

密度汎関数法による水素結合系メラミン分子の 構造と電子状態の相関

([†] 金沢大院・自然、[‡] 東理大) ○田村溪一郎[†]、井田朋智[†]、水野元博[†]、遠藤一央[‡]

<序>

メラミン分子 (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) は、主にメラミン樹脂の製造に用いられる。メラミンはホルムアルデヒドと反応しメチロールメラミン (2,4,6-tris(hydroxymethylamino)-1,3,5-triazine) となり、それをもとにメラミン樹脂が製造される。樹脂はプラスチック製品の製造において、表面塗装、ラミネート加工、接着剤、難燃材として不可欠である。またメラミンのスルホン酸塩は強度の高いコンクリートの製造にも用いられており我々の生活に欠かすことのできない有機化合物の一つである。

メラミン分子はまた、水素結合による自己組織化を発現し、平面的な単分子層を形成するという興味ある性質を示す。Fig. 1 にメラミンの水素結合ネットワークを示す。この水素結合系の分子の電子状態を解析することで、分子の自己組織化に関する起源を探索することは大変興味深い。

本研究ではいくつかの異なった構造に対するメラミン単分子および水素結合を形成したメラミン二量体それぞれに対して、密度汎関数法を用いた計算から UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)、IR(Infrared spectroscopy) のスペクトルシミュレーションを行い、実測との比較から水素結合による電子状態の変化を解析した。

<計算方法>

計算は全て ADF(Amsterdam Density Functional) プログラム¹で行った。メラミンの単量体、水素結合した二量体を構造最適化し、モデル分子とした。単分子については、水素の向きの違いから C_s 、 C_{3v} 、 D_{3h} の対称性を持つ三つの構造 (Fig.2) を用いた。基底関数は全て TZP、交換相関ポテンシャルは構造最適化、IR には BLYP、UPS には SAOP(Statistical Average of Orbital Potential) を用いた。UPS のスペクトルシミュレーションにおいて、各ピーク強度を Gelius Intensity model² に基づき、HeI(21.2eV) 照射における光イオン化断面積 (Yeh の理論値³) を乗じて算出した。

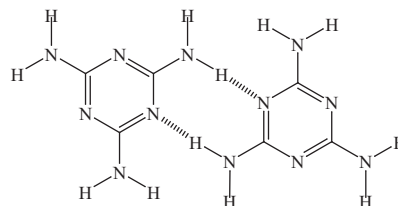


Fig.1 Hydrogen bond network of melamine molecules.

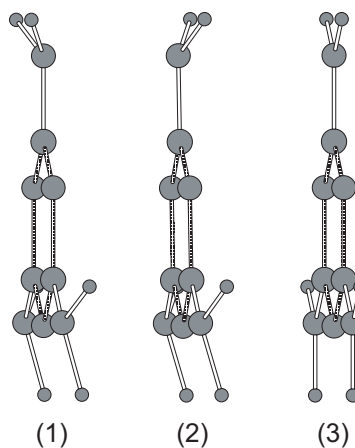


Fig.2 Optimized conformers of melamine molecule. (1) Orientation of hydrogens in one NH_2 coordinating for the opposite direction of the other two NH_2 (C_s symmetry). (2) All the amino-hydrogens pointing in the same direction (C_{3v} symmetry). (3) Three planar amino groups on the triazine ring plane (D_{3h} symmetry).

$$I_i \sim \sum_A \sum_{p(A)} |C_{ip}|^2 \sigma_{p(A)}$$

ここで C_{ip} は i 番目の KS 軌道の LCAO 係数であり、 $\sigma_{p(A)}$ は光イオン化断面積である。得られた各輝線スペクトルに対し Gauss 型分布関数の重ね合わせとしてスペクトルシミュレーションを行った。

<結果>

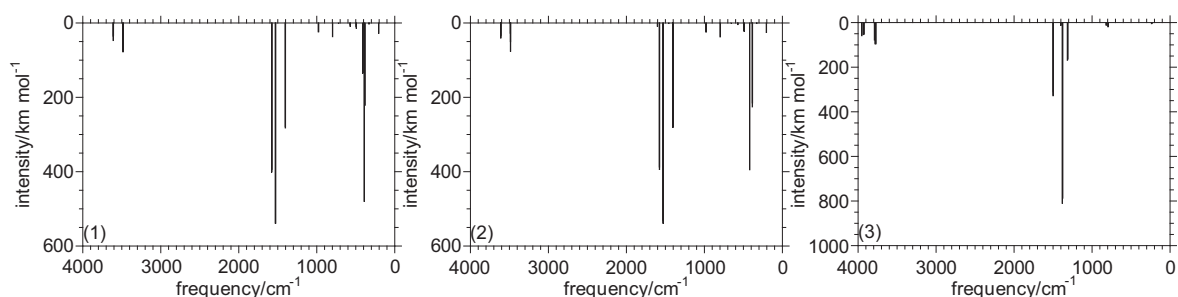


Fig.3 Calculated IR spectra for three conformers of melamine molecule at BLYP/TZP level by ADF program. (1) C_s , (2) C_{3v} and (3) D_{3h} symmetry.

構造最適化の結果、単分子メラミンの場合、 C_s の構造 (Fig.2(1)) が最も安定な構造であることが解り、次に C_{3v} (Fig.2(2))、 D_{3h} (Fig.2(3)) が最も不安定であることが解った。

Fig.3 に各構造における IR 計算結果を示す。(1)、(2) と (3) のスペクトルの比較から、 D_{3h} 対称性を示す平面メラミン分子では -NH_2 の水素がトリアジン環と同じ面にあることにより、 3600cm^{-1} と 3480cm^{-1} 付近にある NH の対称伸縮、非対称伸縮のピークが高波長側にシフトし、 970cm^{-1} 、 490cm^{-1} 付近の NH_2 の揺れ、および 380cm^{-1} 付近の NH_2 のねじれによるピークが消滅することが解った。

Fig.4 に実測スペクトルとシミュレーションスペクトル (C_s) の比較を示す。シミュレーションスペクトルは各ピークをよく再現しておりピークの帰属を行うことができた

発表では各構造における振動数の詳細、UPS のシミュレーション結果、単分子と水素結合を含む二量体の IR スペクトルの比較などを詳しく報告する。

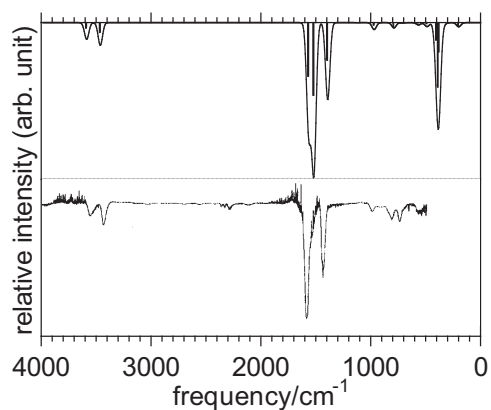


Fig.4 Calculated(upper) and observed⁴(lower) IR absorption spectrum of melamine molecule. Conformer of C_s symmetry was employed with scaling factor of 0.955⁵.

¹ADF 2008. 01, SCM, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>

²U. Gelius, K. Siegbahn, Faraday Discuss. Chem. Soc. **54**, 254 (1972).

³J.-J. Yeh, "Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters" Gordon and Breach Science Publishers (1993).

⁴Yu-Lin Wang, Alexander M. Mebel, Chung-Jen Wu, Yit-Tsong Chen, Ching-Erh Lin, Jyh-Chiang Jiang, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **93**, 3445 (1997).

⁵G. Rauhut and P.J. Pulay, J. Phys. Chem., **99**, 3093 (1995).