

## スチルベン誘導体に関する励起状態分岐反応の理論的解明

北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>

○堤 拓朗<sup>1</sup>, 山本梨奈<sup>1</sup>, 原 潤 祐<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>1,2</sup>

### Theoretical study of the excited-state branching reaction of stilbene derivatives

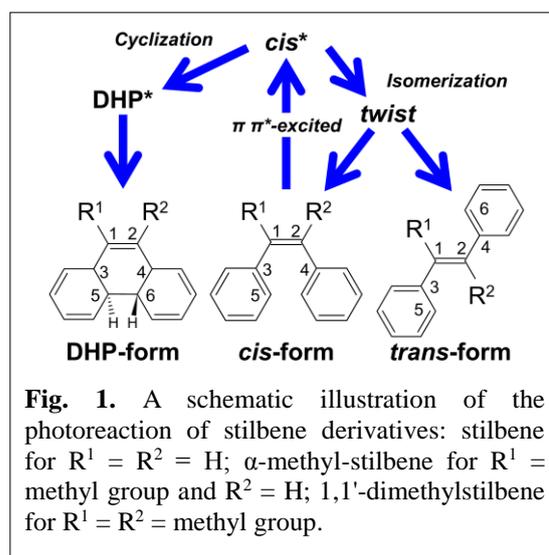
○Takuro Tsutsumi,<sup>1</sup> Rina Yamamoto,<sup>1</sup> Yu Harabuchi,<sup>2</sup>  
Satoshi Maeda,<sup>2</sup> and Tetsuya Taketsugua,<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** The branching reaction of  $\alpha$ -methyl-stilbene (mSB) upon  $\pi\pi^*$  excitation was examined theoretically by exploring the excited-state potential energy surface and using *ab initio* molecular dynamics simulations at the spin-flip time-dependent density functional theory level of theory. In this study, the branching mechanism was analyzed by comparison with the corresponding theoretical studies on stilbene (SB) and 1,1'-dimethyl-stilbene (dmSB) to elucidate the substituent effects in excited-state branching reaction. In  $\pi\pi^*$  excited-state, the trajectories of mSB branch between 4a,4b-dihydrophenanthrene (DHP) region and *twist* region, where *twist* denotes a mid-region between the *cis*-form and *trans*-form. The branching ratio of trajectories was calculated as DHP:*twist* = 11:29, indicating that the *trans*-mSB is a dominant product. This branching ratio is almost consistent with the SB case. It is also found that mSB shows a faster decay rate to the ground state than SB and dmSB because of loss of the slow component of the decay to the ground state.

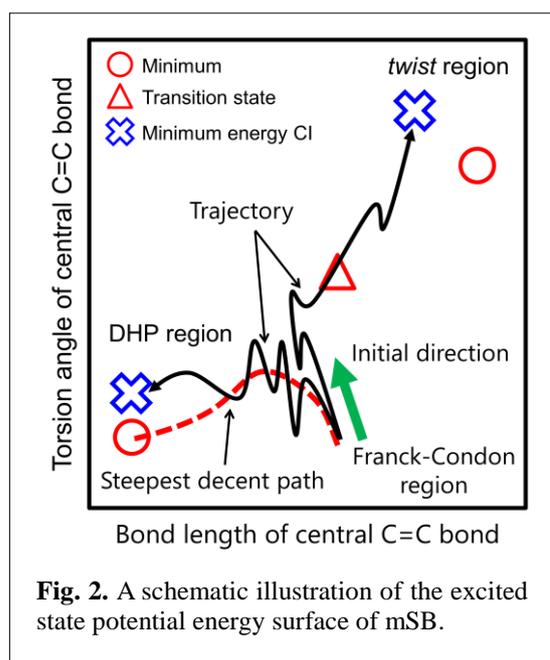
**【研究背景】** スチルベン (SB) は  $\pi\pi^*$  励起状態において *cis-trans* 光異性化反応と光環化反応が競合する典型的な分子であり、光スイッチ材料のモデルとして実験及び理論の双方から注目されている。分光実験では、 $\pi\pi^*$  励起された *cis*-SB は *trans*-SB への光異性化反応が支配的であり、中央 C=C 結合がねじれた *twist* 領域を経て超高速で基底状態へ失活することが報告されている[1]。近年、分光実験により、1,1'-ジメチルスチルベン (dmSB) も SB と同様の失活機構を持つことが明らかになったが、励起状態における分岐比や失活寿命の傾向から環化体 (DHP) 領域からの失活が支配的であることが明らかになった[2]。先行研究では、失活機構を説明するために SB と dmSB に関する理論計算がなされ、置換基の重さや立体反発の違いによって励起状態における分岐機構や失活寿命の傾向が逆転することが明らかになり、SB 誘導体の光反応機構において中央 C=C 結合に導入された置換基の性質が重要であることが示された[3,4]。 $\alpha$ -メチルスチルベン (mSB) は SB の中央 C=C 結合の片方にメチル基が導入された分子であり、置換基の重さや立体反発の性質が SB、dmSB とは大きく異なっている。そこで本研究で



は、実験研究が報告されていない mSB の励起状態分岐機構を理論的に調査し、SB、dmSB の先行研究と比較することで SB 誘導体の光失活過程におけるメチル置換効果をより詳細に議論する。

**【計算詳細】** 本研究では、 $\pi\pi^*$ 励起状態におけるポテンシャル曲面の解析と *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算による励起状態分岐反応の解析を行った。mSB の励起状態ポテンシャル曲面を作成するために、dmSB の研究から得られた構造のメチル基を水素原子に置換させた後、再構造最適化を実行した後、cis-mSB のフランクコンドン (FC) 領域から最急降下経路を計算した。AIMD 計算では、FC 領域から 40 本のトラジェクトリを走らせ、励起状態分岐反応の分岐比や失活寿命を解析した。本研究では計算手法として、基底状態と励起状態のポテンシャル交差点である円錐交差 (CI) 領域の議論が可能なスピン反転時間依存密度汎関数法 (SF-TDDFT) を採用した。

**【解析結果】** mSB の励起状態ポテンシャル曲面には、DHP 領域と *twist* 領域が存在し、それぞれの領域において最小エネルギー円錐交差 (MECI) 構造は置換基の立体反発の影響が最も小さい中央 C=C 結合周りの水素原子に関するピラミダル構造であった。また、mSB は中央 C=C 領域に非対称な置換基を有するため、SB や dmSB の先行研究で考えられていた CI 構造よりも多くの種類の構造が得られた。FC 領域から計算した最急降下経路は SB、dmSB と同様に DHP 領域に到達したが、最急降下経路の初期方向 (Fig. 2 緑矢印) は SB、mSB、dmSB の順に *twist* 領域から DHP 領域に傾くことが明らかになった。これは中央 C=C 結合に導入された置換基の重さによってフェニル基が開きにくくなり、*twist* 領域へ向かう運動が阻害されることに起因している。AIMD 計算によって得られた 40 本のトラジェクトリの分岐比は DHP:*twist* = 0.275:0.725 であり、励起状態分岐機構は dmSB (0.85:0.15) よりも SB (0.26:0.74) に近いことが示唆された。このことから、SB、mSB では中央 C=C 結合に導入された軽い置換基 (水素原子) 周りでフェニル基が開きやすくなり、*twist* 領域への進行が促進されることが明らかになった。また、mSB の失活寿命を SB、dmSB と比較すると、SB、dmSB では遅い失活成分が確認されていたが、置換基の重さが異なる mSB では遅い失活成分がなくなり、SB、dmSB よりも短い失活寿命を持つことが示唆された。当日は、SB、mSB、dmSB の励起状態分岐機構の違いについて詳細に議論する。



**Fig. 2.** A schematic illustration of the excited state potential energy surface of mSB.

### 【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] F. Berndt, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [3] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 11987 (2014).
- [4] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 8804 (2016).