

Spectroscopic and Theoretical Study on Photochemistry of Cinnamate Derivatives

けい皮酸誘導体の光化学に関する分光学的及び理論的研究

宮崎 康典

[序論]

クマル酸は 260–350 nm の紫外光を吸収し、トランス→シス異性化(分子内構造変化)することが知られている(図 1)。この光化学的性質をもつ誘導体が好色光合成細菌に見られる負の走光性の発現[1]や植物のサンスクリーン[2]に使われている。また、我々の日常生活の中でも日焼け止めとして利用されている[3-4]。しかしながら、光異性化が起きるときの電子状態とその機構は未だ明らかにされていない。本研究では、気相の超音速ジェット冷却したクマル酸誘導体の電子励起状態の寿命と余剰エネルギー依存性及び緩和経路の理論計算から、光異性化ダイナミクスの解明に取り組んだ。その中でも水素結合効果(*p*MMC と *p*MMC の水錯体)による外部要因や置換基効果(RB-*p*MMC)などの内部要因を基に主要な緩和経路の特定を進めた。

また、低温マトリックス単離分光法を用いて 2-ヒドロキシクマル酸メチル(*o*HMC)、3-ヒドロキシクマル酸メチル(*m*HMC)と 4-ヒドロキシクマル酸メチル(*p*HMC)の光励起に伴ったシス体の生成を観測した。これら 2 つの実験的アプローチと理論計算を合わせて光異性化機構を考察した。

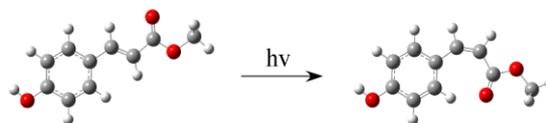


図 1: クマル酸誘導体の光誘起異性化スキーム

[実験と解析方法]

超音速ジェット分光法では He ガスで希釈した気体試料を真空チャンバー内に噴出させ、断熱膨張で冷却された分子に波長可変紫外レーザーを照射し、共鳴 2 光子イオン化(R2PI)法で $S_1 \leftarrow S_0$ 電子スペクトルを得た。ピコ秒オーダーの S_1 寿命を持つ分子種には異なる 2 本のピコ秒紫外レーザーを入射したポンプ-プローブ実験を行い、時間発展を 14 ps のパルス幅でディコンボリューションして励起状態の寿命を求めた。長い S_1 寿命をもつ分子種に対しては LIF スペクトルを測定し、蛍光減衰曲線をディコンボリューションして励起状態の寿命を求めた。

マトリックス単離実験では、6 K に冷却した CsI 基板に気化させた試料と Ne ガスを吹き付けてマトリックス試料を作成した。カットオフフィルターで波長を狭めたキセノンランプの紫外光を照射する前と後の赤外スペクトルの差を観測し、密度汎関数法 B3LYP/6-311++G(d,p)で計算したトランス体とシス体の差スペクトルと比較した。

電子励起状態の計算では 2 つの緩和経路を検証した。第一に S_1 ポテンシャル上で直接異性化に向かう経路である。二重結合のねじれに沿った S_1 ポテンシャル障壁を C=C の二面角の角度を変化させて CIS 法による部分最適化を行い、CIS(D)/aug-cc-pVDZ を用いてより精密に計算した。第二に $S_1(\pi\pi^*)$ 状態から ${}^1n\pi^*$ 状態に内部転換する経路である。この場合は構造変化するときのそれぞれのエネルギーを TD-PBE0/cc-pVDZ で一点計算し、エネルギー曲線の交差から内部転換座標に沿ったポテンシャル障壁を見積もった。

[結果と考察]

1. 超音速ジェット分光法

図 2 (a)と(b)にジェット冷却した *p*MMC と水錯体の電子スペクトル及び測定した S_1 寿命をそれぞれ示す。*p*MMC の水錯体化による電子遷移エネルギーのシフトは比較的小さく ($\Delta E = -222 \text{ cm}^{-1}$)、水分子は $S_1(\pi\pi^*)$ 状態に影響を与えない部位に束縛されていると予想される。事実、IR-UV 二重共鳴分光法からカルボニル基に水素結合が形成されることを明らかにした。 $S_1 \leftarrow S_0$ バンドオリジンの寿命を比較すると、*p*MMC が 280 ps に対して水錯体は 21 ps と短くなっている。これは錯体化においてカルボニル基の非結合性軌道が部分的に安定になるためである。つまり、励起した $S_1(\pi\pi^*)$ 状態から ${}^1n\pi^*$ 状態への内部転換はポテンシャル障壁が高くなって起こりにくくなるが、より低いポテンシャル障壁である $S_1(\pi\pi^*)$ 状態上で進行する二重結合のねじれが主要な緩和経路となることを示唆している。

図 2 (c)に RB-*p*MMC の電子スペクトルを示す。RB-*p*MMC と *p*MMC は π 電子共役がほぼ変わらない分子骨格をしており、電子遷移エネルギーはほとんどシフトしていない。にもかかわらず、RB-*p*MMC の S_1 寿命は < 8 ps となり、緩和速度が促進される結果となっ

た。この場合は $S_1(\pi\pi^*)$ 状態で二重結合のねじれが制限されており、 $1n\pi^*$ 状態への内部転換を介した超高速無輻射緩和が起きていると考えられる。この考察を裏付ける結果が **RB-*p*MMC** 二量体の寿命測定から得られた。図 2 (d)に **RB-*p*MMC** 二量体の電子スペクトルと S_1 寿命を載せる。電子スペクトルは振動構造のないものとなっているが、 S_1 寿命は **2.2 ns** と **1000 倍** 近く長くなっている。蛍光放出による緩和経路は切り替えは、二つの無輻射緩和経路が一意的に遮断されたためである。

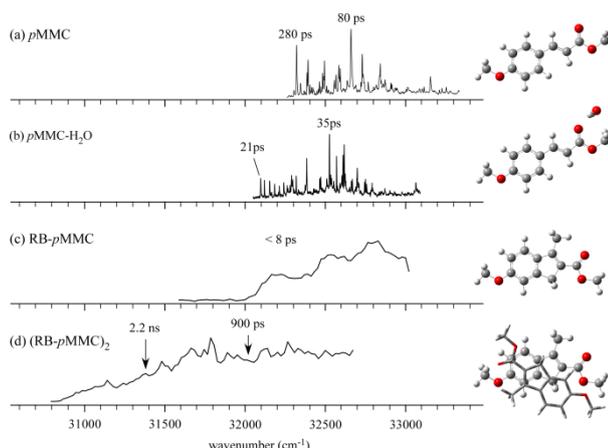


図 2: *p*MMC と誘導体の電子スペクトルと S_1 寿命

2. 低温マトリックス単離分光法

図 3 (a)に *p*HMC のマトリックス試料に紫外光を照射する前に測定された赤外スペクトルを載せる。*p*HMC は二重結合とカルボニル基の向きが同じときの *s-cis* コンフォマー、異なる向きにあるときの *s-trans* コンフォマーに区別され、その安定性は *s-cis* > *s-trans* である。それぞれの計算スペクトルを図 4 (b)と(c)に載せる。OH の内部回転によってさらに区分される *anti* (赤線) と *syn* (青線) はほぼ等しい計算スペクトルとなり、安定性もほとんど変わらない。よって、*s-cis/s-trans* の 2 つのコンフォマーで議論する。実験スペクトルに見られる 1174 cm^{-1} の特徴的なバンドは計算との比較により *s-cis* のエステル C-O 伸縮振動と帰属され、また、その吸収強度からマトリックス試料内では *s-cis* がポピュレーションを占めていると予想される。実際に蒸着するときの加熱温度とコンフォマー間のエネルギー差におけるボルツマン分布から割り出した計算スペクトルは実験スペクトルをよく再現する。

図 4(a)に *p*HMC のマトリックス試料に 300 nm の紫外光を照射した後に得られた赤外スペクトルと照射前の赤外スペクトルの差を載せる。ベースラインより上に現れるバンドは光生成物の存在を示しており、下に現れるバンドは反応物の減少を表している。出発点に最安定である *aTC* (*anti/trans/s-cis*) コンフォマーを考える。図 4 (b)に光異性化によって *cis* 体が生成したときの計算スペクトルを、(c)には光異性化が起こらず、トランス体のま

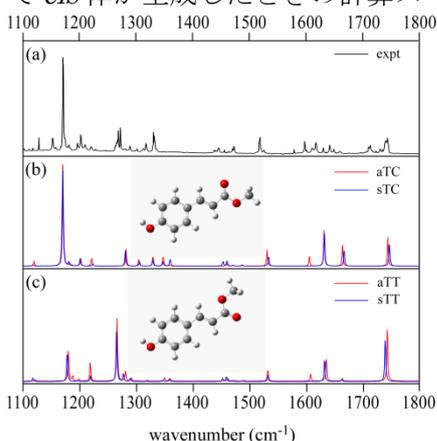


図 3: (a) *p*HMC の実験赤外スペクトル、(b)–(c) それぞれのコンフォマーで得られる計算スペクトル

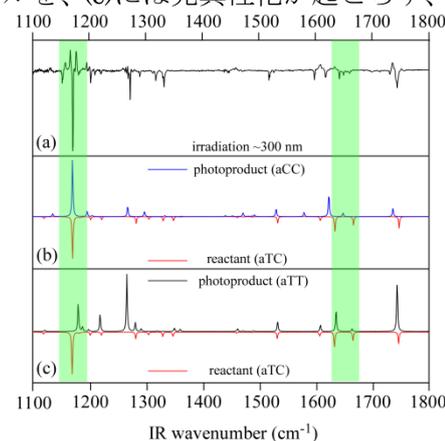


図 4: (a) *p*HMC の実験赤外差スペクトル、(b) 光異性化生成物を示す計算スペクトル、(c) 光異性化のない生成物の計算スペクトル

までコンフォマー間の構造変化が起きたときの計算スペクトルを載せる。緑で強調してある 1174 cm^{-1} の差と 1633 cm^{-1} の差 (二重結合の伸縮振動) から、紫外光照射によってシス体が生成したと結論した。

参考文献

- [1] Kim M.; Mathies R. A.; Hoff W. D.; Hellingwerf K. J. *Biochemistry*, **1995**, *34*, 12669. [2] Chapple C. C. S.; Vogt T.; Ellis B. E.; Somerville C. R. *The Plant Cell*, **1992**, *4*, 1413. [3] Schauder S.; Ippen H. *Contact Dermat.* **1997**, *37*, 221. [4] Pattanaargson S.; Limphong P. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2001**, *23*, 153.