

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	木下 真之介
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Study on the nonradiative decay and <i>trans</i> → <i>cis</i> photoisomerization of cinnamates by supersonic jet / laser spectroscopy and quantum chemical calculation            ( 超音速ジェットレーザー分光と量子化学計算による桂皮酸誘導体の無輻射緩和と <i>trans</i> → <i>cis</i> 光異性化の研究 )</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	井口 佳哉	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	准教授	岡田 和正	
〔論文審査の要旨〕			
<p>桂皮酸誘導体は、紫外光を吸収すると <i>trans</i> → <i>cis</i> 光異性化する分子として知られている。桂皮酸誘導体は、この光異性化を介して有害な紫外光のエネルギーを安全な熱に変換するため、紫外線吸収剤として植物中や日焼け止め化粧品に含まれている。しかし、桂皮酸誘導体の光異性化に関与する電子状態、特に、<math>^1n\pi^*</math>状態や三重項状態は、電子基底状態 (<math>S_0</math>) からの吸収強度が小さい暗状態であるため、反応機構の全貌が明らかにされてこなかった。そこで本研究では、暗状態を観測可能な超音速ジェットレーザー分光と量子化学計算を用いて、桂皮酸誘導体の光異性化経路を明らかにし、光異性化に及ぼす置換基位置の効果も調べた。</p> <p>実験では最初に、超音速分子線中の桂皮酸誘導体に波長可変の紫外 (UV) 光を照射し、共鳴二光子イオン化法で電子スペクトルを測定した。続いて、pump-probe 分光法で電子励起状態の緩和過程を調べた。UV 光で桂皮酸誘導体を <math>^1\pi\pi^*</math>状態に励起させ、ある遅延時間 (<math>\Delta t</math>) をおいて UV 光でイオン化させた。イオン強度の時間変化から <math>^1\pi\pi^*</math>状態の寿命 (<math>\tau_1</math>) を求めた。また、波長可変の深紫外 (DUV) 光を用いて反応中に生成する過渡電子状態をイオン化検出し、そのエネルギー準位と寿命 (<math>\tau_2</math>) を求めた。さらに、人工力誘起反応法と密度汎関数法を組み合わせた量子化学計算 (AFIR/TD-DFT) で反応経路を探索した。分光実験と理論計算の結果を総合して桂皮酸誘導体の光異性化経路を決定した。</p> <p>ジェット冷却した Methylcinnamate (MC), Hydroxy MC の構造異性体 (<i>p</i>-, <i>m</i>-, <i>o</i>-HMC), <i>para</i>-Methoxy MC (<i>p</i>-MMC) の電子スペクトルには、<math>^1\pi\pi^*</math>状態への遷移に帰属されるバン</p>			

ドが強く観測されたが、MC の場合のみ  $^1n\pi^*$  状態が  $^1\pi\pi^*$  遷移よりも低エネルギー領域に観測された。これは桂皮酸誘導体において  $^1n\pi^*$  状態が実験的に観測された初めての例である。

MC について、電子励起状態の寿命を決定したところ、 $^1\pi\pi^*$  状態の寿命は 4.5 ps と短いことがわかった。これは、 $^1\pi\pi^*$  から速やかに  $^1n\pi^*$  へと内部転換 ( $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$ ) が起こることを示唆している。また、MC は  $^1\pi\pi^*$  状態から緩和して  $T_1$  ( $^3\pi\pi^*$ ) を過渡的に生成し、 $T_1$  状態から約 20 ns の寿命で  $S_0$  状態へ緩和することが分かった。さらに、AFIR/TD-DFT 計算より  $^1\pi\pi^*$  状態に励起した MC は、 $^1n\pi^*$  状態への内部転換を経由して  $T_1$  ( $^3\pi\pi^*$ ) へ緩和した後、 $S_0$  状態の *trans* 体に戻るか *cis* 体へ異性化する経路が得られた。また、 $T_1$  状態は C=C 結合を介した二面角が約 90° ねじれた *trans* 体と *cis* 体の中間体の様な構造が安定であった。以上より MC の光異性化経路を " $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^* \rightarrow S_0$  (*trans* or *cis*)" と結論した。

*p*-HMC と *p*-MMC では、 $^1\pi\pi^*$  状態が  $^1n\pi^*$  よりも低エネルギーに存在することが電子スペクトルから示唆されるが、*p*-HMC と *p*-MMC でも MC と同様のエネルギー値と寿命をもつ  $T_1$  ( $^3\pi\pi^*$ ) が観測された。また、 $^1\pi\pi^*$  状態のエネルギー低下により、内部転換 ( $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$ ) 経路だけでなく項間交差 ( $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ ) 経路の  $^3\pi\pi^*$  生成が競合して起こると考えられる。 $^3\pi\pi^*$  生成の後には、MC と同様に  $^3\pi\pi^*$  から  $S_0$  (*trans* or *cis*) に緩和または異性化すると結論した。

一方、*p*-HMC の構造異性体である *m*-, *o*-HMC の  $^1\pi\pi^*$  状態のエネルギーは、MC に比べて著しく低下し、その寿命がそれぞれ 10 ns と 6 ns に延びることが分かった。また、MC とは異なり、 $T_1$  ( $^3\pi\pi^*$ ) が観測されなかった。さらに *m*-, *o*-HMC では、内部転換 ( $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$ ) よりも  $^1\pi\pi^*$  状態上で C=C 結合がねじれて異性化する反応経路のエネルギー障壁が低く、その障壁の実験値と計算値が良く一致した。以上より *m*-, *o*-HMC の光異性化経路を " $^1\pi\pi^* \rightarrow \text{C=C 結合がねじれる} \rightarrow S_0$  (*trans* or *cis*)" と結論した。

これらの一連の実験および理論計算により、桂皮酸誘導体の光励起に伴う緩和過程および異性化経路の全貌が明らかとなった。

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十分な資格があるものと認める。

## 公表論文

(1) Substitution effect on the nonradiative decay and *trans* → *cis* photoisomerization route: a guideline to develop efficient cinnamate based sunscreens

Shin-nosuke Kinoshita, Yu Harabuchi, Yoshiya Inokuchi, Satoshi Maeda, Masahiro Ehara, Kaoru Yamazaki and Takayuki Ebata

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 834-845.

(2) The direct observation of the doorway  $^1n\pi^*$  state of methylcinnamate and hydrogen-bonding effects on the photochemistry of cinnamate-based sunscreens

Shin-nosuke Kinoshita, Yoshiya Inokuchi, Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Nobuyuki Akai, Takafumi Shiraogawa, Masahiro Ehara, Kaoru Yamazaki, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda and Takayuki Ebata

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 19755-19763.

(3) Different photoisomerization routes found in the structural isomers of hydroxy methylcinnamate

Shin-nosuke Kinoshita, Yasunori Miyazaki, Masataka Sumida, Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Yoshiya Inokuchi, Nobuyuki Akai, Takafumi Shiraogawa, Masahiro Ehara, Kaoru Yamazaki, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu and Takayuki Ebata

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 17583-17598.

## 参考論文

(1) Electronic States and Nonradiative Decay of Cold Gas-Phase Cinnamic Acid Derivatives Studied by Laser Spectroscopy with Laser Ablation Technique

Yuji Iida, Shin-nosuke Kinoshita, Seiya Kenjo, Satoru Muramatsu, Yoshiya Inokuchi, Chaoyuan Zhu, and Takayuki Ebata

*J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 5580-5589.

(2) Electronic State and Photophysics of 2-Ethylhexyl-4-methoxy cinnamate as UV-B Sunscreen under Jet-Cooled Condition

Satoru Muramatsu, Shingo Nakayama, Shin-nosuke Kinoshita, Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Yoshiya Inokuchi, Chaoyuan Zhu, and Takayuki Ebata

*J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 1272-1278.

(3) Laser spectroscopic study on sinapic acid and its hydrated complex in a cold gas phase molecular beam

Seiya Kenjo, Yuji Iida, Nobumasa Chaki, Shin-nosuke Kinoshita, Yoshiya Inokuchi, Kaoru Yamazaki, Takayuki Ebata

*Chemical Physics* 2018, 515, 381-386.

(4) Multistep Intersystem Crossing Pathways in Cinnamate-Based UV-B Sunscreens

Kaoru Yamazaki, Yasunori Miyazaki, Yu Harabuchi, Tetsuya Taketsugu, Satoshi Maeda, Yoshiya Inokuchi, Shin-nosuke Kinoshita, Masataka Sumida, Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Masahiro Ehara, and Takayuki Ebata

*J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 4001-4007.