3A14

Hydroxy methylcinnamate における無輻射失活経路の置換位置依存性

[1]東北大・金研, [2]北海道大・理, [3]JST-CREST, [4]広島大院・理, [5]東京農工大院BASE,
[6]分子研, [7]総研大, [8]JST-さきがけ
○山崎 馨[1,2,3], 木下 真之介[4], 宮崎 康典[4], 住田 聖太[4], 鬼塚 侑樹[4], 高口 博志[4],
井口 佳哉[4], 赤井 伸行[5], 白男川 貴史[6,7], 江原 正博[6,7],
原渕 祐,[2,8] 前田 理,[2,3] 武次 徹也[2,3],江幡 孝之[4]

Substitution Position Dependent Nonradiative Decay Pathways of Hydroxy Methylcinnamate Based Sunscreens

○Kaoru Yamazaki[1,2,3], Shin-nosuke Kinoshita[4], Yasunori Miyazaki[4],
Masataka Sumida [4], Yuuki Onitsuka [4], Hiroshi Kohguchi [4],
Yoshiya Inokuchi [4], Nobuyuki Akai [5], Takafumi Shiraogawa [6,7], Masahiro Ehara [6,7],
Yu Harabuchi[2,8], Satoshi Maeda[2,3], Tetsuya Taketsugu [2,3], Takayuki Ebata [4]

[1] Institute for Material Researches, Tohoku University, Japan
[2]Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan
[3]JST-CREST, Japan
[4] Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan
[5]Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering (BASE),
Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan
[6]Institute for Molecular Science and Research Center for Computational Science, Japan
[7]SOKENDAI, the Graduate University for Advanced Studies, Japan
[8] JST-PREST, Japan

【Abstract】
We theoretically investigate the nonradiative decay mechanisms of *p*-, *m*-, and *o*-hydroxy methylcinnamate (HMC) from the $^1\pi\pi^*$ state. We combined the article force induced reaction methods with the SF-BHandHLYP/6-311G(*d,p*) and (TD-)ωB97XD/6-311G(*d,p*) levels of theories. We found that *p*-HMC undergoes multistep intersystem crossing to the T_1 state. There exist two C=C twisted conformers in the T_1 state. They locate 17900 and 17804 cm^{-1} above the *trans* conformer in the S_0 state, which agree with the experimental energy level of the T_1 state (19020 cm^{-1}). On the other hand, *m*- and *o*-HMC mostly undergo *trans* → *cis* isomerization *via* a $^1\pi\pi^*/S_0$ conical intersection with C=C twisting configuration. The isomerization barrier is calculated to be 649 and 1286 cm^{-1} for *o*- and *m*-HMC, respectively. These theoretical values are consistent with the experimental threshold energies of ~500 and 1000 cm^{-1} for *o*- and *m*-HMC, respectively. These results should be useful for developing new cinnamate-based photo-functional materials such as photo-switches and sunscreen cosmetics.

【序】
ケイヒ酸エステル誘導体はバクテリアの光センサーや日焼け止め用の化粧品など幅広い領域で使われている．ケイヒ酸エステル誘導体の無輻射失活経路を系統的に解明すれば，より高性能な光センサー・光スイッチ・日焼け止めなどの設計に役立つ[1]．そこで本研究では *p*-, *o*-, *m*-hydroxy methylcinnamate (HMC)の無輻射失活経路を人工力誘起反応法[2]と時間依存密度汎関数法を組み合わせて系統的に探索した．

【方法 (理論)】

本研究では，無輻射失活経路探索に GRRM プログラムの開発者版[2]を用いた．

(1) *p*-HMC

我々の *p*-methoxy methylcinnamate (*p*-MMC)に関する先行研究[1]を元に，*p*-HMC の T_1 状態における安定構造を探索した．電子状態計算には Gaussian 09 に実装されている UωB97XD/6-311G(*d*,*p*)法を用いた．

(2) *o*-, *m*-HMC

まず，人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法 [2] (γ = 100 KJ /mol) を用いて *trans*-*o*-HMC の $^1\pi\pi^*$状態における安定構造近傍の低エネルギー $^1\pi\pi^*/S_0$ 円錐交差を系統的に探索した．電子状態計算には GAMESS 2013 に実装されている SF-BHandHLYP/6-311G(*d*,*p*) 法を用いた．次に，得られた円錐交差と $^1\pi\pi^*$状態の安定構造をつなぐ反応経路上の中間体や遷移状態の構造とエネルギーを TD-ωB97XD/6-311G(*d*,*p*) 法で求めた．最後に，*o*-HMC で得られた最適化構造の置換基の位置をメタ位に変えて構造最適化し，*m*-HMC の無輻射失活経路を求めた．

【結果・考察】

(1) *p*-HMC

p-HMC は，*p*-MMC [1] と同様に多段階の項間交差経路を経由して T_1 状態 ($^3\pi\pi^*$)状態へと失活する．T_1 状態においては，図 1 に示す C=C ねじれ構造を持つ *p*-EQ 1, 2 が安定構造として得られた．*trans* 体の S_0 状態を基準とした *p*-EQ 1, 2 の (0,0) 遷移エネルギーは，それぞれ 17900, 17804 cm^{-1} と求められ，実験値 19020 cm^{-1} [3]とよく一致した．

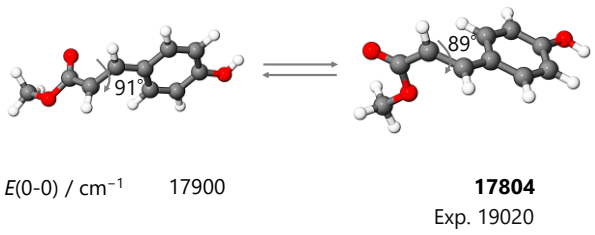

Figure 1. The optimized structures and 0-0 transition energies of the *p*-HMC in the T_1 state

(2) *o*-, *m*-HMC

o-, *m*-HMC は，項間交差が速度論的に不利なため，図 2 に示すような C＝C 結合が約 100 ° ねじれた $^1\pi\pi^*/S_0$ 円錐交差を経由して *trans* → *cis* 異性化する．この反応障壁は *o*-, *m*-HMC についてそれぞれ 649, 1286 cm^{-1} と計算された．これらの値は，*o*-, *m*-HMC においてそれぞれ約 500, 1000 cm^{-1} 以上の余剰エネルギー領域で $^1\pi\pi^*$状態の寿命が急速に短くなるという実験結果[3]と一致する．

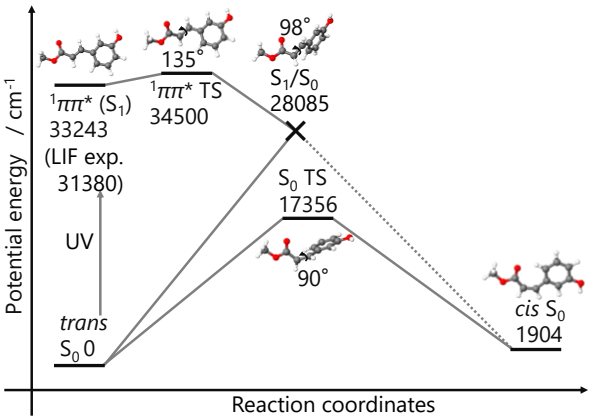

Figure 2. The *trans* → *cis* isomerization pathway of *m*-HMC *via* a C=C twisting $^1\pi\pi^*/S_0$ conical intersection.

【参考文献】

[1] K. Yamazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4001 (2016).

[2] A recent review: S. Maeda *et al.*, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016).

[3] 木下，山崎，江原，江幡 他 第15回分子科学討論会, 3A13 (2017).