

桂皮酸エステル誘導体の多段階項間交差経路

○山崎 馨^{1,2}, 宮崎 康典³, 原渕 祐^{1,2}, 武次 徹也^{1,2}, 前田 理^{1,2}, 井口 佳哉³, 木下 真之介³, 住田 聖太³, 鬼塚 侑樹³, 高口 博志³, 江原 正博⁴, 江幡 孝之³

¹ 北大院理, ²JST-CREST, ³ 広大院理, ⁴ 分子研

桂皮酸エステル誘導体は, 紅色光合成細菌中に存在する走光性の光受容蛋白質 photoactive yellow protein の発色団 [1]や植物の紫外光吸収剤 [2]として生体内に幅広く存在する. 桂皮酸エステル誘導体を ${}^1\pi\pi^*$ 状態に光励起すると, 電子基底 (S_0) 状態との円錐交差を経由する *trans* → *cis* 異性化と Dark state へと無輻射失活する過程が励起エネルギーに依存して起きる [3,4]. Dark state へと無輻射失活する機構を明らかにすることができれば, 桂皮酸エステル誘導体の *trans* → *cis* 異性化を活用した生体模倣分子スイッチや, より効果の高い日焼け止めなどの医薬品の開発につながる. そこで我々は, 代表的な桂皮酸エステル誘導体である *para*-methoxy methylcinnamate (*p*-MMC) と *para*-methoxy ethylcinnamate (*p*-MEC) の低余剰エネルギー領域における無輻射失活過程をピコ秒 pump-probe 分光法とナノ秒 UV-Deep UV pump-probe 分光法で追跡するとともに, 無輻射失活経路を SC-AFIR 法 [5,6] ($\gamma = 100$ kJ/mol)と TD-B3LYP/6-311G(d)法を組み合わせる系統的に探索した.

その結果, 図1に示すように *p*-MMC と *p*-MEC のどちらにおいても S_1 (${}^1\pi\pi^*$) 状態から T_2 状態を経由して T_1 (${}^3\pi\pi^*$) 状態に 100 ピコ秒程度の時間スケールで多段階項間交差することを見出した [7]. この過程においては ${}^1\pi\pi^*$ 状態から ${}^1n\pi^*$ 状態に内部転換してから T_2 状態に項間交差する経路と ${}^1\pi\pi^*$ 状態から直接 T_2 状態に項間交差する経路が競合する. これら2つの多段階項間交差経路は, T_2 状態の安定構造で合流し, 最終的には C=C 二重結合が 95° ほどねじれた T_1 状態の安定構造へと内部転換する. これらの結果は植物に含まれる桂皮酸エステル化合物が紫外線吸収剤として働く過程で項間交差が重要であることを示している.

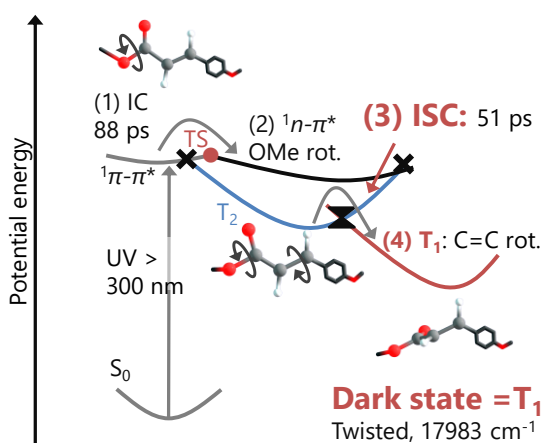


図1: 桂皮酸エステル誘導体の多段階項間交差経路の模式図. *p*-MMC の場合

参考文献

- [1] K. Pande *et al.*, *Science* **2016**, 352, 725; [2] L. A. Baker *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 56; [3] Y. Miyazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 244313; [4] Y. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1134; [5] S. Maeda *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 12050; [6] S. Maeda *et al.*, *Chem. Rec.* **2016**, *in-press*, DOI:10.1002/tcr.201600043; [7] K. Yamazaki *et al.*, *submitted*.