

1P144

ジェット冷却した t-cinnamaldehyde の多光子イオン化スペクトルによる配座解析

(北大院理) 山本大輔, 新井広夫, 江川 徹

【序】我々は以前、気体電子回折により、シナモンの香りを持つ有香分子であるトランス - シンナムアルデヒドの構造決定をおこなった¹⁾。その結果、内部回転による2つの安定な配座 s-cis および s-trans が存在することが示唆された(図1)。また、これらの配座の存在割合はほぼ1:2と求められた。本研究では、これらの配座の存在を分光法で確認し、コンホメーション変化をもたらす内部回転ポテンシャルについての詳細な知見を得る目的で、超音速ジェット中における多光子イオン化スペクトルの測定をおこなった。スペクトルの帰属と解析には理論計算を併用した。

【実験】使用した装置については最近報告した²⁾。測定には市販の試料 (Aldrich 99%) を精製せずに使用した。キャリアガスのヘリウム2気圧と試料を混合し、パズルノズル (内径 0.5 mm) から真空槽へ噴出した。十分な蒸気圧を得るため、試料容器およびノズルをそれぞれ 80 と 100 に加熱した。ノズルの 30mm 下流でレーザー光を照射し、S₁ 励起状態への多光子イオン化 (1+1 REMPI) スペクトルを測定した。

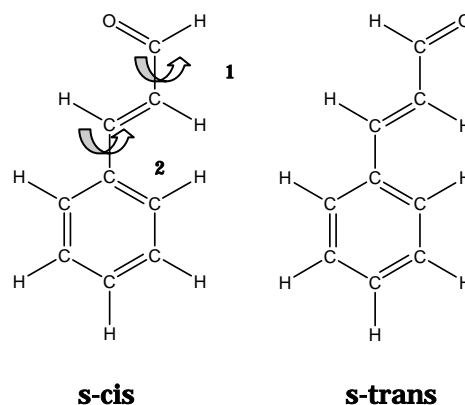


図 1

【理論計算】計算には Gaussian98 および Gaussian03 を使用した。トランス - シンナムアルデヒドには、図1に示すように2つの内部回転軸が存在する。アルデヒド基の内部回転角を ϕ_1 、6員環に対する側鎖全体の内部回転角を ϕ_2 とする。 ϕ_1 を 30° 置きに固定して MP2/6-31G** により構造最適化をおこない、S₀ 状態での ϕ_1 に対する内部回転ポテンシャル曲線を求めた。同様に、 ϕ_1 を 0° に固定した場合 (s-cis)、 180° に固定した場合 (s-trans) それぞれにおいて ϕ_2 の内部回転ポテンシャルも計算した。

S₁ 励起状態については、CIS/6-31+G(D)により、S₀ 状態と同様の手順で ϕ_1 と ϕ_2 に関するポテンシャルエネルギーを計算した。さらに時間依存 DFT (TD-DFT) 計算による S₁ 励起状態のポテンシャルエネルギーも計算した。その際、内部回転角以外の構造パラメーターは CIS 計算で求められた最適化構造の値を用いた。

【結果および考察】得られた (1+1 REMPI) スペクトルは約 35000cm^{-1} を境に二つの領域に分かれた(図2)。計算で求められた ϕ_1 の内部回転ポテンシャルでは、S₀ では s-trans が s-cis よりも約 400cm^{-1} 安定であり、S₁ では逆に s-cis の方が約 300cm^{-1} 安定となった(図3)。よって、理論計算からは s-trans の 0-0 遷移は s-cis の 0-0 遷移より約 700cm^{-1} 高波数側に現れると推測されたので、図2に示すように低波数側のバンドを s-cis、高波数側のバンドを s-trans と帰属した。s-cis に帰属された領域は 34339cm^{-1} に 0-0 バンドと見られるピークを持ち、そこからおよそ 29cm^{-1} 間隔の多数の振動プログレッションが現れている。このプログレッションの帰属を調べるため、MP2 および CIS 計算で求められた一次元の内部回転ポテンシャルを次式により展開した。

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^6 V_k (1 - \cos k\phi)$$

分子の最適化構造より求めた内部回転定数 B および、上で求めたポテンシャル定数 V_k を用いて S_1 励起状態の振動エネルギー準位と存在確率分布を計算した。その結果 ϕ_1 の内部回転による準位間隔はおよそ 80cm^{-1} で、

ϕ_2 の内部回転による準位間隔は 40cm^{-1} と推測された。よって実測の 29cm^{-1} 間隔のプログレッションは、*s-cis*、*s-trans* のコンホメーション変化をもたらす ϕ_1 の内部回転ではなく、側鎖と6員環の間の ϕ_2 の内部回転に由来するものと考え、解析を試みた。実測の遷移波数に合致するようにポテンシャルの定数 V_k のいくつかを最小二乗法解析で求め直したところ、スペクトルのプログレッションの波数間隔を良好に再現する結果を得た。

以上のことから、*s-cis* の 0-0 バンド付近のピークは CIS 計算を元にしたポテンシャルでほぼ再現されることが判ったが、高波数側の *s-trans* の領域の不規則なプログレッションは CIS 計算では再現できていない。また CIS 計算と MP2 計算で見積もられた Franck-Condon 因子も実測の強度パターンとの一致が不十分である。これらの理由から TD-DFT で S_1 のポテンシャルを求め、解析をすすめている。

【文献】1)松本ら、未発表データ
2)A.Hirano, H.Tsumanuma, K.Kishi and T.Egawa, *J.Mol.Struct.*,**701**,9(2004).

($\phi_1 = \phi_2$ または $\phi_1 = 2\phi_2$)

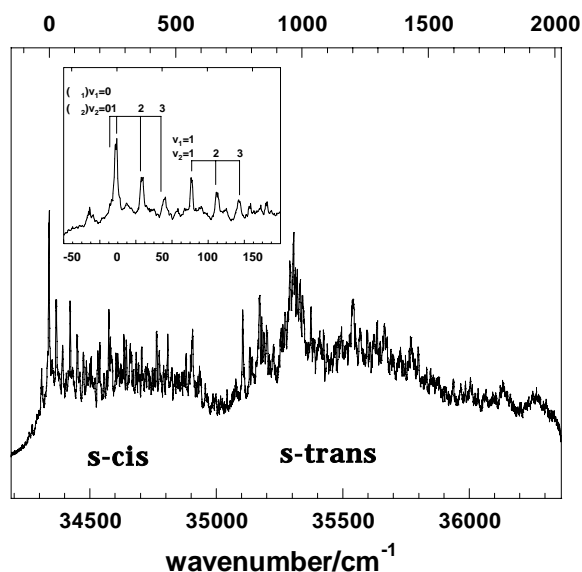


図2

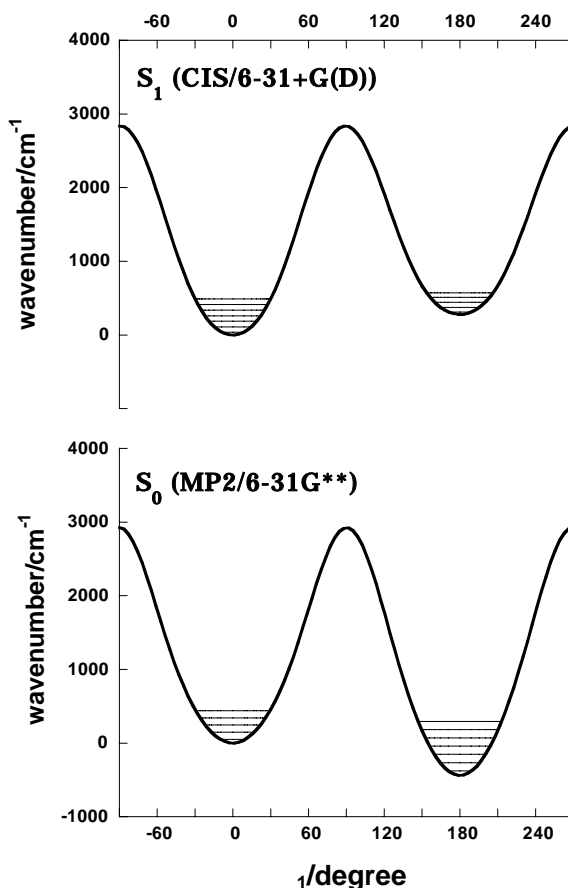


図3