

トルエン 2 量体構造の多様性の研究：GRRM 法の応用

○仲山英之, 大森規央, 石井菊次郎 (学習院大学理学部)

トルエン (TL) は単純な分子構造であるにも関わらずガラス化するため, 分子性のガラスおよび過冷却液体の研究対象として有用な化合物である [1]. 従来, ガラス状態の研究は主に液体急冷ガラスを対象に行われてきたが, 蒸着法を用いると化合物によっては液体急冷法では得られない低エンタルピー・高密度のガラスが得られる場合があり, 近年蒸着ガラスに注目が集まっている [1]. TL はこのようなガラスを作る, 現在知られているもっとも単純な化合物でもある. しかし, ガラスおよび過冷却液体中での分子集合状態の詳細はわかっていない. TL の分子集合体の場合, 分散力や短距離の多極子相互作用がその状態を決めていると考えられるので, TL 2 量体の構造を調べることは分子性ガラスの研究において有用であると考え, GRRM 法 [2] を用いて 2 量体構造の探索を行った [3]. なお, TL 2 量体構造の量子化学計算はすでにいくつかのグループによって行われているが, 系統的な探索は行われていない [4-8].

GRRM 法を用いた計算は, Gaussian09 と組み合わせ, HPC5000 ワークステーションを用いて行った. 分子エネルギーやその勾配の計算は, MP2/6-31G レベルで行った. また, 探索効率を上げるために, 以下の条件を課した. (1) 24 種の初期配置から始めた. (2) 結合の最大距離を C-C と C-H それぞれについて 1.6 および 1.2 Å とした. (3) 解離判定基準をデフォルト値の 1.2 倍にした. (4) LADD パラメーターを 5 とし, IADDf 法を用いた. (5) 遷移構造は求めずに, 平衡構造 (EQ) のみ最適化した. その結果, 34 種の EQ が見つかった. 要した時間は 788 時間であった. そのうちの 23 種が TL

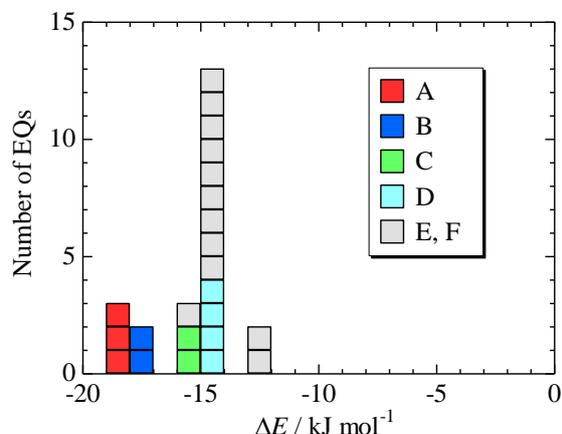


図 1. MP2/6-31G レベルの計算で得られた ΔE の 1 kJ mol^{-1} 間隔での EQ の数の分布. 色と記号は EQ のグループを示している.

2 量体と認められるものであった. それらの安定化エネルギー ΔE を, $\Delta E = E_{\text{dimer}} - 2E_{\text{monomer}}$ から計算した. 図 1 に, 1 kJ mol^{-1} 間隔で EQ の数の分布を示した. 各 EQ に対して, さらに MP2/6-311++G(d,p) レベルで BSSE 補正を施し, 再度構造最適化を行った. グループ A~D は, この最適化で構造に大きな変化がなく, ΔE の相対的大小の順に変化がなかった EQ であり, 全部で 11 種見つかった. 一方, グループ E と F の EQ は, この最適化でグループ A~D に属す EQ の 1 つに変化した.

図 2 に, 各グループに属す代表的な EQ の構造を示した. EQ A は最も安定な構造であり, 1 つの分子のメチル基の C-H 結合ともう一つの分子の π 電子系との相互作用 (メチル C-H/ π 相互作用, 赤破線) が 2 ヶ所存在する. この種の相互作用は, 多くの有機化合物で見られ [9,10], 分散力の寄与が大きいと考えられている [9]. EQ A と類似の 2 量体構造はすでに報告されているが [5,7,8], メチル C-H/ π 相互作用の存在に関する指摘はなされていない. また, EQ A と類似のパッキングは TL の安定結晶相

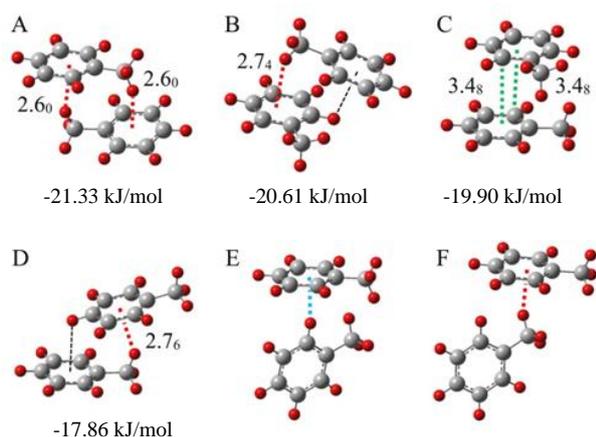


図2. GRRM 法による探索で見つかった TL 2 量体の代表的な EQ. A~D に関しては, BSSE 補正を行った MP2/6-311++G(d,p)レベルの計算で得られた構造と ΔE を示す. 色破線は H 原子または C 原子とフェニル基との相互作用を示し, 数値は相互作用している原子とフェニル基の平均面との距離 (\AA) を示す.

[11]にも存在する. なお, グループ A に属する 3 種の EQ の違いは, メチル基の配座の違いである.

EQ B は, 2 番目に安定なグループに属する構造であり, メチル C-H/ π 相互作用が 1 ヶ所あり, さらにフェニル基のひとつの C-H と相対するもう一方のフェニル基の間に特徴的な重なりがみられる (細い黒破線). この重なりは相互作用としては弱い, グループ B と D に属す 6 種の EQ で見られることから構造の決定において何らかの役割を果たしていると考えられる. これらの構造的特徴に関して類似している EQ D が EQ B より安定性において劣るのは, 特別な相互作用をもたないメチル基の位置がもう 1 つの分子のフェニル基に対して著しく離れているからだと考えている.

EQ C は, メチル基どうしが約 60° ずれた 2 つのフェニル基が 2 面角 1.9° で重なった構造を持ち, フェニル基間の距離 (緑の破線) はグラファイト結晶のグラフェンシート間の距離にほぼ等しい. それゆえこの構造は π 電子間の相互作用で安定化していると考えられる. グループ C に属するもう 1 つの構造は, メチル基

が約 120° ずれた構造である. EQ C に類似の構造を TL 2 量体の最も安定な構造であるとする報告があるが [6], その報告では, グループ A に属する構造は調べられていない.

グループ E と F に属す配置は, フェニル基間の 2 面角が約 80° であり, ベンゼン 2 量体で知られている T 型配置の一種であるが, 我々の MP2/6-311++G(d,p)レベルの計算では, 他の報告と同様に [5,7], 安定構造ではなかった.

GRRM 法を用いた同様の探索をベンゼンについても行った. その結果得られた EQ は 3 種であった. ベンゼンは液体急冷法ではガラス化せず, また, 極低温で蒸着法すればアモルファス状態をつくるが, 昇温するとガラス転移を示さずに結晶化する性質を持つ. このことから, TL が過冷却液体やガラスのような乱れた状態を維持しやすいのは, 2 量体構造の多様性に起因していると考えられる. また, TL が低エンタルピー・高密度の蒸着ガラスを作る性質を持つことも 2 量体構造の多様性に関係している可能性がある. 現在, このことを検証するために, 高密度ガラスを作らないガラス形成物を含むさらに多くの化合物に対して同様の探索を計画している. このように, GRRM 法は分子性ガラスの研究においても有用な研究手法である.

- [1] K. Ishii and H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, **16**, 12073.
- [2] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 2006, **110**, 8933, and references therein.
- [3] K. Omori, H. Nakayama, K. Ishii, *Chem. Lett.* accepted.
- [4] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. A. Pearlman, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11217.
- [5] F. L. Gervasio, R. Chelli, P. Procacci, V. Schettino, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2945.
- [6] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 144323.
- [7] D. M. Rogers, J. D. Hirst, E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 410.
- [8] T. M. D. Palma, A. Bende, A. Borghese, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *495*, 17.
- [9] M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201.
- [10] O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6049.
- [11] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, *J. Chim. Phys.* **1977**, *74*, 68.