

## 日焼け防止剤としての桂皮酸誘導体の無輻射過程の研究

<sup>1</sup> 広大院理

○中山 晋吾<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>1</sup>, 高口 博志<sup>1</sup>

鬼塚 侑樹<sup>1</sup>, 木下 真之介<sup>1</sup>, 江幡 孝之<sup>1</sup>

### Study of the nonradiative process of cinnamic acid derivatives as sunscreen agents

○Shingo Nakayama<sup>1</sup>, Yoshiya Inokuchi<sup>1</sup>, Hiroshi Kohguchi<sup>1</sup>,

Yuuki Onitsuka<sup>1</sup>, Shin-noske Kinoshita<sup>1</sup>, Takayuki Ebata<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** Cinnamic acid derivatives are used as sunscreen agents. They exist as the stable *trans* forms in the  $S_0$  ground state. After they absorb ultraviolet light and are excited to the  $S_1$  state, they finally isomerize to the *cis* forms after passing through several nonradiative (NR) processes. However, the detailed pathways of their NR processes have not been clarified yet. To investigate the substituent effects on the NR processes from  $S_1$ , we examined the effect of complexity of the ester site of molecules, we measured the electronic spectra and the  $S_1$  lifetimes in the gas phase. As target molecules, we chose *p*-methoxymethyl cinnamate (*p*-MMC), *p*-methoxyethyl cinnamate (*p*-MEC), and 2-ethylhexyl-4-methoxy cinnamate (2EH4MC), whose ester sites are methyl, ethyl, and 2-ethylhexyl groups respectively. We obtained sharp electronic spectra for *p*-MMC, *p*-MEC, while that of 2EH4MC showed broad spectra. As to the  $S_1$  lifetime, we found the lifetime becomes shorter with increasing the complexity of the ester group.

**【序】** 桂皮酸誘導体は日焼け防止の化粧品として使われており、 $S_0$  状態では安定な *trans* 体で存在するが、紫外光を吸収して  $S_1$  状態に励起した後、いくつかの電子状態を経て *cis* 体に異性化することが知られている。しかし、無輻射過程の詳細な経路はまだ明らかにされていない。我々は  $S_1$  からの無輻射緩和における置換基効果を調べるために、分子のエステル部位の構造を変え、超音速ジェットレーザー分光法により電子スペクトルや寿命測定を行った。

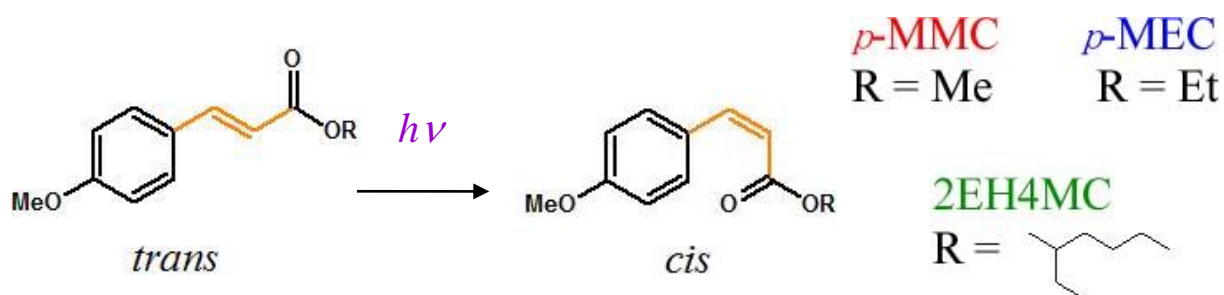


Fig. 1. Photoinduced isomerization of cinnamic acid derivatives

**【実験】** 試料として、図 1 に示すような *p*-メトキシメチルシンナメート (*p*-MMC)、*p*-メトキシエチルシンナメート (*p*-MEC)、2-エチルヘキシル-4-メトキシシンナメート (2EH4MC) をそれぞれ実験に用いた。真空チャンバー中で加熱気化させた各試料をヘリウムキャリアガスと混合し、断熱膨張により気相極低温超音速ジェットとして噴出し、スキマーを通過させることで分子線とした。分子線に対して垂直方向から波長可変のナノ秒色素レーザーを用い、紫外光を波長掃引して多光子共鳴イオン化により紫外電子スペクトルを得た。また、ピコ秒レーザーを用いた pump-probe 法により、 $S_1$  状態の寿命を求めた。

**【結果・考察】**  $S_1 \leftarrow S_0$  電子スペクトルの測定結果を図 2 に示す。*p*-MMC、*p*-MEC では振電バンドを判別できるほどのシャープなスペクトルが得られた。一方、2EH4MC では全体的にブロードな吸収となった。スペクトルがブロードになる理由としては、①側鎖 R が複雑になったことで構造がフレキシブルになり、*p*-MMC、*p*-MEC に比べてかなり多くの異性体が存在する、②分子の冷却が十分でない、③ $S_1$  状態の寿命が短いなどが考えられる。

$S_1$  寿命測定結果を図 3 に示す。*p*-MMC、*p*-MEC では pump 光の波長をそれぞれの電子スペクトルで観測された 0-0 バンドの波長に固定し、2EH4MC では 0-0 バンドが判別できなかつたので、それらに近い波長に固定した。得られた減衰曲線に対しフィッティングを行い、寿命  $\tau$  を求めたところ、*p*-MMC では  $\tau = 160$  ps、*p*-MEC では 70 ps、2EH4MC では 40 ps という結果が得られた。これらより、側鎖が複雑になればなるほど  $S_1$  の寿命が短くなっていることが分かった。しかし、2EH4MC の  $S_1$  寿命は *p*-MEC の半分程度であることから、スペクトルがブロードになる理由は主に上記の①、②であると説明される。

2EH4MC は実際に日焼け防止剤の主成分として使用されている。電子スペクトルがブロードで紫外光を幅広い波長領域で吸収すること、より素早く  $S_1$  から緩和してエネルギーを放出することから紫外線吸収剤として適していることが分かった。

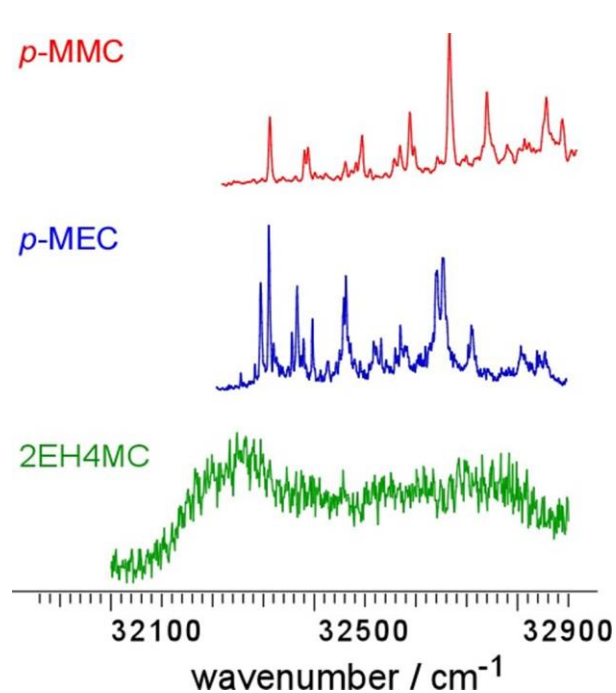


Fig. 2.  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic spectra

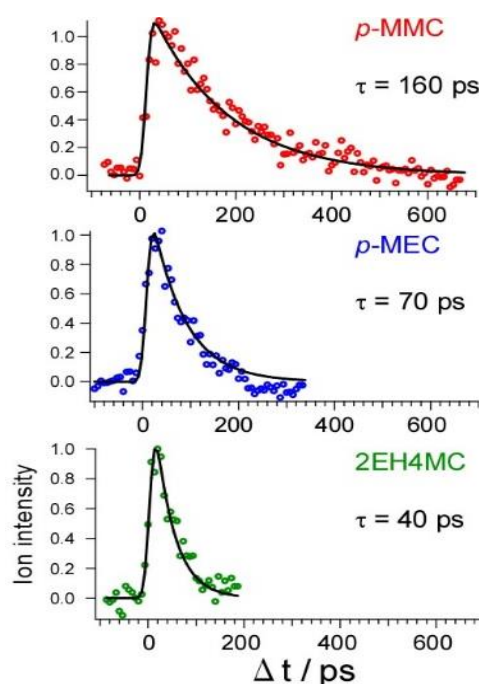


Fig. 3.  $S_1$  lifetime measurements