

溶液中における励起状態化学反応の

分光学的・量子化学的観点からの探索

(東京大学大学院総合文化研究科) 須田 佳代

suda.kayo@mail.u-tokyo.ac.jp

溶液内の励起状態化学反応は光化学や分子分光学の面において長年研究されており、近年は有機合成でもその知見を利用して物質の合成が行われている。量子化学計算はこの励起状態における化学反応を記述する非常に強力な手法として用いられてきた。実験（分光学）・理論（量子化学）はいわば両輪の関係にあり、その両方の観点からの研究は現在も活発に行われている。GRRMはその有用性から必須となる手法の1つであり、現在溶媒効果を取り込んだ量子化学計算を可能にするために GRRM と reference interaction site model self-consistent field method coupled with the constrained spatial electron density distribution (RISM-SCF-cSED)との組み合わせを試みている。本講演はフラボノール分子の1つである 4-*N,N*-diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF)の溶液内の蛍光分光測定^[1-3]と量子化学計算^[4]の結果及び考察を中心に述べる。さらに、現在進めている GRRM を用いたヨウ素(I₇)の探索の結果について述べる。

DEAHF は光励起状態において分子内プロトン移動反応を起こし Normal*体と Tautomer*体から異なる蛍光を発するだけでなく Normal*体が溶媒和ダイナミクスを示すため、化学反応と溶媒和の関係を1分子で知ることが出来る興味深い分子である。講演者はイオン液体中において、励起波長の長波長シフトとともに DEAHF の Normal*体と Tautomer*体の蛍光強度比、すなわち励起状態における分子内プロトン移動反応収率が大きく変化することを定常蛍光測定により見出した^[1]。またその変化量はカチオンのアルキル鎖長が長くなるほど顕著であることを定量的に明らかにしてきた^[2, 3]。さらに時間分解蛍光分光を用いて溶媒和ダイナミクスについて詳細に検討した^[3]。これらの実験結果を元に、量子化学計算もガス中とアセトニトリル中で行っている^[4]。実験では“光る”状態の評価を行うのに対し、量子化学計算は“光らない”状態の評価も可能になる。実験の再現にとどまらず、光らないパスへの遷移を明らかにした。

GRRM と RISM-SCF-cSED の組み合わせへの着想は、DEAHF の研究遂行において手動での構造探索を通じて生まれたものである。現在、I₇をベンチマークとし計算を進めている。講演では得られた結果も合わせて報告する予定である。

References

- [1] Y. Kimura, M. Fukuda, K. Suda, M. Terazima. *J. Phys. Chem. B* **114**, 11847 (2010).
- [2] K. Suda, M. Terazima, Y. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 70 (2012).
- [3] K. Suda, M. Terazima, H. Sato, Y. Kimura. *J. Phys. Chem. B* **117**, 12567 (2013).
- [4] K. Suda, A. Sarinastiti, Arifin, Y. Kimura, D. Yokogawa. *J. Phys. Chem. B* **123**, 9872 (2019).