

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

所属 : 和光研究所 基幹研究所
鈴木化学反応研究室

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

分子が2~数百個集まった集合体である分子クラスターで起きる化学反応では、溶液中とは異なる特異な生成物を与える可能性がある。我々はクラスターイオン内で起きる重合反応における生成物の幾何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実験を進めている。実験で得られる赤外スペクトルから構造を決定する際、量子化学計算を用いてクラスターイオンの構造と赤外スペクトルを計算し、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

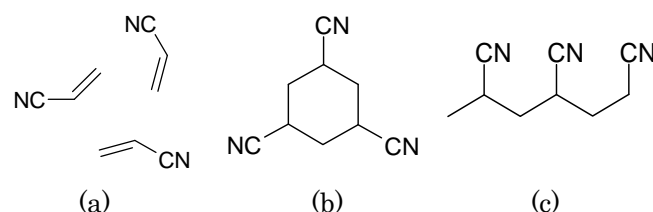
本研究では、アクリロニトリルクラスター負イオン $(\text{CH}_2=\text{CHCN})_n^-$ を研究対象に選んだ。アクリロニトリルは溶液中で電子付着によりアニオン重合を起こすことが知られている。アクリロニトリルクラスター負イオンの構造最適化と赤外スペクトルの計算には、量子化学計算プログラムパッケージ Gaussian 09 を用いた。計算手法は MP2 法と密度汎関数法 (B3LYP, M06-2X)、基底関数は aug-cc-pVDZ などを用いた。

アクリロニトリル 3 量体負イオン $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3)^-$ を MP2/aug-cc-pVDZ で計算した際には、並列 8 CPU、8 GB memory を使用し、構造最適化計算の 1 ステップには CPU time で 15 時間 (実時間で 2 時間)、赤外スペクトルの計算には CPU time で約 5 日 (実時間で 16 時間) を要した。

3. 結果

アクリロニトリル 3 量体負イオン $(\text{CH}_2=\text{CHCN})_3^-$ の構造異性体として、未反応のクラスター (図 1a) と重合反応で生成した化合物を考えた。重合反応生成物

としては、環状 3 量体 (図 1b) と直鎖 3 量体 (図 1c) の 2 種類を予想して計算を行った。



未反応クラスター 環状 3 量体 直鎖 3 量体

図 1 $(\text{CH}_2=\text{CHCN})_3^-$ で予想できる構造異性体

アクリロニトリル 3 量体負イオンで予想した 3 種の構造異性体について B3LYP/aug-cc-pVDZ を用いて計算した赤外スペクトルを図 2 に示す。

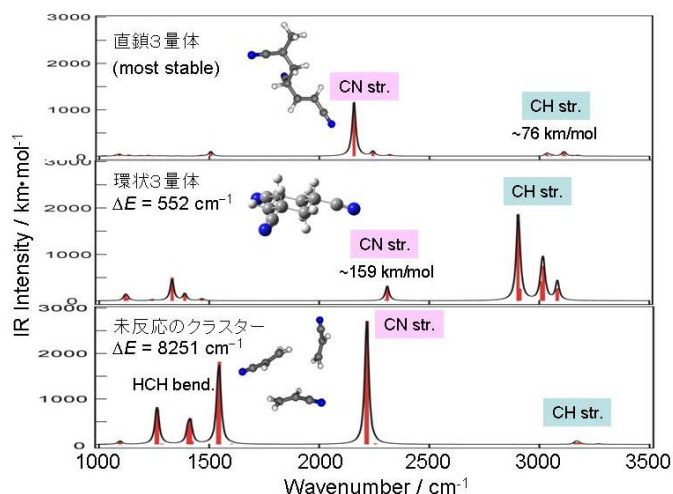


図 2 $(\text{CH}_2=\text{CHCN})_3^-$ の赤外スペクトル (計算)

直鎖 3 量体負イオン (図 2 上段) の赤外スペクトルでは、 2200 cm^{-1} の CN 伸縮振動の強度が 3100 cm^{-1} 付近の CH 伸縮振動よりも強い。一方、環状 3 量体負イオン (図 2 中段) では 3000 cm^{-1} 付近の CH 伸縮振動の強度が強く、CN 伸縮振動の強度は弱い。また、未反応のクラスター (図 2 下段) は $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ に HCH 変角振動に伴う強い吸収があることがわかった。この傾向は、MP2 や M06-2X を用いた場合も同様であった。

よって、3種類の構造異性体は互いに大きく異なる赤外スペクトルを示すことが予想され、赤外光解離分光実験で得られる赤外スペクトルから、どの異性体が主に生成しているかを判断できることを示している。

表1にMP2、B3LYP、M06-2Xで計算した構造異性体間のエネルギー差 ΔE を示す（基底関数はaug-cc-pVDZ）。 $\Delta E=0\text{ cm}^{-1}$ が最も安定な異性体である。汎関数としてB3LYPを用いた場合、直鎖3量体の方が環状3量体よりも 552 cm^{-1} だけ安定である。しかしMP2及びM06-2Xの場合、環状3量体の方が直鎖3量体よりも安定になることがわかった。

表1 (CH₂=CHCN)₃⁻の異性体間のエネルギー差

$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	MP2	B3LYP	M06-2X
直鎖3量体	4653	0	807
環状3量体	0	552	0
未反応クラスター	—	8251	—

4. まとめ

アクリロニトリル3量体負イオンについて3種類の構造異性体を予想し、それぞれ構造最適化計算で安定構造を求め、基準振動数計算で赤外スペクトルを計算した。その結果、3種類の構造異性体は大きく異なる赤外スペクトルを示すことが分かり、実測スペクトルの解釈に有用な情報が得られた。

5. 今後の計画・展望

赤外光解離分光実験によるアクリロニトリル3量体負イオンの赤外スペクトルがまだ得られていないので、その実験を進める。そこで得られた実験結果と計算結果を比較し、クラスター内重合反応生成物の幾何構造を決定する。

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

アクリロニトリル3量体負イオンの赤外スペクトルを計算で求めることができたが、まだ実測との比較には至っていない。また、表1に示した通り、構造異性体間の安定性には計算手法によって違いが見られる。環状3量体負イオンでは、CN基の配向により4種類の

異性体が考えられるので、それらについても赤外スペクトルの計算を行う。また、2量体や4量体など3量体以外のサイズのクラスターイオンについても計算を進め、クラスター内重合反応生成物のクラスターサイズ依存性を研究する。

7. 利用研究成果が無かった場合の理由

本課題は2011年1月に新規開始した課題であるため、現時点では学会発表、投稿論文などで報告できる結果はまとまっていない。しかし、実測の赤外スペクトルの解釈に有用な計算結果が得られつつあり、計算と実験の両面から今後の成果報告につなげる。