

## 4P088 アロエサポナリンの光化学反応の研究

(愛媛大理・愛媛大支援セ<sup>a</sup>・産総研<sup>b</sup>) 日野めぐみ・竹本真唯・倉光誠・藤井亜紀子・長岡伸一・榎本茜<sup>a</sup>・宇野英満<sup>a</sup>・長嶋雲兵<sup>b</sup>

序 アロエは古代から薬用植物として利用されてきた。エジプトの女王クレオパトラはアロエの樹液を肌に塗り日焼けを防止し、美しい肌を保ち続けたという伝説がある。本研究ではこのように紫外線防御や他の様々な生理活性が期待されるアロエサポナリン類の励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)を研究した。

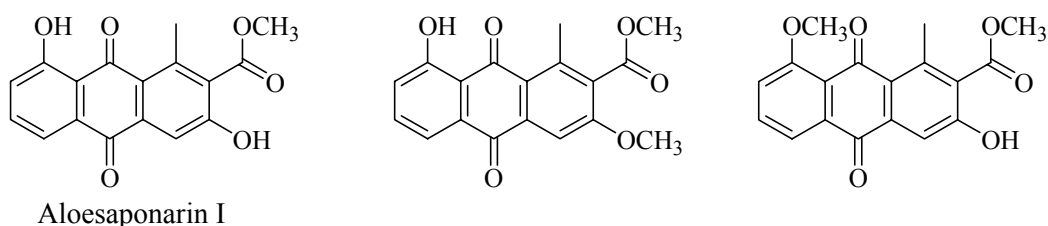


図1 アロエサポナリン類

**節面モデル** 図2にベンゼンとサリチルアルデ

ヒドの励起状態における波動関数の性質を示す。

基底状態では節(点線)は存在しないが、第一励起

状態( $S_1(^1)$ 状態)、第二励起状態( $S_2(^1)$ 状態)では波

動関数の節は1個ずつ直交の関係で存在する。励

起状態はいずれも( $^*$ )状態である。ベンゼンの

$S_1(^1)$ 状態は $L_b$ 、 $S_2(^1)$ 状態は $L_a$ と呼ばれており、 $L_a$

状態では波動関数の節のため2個の電子が $C_1$ 原

子と $C_2$ 原子上に局在している。ベンゼンのオルソ

位の水素原子をCHO基とOH基に置き換えたサリ

チルアルデヒドは、ESIPTした $S_1(^1)$ 状態では結合

が形成され、局在化していた2個の電子が大きく

非局在化し、 $S_1(^1)$ 状態でベンゼンより大きく安

定化する。サリチルアルデヒドが波動関数の節に

よる電子の局在化、非局在化を考慮することによ

ってESIPTの機構をうまく説明することができる。

このモデルは単純ではあるが光励起直後の分子

構造の変化を予測することができ、分子軌道に

基づいた方法と異なり、たとえ分子軌道に関する

情報がなくても、おおきな計算をすることなく光

化学反応生成物を予測できることが最大の利点

である。

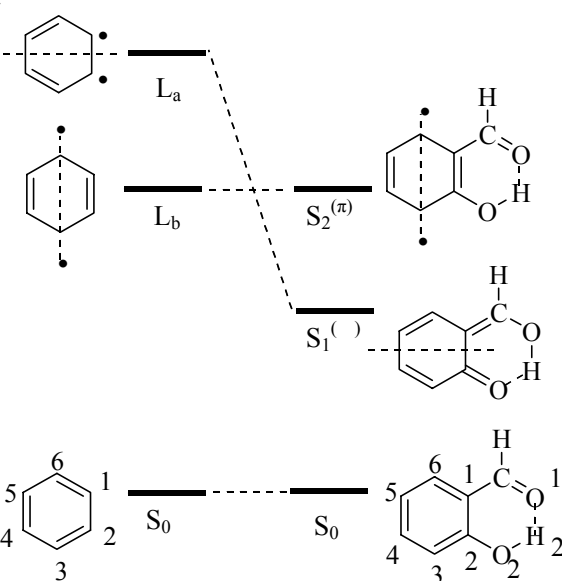


図2 ベンゼン(左)とサリチルアルデヒド(右)の $S_0$ 、 $S_1(^1)$ 、 $S_2(^1)$ 状態における波動関数の性格と節(点線)

**アロエサポナリンのESIPT** アロエサポナリンI、化合物、化合物のシクロヘキサン中の吸収スペクトル(実線)と、発光スペクトル(点線)を図3に示す。測定結果よりアロエサポナリンI、化合物では大きなストークスシフトが観測された。これは、 $S_1(^{\cdot})$ 状態において波動関数の節が下図のように入り、ESIPTが起こして状態が大きく安定化するためと考えられる。化合物で見られる蛍光は量子収率が少なく、ESIPTが起こらない分子からの発光と考えられる。また溶媒をエタノールに変えて測定したところ、エタノールとの分子間水素結合をした化合物、からの弱い発光が新たに観測された。アロエサポナリンIと化合物の発光スペクトルが似ているのに対し、化合物の発光スペクトルはそれらと違っている。化合物の励起状態からの緩和過程は、低温での測定、CIS/6-31+G\*\*//HF6-31+G\*\*での計算結果も踏まえ、検討中である。

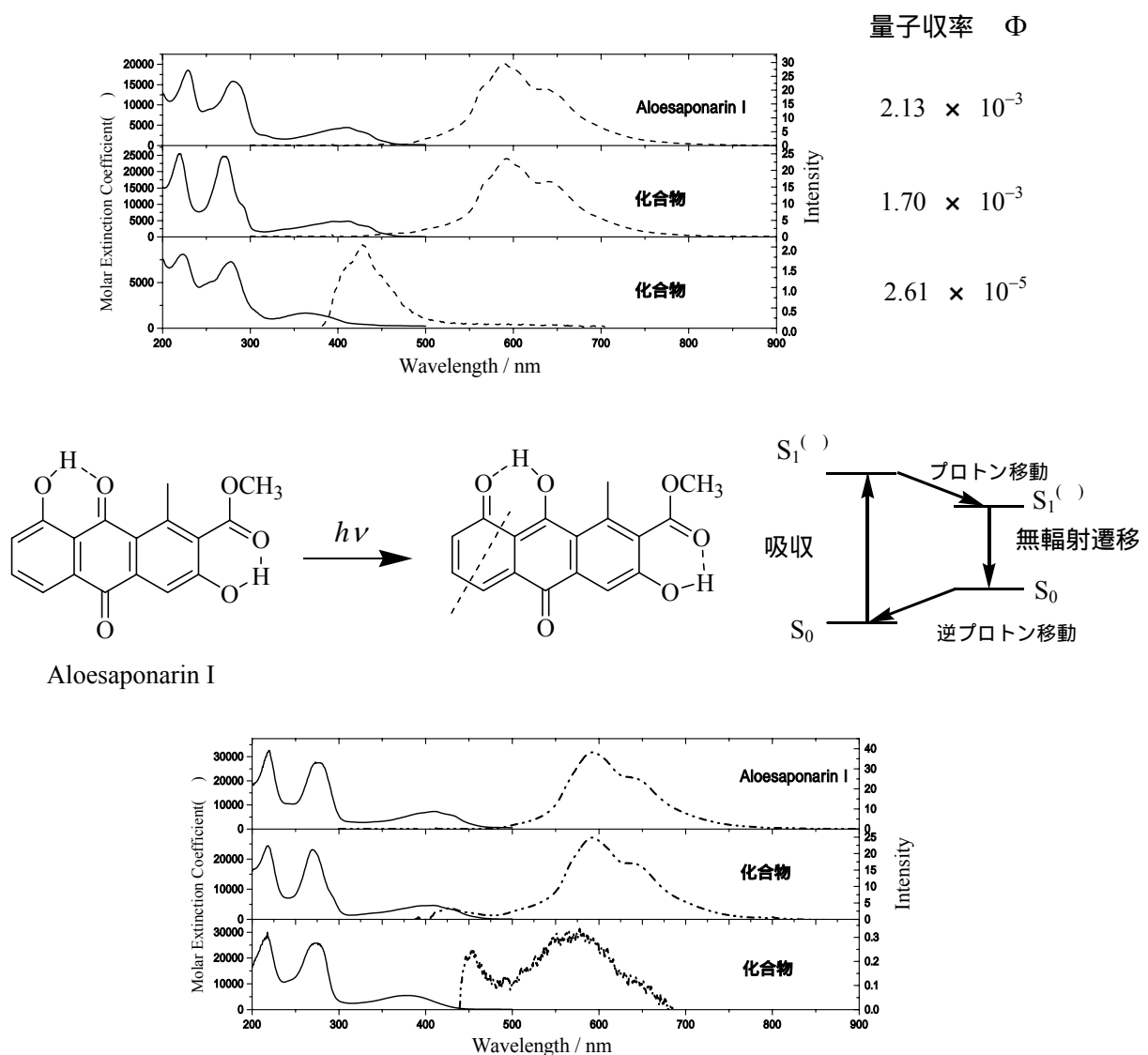


図3 アロエサポナリン、化合物、化合物の吸収・蛍光スペクトルと波動関数の節(点数) [上図：溶媒 シクロヘキサン、下図：溶媒 エタノール]