

para-, meta-, ortho-hydroxy methylcinnamate の
無輻射緩和経路と *trans* → *cis* 異性化の研究

¹広島大院理, ²東京農工大院 BASE, ³分子研, ⁴総研大,

⁵東北大金研, ⁶北大院理, ⁷ JST-さきがけ

○木下真之介¹, 宮崎康典¹, 井口佳哉¹, 江幡孝之¹, 住田聖太¹,
鬼塚侑樹¹, 高口博志¹, 赤井伸行², 白男川貴史^{3,4}, 江原正博^{3,4},
山崎馨⁵, 原潤祐^{6,7}, 前田理⁶, 武次徹也⁶

**Study of nonradiative decay process and *trans* → *cis* isomerization of
para-, meta-, ortho-hydroxy methylcinnamate**

○S.Kinoshita¹, Y.Miyazaki¹, Y.Inokuchi¹, T.Ebata¹, M.Sumida¹, Y.Onitsuka¹, H.Kohguchi¹,
N.Akai², T.Shiraogawa^{3,4}, M.Ehara^{3,4}, K.Yamazaki⁵, Y.Harabuchi^{6,7}, S.Maeda⁶, T.Taketsugu⁶

¹ Graduate school of Science, Hiroshima University, Japan

² Graduate school of BASE, Tohoku University of A & T, Japan

³ IMS, Japan

⁴ SOKENDAI, Japan

⁵ Institute of Materials Research, Tohoku University, Japan

⁶ Graduate school of Science, Hokkaido University, Japan

⁷ JST-Presto, Japan

【Abstract】 The nonradiative decay process involving *trans* → *cis* isomerization of the structural isomers of hydroxy methylcinnamate (*p*-, *m*-, *o*-HMC) has been investigated by UV spectroscopy and lifetime measurement in the gas phase, and matrix isolated IR spectroscopy. The low temperature matrix isolated IR spectroscopy revealed that all of the structural isomers exhibit *trans* → *cis* isomerization by UV irradiation. However the S₁(ππ*) lifetime at 0-0 band is quite different between *p*-HMC (9 ps) and *o*-HMC (10 ns), *m*-HMC (18 ns). We conclude that for *p*-HMC the S₁(*trans*, ππ*) → ¹nπ* → T₁(ππ*) → S₁(*cis*, ππ*) is the major isomerization route. On the other hand, we did not find the production of T₁ intermediate state in both *o*- and *m*-HMC. Therefore we concluded that the mechanism of the *trans* → *cis* isomerization of *o*- and *m*-HMC is different from *p*-HMC. It is proposed that in *o*- and *m*-HMC, they will be twisted to 90 degree along the torsional coordinate of C=C double bond on the S₁ surface, which will be followed by IC via the S₁/S₀ conical intersection.

【序】 桂皮酸やそのエステル誘導体は、バクテリアの光応答蛋白のクロモファーやリグニンの building block として存在し、また有効な sun screening 物質として化粧品で使われている。我々のこれまでの研究から、*para*-methoxy methylcinnamate は、S₁(ππ*)に励起後、速やかに ¹nπ*状態への内部転換を経由して T₁(ππ*)を生成した後、*trans* → *cis* 異性化することが分かってきた^[1]。本研究では、置換基の位置が無輻射緩和経路に与える影響を調べる目的で hydroxy methylcinnamate 構造異性体 (*p*-, *m*-, *o*-HMC) (Fig.1) を研究対象とした。極低温マトリックス赤外分光により生成物を特定し、また超音速



Fig. 1 *p*-, *m*-, *o*-HMC.

を研究対象とした。極低温マトリックス赤外分光により生成物を特定し、また超音速

ジェット条件下で電子スペクトルと寿命測定を行った。その結果、紫外光照射により全て構造異性体は、*trans* → *cis* 異性化するが、*p*-HMC のゼロ点準位での $S_1(\pi\pi^*)$ 寿命は 9 ps なのに対し、オルト体 (*o*-HMC) とメタ体 (*m*-HMC) ではそれぞれ 10 ns と 18 ns であり、構造異性体によって著しく異なることが分かった。最終的に、HMC の *trans* → *cis* 異性化を含んだ無輻射緩和経路は構造異性体によって異なる結論した。

【方法 (実験・理論)】 超音速分子線中の HMC を対象にナノ秒 UV-DUV pump-probe 実験により $S_1(\pi\pi^*)$ から緩和して生成される過渡電子状態を観測した。イオン化光を波長掃引することで過渡電子状態のエネルギー準位を算出した。また、ピコ秒 UV-UV' pump-probe 実験によって $S_1(\pi\pi^*)$ 寿命を測定した。励起光の波長を変えることで $S_1(\pi\pi^*)$ 寿命と余剰エネルギー (E_{ex}) の相関を調べた。実験のエネルギーダイアグラムを Fig.2 に示した。

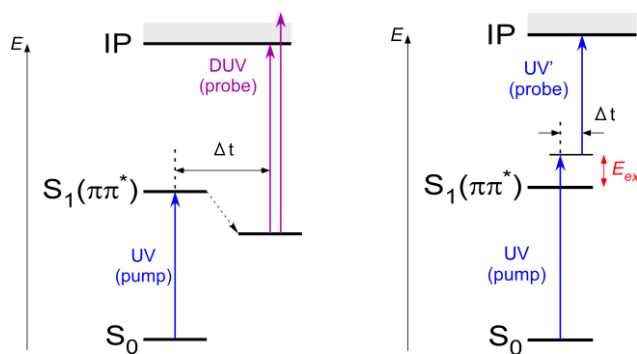


Fig. 2 Energy diagrams of UV-DUV pump-probe method (left) and UV-UV' pump-probe method (right)

【結果・考察】 *p*-HMC: ゼロ点準位の $S_1(\pi\pi^*)$ 寿命は 9 ps と短い。また、ナノ秒 UV-DUV pump-probe 実験によって $S_1(\pi\pi^*)$ から緩和して生成した過渡電子状態を観測し、そのエネルギー準位と寿命をそれぞれ 19020 cm^{-1} , 27 ns と求めた。得られたエネルギー準位から観測した過渡電子状態を $T_1(\pi\pi^*)$ と帰属した。結果より、*p*-HMC は $S_1(\pi\pi^*)$ からナノ秒以下で速やかに緩和して $T_1(\pi\pi^*)$ を生成した後、27 ns で電子基底状態に緩和して *trans* → *cis* 異性化に至ると結論した。(Fig.3)

o-HMC, *m*-HMC: ピコ秒 UV-UV' pump-probe 実験によって求めた *o*-HMC と *m*-HMC の $S_1(\pi\pi^*)$ 寿命の逆数を減衰速度定数 (k) とし、余剰エネルギー (E_{ex}) に対してプロットした。(Fig.4) *o*-HMC では、減衰速度の急激な上昇が $E_{ex} = 500 \text{ cm}^{-1}$ で確認された。また、 E_{ex} が 1500 cm^{-1} よりも高い領域で 2 成分の減衰となった。*m*-HMC でも $E_{ex} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ で同様の減衰速度の上昇が確認できた。さらに、*p*-HMC とは異なり、*o*-HMC と *m*-HMC では、 $T_1(\pi\pi^*)$ が観測されなかった。これらの結果から、*o*-HMC と *m*-HMC は、 S_1 状態上で C=C がねじれた後、円錐交差により電子基底状態に内部転換して *trans* → *cis* 異性化に至るのではないかと結論した。

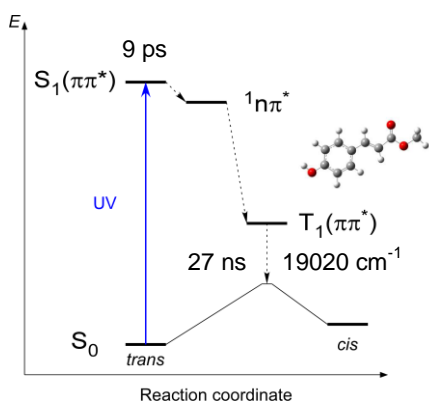


Fig. 3 NRD process of *p*-HMC

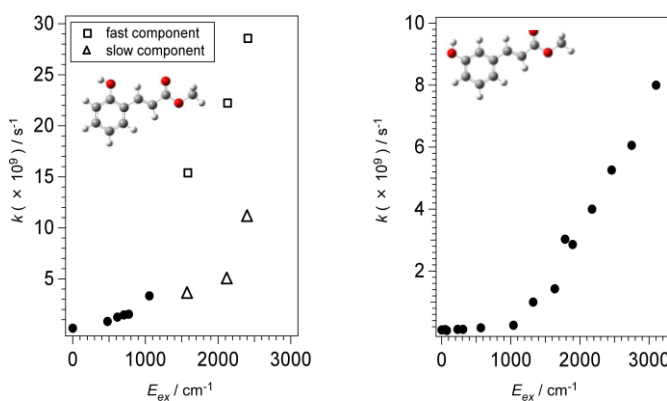


Fig. 4 plots of k vs E_{ex} (left : *o*-HMC, right : *m*-HMC)

【参考文献】 [1] K. Yamazaki *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, pp 4001-4007 (2016).