

課題名 (タイトル) :

クラスター内重合反応生成物の構造決定

利用者氏名 : 大下 慶次郎

理研での所属研究室名 : 和光研究所 基幹研究所 東原子分子物理研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

2~百個程度の分子からなる分子クラスターイオンで起きる重合反応の生成物の構造を決定する目的で、クラスターイオンの赤外光解離分光、光電子分光の実験を行った。実験で得られた赤外スペクトル、光電子スペクトルから構造を決定するためには、量子化学計算によりクラスターイオンの安定構造と赤外スペクトル、垂直電子脱離エネルギー(VDE)を計算し、実測と比較することが有用である。本課題では、これらの計算を理研スーパーコンピュータ・システムにて行い、クラスター内重合反応生成物の構造決定を行う。

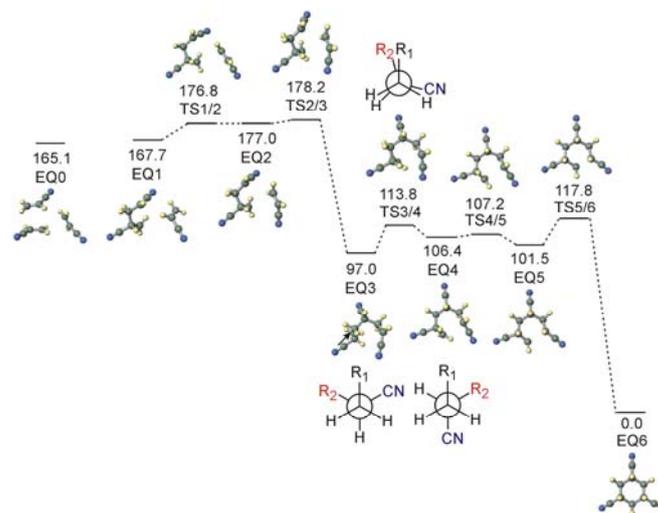
2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究では、アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$; AN)クラスター負イオン($\text{AN})_n^-$ を研究対象に選んだ。溶液中でアクリロニトリルに電子が付着するとアニオン重合反応が起きることが知られている。 $(\text{AN})_n^-$ の安定構造と赤外スペクトル、VDEの計算には、量子化学計算プログラムパッケージ Gaussian 09 を用いた。安定構造と赤外スペクトルは密度汎関数法 (M06-2X) と aug-cc-pVDZ 基底関数の組み合わせにより計算した。VDEは上記の方法で得られた安定構造におけるエネルギーを CCSD/aug-cc-pVDZ により計算して求めた。さらに、 $(\text{AN})_3^-$ の重合反応経路を GRRM11 プログラムを用いて計算した。反応経路は GRRM11 プログラムに含まれる SCW, 2PSHS, IRC 法を用いて求めた。SCW 法による反応経路探索では M06-2X/6-31++G**を用いた。得られた平衡構造(EQ)と遷移状態(TS)のエネルギーを、ゼロ点振動エネルギーの補正を含め、M06-2X/aug-cc-pVDZ を用いて計算した。

3. 結果

図1にアクリロニトリル3量体負イオン($\text{AN})_3^-$ の重合反応経路の計算結果を示す。EQとTSの構造とエネルギー(kJ/mol)も合わせて示した。EQ0~EQ6まで7

個の平衡構造が得られた。EQ0では3個のAN分子間にはCC単結合が存在しない。EQ1, 2では2個のAN分子間で重合反応が起きた結果、CC結合が生成している。EQ3, 4, 5ではさらに重合反応が進行し、3個のAN分子間にCC結合が生成している。最終的には、EQ5で環化反応が起きて6員環をもつ環状化合物(EQ6)が生成することを明らかにした。

図1 GRRM11により計算した $(\text{AN})_3^-$ の重合反応経路

各EQについて赤外スペクトルを計算した結果、Ar-tagging法を用いて測定した $(\text{AN})_3^- \text{Ar}$ の赤外光解離スペクトルがEQ3の赤外スペクトルとほぼ一致することがわかった。図1には、EQ3、EQ4、およびその間の遷移状態TS3/4のNewman投影図を示した。これらのNewman投影図を見ると、EQ3とEQ4が回転異性体であることがわかる。この回転異性化の反応障壁の高さをEQ3, TS3/4のエネルギー差から求めると16.8 kJ/molである。一方、 $(\text{AN})_3^- \text{Ar}$ における $(\text{AN})_3^-$ とAr原子との結合エネルギーを求めたところ、 $(\text{AN})_3^-$ がEQ3の場合7.4 kJ/molと計算された。したがって $(\text{AN})_3^- \text{Ar}$ の内部エネルギーは7.4 kJ/mol以下であり、EQ3の回転異性化の反応障壁よりも小さいことがわかった。よって、 $(\text{AN})_3^- \text{Ar}$ ではEQ3の回転異性化が起きず、EQ4, 5, 6が生成しないと結論した。

$(\text{AN})_3^-$ の光電子スペクトル測定の結果、VDEが1.06、

3.36 eV の 2 つのバンドが観測された。計算で求めた各 EQ の VDE を表 1 に示す。実測と計算の VDE を比較した結果、(AN)₃⁻には EQ1 から EQ5 の 5 種類の構造異性体が共存すると結論した。

表 1 (AN)₃⁻ の VDE の計算結果

isomers	VDE (eV)
EQ0	0.59
EQ1	3.39
EQ2	3.44
EQ3	3.53
EQ4	3.44
EQ5	1.19
EQ6	-0.02

一方、光電子スペクトルには、最も安定な EQ6 が観測されていないことがわかった。その理由として、EQ6 が一旦生成しても直ちに分子や電子の脱離反応が起きるのではないかと考えている。TS5/6 と EQ6 のエネルギー差から、EQ6 が生成する環化反応では 117.8 kJ/mol の余剰エネルギーが発生する。この余剰エネルギーにより、EQ6 から H₂ 分子が脱離する反応が効率よく起きると推測できる。実際、質量スペクトルには、(AN)₃⁻から H₂ 分子脱離したイオン[(AN)₃-H₂]⁻が強く観測された。[(AN)₃-H₂]⁻の光電子スペクトルには VDE が 1.66, 3.89 eV の 2 本のバンドが観測された。この帰属を行い、上記の仮説を検証するため、現在、[(AN)₃-H₂]⁻の安定構造、VDE の計算を進めている。また、EQ6 の VDE がほとんど 0 eV と非常に小さいため、負イオンとして安定に存在できない可能性も考えられる。

4. まとめ

アニオン重合反応の初期過程における反応機構を分子レベルで明らかにするため、(AN)₃⁻の重合反応経路を計算により求めた。その結果、3 個の AN 分子が逐次的に重合し、環状化合物が生成する反応経路が得られた。反応中間体である直鎖化合物の計算赤外スペクトルと VDE は、(AN)₃⁻Ar の赤外光解離スペクトル、および(AN)₃⁻の光電子スペクトルと良く一致した。

5. 今後の計画・展望

今後は(AN)₄⁻など、より大きいサイズのクラスターイオンにおける重合反応機構を明らかにする。重合反応では、環化反応が起きる反応経路と、直鎖ポリマーを生成する連鎖反応が起きる反応経路の 2 つが考えられる。この反応経路の分岐を決定するメカニズムを研究する。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況（どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか）や、継続して利用する際に行う具体的な内容

(AN)₃⁻の赤外スペクトル、VDE の計算により、実測の赤外光解離スペクトル、光電子スペクトルの帰属をつけることができ、(AN)₃⁻および(AN)₃⁻Ar の構造を求めることができた。今後、(AN)₃⁻の光電子スペクトルで、環状化合物(EQ6)が観測されない理由を計算により明らかにする。

平成 23 年度 RICC 利用報告書

平成 23 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. 大下 慶次郎、鈴木 俊法、井口 佳哉、江幡 孝之

「アクリロニトリルクラスター負イオンの赤外光解離分光～重合反応生成物の構造決定」
第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月、札幌

2. 大下 慶次郎、井口 佳哉、江幡 孝之、大野 公一

「アクリロニトリル 3 量体負イオンのクラスター内重合反応経路の解明」
日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月、横浜