

p-Methoxy Methyl Cinnamate の電子励起状態
の異性化を含めた無輻射過程についての研究

(広島大学院・理) ○山本 冠仁, 宮崎 康典, 井口 佳哉, 江幡 孝之, 灰野 岳晴

Study on Nonradiative Decay Process including the Isomerization of
p-Methoxy Methyl Cinnamate

(Hiroshima Univ.) ○Kanji Yamamoto, Yasunori Miyazaki, Yoshiya Inokuchi,
Takayuki Ebata, Takeharu Haino

■INTRODUCTION

Photoactive Yellow Protein(PYP)の発色団であるクマル酸の光励起異性化反応を理解するために、p-Hydroxy Methyl Cinnamate(OMpCA)をモデル分子として様々な研究がなされている。これまで我々は OMpCA は単体で S_1 状態の寿命が 8 ~9 ps であるのに対して、フェノール OH 基が水素結合すると 100 倍以上寿命が長くなることを見出しており、フェノール OH 基に水がつくことで C=C 二重結合の回転が阻害されると報告した。そこで本研究では、クマル酸の para 位の置換基が S_1 状態にどのような影響を及ぼすかを調べる目的で、OH 基を OMe 基に置換した p-Methoxy Methyl Cinnamate(pMMC, 図 1)の S_1 状態の寿命とそのエネルギー依存性を調べた。さらに、カルボニル基への水素結合の効果を調べるために水分子との水素結合クラスターを形成し、 S_1 状態の寿命を求めた。

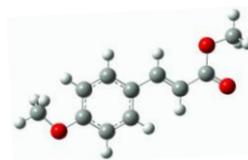


図 1. pMMC の分子構造

■EXPERIMENTAL

超音分子線中の pMMC に紫外レーザーを照射して共鳴二光子イオン化(R2PI)で生成したイオンを TOF チューブで質量選別しながら pMMC の $S_1 \leftarrow S_0$ R2PI スペクトルを得た。(図 2) さらにコンフォーマーごとの電子スペクトルを得るために UV-UV HB 分光法を用いて R2PI スペクトルの各ピークにあわせて HB スペクトルを得た。次に、R2PI スペクトルの各 band に合わせて S_1 状態の寿命を Pump-Probe 分光法を用いて測定した。寿命はコンボリューション法によるフィッティングで求めた。pMMC の 1:1 水和クラスターについては R2PI スペクトルと S_1 状態の寿命を上記と同じ実験方法で求めた。

■RESULT&DISCUSSION

1. 単体 pMMC

pMMC の R2PI スペクトルと HB スペクトルを図 2 に示した。pMMC には、ベンゼン環側の OMe 基まわりの向き (*syn/anti*)と二重結合を結ぶ単結合まわりの回転 (*s-cis/s-trans*)による計 4 つのコンフォーマーが考えられる。R2PI スペクトルと各ピークにあわせて HB スペクトルの測定から 3 つのコンフォーマーを見出した。

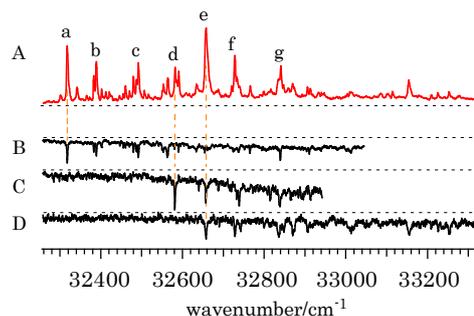


図 2. pMMC の(A) R2PI スペクトル
と(B~D) HB スペクトル

TD-DFT 計算とスペクトルの比較から band a を *s-cis* OMe-*syn* 体, band d を *s-trans* OMe-*syn* 体, band e を *s-cis* OMe-*anti* 体とそれぞれ帰属した。S₁-S₀ 電子スペクトルの各バンドについて pico 秒 Pump-Probe 法により S₁ 状態の寿命を求めた。ピーク a ~ g に Pump レーザーをあわせたときの時間変化を図 3 に示す。時間変化はすべて単一指数関数でフィッティングできた。*s-cis* OMe-*syn* 体の 0-0 band であるピーク a の S₁ 状態の寿命は 280 ps と求まり、OMpCA の 0-0 band と比較すると寿命が約 30 倍長いことが分かった。また、励起エネルギーが高くなると寿命が短くなっていくのが分かる。さらに、a, d, e のそれぞれのコンフォーマーの 0-0 band で励起させたときの寿命も異なり、コンフォーマーによっても寿命が異なることがわかる。これらの結果より S₁ 電子状態の無輻射過程について以下の可能性が考えられる。①余剰エネルギーに対して寿命は短くなることから S₁($\pi\pi^*$) 状態のポテンシャル曲線が二重結合まわりの回転における *trans* 体 → *cis* 体異性化方向にバリアをもつ。②エネルギーが接近した S₃($n\pi^*$) への無輻射過程をもっており、余剰エネルギーが高くなると S₃($n\pi^*$) のポテンシャルへ乗り移り、S₃($n\pi^*$) 状態に緩和する。異性化方向へのバリアをもつならば、OMpCA と同様にベンゼン環の para 位の置換基が C=C 二重結合の回転による異性化に影響していると分かる。

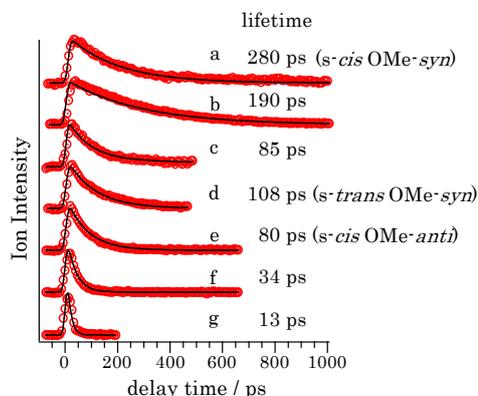


図 3. pMMC の各ピークにおける寿命

2. pMMC-H₂O cluster

pMMC-H₂O cluster についても R2PI スペクトルの測定と寿命測定を行った。図 4 に pMMC-H₂O cluster の R2PI スペクトルを示す。pMMC の水素結合サイトはカルボニル基と考えられる。水とクラスタの電子スペクトルは、単体より red-shift した(a', b', c')と blue-shift した(d', e', f')の 2 つの分子種に分けることができる。ピーク a' とピーク d' の S₁ 状態の寿命を

Pump-Probe 法によって求めた。単体のときとは異なり 2 成分でフィッティングを行った。速い成分を単体の寿命と比較すると 1/10 ほどに寿命が短くなっている。このことよりカルボニル基に水が水素結合すると寿命は短くなるということがわかった。一般に $n\pi^*$ 状態のエネルギーは水素結合すると高くなるため水とクラスタでは S₁($\pi\pi^*$) → S₃($n\pi^*$) 状態への緩和経路はなくなり、そのため S₁ 状態の寿命は長くなることが予想される。しかし、図 5 のように実験では寿命が短くなっている。このことより pMMC の S₁($\pi\pi^*$) 状態の失活は S₁($\pi\pi^*$) → S₃($n\pi^*$) ではなく、*trans* → *cis* 異性化であることが示唆される。

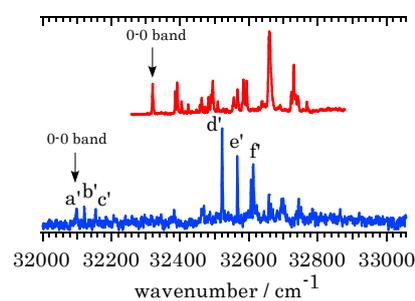


図 4. pMMC-H₂O cluster (青) の R2PI スペクトル

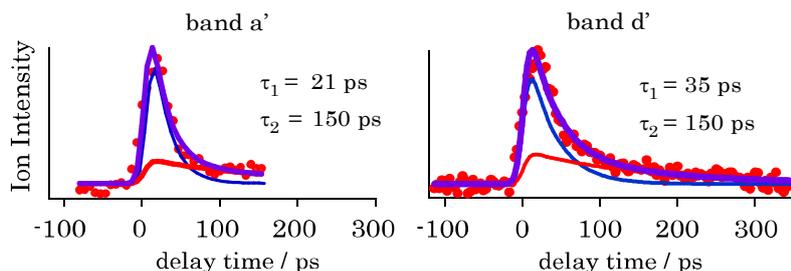


図 5. pMMC-H₂O cluster の band a', band d' における寿命