

2'-Hydroxychalcone 光環化反応の理論的研究

(上智大理工¹) ○高久 ゆりか¹・南部 伸孝¹

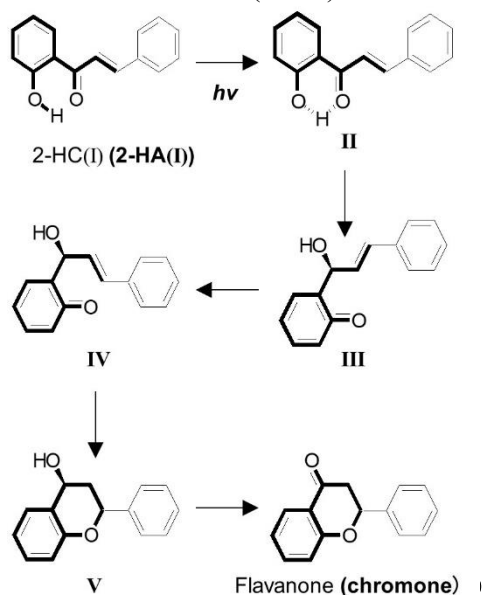
Theoretical study of 2'-hydroxychalcone photochemical cyclization reaction (¹ Sophia. Univ.)

○Yurika Takaku,¹ Shinkoh Nanbu¹

The 2'-hydroxychalcones transform to flavanones by absorbing of UV or DUV light. It is known that the quantum yield depends on the solvent and the derivative. Regarding the cyclization reaction process from the third singlet electron excited state S_3 , pump-probe spectroscopy experiments and TDDFT computational studies by Yokoyama *et al.* have revealed the process via S_3/S_2 and S_2/S_1 conical intersections. However, there are still many unclear points due to the low quantum yield of the reaction itself. In this study, the non-adiabatic *ab initio* MD simulation after vertical excitation to the S_2 state was performed for the cyclization reaction of 2'-hydroxychalcones under a benzene solvent. The transitions between singlet-triplet states that occur according to intersystem crossing was considered in the simulation.

Keywords : Chalcones; Intersystem Crossing; Photochemical cyclization; Molecular Dynamics

フラバノン植物中に広く存在する環状化合物である。2'-ヒドロキシカルコン(2-HC)は紫外光や深紫外光の吸収により、ヒドロキシ基のプロトンがカルボニル基の酸素へと移動した後に炭素 2 重結合の 180°回転が 2 度起こることでフラバノン分子へと環化することが知られており、溶液の種類や誘導体種により量子収率が左右される事象が分かっている¹⁾。3 番目の一重項電子励起状態 S_3 からの環化反応プロセスに関し、Yokoyama らによるポンププローブ分光実験および TDDFT 計算研究²⁾により S_3/S_2 および S_2/S_1 円錐交差を介するプロセスが明らかになっているが、反応自体の量子収率の低さから依然として不明な点が多い。以前に 2-HC のモデル分子として 2-ヒドロキシアクリルフェノン(2-HA)を用いた分子動力学(MD)シミュレーションを行っているが、



より詳細な理論的知見を得るため、溶液中における 2-HC の S_2 状態への光励起後の環化反応について、一重項-三重項間の項間交差にしたがって発生する状態遷移を考慮した非断熱 MD シミュレーションを行い、その結果を論ずる。

1) Quantum Chemical Studies on Photoinduced Cis-Trans Isomerization and Intramolecular Hydrogen Atom Transfer of 2'-Hydroxychalcone. Y. Norikane, U. Nagashima, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 107, **2003**, 8659.

2) Femtosecond electronic relaxation and real-time vibrational dynamics in 2'-hydroxychalcone. Y. Yamakita, T. Kobayashi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, **2019**, 5344