

1P120

H₆C₂O₂ の GRRM 自動探索

(量子化学探索研究所¹)

○時子山 宏明¹, 渡邊 啓正¹, 大野 公一¹

Exploring isomerization pathways of C₂H₆O₂ by using the GRRM-Basic program

(Institute for Quantum Chemical Exploration¹)

○Hiroaki Tokoyama¹; Hiromasa Watanabe¹; Koichi Ohno¹

【Abstract】

The authors have been developed GRRM/SCC-DFTB program to carry out the Scaled Hypersphere Search (SHS) method1 with Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB) method2 for electronic state calculation. This GRRM/SCC-DFTB method was used to explore isomers and reaction pathways for a chemical formula of C₆H₆ with just one node. We calculated C₂H₆O₂ isomers and reaction pathways within a node and between nodes by using the GRRM-Basic, which is based on GRRM 1.22 program. One of isomers for C₂H₆O₂ is ethylene-glycol, which it has multiple OH groups. It is important for molecular science and interested industrially.

In C₂H₆O₂, the number of EQs is 122, TSs is 775, and DCs is 711 by B3LYP/6-31G(d) level in 6 days for 14 minutes with a lot of reaction pathways.

【序】2004年に開発された超球面探索法(SHS法)¹は、非調和下方歪(ADD)を辿ることで、固有反応座標(IRC)上の平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する方法である。

以前、ランダムに配置した炭素原子6個及び水素原子6個の炭化水素を初期構造としたC₆H₆異性体の自動探索をGRRM / SCC-DFTBプログラムを用いて行った事を報告した²。このプログラムは電子状態計算に対して半経験的方法であるSelf-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB)法³をSHS法と併せて実行するためのプログラムを筆者らは開発し高速に精度良く化学反応経路を1ノード内で自動的に探索できることを報告している。

そこで、GRRMプログラム1.22をノード間及びノード内で並列化できるようにしたGRRM-Basicを用いて反応経路自動探索を行った。超球面探索に非常に多くの勾配計算を行うため、*ab initio*計算と組み合わせた場合は莫大な計算時間がかかってしまうが、*ab initio*法の代わりにSCC-DFTB法を用いると大幅に高速化され、全面探索において、最安定構造であるベンゼンを含む約2000個のEQが約1年と数ヶ月で自動的に得られ、同計算をGRRM-Basicを用いることで12日間で終わることをすでに報告している。

今回、OH基を複数持つので分子科学的に重要であり、主に不凍液やポリエステル繊維の原料として工業的にも興味を持たれるエチレングリコールの分子式C₂H₆O₂についてGRRM自動探索を適用し、全面的な探索結果を得たので報告する。

【方法】ランダムに配置したC₂H₆O₂を初期構造とし、各異性体の自動全面探索を行った。その結果、B3LYP/6-31G(d)レベルでEQ122個、TS775個、DC(UpDC+DownDC)711(79+632)個を28コア

で6日間14分間で得られている。

【結果と考察】 $C_2H_6O_2$ では最安定構造から26個までが飛びぬけて安定で100kJ/mol以下に存在し、約130kJ/mol程エネルギーが高くなり27~104番目までの異性体にかけて緩くエネルギーが不安定化し、200~450kJ/molの範囲に存在している。また、105番目、106番目と2段階で、それ160kJ/mol程不安定化するという階段状の曲線を得ることが出来た。(図1参照)このことは図1の同形の構造異性体がどのように分布しているかを表す色の並びを確認すると、121個の異性体中、22種類の構造異性体で分類できてしまうことに由来していると考えている。つまり、エチレングリコールはOH基を複数持つことで回転異性体などが多く存在するためだと考えている。エチレングリコールの製造法としては、エチレンクロルヒドリン法、二塩化エチレンのけん化法、ホルムアルデヒド法(du Pont法)、エチレンの直接酸化法、液相酸化法(Halcon法など)、合成ガス法(UCC法)が知られている。今回得られた解離構造でもメタン、一酸化炭素、水やアセチレン、水分子二量体やエチレン、酸素、水素やメタノール、一酸化炭素、水素などが得られており、それらの一部の合成経路も報告する。

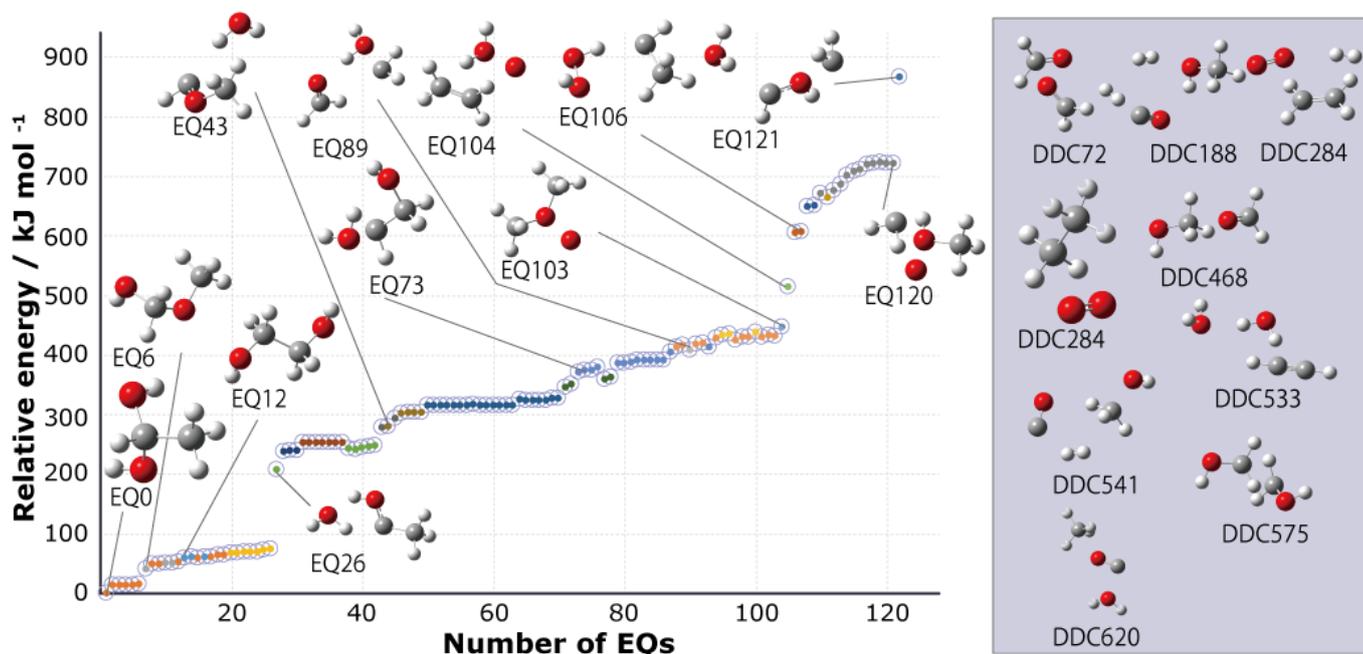


図1 $C_2H_6O_2$ 異性体(EQ)数曲線

エネルギー(B3LYP/6-31G(d)レベル)の順にEQの数を積算して得た曲線である。また、淡青色○印はEQのエチレングリコールを最安定構造とした際の相対エネルギーで表しており、○印の中の各色の●印の色が同色の場合、同形の構造異性体を表している。

参考文献：

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 89334
- 2) a) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 702.
b) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1284.
- 3) a) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
b) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678