

桂皮酸とその誘導体の励起状態無輻射失活経路と異性化の研究

(広島大学) 江幡孝之

tebata@hiroshima-u.ac.jp

【序】桂皮酸 (cinnamic acid) やそのエステル誘導体は、自然界では細菌の光応答蛋白の発色団やリグニンの building block として存在し、また化粧品では、日焼け止めに有効な物質として使われている。これらの物質は、UV-B を吸収し S_1 に励起された後効率よく無輻射失活し S_0 に戻り、その際に *trans*(*E*)体から *cis*(*Z*)体へと異性化する。また、構造を見てみるとほとんどの場合、パラ位に水酸基やメトキシ基を置換したものが多い。そこで本研究では、無輻射失活過程のパラ置換体とオルト位やメタ位置置換体との違いや溶媒効果に焦点をあて、実験および理論の両面から研究を行った。

【実験・理論】Hydroxy-methyl-cinnamate (HMC) の構造異性体やその他置換体を対象とした。実験は、超音速分子線/レーザー分光により、気相条件下で電子スペクトルと励起状態寿命を測定した。また UV-DUV pump-probe 実験により $S_1(\pi\pi^*)$ の失活で生成する過渡電子状態を観測した。実験のスキームを Fig.1 に示す。また、極低温マトリックス単離赤外分光により、紫外光照射による生成物観測も行った。理論計算は、失活経路探索に GRRM プログラム[1]を用いた。

【結果と考察】低温マトリックス単離赤外分光により、構造異性体 (*o*-, *m*-, *p*-HMC) 全てで紫外照射による *cis*(*Z*)異性体の生成が見られた。

(1) *p*-HMC : *p*-HMC は既に報告した *p*-methoxy methylcinnamate(*p*-MMC)[2]と同様に $S_1(1\pi\pi^*)$ から $1n\pi^*$ に内部転換した後、多段階の項間交差経路を経由して T_1 状態 ($3\pi\pi^*$) 状態へと失活すると結論した (Fig.2)。この一連の過程に要する時間は1ナノ秒以下である。 T_1 状態は、C=C が約 90° ねじれた構造を持つ *p*-EQ 1, 2 が安定構造として得られた。*trans* 体 S_0 状態を基準として T_1 *p*-EQ 1, 2 のエネルギーは、それぞれ $17900, 17804 \text{ cm}^{-1}$ と求められ、これらの値は実験値 19020 cm^{-1} とよく一致する。

(2) *o*-, *m*-HMC : *o*-, *m*-HMC の S_1 状態の寿命は、ゼロ点準位でそれぞれ、10 ns, 18 ns であり、*p*-HMC の 9 ps と比べ著しく長い。また、寿命の余剰エネルギー (E_{ex}) 依存を観測した結果、*m*-HMC では $E_{ex} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ 、*o*-HMC では 820 cm^{-1} から寿命が急激に短くなることが分かった。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。これらの結果と GRRM 計算をもとに比較した結果、*o*-HMC と *m*-HMC は、 S_1 状態上で C=C がねじれた後、円錐交叉により電子基底状態に内部転換し *trans* \rightarrow *cis* 異性化に至るのではないかと結論した (Fig.2)。

[1] S. Maeda *et al.*, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016).

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

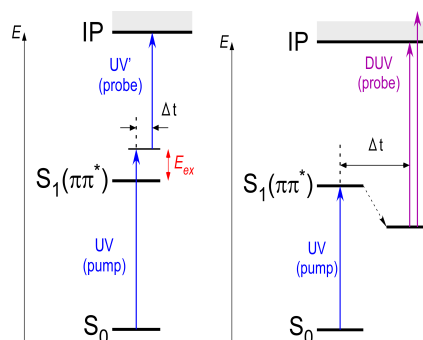


Fig. 1 Energy diagrams and (left) ps-UV-UV', (right) UV-DUV pump-probe method

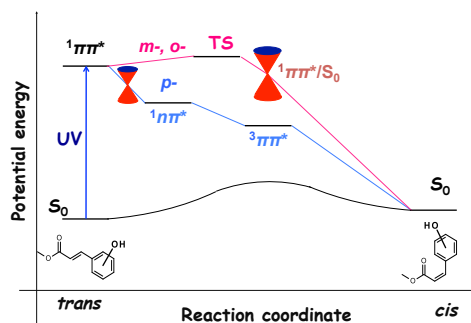


Fig. 2 Energy level diagrams and reaction schemes of *o*-, *m*-, and *p*-HMC.