

4P053 ジェット冷却された carvone の多光子イオン化スペクトル

(北大院理) ○江川 徹, 峯山政宏, 山本大輔

【序】我々はこれまでに生理活性を持つ幾つかの分子の構造決定に取り組んでおり、その一環としてミントの香りを持つ carvone の構造を気体電子回折で決定した¹⁾。DFT 計算からはイソプロペニル基と6員環を結ぶ単結合の回りの内部回転によって3種のコンホマー(図1)が生じることが予測されたが、電子回折のデータ解析では、その内の3番目に安定なコンホマー(conformer-2)の存在割合を有意に決定することが出来ず、2番目に安定なコンホマー(conformer-3)との存在割合の比を計算値に固定して解析した。本研究では、この分子の3種のコンホマーの存在を実験的に確認するため、超音速ジェット中での多光子イオン化スペクトルを測定し、理論計算の併用によりこれを解析し、内部回転についての知見を得た。

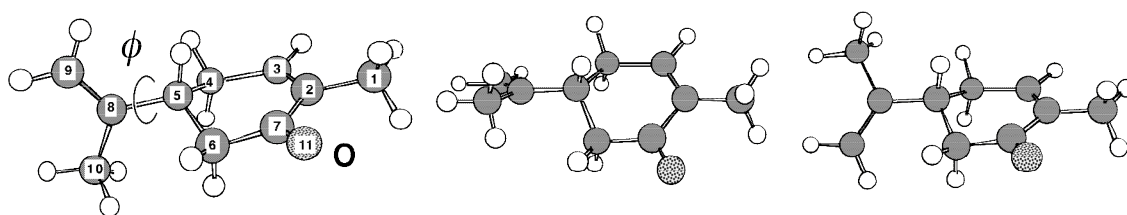


図1 conformer-1

conformer-2

conformer-3

【実験】使用した装置については最近報告した²⁾。試料は市販のもの(純度 99%)をそのまま使用した。十分な蒸気圧を得るため、試料を 60°C に加熱し、2 気圧のヘリウムと混合した後、80°C に保ったパルスノズル(ϕ 0.5 mm)から真空中に噴出させた。ノズルの 30 mm 下流にレーザーを集光し、 S_1 状態への多光子イオン化(1+1 REMPI)スペクトルと蛍光励起スペクトルを同時測定した。

【理論計算】 S_0 電子状態について内部回転ポテンシャルを得るために、内部回転角 ϕ ($C_4-C_5-C_8-C_9$)を 30° 刻みに固定して MP2/6-31G**による構造最適化を行なった。 S_1 励起状態については、CIS/6-31+G(D)により同様の計算を行なった。 S_0 と S_1 いずれにおいても conformer-1 が最安定という結果になった。Conformer-1 については、 S_1 状態での力の定数の計算も行なった。計算にはすべて Gaussian98 を使用した。

【結果と考察】蛍光励起スペクトルには全くピークが現れなかったが、(1+1) REMPI スペクトルには多数のピークが観測された。Conformer-1 の 0-0 バンドは 37492 cm^{-1} に観測され、振電バンドの主なものは、CIS 計算の結果との比較によって conformer-1 に由来するものとして帰属できた。

0-0 バンド付近の拡大図を図 2 (a)に示す。37569 cm^{-1} (0-0 バンド + 77 cm^{-1}) と 37656 cm^{-1} (0-0 バンド + 165 cm^{-1}) の 2 本のピークは、CIS による力の定数の計算の結果から、それぞれ conformer 1 の ring bending, 68_0^1 , と C-C in-plane bending, 66_0^1 , に帰属された。残りがイソプロペニル基の内部回転に由来するピークである。これらを次のように解析した。

まず、MP2 と CIS 計算によって S_0 と S_1 状態についてそれぞれ得られたポテンシャルエネルギーを次式に当てはめた。

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^6 [V_k \{1 - \cos k(\phi - \phi_e)\} + V'_k \sin k(\phi - \phi_e)]$$

ϕ_e は conformer-1 のポテンシャル極小での ϕ である。得られたポテンシャル定数, V_k, V'_k を用いてそれぞれの電子状態でのエネルギー準位と波動関数を計算し, S_0 から S_1 への遷移波数と強度を見積もった。

得られたポテンシャル関数を図 3 に示す。遷移波数・強度のパターンを図 2 (b) に示す。図 2 (a) と 2 (b) の横軸は conformer-1 の 0-0 バンドで位置を合わせてある。2 つの図を比較すると, 実測の 37546 cm^{-1} (0-0 バンド + 54 cm^{-1}) が conformer-3 (第二安定配座) の 0-0 バンドであり, 37532 cm^{-1} (0-0 バンド + 40 cm^{-1}) が conformer-1 の内部回転励起状態への遷移, 69_0^1 , と帰属できることが判る。Conformer-1 の 0-0 バンド近く (37507 cm^{-1} , 0-0 band + 15 cm^{-1}) に現れたピークは conformer-1 にも conformer-3 にも帰属できず, conformer-2 に由来するものと思われた。この conformer-2 の 0-0 バンドと思われる遷移は, 図 2 (a) と 2 (b) の比較から, 37431 cm^{-1} (0-0 バンド - 60 cm^{-1}) のピークであると推定された。これらの帰属を確認し 37507 cm^{-1} (0-0 band + 15 cm^{-1}) のピークの内部回転量子数を決定するため, これらの遷移波数をデータとして, S_1 電子状態のポテンシャル定数 V_2 と内部回転定数 B のみをパラメーターとする最小二乗法解析を行なった。得られた V_2 と B を用いて計算し直した遷移波数と強度の見積りを図 2 (c) に示す。図 2 (a) と 2 (c) の比較から, 37507 cm^{-1} (0-0 band + 15 cm^{-1}) のピークは conformer-2 の内部回転の第 4 励起状態への遷移, 69_0^4 , と帰属された。

図 2 (c) の計算スペクトルは, 実測スペクトル (図 2 (a)) との一致において, 特に遷移強度に関して改善の余地があるものの, 実測のスペクトルを再現するのに図 1 に示した 3 種のコンホマーの存在を仮定することが不可欠であることが判った。このことから, carvone の気相の電子基底状態において 3 種のコンホマーが共存していることが確認された。現在, carvone と H_2O の水素結合錯体の多光子イオン化スペクトルの測定と解析に取り組んでいる。

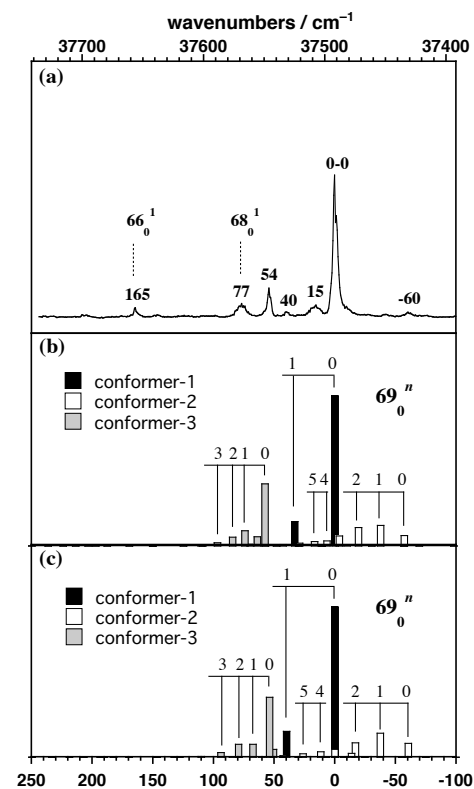


図 2

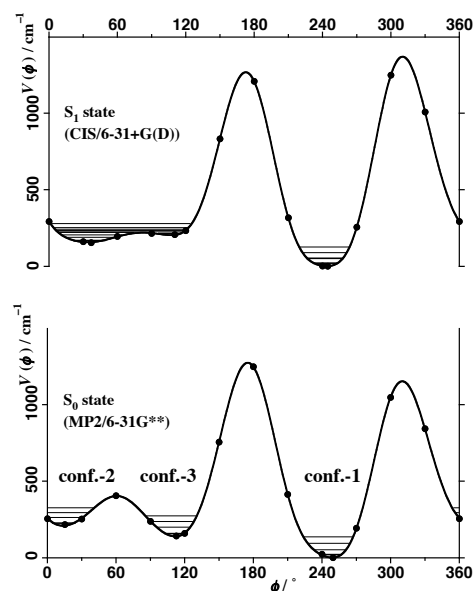


図 3

【文献】 1) T. Egawa, Y. Kachi, T. Takeshima, H. Takeuchi and S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, **658**, 241 (2003). 2) A. Hirano, H. Tsumanuma, K. Kishi and T. Egawa, *J. Mol. Struct.*, **701**, 9 (2004).