

3B07

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(理研・鈴木化学反応¹、京大院理²、広大院理³)○ 大下 慶次郎¹、鈴木 俊法^{1,2}、井口 佳哉³、江幡 孝之³

【序】 溶液中において、アクリロニトリル (AN; $\text{CH}_2=\text{CHCN}$) 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。一方、気相孤立系では、AN クラスター負イオン $(\text{AN})_n^-$ の質量スペクトルにおける magic number の観測結果から、 $(\text{AN})_n^-$ ではクラスター内重合反応が起きると結論された[1]。衝突誘起解離、可視光解離、光電子分光の研究により、 $(\text{AN})_3^-$ では特異的に安定な環状3分子重合体(シクロヘキサン誘導体)が生成すると考えられている[2-4]。赤外分光により $(\text{AN})_n^-$ の構造を明らかとするために、 CO_2 レーザーを用いて $(\text{AN})_n^-$ の赤外光解離分光が試みられたが、 $925\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ の領域では赤外光解離は観測されなかった[5]。本研究では、 $1200\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ の波数領域において赤外光解離分光法により $(\text{AN})_n^-$ ($n=3\text{-}7$) の赤外吸収スペクトルを測定し、量子化学計算の結果と比較することにより、AN クラスター負イオンにおける重合反応生成物の構造について議論する。

【実験・計算手法】 実験は広島大学の装置を用いて行った[6]。AN とアルゴンの混合ガスをパルスバルブから真空中へ噴射し、電子衝撃により $(\text{AN})_n^-$ クラスター負イオンを得た。生成したクラスター負イオンをリフレクトロン型質量分析計を用いて質量選別して検出した。赤外光解離分光の測定では、1 段目の TOF-MS で質量選別された親イオンに赤外 OPO レーザーを照射し、赤外光解離で生成した娘イオンを2 段目の TOF-MS で質量選別して観測した。なお、 $(\text{AN})_3^-$ の赤外光解離スペクトルの測定には、Ar-tagging 法を用いた。さらに理研 RICC を用いて、Gaussian 09 による $(\text{AN})_n^-$ の構造最適化、振動スペクトルの量子化学計算を行った(M062X/aug-cc-pVDZ)。

【結果と考察】 質量スペクトルには $(\text{AN})_n^-$ ($n=2\text{-}8$) とともに、 $(\text{AN})_n^-$ から1 個または2 個の水素原子が脱離したクラスターイオン $[(\text{AN})_n\text{-H}]^-$, $[(\text{AN})_n\text{-H}_2]^-$ の系列が観測された。さらに AN/Ar 混合ガスにおける AN の濃度を 0.005% まで低くすると、 $(\text{AN})_n^-$ に Ar 原子が付加したクラスターイオン $(\text{AN})_n^- \text{Ar}$ も観測された。図1 に質量スペクトルで観測された各クラスターのイオン強度のサイズ分布を示した。図 1a-c の通り、 $(\text{AN})_n^-$, $[(\text{AN})_n\text{-H}]^-$, $[(\text{AN})_n\text{-H}_2]^-$ では $n=3$ のイオン強度が隣接するサイズのクラスターよりも強く、 $n=3$ が magic number であることがわかった。これは過去の研究[1]と一致する。一方、 $(\text{AN})_n^- \text{Ar}$ のイオン強度はサイズ増加とともに単調減少する分布を示した(図 1d)。すなわち、 $(\text{AN})_n^- \text{Ar}$ において $n=3$ は magic number ではないことがわかった。

図 2a に $(\text{AN})_3^- \text{Ar}$ の赤外光解離スペクトルを示した。ここでは光解離による Ar の脱離で生じた娘イオン $(\text{AN})_3^-$ の収量をプロットした。 2080 cm^{-1} 付近に CN 伸縮振動に帰属される強い吸収、 $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ に CH 伸縮振動による弱い吸収が観測された。図 2b-d に計算で得られた $(\text{AN})_3^-$ の赤外スペクトルを示した。この計算ではクラスター内重合反応で生成する可能性がある「直鎖3分子重合体」「環状3分子重合体」の2種類と、「未反応のクラスター」の安定構造及び赤外スペクトルを求めた。さらに、直鎖 $(\text{AN})_3^-$ 及び環状

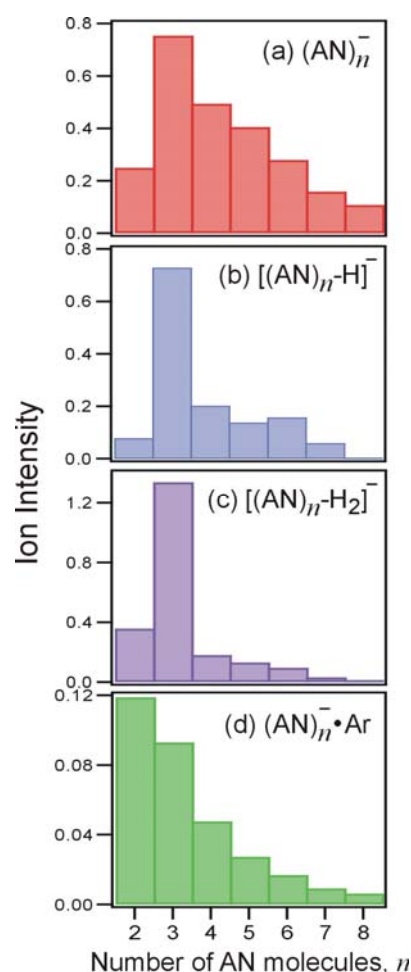


図1 質量スペクトルで観測されたクラスターイオン強度のサイズ分布

(AN)₃⁻と Ar との結合エネルギーを求めたところ、それぞれ 630 cm⁻¹ 及び 96 cm⁻¹ と計算された。よって本実験の波数領域では、どちらの異性体も 1 光子吸収による解離が起きると考えられる。実測と計算のスペクトルを比較すると、実測は直鎖 3 分子重合体の計算結果 (図 2b) と良く一致した。これより (AN)₃⁻Ar ではクラスター内重合反応が起き、直鎖 3 分子重合体が生成すると結論した。この結論は、(AN)_n⁻Ar において magic number が観測されないこと、すなわち特異的に安定なクラスターサイズが存在しないことから支持される。

(AN)_n⁻ (n=4-7) の赤外光解離では親イオンからの AN 1 分子の脱離が観測された。AN 1 分子の脱離をモニターして得られた赤外光解離スペクトルを図 3 に示す。全体的な特徴は (AN)₃⁻Ar のスペクトル (図 2a) と類似しているが、(AN)₄⁻ では 2500 cm⁻¹ 付近にブロードなバンドが観測された。また CH 領域のスペクトルは n=5-7 で構造が現れているのに対し、n=4 ではブロードであった。講演では量子化学計算との比較により、(AN)_n⁻ (n=4-7) の構造について議論する。

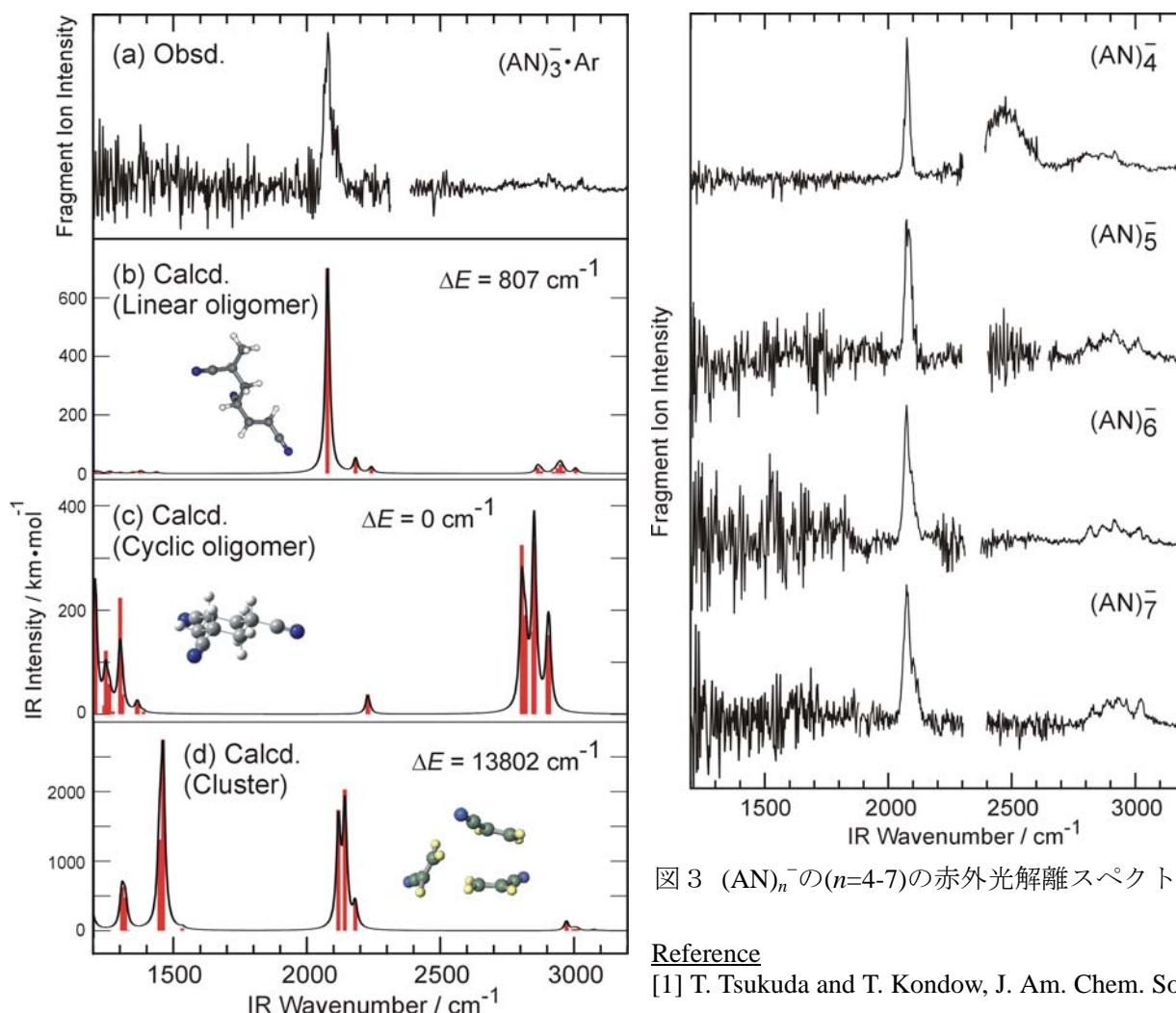


図 3 (AN)_n⁻ (n=4-7) の赤外光解離スペクトル

図 2 (a) (AN)₃⁻Ar の実測赤外光解離スペクトル (b-d) (AN)₃⁻ の計算で得られた 3 種類の構造異性体の赤外スペクトル。振動数の scaling factor は 0.934 を用いた。ΔE は環状 3 分子重合体とのエネルギー差。

Reference

- [1] T. Tsukuda and T. Kondow, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9555 (1994).
 [2] M. Ichihashi, T. Tsukuda, S. Nonose, and T. Kondow, *J. Phys. Chem.* **99**, 17354 (1995).
 [3] Y. Fukuda, T. Tsukuda, A. Terasaki, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 121 (1995), *Chem. Phys. Lett.* **260**, 423 (1996).
 [4] Y. Fukuda, M. Ichihashi, A. Terasaki, T. Kondow, K. Osoda, and K. Narasaka, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7180 (2001).
 [5] M. Ichihashi, Y. Sadanaga, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8287 (1998).
 [6] Y. Kobayashi, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.* **128**, 164319 (2008).