

3P006

methoxy ethylcinnamateの構造異性体における  
*trans* → *cis*光異性化の研究

広島大院理

○中山晋吾, 木下真之介, 井口佳哉, 江幡孝之,  
鬼塚侑樹, 高口博志, 下山大輔, 灰野岳晴, 門脇範人, 安倍学

Study on *trans* → *cis* photoisomerization of *para*-, *meta*-, *ortho*-  
methoxy ethylcinnamate

○Shingo Nakayama, Shin-nosuke Kinoshita, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata,  
Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Daisuke Shimoyama, Takeharu Haino,  
Norito Kadowaki, Manabu Abe

Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** Cinnamic acid and its derivatives exist as the stable *trans* forms in the  $S_0$  ground state. After the excitation to the  $S_1$  state by absorbing UV light, they finally isomerize to the *cis* form through several electronic states. In nature, there are many substituted species at the *para* position. 2-ethylhexyl-4-methoxy cinnamate (2EH4MC) used as sunscreen agents is one of them. To investigate the substituent effects on the *trans* → *cis* photoisomerization, we measured electronic spectra and the  $S_1$  lifetimes of *para*-, *meta*-, *ortho*-methoxy ethylcinnamate (*p*-MEC, *m*-MEC, *o*-MEC) under the jet-cooled condition. We found difference in the absorption UV range and timescale of  $S_1$  lifetimes. Also, we observed the generation of *cis* form by using Low-Temperature Matrix-Isolation FTIR spectroscopy.

**【序】** 桂皮酸とその誘導体は、基底状態では安定な *trans* 体として存在しているが、紫外光を吸収した後、いくつかの電子状態を経て *cis* 体に光異性化することが知られている。自然界ではベンゼン環の *para* 位に置換基のついた *para* 体が多く存在しており、日焼け防止化粧品の主成分として使用されている 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate もその一つである。我々は *trans* → *cis* 光異性化に及ぼす置換位置の影響を調べるため、*para*-, *meta*-, *ortho*-methoxy ethylcinnamate (*p*-, *m*-, *o*-MEC) を対象分子とし、超音速ジェットレーザー分光法を用いて気相極低温条件下における紫外吸収スペクトルの測定や励起状態の寿命測定を行った。また、極低温マトリックス赤外分光法を用いた紫外光照射後の *cis* 体生成についても議論する。

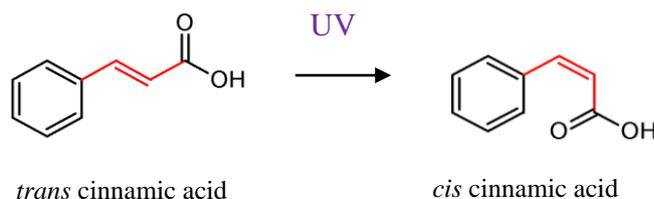


Fig.1 Photoinduced isomerization of cinnamic acid

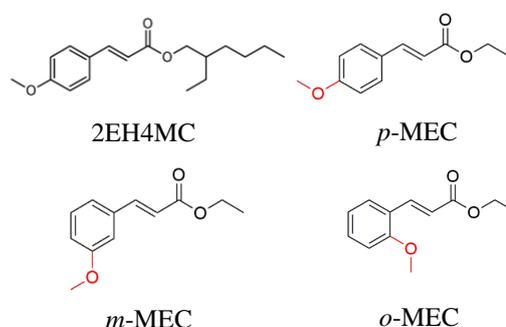


Fig.2 Cinnamic acid derivatives

### 【実験】

超音速分子線中の MEC に、垂直方向から波長可変のナノ秒紫外レーザーを照射し、共鳴二光子イオン化(R2PI)により  $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$  電子スペクトルを測定した。また、ピコ秒レーザーを用いた pump-probe 法により  $S_1$  状態の寿命測定を行った。さらに、極低温( $\sim 20$  K)に冷却した CsI 板に試料と Ar carrier gas

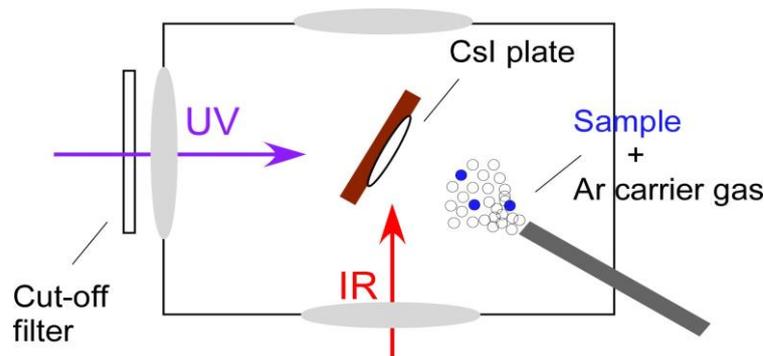


Fig.3 Low-Temperature Matrix-Isolation FTIR spectroscopy

の混合気体を吸着してマトリックスを形成し、極低温マトリックス赤外分光法 (図 3) により得た IR スペクトルを紫外光照射前後で比較することで生成物を観測した。

### 【結果・考察】

図 4 に各試料における  $S_1 \leftarrow S_0$  電子スペクトルと 0 - 0 band の  $S_1$  寿命測定の結果を示した。実際に日焼け防止剤の主成分として使われている 2EH4MC は他の分子に比べ、より幅広い吸収領域を持つこと、また、*para* 体は *meta* 体、*ortho* 体に比べ  $S_1$  状態の寿命が著しく短く、中でも 2EH4MC は効率よくエネルギーを放出していることが分かった。これらの結果より、2EH4MC は日焼け防止剤として有効な物質であると考えられる。

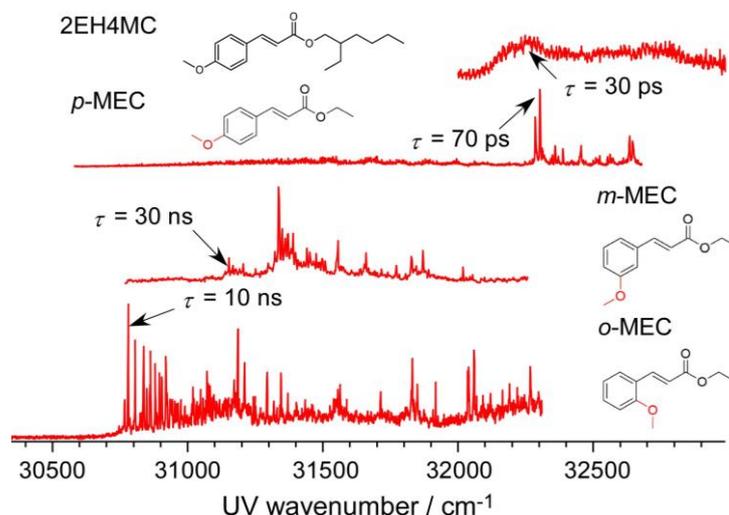


Fig.4  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic spectra and  $S_1$  lifetimes

*p*-MEC において、極低温マトリックス赤外分光法を用いて得た紫外光照射前後の IR 差スペクトルの結果を図 5 に示す。照射時間の経過に伴って親分子の減少と生成物の band の増加が明確となり、 $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1700$   $\text{cm}^{-1}$  に現れている生成 band はそれぞれ *cis* 体の C=C stretch (propenyl)、C=O stretch (ester) と帰属されることから、*cis* 体の生成を観測できた。

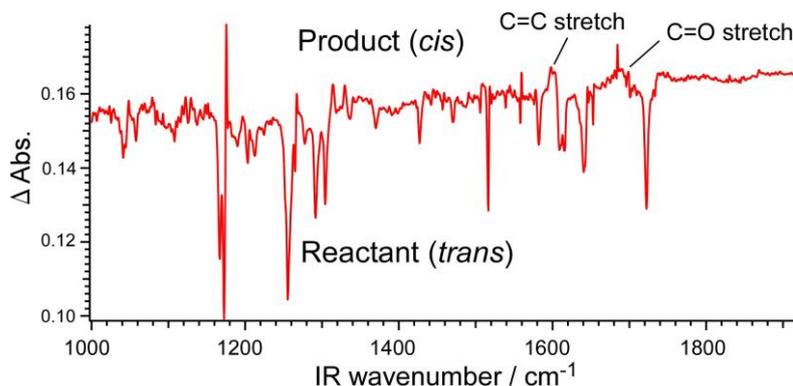


Fig.5 Difference IR spectra of *p*-MEC before and after UV irradiation