

【序】当研究室では、これまでに低温マトリックス単離法を用いて、Fig.1に示した種々の新規ラジカルの赤外吸収スペクトルを測定してきた[1,2]。これらのラジカルを同定する手段として、計算のCPUコストが低く、精度もよいとされている密度汎関数法を利用した。本研究では、密度汎関数法によって得られるIRスペクトルパターンがどのくらい実測スペクトルを再現できるかを検証した。特に、基底系の大きさの影響に着目して、親分子での再現性およびスケールリング因子に関する比較を行い、ラジカル分子に固有の問題が存在するかどうかを検討した。

【実験と計算】ラジカルを生成させる原料として、2-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール、2-ニトロフェノール、*p*-ジアミノベンゼン(DAB)、アデニンを使用した。アルゴンマトリックス中で光反応させることによってラジカルを生成させ、赤外吸収スペクトルを得た。一方、量子化学計算には、密度汎関数法のB3LYP汎関数を使用した。split valenceには6-31Gと6-311Gを用い、それぞれにdiffuse関数と分極関数を加えた。計算によって、各分子のエネルギー、最適化構造、振動数を求めた。

【結果と考察】それぞれのラジカル分子の振動数の計算値と実測値から、最小二乗法によって得られたスケールリング因子とそのときの標準偏差を Table 1 に示す。ここでは、各ラジカルに水素原子が付加したフェノール(2HP $\cdot$ 、4HP $\cdot$ 、PO $\cdot$ )、カテコール(2HPO $\cdot$ )、DAB(4AA $\cdot$ )、アデニン(Ad $\cdot$ )を親分子(Table 中の下線)として考えた。まず、Table 1 を全般的に見ると、ラジカルでは基底系を大きくすることによって、全体的に標準偏差が小さくなって振動数の再現性が向上した。一方、親分子のカテコールと DAB では、ラジカルと同様に基底系を大きくするにつれて標準偏差が小さくなったが、フェノールとアデニンではこの順番にならなかった。親分子とラジカルで振動数の再現性を比較すると、ラジカルの方がむしろ標準偏差は小さかった。また、親分子とラジカルはともに基底系を大きくするにつれて、スケールリング因子の値が 1.0 に近づいた。ただし、ラジカル種のスケールリング因子は 4AA $\cdot$ を除いて親分子よりもわずかに小さい値となった。

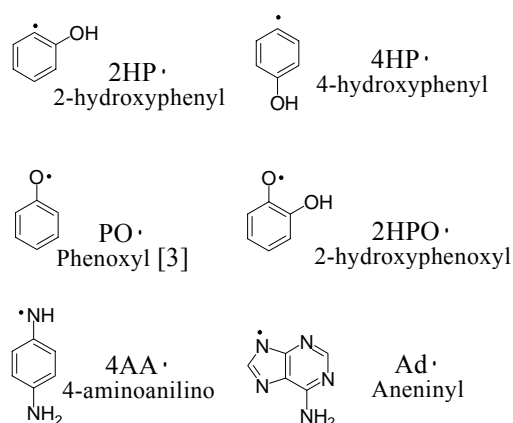


Fig.1 対象にしたラジカル

Table 1 ラジカルのスケールリング因子と標準偏差

	6-31G*	6-31++G**	6-311++G**
<u>Phenol</u>	0.972 (9.1)	0.981 (11.2)	0.985 (10.4)
PO $\cdot$	0.969 (7.4)	0.979 (7.1)	0.983 (5.7)
2HP $\cdot$	0.969 (7.7)	0.980 (7.1)	0.983 (5.7)
4HP $\cdot$	0.966 (5.9)	0.977 (5.1)	0.981 (4.3)
<u>Catechol</u>	0.973 (13.8)	0.983 (10.8)	0.987 (10.0)
2HPO $\cdot$	0.970 (12.6)	0.980 (9.1)	0.983 (8.3)
<u>DAB</u>	0.965 (11.7)	0.976 (9.3)	0.979 (7.6)
4AA $\cdot$	0.969 (9.1)	0.979 (8.1)	0.981 (6.3)
<u>Adenine</u>	0.972 (10.2)	0.978 (11.9)	0.984 (9.9)
Ad $\cdot$	0.971 (11.1)	0.976 (10.4)	0.981 (9.5)

\*1 ( ) 中の数値は理論値と実測の標準偏差

\*2 フェノキシラジカルのデータは[3]より引用

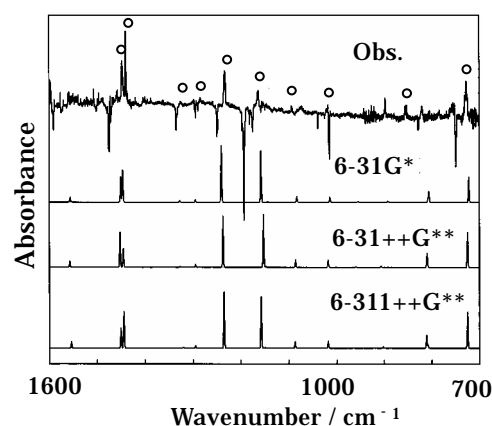
Fig.2 に 2HP・、4AA・、2HPO・ の計算と実測(○ 印)の IR スペクトルパターンの比較を示した。図中の計算によるパターンには Table 1 のスケーリング因子を掛けている。Fig.2(a) の 2HP・ を見ると、1500  $\text{cm}^{-1}$  付近の 2 本のバンドと 1150  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドの強度比を除いて計算とよく一致している。基底系を変えても、振動数にはほとんど変化がなかったが、1500  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドの相対強度が 6-31++G\*\* で逆転した。(b) の 4AA・ では、6-31G\* のときに 1500  $\text{cm}^{-1}$  以上の NH 変角振動の領域で再現性が悪かったが、基底系を大きくすると再現性が良くなった。一方、(c) の 2HPO・ では、800  $\text{cm}^{-1}$  付近の CH、OH 面外変角振動や 1500  $\text{cm}^{-1}$  付近の OH 変角、CO 伸縮振動領域で一致性が悪かった。基底系を大きくすると、800  $\text{cm}^{-1}$  の領域では改善が見られたが、1500  $\text{cm}^{-1}$  の領域では依然として再現性が悪かった。

一般に、孤立電子対を有する N や O 原子を多く持つ分子では、スペクトルの再現性が悪くなる。4AA・ では基底系を大きくすることによって再現性が向上したが、2HPO・ では基底系を大きくしても再現性は向上しなかった。この要因として OH 基の水素原子とラジカル酸素原子との間の強い分子内水素結合が考えられる。強い分子内結合を有する分子では、基底系を大きくして遠い距離の相互作用を考慮しすぎると、かえって再現性が低下することが知られている。2HPO・ でも同様のことが原因として考えられる。実際に OH 基を有する他の分子の構造を見てみると、基底系を大きくしたときには OH の距離の変化が 0.003 ~ 0.004 程度であるのに対して、2HPO・ では 6-31G\* から 6-31++G\*\* に変化させると 0.007 変化した。このように、強い水素結合を持つ分子の場合、分極関数と diffuse 関数を加えたときの影響が大きい。

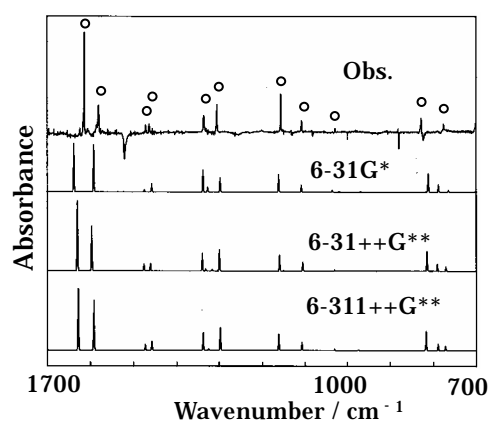
以上より、ラジカルでも密度汎関数法によって IR スペクトルパターンを通常の分子と同程度かそれ以上の精度で再現できることがわかった。ただし、親分子と最適な基底系が異なる場合があり、注意が必要である。今回扱ったラジカルではいずれも 6-311++G\*\* が最適だった。また、スケーリング因子の値は親分子よりも僅かに小さくなったが、通常の解析にはあまり影響がない。

#### 【文献】

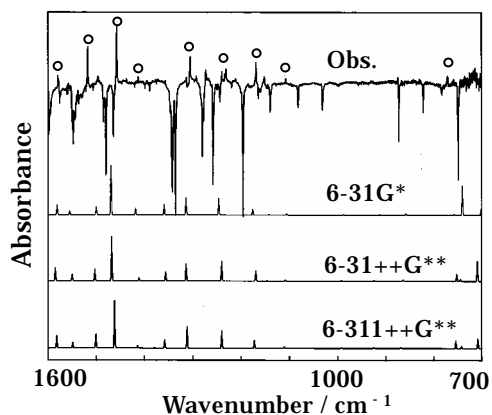
- [1] N. Akai et al., *J. Phys. Chem. A*, **107**(34), 6725 (2003).
- [2] M. Nagata et al., *Chem. Phys. Lett.*, **392**(1-3), 259 (2004).
- [3] R. Yang et al., *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4261 (2005).



(a) 2HP・



(b) 4AA・



(c) 2HPO・

Fig.2 IR スペクトルパターン  
印がラジカルバンド