

1P010

## メチルシンナメート誘導体の電子励起状態無輻射緩和の置換基及び水素結合効果

(広島大院・理<sup>†</sup>, 分子科学研究所<sup>‡</sup>)○山本 冠仁<sup>†</sup>, 青木 淳<sup>†</sup>, 宮崎 康典<sup>†</sup>, 井口 佳哉<sup>†</sup>,

江原 正博<sup>‡</sup>, 江幡 孝之<sup>†</sup>

### Effects of substitution and hydrogen-bonding on nonradiative decay process of Methyl Cinnamate

(Hiroshima Univ. <sup>†</sup>, Institute for Molecular Science<sup>‡</sup>)

○Kanji Yamamoto<sup>†</sup>, Jun Aoki<sup>†</sup>, Yasunori Miyazaki<sup>†</sup>, Yoshiya Inokuchi<sup>†</sup>, Masahiro Ehara<sup>‡</sup>, Takayuki Ebata<sup>†</sup>

#### 【INTRODUCTION】

Photoactive Yellow Protein (PYP)のモデル発色団として、*p*-クマル酸やメチルシンナメート誘導体は、*trans-cis* 光異性化反応のダイナミクスを理解するために広く研究が行われている。現在、この光励起後の初期緩和経路として 1) 異性化座標に沿って二重結合まわりに回転し緩和する経路と 2)  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態に近接した dark state ( $S_3(1n\pi^*)$ 状態)にポテンシャルが乗り移って緩和する経路が提案されている。これまで我々は、メチルシンナメート誘導体として *para*-Methoxy Methyl Cinnamate(*p*-MMC)及びその 1:1 水和クラスターについて電子スペクトルや  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命、及び赤外スペクトルを測定した。その結果、カルボニル基に水分子が水素結合すると、 $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命が短くなることを見出し、この結果と理論計算の比較から *p*-MMC の  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の緩和経路を 1)と結論した。本研究では、この結論を支持する情報を得るため 2)の緩和経路の可能性も踏まえ、両緩和経路を計算で比較した。また、ベンゼン側のメトキシ基の置換位置によって励起状態ダイナミクスに与える影響を調べるため、*ortho*-Methoxy Methyl Cinnamate(*o*-MMC)と *meta*-Methoxy Methyl Cinnamate(*m*-MMC)の電子スペクトルと  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命を求めた。

#### 【EXPERIMENTAL】

超音速分子線中の *p*-MMC と *p*-MMC-H<sub>2</sub>O に UV laser を照射し、共鳴2光子イオン化(R2PI)で生成したイオンを TOF フライトチューブで質量選別しながら  $S_1$ - $S_0$  電子スペクトルを得た。次に、コンフォーマー固有の電子スペクトルを UV-UV HB 分光法を用いて得た。*p*-MMC の  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命はピコ秒 laser を用いた Pump-Probe 実験で得られた時間発展からコンボリューション法で  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命を求めた。一方、*o*-MMC と *m*-MMC の電子スペクトルは LIF 法で、また  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命は蛍光減衰曲線から求めた。

#### 【RESULT AND DISCUSSION】

##### 1. *p*-MMC の $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態緩和ルート

1-1. *p*-MMC と *p*-MMC-H<sub>2</sub>O の  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態と  $S_3(1n\pi^*)$ 状態の各電子励起状態の計算を pbe0/cc-pVDZ で行った。その結果を図 1(a)に示す。断熱計算によって求めた  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態と  $S_3(1n\pi^*)$ 状態の座標を元に  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態から  $S_3(1n\pi^*)$ 状態へ構造変化させ、各構造で垂直遷移エネルギー計算を行い、 $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態と  $S_3(1n\pi^*)$ 状態を求め、各点をつなげることでポテンシャル曲線を得た。図から分かるようにカルボニル基に水素結合することで  $S_1$  状態から  $S_3$  状態へ乗り移るバリアが *p*-MMC の 0.05eV に対して *p*-MMC-H<sub>2</sub>O は 0.18eV と高くなる。もし、 $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態から  $S_3(1n\pi^*)$ 状態への緩和経路を介するならば、*p*-MMC よりも *p*-MMC-H<sub>2</sub>O の方が  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命が伸びるはずである。それにも関わらず、実験で

は寿命が短くなっているためにこの経路への可能性は小さく考えられる。

1-2. 二重結合まわりの回転に対しては CISD/aug-cc-pVDZ で計算を行った。*p*-MMC は二重結合まわりで回転したときに 0.02eV のバリアが見られるのに対して、水分子がカルボニル基に水素結合するとバリアが 0.014eV だけ小さくなり、緩和が起りやすくなることが示された。これらの計算から  $S_1(1\pi\pi^*)$  状態の緩和経路は、二重結合まわりの *trans-cis* 方向への緩和経路が妥当であると結論した。

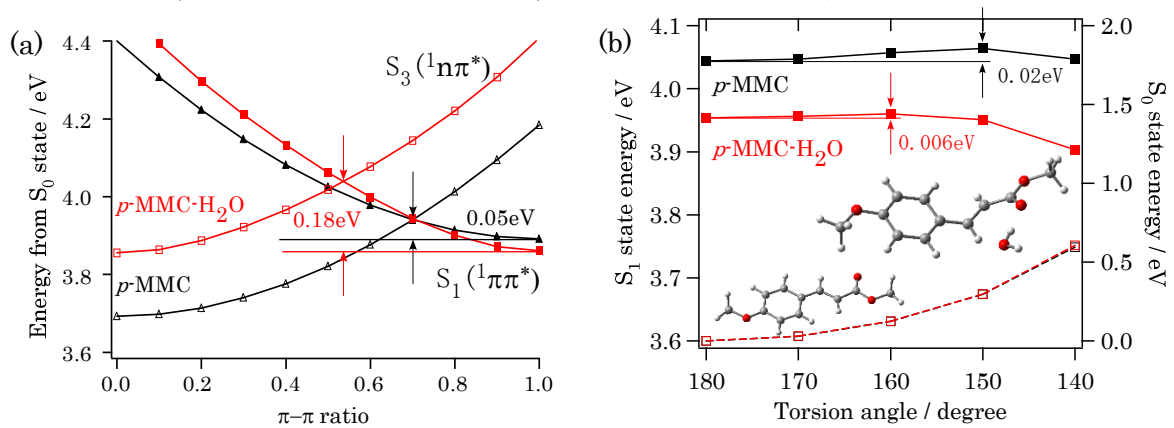


Figure 1. (a) Potential crossing between  $S_1(1\pi\pi^*)$  and  $S_3(1n\pi^*)$  states for *p*-MMC (black) and *p*-MMC-H<sub>2</sub>O (red)(b) Potential energy curves of the  $S_0$  (dashed line) and  $S_1$  (solid line) states for *p*-MMC and *p*-MMC-H<sub>2</sub>O vs. dihedral angle.

## 2. $\sigma$ -MMC and *m*-MMC

$\sigma$ -MMC と *m*-MMC の LIF スペクトル(図 2)と HB スペクトルを測定した。その結果、 $\sigma$ -MMC では 2 つ、*m*-MMC では 4 つのコンフォーマーが存在することが分かった。各バンドについて蛍光減衰曲線を測定し、コンボリューション法で  $S_1(1\pi\pi^*)$  状態の寿命を見積もった。(図 2) *p*-MMC とは異なり、 $S_1(1\pi\pi^*)$  状態の寿命はナノ秒オーダーであり、全体的に長いことが分かった。さらに、バンドオリジンからの余剰エネルギーに対する寿命の依存性が見られなかった。*p*-MMC の無輻射緩和と同様の計算を  $\sigma$ -MMC と *m*-MMC についても行った。その結果、1)と 2) のどの過程も緩和経路上のバリアが高く、 $S_1(1\pi\pi^*)$  状態は *p*-MMC に比べ寿命が長くなることが予測された。これは寿命に依存性が見られなかった実験結果とよく一致している。よって、*p*-MMC とは異なり、 $\sigma$ -MMC と *m*-MMC は IC や異性化を含む無輻射過程はないと結論した。この結果から、メチルシンナメート誘導体は、置換基の種類だけでなく、置換位置によって大きく励起状態ダイナミクスが変化することが分かった。

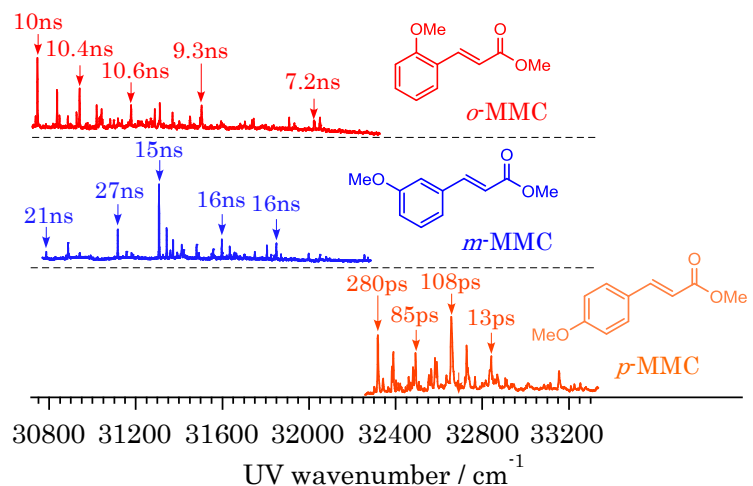


Figure 2. LIF spectra of  $\sigma$ -MMC, *m*-MMC and R2PI spectrum of *p*-MMC and  $S_1(1\pi\pi^*)$  state lifetime at each bands

## 【REFERENCE】

山本 冠仁, 宮崎 康典, 井口 佳哉, 江幡 孝之 第7回分子科学討論会 2013(京都) 3A17