

## アロエサポナリンの励起状態プロトン移動における節面モデル

(愛媛大理・愛媛大支援セ・産総研) ○長岡伸一・藤井亜紀子・倉光誠・  
日野めぐみ・梶本茜・宇野英満・長嶋雲兵

【序】ユリ科の多肉植物であるアロエは健康食品として利用されてきたのみならず、クレオパトラがアロエの樹液を肌に塗ることで日焼けを防止して美しい肌を保ち続けたと伝えられているように紫外線防御剤としても優れている。こうした機能を解明するために、アロエに含まれるアロエサポナリン類(図1)の励起状態プロトン移動(ESIPT)を研究し、我々が提案している光化学反応における節面モデルをサポートする結果を得た。

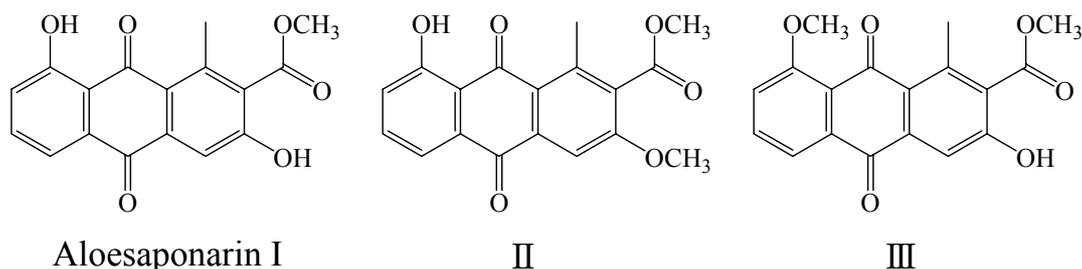


図1 アロエサポナリン類

【節面モデル】アロエサポナリン類の分子構造の一部には分子内水素結合したサリチルアルデヒドの部位が含まれているので、サリチルアルデヒドを用いて節面モデルについて説明する。図2はベンゼンとサリチルアルデヒドの基底状態( $S_0$ 状態)、第一励起状態( $S_1^{(\pi)}$ 状態)、第二励起状態( $S_2^{(\pi)}$ 状態)の波動関数の性格を示した図である。 $S_0$ 状態では、箱の中の粒子と同様に、波動関数に節はない。励起状態はいずれも $^1(\pi, \pi^*)$ 状態であるが、二次元の箱の中の粒子と同様に、 $S_1^{(\pi)}$ 状態と $S_2^{(\pi)}$ 状態では波動関数の節は1個ずつあり、それらは直交している。普通、ベンゼンの $S_1^{(\pi)}$ 状態は $^1L_b$ 、 $S_2^{(\pi)}$ 状態は $^1L_a$ と呼ばれており、図に示すような波動関数の節を持っている。ベンゼンの $^1L_a$ 状態では、波動関数の節のために2個の $\pi$ 電子が $C_1$ 原子と $C_2$ 原子上に局在している。ベンゼンのオルソの位置の水素原子をCHO基とOH基に置き換えるとサリチルアルデヒドとなる。 $^1L_a$ 状態で

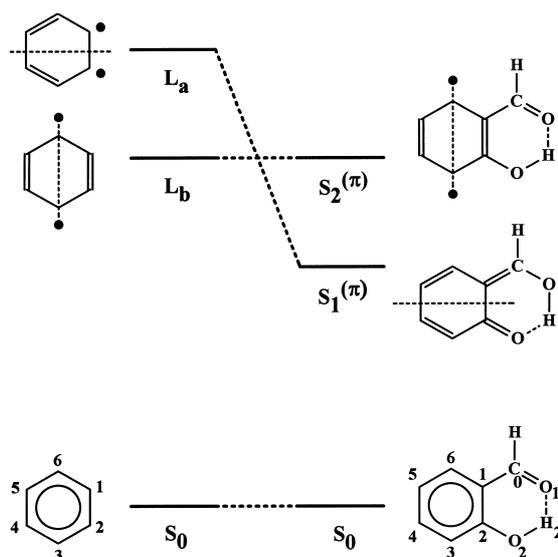


図2 ベンゼン(左)とサリチルアルデヒド(右)の $S_0$ 、 $S_1^{(\pi)}$ 、 $S_2^{(\pi)}$ 状態における波動関数の性格と節(点線)

プロトン移動が起こると、 $C_1=C_0$ と $C_2=O_2$ 結合が形成されるため、局在していた2個の電子が大きく非局在化する。そのため、プロトン移動したサリチルアルデヒドの $^1L_a$ 状態はベンゼンよりも大きくエネルギー的に安定となり、サリチルアルデヒドでは $^1L_a$ 状態が $S_1^{(\pi)}$ 状態、 $^1L_b$ が $S_2^{(\pi)}$ 状態となる。 $S_1^{(\pi)}$ 状態では、波動関数の節がプロトン移動した構造を安定化するのである。 $^1L_b$ 状態では、 $C_1=C_2$ 結合があるため $C_1=C_0$ と $C_2=O_2$ 結合が形成できないので、分子内プロトン移動は起こらず、ベンゼンからサリチルアルデヒドになっても $^1L_b$ 状態のエネルギーは本質的には変化しない。以上に述べた波動関数の節のつき方による状態の安定化という考えは、サリチルアルデヒドのみならず多くの分子のプロトン移動や一般の光化学反応に対しても適用できる。

【アロエサポナリンの ESIPT】アロエサポナリン I と化合物 II の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図 3 に示す。分子内水素結合を 1 個しか持たない合成化合物 II では大きなストークスシフトが見られるため、 $S_1(\pi)$  状態で波動関数の節が図に示したように生じ、ESIPT を誘起していることがわかる。III でも同様な結果が得られた。一方、天然に存在して分子内水素結合を 2 個含むアロエサポナリン I では、そのようなストークスシフトは見られず、発光は無視できるほど弱い。これは、 $S_1(\pi)$  状態で波動関数の節が図に示したように分子の端から端まで貫くように生じ、2 個の ESIPT を誘起するため、励起状態が大きく安定化して通常の ESIPT 蛍光の波長領域に蛍光が観測されなくなるためと考えられる。実際、CIS/6-31+G\*\*//HF/6-31+G\*\* で計算したアロエサポナリン I の  $S_1(\pi)$  状態の波動関数の性質は、こうした推論をサポートしている。このように、アロエサポナリンの ESIPT の実験結果は、節面モデルを用いると、うまく説明することができる。アロエサポナリン I は波動関数の節の性質を用いて、有害な紫外線を低エネルギーに転換して、生体を防御していると考えられる。

図 3 アロエサポナリン I と化合物 II の吸収・蛍光スペクトルと波動関数の節 (点線)

