

β -イオン環に置換基を有する4種のカロテノイドの 内部転換および振動エネルギー緩和速度の検討

学習院大理

阿南真郷, ○高屋智久, 岩田耕一

Study on Rates of Internal Conversion and Vibrational Energy Relaxation for Four Carotenoids with Substituents on β -Ionone Rings

Masato Anan, ○Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Internal conversion and vibrational energy relaxation dynamics are observed for four carotenoids, β -carotene, zeaxanthin, canthaxanthin, and astaxanthin, by femtosecond time-resolved near-IR absorption and stimulated Raman spectroscopy. The carotenoid molecules with a carbonyl group at each terminal β -ionone ring exhibit larger rate constants of internal conversion and vibrational energy relaxation than those without a carbonyl group, while hydroxyl groups negligibly affect these processes. The results suggest that energy redistribution from vibrational modes of the conjugated main chain is accelerated because of a partial conjugation between the main chain and the enone group of ionone.

【序】 カロテノイドは中央に1次元の π 共役構造を有する天然色素の一群であり, きわめて多くの種類のカロテノイドが報告されている[1]. カロテノイドの1つである β -カロテンは可視光の吸収によって第二励起一重項 (S_2) 状態に遷移し, サブピコ秒の時定数で最低励起一重項 (S_1) 状態へと内部転換する. 近年, われわれはフェムト秒時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光により, S_2 状態から S_1 状態への内部転換の速度定数だけでなく, 内部転換後の S_1 状態における振動エネルギー再分配の速度定数を評価した[2]. その結果, 内部転換前に β -カロテンが持っていた振動余剰エネルギーは転換の際に同じ振動モードにそのまま保持され, 転換後に他の振動モードへと再分配されることが示された.

このようなカロテノイドのダイナミクスが, カロテノイド末端の構造の違いによっていかに影響を受けるかは興味深い問題である. われわれは手始めに, β -カロテンの末端イオン環にヒドロキシル基とカルボニル基が置換した構造を持つアスタキサンチンを試料とし, 内部転換および振動エネルギー緩和の速度定数を調べた[3]. 得られた速度定数がいずれも β -カロテンに比べて有意に大きかったことから, 末端の置換基が主鎖の励起状態動力学に少なからず影響を与えていることが示唆された. 本研

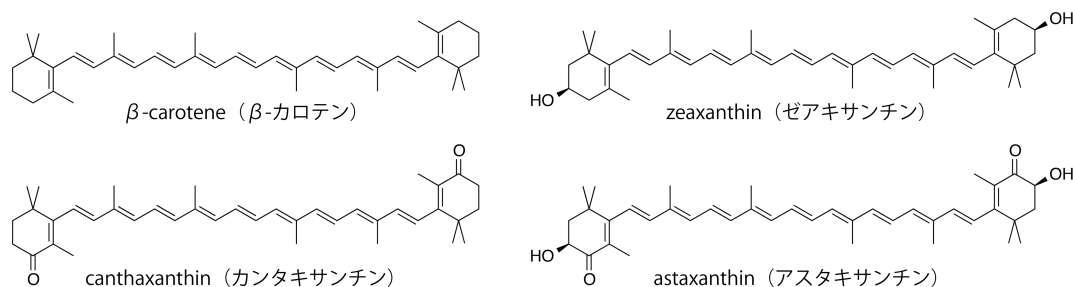


Fig. 1. Structure of carotenoids used in this study.

究では末端の置換基の種類を系統的に変えた4種類のカロテノイド(図1)を用いて、内部転換および振動エネルギー緩和に対する末端置換基の影響を詳細に調べた。

【実験】 フェムト秒時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光計[2,4]を用いてカロテノイドのスペクトル計測を行った。励起波長およびラマン励起波長をそれぞれ480 nm, 1190 nm に調整して測定した。プローブ光の波長範囲は吸収測定で900~1400 nm, 誘導ラマン測定で1300~1550 nmであった。4種類のカロテノイドをそれぞれアセトン溶液とし、2 mm フローセル中を循環させて試料の損傷の蓄積を防いだ。

【結果・考察】 4種類のカロテノイドのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルを測定したところ、いずれの分子についてもS₂状態およびS₁状態に帰属される吸収帯が観測された。吸光度の時間変化からS₂状態およびS₁状態の寿命を見積もった。結果をTable 1に示す。カルボニル基を持つカロテノイドのほうが、カルボニル基を持たないカロテノイドよりも励起状態の寿命が短くなった。

次に、4種類のカロテノイドのフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルを測定した。すべての分子について、S₂状態およびS₁状態のC=C伸縮振動バンドが明瞭に観測された。S₁状態のC=C伸縮振動バンドの極大位置を遅延時間に対してプロットしたところ、カルボニル基の有無によって異なる時間変化が見られた。結果をTable 1およびFig. 2に示す。カルボニル基を持つカンタキサンチンとアスタキサンチンでは、ピーク位置の高波数シフトの時定数は0.3 psと見積もられ、カルボニル基を持たないβ-カロテンとゼアキサンチンでは、時定数は0.8 psとなった。すなわち、カルボニル基がヨノン環に結合していることで振動エネルギー緩和の速度定数が増大し、ヒドロキシル基の有無はほとんど振動エネルギー緩和に影響を与えないことが明らかとなった。

カルボニル基による振動エネルギー緩和速度増大の機構として、カロテノイド主鎖とヨノン環との共役の強さが考えられる。ヨノン環は主鎖に対して30~40°程度傾いており、主鎖と環のC=C結合とは部分的に共役している。カルボニル基がヨノン環に置換することで、部分的な共役を介した、主鎖の振動から環の振動へのエネルギー再分配が加速したと推論される。

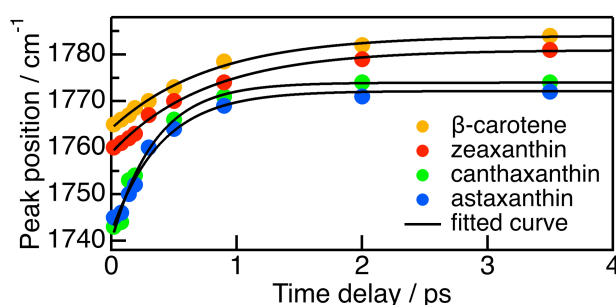


Fig. 2. Time dependence of the peak position of the S₁ C=C stretch band.

Table 1. Time constants obtained by time-resolved near-IR absorption and stimulated Raman measurements

Sample	S ₂ lifetime / ps	S ₁ lifetime / ps	VER ^a time constant / ps
β-carotene	0.18	9.0	0.8
zeaxanthin	0.17	9.0	0.8
canthaxanthin	0.12	5.0	0.3
astaxanthin	0.15	4.9	0.3

^a Vibrational energy relaxation.

【参考文献】

- [1] T. Polívka and V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 1 (2009).
- [2] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [3] 阿南, 高屋, 岩田, 第10回分子科学討論会, 1B18 (2016).
- [4] T. Takaya and K. Iwata, *Analyst* **141**, 4283 (2016).