

# 抗炎症効果のある UV サンスクリーン分子の開発と基礎物性の研究

群馬大学大学院理工学府分子科学部門

山路 稔

The alkyl keto-diketones having five-membered rings undergo photoinduced tautomerization to the enol in acetonitrile. The alkyl enol-diketones, thus formed, undergo thermal tautomerization to the original keto forms in a few days. The alkyl enols show fast internal conversion from the excited singlet state to the ground state without yielding the corresponding isomeric forms (rotamer).

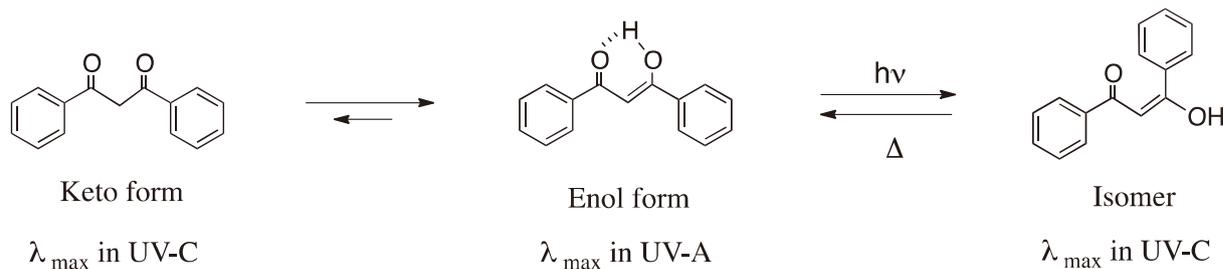
## 1. 緒言

芳香族アルケンのケト-エノール互変異性化反応は、溶液中で頻繁に観測される反応である<sup>1-3)</sup>。β-ジケトンの一つとしてよく知られている1,3-ジベンゾイルメタン(DBM)の分子構造は室温溶液中でエノール体であり<sup>4-8)</sup>、UV-A波長領域に $\pi, \pi^*$ 遷移に由来する強い吸収帯を示す。DBMの殆どの誘導体は光励起しても発光を示さず効率良く励起エネルギーを放出する。これは励起状態で回転異性体(rotamer)を形成し、熱失活で励起エネルギーを緩和するからである。一般的な反応過程をScheme 1に示す。

DBMのその反応機構がUV-Aサンスクリーンとして機能する。特に4-*tert*-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(アボベンゾン、以下ABと略す)は世界中でUV-サンスクリーンとして使用されている<sup>2, 4, 8-25)</sup>。我々はエノール体のABがアセトニトリルで光照射によりケト体へ異性化

し、熱的にエノール体へ異性化することを報告している<sup>24)</sup>。

ABのC<sub>2</sub>位をメチル化した1,1-(4-*tert*-ブチルベンゾイル)(4'-メトキシベンゾイル)メタン(MeAB)はUV-C波長領域に吸収帯を示す<sup>23)</sup>。レーザー閃光分解法を使ったMeABの研究では、ケト体のMeABは光励起後に励起一重項(S<sub>1</sub>)からの項間交差を経由してn,  $\pi^*$ 三重項(T<sub>1</sub>)状態を形成することが示されている<sup>23)</sup>。MeABは光励起によりエノール体への互変異性化は起こさない。一方、メチル基をプロピル基にした1,1-(4-*tert*-ブチルベンゾイル)(4'-メトキシベンゾイル)プロパン(PrAB)は溶液中n,  $\pi^*$ 三重項を経由してNorrish II型反応を起こすことが報告されている<sup>26)</sup>。本研究ではABの芳香環をフラン(F)とチオフェン(T)に置換したメチルおよびプロピルジケトン(Chart 1)を新規に合成した。これらの化合物が光熱異性化反応を起こすことを新たに見出し、その光化学的反應機構を定常光およびレーザー閃光分解法を用いて解明した。



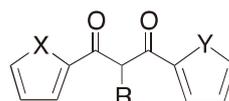
Scheme 1 Keto-enol tautomerization of DBM and isomerization processes of enol DBM.



Steady state and laser photolysis studies of keto-enol tautomerizations in 2-alkyl-1,3-diketones having five-membered rings in acetonitrile: Temporal UV-A sunscreen

Minoru Yamaji

Division of Molecular Science, Graduate School of Science and Engineering, Gunma University



X = O, Y = O, R = H (FF)

R = Me (MeFF)

R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (PrFF)

X = O, Y = S, R = H (FT)

R = Me (MeFT)

R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (PrFT)

X = S, Y = S, R = H (TT)

R = Me (MeTT)

R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (PrTT)

Chart 1 Molecular structures and abbreviations of the compounds used in this study.

## 2. 実験

ビス(2-フロイル)メタン (FF)、(2-フロイル)(2-テノイル)メタン (FT) およびビス(2-テノイル)メタン (TT) はアセチル体とエチルエステル体を THF 中、NaH の存在下でクライゼン縮合することにより合成した。1,1-ビス(2-フロイル)メタン (MeFF)、1,1-(2-フロイル)(2-テノイル)メタン (MeFT)、1,1-ビス(2-テノイル)メタン (MeTT)、1,1-ビス(2-フロイル)メタン (PrFF)、1,1-(2-フロイル)(2-テノイル)ブタン (PrFT)、1,1-ビス(2-テノイル)ブタン (PrTT) はアセトン中  $K_2CO_3$  存在下ヨウ化メチルおよびヨウ化プロピルとジケトンの反応で合成した。吸光度分析用のアセトニトリル (ACN) とエタノールを測定に用いた。

吸収スペクトルとケイ光スペクトルはそれぞれ JASCO U-best 50 と日立 F-4010 ケイ光計を用いて測定した。試料は 1 cm の光路長セルに入れて、純アルゴンで脱酸素を行った。レーザー閃光分解に用いた試料濃度は励起波長で約 0.7 になるように調整した。光分解光源は低圧水銀灯 (254 nm) および高圧水銀灯 ( $\lambda > 330$  nm) と Nd:YAG レーザー (LT-2137 from Lotis-TII, 10 mJ/pulse, パルス幅 18 ns) の第 3 (355 nm) および第 4 (266 nm) 高調波を用いた。過渡吸収測定的光路図は既報に記してある<sup>27)</sup>。過渡吸収シグナルはユニソク社製 USP-T1000-MLT を用いて解析した。汎密度関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算は Gaussian 09 Rev D.01 を用いて B3LYP/6-31G (d) レベルで行った<sup>28)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 吸収発光測定

Fig. 1 に FF, FT, TT, MeFF, PrFF, MeFT, PrFT, MeTT および PrTT の吸収発光スペクトルを示す。

360 nm に吸収を示すアルキル無置換のジケトンは、エノール体であることを示す。一方、260–270 nm に吸収を示すアルキル置換体は、ケト体であることが判る。いずれの化合物からの 295 K でのケイ光は観測されない。アルキル無置換体からは 77 K で弱いケイ光が観測された。ケイ光が観測されなかったことはアルキル置換体の  $S_1$  の電子状態構造は  $n, \pi^*$  であり、アルキル無置換体は  $\pi, \pi^*$  である。観測されたリン光から三重項エネルギー ( $E_T$ ) を決定し結果を Table 1 に示した。吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ ) と  $S_1$  エネルギー ( $E_S$ ) も Table 1 に示した。

### 3.2. 定常光光分解

我々はアセトニトリル中、330 nm より長波長の UV-B 光を 30 分間、アルキル置換されていない化合物に照射したが、吸収スペクトルの変化は溶存酸素の有無にかかわら

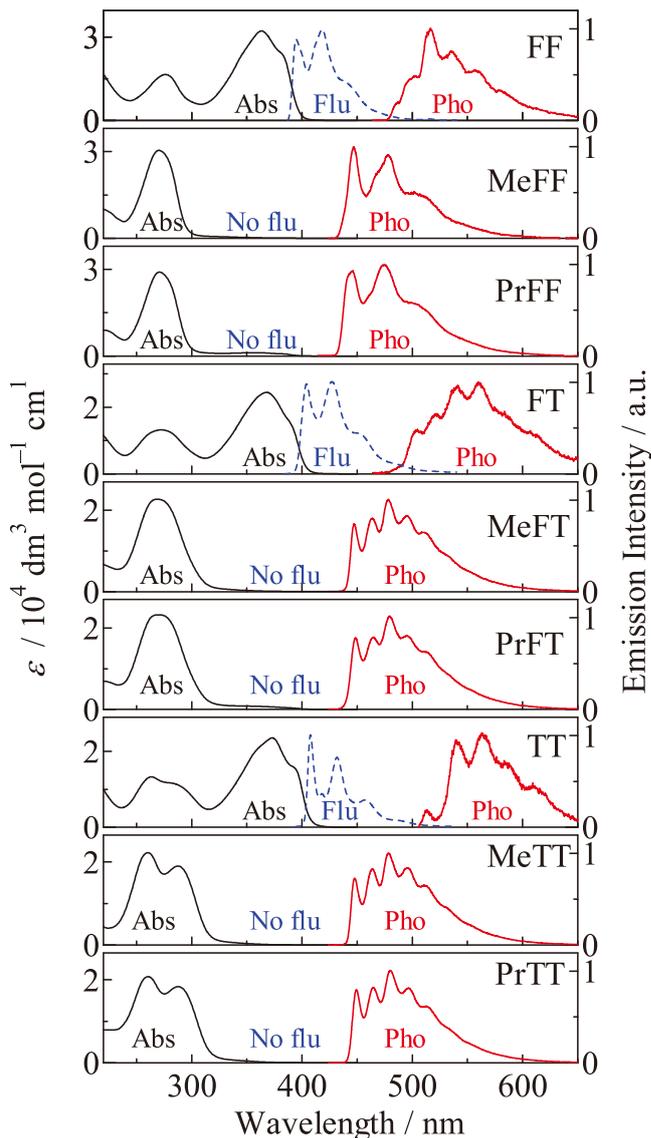


Fig.1 Absorption spectra (solid) in ACN at 295K and fluorescence (blue broken) and phosphorescence (red) spectra in EtOH at 77K. The alkyl-free diketones were excited at 370nm while the alkyl diketones were at 300 nm.

ず起こらなかった。一方、254 nm の UV-C 光をアルキル体に照射した時に観測された吸収スペクトル変化を Fig. 2 に示す。

照射時間の増加につれて 270 nm のケト体の吸光度は減少し、新たな吸収帯が 380 nm に現れた。この吸収帯はアルキル基を有さない化合物の吸収スペクトルとは異なっている。光分解中、等吸収点は現れなかったことは光分解で様々な中間体が生成しているためと考えられる。そのため反応出発物質のアルキルプロピルのケト体の光分解の量子収率は、吸収スペクトル変化からは決定できなかった。光照射後、試料を室温暗所に放置後 2、3 日経過すると、380 nm の吸収帯は消滅し、元のケト体の吸収が現れた。これは 380 nm の吸収帯がアルキル基を有するエノール体

Table 1 Absorption properties, excited state energies, triplet properties and lifetimes of the rotamers for the 1,3-diketones used in the present work.

Compound	$\lambda_{\max}^a$ / nm ( $\epsilon$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$E_S^b$ / kcal $\text{mol}^{-1}$	$E_T^c$ / kcal $\text{mol}^{-1}$	$\tau_T^d$ / $\mu\text{s}$	$\lambda_{\max}^{T-T^e}$ / nm	$\tau_{\text{rot}}^f$ / $\mu\text{s}$
FF	360 (31800)	72.4	57.2	-	-	280
FT	360 (24700)	70.5	56.6	-	-	230
TT	370 (23100)	70.0	68.5	-	-	320
MeFF	270 (30700)	~75	63.9	2.3	430	-
MeFT	270 (22800)	~75	63.8	1.5	350	-
MeTT	260 (22200)	~75	63.8	0.36	350	-
PrFF	270 (29100)	~75	64.0	3.0	430	-
PrFT	270 (23200)	~75	63.6	1.7	350	-
PrTT	260 (20800)	~75	63.6	0.40	350	-

- a) The maximum wavelength of the absorption in ACN.  
 b) Values for FF, FT and TT were averaged energies determined from the 0-0 origins of the absorption spectra in ACN at 295 K and of the corresponding fluorescence spectra in EtOH at 77 K while that for the others were determined from the onsets of the absorption spectra.  
 c) Determined from the 0-0 origin of the phosphorescence spectrum in EtOH at 77 K.  
 d) The triplet lifetime in ACN at 295 K.  
 e) The maximum wavelength of the triplet-triplet absorption in ACN at 295 K.  
 f) The recovery lifetime of the rotamer in ACN at 295 K.

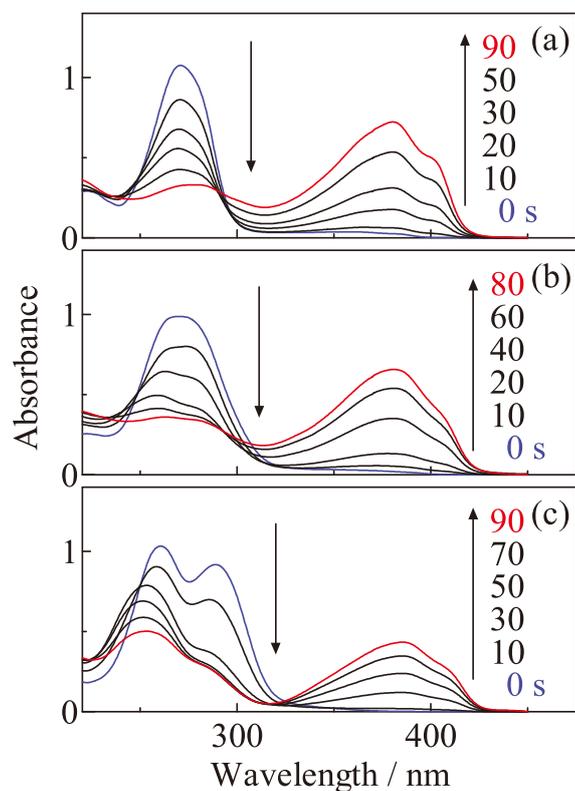


Fig. 2 Absorption spectral changes obtained upon 254 nm photolysis of PrFF (a), PrFT (b) and PrTT (c) in Ar-purged ACN at 295K. The irradiation times are noted in the figure.

であることを強く証明する事実である。酸素溶存したアセトニトリル中ではケト体の光分解は起こらなかった。このことからプロピル体の様々な中間体の三重項がケト体からエノール体への異性化反応に関連していると考えられる。一方、エノール体からケト体への熱異性化反応は一次反応解析でも二次反応解析でも解析できなかったので、回復過程の反応速度論的議論はできなかった。以上の実験事実から様々な分子構造を有したプロピルジケトンのケト体がこの反応過程で並列的に、または連鎖的に発生していると思われる。330 nm より長波長の光をエノール体に照射したが、溶存酸素の有無にかかわらず回復過程は早くならなかった。以上の結果をまとめると、プロピル基をもつケト体はアセトニトリル中の光照射により三重項でエノール体への異性化反応を起こし、2、3日で元のケト体へ回復することが判った。メチル置換されたケト体でも同様の光-熱反応が吸収スペクトルから観測された。

Fig. 3 に MeFF、MeFT および MeTT のアセトニトリル溶液に 254 nm に光を照射したときに観測された吸収スペクトルを示す。

照射時間の増加につれて 270 nm のアルキルメチルのケト体の吸光度は減少し、新たな吸収帯が 380 nm に現れた。この吸収帯はアルキル基を有さない化合物の吸収スペクトルとは異なっている。プロピル基を有するケト体の光分解生成物と同様にメチル基を有するエノール体が生成しているものと考えられる。光分解中、等吸収点は現れなかったことは光分解で様々な中間体が生成していると考えられる。そのため反応出発物質のアルキルメチルのケト体の光分解の量子収率は吸収スペクトル変化からは決定できなかった。

MeFF と MeFT はアルゴン飽和したアセトニトリル溶液中の光照射で吸収スペクトルが減少したが、酸素溶存中では減少が遅くなった。これは MeFF と MeFT が三重項で分解反応が進行するためである。一方、MeTT のアセトニトリル中の光分解過程では、溶存酸素の有無にかかわらず光分解が進行することが判った。これは MeTT の光分解は励起一重項で進行していることを示唆する。光分解で反応したメチルケト体の反応生成物であるメチルエノール体は、暗所放置により 2、3日後、元のケト体の吸収帯が回復することが判った。結局、アルキルケト体は光照射

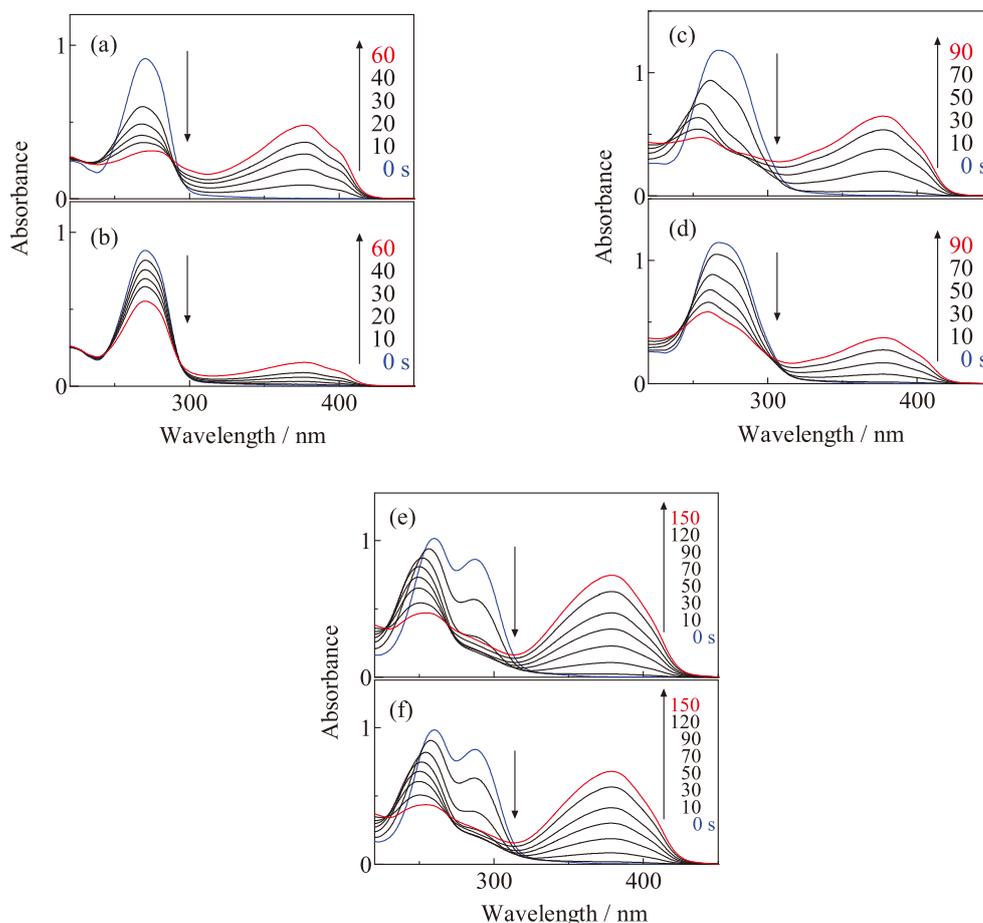


Fig. 3 Absorption spectral changes upon 254 nm photolysis of MeFF in Ar-purged ACN (a) and aerated ACN (b), of MeFT in Ar-purged ACN (c) and aerated ACN (d), and of MeTT in Ar-purged ACN (e) and aerated ACN (f).

によりエノール体へ光異性化し、2, 3 日の寿命で元のケト体へ回復することが判った(Scheme 2)。

本研究で見出された見出された光熱異性化過程は、報告されているアルキル AB 類の光反応 (MeAB は光照射により三重項生成し、異性化は起こらず<sup>23)</sup> PrAB は Norrish Type II 反応を起こす<sup>26)</sup>) とは全く異なる挙動を示した。この違いは芳香環の違いに由来すると考えられる。DBM の三重項電子構造が  $n, \pi^*$  であるのに対し、ベンゼン環をフラン環およびチオフェン環に置換したアルキルケト体の三重項電子構造が  $\pi, \pi^*$  に入れ替わったため、異性化が進行したと考えられる。

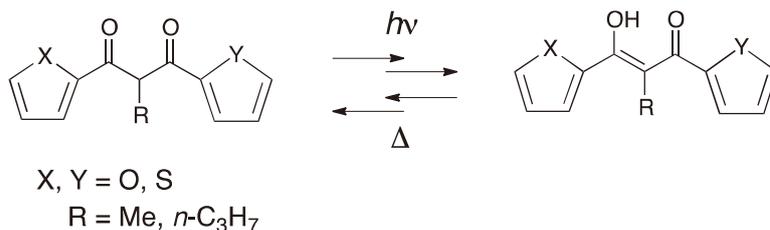
### 3. 3. レーザー閃光分解法による過渡吸収測定

Fig. 4 はアルキルジケトンのアセトニトリル溶液に 266 nm のレーザー光を照射したときに観測された過渡吸収スペクトルを示す。

MeFF と PrFF の過渡吸収スペクトルの形はよく似ているが、他のアルキルケト体の過渡吸収スペクトルの形とは異なっている。過渡吸収は一次の速度式に従ってマイクロ

秒領域の寿命 ( $\tau_T$ ) で減少した。得られた寿命の値を Table 1 に示す。酸素溶存条件下では減衰の寿命は短くなったことから、観測された過渡吸収スペクトルはアルキルケト体の三重項-三重項吸収と同定できる。三重項-三重項吸収の極大波長 ( $\lambda_{\max}^{T-T}$ ) を Table 1 に示す。MeTT 以外のアルキルケト体で得られた三重項減衰の寿命の逆数がエノール体へ異性化するときの速度定数である。三重項-三重項吸収が消滅後、350 nm より長波長域には何も吸収は観測されなかった。

次にレーザー閃光分解法を用いて、光照射により生成したアルキルエノール体とアルキル基を持たないエノール体の過渡吸収を測定した。DBM のエノール体の光反応における特徴は Scheme 1 に示した様に光異性化反応である。DBM のエノール体にレーザー光照射後観測される過渡吸収スペクトルは、回転異性体が生じることによるブリーチングであることが多く報告されている<sup>6, 8, 12, 15)</sup>。Fig. 5 にアルキル基を持たない FF, FT, および TT に 355 nm レーザー光を照射したときに観測された過渡吸収スペクトルを示す。



Scheme 2 Keto-enol tautomerizations of the alkyl diketones studied in the present work.

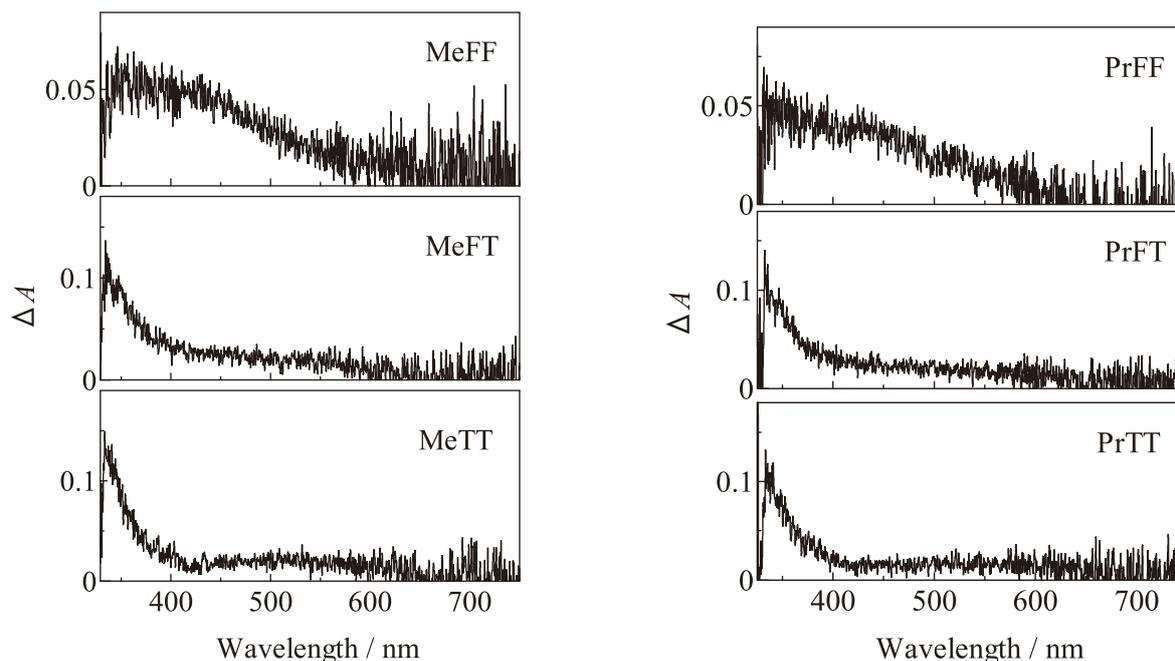


Fig. 4 Transient absorption spectra at 100 ns obtained upon 266 nm laser photolysis of the alkyl diketones in Ar-purged ACN at 295 K.

380 nmに観測されるブリーチングはアルキル無置換体の  $S_1$  状態で生成した回転異性体により現れたと解釈できる。ブリーチングは回転異性体の緩和に伴う現象で、数百マイクロ秒の寿命 ( $\tau_{rot}$ ) で回復した。得られた  $\tau_{rot}$  の値を Table 1 に示した。  $\tau_{rot}$  の値は溶存酸素の有無に依存しなかった。以上の実験事実からアルキル基を持たない FF、FT および TT は DBM の光化学過程と同じ失活過程を辿ることが判った。一方、事前に 254 nm の光照射を行い生成させたアルキル基を有するエノール体に 355 nm のレーザー光照射を行い、過渡吸収の観測を行った。しかし、320 – 600 nm の波長領域で、100 ナノ秒から 2 ミリ秒の時間領域では、過渡吸収は何も観測されなかった。アルキル基を有するエノール体からはケイ光は観測されていないことから、アルキル基を有するエノール体の励起一重項からの失活過程は内部転換であることが判った。

### 3. 4. DFT 量子化学計算による生成熱の計算

本研究で扱ったアルキルジケトンエネルギー状態を議論するために、それらのケト体およびエノール体の生成熱 ( $\Delta_f H$ ) を、アセトニトリルを連続媒体としたモデルに適用

し、B3LYP/6-31G (d) レベルの DFT 計算で算出した。アルキル基を有さないエノール体とその回転異性体の生成熱も同様の方式で算出した。FT、MeFT および PrFT のエノール体の構造には Chart 2 に示す様に Enol Type F と Enol Type T の二つの構造が考えられるので、計算の際はそれらも考慮した。

Table 2 に ケト体とエノール体の生成熱の差 ( $\Delta_f H(\text{enol}) - \Delta_f H(\text{keto})$ )、および回転異性体とエノール体の生成熱の差 ( $\Delta_f H(\text{rot}) - \Delta_f H(\text{enol})$ ) を示した。

アルキルエノール体の生成熱の値はケト体の値より 8 – 19 kcal mol<sup>-1</sup> 程大きいことが判る (Table 2)。このことは、アルキルエノール体からケト体へは発熱的に異性化反応が起こる可能性を示唆している。逆にアルキル基を有する場合の回転異性体とエノール体の生成熱の差 ( $\Delta_f H(\text{rot}) - \Delta_f H(\text{enol})$ )、Table 2)、-1.3 kcal mol<sup>-1</sup> から 14.2 kcal mol<sup>-1</sup> まで変化している一方、アルキル基の無いエノール体は発熱的な結果が得られている。我々はアルキル基の無いエノール体で (FF, FT および TT) 回転異性体が生成していることを確かめている。計算で得られた生成熱の差 ( $\Delta_f H(\text{rot}) - \Delta_f H(\text{enol})$ ) が発熱的であることから、回転異性体が観測されなかった理由は状態エネルギーにあるのではなく、励起一重項状態で進行する C-C 二重結合を軸とした回転の際のアルキル基の立体障害に由来すると考えた。以上の考察を踏まえて、本研究で用いたアルキルジケトンのケト体、エノール体および回転異性体のエネルギーダイアグラムを Scheme 3 に示す。

アルキルケト体の光反応は MeTT は  $S_1$  状態で、その他のアルキル体は  $T_1$  状態で進行しエノール体を形成する。元のケト体の分子構造とは異なる励起状態を経由してエノール化は進行すると考えられる。形成されたエノール体は熱的障壁 ( $\Delta E$ ) を有する様々な分子構造を有する中間体を経て元のケト体を回復する。対して、アルキルエノール体を光励起するとその  $S_1$  状態が形成されるが、 $S_1$  状態は回転異性体を形成することなく内部変換により基底状態へ失活する。回転異性体が形成されない理由はジケトン骨格の C-C 二重結合を軸とした回転に対して、C2 位に位置するアルキル基の立体障害のためであると考えられる。

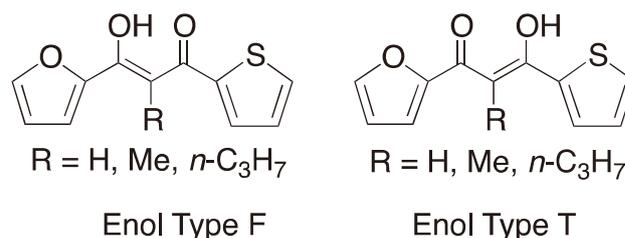


Chart 2 Molecular configurations for the enol forms of FT, MeFT and PrFT.

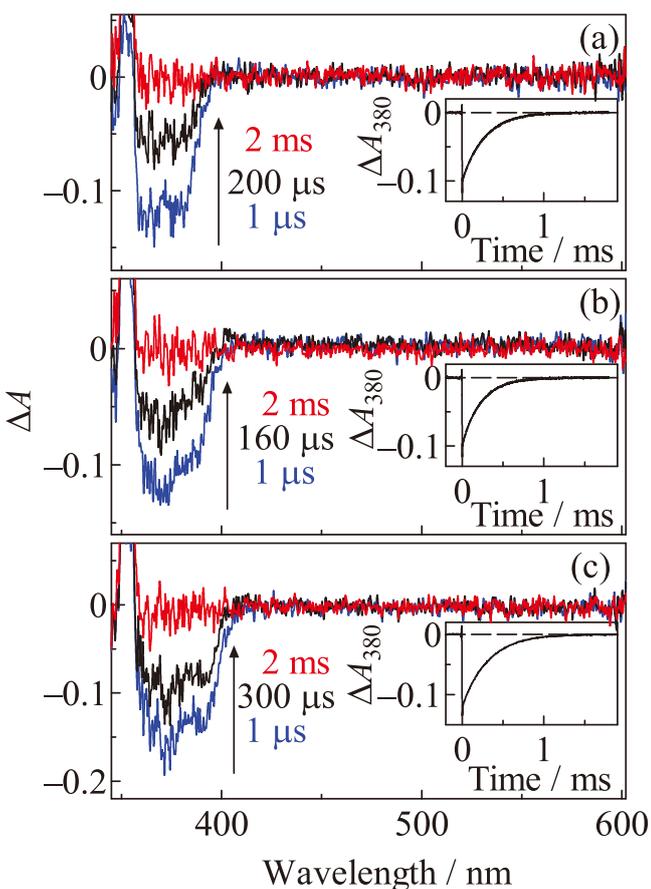
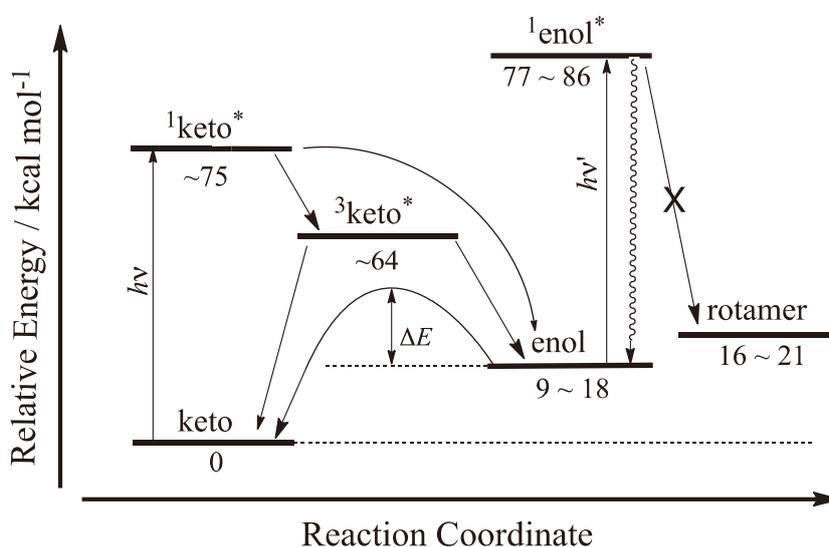


Fig. 5 Transient absorption spectra obtained upon 355 nm laser pulsing in FF (a), FT (b) and TT (c) in Ar-purged ACN at 295 K. Insets; time profiles at 380 nm.

Table 2 Differences in  $\Delta_f H$  between the keto and enol forms and between the enol and rotamer forms.

Compound	$\Delta_f H$ (enol) - $\Delta_f H$ (keto) / kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H$ (rot) - $\Delta_f H$ (enol) / kcal mol <sup>-1</sup>
FF	-	4.0
FT	-	3.7 <sup>a</sup> (0.5) <sup>b</sup>
TT	-	0.4
MeFF	14.6	4.2
MeFT	18.8 <sup>a</sup> (16.9) <sup>b</sup>	-0.5 <sup>a</sup> (0.7) <sup>b</sup>
MeTT	16.2	1.1
PrFF	17.7	-1.3
PrFT	7.7 <sup>a</sup> (9.6) <sup>b</sup>	14.2 <sup>a</sup> (9.5) <sup>b</sup>
PrTT	16.3	0.7

a) For enol Type F.    b) For enol Type T.


 Scheme 3 A schematic energy diagram for the tautomerization of the alkyl diketones and the photophysical pathway of the enol forms. The  $S_1$  energy of the enol form was evaluated from the onsets of the absorption spectra to be ca. 68 kcal mol<sup>-1</sup>.

#### 4. 総括

我々は5員環を有する2-アルキル-1,3-ジケトンを実験的に新規に合成し、アセトニトリル中で定常光およびレーザー閃光分解法によりそれらの光化学的挙動について研究を行った。アルキルケト体を光励起するとエノール体が生成することが新たに判った。この光反応過程では様々な構造のMeTTの $S_1$ 状態、その他のアルキルケト体では $T_1$ 状態が関与している。光生成したエノール体は数日間で元のケト体へ回復する。この回復反応過程には熱的障害が存在すると考えられる。一方、光生成したアルキルエノール体を光励起すると回転異性体を形成することなく $S_1$ 状態から内部転換過程によって基底状態へ失活する。これらの実験

事実よりアルキルエノール体は一時的なUV-A サンスクリーンとして振る舞うことが判った。サンスクリーンとしての光熱変換機構は従来のDBM体で見られた回転異性体形成ではなく、内部転換過程であることが新たに判明した。この光熱変換機構が生じる理由は、アルキルエノール体の $S_1$ 状態でのジケトン骨格のC-C二重結合を軸とした回転に対してC2位に位置するアルキル基の立体障害であると考えられる。アルキルエノール体からアルキルケト体への熱回復過程もこのアルキル基による立体障害が影響していると考えられる。量子化学計算により決定したケト体、エノール体および回転異性体の生成熱に基づき、ケト-エノール光熱異性化反応過程とエノール体の光励起失活過程のエネルギー相関図をScheme 3にまとめた。

(引用文献)

- 1) Veierov D., Bercovici T., Fischer E., Mazur Y. and Yogev A.: Photoisomerization of the enol form of 1,3-dicarbonyl compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2723-2729, 1977.
- 2) Vila A. J., Lagier C. M. and Olivieri A. C.: Proton transfer in solid 1-phenylbutane-1,3-dione and related 1,3-diones as studied by carbon-13 CPMAS NMR spectroscopy and AM1 calculations, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5069-5073, 1991.
- 3) Raczynska E. D., Kosinska W., Osmialowski B. and Gawinecki R.: Tautomeric Equilibria in Relation to  $\pi$  Electron Delocalization, *Chem. Rev.*, **105**, 3561-3612, 2005.
- 4) Gacoin P.: Studies of the Triplet State of Carbonyl Compounds. I. Phosphorescence of  $\beta$ -Diketones, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1418-1425, 1972.
- 5) Yankov P., Saltiel S. and Petkov I.: Photoketonization and excited state relaxation of dibenzoylmethane in non-polar solvents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **41**, 205-214, 1988.
- 6) Tobita S., Ohba J., Nakagawa K. and Shizuka H.: Recovery mechanism of the reaction intermediate produced by photoinduced cleavage of the intramolecular hydrogen bond of dibenzoylmethane, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 61-67, 1995.
- 7) Hansen B. K. V., Winther M. and Spanget-Larsen J.: Intramolecular hydrogen bonding. Spectroscopic and theoretical studies of vibrational transitions in dibenzoylmethane enol, *J. Mol. Struct.*, **790**, 74-79, 2006.
- 8) Aspée A., Aliaga C. and Scaiano J. C.: Transient enol isomers of dibenzoylmethane and avobenzene as efficient hydrogen donors toward a nitroxide pre-fluorescent probe, *Photochem. Photobiol.*, **83**, 481-485, 2007.
- 9) Gonzenbach H., Hill T. J. and Truscott T. G.: The triplet energy levels of UVA and UVB sunscreens, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **16**, 377-379, 1992.
- 10) Roscher N. M., Lindemann M. K. O., Bin Kong S., Cho C. G. and Jiang P.: Photodecomposition of several compounds commonly used as sunscreen agents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **80**, 417-421, 1994.
- 11) Schwack W. and Rudolph T.: Photochemistry of dibenzoyl methane UVA filters Part 1, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **28**, 229-234, 1995.
- 12) Andrae I., Bringham A., Böhm F., Gonzenbach H., Hill T., Mulroy L. and Truscott T. G.: A UVA filter (4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane): photoprotection reflects photophysical properties, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **37**, 147-150, 1997.
- 13) Dubois M., Gilard P., Tiercet P., Deflandre A. and Lefebvre M. A.: Photoisomerisation of the sunscreen filter PARSOL<sup>®</sup> 1789, *J. Chim. Phys.*, **95**, 388-394, 1998.
- 14) Gasparro F. P., Mitchnick M. and Nash J. F.: A review of sunscreen safety and efficacy, *Photochem. Photobiol.*, **68**, 243-256, 1998.
- 15) Cantrell A. and McGarvey D. J.: Photochemical studies of 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (BM-DBM), *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **64**, 117-122, 2001.
- 16) Eric C. and Bernard G.: Photostabilization of butyl methoxydibenzoylmethane (avobenzene) and ethylhexyl methoxycinnamate by bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (Tinosorb S): A new UV broadband filter, *Photochem. Photobiol.*, **74**, 401-406, 2001.
- 17) Wetz F., Routaboul C., Lavabre D., Garrigues J.-C., Rico-Lattes I., Pernet I. and Denis A.: Photochemical behavior of a new long-chain UV absorber derived from 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane, *Photochem. Photobiol.*, **80**, 316-321, 2004.
- 18) Damiani E., Rosati L., Castagna R., Carloni P. and Greci L.: Changes in ultraviolet absorbance and hence in protective efficacy against lipid peroxidation of organic sunscreens after UVA irradiation, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **82**, 204-213, 2006.
- 19) Dondi D., Albini A. and Serpone N.: Interactions between different solar UVB/UVA filters contained in commercial suncreams and consequent loss of UV protection, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 835-843, 2006.
- 20) Damiani E., Baschong W. and Greci L.: UV-Filter combinations under UV-A exposure: Concomitant quantification of over-all spectral stability and molecular integrity, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **87**, 95-104, 2007.
- 21) Huong S. P., Rocher E., Fourneron J.-D., Charles L., Monnier V., Bun H. and Andrieu V.: Photoreactivity of the sunscreen butylmethoxydibenzoylmethane (DBM) under various experimental conditions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **196**, 106-112, 2008.
- 22) Mturi G. J. and Martincigh B. S.: Photostability of the suncreening agent 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (avobenzene) in solvents of

- different polarity and proticity, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 200, 410-420, 2008.
- 23) Paris C., Lhiaubet-Vallet V., Jiménez O., Trullas C. and Miranda M. Á.: A blocked diketo form of avobenzone: Photostability, photosensitizing properties and triplet quenching by a triazine-derived UVB-filter, *Photochem. Photobiol.*, 85, 178-184, 2009.
- 24) Yamaji M. and Kida M.: Photothermal Tautomerization of a UV sunscreen (4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane) in acetonitrile studied by steady-state and laser flash photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 117, 1946-1951, 2013.
- 25) Oguchi-Fujiyama N., Miyazawa K., Kikuchi A. and Yagi M.: Photophysical properties of dioctyl 4-methoxybenzylidenemalonate: UV-B absorber, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 11, 1528-1535, 2012.
- 26) Yamaji M., Paris C. and Miranda M. Á.: Steady-state and laser flash photolysis studies on photochemical formation of 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane from its derivative via the Norrish Type II reaction in solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 209, 153-157, 2010.
- 27) Yamaji M., Aihara Y., Itoh T., Tobita S. and Shizuka H.: Thermochemical profiles on hydrogen atom transfer from triplet naphthol and proton-induced electron transfer from triplet methoxynaphthalene to benzophenone via triplet exciplexes studied by laser flash photolysis, *J. Phys. Chem.*, 98, 7014-7021, 1994.
- 28) Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., G. E. Scuseria, Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., T. Nakajima, Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., J. A. Montgomery J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., J. Normand, Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J. and Fox D. J.: Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- (参考資料)
- 謝辞にコスメトロジー研究振興財団の支援が記されている原著論文(投稿中も含む)
1. Yamaji M., Suwa Y., Shimokawa R., Paris C. and Miranda M. A.: Photochemical reactions of halogenated aromatic 1,3-diketones in solution studied by steady state, one- and two-color laser flash photolyses, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015, **14**, 1673-1684.
  2. Suwa Y. and Yamaji M.: Steady state and laser photolysis studies of keto-enol tautomerizations in 2-alkyl-1,3-diketones having five-membered rings in acetonitrile: Temporal UV-A sunscreen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2016, **316**, 69-74.
  3. Mamiya M., Suwa Y., Okamoto H. and Yamaji M., Preparation and photophysical properties of fluorescent difluoroboronated  $\beta$ -diketones having the phenanthrene moieties studied by emission and transient absorption measurements: *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2016, **15**, 278-286.
  4. Suwa Y., Yamaji M. and Okamoto H.: Synthesis and photophysical properties of difluoroboronated  $\beta$ -diketones with the fluorene moiety that have high fluorescence quantum yields, *Tetrahedron Lett.*, 2016, **57**, 1695-1698.