

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 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イオン移動度分析、赤外光解離分光などの実験が行われている。実験で得られた赤外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った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究では、アセチレン 3 量体正イオン ($C_2H_2)_3^+$ を研究対象に選んだ。 $(C_2H_2)_3^+$ の反応経路を GRRM11 プログラムにより計算した。反応経路探索には M06-2X/3-21G を用いた。得られた平衡構造(EQ)と遷移状態(TS)の幾何構造を M06-2X/6-31G*を用いて最適化した。各々の最適化構造についてエネルギーを CCSD/aug-cc-pVDZ を用いて計算した。

3. 結果

図 1 にアセチレン 3 量体正イオンの反応経路を計算した結果を示す。EQ と TS の構造とエネルギー (kJ/mol) も合わせて示した。図 1 の左下に、中性アセチレン 3 量体の最安定構造(EQN)を示す。EQN の垂直イオン化ポテンシャル(VIP)は 1071.7 kJ/mol と求まった。この垂直イオン化により得られる正イオン (すなわち、EQN と同じ幾何構造をもつ正イオン) から IRC 計算を行うと、 $(C_2H_2)_3^+$ の安定構造として EQ0 が得られた。この EQ0 を始点として反応経路探索を行った。その結果、43 個の EQ が得られ、ベンゼンイオンも EQ として発見された。EQ0 からベンゼンイオン(図 1 の EQ16) が、8 個の EQ と 7 個の TS からなる 7 段階の反応で生成することが明らかとなった。これは $(C_2H_2)_3^+$ のイオン

移動度分析において、ベンゼンイオンが検出される実験結果 (J.Am.Chem.Soc. **128**, 12408 (2006).) と一致する。

さらに各 EQ の赤外スペクトルを計算で求めたところ、過去に行われた $(C_2H_2)_3^+Ar$ の赤外光解離分光実験で得られたスペクトル (J.Chem.Phys. **131**, 114305 (2009).) と良く一致した。

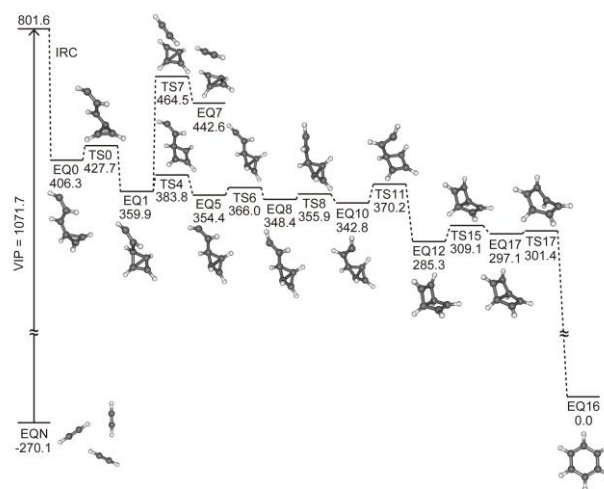


図 1 アセチレン 3 量体正イオンの反応経路

4. まとめ

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、 $(C_2H_2)_3^+$ の反応経路を計算により求めた。その結果、中性アセチレン 3 量体のイオン化によりベンゼンイオンが生成する反応経路が得られた。この結果は、過去に行われた $(C_2H_2)_3^+$ のイオン移動度分析、赤外光解離分光の実験結果と良く一致した。

5. 今後の計画・展望

上記のアセチレン 3 量体正イオンにおける反応経路計算の結果をまとめ、論文として投稿する。今後もクラスターイオンにおける反応、イオン-分子反応における興味ある反応に対し、反応経路計算あるいは新規の実験を適用して反応機構を明らかにしていきたい。

平成 24 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】

Keijiro Ohshimo, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata, Koichi Ohno,

“Anionic Polymerization Mechanism of Acrylonitrile Trimer Anions: Key Branching Point between Cyclization and Chain Propagation”

Journal of Physical Chemistry A 116 (2012) 7937.