

## スチルベン誘導体の光反応ダイナミクスに関する理論的研究

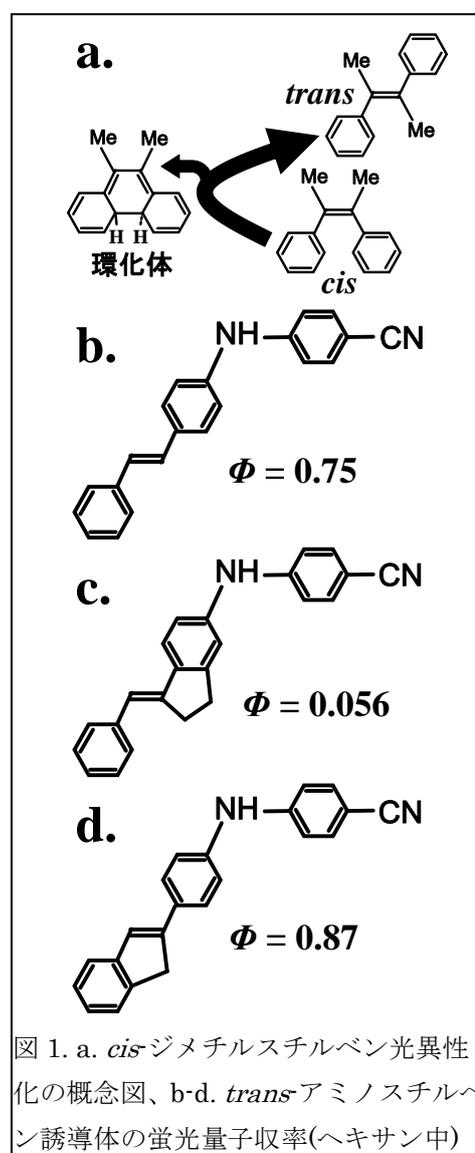
(北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>)○山本梨奈<sup>1</sup>、原渕祐<sup>2</sup>、前田理<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup>Theoretical study of photoreaction mechanism  
and dynamics of stilbene derivatives(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>)○Rina Yamamoto<sup>1</sup>, Yu Harabuchi<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

## 【研究背景】

スチルベンは、紫外光照射により *cis* 体から *trans* 体への異性化及び環化反応を示す基礎的な分子であり、光ナノデバイスへの応用を目指し、実験・理論を問わず様々な研究がなされている。分光実験により、スチルベンは *cis* 体励起後、超高速で失活し、*cis* : *trans* : 環化体 = 55 : 35 : 10 で異性化することが示された[1]。また理論研究からその詳細な機構が明らかになってきている[2]。近年、図 1a に示すメチル基で置換されたジメチルスチルベンでも同様の光反応が起こることが示された。時間分解蛍光スペクトルの実験から[3]、スチルベンとジメチルスチルベンの蛍光過程は、2つの異なる波長の過程に分類され、メチル基が付くことで、励起状態での反応ダイナミクスが大幅に変わることが示唆されている[3]。また、図 1b-d に示すフェニル環の一つの水素がアミノ基で置換された *trans*-アミノスチルベン誘導体についての実験では、二重結合・CN 結合の回転を阻害する構造の導入により蛍光量子収率を制御可能であることと、特定の誘導体において顕著な溶媒依存性が示唆されている[4]。一方で、計算コストの限界から現在までにジメチルスチルベン・アミノスチルベンの光励起過程に対する理論研究は行われておらず、その詳細な機構は議論されてこなかった。

## 【計算詳細】

本研究では、まずジメチルスチルベンに対してポテンシャル曲面の解析と spin-flip (SF)-TDDFT[5]に基づく分子動力学(MD)シミュレーションを行い、スチルベンの結果との比



較による置換基の効果と反応ダイナミクスの違いの解明を目指した。また、アミノスチルベンに対しては、当研究室で開発中の円錐交差自動探索法と遷移状態探索手法[6]を併用し、ポテンシャル曲面の解析を行った。同じ置換基を持ち骨格が異なる分子同士を比較することで、その光励起過程における蛍光量子収率の骨格依存性の解明を目指した。また PCM により、実験的に示唆された溶媒依存性についても検討した。

## 【結果】

*cis*-ジメチルスチルベンの最急降下経路は、メチル基の重さの効果のためにスチルベンと比べより環化へ向かうことがわかった。MD 計算の結果においても励起後多くの古典軌道が初期の運動において環化方向へ向かい、実験と同様に短寿命で交差に到達する描像が得られた。励起状態における構造最適化計算では、環化体の極小構造と円錐交差構造は非常によく似た構造となったが、*cis* と *trans* の中間の *twist* 領域に存在する極小構造と円錐交差構造の構造は大きく異なることがわかった。このことから、ジメチルスチルベンでは、*twist* 側の極小構造に到達した分子は、 $S_0/S_1$ -の円錐交差に到達しにくいことが予想される。MD 計算では *twist* の領域へ向かう古典軌道も得られたが交差に到達するものはわずかであり、実験により報告されている *twist* 状態の長寿命が理論計算で裏付けられた[7]。これらの結果は、スチルベンの MD 計算で得られた多くの古典軌道が *twist* 側に進み短寿命であったこと、一方で環化方向では長寿命で交差に到達していたこととは対照的な結果である[2]。

アミノスチルベン誘導体については図 1b-d の 3 種類の分子について解析を行った。図 1c、d の分子は、スチルベンでみられた *twist* 領域の円錐交差に関連する炭素-炭素二重結合付近の回転を阻害する骨格を持つ。計算結果から、図 1c では *twist* 領域の円錐交差が不安定化しないことが示された。一方で、図 1d では二重結合周りの回転の阻害により円錐交差領域が大きく不安定化し、無輻射失活過程が抑制されることが明らかとなった。また、このことが、実験的に図 1d の構造が高い蛍光量子収率を持つ機構であることを突き止めた。また図 1d の分子について、アセトニトリル中では溶媒効果により、気相中では不安定な円錐交差領域が安定化され、蛍光量子収率が下がることを突き止めた。

当日は、ジメチルスチルベン光異性化ダイナミクスに加え、*trans*-アミノスチルベン誘導体の光励起過程における骨格依存性と蛍光量子収率溶媒依存性について議論する。

## 【参考文献】

- [1] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).
- [2] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 11987 (2014).
- [3] F. Berndt, A.L. Dobryakov, M. Quick, R. Mahrwald, N.P. Ernsting, D. Lenoir, S.A. Kovalenko, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [4] J.S. Yang, K.L. Liau, C.M. Wang, C.Y. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12325 (2004).
- [5] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).
- [6] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.*, *in press*.
- [7] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, T. Taketsugu, *submitted*.