紫外線吸収剤の理論と新規物質開発の考え方

Theory of UV Absorbers and Molecular Design for Novel UV Protective Agents

飛田成史

群馬大学大学院工学研究科
応用化学・生物化学専攻
〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Seiji TOBITA

Graduate School of Chemistry and
Chemical Biology, Gunma University
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma
376-8515, JAPAN

小林 敦

群馬大学大学院工学研究科
物質工学専攻
〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Atsushi KOBAYASHI

Graduate School of Chemistry,
Gunma University
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma
376-8515, JAPAN

吉原利忠

群馬大学大学院工学研究科
応用化学・生物化学専攻
〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Toshitada YOSHIHARA

Graduate School of Chemistry and
Chemical Biology, Gunma University
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma
376-8515, JAPAN

島田博文

群馬大学大学院医学系研究科
医科学専攻代謝機能制御系
〒371-8511 群馬県前橋市昭和町 3-39-22

Hirofumi SHIMADA

Graduate School of Medicine,
Gunma University
3-39-22 Showa-machi, Maebashi,
Gunma 371-8511, JAPAN

論文要旨：紫外線吸収剤は、皮膚を太陽光紫外線から守るサンスクリーン、高分子の光劣化を防御する光安定剤等に広く用いられている。本総説では、市販の紫外線吸収剤の作用機構を励起状態における失活機構に焦点をあてて考察、体系化し、新規物質開発の考え方について提案する。

Abstract: Radiationless transitions play a key role in the action of UV absorbers which attenuate the transmission of the solar UV rays to the skin by absorbing the radiation (sunscreen) and prevent polymers from photodegradation caused by UV light (polymer photostabilizer). In this article, mechanistic aspects of UV absorbers, especially the mechanism of the energy dissipating processes in the excited states, have been reviewed, and a guideline for the design of new UV protective agents is presented.

Key words: UV absorbers, sunscreen, internal conversion, triplet state, photoisomerization, proton transfer

1 はじめに

人間活動による化学物質の大気中への放出により、成層圏オゾン層の破壊が進んでいる。その結果、太陽から地表にふり注ぐ紫外線量が増大し人体への悪影響が危惧されている。肌をこの有害な紫外線から守るための化粧品として開発されたのがサンスクリーンである。サンスクリーンには、 TiO_2 や ZnO のように紫外線を反射また

は散乱して防御する“物理的フィルタ”と、有機化合物による紫外線の吸収を利用した“化学的フィルタ”がある。Fig. 1に現在、サンスクリーンあるいは高分子安定剤として使用されている代表的な有機系紫外線吸収剤分子の構造を示す。本総説では、これまで開発されてきた紫外線吸収剤の作用機構を光化学の観点から理解、整理し、より優れた紫外線吸収剤を開発するための指針を提案する。

連絡者：飛田成史
E-mail: tobita@chem-bio.gunma-u.ac.jp

Fig. 1 代表的な紫外線吸収剤分子の構造

2 光の吸収と励起分子の生成

分子による光の吸収は、光と電子の相互作用すなわち電子遷移にともなって起こる。電子遷移は、遷移に関与する電子の軌道によっていくつかに分類される。Figure 2 にベンゾフェノン为例にして、代表的な電子遷移の型を示す。ベンゾフェノンのようなカルボニル化合物は、分子中に σ 軌道、 π 軌道に加えて n 軌道（非結合性軌道）をもっており、基底状態では、 n 軌道、結合性 π 軌道、結合性 σ 軌道に2個の電子がスピンの向きを逆向きにして充填した電子配置を取っている。 n 軌道の電子が反結合性の π^* 軌道に励起されると $n\pi^*$ 励起状態、 π 軌道の電子が π^* 軌道に励起されると $\pi\pi^*$ 励起状態、同様に σ 軌道の電子が反結合性の σ^* 軌道に励起されると $\sigma\sigma^*$ 励起状態と呼ばれる励起状態が生成する。通常、 $\sigma\sigma^*$ 励起には高いエネルギーを必要とするため、その吸収は $n\pi^*$ 吸収、 $\pi\pi^*$ 吸収に比べてずっと短波長部に現れる。また、 $n\pi^*$ 遷移は n 軌道と π^* 軌道の空間的な重なりが小さいために禁制遷移となり、吸収確率が小さい。一方、 $\pi\pi^*$ 遷移は許容遷移であり吸収確率が大きい。紫外線吸収剤ではこの $\pi\pi^*$ 吸収を利用して光を効率よく吸収している。こうして生じた励起状態のエネルギー関係を示した図を分子のエネルギー状態図あるいは Jablonski（ヤブロンスキー）図と呼んでいる。光化学現象を考えるときにた

Fig. 2 電子遷移の型 ($n\pi^*$, $\pi\pi^*$, $\sigma\sigma^*$ 遷移)

Fig. 3 ベンゾフェノンのエネルギー状態図と励起状態緩和過程

いへん便利な図である。

Figure 3 にベンゾフェノンのエネルギー状態図を示す。Figure 2 では電子がスピンの向きを保ったまま高い軌道に励起しているが、このようにして生じた励起状態を励起一重項状態（excited singlet state）と呼ぶ。これに対して励起する電子のスピンの向きが逆向きになった状態を励起三重項状態（excited triplet state）という。それぞれエネルギーの低い方から順番に S_1 , S_2 , ..., T_1 , T_2 , ... と略記される。ベンゾフェノンの S_1 , T_1 状態はどちらも $n\pi^*$ 状態である。

3 励起分子の緩和過程

光吸収は基底状態 (S_0) から励起一重項状態 (S_1 , S_2 , ...) に起こる。このとき吸収される光子のもつエネルギー ($h\nu$) は、基底状態と励起状態のエネルギー差に等しい。 S_1 状態は不安定で、通常の有機分子ではナノ秒 (10^{-9} s) 前後の時間内にまた元の基底状態に戻る。その戻り方を励起分子の緩和過程という。 S_1 状態の緩和過程には光を放射して S_0 に戻る蛍光 (fluorescence; 速度定数を k_f で表す)、光を放射せずに (無放射的に) S_0 状態の高い振動準位に移る内部変換 (internal conversion; 速度定数 k_{ic})、同じく光を放射せずに三重項状態の高い

振動準位に移る項間交差 (intersystem crossing ; 速度定数 k_{isc}) と呼ばれる過程が含まれる。S₁ 状態から蛍光、項間交差、内部変換によって失活する割合を各過程の量子収率と呼び、それぞれ Φ_f , Φ_{isc} , Φ_{ic} で表す。S₁ からの分解などの反応がなければ $\Phi_f + \Phi_{isc} + \Phi_{ic} = 1.0$ となる。蛍光量子収率 Φ_f は

$$\Phi_f = k_f / (k_f + k_{isc} + k_{ic}) = k_f \tau_f \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 τ_f は蛍光寿命すなわち S₁ 状態の寿命を表す。蛍光寿命、蛍光量子収率の値は実験的に求めることができるので、(1)式より k_f の値が求まる。同様に項間交差の量子収率、内部変換の量子収率の値と蛍光寿命を用いて k_{isc} , k_{ic} の値を決定することができる。これらの値が求まれば、分子の励起状態緩和過程を定量的に議論することができる¹⁻⁷⁾。

4 理想的な紫外線吸収剤

紫外線吸収剤は、一言でいえば光を吸収してそれを無害な熱に変換する系である。用途によっても異なるが、次のような条件を満足する化合物が理想的な紫外線吸収剤となり得る。

- (1) 近紫外波長領域 (280 ~ 400 nm) にできるだけ強い吸収を有する。すなわち、紫外線を効率よく吸収する。
- (2) 励起一重項状態から基底状態へ素早く失活し、光エネルギーを熱エネルギーに効率よく変換する。
- (3) 長時間の光照射に対しても安定に働く。すなわち、光化学反応生成物を与えにくい。
- (4) 溶媒に溶けやすい。
- (5) サンスクリーンに应用する場合は、生体に対する毒性がない。

この中で(2)の励起状態から基底状態へ素早く失活する過程は特に重要で、無放射遷移または無放射失活過程と呼ばれる。現在、市販されているサンスクリーンや紫外線安定剤に含まれる紫外線吸収剤分子は、何らかの機構で励起状態から素早く無放射失活する化合物である。そこで、次の項で無放射失活の機構について考える。

5 無放射失活の機構

励起状態における分解のような光化学反応も無放射失活過程に含まれるが、ここでは、紫外線吸収剤の作用機構に関係する過程として、励起分子が最終的に元の分子の形に戻るか、あるいは可逆的に異性体に変換する無放射緩和過程 (項間交差、内部変換、光異性化反応) について考える。

5.1 項間交差

S₁ から T₁ への項間交差過程は電子スピンの反転を伴うため、一般の分子では速度が遅い。しかし、分子中に原子番号の大きい原子 (重原子) があると電子の軌道運動とスピンの間の相互作用 (スピン-軌道相互作用) が働いてスピン反転しやすくなる。すなわち、項間交差速度が増加する (重原子効果)。また、ベンゾフェノンのように S₁ が $n\pi^*$ 状態である分子は、項間交差しやすい性質をもっている。これは、El-Sayed が提案した項間交差に関する選択則 (El-Sayed 則) を用いて説明することができる。

ここで ${}^1n\pi^*$ は一重項 $n\pi^*$ 状態、 ${}^3\pi\pi^*$ は三重項 $\pi\pi^*$ 状態を表す。ベンゾフェノンは S₁, T₁ ともに $n\pi^*$ 状態であるが、S₁ 準位の近くに T₂ ($\pi\pi^*$) 状態が存在し、El-Sayed 則に従って T₂ ($\pi\pi^*$) 状態への速い項間交差が起こっていると考えられている (Fig. 3)。ベンゾフェノンは、項間交差の量子収率がほぼ 1.0 で、蛍光をほとんど示さない。El-Sayed 則は、項間交差の起こりやすさを予測する上で有用である。

項間交差を起こしやすい化合物は、紫外線吸収剤としては好ましくない。その理由は、項間交差の結果生ずる励起三重項状態 (T₁) は、寿命が長く水素引き抜き反応等の反応を起こしやすい性質をもつからである。さらに Fig. 3 に示すように励起三重項状態は、溶存酸素分子 (${}^3\text{O}_2$) と衝突してエネルギー移動を起こし、反応性の高い一重項酸素 (${}^1\text{O}_2$) を生じやすい性質をもつ。一重項酸素は酸化力が高いため、紫外線吸収剤分子を酸化し活性を低下させるとともに、生体に対する毒性があるため、特にサンスクリーンとしては一重項酸素が発生する系は好ましくない⁸⁾。

5.2 内部変換

内部変換は S₁ から S₀ への直接の失活過程であるため、励起三重項状態等の反応性の中間状態を与えない。すなわち、紫外線吸収剤として理想的な失活機構といえる。内部変換は、厳密には分子が S₁ から S₀ の高い振動準位に等エネルギー的に遷移する分子内過程を指し、その理論的な速度定数 k_{ic} は

$$k_{ic} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \phi_{S_1} | H' | \phi_{S_0} \rangle^2 \langle \chi_{S_1} | \chi_{S_0} \rangle^2 \rho \quad (3)$$

で与えられる^{6,7)}。ここで、 ϕ_{S_1} , ϕ_{S_0} は、始状態 (S₁)、終状態 (S₀) の電子部分の波動関数、 χ_{S_1} , χ_{S_0} は S₁, S₀ 状態の核振動の波動関数、 ρ は終状態 (S₀) の状態密度を表す。また、 H' は内部変換を引き起こす摂動のハミルトニ

アンと呼ばれ、 $\langle \phi_{S_1} | H' | \phi_{S_0} \rangle$, $\langle \chi_{S_1} | \chi_{S_0} \rangle$ はそれぞれ電子部分、振動部分に関する積分を表す。振動の波動関数の重なり積分の2乗 $\langle \chi_{S_1} | \chi_{S_0} \rangle^2$ を Franck-Condon 因子と呼び、通常はこの Franck-Condon 因子の大きさが内部変換速度を決める重要な因子となっている。

通常の有機分子では、(3)式の機構による内部変換の速度は蛍光放射過程に比べて遅い。例えばナフタレンの k_{ic} は、 $1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 以下と見積もられ、 k_f の値に比べてかなり小さい⁹⁾。一方、ナフタレンの1-位の水素がアミノ基に置換した1-アミノナフタレンでは、 k_{ic} が $4.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ に増加し、さらに1-(ジメチルアミノ)ナフタレンでは、 $8.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ となり、さらに著しい増加を示す^{10,11)}。この理由は、ナフタレンに比べて1-(ジメチルアミノ)ナフタレンでは、 S_1 状態と S_2 状態がエネルギー的に近接し、 S_1 , S_2 状態間の相互作用が生じ、結果的に $S_1 \rightarrow S_0$ 内部変換の Franck-Condon 因子が増加することによって説明されている^{10,12)}。

一般の分子では、内部変換速度は蛍光放射速度や項間交差速度に比べて遅いが、生物系では非常に速い内部変換を起こす分子がある。DNA に含まれる核酸塩基がその例で、アデニン、グアニン、シトシン、チミンは光を吸収してもほとんど蛍光を示さず、 $1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 以上の速さ、すなわち1ピコ秒 (10^{-12} 秒) 以内に直接基底状態へ内部変換する¹³⁾。遺伝情報を司る核酸塩基が光化学変化することを巧みに回避している自然界の知恵である。核酸塩基がどうしてこのような異常に速い内部変換を起こすのか、たいへん興味を持たれる。Kohler らの最近の研究¹⁴⁾ によれば、ある特定の核座標配置の変形により励起状態 (S_1) と基底状態 (S_0) のポテンシャル曲面が交差 (円錐交差, conical intersection) し、極めて短い時間内で失活すると解釈されている。

5.3 光異性化反応

スチルベン (Fig. 4) は、シス-トランス光異性化反応を起こす分子としてよく知られている^{15,16)}。トランス-スチルベン、シス-スチルベンは、室温で流動性の高い溶媒中では、蛍光量子収率 Φ_f が非常に小さく励起状態の寿命も短い⁶⁾。すなわち、室温では S_1 からの蛍光放射よりも速い無放射失活過程が存在する。溶媒の粘度を大き

Fig. 4 スチルベンとその誘導体の構造と蛍光量子収率

くするか、あるいは温度を低下させると蛍光量子収率の値が著しく増大する。一方、中央の二重結合の回りの分子内回転を抑制したモデル化合物 indeno[2,1-a]indene では、室温でも Φ_f の値はほぼ1.0になり温度効果も見られなくなる^{6,17)}。これらの実験結果は、スチルベンの S_1 からの速い無放射過程が中央の二重結合でのシス-トランス異性化反応によることを示している。

スチルベンのシス-トランス光異性化反応は、Fig. 5 に示すポテンシャルエネルギー曲線を用いて理解することができる。基底状態ではねじれ角 θ が大きくなると π 結合が不安定化するため、トランス型とシス型の間には大きなエネルギー障壁が存在する。一方、 S_1 ($\pi\pi^*$) 励起状態では、 π 電子が結合性軌道から反結合性の π^* 軌道に励起されるため、二重結合は、むしろ90度ねじれた構造の方が安定になる。その結果、90度ねじれた構造から基底状態に速やかに緩和し、トランス型もしくはシス型の基底状態に戻る。

Fig. 5 トランス-スチルベンの光異性化反応のポテンシャルエネルギー図

励起状態分子内プロトン移動反応による速い無放射失活過程もエノール型からケト型への光異性化反応とみなすことができる。これについては次の項で詳しく述べる。

6 紫外線吸収剤の作用機構

次に現在使用されている代表的な紫外線吸収剤の作用機構について、これまで明らかにされているところを概観する。

6.1 分子内水素結合系

高分子用光安定剤として使われている2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、サリチル酸誘導体は、どれも分子内に水素結合をもつ系である。これらの化合物はいずれもほとんど蛍光を示さず、励起状態から速やかに無放射失

活する。その失活機構は、光励起によって起こるプロトン移動サイクルによって説明できる。Elsaesser らは 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazole (Tinuvin P) について、フェムト秒レーザーパルスを使った過渡吸収測定を行い、Fig. 6 のような緩和機構を明らかにしている¹⁸⁻²⁰⁾。

Fig. 6 Tinuvin P の励起状態分子内プロトン移動反応

エノール型の S_1 状態からの分子内プロトン移動反応は、有機溶媒中では 100 fs (ポリスチレン中では 200 fs) で起こりケト型の励起状態 S_1' が生成する。 S_1' は 150 fs (350 fs) という非常に短い時間内に S_0' へ無放射失活し、約 500 fs (1.2 ps) で元の S_0 へ逆プロトン移動する。ここで 1 fs (1 フェムト秒) は、 10^{-15} 秒である。すなわち、Tinuvin P のプロトン移動サイクルは 1 ps (10^{-12} 秒) 以内に完結する。一般に、分子内プロトン移動反応は 1 ps 以内で起こる超高速反応であることが分かっており、項間交差よりもはるかに速い。したがって、プロトン移動によって生ずる互変異性体の励起状態 S_1' が高効率で無放射失活すれば、理想的な紫外線吸収剤となり得る。Tinuvin P が極めて短い時間内に失活する理由として、互変異性体の励起状態 S_1' と基底状態のポテンシャルが交差 (円錐交差) して高速に内部変換する機構が提案されている^{21,22)}。

2-ヒドロキシベンゾフェノンは、ベンゾフェノンと類似の分子構造を有するが、励起状態の緩和過程は全く異なる²³⁻²⁷⁾。ベンゾフェノンは 5・1 で述べたように量子収率はほぼ 1 で T_1 へ項間交差するが、2-ヒドロキシベンゾフェノンは、 n -ヘキサンのような非水素結合性溶媒中では、 S_1 から基底状態へ約 35 ps で速やかに失活し、 T_1 状態には緩和しない。2-ヒドロキシベンゾフェノンの場合は、励起状態プロトン移動反応を直接観測した報告例は見られないが、分子内水素結合が速い内部変換を誘起し

ていることは間違いないようである^{27,28)}。たとえば、エタノールのような水素結合性溶媒中では、一部の分子が溶媒と分子間水素結合を形成し内部変換速度が遅くなるため、 T_1 状態が生成することが報告されている²⁴⁾。

6・2 シス-トランス光異性化反応

ケイ皮酸誘導体は UVB 領域 (280 ~ 320 nm) に $\pi\pi^*$ 遷移による強い吸収帯をもつため UVB 領域のサンスクリーンとして現在、広く用いられている。代表的な化合物として、パラメトキシケイ皮酸エチルヘキシル (2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate) (OMC) のトランス異性体 (*trans*-OMC) とシス異性体 (*cis*-OMC) の構造を Fig. 7 に示す。この化合物も光を吸収すると、速やかに無放射失活し基底状態に戻る。無放射失活する機構は、Fig. 7 に示した異性体間のシス-トランス光異性化反応である。*trans*-OMC を光励起するとプロペニル二重結合がねじれ、Fig. 5 と同様のポテンシャル面に沿って緩和し元のトランス型あるいはシス型の基底状態を生成する。この光異性化反応は可逆的に起こり、光定常状態ではシス-トランス平衡となる。*trans*-OMC と *cis*-OMC はどちらも UVB 領域に強い吸収を示すが、シス体の方が分子吸光係数が小さい²⁹⁾。サンスクリーンのような高濃度の条件下では可逆的なシス-トランス光異性化反応に加えて、不可逆な反応も起こり、紫外線吸収剤としての性能低下をきたすことが報告されている³⁰⁾。不可逆な反応として、まずプロペニル二重結合での 2+2 光二量化反応が起こることが知られている。また、この不可逆反応の寄与は、溶媒の極性や溶存酸素の効果を受ける⁸⁾。溶存酸素存在下では光照射とともに吸収効率が減少してくることから、励起分子の一部が項間交差して一重項酸素を生成し酸化反応 (光酸化反応) を受けっていると考えられている^{8,30)}。

Fig. 7 トランス型、シス型ケイ皮酸エチルヘキシルの分子構造

6・3 ジベンゾイルメタン誘導体

ジベンゾイルメタン (DBM) とその誘導体は、溶液中では、Fig. 8 に示すようなケト-エノール互変異性体として存在する。

エノール体は分子内水素結合形成による電子的な安定化により、ケト体に比べて存在比が大きいことが知られている³¹⁾。Figure 9 にアセトニトリル中 293K で測定した (a) DBM, (b) カルコン, (c) 2,2-ジベンゾイルプ

Fig. 8 ジベンゾイルメタンのエノール型、ケト型構造とケト-エノール平衡

ロパンの吸収スペクトルを示す。ここで2,2-ジベンゾイルプロパンの吸収スペクトルは、近似的にDBMのケト体の吸収スペクトルに等しいとみなすことができる。Figure 9からDBMのエノール体の第一吸収帯は、ケト体比べて大きくレッドシフトし、遷移確率も増加していることが分かる。吸収極大波長(340 nm)におけるモル吸光係数は $2.24 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。吸収波長の長波長化とモル吸光係数の増大は、分子内水素結合によって6員環状擬 π 電子系が形成された結果であり、

Fig. 9 (a)ジベンゾイルメタン, (b)カルコン, (c)2,2-ジベンゾイルプロパンの吸収スペクトル (溶媒: アセトニトリル)

Fig. 10 n -ヘキサン中におけるジベンゾイルメタンの(a)吸収スペクトルと(b)355nm ナノ秒レーザー励起で得られた過渡吸収スペクトル (温度: 293K)

DBMが効率よくUVA光(320 ~ 400 nm)を吸収する要因となっている。

DBMは光励起してもけい光を全く示さない。これは、 S_1 状態から蛍光放射過程と競合する何らかの非常に速い無放射失活過程が存在するためである。もし、項間交差によって励起三重項状態が生成していれば、過渡吸収測定によって T_1 状態の吸収(T-T吸収)が観測されるはずである。そこで、DBMの過渡吸収スペクトルを293 K, n -ヘキサン中で測定した結果をFig. 10(b)に示す³²⁾。340 nmに極小値をもつ負の吸収帯は、DBMの基底状態の吸収スペクトル(Fig. 10(a))とほぼ鏡像関係にあることから、基底状態のブリーチングに帰属できる。275 nm付近には過渡吸収帯が見られる。この吸収帯の減衰速度は、溶存酸素の影響を受けないことから、励起三重項状態ではなく、基底状態中間体によると考えられる。さらに、この中間体の減衰速度とブリーチングの回復速度が一致していることから、この中間体は元のエノール型DBMに戻っていることが分かる³²⁾。

以上の結果は、DBMの励起一重項状態で非常に速い構造変化が起こり何らかの中間体が生成し、それがゆっくりと元のchelated-enol (CE) formに戻るという光サイクルが起こっていることを示唆している。Cantrellら³³⁾は4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (BM-DBM)について、ナノ秒過渡吸収測定を行い、DBMと非常に類似した結果を得ている。過渡吸収の解析からBM-DBMの励起状態についてFig. 11のような緩和機構を提案している。まずCEの S_1 状態でキレート内C=C二重結合のねじれによりnon-chelated enol (NCE) formが生成する。NCE体は低濃度では単分子的にゆっくりと元のCE体に戻るが、レーザーパワーを高くして濃度を増すと、分子間水素結合体の生成を経て2

Fig. 11 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (BM-DBM)の励起状態緩和機構

分子的に元の CE 体に戻る。この際、一部がケト体(K)に異性化し、このケト体が光分解を起こしているようである。NCE の分子構造はカルコンに類似していることから、CE 体に比べて吸収がブルーシフトすると予測される。Fig. 10 の中間帯の過渡吸収スペクトルはこの予想とも一致している。Nakata ら³⁴⁾ はアセチルアセトンの低温アルゴンマトリクス中での光異性化反応をフーリエ変換赤外分光法を用いて研究し、極低温 (15 K) における紫外線照射でも Fig. 11 の CE* $\rightarrow$ NCE と同様の異性化反応が起こっていることを報告している。

アントラニル酸誘導体、*p*-アミノ安息香酸誘導体は、励起状態プロトン移動反応、光異性化反応のような特別な無放射緩和を起こさないため、 Φ_f が大きく、項間交差によって T₁ 状態を生じる^{35,36)}。

7 新しいタイプの紫外線吸収剤

既存の紫外線吸収剤における光エネルギーから熱エネルギーへの変換は、(3)式に基づく内部変換に加えて励起状態におけるシス-トランス異性化反応、分子内プロトン移動反応等による高効率の無放射失活過程を利用していることが理解できた。一方、核酸塩基は、S₁ ポテンシャル曲面と S₀ ポテンシャル曲面の円錐交差によって超高速緩和を起こす。すなわち生物における紫外線防御機構では、既存の紫外線吸収剤とは全く異なる機構が働いており、もっと効率がよく、副反応も少ない。核酸塩基と同様の機構ですばやく失活し、しかも UVB もしくは UVA 領域に強い吸収を与える化合物があれば、理想的な紫外線吸収剤と言えよう。

一方、最近われわれは 2'-アミノアセトフェノン誘導体が励起状態から効率良く無放射失活し、紫外線吸収剤としての性質を有することを見出した^{37,38)}。Figure 12 は (a) アセトフェノンと (b) 2'-アミノアセトフェノンの吸収スペクトルを示している。アセトフェノンはベンゾフェノンと同様に S₁, S₂ がそれぞれ $n\pi^*$, $\pi\pi^*$ 状態で、基底状態からこれらの状態への吸収が 325 nm, 280 nm 付近に観測される。S₁($n\pi^*$) 状態と S₂($\pi\pi^*$) 状態のエネルギーギャップは 7,300 cm⁻¹ ある。一方、2'-アミノアセトフェノンではアミノ基の電子的効果によって S₂($\pi\pi^*$) 状態が安定化し、第一吸収帯が長波長へシフトするとともに S₁, S₂ 準位が近接する。この近接効果¹²⁾ によって速い内部変換が誘起される。この傾向は、アミノ基の水素の一方をメチル化した 2'-(methylamino) acetophenone (MAAP) においてより顕著に現れ、第一吸収帯の極大波長は 376 nm, モル吸収係数は 6,200 dm³mol⁻¹cm⁻¹ となり、UVA 領域に強い吸収をもつ。MAAP の蛍光量子収率は *n*-ヘキサン中、293 K において 0.023 で蛍光寿命も

Fig. 12 (a)アセトフェノン, (b)2'-アミノアセトフェノンの *n*-ヘキサン中 (実線), アセトニトリル中 (破線) の吸収スペクトル

9.4 ps と通常の分子に比べて非常に短い。また、項間交差の量子収率が 0.02 以下と見積もられたことから、速い内部変換によって失活していることがわかる。

8 おわりに

既存の紫外線吸収剤は、光化学的な作用機構によっていくつかのタイプに分類できることを述べた。今後より優れた性質を有する紫外線吸収剤を開発するための研究の一つの方向は、既存のシステムの問題点をその作用機構に立ち返って再検討し、これを改良することにある。たとえば、分子内水素結合系は、極性が高く塩基性の環境下では、分子間水素結合の形成によって分子内水素結合が切れ光安定性を失うことが問題になっている。その解決策として、ヒドロキシル基のオルト位に嵩高い置換基を導入すると、極性環境でも分子内水素結合が保たれ光安定性が増すことが報告されている³⁹⁾。もう一つの方角として、自然界に倣って円錐交差や近接効果を利用した全く新しいタイプの紫外線吸収剤分子を開発する方向が考えられる。

文 献

- 1) 伊藤道也, レーザー光化学—基礎から生命科学まで—, 裳華房 (2002).
- 2) 井上晴夫, 高木克彦, 佐々木政子, 朴鐘振, 光化学 I, 丸善 (1999).
- 3) 杉森彰, 光化学, 裳華房 (1998).
- 4) B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH: Weinheim (2002).
- 5) J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum, New York, ed. 2. (1999).
- 6) N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Ben-

- jamin/Cummings (1978).
- 7) J.B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London (1970).
 - 8) J.M. Allen, C.J. Gossett & S. K. Allen, *Chem. Res. Toxicol.*, **9**, 605–9 (1996).
 - 9) K. Takehira, K. Suzuki, H. Hiratsuka & S. Tobita, *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 52–8 (2005).
 - 10) K. Suzuki, H. Tanabe, S. Tobita & H. Shizuka, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4496–503 (1997).
 - 11) K. Suzuki, A. Demeter, W. Kühnle, E. Tauer, K.A. Zachariasse, S. Tobita & H. Shizuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 981–93 (2000).
 - 12) E.C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6770–7 (1986).
 - 13) C.E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P.M. Hare & B. Kohler, *Chem. Rev.*, **104**, 1977–2019 (2004).
 - 14) P.M. Hare, C.E. Crespo-Hernández & B. Kohler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 435–40 (2007).
 - 15) D.H. Waldeck, *Chem. Rev.*, **91**, 415–36 (1991).
 - 16) P.M. Felker & A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5402–11 (1985).
 - 17) J. Saltiel, O.C. Zafirious, E.D. Megarity, & A.A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4759–60 (1968).
 - 18) M. Wiechmann, H. Port, W. Frey, F. Laermer & T. Elsaesser, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1918–23 (1991).
 - 19) C. Chudoba, S. Lutgen, T. Jentzsch, E. Riedle, M. Woerner & T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 35–41 (1995).
 - 20) C. Chudoba, E. Riedle, M. Pfeiffer & T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 622–8 (1996).
 - 21) C.M. Estévez, R.D. Bach, K.C. Hass & W.F. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5445–6 (1997).
 - 22) V. Kozich, J. Dreyer & W. Werncke, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 484–9 (2004).
 - 23) W. Klöpffer, *Adv. Photochem.*, **10**, 311–58 (1977).
 - 24) S.-Y. Hou, W.M. Hetherington III, G.M. Korenowski & K.B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 282–4 (1979).
 - 25) C. Merritt, G. W. Scott, A. Gupta & A. Yavrouian, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 169–73 (1980).
 - 26) J.C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 97–9 (1982).
 - 27) T. Okazaki, N. Hirota & M. Terazima, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 650–5 (1997).
 - 28) J. Catalán & J.C. del Valle, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4321–5 (1993).
 - 29) S.P. Huang, V. Andrieu, J.-P. Reynier, E. Rocher, & J.-D. Fourneron, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **186**, 65–70 (2007).
 - 30) G.J. Smith & I.J. Miller, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **118**, 93–7 (1998).
 - 31) M. Moriyasu, A. Kato & Y. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 515–20 (1986).
 - 32) S. Tobita, J. Ohba, K. Nakagawa & H. Shizuka, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **92**, 61–7 (1995).
 - 33) A. Cantrell and D.J. McGarvey, *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.*, **64**, 117–22 (2001).
 - 34) N. Nagashima, S. Kudoh, M. Takayanagi & M. Nakata, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10832–8 (2001).
 - 35) A. Beeby & A.E. Jones, *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.*, **64**, 109–16 (2001).
 - 36) A. Beeby & A. E. Jones, *Photochem. Photobiol.*, **72**, 10–5 (2000).
 - 37) T. Yoshihara, H. Shimada, H. Shizuka & S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4972–8 (2001).
 - 38) H. Shimada, A. Nakamura, T. Yoshihara & S. Tobita, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**, 367–75 (2005).
 - 39) P.F. McGarry, S. Jockusch, Y. Fujiwara, N.A. Kaprinidis & N.J. Turro, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 764–7 (1997).