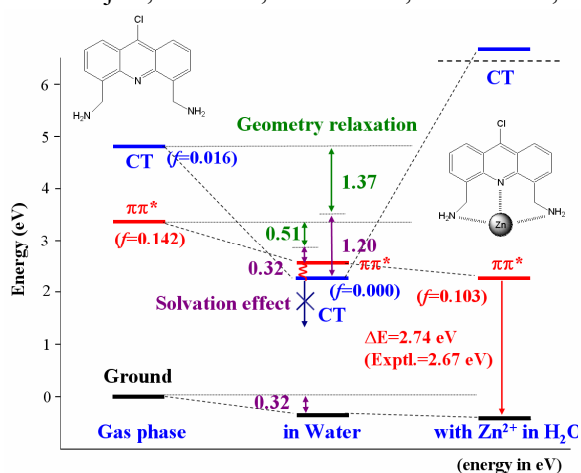


図 1. アクリジン型蛍光プローブ分子の光誘起電子移動過程のエネルギー図

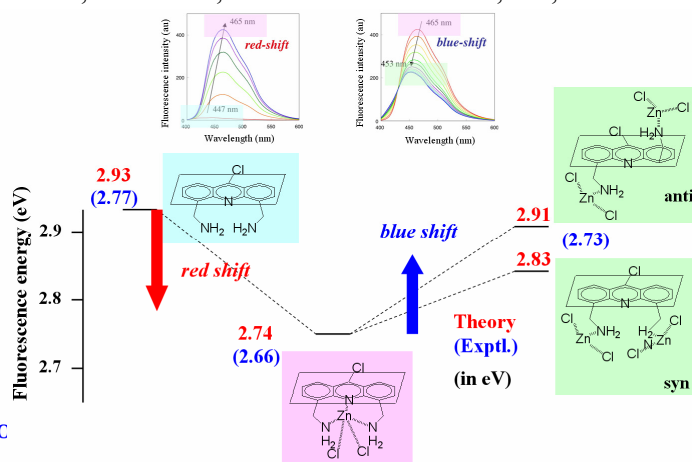


図 2. アクリジン型蛍光プローブ分子の一核および二核 Zn 錯体の構造と $\pi\pi^*$ 励起状態のエネルギー図