

アクリジニウムエステルの化学発光機構に現れる項間交差過程における溶媒効果の理論的解析

(上智大理工¹) ○神山 昇大¹・高久 ゆりか¹・村上 龍大¹・南部 伸孝¹

Theoretical analysis of solvent effect in the intersystem crossing process appearing in the chemiluminescence mechanism of acridinium esters (¹*Sophia University*)

○Shota Kamiyama,¹ Yurika Takaku,¹ Tatsuhiko Murakami,¹ Shinkoh Nanbu¹

In order to clarify the chemiluminescent process of acridinium ester which reacts with hydrogen peroxide ion, the molecular configurations in solvent have been estimated by isobaric-isothermal ensemble calculation. Four different fixed distances between 2 reactants have been first obtained. Nonadiabatic *ab initio* MD simulations based on PME-ONIOM method, which is taken the solvation effect into account, for four configurations have been carried out. The results indicate the nonadiabatic transition occurs from ground state to lowest triplet state before the hydrogen peroxide ion binds to the acridinium ester.

Keywords : Acridinium ester; Chemiluminescence; Intersystem crossing

九州大学の中國学博士らにより合成された新規アクリジニウムエステルは、中性条件下で過酸化水素イオンと反応後ジオキセタン構造を持つ中間体を経由し、化学発光を発生させる化合物である¹⁾。本研究では、溶液内においてアクリジニウムエステルと過酸化水素イオンがどのような反応過程を辿るのかを明らかにするため、あらわな溶液モデルを用いて化学発光過程の理論的探索を目的とした。まず化合物 1 (Fig.1 参照) と過酸化水素イオンを異なる距離で固定した系に対し、古典分子動力学(MD)シミュレーションを実施した。続いてそれぞれの古典 MD シミュレーション結果で得られた構造を用い、PME ONIOM モデル²⁾を取り入れた非断熱 *ab initio* MD シミュレーションを実施し、Zhu-Nakamura 理論を用いて非断熱遷移判定を行った。その結果、化合物 1 と過酸化水素イオンが 2 Å 離れた条件で、スピン一重項基底状態(S_0)からスピン三重項第一励起状態(T_1)への項間交差が 36.7 ~ 40% の確率で起こることが分かった。すなわち、化合物 1 が過酸化水素イオンと反応し中間体を生成する前に、 T_1 状態へ遷移する新たな反応経路が示唆された。

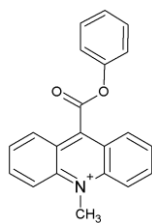


Fig. 1. Structure of Acridinium Ester

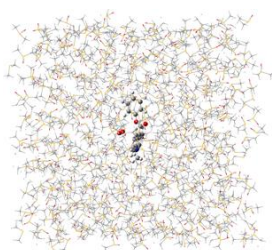


Fig. 2. Solution Model

Table. 1. The Result of Nonadiabatic *ab initio* MD Simulation

Condition	The Number of Simulation	Possibility of Transition
B3LYP / MIDI4*	40	40 %
M062-X / MIDI4*	30	36.7 %

1) Nakazono, Nakamura, Kubota, Oshikawa and Nanbu, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 2450-2461.

2) Kobayashi, Nanbu, *Chem. Phys.* **2015**, 461, 47-57.