

2A11

Methyl-4-hydroxy cinnamate のトランス - シス光異性化に及ぼす水素結合効果
(広島大院・理¹,分子科学研究所²) 島田大樹¹、井口佳哉¹、江原正博²、江幡孝之¹

Effect of hydrogen-bonding on the *trans* to *cis* isomerization methyl-4-hydroxycinnamate

(Hiroshima Univ.¹,Institute for Molecular Science²) Daiki Shimada¹,
Yoshiya Inokuchi¹,Masahiro Ehara²,Takayuki Ebata¹

【序】 Methyl-4-hydroxycinnamate(OMpCA)は、PYP の光誘起トランス-シス異性化のモデル分子として最近活発な研究がなされている。我々は昨年の本討論会で、OMpCA は水酸基が水和すると、この光異性化速度が遅くなることを発表した。本研究では、水素結合の強度の違いが光異性化速度にどのように影響するかを研究するために、水和クラスターよりも水素結合の強いアンモニア分子とのクラスターについて同様な研究を行なった。

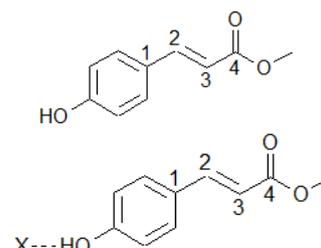


図1 OMpCA の構造
X=H₂O,NH₃

【実験】 加熱した試料気体とキャリアガスの混合ガスをパルスノズルで真空チャンバー内に噴出し、スキマーを用いて超音速分子線とした。ナノ秒とピコ秒それぞれの波長可変紫外(UV)レーザーを用いて、OMpCA とその水素結合クラスターの S₁-S₀ 共鳴二光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定し、また赤外(IR)レーザーを用いて IR-UV 二重共鳴赤外スペクトルを測定した。またピコ秒レーザーによるポンプ - プロブ法を用いて、S₁ 状態の寿命の測定を行った。電子励起状態計算は、SAC-CI(d)+diffuse により行なった。

【結果・考察】 1. S₁-S₀ R2PI スペクトル

図2にそれぞれピコ秒(赤)、ナノ秒(青)レーザーで測定したOMpCA とその水素結合クラスターのR2PIスペクトルを示す。s-cis と s-trans の帰属は Smolarek らの研究に基づいて行った。モノマーではどちらも各バンドは比較的バンド幅が広いが、水素結合クラスターではナノ秒レーザーで測定したスペクトルがよりシャープにでてくる。この理由として、クラスターの方が回転温度が低いこと、S₁ 励起状態の寿命の違いが挙げられる。水素結合体の電子遷移のレッドシフトは H₂O とのクラスターでは 700cm⁻¹ に対して NH₃ とのクラスターでは 1000cm⁻¹ と大きく、NH₃ との水素結合のほうが強いことが示唆される。

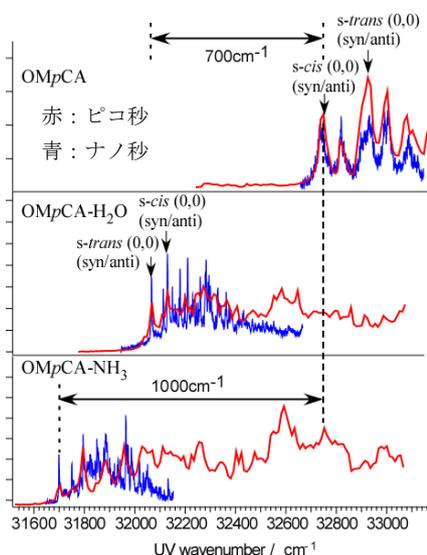


図2 R2PI スペクトル

2. 赤外スペクトル

図3にOH振動領域におけるOMpCA とその水素結合クラスターの赤外スペクトルを示す。モノマーではOH伸縮振動が3650cm⁻¹の位置に現れるのに対して、H₂Oクラスターでは150cm⁻¹、NH₃クラスターでは410cm⁻¹とより大きくレッドシフトしていることが分かり、従って水素結合の強度はNH₃のほうがH₂Oより強い。またクラスターになるとそのバンドがブロードになり、NH₃クラスターではそれが顕著である。

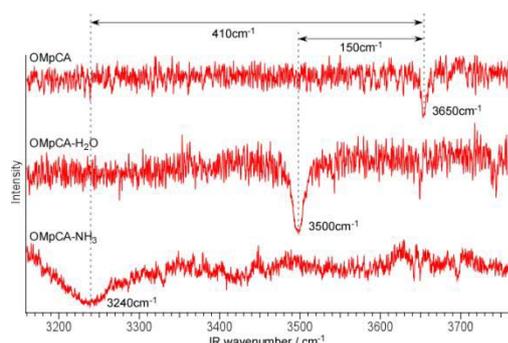


図3 IR-UV スペクトル

3. S₁ 電子状態の寿命

モノマーの S₁ 状態寿命は、s-trans と s-cis のバンドオリジンでそれぞれ 9ps と 8ps が得られた。一方クラスターのバンドオリジンの寿命は、H₂O クラスターと NH₃ クラスターでそれぞれ 1.1ns と 6.0ns と 2 ケタ以上長くなる。励起状態の時間変化はエネルギーを大きくしていくと、以下の式で示すような 2 成分の減衰曲線を示すようになる。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

余剰エネルギーが H₂O クラスターでは 600cm⁻¹ 以上、NH₃ クラスターでは 1000cm⁻¹ 以上になるとどちらも寿命が 10ps 程度となる。水素結合クラスターの寿命を速度定数で換算してプロットしたものを図4に示す。

4. S₁ 電子状態のポテンシャルエネルギー曲線

OMPCA とその水和クラスターは MP2 および DFT(B3LYP,M06-2X) で構造最適化を行ない、SAC-CI/D95(d)+diffuse でエネルギー計算を行なった。まず平面構造において 3 つの電子励起状態 S₁(π π*), S₂(π π*), S₃(n π*) が存在することが分かった。次に二面角 φ₁₂₃₄ 周りに回転させて計算を行なった(図5)。するとモノマーでは、S₁ 状態は二面角が大きくなるにしたがってエネルギーがスムーズに小さくなっていく。そして基底状態との円錐交差により異性化が達成される。一方 H₂O クラスターでは、φ=165° の位置に約 200cm⁻¹ のバリアが存在する。そのため異性化の速度が遅くなると考えられる。余剰エネルギーを大きくすると、そのバリアを超え異性化が達成される。図4の赤と青のプロットはそれぞれ s-trans と s-cis によるものと考えているが、H₂O クラスターでは s-trans は

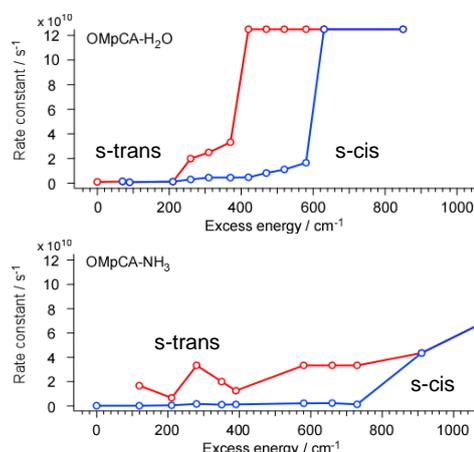


図4 速度定数プロット

400cm⁻¹、s-cis は 600cm⁻¹ で寿命が著しく短くなる。それに対して、NH₃ クラスターでは余剰エネルギーの増加とともに寿命は短くなるが、H₂O クラスターのような著しい寿命の変化は見られていない。NH₃ クラスターのポテンシャルエネルギー曲線は現在計算中である。

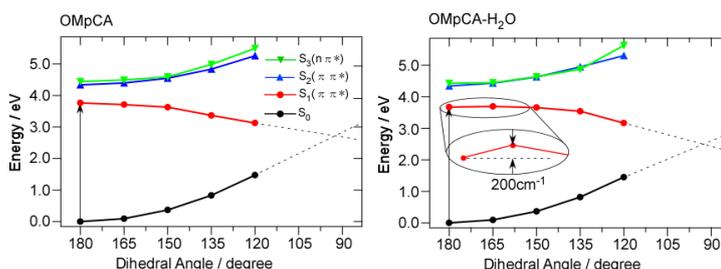


図5 二面角の違いによる各状態のエネルギー

左 : OMPCA 右 : OMPCA-H₂O

【参考文献】(1) Smolarek, S.; Vdovin, A.; Tan, E. M. M.; de Groot, M.; Buma, W. J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4393-4399.

(2) de Groot, M.; Gromov E. V.; Koppel, H.; Buma, W. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4427-4434