

4A02

低温マトリックス赤外分光法と超音速ジェット分光法による桂皮酸誘導体の光異性化の研究

(広島大院・理¹, 東農工大院・BASE², 分子研³, 総研大⁴) ○宮崎康典¹,
井口佳哉¹, 江幡孝之¹, 玉木愛梨¹, 小島聡志¹, 赤井伸行², 金澤悠紀^{3,4}, 江原正博^{3,4}

Study on photoisomerization of methycinnamate derivatives by low-temperature
matrix-isolated FTIR and supersonic jet laser spectroscopies

(Hiroshima Univ. ¹, Tokyo Univ. of A & T BASE², IMS³, SOKENDAI⁴) ○Y. Miyazaki¹,
Y. Inokuchi¹, T. Ebata¹, A. Tamaki¹, S. Kojima¹, N. Akai², Y. Kanazawa^{3,4}, M. Ehara^{3,4}

[序] 桂皮酸メチルは 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保つ誘導体が植物のサンスクリーン剤や化粧品の日焼け止め剤に使われている [1-3]。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まだ明らかにされていない。我々は気相の超音速ジェットで冷却した桂皮酸メチル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できた。今回、新たに低温マトリックス単離分光法を用い、桂皮酸メチル (MC)、2-ヒドロキシ桂皮酸メチル (2HMC)、3-ヒドロキシ桂皮酸メチル (3HMC) と 4-ヒドロキシ桂皮酸メチル (4HMC) の光異性化に伴ったシス体の観測を試みた (図 2)。2 つの実験アプローチと理論計算を合わせて導かれた桂皮酸メチル誘導体の電子励起状態ダイナミクスを報告する。

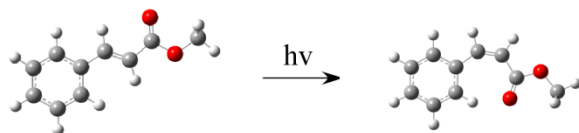


図 1: 光誘起異性化スキーム

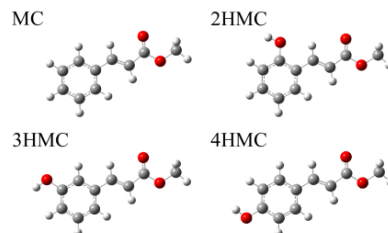


図 2: 桂皮酸メチル誘導体の分子構造

[実験と解析方法] 超音速ジェット分光法では Ne ガスで希釈した試料を真空チャンバー内に噴出させて発生させた超音速分子線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) スペクトルを得た。ポンプ-プローブ実験では、入射時間の異なる 2 本の紫外レーザーから得られた時間発展を 12 ps のパルス幅でコンボリューションし、励起状態の寿命を求めた。マトリックス単離実験は、6K に冷却した CsI 基板にマイルド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光を照射する前と後の赤外スペクトルから生じる差を観測し、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。電子励起状態計算では 2 つの緩和経路を検証した。直接異性化に繋がる二重結合のねじれに沿ったポテンシャル障壁は、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 を用いて計算した。同様に、S₁(ππ*) から ¹nnπ* に構造変化するときのそれぞれのエネルギーを CIS(D)/aug-cc-pVDZ で計算し、線形補間することで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】 ジェット冷却した桂皮酸メチル誘導体の電子スペクトルと測定された $S_1(\pi\pi^*)$ の寿命を図 3 に示す。(a) MC、(b) 2HMC、(c) 3HMC の S_1-S_0 バンドオリジンの寿命はそれぞれ 11 ns、14 ns、29 ns であり、蛍光放出による緩和が主要な経路となっている。一方、(d) 4HMC は寿命が 9 ps と非常に短く、無輻射緩和速度が促進されている。これらの結果は、電子励起状態ダイナミクスが置換基による影響を受けていることを示唆しており、光異性化の割合も異なると思われる。

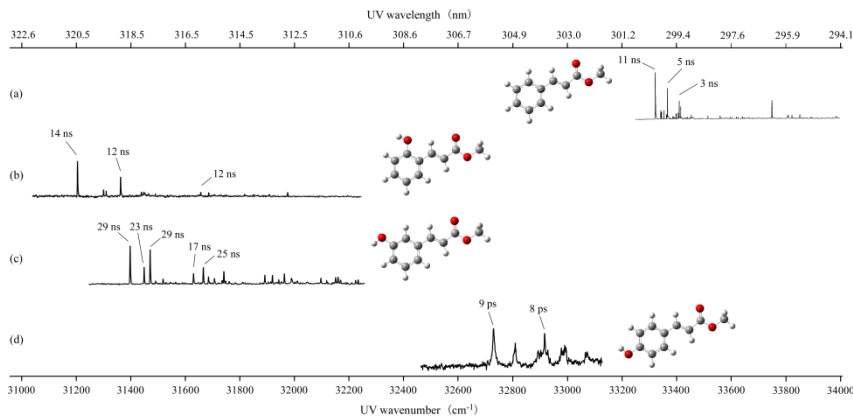


図 3: (a) MC、(b) 2HMC、(c) 3HMC、(d) 4HMC のジェット冷却下で測定された電子スペクトルと、それぞれの吸収バンドに合わせて得られた $S_1(\pi\pi^*)$ の寿命

MC のマトリックス単離実験の結果を図 4 に載せる。図 4 左(a)はマトリックス試料に紫外光を入射する前の実験スペクトル、(b)と(c)はトランス体の MC で安定構造をとるコンフォーマーの計算スペクトルである。これら 2 つのコンフォーマーをボルツマン分布の比で足し合わせたスペクトル(d)は実験とよく一致するため、光照射前はトランス体のみが存在していることがわかる。密度汎関数計算からバンド A と B は各コンフォーマーの C-O 伸縮振動モード、バンド C は C=C 伸縮振動モード、バンド D は C=O 伸縮振動モードと帰属した。図 4 右(a)に 300 nm の紫外光をマトリックス試料に入射した後の実験差スペクトル、(b)-(d)は計算したシス体とトランス体の赤外スペクトルの差を示す。中でも(b)は実験で見られた C=C 伸縮振動の差 (C' と C) をよく反映しており、トランス→シス光異性化が起きていることを示している。電子励起状態の理論計算の結果およびその他の桂皮酸メチル誘導体の結果は当日議論する。

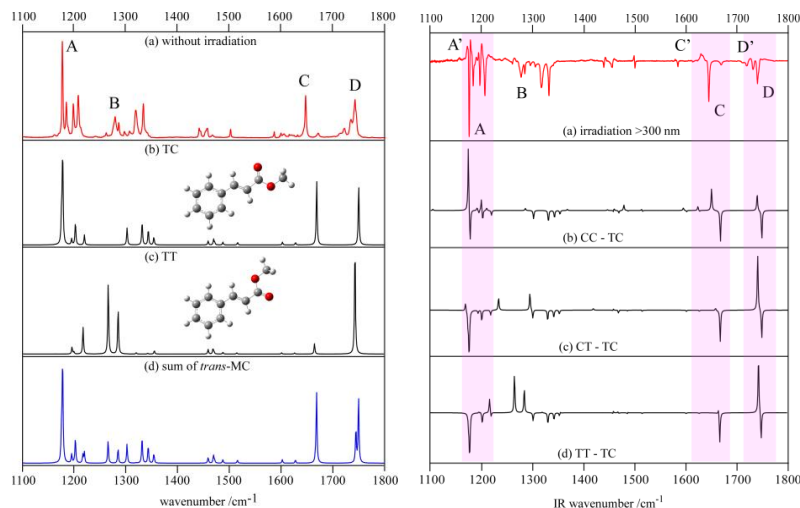


図 4 左: (a) 紫外光照射前の赤外スペクトル、(b)-(c) 計算から得られたトランス体の赤外スペクトル、(d) 2 つのコンフォーマーを足した計算スペクトル

図 4 右: (a) 300 nm の紫外光照射後の赤外差スペクトル、(b)-(d) シス体とトランス体の計算スペクトルの差

参考文献

- [1] Chapple C. C. S.; Vogt T.; Ellis B. E.; Somerville C. R. *The Plant Cell*, **1992**, 4, 1413.
- [2] Schauder S.; Ippen H. *Contact Dermat.* **1997**, 37, 221.
- [3] Pattanaargson S.; Limphong P. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2001**, 23, 153.