

# 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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	中野 晴之
	副 査	九州大学	教授	寺寄 亨
	副 査	九州大学	准教授	大橋 和彦
	副 査	九州大学	准教授	吉田 紀生

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

溶媒は化学のみならず、生物学などさまざまな自然科学の分野で重要な役割を持つため、溶媒の性質の調査は重要な研究課題の一つである。溶媒の種類に依存して溶液の色が変化する現象であるソルバトクロミズムは溶液中に存在する溶質-溶媒間相互作用、あるいは溶媒-溶媒間相互作用を反映しているため、色素分子のさまざまな溶媒中での吸収スペクトルを解析することでこれらの相互作用に関する知見が得られると期待される。また、溶質分子周りの溶媒和構造やその形成メカニズムが吸収スペクトルの実験結果より推定されているが、実験で測定しているのはあくまで吸収スペクトルであり、溶媒和構造やその形成メカニズムを示す直接的なデータが得られるわけではない。したがって、溶媒和構造を直接求められる理論的研究は重要であり、実験からの推定を検証するのにも有用であるといえる。

ソルバトクロミズムは溶質の電子状態と溶媒の分布の両方が関与しているため、理論的研究の際には溶媒効果を取り込んだ量子化学計算手法を用いる必要がある。溶媒を取り扱うモデルにはいくつか種類があり、それらと量子化学計算を組み合わせた手法の代表例として、PCM 法、QM/MM 法、RISM-SCF 法などが挙げられる。PCM 法では溶媒を連続誘電体として扱っており、その近似によって計算コストを大幅に削減することに成功しているが、分子レベルの局所的な構造を記述することができなくなっている。QM/MM 法では溶媒分子を古典粒子として扱うことで局所的な構造を記述できるようにし、また分子動力学法やモンテカルロ法と組み合わせ、溶媒配置をサンプリングすることで、統計平均化された熱力学量や溶媒和構造を得ることができる。しかし、電子状態と溶媒分布の繰り返し計算による計算コストが大きい、適切な溶媒配置のサンプリングが困難、といった問題点が存在する。RISM-SCF 法は液体の積分方程式理論を用いた手法であり、溶媒和構造は積分方程式の解析解として得られる。この手法には、(1)分子レベルでの溶媒和構造を少ない計算コストで求めることができる、(2)統計誤差が存在しない、(3)自由エネルギーを解析的に求めることができ、自由エネルギーを各成分に分割しての解析も容易に行える、といった利点があるため、ソルバトクロミズムを理論的に研究する手法として有用である。

本論文では、液体の積分方程式理論をメロシアニン色素のソルバトクロミズムと溶媒和構造の解析に適用し、以下の成果が得られている。

## 1. RISM-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(第 2 章)

モデル系メロシアニンである Streptopolymethinemerocyanine(SPMC)の励起エネルギーに対する溶媒依存性と鎖長依存性について、RISM-SCF 法を用いて調査されている。いずれの鎖長においても溶媒(水、メタノール、アセトニトリル)中で  $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーは減少し、 $n-\pi^*$ 励起エネルギーは増加した。また、その変化の度合いは、水中>メタノール中>アセトニトリル中という順序であった。溶媒和構造を示す動径分布関数を解析することによって、各溶媒中での SPMC-溶媒間相互作用の違いによって変化の度合いがこの順序になることが示唆された。また、孤立状態と溶媒中における励起エネルギーの鎖長依存性の比較により、SPMC-溶媒間相互作用の鎖長依存性は小さいことが示された。

## 2. 3D-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(第 3 章)

ブルッカーメロシアニン(BM)の吸収スペクトルに対する溶媒効果と置換基効果について、3D-RISM-SCF 法を用いて調査されている。溶媒の極性が増加した際の励起エネルギーの計算値の振る舞いは対応する実験結果をよく再現していた。また、置換基効果の起源は *t*-Bu 基の立体障害によるものであるということが溶質-溶媒間相互作用エネルギーと空間分布関数の解析から示された。加えて、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溶質-溶媒間相互作用エネルギーから示された。

## 3. 3D-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(第 4 章)

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モル分率に対する非線形的な振る舞いについて、3D-RISM-SCF 法を用いて調査されている。励起エネルギーの計算値は実験結果をよく再現しており、配位数の解析によってメタノールの選択的溶媒和が起きていることが明らかとなった。また、自由エネルギー解析によって、自由エネルギーおよびその成分も非線形的な振る舞いをする事が示されたが、この振る舞いもメタノールの選択的溶媒和が起源となっていると推測される。自由エネルギーおよびその成分のメタノールのモル分率に対する単調増加および単調減少は溶質-溶媒間相互作用および溶媒-溶媒間相互作用の違いを反映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基底状態と励起状態のエネルギーが不安定化する方向にシフトすることと、基底状態のシフトの方が励起状態のシフトよりも大きくなることから説明される。

上述のように、本論文は液体の積分方程式理論を用いることによってメロシアニン色素のソルバトクロミズムと溶媒和構造の分子論的なメカニズムを明らかにしている。また、液体の積分方程式理論が溶液中における化学現象を分子レベルから解明する可能性があることを示している。これらの成果は化学分野に対する寄与が少なくない。よって、本研究者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。