

レーザーアブレーション法によるシナピン酸とその水和錯体のジェット冷却レーザー分光

¹広島大院・理, ²東北大・金研

○見生聖弥¹, 飯田祐士¹, 茶木信雅¹, 木下真之介¹, 井口佳哉¹, 山崎馨², 江幡孝之¹

Laser spectroscopic study of jet-cooled sinapic acid and its hydrogen-bonded complex with water

○Seiya Kenjo¹, Yuji Iida¹, Nobumasa Chaki¹, Shin-nosuke Kinoshita¹, Yoshiya Inokuchi¹, Kaoru Yamazaki², Takayuki Ebata¹

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

【Abstract】 The $S_1(\pi\pi^*)$ - S_0 electronic spectrum and the infrared spectrum in the OH stretching region of sinapic acid (SA) and its 1:1 complex with water (SA-H₂O) are observed in a supersonically cooled molecular beam. Supersonically-cooled SA and SA-H₂O complex are obtained by a combination of laser ablation with a newly developed pulsed channel nozzle. Both SA and SA-H₂O exhibit sharp electronic spectra, and measurements of the UV-UV hole-burning spectra and density functional theory (DFT) calculation indicate that the observed vibronic bands belong to two conformers, *syn* and *anti*, in both SA and the SA-H₂O complex. The OH stretching vibrations are observed with IR-UV double resonance spectroscopy. A comparison of the observed IR spectrum and the DFT-calculated one indicates that SA-H₂O has the structure in which a carboxylic (COOH) group and the water form a cyclic hydrogen (H)-bond. The OH stretch of COOH is red-shifted as large as 600 cm⁻¹ in the complex.

【序】 我々の研究グループは、桂皮酸誘導体の $S_1(\pi\pi^*)$ からの無輻射緩和過程について研究している。カルボン酸部位を持つ分子は加熱気化するとカルボキシル基が脱炭酸して分解してしまうため、これまではカルボン酸部位をエステルにして研究を行ってきた。本実験では、レーザーアブレーション法によってカルボン酸部位を持つ桂皮酸誘導体のシナピン酸(SA)を熱分解せずに気化させ、超音速ジェット法によって極低温気相状態とし、レーザー分光を行いその寿命測定を行った。また、SA の水和錯体を形成させ IR dip スペクトルを測定し、量子化学計算の結果と比較してその水和構造の決定を行った。

【方法】 SA の固体粉末試料を乳鉢ですりつぶして微粒子にし、同じく微粒子化したカーボンブラックと混ぜた粉末を直径 80 mm, 厚さ 6 mm のグラファイトディスクの側面につけて実験に用いた。ディスクをジェネラルバルブの先端に固定し回転させながら、Nd³⁺:YAG レーザーの基本波 (1,064 nm) を $f = 500$ mm の凸レンズでディスク表面に集光し、ディスク表

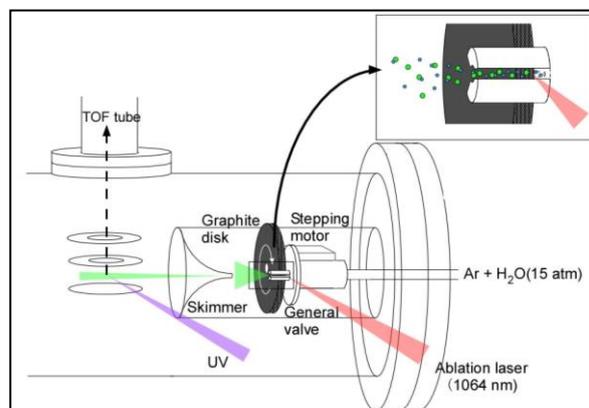


Fig.1 Experimental setup of laser ablation/supersonic beam/laser spectroscopy

面の試料をレーザー蒸発させた。

レーザー蒸発と同期してパルスバルブから Ar キャリアーガス (15 気圧) を真空チャンバー内に噴出し、Ar と試料の混合気体を断熱膨張させ、超音速ジェットとした。超音速ジェットはスキマーを通して分子線とし、波長可変紫外レーザー光を照射し、共鳴 2 光子イオン化 (R2PI) で $S_1 \leftarrow S_0$ 電子スペクトルを観測した。また、Ar キャリアーガスと水蒸気の混合気体を噴出することで SA-H₂O complex を形成させ、SA 単体と同様の実験を行った。水和錯体のコンフォマーの種類を決定するために UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)スペクトルの測定を行い、それらのコンフォマーの水和構造を決定するために IR dip スペクトルを測定した。SA と SA の水和錯体の安定構造を密度汎関数法(DFT)(M05-2X/6-31+G(d))で、また電子遷移エネルギーを時間依存密度汎関数法(TD-DFT)(TD-PBE0/cc-pVDZ)により GAUSSIAN09 を用いてそれぞれ計算した。

【結果・考察】 Fig.2 に(a)SA、(d)SA-H₂O(w₁)の R2PI スペクトルと、(d)の band a,b の波長に probe 光を固定して測定した UV-UV HB スペクトル(b),(c)を示した。(a)のスペクトル中の band 1,2 はそれぞれ *syn/s-cis*, *anti/s-cis* の 0-0 band で、*syn,anti* はフェノール OH 基の向きとパラ位の C=C 二重結合の向きで定義された。Zwier らの以前の研究によりすでに SA のこの二つのコンフォマーの帰属が行われている[1]。

SA-H₂O は Fig.2 に示すように a,b 2 種類の分子種があることがわかった。それぞれ SA の band 1,2 から 150 cm⁻¹ red shift している。SA-H₂O は Fig.3 に示すように水が COOH 基に水素結合するもの(COOH-w₁)とフェノール OH 基に水素結合するもの(PhOH-w₁)の 2 種類のコンフォマーが考えられる。PhOH-w₁ complex は COOH-w₁ complex に比べ約 25 kJ/mol エネルギー的に高いので、Fig.2(d)の band a,b はどちらも COOH-w₁ であると考えられる。(b),(c)の UV-UV HB スペクトルと、TD-DFT 計算より、SA-H₂O(w₁)もモノマー同様に *syn,anti* の二つのコンフォマーを見出すことができた。さらに IR dip スペクトルから COOH-w₁ であることを最終的に決定した。次に SA の S₁ の寿命を測定し、band 1 の寿命は 1.9 ns であった。この結果を他の桂皮酸誘導体と比べて、S₁(ππ*), ¹nπ*のエネルギーとともに議論する。

【参考文献】

[1] J. C. Dean et al. J. Am. Chem. Soc. 136(2014)

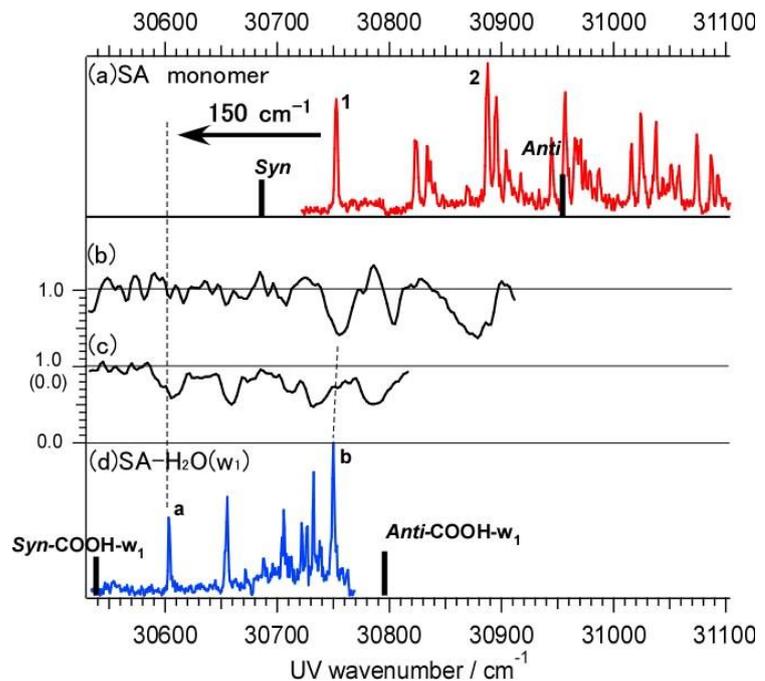


Fig.2 (a), (d)R2PI spectrum of mass-selected SA and SA-H₂O(w₁) complex, (b), (c)UV-UV HB spectra

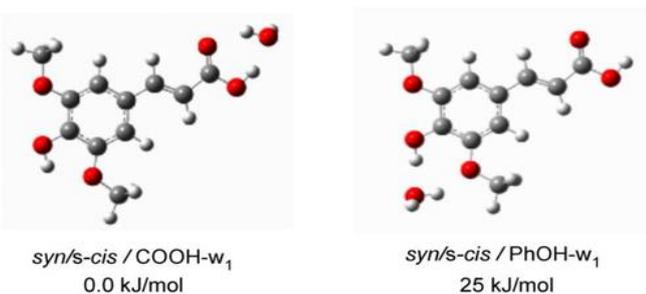


Fig.3 Possible isomer of SA-H₂O