

課題名 (タイトル) :

アラインの重合の理論解析

利用者氏名 : 已上 幸一郎

所属 : 内山元素化学研究室

<p>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</p> <p>アラインの重合は 100 年以上不可能であると考えられてきましたが、触媒として銅を作用させることで重合が進行し、ポリオルトアリーレン類が得られることがわかりました。そこで本研究では計算化学的手法を用いてアラインの重合反応の理論的な解析を行いました。</p> <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>Gaussian 09 を用いて DFT 計算を行いました。計算は汎関数として B3LYP, 基底関数として 6-31+G(d) を用いました。系統的に反応経路を探索するために artificial force induced reaction (AFIR) 法を用いて反応中間体と遷移構造を求めました。振動計算により安定構造と遷移構造の虚振動の数が 0 と 1 であることを確認しました。得られた遷移構造に対して intrinsic reaction coordination (IRC) 計算を行うことで対応する局所構造と反応経路がスムーズにつながっていることを確認しました。</p> <p>3. 結果</p> <p>計算モデルとしてベンザインとシアン化銅を用いて理論計算を行いました。その結果、ベンザインの三重結合が銅に配位した後に、ベンザインの炭素-炭素三重結合が銅と CN 結合の間に挿入し、その後銅に対してベンザインが配位・挿入を繰り返すことで重合反応が進行していることがわかりました。また、銅からアラインの LUMO への d-電子の逆供与が極めて重要であることも示唆されました。</p> <p>4. まとめ</p> <p>銅を用いたアラインの重合反応は、配位・挿入型の重合形式で進行していることが示唆されました。</p>	<p>5. 今後の計画・展望</p> <p>今後は反応経路だけでなく、得られたポリマーの構造や電子状態などの理論解析を行うことでこれまで発見されてこなかった未知の物性の探索を行う予定です。</p>
---	--

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1: Yoshihide Mizukoshi, Koichiro Mikami,* Masanobu Uchiyama*

"Aryne polymerization enabling straightforward synthesis of elusive poly(*ortho*-arylene)s"

J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 74-77.