

レーザーアブレーション法/ジェット冷却法による桂皮酸誘導体とその水錯体のレーザー分光

広島大院理

○飯田祐士, 見生聖弥, 茶木信雅, 井口佳哉, 江幡孝之

Laser spectroscopic study of cinnamic acid derivatives and their hydrated complexes by using laser ablation / jet cooling method

○Yuji Iida, Seiya Kenjo, Nobumasa Chaki, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 We report the electronic spectra of several cinnamic acids (sinamic acid (SA), ferulic acid(FA) and caffeic acid(CA)) under cold gas-phase condition. The molecules were vaporized by laser ablation and cooled by supersonic expansion and the S_1 - S_0 electronic spectra were observed by R2PI spectroscopy. In the present work, we developed new channel nozzle, and we were able to generate the hydrogen-bonded complexes with water and measure their R2PI spectra. For the monomer, SA and FA show sharp vibronic bands, while the spectrum of CA is very broad. On the other hand, all of the molecules show sharp bands in the 1:1 complex with water. Thus, it was found that upon the complex formation, the fast nonradiative decay process is inhibited and the S_1 lifetime is lengthened.

【序】我々はこれまで、桂皮酸誘導体の $S_1(\pi\pi^*)$ の励起した後の緩和過程について研究している。昨年はレーザーアブレーション/ジェット冷却法を用いた不揮発性分子の ferulic acid (FA) と caffeic acid (CA) のモノマーの電子スペクトルと寿命について報告した。今回パルスノズル先端部の改良により FA と CA の水錯体を生成し電子スペクトルを測定した。パルスノズルの先端に石英ガラスのキャピラリーを取り付け、ガラス空間内でレーザー蒸発した分子と水分子との衝突を増やすことにより、気相条件下で水錯体の生成に成功した。

【方法】目的化合物とカーボンブラックの混合粉末試料を直径 8 cm, 厚さ 6 mm のグラファイト製のディスクの側面に塗り, ステッピングモーターで回転させた。ピコ秒 Nd^{3+} :YAG レーザーの基本波(1064 nm)を $f = 500$ mm のレンズを用い, パルスノズルの先端部のガラスキャピラリー (内径 2.5 mm) を通過してディスク表面に集光して, 試料を蒸発させた。

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)と水蒸気を混合気体を真空チャンバー内に噴出し, 断熱膨張により超音速ジェットとし, さらにスキマーを通して分子線とした。波長可変紫外レーザー光を照射し, 共鳴二光子イオン化 (R2PI) で S_1 - S_0 電子スペクトルを観測した。

【結果・考察】

Fig.1 に(a)FA, (b)FA-H₂O の R2PI スペクトルを示した。どちらもシャープなスペクトルが得られた。FA について, 昨年の討論会で 31786 cm^{-1} (band a)が *syn* / *s-cis*, 32096 cm^{-1} (band b)を *anti* / *s-cis* の 0-0 band と帰属した。FA-H₂O のスペクトル中で, band 2 がモノマーの band a から 136 cm^{-1} , band 3 が band b から 112 cm^{-1} red shift している。これは *syn*, *anti* 構造の sinapic acid (SA)の COOH 基に水分子がそれぞれ水素結合をし

たときの red shift 値 150 cm^{-1} とほぼ同じ値を示しているので, *syn*, *anti* のそれぞれのコンフォマーの COOH 側に H_2O が水素結合した構造であると考えられる。Fig.2 にそれぞれの band に対応する *syn*, *anti* のモノマーと水錯体の構造を示した。一方, band 1 は, *syn* / *s-cis* の 0-0 band から 376 cm^{-1} red shift しており, フェノール水錯体の red shift 値 350 cm^{-1} とほぼ同じであるため, フェノール OH 基(PhOH)に水素結合した異性体と考えられる。

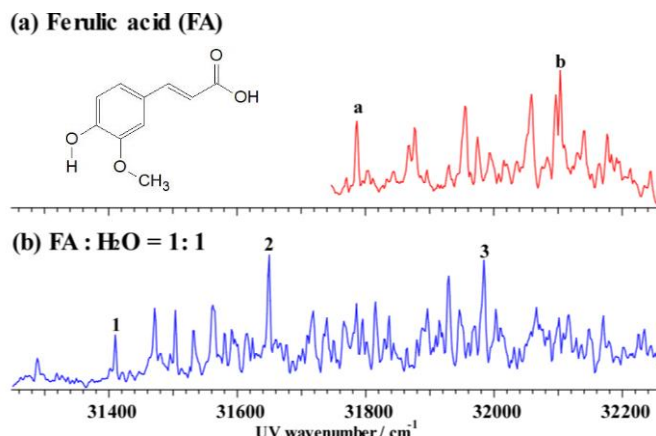


Fig.1 R2PI spectra of jet cooled FA and its hydrated complex

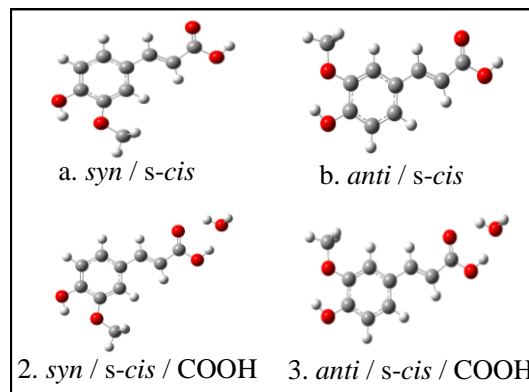


Fig.2 Possible isomers of FA and FA- H_2O

Fig.3 に(c)CA, (d)CA- H_2O の R2PI スペクトルを示した。CA のスペクトルは非常にブロードでシャープな振電バンドはみられない。この理由は S_1 に近接した $\pi\sigma^*$ 状態への内部転換(IC)や H 原子解離が速いためだと考えられる。CA- H_2O のスペクトルはシャープなスペクトルが得られた。 31101 cm^{-1} の band A が $S_1(\pi\pi^*)$ の band origin と帰属できるが, 構造に関しては, COOH 側あるいは PhOH 側のどちらに水分子が水素結合した構造かは現在のところ決められない。ただし, 水素結合により S_1 寿命が著しく長くなったことが分かる。発表では, FA, CA それぞれのモノマーと水錯

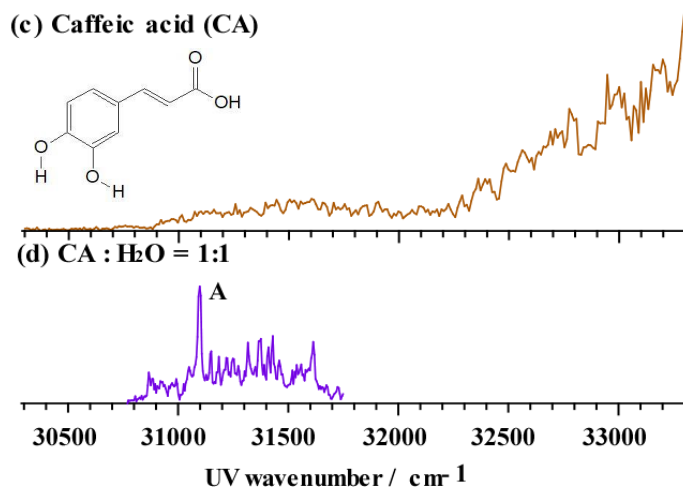


Fig.3 R2PI spectra of jet cooled CA and its hydrated complex

体について, 量子化学計算と比較して, 電子スペクトルと構造について議論していく。さらに二重共鳴法により水錯体の振動バンドを測定し, 構造決定を行っていく。