

論文要旨

学位論文題目 環境場を考慮した光機能性分子の励起状態に関する理論的研究

氏名 大塚 美穂

分子および原子は光を吸収することで電子的に励起される。こうしてできる電子励起状態は基底状態と異なる電子分布をもち、多種多様な化学現象を担う。このような背景から、近年、光を利用した機能の発現がますます期待されている。光機能の詳細な機構、すなわち、光機能を担う電子励起状態の特性や、機能を発現する分子環境において環境場が分子に与える影響など、分子レベルの機構の解明には理論計算が有用である。本論文は、2種の光機能性分子、3'-hydroxyechinenone (3'-hECN) および $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine, dppz = dipyrido[3,3-a:2',3'-c]phenazine) (図1) の励起状態特性とそれに対する環境場の影響について、理論計算に基づく考察をまとめたものである。前者の 3'-hECN はオレンジカロテノイドタンパク質 (Orange Carotenoid Protein: OCP) のクロモフォアであり、後者の $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ は DNA インターカレーターとして作用する。

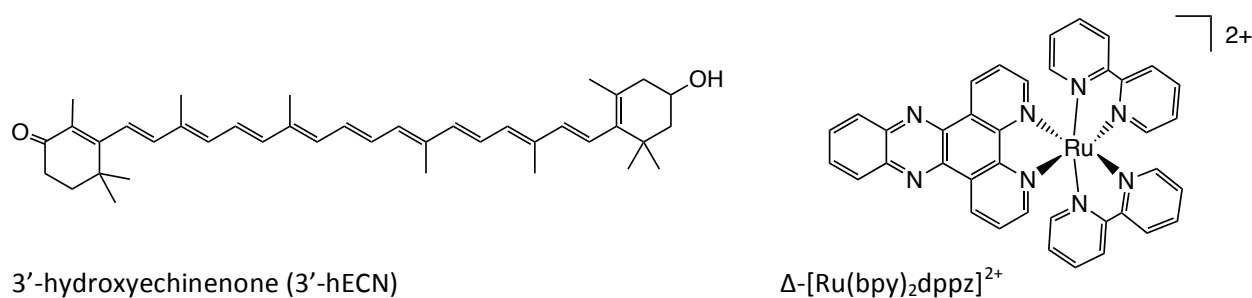


図 1. 3'-hECN (left) と $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ (right) の化学構造式

第 1 章では、電子励起状態のたどる経路や、3'-hECN および $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ が有する光機能とそれに関する先行実験・理論研究を概観した。

第 2 章では、3'-hECN とそのモデル系を対象として、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) および多参照摂動法 (MS-RASPT2) レベルの量子化学計算を行った結果について考察した。TD-DFT 計算から得られた $S_0(1^1A_g) \rightarrow S_2(1^1B_u^+)$ 遷移エネルギーは、OCP 中において形成される phenol および indole との水素結合によりレッドシフトを示し、これらの水素結合が実測の OCP 中におけるレッドシフトを引き起こすと考えられた。

MS-RASPT2 計算から、3'-hECN の S_1 は $2^1A_g^-$ 状態、 S_2 は $1^1B_u^+$ 状態であることが確認された。 $1^1B_u^+$ 状態は基底状態 ($1^1A_g^-$) や $2^1A_g^-$ 状態よりも大きな双極子モーメントを示した。また、共役鎖の中央にあたる C-C 結合のねじれ角が大きくなるにつれて、 $1^1B_u^+$ 状態の双極子モーメントは増大し、 S_1 状態に対する $1^1B_u^+$ 状態の寄与も大きくなることが明らかになった。これらの結果から、3'-hECN の

励起状態特性として、(i) S_1 状態は主に $2^1A_g^-$ 状態で記述され、そこに $1^1B_u^+$ の寄与が加わることで分子内電荷分離状態 (ICT) 性が現れること、また、(ii) C-C 結合に対するねじれ方向の核座標変位を起こすことで、 S_1 状態の ICT 性は増大することが示唆された。

環境場の影響について、3'-hECN のカルボニル酸素と tyrosine および tryptophan 残基との水素結合を点電荷モデルで評価した場合に、 $1^1B_u^+$ 状態の双極子モーメントおよび S_1 状態における $1^1B_u^+$ 状態の寄与はともに水素結合を考慮していない場合と比較して増加することが示された。したがって、OCP 中においてはそれらの水素結合により $1^1B_u^+/2^1A_g^-$ の mixing が増大し、有機溶媒中では見られない ICT 発光が観測されると解釈できた。また、不活性型 OCP と活性型 OCP が形成する静電ポテンシャルが 3'-hECN の励起状態特性に与える影響についての考察も述べた。

第 3 章では、 $[Ru(bpy)_2dppz]^{2+}$ について、異なる挿入環境における励起状態特性とそれに対する DNA の挿入環境場の影響を、MD シミュレーションおよび TD-DFT 計算により考察した。DNA 挿入下における錯体の dppz 配位子の窒素原子 (N_{phz}) まわりの水の水素原子 (H_w) の分布について、動径分布関数の立ち上がりは $N_{phz}-H_w$ 距離が 3.0 – 3.8 Å の位置にあり、DNA に結合していない錯体場合には 2.0 Å 付近に水素結合形成に対応するファーストピークが見られた結果と対照的であった。

孤立錯体および錯体と水 2 分子との複合体 $[Ru(bpy)_2dppz(H_2O)_2]^{2+}$ の TD-DFT 計算から、水分子と水素結合することで $^3MLCT_{dppz}$ 状態 (暗状態) が安定化することが示された。一方、DNA 挿入下における $N_{phz}-H_w$ の最近接距離 (3.0 – 3.6 Å) に水分子を配置したモデル錯体の励起状態特性は孤立錯体のもものと類似しており、 N_{phz} と水分子との局所的な相互作用が錯体の励起状態特性に及ぼす影響は小さいことが明らかになった。これらの結果から、DNA に挿入した錯体は N_{phz} と水との間に水素結合が形成されにくい環境にあり、 $^3MLCT_{dppz}$ 状態は安定化を受けづらいことが示唆された。

錯体まわりの DNA 構成原子を含めた TD-DFT 計算から、錯体の最低 3MLCT 状態は $^3MLCT_{bpy}$ であることが示され、 $^3MLCT_{bpy}$ 状態が DNA 挿入下における錯体の強い発光を担うことが示唆された。錯体まわりの DNA 構成原子がつくる静電ポテンシャルを見積もると、挿入環境の違いに依らず、相対的に dppz 配位子側が負、bpy 配位子側が正になっていることが示された。したがって、DNA 挿入下における錯体は、 $MLCT_{dppz}$ 状態よりも $MLCT_{bpy}$ 状態の方が安定化されやすい環境場にあることが示唆された。

第 4 章では、本論文の総括を述べた。本研究では、タンパク質や DNA という生体高分子における光機能性分子について、適切にモデルを構築して量子化学計算を適用することで、それぞれの励起状態特性についての知見を得て発光特性を考察した。光化学現象を記述するための適切なモデルおよび計算手法を用いることで、理論化学の立場から今後さらに光化学の発展に寄与することの重要性を指摘した。