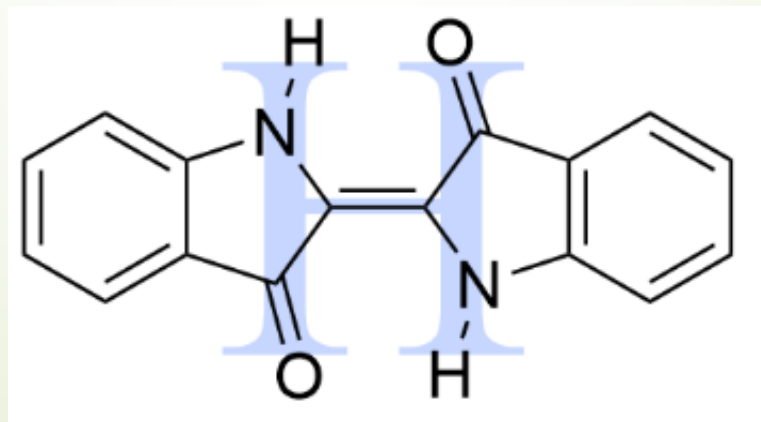


インジゴ誘導体の trans-cis光異性化の 超高速ダイナミクス

立命館大学 生命科学部，長澤 裕

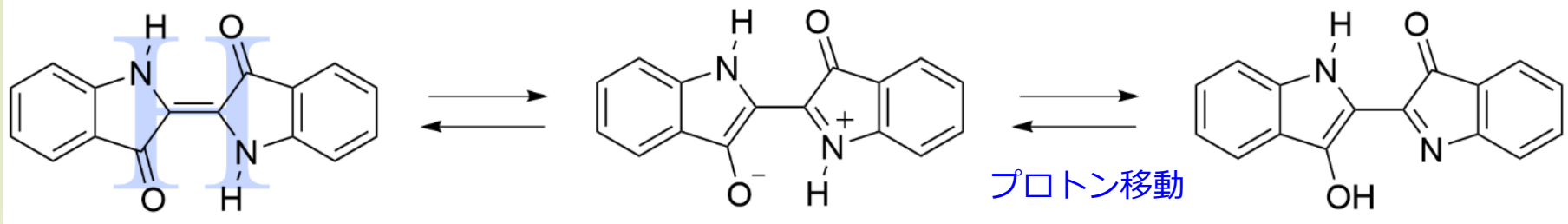
インジゴ：H型発色団



Adolf von Baeyer : 1905年、ノーベル化学賞 (5人目)

インジゴ：H型発色団

NH : 電子供与基
C=O : 電子供与基

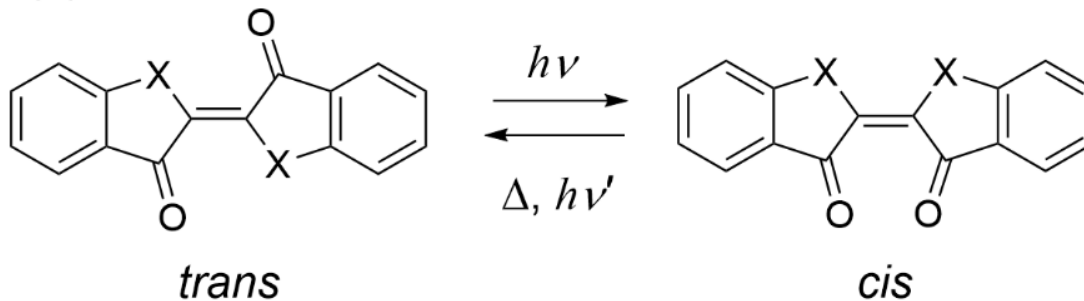


Keto型の共鳴構造式

Enol型

分子内水素結合を有するインジゴは分子内光励起プロトン移動反応を示す。

(b)



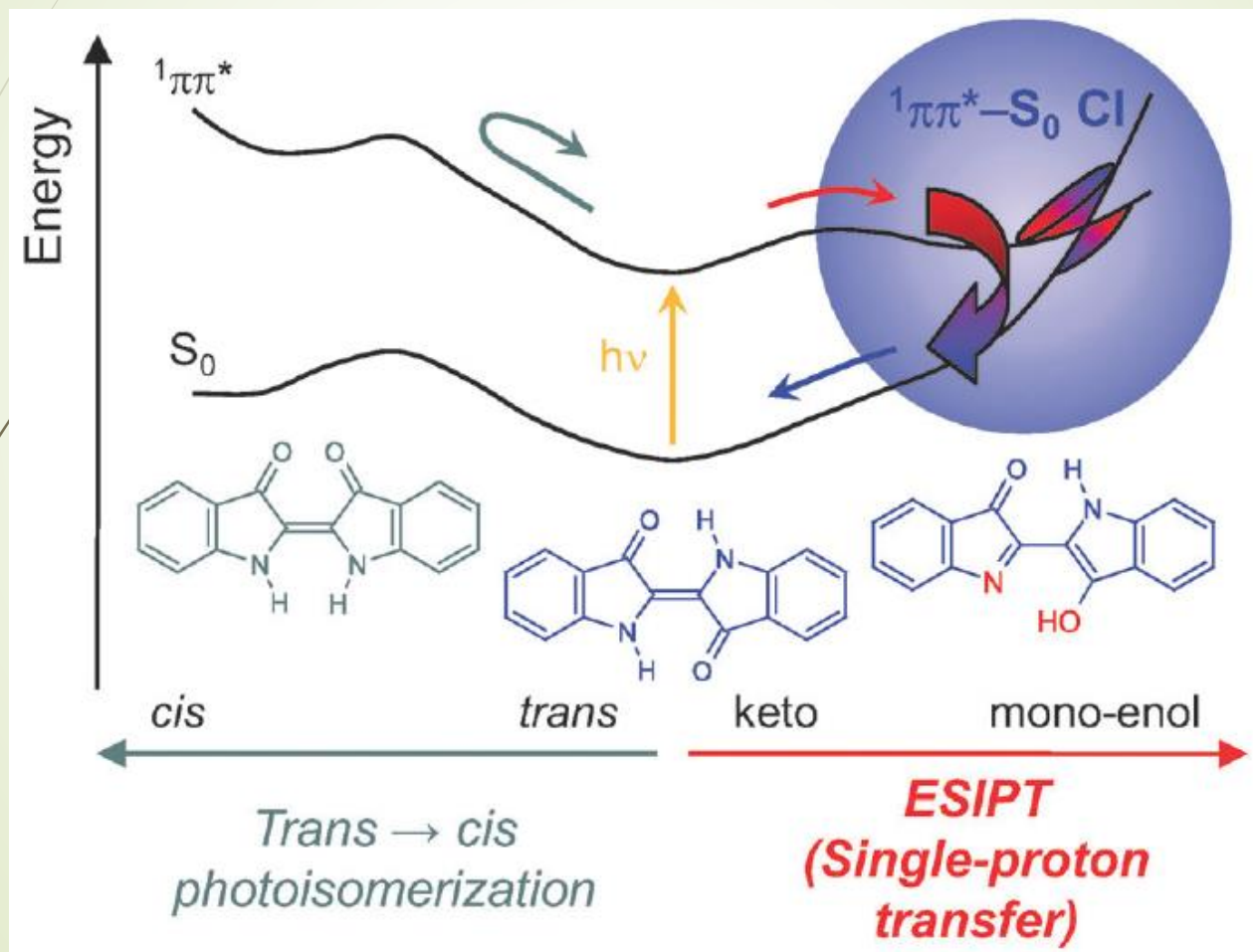
ThI: X = S
DAI: X = N-COCH₃
DMI: X = N-CH₃
tBOMI: X = N-CH₂COOC(CH₃)₃

分子内水素結合を有しない誘導体はtrans-cis異性化反応を示す。

Molecular mechanisms of the photostability of indigo

S. Yamazaki, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 1618–1628 (2011)

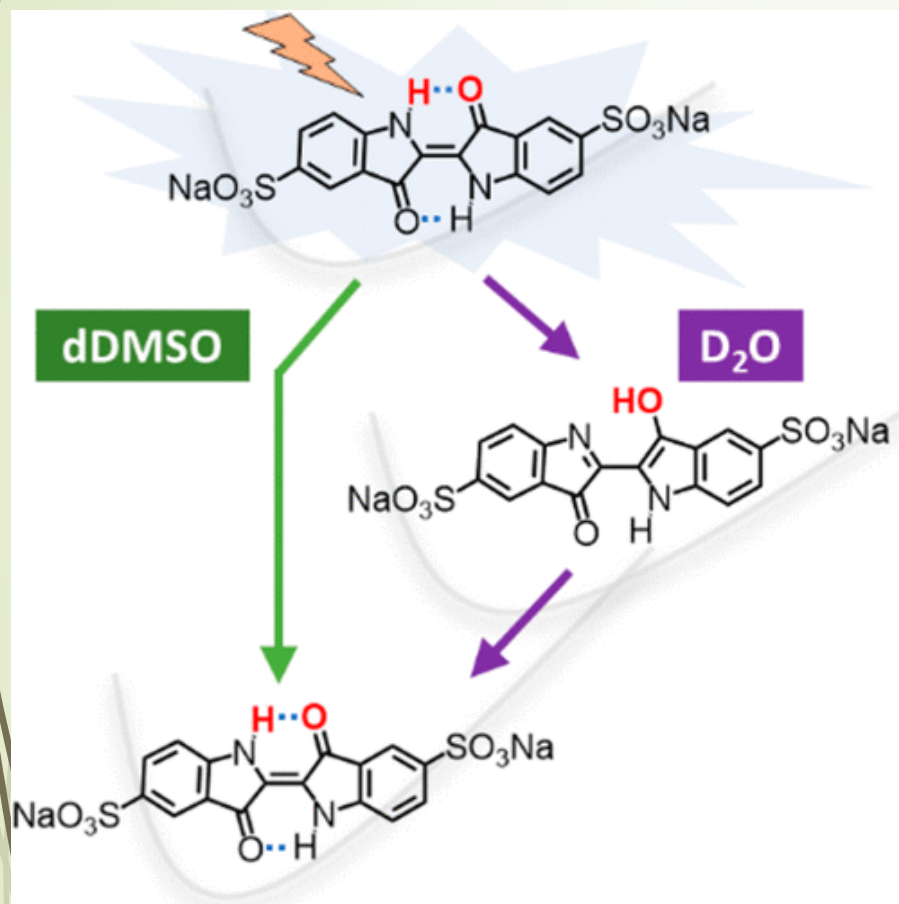
インジゴ自体は分子内プロトン移動を起こし、異性化しないとされる。



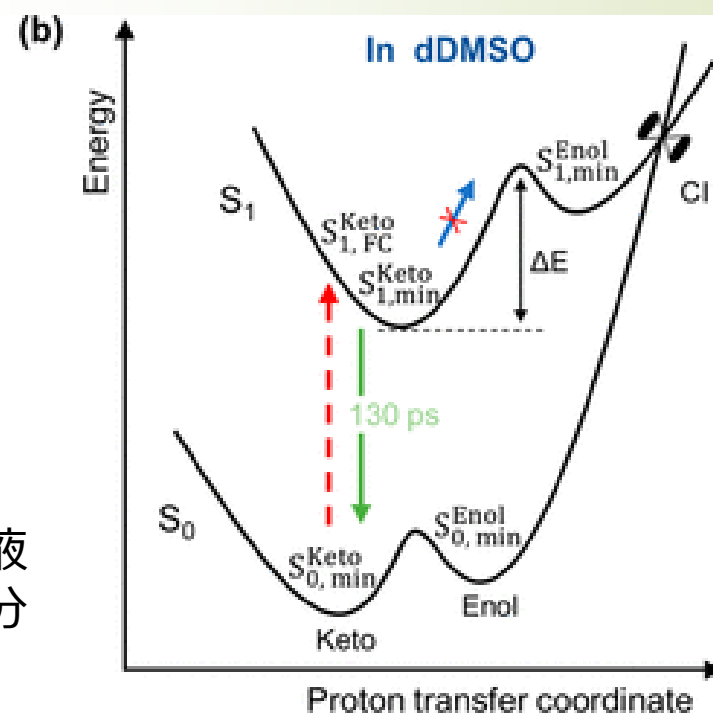
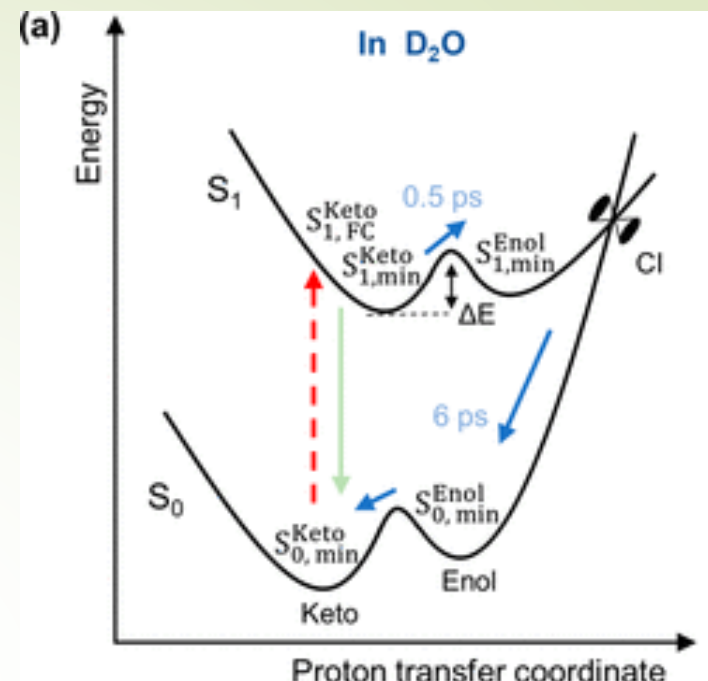
これは理論的に予想されたポテンシャルエネルギー曲面

Solvent Mediated Excited State Proton Transfer in Indigo Carmine

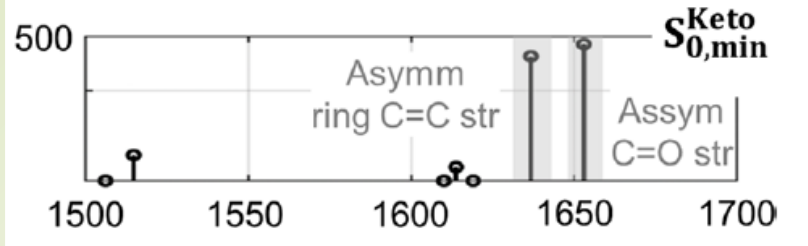
P. P. Roy, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 4156–4162 (2020)



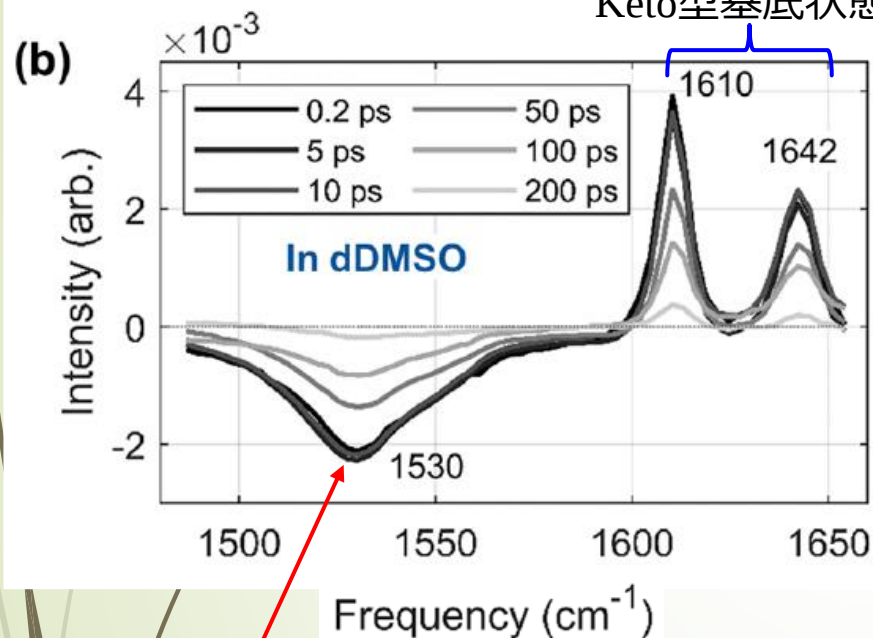
インジゴカーミンについては、重水溶液中
でプロトン移動が起こることが時間分
解IRスペクトル測定から解明された。



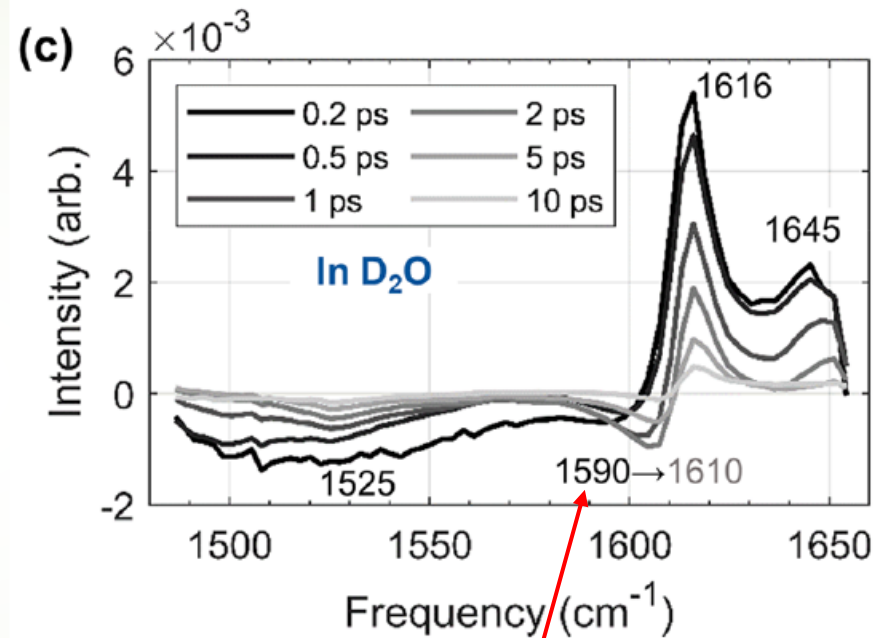
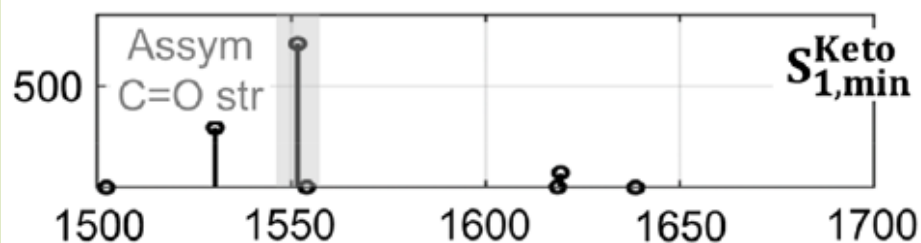
時間分解赤外吸収 スペクトル測定 重水中でのみプロトン移動起こす



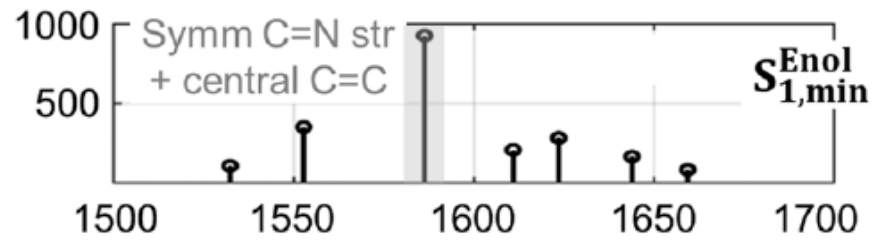
C=OとC=Cの非対称伸縮振動
Keto型基底状態



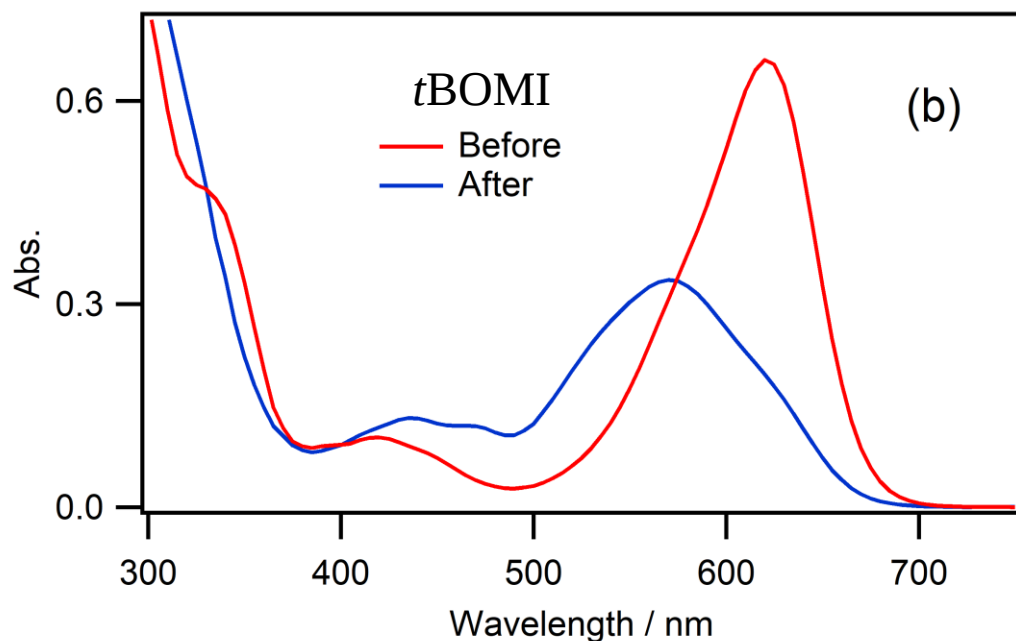
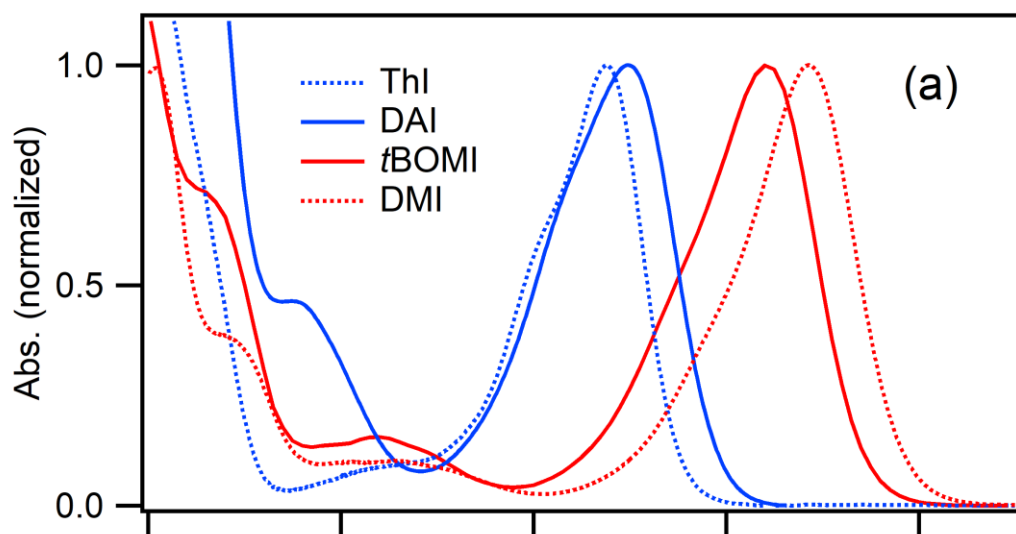
Keto型励起状態 C=O非対称伸縮振動



Enol型励起状態 C=N + C=C 対称伸縮振動

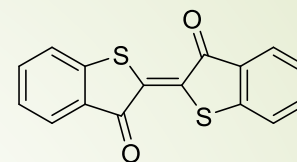


インジゴ誘導体の吸収スペクトル

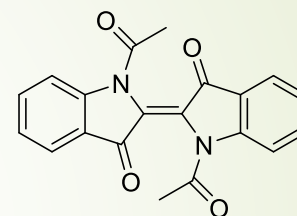


アセトニトリル溶液

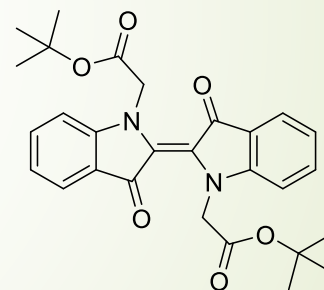
電子供与基をつけると、
吸収極大は長波長に移動。



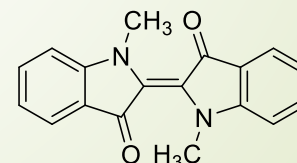
ThI
540 nm



DAI
550 nm



tBOMI
620 nm



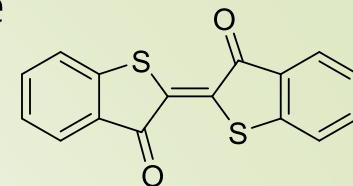
DMI
640 nm

cis体は短波長側で吸収し、
熱的に不安定。

暗状態でtransに戻る。

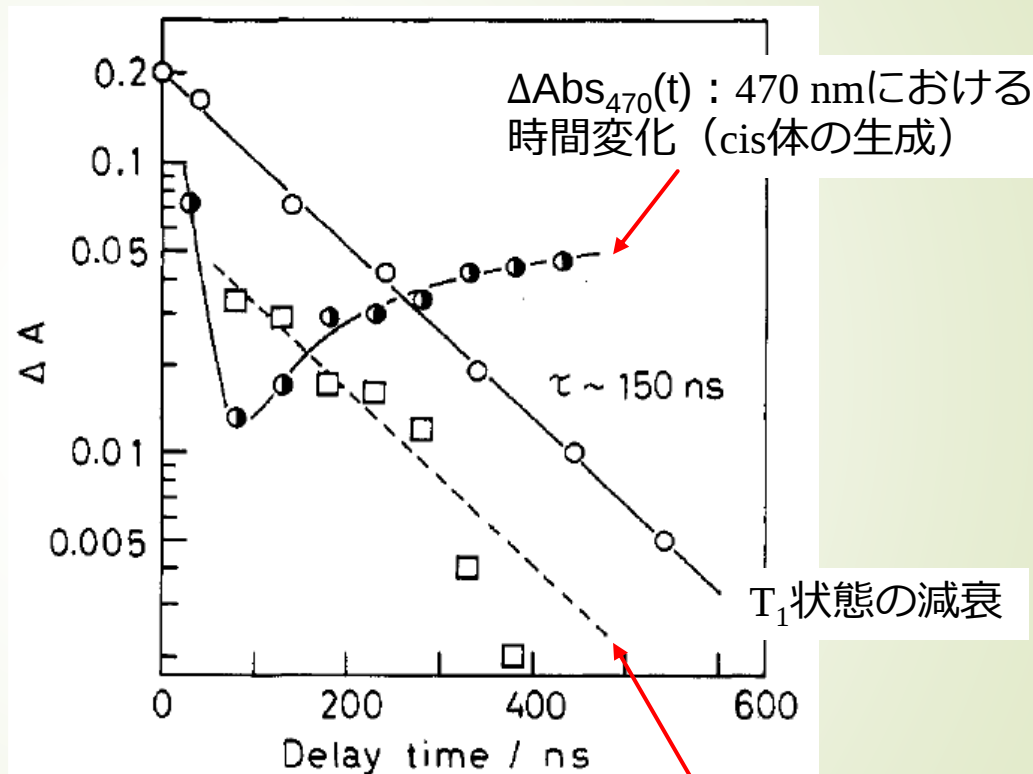
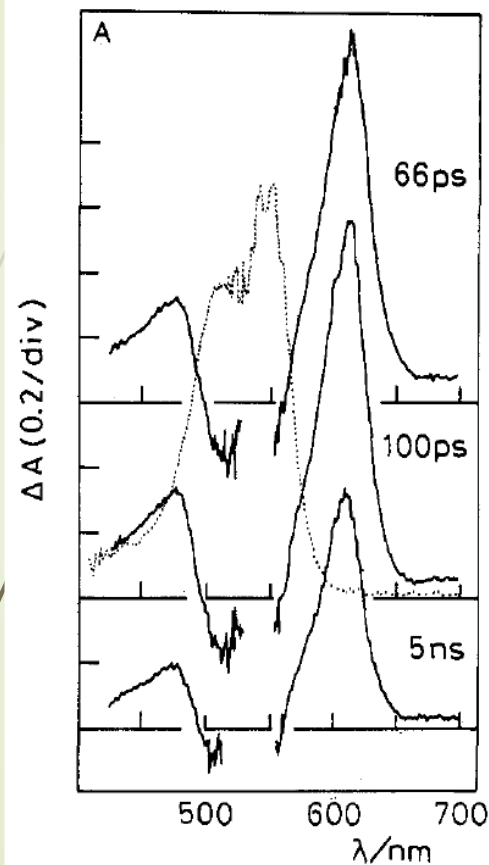
Picosecond Spectroscopy of trans-Thioindigo and the Mechanism of Trans $\rightarrow$ Cis Photoisomerization

Y. Maeda, et al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 1117 (1984)



ThI

異性化反応は励起三重項(T_1)状態(寿命: **150 ns**)経由で起こる。



$$\Delta \text{Abs}_{470}(\infty) - \Delta \text{Abs}_{470}(t)$$

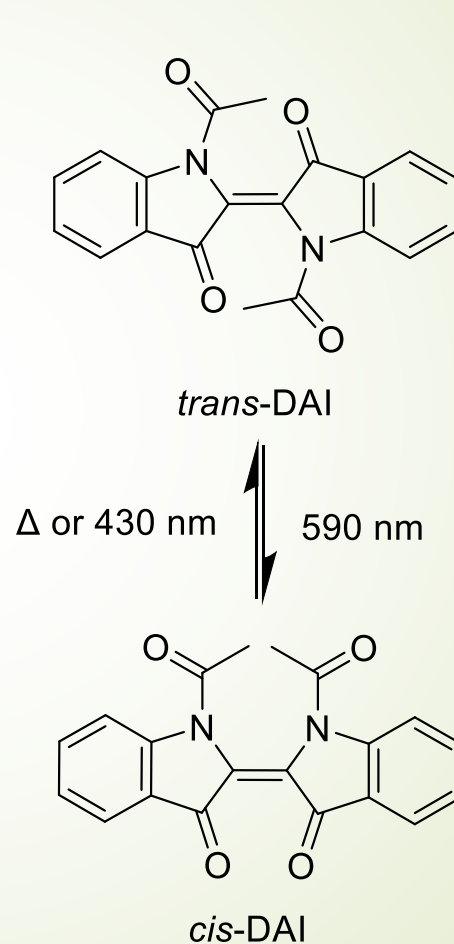
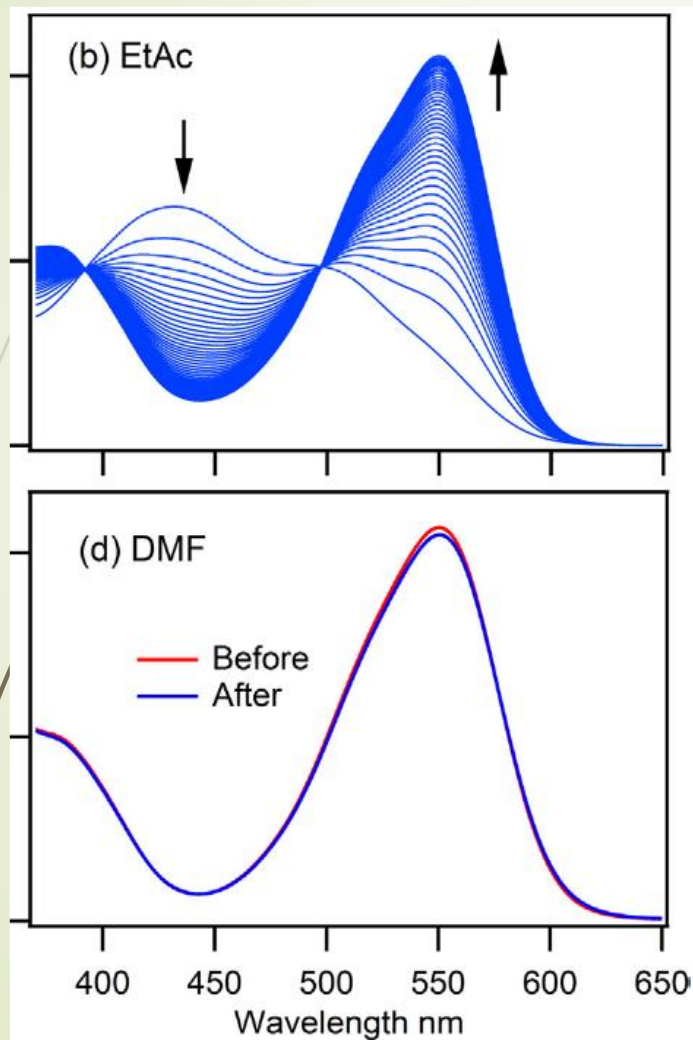
trans-ThI励起 1 重項(S_1)状態の寿命:

11 ns

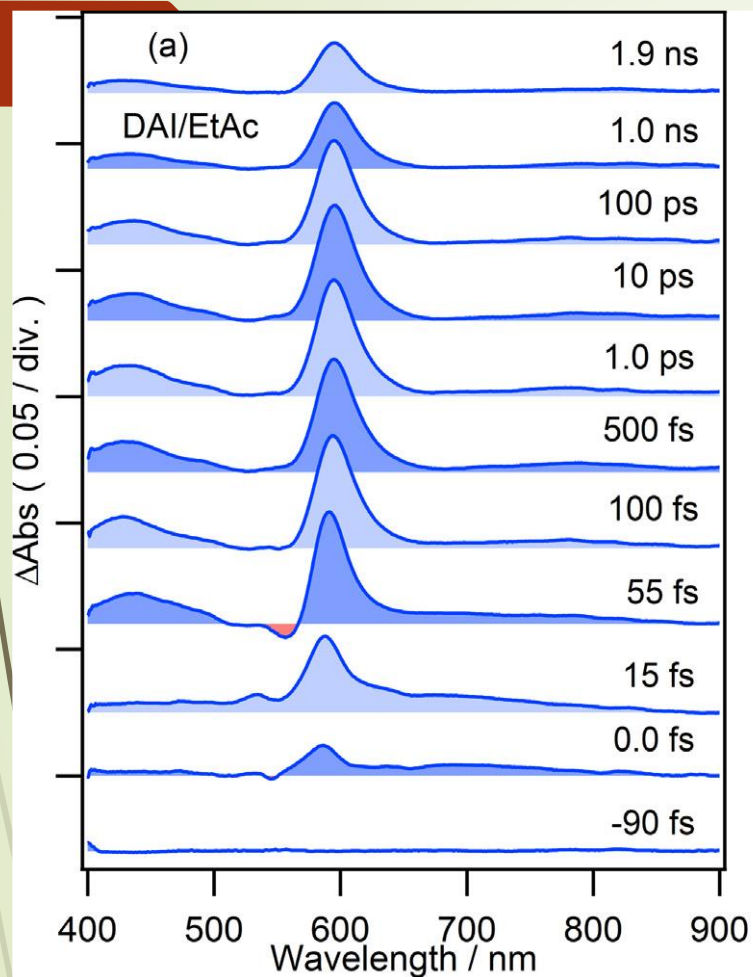
cis体の生成が T_1 状態の減衰と傾きが一致していることから、異性化は T_1 経由ということがわかる。

Solvent dependent *trans*→*cis* photoisomerization of N,N'-diacetylindigo studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy

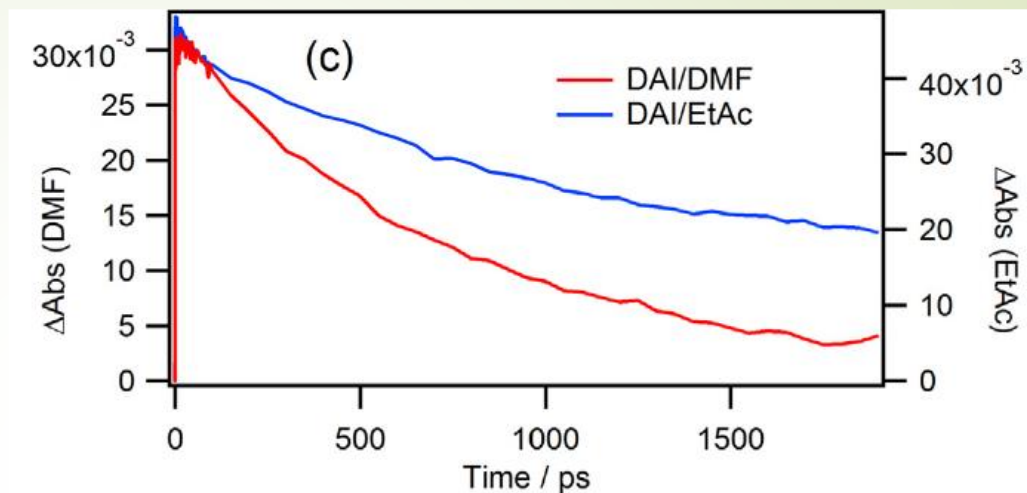
H. Nakagawa, et al., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **358** 308 (2018)



酢酸エチル(EtAc)溶液では異性化するが、DMF溶液ではしない。



酢酸エチル(EtAc)溶液

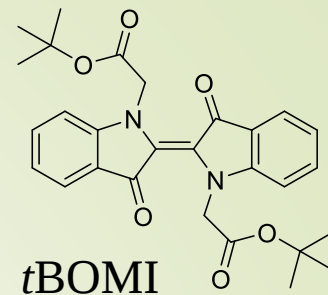


EtAc溶液では、励起状態寿命が**3.3 ns**と長く、*trans*→*cis*異性化するが、DMF溶液で**0.93 ns**と短くなるとしなくなる。

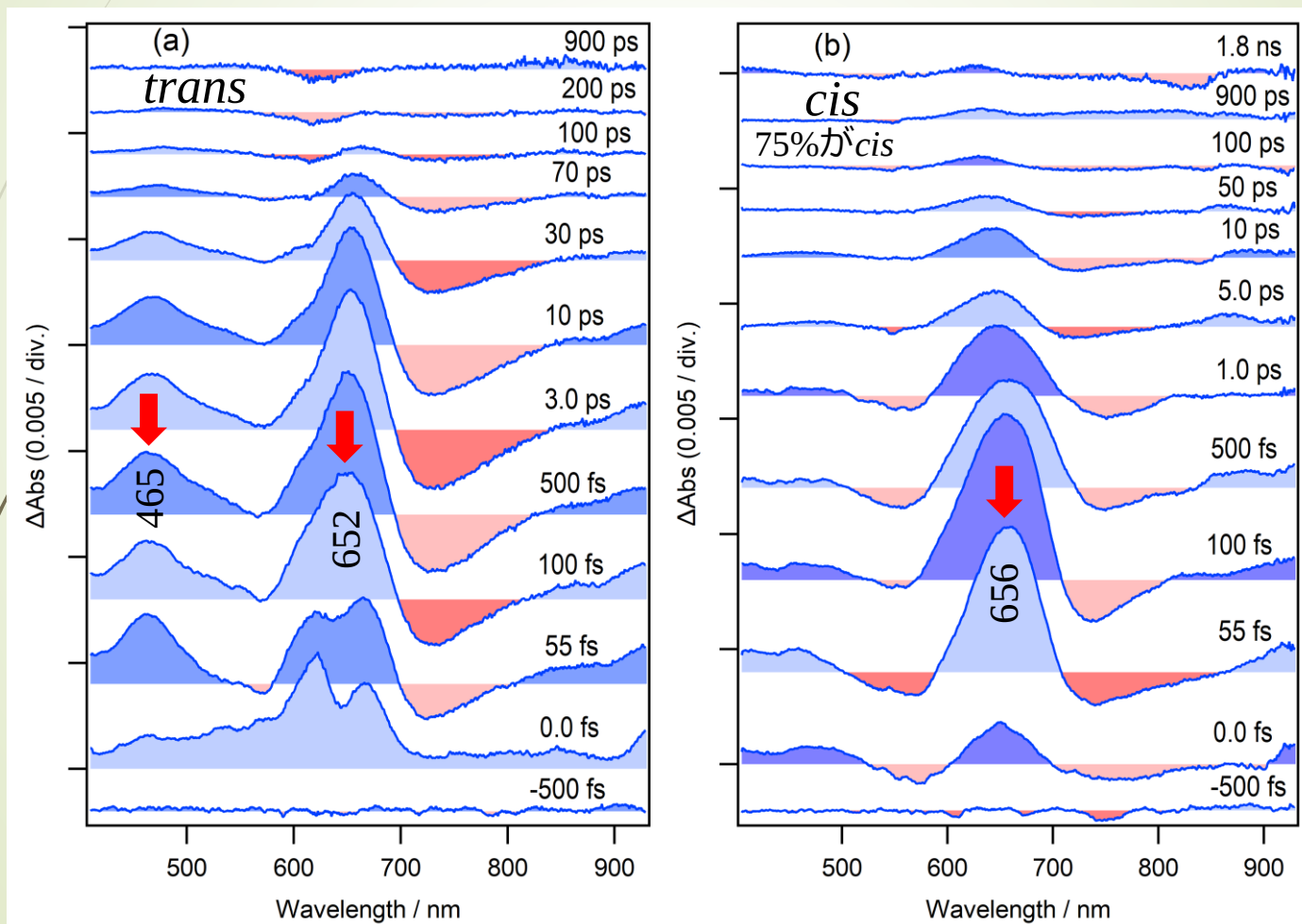
ThIとDAIはともに、電子供与性が弱く、短波長に吸収のある分子であり、長寿命の励起状態経由で異性化を起こす。

Ultrafast Excited State Dynamics of Forward and Reverse trans-cis Photoisomerization of Red-Light-Absorbing Indigo Derivatives

Yu Kihara, et al., *J. Phys. Chem. B*, 126(19), 3539–3550 (2022)



過渡吸収スペクトル：transとcisでよく似ている。



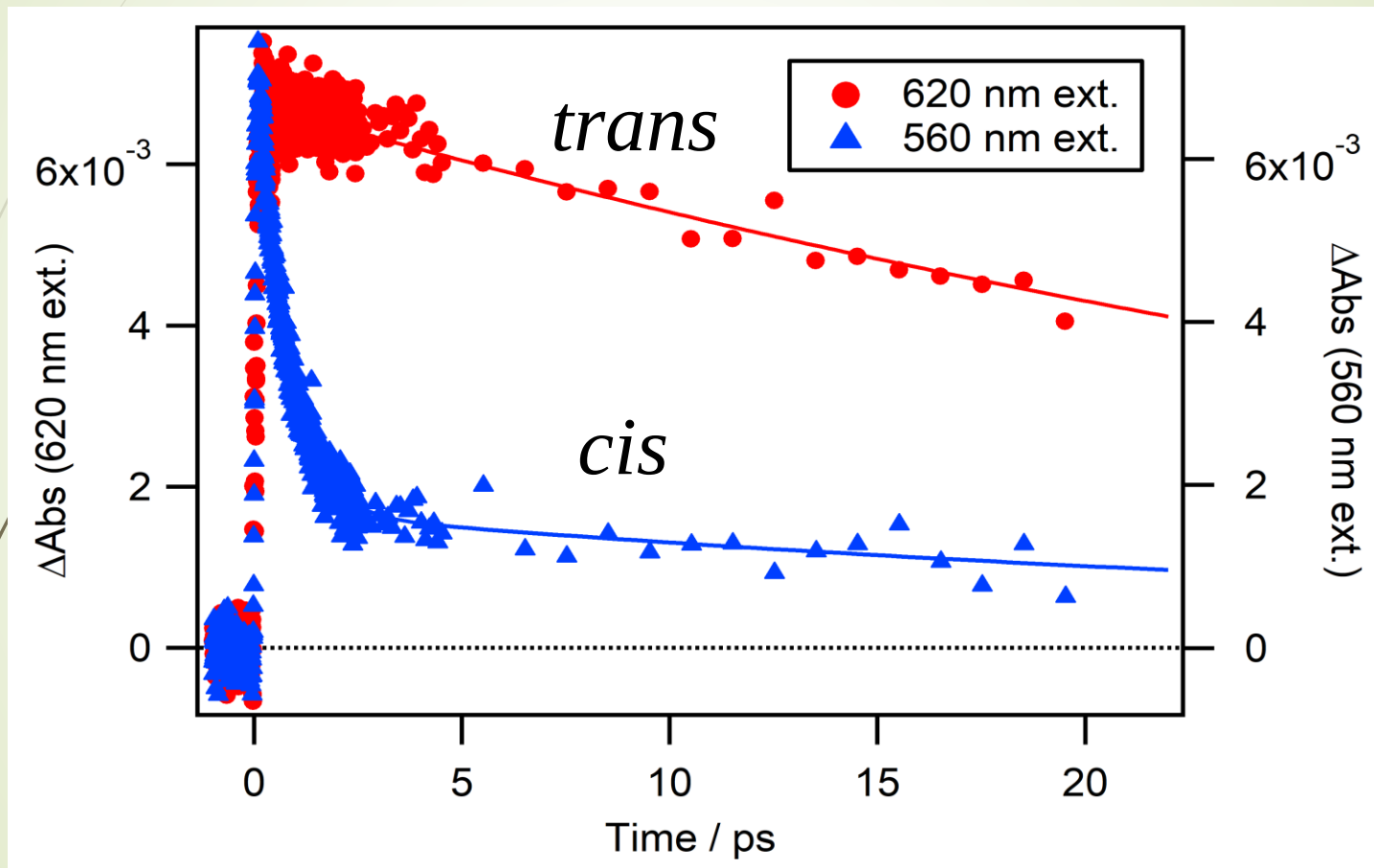
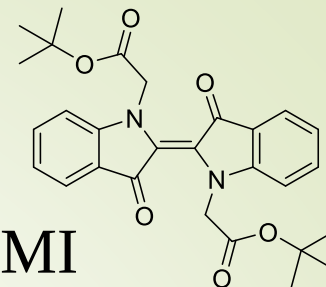
Ext. 620 nm, 16 fs

アセトニトリル溶液

Ext. 560 nm, 27 fs

吸収極大での減衰

*t*BOMI



*cis*のほうが圧倒的に寿命が短い。

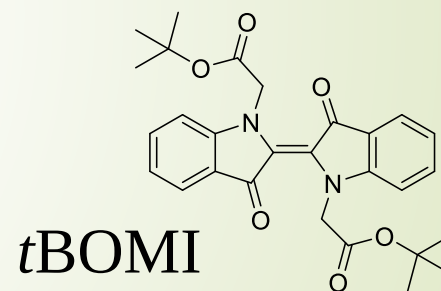
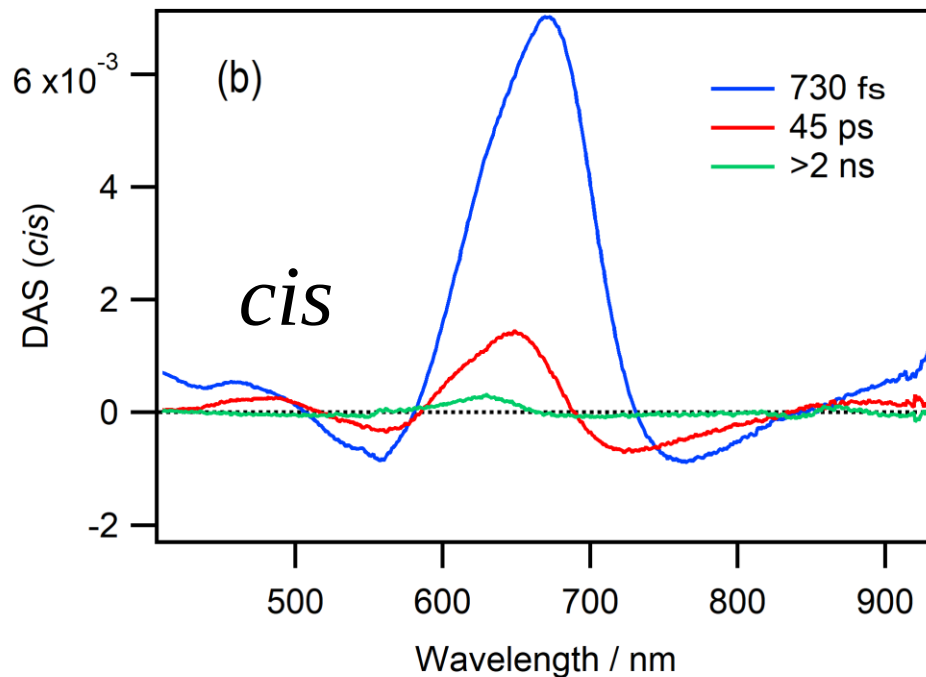
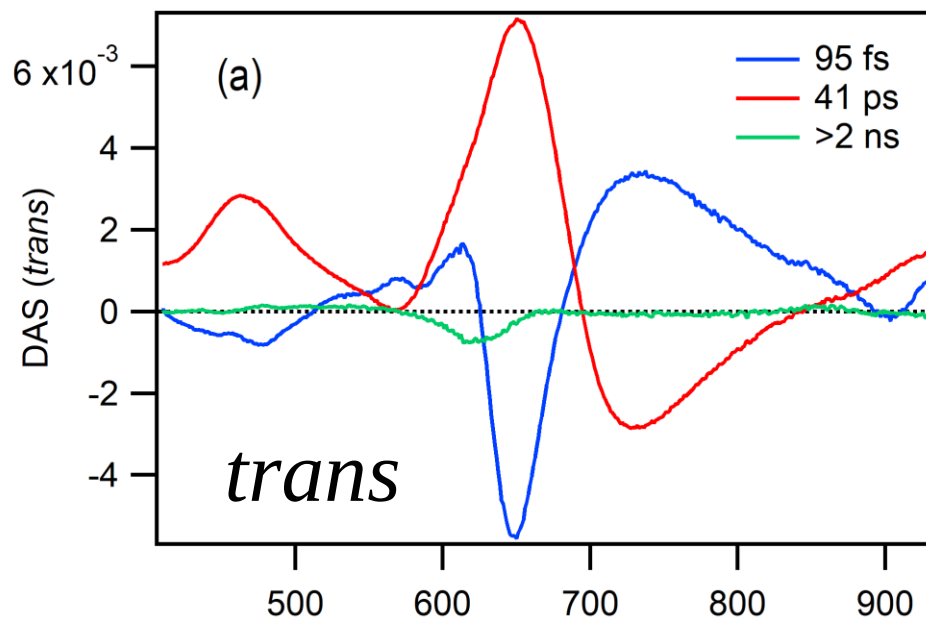
Decay associated spectra (DAS)

励起状態寿命

trans : 41 ps

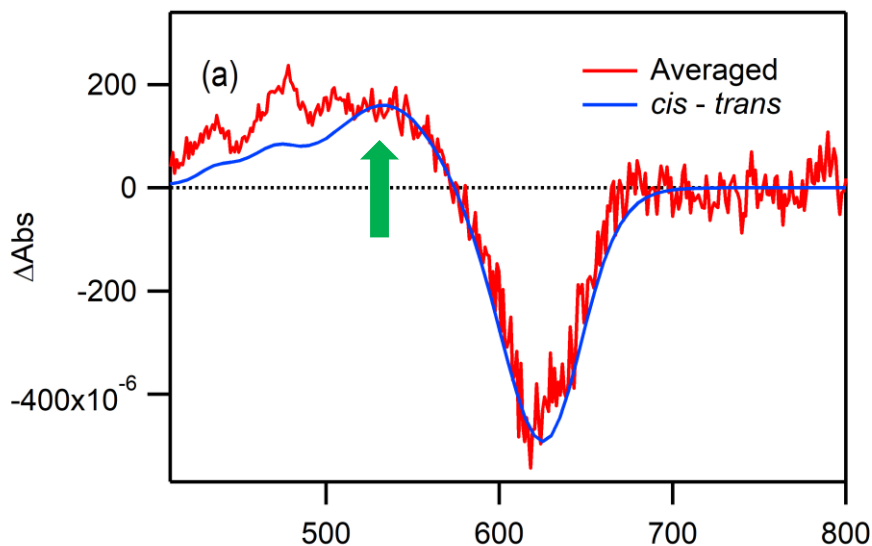
cis : 0.73 ps

*t*BOMIの励起状態寿命は、
ThIやDAIに比べて圧倒的に短い。

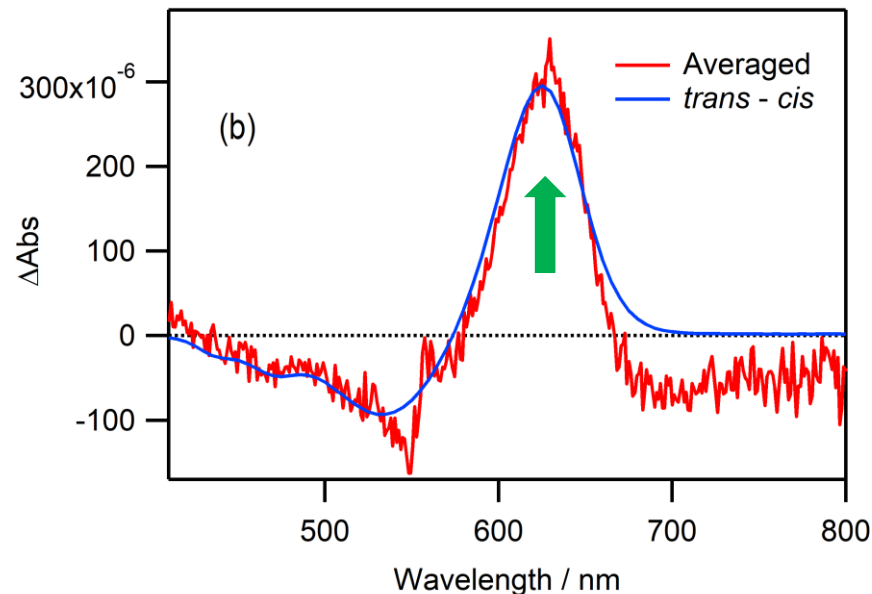


*cis*励起で現れる45 ps
の成分は、残存する
*trans*体の励起状態
(25%)

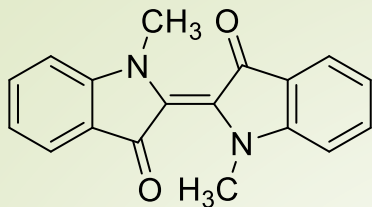
減衰しない長寿命成分の比較



*t*BOMI
*trans*励起
*cis*体の生成を確認。



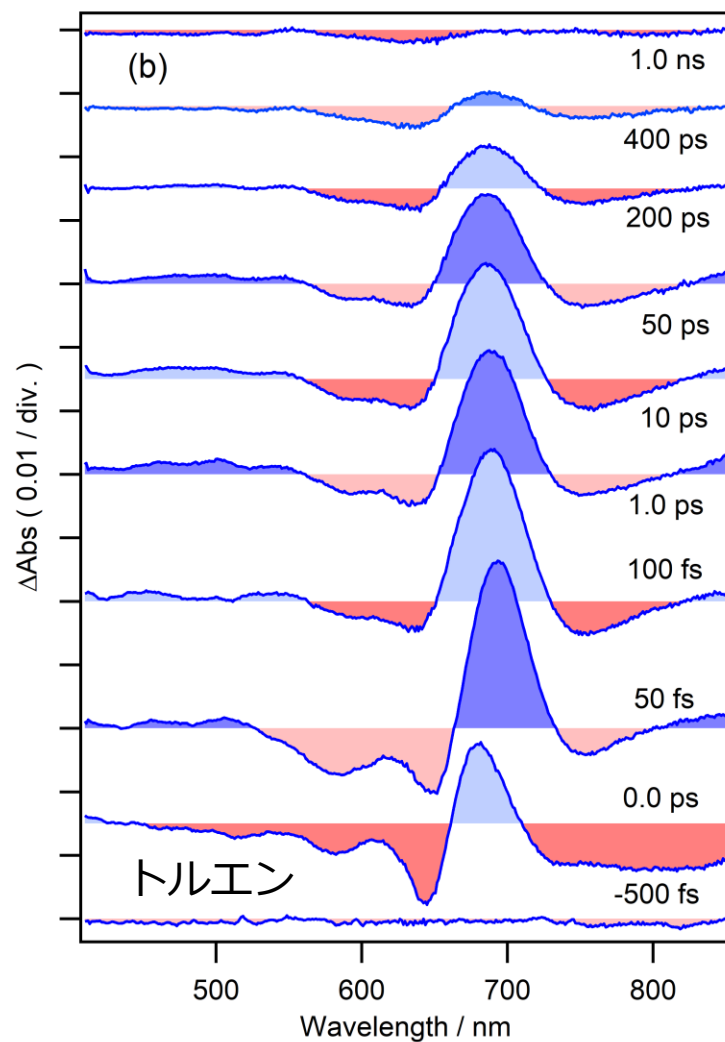
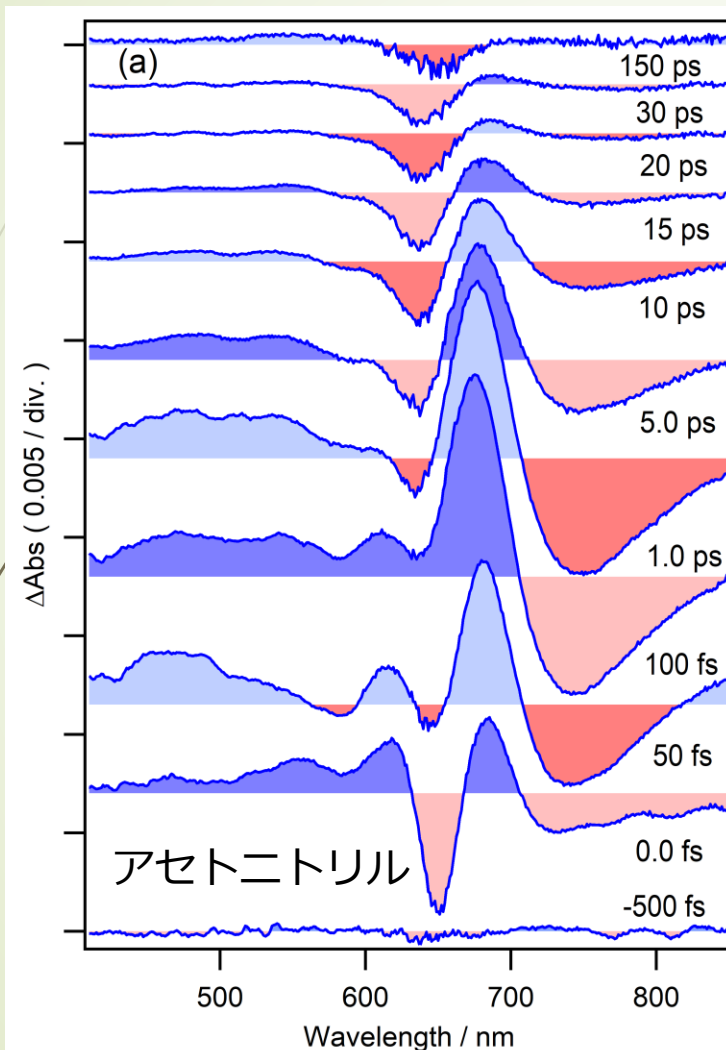
*cis*励起
*trans*体の生成を確認。



DMI

*trans*体のみ励起
溶媒依存性を確認

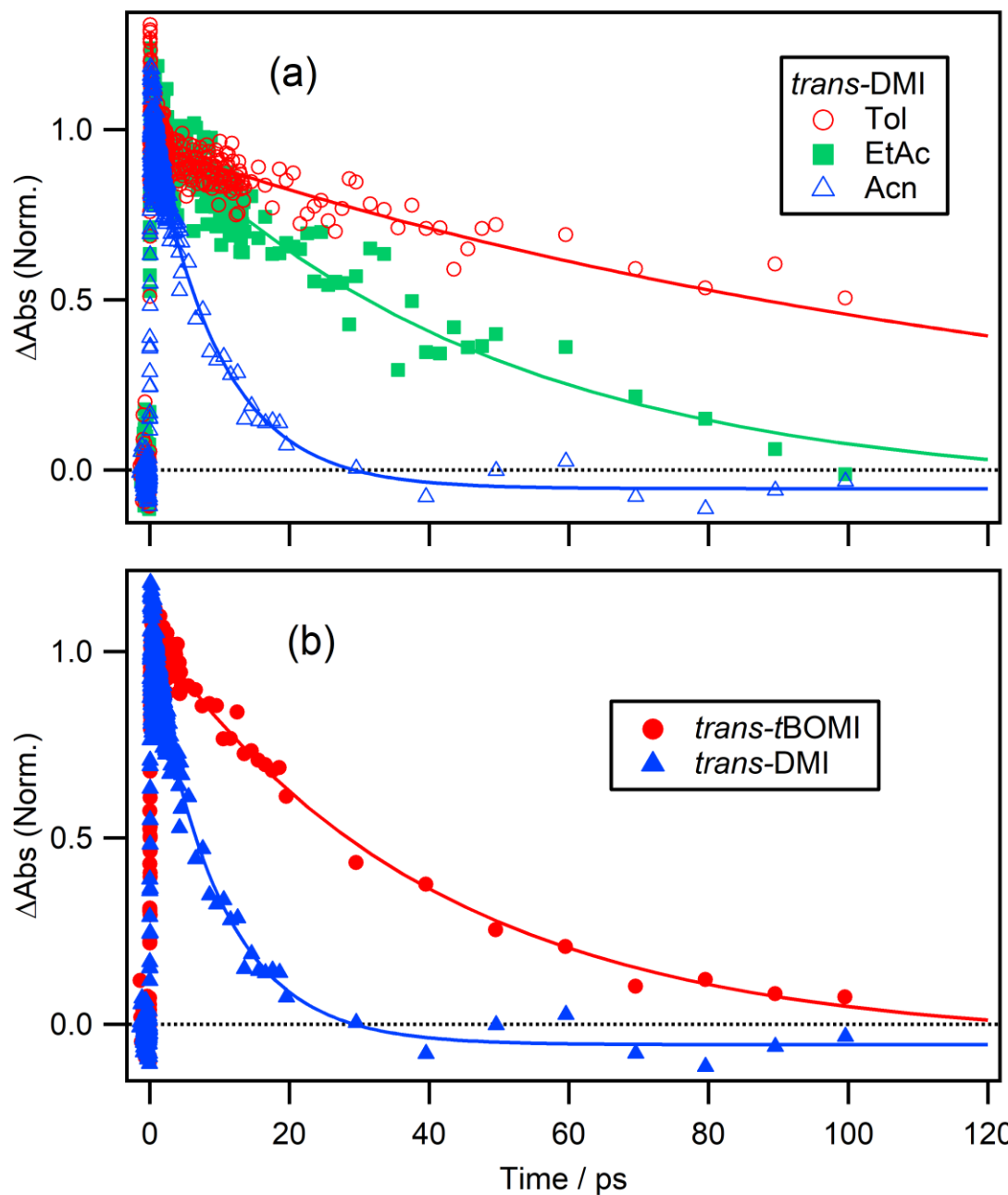
*cis*体は不安定なので測定できなかった。



Ext. 640 nm, 18 fs

DMI

溶媒の極性が大きくなると、励起状態寿命が短くなる。

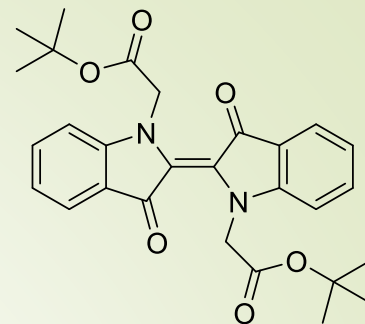


電子供与性の大きいメチル基置換で寿命が短くなる。

電荷分離の寄与が示唆される。

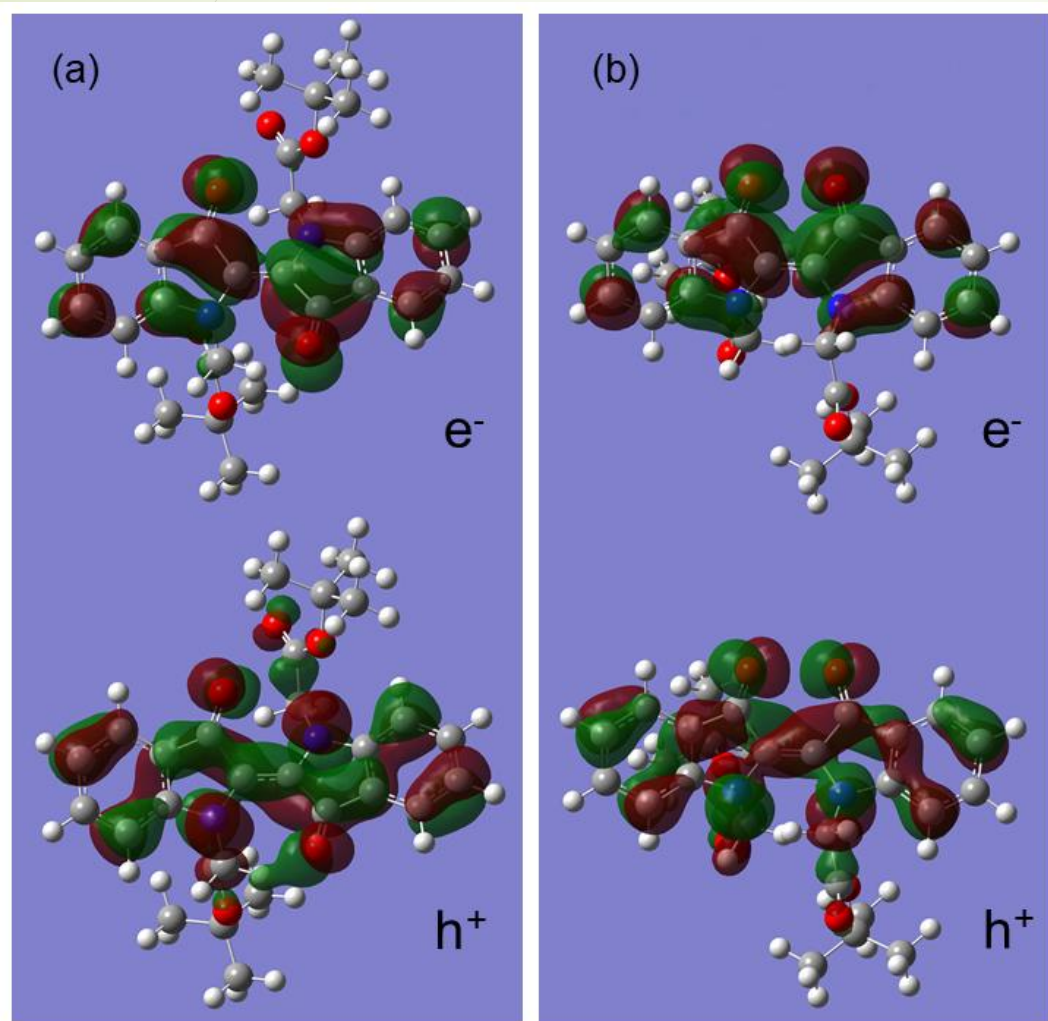
TD-DFT計算

Natural transition orbital (NTO; electron and hole densities) pairs of the S_1 state



*t*BOMI

励起(S_1)状態で中心C=C結合に節があることから、2重結合性が低下していることがわかる。



trans

cis

<i>t</i> BOMI	C=O δ /	N δ	D / Debye	C=C / Å	ϕ / °
<i>trans</i> -S ₀	-0.592, -0.601	-0.457, -0.451	4.26	1.373	164
<i>trans</i> -S ₁	-0.615, -0.635	-0.371, -0.398	5.16	1.391	155
<i>cis</i> -S ₀	-0.571, -0.570	-0.458, -0.475	7.66	1.368	16.0
<i>cis</i> -S ₁	-0.613, -0.608	-0.354, -0.390	9.87	1.389	41.8

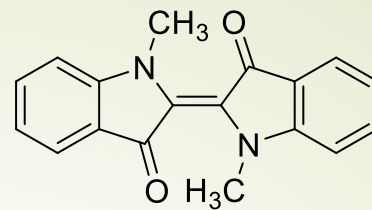
ϕ : The dihedral angle between the two indoxyl groups (N-C=C-N).

- 電荷分離の寄与はあまり大きくない。
- 二面角は*cis*体のS₁状態が一番大きい。
- C=O基の静電的反発で捻じれている。
- クーロン反発は距離の自乗に反比例する。酸素原子間の距離は *trans*体のS₁状態では5.08 Åだが、*cis*体では2.94 Åと短くなるので、反発力は**約3倍**になる。
- そのため、*cis*体は捻じれ、励起状態寿命が短くなり、反応の量子収率も大きくなる。
- 反応の量子収率：*trans* → *cis* : 0.06
cis → *trans* : 0.6

H. Chung-Yang, et al.,
JACS, 139, 15205 (2017)

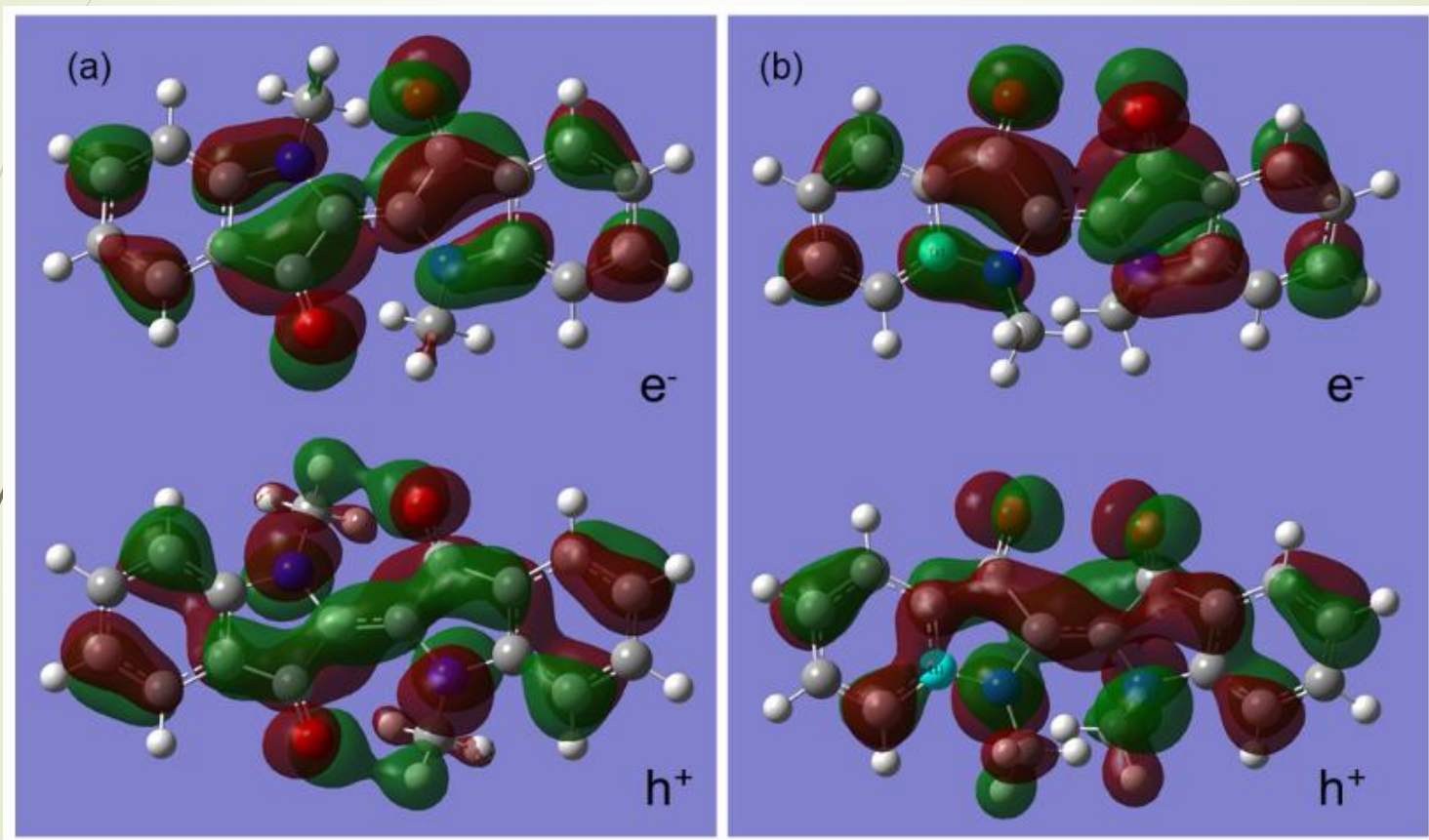
TD-DFT計算

NTO pairs of the S_1 state



DMI

t BOMIと同様に、 S_1 状態では中心C=C結合に節があり、2重結合性が低下している。

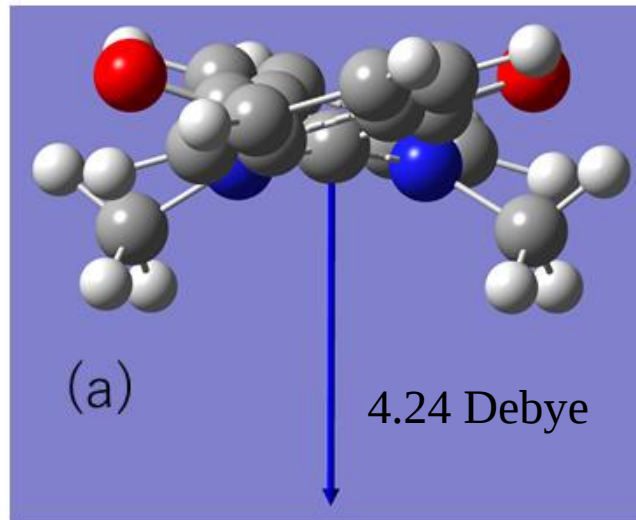


DMI	C=O ^δ /	N ^δ /	D / Debye	C=C / Å	f / °
<i>trans</i> -S ₀	-0.601, -0.601	-0.414, -0.412	4.24	1.376	160
<i>trans</i> -S ₁	-0.632, -0.632	-0.339, -0.339	5.18	1.391	156
<i>cis</i> -S ₀	-0.581, -0.580	-0.446, -0.446	11.45	1.373	16.0
<i>cis</i> -S ₁	-0.627, -0.626	-0.347, -0.347	14.19	1.391	39.0

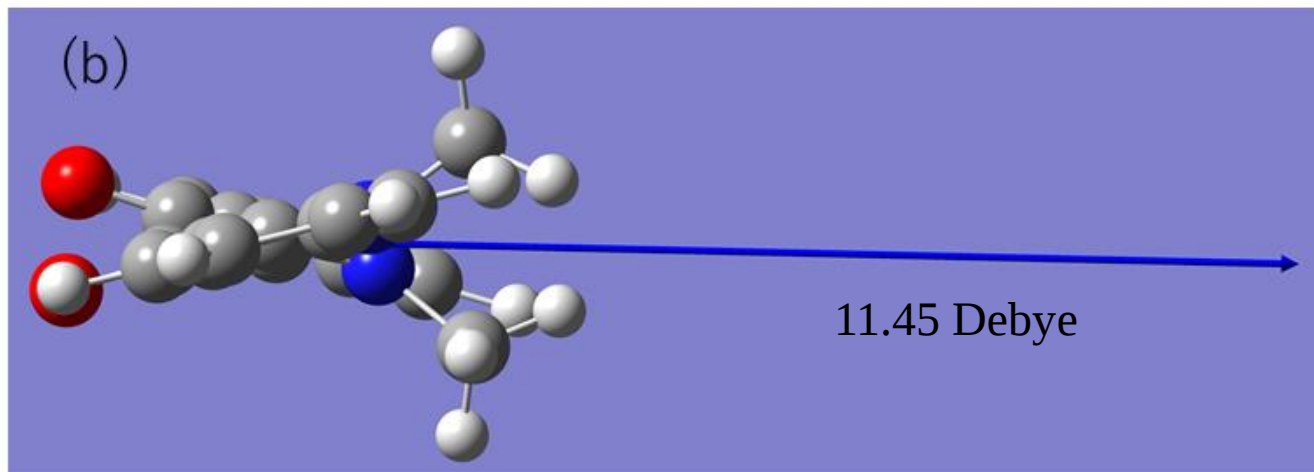
- 電荷分離の寄与はあまり大きくない。
- 二面角は*cis*体のS₁状態が一番大きい。
- カルボニル基の静電的反発で捻じれている。
- クーロン反発力は約3倍になる。
- そのため、*cis*体は捻じれ、励起状態寿命が短くなり、反応の量子収率も大きくなる。

***t*BOMIと同様な結論**

DMIの電気双極子モーメント (S_0 state)

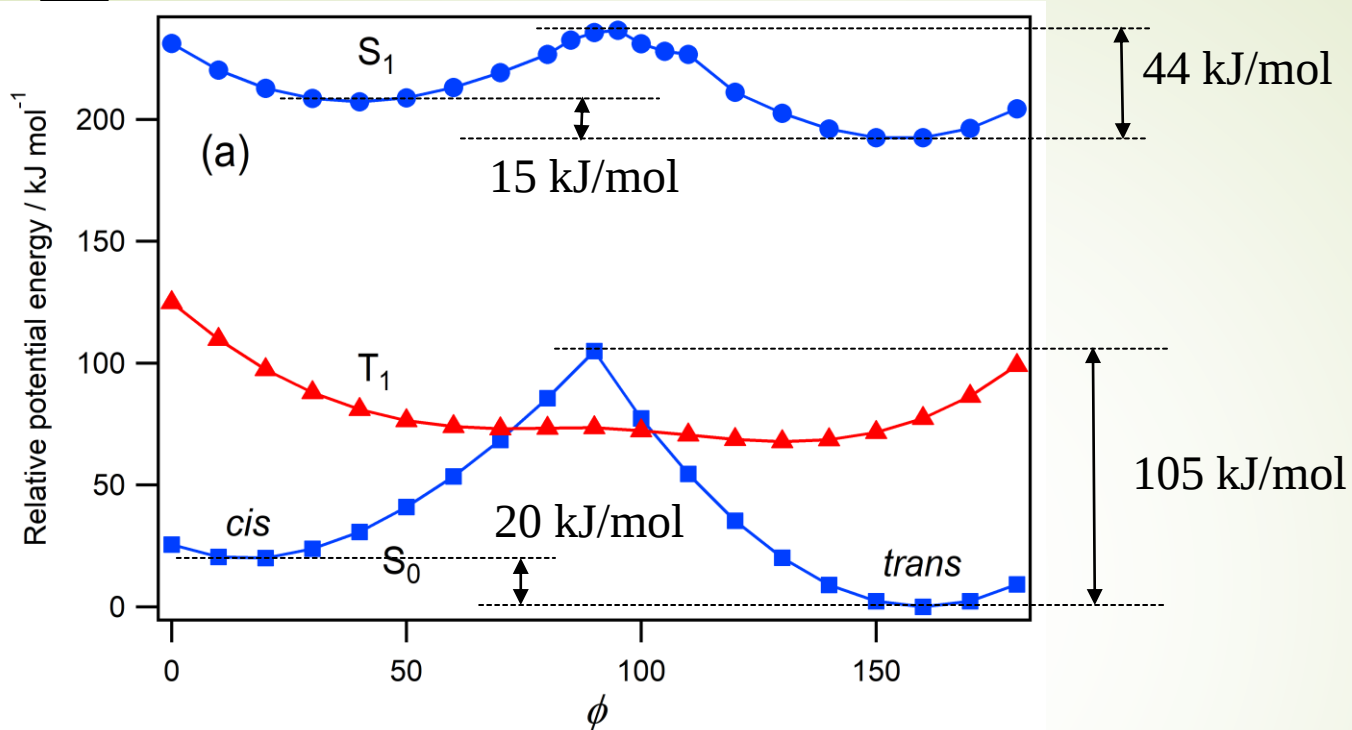


*trans*体の非平面性により電気双極子モーメントが小さじている。

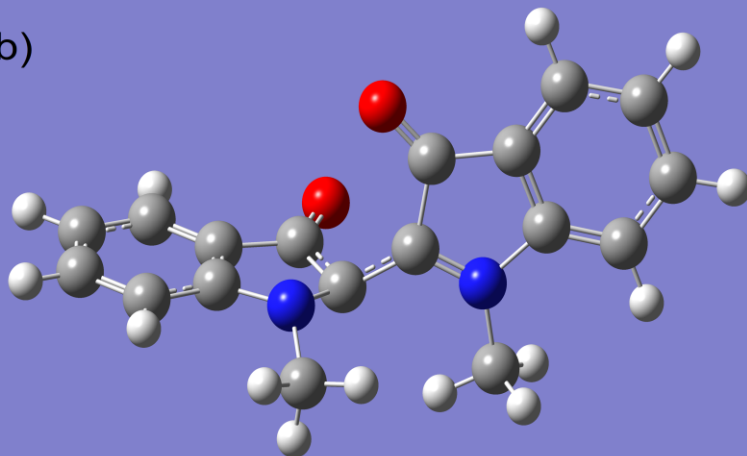


*trans*体に比べ、*cis*体は非常に大きく、向きも直行している。

DMIのエネルギーポテンシャル曲



(b)

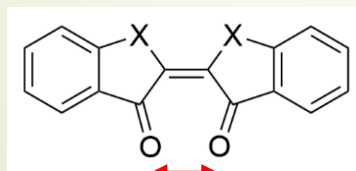


Conical intersection (CI) to the S_0 state:

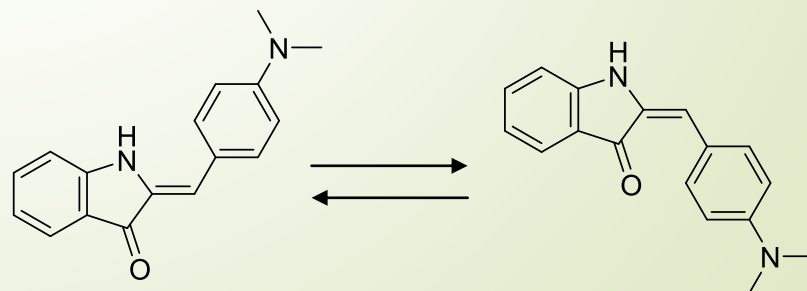
$$\phi (\text{N-C=C-N}) = 114.5^\circ$$

結論

- DFT計算によると、電荷分離の寄与はあまり大きくないが、クーロン反発は距離の自乗に反比例する。酸素原子間の距離は *trans*体のS₁状態では5.08 Å、*cis*体では2.94 Åと短くなるので、反発力は**約3倍**になる。また、励起状態では中心C=C結合に節が入り、2重結合性が低下している。そのため、クーロン反発により*cis*体は励起状態で捻じれ、励起状態寿命が短くなり、反応の量子収率も大きくなる。
- *t*BOMIの反応量子収率：*trans* → *cis* : 0.06
cis → *trans* : 0.6
H. Chung-Yang, et al.,
JACS, 139, 15205 (2017)
- 電子供与基を持ち、長波長側に吸収帯を持つ***t*BOMI**や**DMI**は励起状態寿命が**短く**てもconical intersectionを経由した異性化反応を示す。電子吸引基を持ち、短波長側に吸収帯を持つ**ThI**や**DAI**は、**長い**励起状態寿命のうちに活性化工ネルギーを越えるまたは3重項状態を経由して反応する。
- カルボニル基同士の反発がないヘミインジゴ誘導体は両異性体とも安定なP型フォトクロミズムを示す。



cis



Y. Kihara, et al., *J. Phys. Chem. B*, 126, 3539 (2022)