

ボロン酸型蛍光プローブの発光・消光メカニズムのマーカスモデルによる解析

Analysis of luminous/quenching mechanism of Boronic Acid Fluorophore applying Marcus model

上智大理工 (M2) 吉永竜平, 小島楓矢, 川島瑞菜, 樺田英之, 橋本剛, 早下隆士, 江馬一弘

Sophia Univ., Ryohei Yoshinaga, Fuya Kojima, Mizuna Kawashima,

Hideyuki Kunugita, Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita, Kazuhiro Ema

E-mail: r-yoshinaga-k64@eagle.sophia.ac.jp

1. 研究背景

近年、分子認識センサーの開発が注目されており、糖を認識するボロン酸型蛍光プローブ (C1-APB) もその一つである。C1-APB は発光分子であるピレンと糖と結合する分子であるフェニルボロン酸がアミド結合した分子である (Fig.2 の挿入図)。この分子は単体ではその発光強度が弱い、糖と結合することでピレン本来の発光を回復するため、糖を認識する蛍光センサーとしての機能がある。このような分子について分析化学的な研究が盛んに行われている一方で、そのような分子認識に至るメカニズムとダイナミクスの解明は十分とは言えない。本研究の目的は C1-APB の糖認識メカニズムを物理学的な見地から考察、解明することである。これを明らかにすることで分子設計の指針となり、より効率の良い分子認識センサーの開発につなげたい。

2. 実験結果

C1-APB の基本的な消光メカニズムは光誘起電子移動 (PET) だと考えている。光励起した C1-APB の緩和は、Fig.1 に示すように、ピレン部の発光とピレン部からフェニルボロン酸部への分子内 PET の競合になり、発光が弱まる。しかし、糖と結合すると電子移動が阻害されその緩和は発光のみとなる。そこで、C1-APB について電子移動速度 (k_{pet}) を発光時間分解測定により実験的に求め、溶媒の水濃度依存性を調べたところ、Fig.2 のように水濃度によって急激に変化することがわかった。そのメカニズムを詳細に調査するため、 k_{pet} の温度依存測定を行い、マーカスモデルを用いて頻度因子 A とポテンシャル障壁 ΔG_a に分けて考察した。これにより電子移動メカニズムの詳細をとらえることができたので報告する。

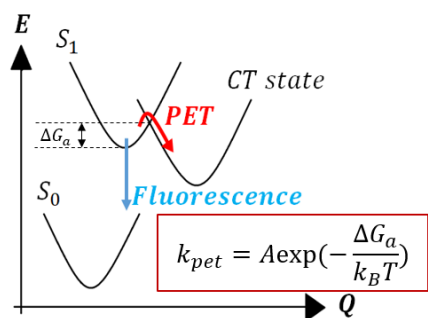


Fig.1 Picture of potential energy

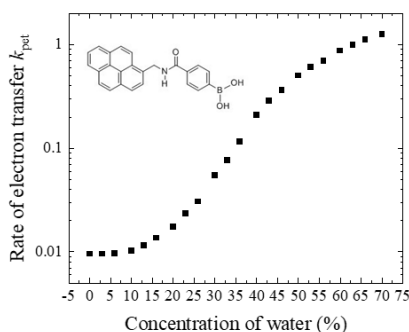


Fig.2 Solvent dependence of k_{pet} (DMSO/water)