

未知分子の量子化学探索：PAH 2量体型炭化水素の構造と安定性

¹量子化学探索研究所, ²東北大院理, ³情報・システム研究機構, ⁴チューリッヒ大学
○大野公一^{1,2}, 佐藤寛子^{1,3,4}, 岩本武明²

Quantum Chemical Exploration of New Molecules: Structure and Stability of Dimerized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

○Koichi Ohno^{1,2}, Hiroko Satoh^{1,3,4}, Takeaki Iwamoto²

¹Institute for Quantum Chemical Exploration, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, ³Research Organization of Information Systems, ⁴Department of Chemistry, University of Zurich

【Abstract】 Investigation of new molecules based on quantum chemical explorations of potential energy surfaces (PES) is important in molecular science. New types of hydrocarbon molecules were constructed by dimerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), such as naphthalene, perylene, and coronene. Their stabilities were studied by automated reaction-path-search techniques, and interesting characteristics were discovered.

【序】 未知のまま眠っている埋蔵分子を、ポテンシャル表面の量子化学探索によって発掘し、その性質を明らかにすることは、分子科学における課題として興味深い。今回、我々は、ナフタレン、ペリレン、コロネンなどの多環芳香族炭化水素 PAH が 2 量化した籠状炭素骨格をもつ新奇多面体炭化水素が存在していることを見出し、その安定性について反応経路自動探索 (SHS-ADDF) 法 [1] によって解析し、興味深い結果を得たので報告する。

【方法】 各 PAH 分子の初期構造の結合長を $CC=0.144$ nm, $CH=0.109$ nm、結合角を 120° とし、2 分子を 0.150 nm の間隔で重ねた構造から、B3LYP/6-31G(d) レベルで 1 重項状態を指定して構造最適化した。電子状態計算には Gaussian プログラム g09 を使用し、構造最適化は GRRM プログラム [2] を用いて行った。得られた構造は、B3LYP/cc-pVDZ レベルで再構造最適化した。2 量体の平衡構造 EQ0 の周囲の最低エネルギー障壁を調べるため、GRRM プログラムの SHS-ADDF 法 [1] を用い、1 点周りの反応経路を自動探索した。EQ-TS-EQ のエネルギープロファイルは、GRRM 出力の自動解析可視化ツール GRRM-GDSP [3] を用いて描画した。

2 量体構造の化学結合状態については、QTAIM 理論 [4] に基づく AIM2000 [5] による電子密度解析によって、bond-critical-point の存在を確認した。

【結果・考察】 **C₁₀H₈ 2 量体** ナフタレン分子を 2 枚重ねて構造最適化することで得られた C₂₀H₁₆ 分子の構造 (D_{2h}) を Fig.1 に示す。CH 結合長はほとんど変化せず、ナフタレン相当の骨

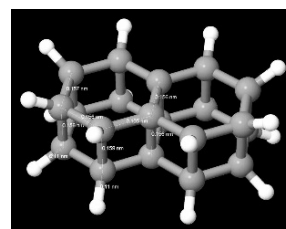


Fig. 1. Naphthalene-dimer C₂₀H₁₆ (D_{2h})

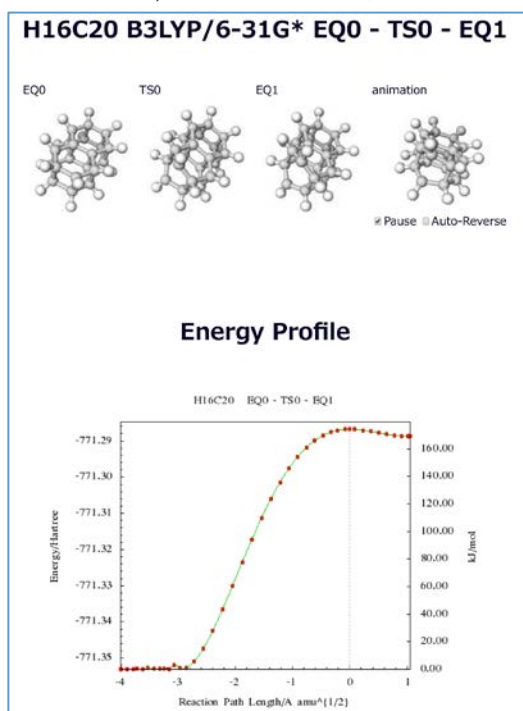


Fig. 2. Lowest TS of C₂₀H₁₆ from EQ0 to EQ1

格はCC結合長が0.156-0.157 nmに伸びるものの、分子面はほぼ平面のまま、2分子間が分子面に垂直な0.156-0.159 nmの10個のCC結合で結ばれている。すべてのCC結合がやや長めの単結合であり、各炭素原子は4価となっていることがわかる。ナフタレン2分子と比べ、2量体構造は1135.1 kJ/mol高いエネルギーをもつことが確認された。これは、Fig.1のナフタレン2量体が2分子のナフタレンに解離するとき放出するエネルギーに等しい。2量体構造EQ0の周囲の最低エネルギー障壁のTSを経る反応経路(EQ0-TS-EQ1)のエネルギープロファイルをFig.2に示す。2量体構造の周囲の最低エネルギー障壁は165.0 kJ/mol(零点エネルギーZPE補正值)でかなり高いため、2量体は熱的に安定で非常に高温にならない限り存続する。一方、このエネルギー障壁を経た構造EQ1は、EQ0より158.6 kJ/mol高エネルギーで、ナフタレン環β位の炭素原子どうしを結ぶCC結合1組が切断されており、EQ1からEQ0へのエネルギー障壁は6.4 kJ/molと非常に低く、EQ1からは容易にEQ0に戻ると予想される。

C₂₀H₁₂ 2量体 ペリレン分子2個を重ねて構造最適化することで、分子間が20個のCC単結合で垂直に結ばれたD_{2h}構造の2量体分子が得られた。この2量体分子は、最低エネルギー障壁が169.6 kJ/molであり、非常に安定な分子であることがわかった。

C₂₄H₁₂ 2量体 コロネン分子2個を重ねて構造最適化を行った場合は、各分子の24個C原子のうち、コロネン分子の外周に位置する12個のC原子だけが分子間で垂直に結ばれたD_{6h}のカプセル状構造(Fig.3)が得られた。CC結合長は、コロネン分子の炭素骨格のうち中央の6員環のCCは0.142 nm、放射状CCは0.151 nm、外周のCCは0.154 nm、2分子を垂直に結ぶCCは0.157 nmであり、6回対称のカプセル上下面中央の6員環は芳香環相当のCC結合からなるが、それ以外のCC結合はすべて単結合相当になっていることがわかった。中央の6員環のCC結合長0.142 nmは、グラファイトのCC結合長に等しい。カプセル上下面中央の2つの6員環の間隔は、0.286 nmであり、これは、グラファイト中のゲラフェン層の間隔0.335 nmよりかなり短い。Fig.3のコロネン2量体は、コロネン2分子と比べ、2005.9 kJ/mol高エネルギーである。これは、コロネン2量体が2分子のコロネンに解離するとき放出するエネルギーに等しい。

コロネン2量体の平衡構造EQ0の周囲の最低エネルギー障壁TS0を経由してカプセル側面の結合が開いた構造EQ1に至る反応経路のエネルギープロファイルをFig.4に示す。ZPE補正後のTS0の高さは、250.6 kJ/molであり、コロネン2量体は非常に安定な分子である。

【結論】 PAH分子は2量化してエネルギーを貯蔵した高エネルギー物質となる可能性があることがわかった。

【参考文献】

- [1] K. Ohno, *Chem. Rec.* **16**, 2198-2218 (2016).
- [2] GRRM14, S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno (2014).
- [3] K. Ohno, http://iqce.jp/SRPS/GRRM-GDSP_DEMO_e_new.HTM
- [4] R.F.W. Bader, "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Oxford Press, 1990.
- [5] F. Biegler-König, *J. Comput. Chem.* **21**, 1040 (2000).

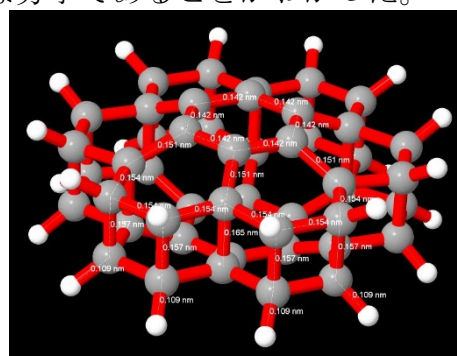


Fig. 3. Coronene-dimer C₄₈H₂₄ (D_{6h})

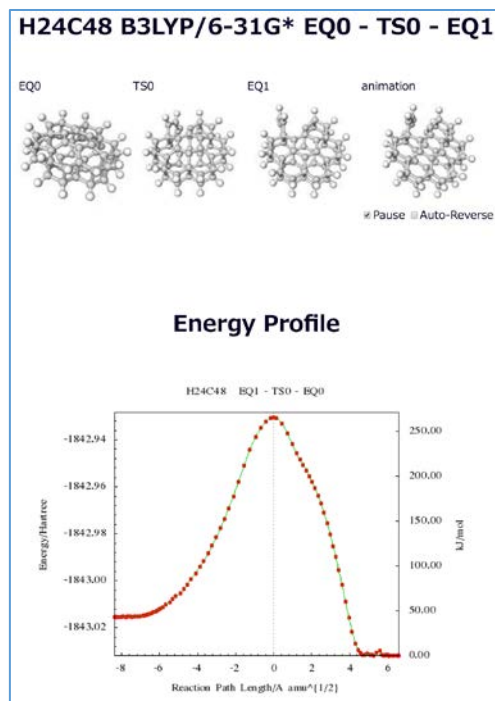


Fig. 4. Lowest TS of C₄₈H₂₄ from EQ0 to EQ1