

# A3-04

## コンピュータの力でラジカル発生過程を観ることはできるか？

横川大輔（東大総文）

近年、ラジカルを利用した化学反応の開発が盛んに行われるようになってきた。発表者が参画する学術変革領域「炭素資源変換を革新するグリーン触媒科学」では、このラジカルを制御することにより、豊富な炭素資源を原料とする付加価値の高い有機分子の無駄のない迅速な合成を目指している。

このラジカルの制御において極めて重要になるのは、どのようにラジカルを発生させて、不安定なラジカルをどのように次の反応へとつなげるかである。特にラジカルの発生過程では、従来の熱を介したエネルギー移動だけでなく、光や電気を用いたエネルギー移動を駆使することにより、できるだけ効率の高いアプローチが期待されている。そのためには、ラジカル発生過程の詳細なメカニズム解明が必要不可欠である。

従来の反応メカニズム解析では、結晶構造解析や分光学的アプローチが多く用いられてきた。しかしラジカルは非常に不安定であることが多く、従来の実験的な解析方法を用いることができない例が多々あった。そこで、この問題を克服するため、発表者は理論化学的アプローチに取り組んできた。ここでは一例として、ラジカル発生過程で広く用いられている光触媒であるイリジウム錯体([Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy]<sup>+</sup>)の光励起後のエネルギー失活過程について紹介する。

光励起後の[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy]<sup>+</sup>のエネルギー失活過程は、これまでも分光学的なアプローチで検討がなされてきた。Ir 原子の重元素効果から[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy]<sup>+</sup>の失活過程においては、一重項励起状態から三重項状態への交換交差(ISC)が含まれていることは知られていたが、非常に速い遷移過程であるため、詳細な検討は限られていた。そこで我々は、この遷移過程を明らかにするため、当研究室で開発してきた溶媒和理論と量子化学計算のハイブリッド法である RISM-SCF-cSED 法<sup>1,2,3</sup>を用いて検討を行った。電子状態は(時間依存)密度汎関数法を用いて計算し、構造最適化計算、エネルギー計算はすべて溶媒効果を考慮しながら行った。

励起後の[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy]<sup>+</sup>の構造は、S<sub>0</sub>状態と T<sub>1</sub>状態に対して構造最適化で得られた原子座標(**R**<sub>S</sub>、**R**<sub>T</sub>)を用いて、

$$\mathbf{R}(a) = a\mathbf{R}_S + (1 - a)\mathbf{R}_T$$

で記述した。*a*を横軸に[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy]<sup>+</sup>を垂直励起した直後の S<sub>1</sub> と S<sub>2</sub> 状態のエネルギーを縦軸に取ったものを図 1(a)に示す。励起直後は溶媒分子が緩和する時間がないため、溶媒分子の配向は S<sub>0</sub> 状態と同じものになっている。しかし励起状態で溶媒分子の配向が緩和すると図 1(b)に示すようにエネルギー曲面が大きく変化し、S<sub>1</sub> 状態と S<sub>2</sub> 状態の並びが逆転する。この大きく安定化を受けた S<sub>2</sub> 状態から ISC を経て三重項状態へ遷移することが示唆された。

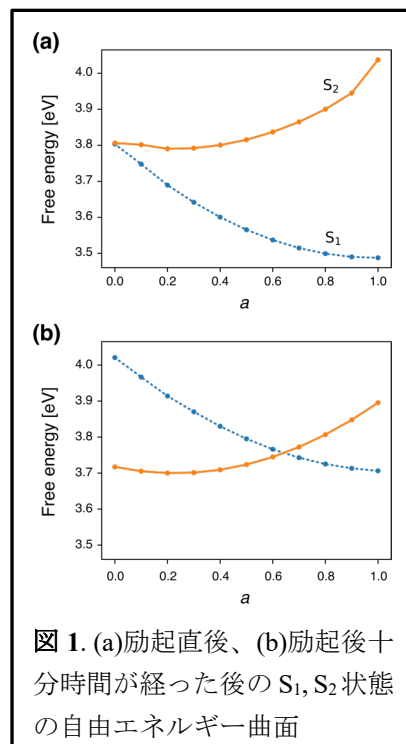


図 1. (a)励起直後、(b)励起後十分時間が経った後の S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> 状態の自由エネルギー曲面

- 1) D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 244504.
- 2) D. Yokogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 1540.
- 3) K. Imamura, D. Yokogawa, H. Sato, *J. Chem. Phys.* **2024**, 160, 050901.

### PROFILE

横川 大輔（東京大学大学院総合文化研究科・准教授）

①2008 年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻(博士課程)修了、博士(工学)。2009 年大阪大学蛋白質研究所 JSPS 特別研究員(SPD)、2011 年名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系)助教、2013 年名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 特任准教授を経て 2018 年より現職②物理化学、量子化学③第 67 回日本化学会進歩賞、平成 31 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞など④金属錯体の量子・計算化学(共著)、⑤理論化学研究会、溶液化学研究会