

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	宮 崎 康 典
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
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)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	江幡 孝之	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	教 授	相田 美砂子	
審査委員	准教授	井口 佳哉	
〔論文審査の要旨〕			
<p>けい皮酸誘導体(cinnamate derivative)は、自然界においては樹木の表皮に存在するリグニンの合成の中間体として知られる。リグニンは樹木が紫外線でダメージを受けることと防ぐ役割を果たす。また、我々の身の周りでは、けい皮酸誘導体は日焼け止め剤として化粧品にも使われる物質である。けい皮酸誘導体の特徴は、電子基底状態がトランス体構造であり、$S_1(\pi\pi^*)$電子状態に光励起すると高い量子収率でトランスからシス体に異性化し、その後最終的にトランス体基底状態に戻る。光異性化は植物や生体分子においても良く見られる反応であり、紅色光合成細菌の光受容タンパクである photoactive yellow protein には、けい皮酸誘導体であるクマル酸が発色団として存在し、クマル酸の光異性化が細菌の負の走光性を開始する引き金となっている。</p> <p>この光励起後の構造変化(異性化)についてはこれまで多くの研究が行われているが、異性化反応の初期の機構、特にどの電子状態が反応に関与するかについては、まだ明らかにされてはいない。現在、次の二つの異性化機構が提案されている。</p> <p>① $S_1(\pi\pi^*)$状態でのトランス→シス異性化機構 ② $S_1(\pi\pi^*)$状態から速やかに ${}^1n\pi^*$状態に内部転換(IC)し、その後異性化のルートへと進む機構</p> <p>本論文において、著者はこの二つの異性化ルートのどちらが主要なルートであるか、また内部要因や外部環境がどのような影響を及ぼすかを解明することを目的として、種々のけい皮酸誘導体を合成し、電子状態寿命に及ぼす置換基効果や水素結合効果の実験を行い、さらに反応生成物の特定を行った。また、並行して量子化学計算を行い、電子基底状態と電子励起状態の安定構造エネルギーや異性化座標に沿ったポテンシャルエネルギー-曲線や異なった電子状態のポテンシャルエネルギー-曲線の交叉点を求め、異性化や内部転換へのエネルギー-障壁の値を予測し、実験結果と比較した。</p> <p>実験は、超音速分子線を用いて孤立極低温に冷却した気相分子やその水和錯体を形成し、種々のレーザー分光を用いて電子状態や赤外スペクトル観測し、ピコ秒ポンプ-プローブ法</p>			

により、 $S_1(\pi\pi^*)$ 電子状態の寿命を求めた。また、低温マトリックス単離赤外吸収分光により、6 K に冷却した Ne マトリックス上にけい皮酸誘導体を吹き付け、紫外光照射後の生成物を赤外吸収スペクトルで観測し、量子化学計算をもとに生成物の特定を行った。それらの実験結果、けい皮酸誘導体のなかでもパラ置換体をもっとも S_1 電子状態の寿命が短く、数ピコ秒から数百ピコ秒で減衰することが分かった。それに対して、メタ置換体、オルト置換体の S_1 電子状態寿命は 10 ナノ秒と置換基の位置により 100 倍以上の寿命の違いがあることが分かり、著しい内部要因があることを明らかにした。この結果を異性化座標に沿ったエネルギー障壁計算と密度汎関数を用いた $S_1(\pi\pi^*)$ 状態から ${}^1n\pi^*$ 状態へ乗移るエネルギー障壁の計算結果を比較した結果、①直接異性化、② ${}^1n\pi^*$ 状態への内部転換のどちらの無輻射緩和ルートも可能であることが分かった。

そこで、外部環境が及ぼす効果を調べることで、無輻射緩和ルートを特定する研究を行った。具体的には、*p*-メトキシけい皮酸メチル(*p*MMC)単体とその水和錯体の S_1 状態寿命を比較した。その結果、*p*MMC の寿命が単体では 100 ~300 ピコ秒に対して水和錯体では 20 ~35 ピコ秒と短くなることを見出した。また、さらに異性化できない分子構造をもつ rotation block *p*-メトキシけい皮酸メチル (rb-*p*MMC) を合成し、 S_1 状態寿命を *p*MMC と比較した。これらの観測結果と電子状態計算をもとに、以下の結論をえた。

- (1) 単体では *para* 置換体の無輻射緩和が最も速く、直接異性化と $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ 内部転換 (IC)の二つのルートが並列して進行する。
- (2) 水和環境下では、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ 内部転換(IC)のルートが遮断され、直接異性化が主の無輻射緩和ルートに変化する。

さらに、低温マトリックス単離赤外分光を用いて、けい皮酸メチル誘導体に紫外光照射を行うことでシス異性体が生成することを確認するとともに、またトランス→シス異性化が可逆的な反応であることを示した。更に、励起状態寿命の長い*ortho*置換体、*ortho*置換体についても十分余剰エネルギーを与えるとトランス→シス異性化を起こすことを明らかにした。

これら一連の研究は、トランス→シス光異性化という基本的な化学反応機構を理解するために非常に重要な知見を与えるだけでなく、生体分子における光異性化初期過程の理解や化粧品合成のための分子設計に有力な情報となる結果を示した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与されるに十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) “Experimental and theoretical study on the excited-state dynamics of *ortho*-, *meta*-, and *para*-methoxy methylcinnamate” , Yasunori Miyazaki, Kanji Yamamoto, Jun Aoki, Toshiaki Ikeda, Yoshiya Inokuchi, Masahiro Ehara, Takayuki Ebata
J. Chem. Phys., 141, 244313 (13 pages) (2014)
- (2) “Direct Spectroscopic Evidence of Photoisomerization in *Para*-Methoxy Methylcinnamate Revealed by Low-Temperature Matrix-Isolation FTIR Spectroscopy”, Yasunori Miyazaki, Yoshiya Inokuchi, Nobuyuki Akai*, and Takayuki Ebata,*
J. Phys. Chem. Letters, 6, 1134-1139 (2015)

参考論文

- (1) “Study on Vibrational Relaxation Dynamics of Phenol-Water Complex by Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy in a Supersonic Molecular Beam”
Yasunori Miyazaki, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata*, Milena Petković
Chem. Phys. 419, 205-211 (2013)
- (2) “Vibrational Spectroscopy of Picolinamide and Water: From Dimers to Condensed Phase”
Vladimir Jovanović, Yasunori Miyazaki, Takayuki Ebata, and Milena Petković
J. Phys. Chem. A, 117 (30), 6474–6482 (2013)