

(東北大院理) 角山 寛規、中川原 若奈、美齊津 文典、大野 公一

序 アニオン重合反応はアルカリ金属のような電子供与体から電子吸引性の置換基を持つビニル化合物への電子移動によって開始される反応であり、凝縮相において多くの研究がされている。この反応は大まかに重合開始・成長・重合停止の3つの段階に分けることができ、気相クラスターは複雑な溶媒効果を除いて反応素過程の情報を得るといふ点で、この反応開始段階の有用なモデルとなることが期待される。我々はこれまでにアルカリ金属 ($M=Li, Na, K$) とビニル分子 (アクリロニトリル; $CH_2=CHCN$, AN、アクリル酸エステル; $CH_2=CHCOOR$, AE など) からなるクラスターについて、アルカリ金属の種類によらず重合環化反応によってシクロヘキサン誘導体が生成することを報告した [1,2]。一方、アルカリ金属 - プロピオール酸メチル ($HC\equiv CCOOCH_3$; MP) クラスターでは、Li の場合には環化反応を示す魔法数が観測されないのに対して、Na, K では魔法数が観測されている。本研究では、クラスター内アニオン重合反応における金属原子依存性を明らかにするために、高温に対応したパルスバルブを利用して生成した Cs 原子と重合性有機分子からなるクラスターを生成し、光イオン化質量スペクトルの測定を行った。はじめに、以前報告した M-AN 系 ($M=Li, Na, K$) と Cs-AN 系とを比較し、ビニル分子のクラスター内重合反応における金属原子依存性について考察した。さらに M-MP 系と Cs-MP 系の比較を行い、現れる魔法数の金属原子依存性について考察した。

実験 Cs 原子は、加熱したパルスバルブ ($\sim 250^\circ C$) を原子線源として用い、直交方向から He で希釈した重合性有機分子を別のパルスバルブから噴射して生成した分子線と衝突・反応させ、Cs-有機分子クラスターを生成した。生成したクラスターをスキマーで切り出し、飛行時間型質量分析計の加速領域で一光子イオン化し、リフレクトロン型飛行時間質量分析計で検出した。Li, Na, K を含むクラスターは、レーザー蒸発法とパルス分子線を組み合わせ生成した。

結果・考察 図 1 にレーザー蒸発法により生成した $K(AN)_n$ と高温パルスバルブを用いて生成した $Cs(AN)_n$ の光イオン化質量スペクトルを示す。以前に報告した $n = 3k$ ($k=1-4$) の強度異常 (魔法数) については Cs-AN クラスターでも同様に観測された。この結果から、AN 分子のクラスター内重合反応では金属の種類や生成法によらず重合環化反応が起こっていることがわかる。つまり、レーザー蒸発法によって生成する高い並進エネルギーを持つ原子や電子励起状態にある原子が反応に寄与しているわけではない。また、今回の測定から K-AN 系に比べて Cs-AN 系では $n = 6, 9$ など複数の環状化合物生成に対応する魔法数が顕著に観測されており、より大きな原子半径を持つ金属原子で環生成が起こりやすいことが考えられる。また、以前報告した [1] ように M-AN クラスター ($M=Na, K$) では、環化反応の反応熱による H_2 および HCN の脱離が観測されている。 H_2 の脱離については $n = 3, 6$ からのみ観測され、HCN の脱離は $n \geq 3$ で観測されている (図 1 (a))。Cs-AN 系でも $n = 3, 6$ からの H_2 の脱離は観測されたが、HCN の脱離についてはほとんど観測されなかった。これらの脱離に必要なエネルギーは量子化学計算 (B3LYP/6-31+G(d)) から、 $0.86-1.11$ eV (H_2)、 $0.72-0.95$ eV (HCN) と見積もられていることから、この違いは生成物の安定性を反映していない。また、Cs-AN 系でも重合反応を示す結果は得られているため、金

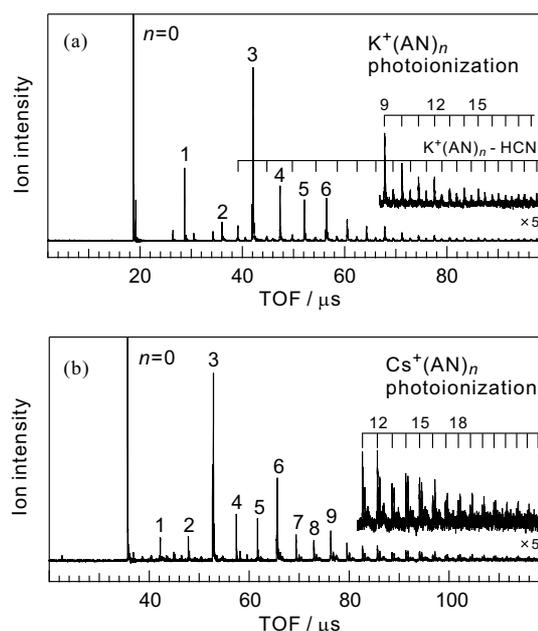


図 1: $K(AN)_n$ (a) および $Cs(AN)_n$ (b) の光イオン化質量スペクトル (イオン化光 5.64 eV)

属の種類や生成法によらず重合環化反応が起こっていることがわかる。つまり、レーザー蒸発法によって生成する高い並進エネルギーを持つ原子や電子励起状態にある原子が反応に寄与しているわけではない。また、今回の測定から K-AN 系に比べて Cs-AN 系では $n = 6, 9$ など複数の環状化合物生成に対応する魔法数が顕著に観測されており、より大きな原子半径を持つ金属原子で環生成が起こりやすいことが考えられる。また、以前報告した [1] ように M-AN クラスター ($M=Na, K$) では、環化反応の反応熱による H_2 および HCN の脱離が観測されている。 H_2 の脱離については $n = 3, 6$ からのみ観測され、HCN の脱離は $n \geq 3$ で観測されている (図 1 (a))。Cs-AN 系でも $n = 3, 6$ からの H_2 の脱離は観測されたが、HCN の脱離についてはほとんど観測されなかった。これらの脱離に必要なエネルギーは量子化学計算 (B3LYP/6-31+G(d)) から、 $0.86-1.11$ eV (H_2)、 $0.72-0.95$ eV (HCN) と見積もられていることから、この違いは生成物の安定性を反映していない。また、Cs-AN 系でも重合反応を示す結果は得られているため、金

属の種類に依存している可能性も低いと考えられる。レーザー蒸発法で生成したアルカリ金属原子が高い並進エネルギーを持つ可能性があるのに対して、Cs 原子線では並進エネルギーを低く抑えることができるため、内部エネルギーは前者に比べて小さいことが予想される。したがって、HCN の脱離についてはレーザー蒸発法による高い並進エネルギーの影響もしくは電子励起状態が寄与している可能性が考えられる。また Cs-AE クラスターについても、以前報告した [2] のと同様に $n = 3, 6$ の魔法数および $n = 3$ からのアルコールの脱離が観測され、クラスター内重合環化反応の存在が明らかとなった。

図 2 に $M(MP)_n$ ($M=Li, Na, K$) および $Cs(MP)_n$ の光イオン化質量スペクトルを示す。図中の \square は、サンプル中の不純物である水を含むクラスター $M^+(MP)_n(H_2O)_m$ であり、 \circ は $n = 2$ から質量数 14 のフラグメントが脱離したイオンに帰属できる。Li($MP)_n$ のイオン強度はクラスターサイズに対して単調に減少するのに対して、Na, K, Cs の場合には $n = 3$ が強く観測され、アルカリ金属原子の半径が大きくなるにつれてその傾向は顕著になっている。一方、レーザー蒸発で直接生成した K^+ イオンと MP の反応によって生成した $K^+(MP)_n$ クラスターの質量スペクトルでは、 $K^+(MP)_3$ のイオン強度は特に強く観測されなかった。したがってこの魔法数はアルカリ金属 - ビニル分子系の場合と同様に中性クラスターの安定性を反映していると考えられる。M(MP) ($M=Li, Na, K$) 1:1 錯体について行った量子化学計算の結果から、どの金属原子の場合にもアルカリ金属から MP 分子への電子移動が起こることが示唆され、M-MP 系でも M-AN 系など同様のアニオン重合反応が起こる可能性がある。この場合に生成する重合体は、直鎖状のポリアセチレンもしくは共役 π 電子を持つ環状化合物である。直鎖状構造では重合度 (n) に対する安定性の変化は小さいことが予想されるのに対して、環状構造では $n = 3$ の場合に芳香族性を持つベンゼン誘導体を生成できるために、他のサイズに比べて安定な生成物を与えることができる。したがってこの魔法数は $n = 3$ におけるベンゼン誘導体生成に起因すると考えられる。量子化学計算からは、アルカリ金属原子の種類によらず MP 分子への電子移動が同程度であると見積もられたのに対して、実測の魔法数の傾向は Li 原子とその他の金属原子の場合で異なっている。この違いは、主にクラスター内ベンゼン誘導体生成反応の反応障壁の高さが金属原子によって異なるために現れると考えられる。クラスター内で重合反応が起こる場合には、アルカリ金属に MP 分子が結合した初期構造からより重合に有利な構造を経て反応が進行すると考えられ、その反応障壁の高さは M-MP 結合エネルギーと相関があると予想される。量子化学計算から Li(MP) の結合エネルギーは 32.3 kcal/mol であるのに対して、K(MP)、Na(MP) ではそれぞれ 16.9, 12.7 kcal/mol と見積もられた。したがって、K および Na では Li に比べ反応障壁が低いと予想される。つまり、重合環化反応の有無は、アルカリ金属の種類による反応障壁の高さを反映していると考えられる。

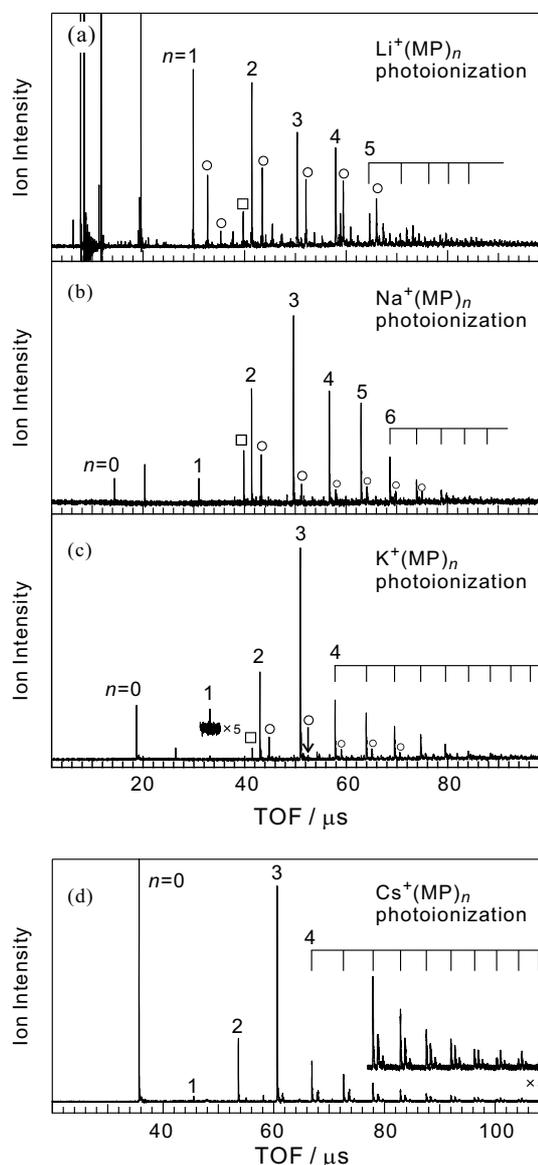


図 2: $M(MP)_n$ ($M=Li, Na, K, Cs$) の光イオン化質量スペクトル (イオン化光 5.64 eV)