

時間分解紫外分光法と化学反応経路自動探索法による桂皮酸エステルの *trans* → *cis* 光異性化経路の解明

¹広島大院理, ²分子研, ³総研大, ⁴東北大金研, ⁵北大院理, ⁶JST-さきがけ, ⁷台湾国立交通大

○木下真之介¹, 村松悟¹, 井口佳哉¹, 高口博志¹, 白男川貴史^{2, 3}, 江原正博^{2, 3}, 山崎馨⁴, 原渕祐^{5, 6}, 前田理⁵, 江幡孝之^{1, 7}

桂皮酸誘導体は、紫外光を吸収した後、*trans* → *cis* 光異性化する (Fig. 1)。先行研究より、フェニル基に OH 基が置換した桂皮酸エステルの構造異性体 (*p*-, *m*-, *o*-Hydroxy methylcinnamate) の光異性化経路が OH 基の位置によって異なることが分かった[1]。本研究では、時間分解紫外分光法と化学反応経路自動探索法を用いて、最も単純な構造の桂皮酸エステルである Methylcinnamate (MC) の光異性化経路を調べた。

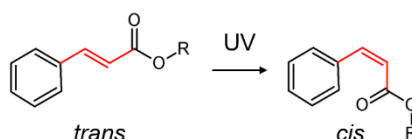


Fig. 1 *trans* → *cis* photoisomerization of cinnamate

レーザー誘起蛍光法と二波長共鳴二光子イオン化法で測定した極低温気相状態の MC の電子スペクトルには、 $S_1(n\pi^*)$ と $S_2(\pi\pi^*)$ の電子遷移が観測され、そのエネルギー差は、 630 cm^{-1} であった。 $S_1(n\pi^*)$ の $v=0$ での蛍光寿命は 8.5 ns と求まり、励起エネルギーに依存して短くなるため、三重項状態へ項間交差することが分かった。一方、時間分解紫外分光法で $S_2(\pi\pi^*)$ 寿命を 10 ps 以下と求め、 $S_1(n\pi^*)$ へ内部転換することが分かった。また、 $S_2(\pi\pi^*)$ から緩和して生成する $T_1(\pi\pi^*)$ が観測された[2]。

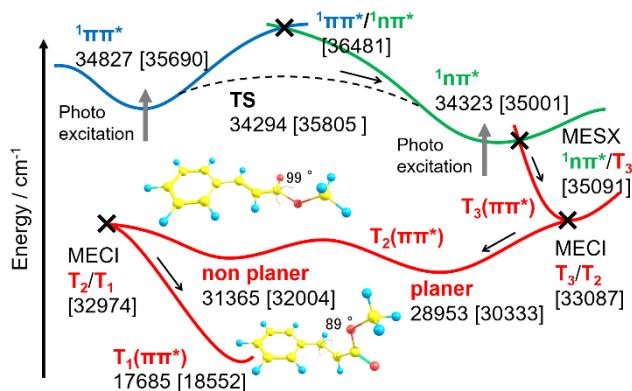


Fig. 2 Photoisomerization route of MC.

GRRM 開発者版と ω B97XD/6-311G(d,p) レベルの TD-DFT 計算を用いて、MC の光異性化経路を探索した結果を Fig. 2 に示した。括弧内の値は、ゼロ点補正していないエネルギーである。まず、 $S_1(n\pi^*)$ に光励起すると minimum energy seam of crossing (MESX) (${}^1n\pi^*/T_3$) を経由して $T_3(\pi\pi^*)$ に項間交差した後、 $T_2(\pi\pi^*)$ へ緩和する。一方、 $S_2(\pi\pi^*)$ に光励起すると $S_1(n\pi^*)$ へ内部転換し、 $S_1(n\pi^*)$ 励起の場合と同様の経路で $T_2(\pi\pi^*)$ 状態へ緩和する。さらに、 $T_1(\pi\pi^*)$ の安定構造として C=C 結合が約 90° ねじれた構造 (17685 cm^{-1}) が得られた。

以上の実験・計算結果より MC の主要な緩和経路を“ $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$ ”と結論した。

【参考文献】 [1] S. Kinoshita et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 17583-17598.

[2] S. Kinoshita et al. Phys. Chem. Chem. Phys. in press. DOI: 10.1039/C9CP02914A