

カルボニル基を持つシクロペンタン-1,3-ジイル型  
一重項ビラジカル種の振動解析

(広島大院・理<sup>1</sup>, 筑波大院・数理物質<sup>2</sup>) ○背山 信<sup>1</sup>, 三島 愛<sup>1</sup>, 安倍 学<sup>1</sup>, 石橋 孝章<sup>2</sup>

Vibrational analysis of cyclopentane-1,3-diyl singlet biradical species  
with carbonyl groups

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University;

<sup>2</sup>Graduate School of Pure and Applied Sciences, Tsukuba University)

○Shin Seyama<sup>1</sup>, Megumi Mishima<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>1</sup>, Taka-aki Ishibashi<sup>2</sup>

【序】電子のスピン多重度は分子の構造や反応性に深く関係している。多くのビラジカル種は最安定スピン多重度が三重項であり、一重項ビラジカル種の化学的性質を明らかにすることは困難であった。しかし近年、最安定スピン状態が一重項で比較的長寿命( $\mu\text{s}\sim\text{ms}$ )な 1,3-ジイル型ビラジカル種の開発によって一重項ビラジカル化学の研究が進みつつある。一重項ビラジカル種の測定には、特徴的な可視領域の電子吸収が利用されることが多く、化学結合の強さの情報を与える振動スペクトルの測定例が少なかった。そこで我々は、時間分解赤外分光を用いて測定を行い、C=O 逆対称伸縮振動の実測振動数を得た。ビラジカル型過渡種(以下 **TB**)の C=O 逆対称伸縮振動数は  $1752\text{ cm}^{-1}$  で、これは出発物質であるアゾ化合物(以下 **A**)  $1745\text{ cm}^{-1}$ 、ビラジカルから生成するシクロプロパン種(以下 **TC**)  $1737\text{ cm}^{-1}$  より高波数であった。そこで、開殻一重項ビラジカル種の定量的な振動数の値の再現を様々な計算手法を用いて検討し、最も適している計算レベルを確立することを目指した。

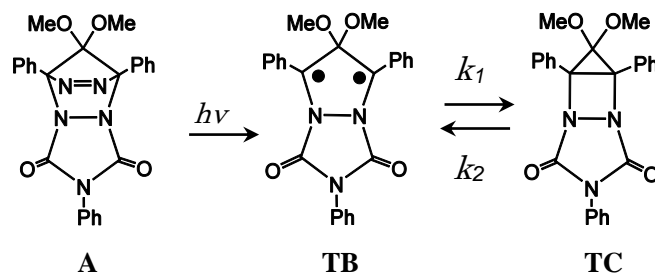


図 1. 1,3-ジイル型ビラジカル種の発生方法と反応

【計算手法】検討した計算手法は B3LYP、BLYP、MP2 であり、基底関数は 6-31G(d)を使用した。(計算プログラム Gaussian09) 図 1 に示す 3 つの化学種のうち、閉殻一重項である **A** と **TC** については制限的な計算を行った。ビラジカル **TB** については、非制限的な手法に加え制限的な手法も試みた。なお、各計算レベルで最低一重項と最低三重項のエネルギーを計算し、電子基底状態が一重項であることを確認した。

B3LYP、BLYP を用いた場合は解析的に振動数を求めたが、MP2 の場合は我々の計算機環境では解析的な振動数計算が実行できなかったため、次に述べるような数値的手法を取った。数値的手法においては、B3LYP/6-31G(d)での最適化構造と振動モードを元に近

く、B3LYP、BLYP を用いた場合は解析的に振動数を求めたが、MP2 の場合は我々の計算機環境では解析的な振動数計算が実行できなかったため、次に述べるような数値的手法を取った。数値的手法においては、B3LYP/6-31G(d)での最適化構造と振動モードを元に近

似的振動数計算を実行した。最適化構造および、そこから C=O 逆対称伸縮の基準振動モード方向に微小変化させた 4 つの構造について一点計算を行い、最適化構造付近でのその振動モードに沿ったポテンシャル曲線(図 2 参照)を求めた。得られた曲線を 4 次関数でフィッティングし、2 次の係数である力の定数を求めた。振動数は力の定数の平方根に比例するという関係から、振動数の値を算出した。

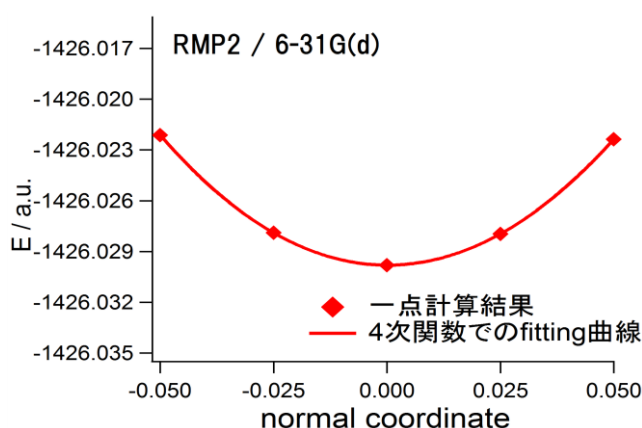


図 2. ビラジカル型過渡種(TB) の C=O 逆対称伸縮振動座標方向のポテンシャル曲線

【結果と考察】実測値と計算結果を表 1 にまとめた。B3LYP と BLYP は解析的手法による振動数計算で、MP2 は数値的手法による振動数計算である。計算結果の値は比較しやすいように A の振動数が  $1745\text{ cm}^{-1}$  となるように規格化してある。

TB の計算に非制限的な UB3LYP を用いた場合、特徴的な閉殻種に対するビラジカル種の高波数シフトが再現されず、振動数は  $A > TB > TC$  の順番となった。また、 $S^2$  項の値は 0.76 で、この数字は三重項状態の大きな混入を示唆している。一方、UBLYP を用いた場合は  $S^2$  項の値 ( $S^2=0.14$ ) は良好であるが、TB の振動数の定量的な値はあまり改善しなかった。

MP2 の振動数計算に使用した数値的手法の妥当性を検討するため、BLYP/6-31G(d) において解析的手法と数値的手法で振動数計算を行い、結果を比較した。両手法でほぼ同じ振動数が得られ、数値的手法による振動数計算は妥当な値を与えることを確認した。

MP2 では、TB に対して非制限的な UMP2 を用いた場合、TB の高波数シフトを再現できなかったのに対し、制限的な RMP2 を使用すると、TB の高波数シフトを再現することが分かった。同様な傾向が DFT 計算でも見られ、DFT の場合も MP2 の場合も開殻一重項ビラジカル種に対して非制限的な手法より制限的な手法の方が実測値をよく再現した。

現在、より大きな基底関数を使った計算や、MP2 について C=O 対称伸縮方向に最適化した構造を用いた振動解析を試みている。

表 1. ビラジカル型過渡種(TB), アゾ化合物(A), シクロプロパン種(TC)の C=O 逆対称伸縮振動数

分子種	TB		A	TC	振動数の スケール因子
	振動数/ $\text{cm}^{-1}$	$S^2$ 項	振動数/ $\text{cm}^{-1}$	振動数/ $\text{cm}^{-1}$	
Experiment	1752		1745	1737	
(U)B3LYP/6-31G(d)	1744	0.76	1745	1731	0.95
RB3LYP/6-31G(d)	1751	0	1745	1731	〃
(U)BLYP/6-31G(d)	1746	0.14	1745	1728	1.00
RBLYP/6-31G(d)	1748	0	1745	1728	〃
(U)MP2/6-31G(d)	1743	2.21	1745	1731	0.91
RMP2/6-31G(d)	1754	0	1745	1731	〃