

GRRM による酸化グラフェンの構造探索

東大院新領域

○今井泰正, 佐々木岳彦

【序】酸化グラフェン (Graphene Oxide; GO) は、親水性、酸性、表面積が広い、修飾が容易であるなどの性質を有しており、触媒の担体として広く利用されている。当研究室でも GO をアミノプロピル基で修飾し、二酸化炭素とスチレンオキサイドからのカーボネート生成反応の触媒に利用する[1]などの研究を行っている。GO を利用した触媒に関する反応機構を解明する上で、適切な GO の構造モデルを求める必要がある。複数の著者らによって実験から推定された GO の構造モデルが提唱されている[2,3]。本研究では GRRM を用いた構造探索によって GO の平衡構造 (EQ) を求め、先行研究によって提示されている既存モデルとの比較も交えながら GO の構造モデルについて検討を行った。

【計算方法】計算プログラムは GRRM17[4]と Gaussian16[5]を使用した。探索の初期構造を GRRM の MIN 計算による構造最適化によって求め、その後 I-ADDF 計算による構造探索を行った。計算レベルは HF/STO-3G を用いた。EQ についてエネルギーや構造を議論する際には B3LYP/6-311G で再計算した。

【結果と考察】GO のモデルとして、グラフェンシートの末端を水酸基とカルボキシル基によって修飾したモデル (以下、グラフェンシート修飾モデル) について組成の異なる 3 つ ($C_{18}H_{10}O_7$, $C_{32}H_{14}O_6$, $C_{34}H_{14}O_{12}$) と Dékány らの先行研究[3]に基づくモデル (以下、Dékány モデル) を用いた。I-ADDF 計算による構造探索では、主に LADD と Nlowest の 2 値で構造探索の範囲を制御する。異なる LADD の値でグラフェンシート修飾モデルについて構造探索を行った後、得られた EQ の比較を行った結果、LADD の値によって得られる EQ のエネルギー分布が変化することを確認した。また、グラフェンシート修飾モデル

($C_{32}H_{14}O_6$) の構造探索の結果、得られた 564 個の EQ は 4 つの領域を示す。各領域で構造の特徴によって分類し、GO に関する 14 種類の部分的特徴を確認することができた。更に、Dékány モデルについての構造探索では、一部の水酸基の酸素原子が近傍の炭素原子とエーテル結合を形成して環化することでより安定化することがわかった。その他の詳細については当日に報告する。

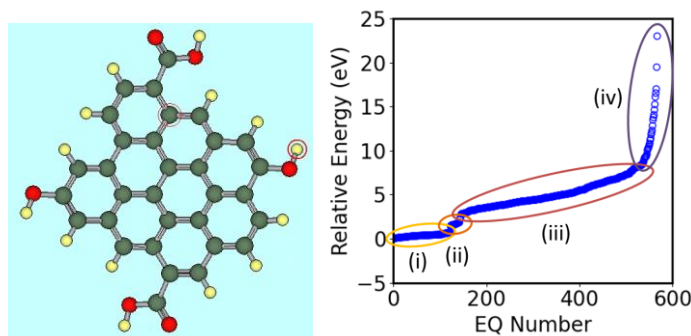


図1 グラフェンシート修飾モデル($C_{32}H_{14}O_6$)の探索初期構造(左)とその構造探索で見つかった EQ のエネルギー分布(右)。

【参考文献】

- [1] V. B. Saptal, T. Sasaki, K. Harada, D. Nishio-Hamane, B.M. Bhanage, *Chem Sus Chem*, **2016**, 9, 644.
- [2] P. P. Brisebois and M. Sijaj, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 1517.
- [3] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2740.
- [4] S. Maeda *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2018**, 39, 233.
- [5] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.