

Theoretical Study on Solvatochromism and Solvation Structures of Merocyanine Dyes Based on the Integral Equation Theory of Liquids

田中, 佑一

<https://hdl.handle.net/2324/1806818>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 田中 佑一

論 文 名 : Theoretical Study on Solvatochromism and Solvation Structures of Merocyanine Dyes Based on the Integral Equation Theory of Liquids
(液体の積分方程式理論に基づいたメロシアニン色素の
ソルバトクロミズムと溶媒和構造に関する理論的研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒は、化学分野における反応場、あるいは、生命活動における必要不可欠な要素であるなど、科学のさまざまな分野で重要な役割を果たしている。そのため、溶媒の性質について調べることは科学研究の重要な課題の一つである。溶媒の性質を知るための研究対象の一つとしてソルバトクロミズムを挙げることができる。ソルバトクロミズムとは、溶媒の種類によって溶液の色が変化する現象のことである。溶媒を変えたときの色の変化は溶液中に存在する溶質と溶媒の間の相互作用、または、溶媒と溶媒の間の相互作用を反映しており、ソルバトクロミズムを解析することでそれらについての情報を得ることができる。

そのような相互作用の分子レベルでの解明には、実験と対応した理論による解析が有効である。その際、ソルバトクロミズムには溶質分子の電子状態と溶媒分子の分布の両方が反映されるため、分子の電子状態計算の枠組みに溶媒効果を取り込んだ手法が必要である。そのような手法の代表例としては、連続誘電体近似を用いた PCM 法、量子/古典ハイブリッド型の QM/MM 法、液体の積分方程式理論を用いた RISM-SCF 法等が挙げられる。PCM 法は溶媒を一様な連続誘電体として取り扱っているため、溶媒近傍の溶媒和構造の不均一性や水素結合などの局所的な相互作用を記述することができない。また QM/MM 法は溶媒分子を古典粒子としてあらわに扱うが、分子の電子状態計算と分子シミュレーションなどの計算の繰り返しによる計算コストが大きく、また、平均化の際の溶媒配置のサンプリングや取り扱う溶媒分子の数の任意性といった問題が存在する。一方、RISM-SCF 法は QM/MM 法と同様に溶媒分子をあらわに扱うことができ、QM/MM 法よりも小さい計算コストで溶質分子の電子状態と溶媒分子の分布を得ることができる。また、サンプリングや溶媒分子の数の任意性などの問題も存在しない。そのため、RISM-SCF 法に代表される液体の積分方程式理論と分子の電子状態理論のハイブリッド法はソルバトクロミズムを解析する上で有力な手法の一つである。

本論文は、液体の積分方程式理論と分子の電子状態理論のハイブリッド法を用いてソルバトクロミズムと溶媒和構造の解析を行った三つの研究をまとめたものである。

①RISM-SCF 法によるメロシアニンの励起状態に対する溶媒効果の理論的研究

Streptopolymethinemerocyanine(SPMC)は共役鎖とその両端に酸素原子とアミノ基を持つモデル系メロシアニンである。この分子は孤立状態において、共役鎖が長くなるにつれて励起エネルギーが減少することが知られているが、溶液中において鎖長が変化したときに励起エネルギーがどの

ように特徴的に変化するか、その変化はどのような溶媒分布によるものかはこれまで明らかにされていなかった。RISM-SCF 法と時間依存密度汎関数理論を用いて溶媒(水、メタノール、アセトニトリル)中での励起エネルギーの計算を行った結果、いずれの鎖長においても溶液中で π - π^* 励起エネルギーは減少し、 n - π^* 励起エネルギーは増加することを見出した。また、その変化の度合いは、水中、メタノール中、アセトニトリル中の順序であった。これは SPMC-溶媒間相互作用がそれぞれの溶媒によって異なることを示唆している。動径分布関数に現れるピークの位置や高さから、溶液中での励起エネルギー変化の度合いの順序について分子論的な解釈を与えた。また、溶液中でも鎖長が長くなるにつれて、 π - π^* 、 n - π^* 励起エネルギーともに減少し、その減少は孤立状態とほぼ同程度であることを見出した。このことは SPMC-溶媒間相互作用の大きさの鎖長依存性が小さいことを示唆している。

②3D-RISM-SCF 法によるブルッカーメロシアニンの吸収スペクトルに対する

溶媒効果・置換基効果の解析

ブルッカーメロシアニン(Brooker's merocyanine, BM)は大きなソルバトクロミックシフトを示す色素分子であるが、BM の酸素原子のオルト位を *t*Bu 基に置換した di-*t*Bu BM ではそのシフトが BM よりも減少することが知られている。その要因としては、かさ高い *t*Bu 基による立体障害が考えられている。しかしながら、溶媒効果と置換基効果の両方について系統的に調査し、詳細なメカニズムや微視的な描像を明らかにした理論的研究はこれまでなかった。3D-RISM-SCF 法と時間依存密度汎関数理論により溶媒(テトラクロロメタン、クロロホルム、アセトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、メタノール、水)中の BM と di-*t*Bu BM の励起エネルギーを計算した結果、溶媒の極性が増加するにつれて励起エネルギーは減少し、クロロホルム中で最小値となり、その後は増加するという実験結果をよく再現した。また、溶質-溶媒間相互作用エネルギーや空間分布関数の解析から *t*Bu 基の立体障害によって吸収スペクトルに対する溶媒効果が減少していることが明らかとなった。さらに、吸収スペクトルに対する置換基効果は極性の大きな溶媒中でより大きくなることが示された。

③3D-RISM-SCF 法による水-メタノール混合系におけるブルッカーメロシアニンの

ソルバトクロミズムと選択的溶媒和の研究

混合溶媒中では、選択的溶媒和、すなわち、ある溶媒が他の溶媒よりも選択的に溶質分子に溶媒和し、溶質分子近傍の溶媒のモル分率がバルク中の溶媒のモル分率から変化するという現象が起こる。水-メタノール混合溶媒中における BM の励起エネルギーのシフトは、メタノールのモル分率の変化に対して非線形になるという実験結果が得られており、これはメタノールが BM に対して選択的に溶媒和していることが原因であると考えられていた。しかしながら、そのことを示す直接的なデータは従来得られていなかった。3D-RISM-SCF 法と時間依存密度汎関数理論を用いて各モル分率の溶媒中での励起エネルギーを計算したところ、実験で見られた非線形的な振る舞いを再現した。さらに、溶質周りの配位数の解析からメタノールが選択的に溶媒和していることを示した。また、自由エネルギー解析を行ったところ、自由エネルギーおよびその成分がメタノールの選択的溶媒和が原因であると考えられる非線形的な振る舞いを示した。自由エネルギーおよびその成分はメタノールのモル分率に対して単調増加もしくは単調減少するが、それはメタノールが多い溶媒中では水が多い溶媒中と比べて溶質-溶媒間静電相互作用および水素結合が減少していることに起因していると解釈される。励起エネルギーの非線形的な振る舞いは、メタノールの選択的溶媒和によって引き起こされるエネルギーシフトが励起状態よりも基底状態の方が大きいことから説明される。