

## ランタノイドで活性化されたアセトンクラスターにおける 反応経路：質量分析と量子化学計算による研究

(電通大院情理工) ○岩崎秀紀・山北佳宏・下川原翔太・齋藤広大

### Reaction pathways of acetone clusters activated by lanthanides: mass analysis and quantum chemical calculations

(The University of Electro-Communications) ○IWASAKI, Hidenori; YAMAKITA,  
Yoshihiro; SHIMOKAWARA, Shota; KOUDAI, Saito

【序】金属とその配位子に対する研究は、材料科学の基礎研究として重要である [1,2]。Sm, Erのようなランタノイド金属は、発光材料やレーザーに使われる光学的性質[3]、高スピン状態による磁氣的性質[4]、水系溶媒における触媒的性質[5]で興味を持たれている。また、酸素や硫黄を含む官能基を引きつける性質がある。本研究では、アセトンおよびメチルエチルケトンが配位したランタノイド金属の質量スペクトルと量子化学計算から、カルボニル基の反応性を研究した。

【実験・計算】レーザー蒸発法と超音速分子線を用いて、Er、Sm、Laに対してアセトンまたはメチルエチルケトンが配位したクラスターイオンを生成し、反射型飛行時間質量解析計で質量スペクトルを測定した。配位子となるこれらの分子はアルゴンをシードガスとして約3800 Torrの押し圧でパルスバルブから噴出させた。また、Gaussian 03及び09を用いて平衡構造を求めた。汎関数はB3LYPまたはM06-2X、基底関数はC、H、Oに対しては6-31Gまたは6-31G(d,p)、ランタノイドにはMWB28を用いた。得られた平衡構造から、グローバル反応経路マップ探索プログラム(GRRM14) [6-8]による反応中間体解析(SCW法)[9]や固有反応経路追跡を行った。

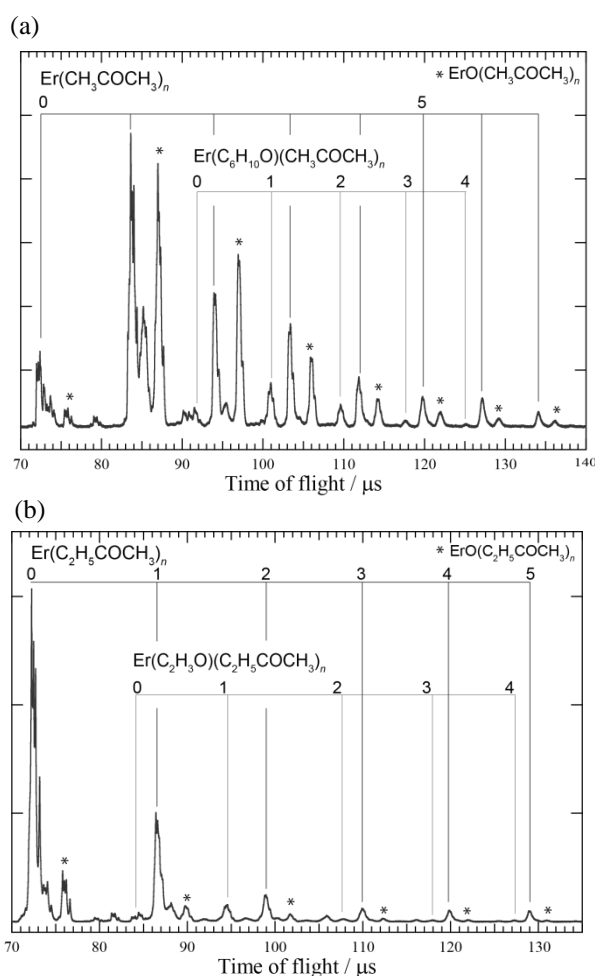


Fig. 1 Mass spectra of Er -ketone clusters. (a) Mass spectrum of Er - acetone clusters. (b) Mass spectrum of Er - methylethyl ketone clusters.

【結果・考察】Er とアセトンによる実験ではアセトンが複数配位した  $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n^+$  の他に、 $\text{Er}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n^+$  が観測された [Fig. 1(a)]。実験は真空孤立条件下で行われ、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  が混入する余地はない。したがって、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  はメシチルオキシド  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$  によるものと推定され、これはアセトン 2 分子が反応して生成したと考えられる。最も可能性のある反応は、式(1)で示されるようなアルドール付加反応により水が引き抜かれるものである。



式(1)の反応を、中性アセトン 2 分子のみの場合と、これに  $\text{La}^+$  が加わった場合で GRRM の SCW 法により反応経路を求めたところ、Fig.2(a), (b)のエネルギーダイアグラムがそれぞれ得られた。Fig.2(a), (b)の T-TS1/2 を比べると、(a)の 230.0 kJ/mol に対して(b)では 2.0 kJ/mol と反応障壁が低くなっていることがわかる。この結果は、(a)

ランタノイドイオンが気相中で触媒的に作用したことを示している。さらに、ランタノイドが加わると 15.6 kJ/mol の吸熱反応から 141 kJ/mol の発熱反応になると計算された。

一方、メチルエチルケトンを付加したクラスターでは、 $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3)_n^+$  のピークの外に、 $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3)_n^+$  のピークが観測された[Fig. 1(b)]。上述のような縮合反応によるピークは観測されず、脱水反応は確認されなかった。

Ti または Cu にアセトンが配位したクラスターイオンについても同様の実験を行ったが、メチルエチルケトンの実験結果と同じく脱水・縮合反応をしたと思われるピークは確認されなかった。

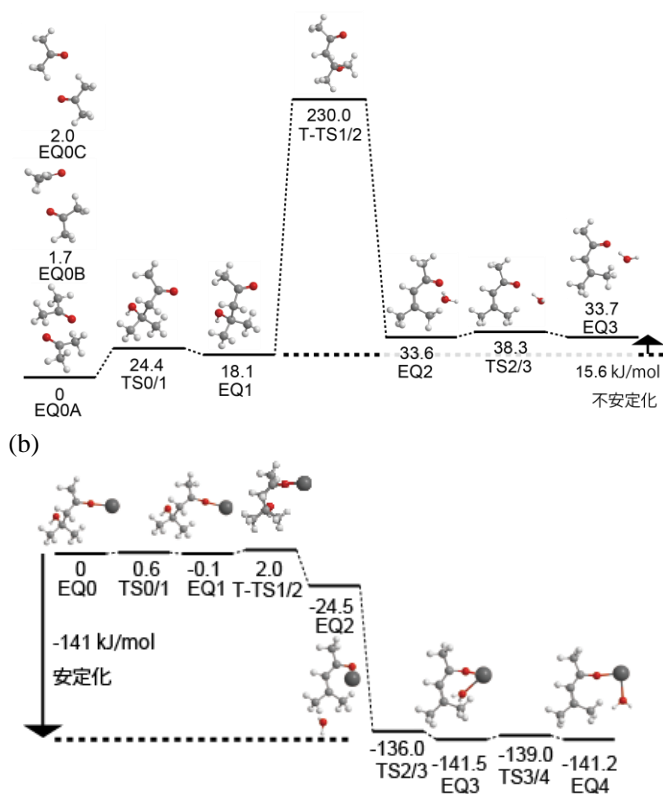


Fig. 2 Energy diagram of aldol reaction. (a) Energy diagram of  $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$ . (b) Energy diagram of  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2^+$ .

[1] H. Haberland, ed, "Clusters of Atoms and Molecules", Springer Verlag (1994). [2] J. A. Blackman, ed, "Metallic nanoparticles", Elsevier Science (2008). [3] K. Kuriki, Y. Koike, and Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102**, 2347 (2002). [4] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2nd Edition, Wiley (2006). [5] M. Hatanaka and K. Morokuma, *ACS Catal.* **5**, 3731 (2015). [6] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277-282 (2004). [7] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742-5753 (2005). [8] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933-8941 (2006). [9] S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 174306/1-7 (2006).