

# ホウ素酸化物と相互作用したメチルラジカルに関する 計算化学的研究

高田 知哉<sup>a\*</sup>, 北島 由梨<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> 旭川工業高等専門学校 物質化学工学科, 〒 071-8142 旭川市春光台 2-2-1-6

<sup>b</sup> 現所属: 北海道大学工学部 材料工学科, 〒 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

\*e-mail: takada@asahikawa-nct.ac.jp

(Received: January 23, 2004; Accepted for publication: April 5, 2004; Published on Web: August 9, 2004)

ホウ素酸化物表面上に吸着したメチルラジカルの構造および電子状態を明らかにすることを目的として、ホウ素酸化物モデルクラスターと相互作用したメチルラジカルについて密度汎関数法により研究した。本研究では、(1) ホウ素原子とメチルラジカルが相互作用したモデル、および (2) ホウ素原子に結合した水酸基とメチルラジカルが相互作用したモデルを作成し、それぞれのモデルの最適化構造、相互作用エネルギー、メチルラジカルのプロトン超微細結合定数を調べた。計算結果に基づいて、ホウ素酸化物表面におけるメチルラジカルの吸着サイト構造および超微細相互作用について検討した。

キーワード: メチルラジカル, ホウ素酸化物, 吸着サイト, 超微細結合定数, 密度汎関数法

## 1 緒言

固体表面と相互作用している有機ラジカルの構造や性質を明らかにすることは、触媒反応、電極反応、プラズマ化学反応など表面が関与する反応のメカニズムの解明と反応制御を目指す上で重要である。たとえば、固体触媒による反応では原料分子が触媒表面に吸着し、表面との相互作用によりラジカルやラジカルイオンといった反応中間体となる。電極反応では、電極表面と分子との電子授受によって、やはり反応中間体が生成する。さらに最近では、プラズマによる材料加工(プラズマドライエッチング)が注目されている。この方法では、プラズマと材料表面との相互作用により中間体が生成し、表面の原子がラジカルあるいは分子として脱離することでエッチングが進行する。

有機ラジカルのうち、メチルラジカル( $\text{CH}_3\cdot$ )は最も単純な構造をもつものである。メチルラジカルについては、古くより ESR を主とする多くの実験的観測がなされており、構造や電子状態が詳しく調べられている。ESR 測定の結果より、通常の  $D_{3h}$  対称の平面

型構造を持つメチルラジカルのプロトン超微細結合定数は、 $A_H = -2.3 \text{ mT}$  [1] と評価されている。一方、固体表面に吸着したメチルラジカルを ESR で観測する試みも数多く行われてきた。例えば Garbutt と Gesser は、ヨードメタンの光分解により多孔質 Vycor ガラス上にメチルラジカルを生成させ、その ESR スペクトルを測定している [2]。この報告では、超微細結合定数として  $A_H = -1.93 \text{ mT}$  という値を評価している。この報告で Garbutt と Gesser は、メチルラジカルは表面ボロキサン基 ( $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\text{}$ ) のホウ素または酸素上に吸着していると結論している。また、Adebajo と Gesser は最近、アゾメタンの光分解により多孔質 Vycor ガラス上にメチルラジカルを生成させて ESR スペクトルを測定している [3]。しかし、この場合の多孔質 Vycor ガラス上のメチルラジカルの超微細結合定数は  $A_H = -2.45 \text{ mT}$  と報告されている。この値は、上記のヨードメタンの光分解で生成したメチルラジカルについて報告された値とは大きく異なっており、遊離の状態のメチルラジカルの値に近いものとなっている。これらの結果は、多孔質 Vycor ガラス上に吸着したメチルラジ

カルについては再現性のある実験的観測が困難であることを示しており、従って表面上のメチルラジカルの吸着状態や電子状態などに関する詳しい情報は十分ではないのが現状である。多孔質 Vycor ガラス上のメチルラジカルに関しては他にもいくつかの報告 [4] があるほか、他の固体表面上のメチルラジカルの観測例としては Kubota らによるシリカゲル上のメチルラジカルの観測 [5], Shiotani らによるゼオライト 4A 上のメチルラジカルの観測 [6] などがあるが、表面における吸着サイト構造や吸着安定性、メチルラジカルの電子状態などを詳しく調べた例はほとんどみられない。

本研究では、ホウ素酸化物表面におけるメチルラジカルの吸着構造と性質を明らかにする目的で、ホウ素酸化物モデルクラスターと相互作用したメチルラジカルの構造および電子状態を理論的方法 (B3LYP 密度汎関数法) により調べた。ホウ素は上述の多孔質 Vycor ガラスなどにも含まれており、Lewis 酸としての性質をもつため直感的にはメチルラジカルが強く吸着すると予想される。また、固体表面のホウ素は原子が露出した状態の他に、水の吸着により表面水酸基を持った状態でも存在すると考えられており、この表面水酸基も吸着サイトとなることができると考えられる。本研究では、吸着したメチルラジカルのモデルとして、ホウ素原子と相互作用したメチルラジカルと、ホウ素原子上の水酸基と相互作用したメチルラジカルの 2 種類を考え、吸着エネルギーや超微細結合定数の計算結果

から、有利な吸着サイト構造について検討した。モデルクラスターの作成に際しては、X 線回折・中性子線回折・逆モンテカルロ法により推定されている含ホウ素ガラスの構造を考慮した [7]。

## 2 計算方法

本研究では、 $B_2O_3$  ガラスについて過去に報告されている構造に基づいてモデルクラスターを作成した。報告によれば、本研究では、 $B_2O_3$  ガラスは平面型  $BO_3$  ユニットを基本単位とする環状  $B_3O_6$  ユニットを数多く含んでいる。作成したモデルクラスター (メチルラジカルを含む) の構造を Figure 1 に示す。Figure 1 に示した構造のうち、(a) はホウ素原子とメチルラジカルが相互作用しているモデルであり、(b) はホウ素原子上の水酸基とメチルラジカルが相互作用しているモデルである。以下、(a) のモデルを Model-I、(b) のモデルを Model-II と表記する。Figure 1 の Top View では、メチルラジカルが吸着した部位の構造を Newman 投影図で示した。Figure 1(a) に示した Model-I の構造のうち、環状の  $B_3O_6$  ユニットは紙面からみて奥側に傾いた構造となっている。Figure 1(b) に示した Model-II の構造のうち、右半分の  $C_s$  平面に示した原子のうちメチルラジカルの 2 個の水素以外はすべて同一平面上にある。

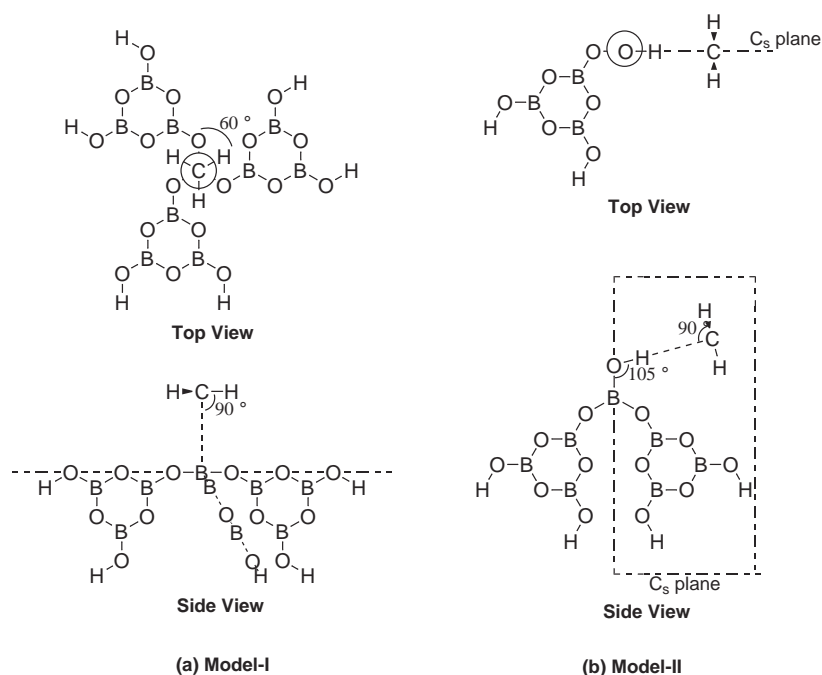


Figure 1. Initial structures of Model-I and Model-II.

はじめに、メチルラジカルを含まないホウ素酸化物モデルクラスターの構造を、B3LYP/6-31+G(d)レベルにて最適化した。続いてそれぞれのホウ素酸化物モデルクラスターにメチルラジカルを加え、メチルラジカルの構造および相互作用距離を同じ理論レベルにて最適化した。この際、はじめに最適化したホウ素酸化物モデルクラスターの構造は固定した。Model-I および Model-II のそれぞれについて得られた最適化構造を用いて、トータルエネルギーおよび超微細結合定数を計算した。トータルエネルギーおよび超微細結合定数の計算は、B3LYP/6-31+G(d), B3LYP/aug-cc-pVDZ, および B3LYP/EPR-II の各理論レベルにて行った。特に EPR-II は、B3LYP 法により超微細結合定数を求める目的に最適化された基底系である [8]。

メチルラジカルとホウ素酸化物モデルクラスターの相互作用エネルギーは、Model-I および Model-II のトータルエネルギーよりそれぞれのホウ素酸化物モデルクラスターとメチルラジカルのトータルエネルギーを差し引いて求めた。超微細結合定数の計算に際しては等方性項のみに注目した。各原子上の電子密度の割

り当ては Mulliken の方法によった [9]。計算は全て、Windows2000 上で量子化学計算プログラムパッケージ Gaussian03W を用いて行った [10]。

### 3 結果と考察

#### 3.1 Model-I および II の最適化構造

B3LYP/6-31+G(d)レベルでの構造最適化により得られた、Model-I, Model-II およびメチルラジカルの最適化構造を Figure 2 に示す。Model-I と Model-II の構造パラメータはメチルラジカルの相互作用部位のみ示し、ホウ素酸化物モデルクラスターの残りの部分の構造パラメータは省略した。構造最適化の計算は、初期構造における相互作用距離 (Model-I では B...C 間距離, Model-II では OH...C 間距離) を 1.5 ~ 5.0 の範囲で変化させて複数回行った。その結果、いずれの計算においても同じ最適化構造へ収束することが確認された。従って、以下に示す構造がそれぞれのモデルの最安定構造であると考えてよい。

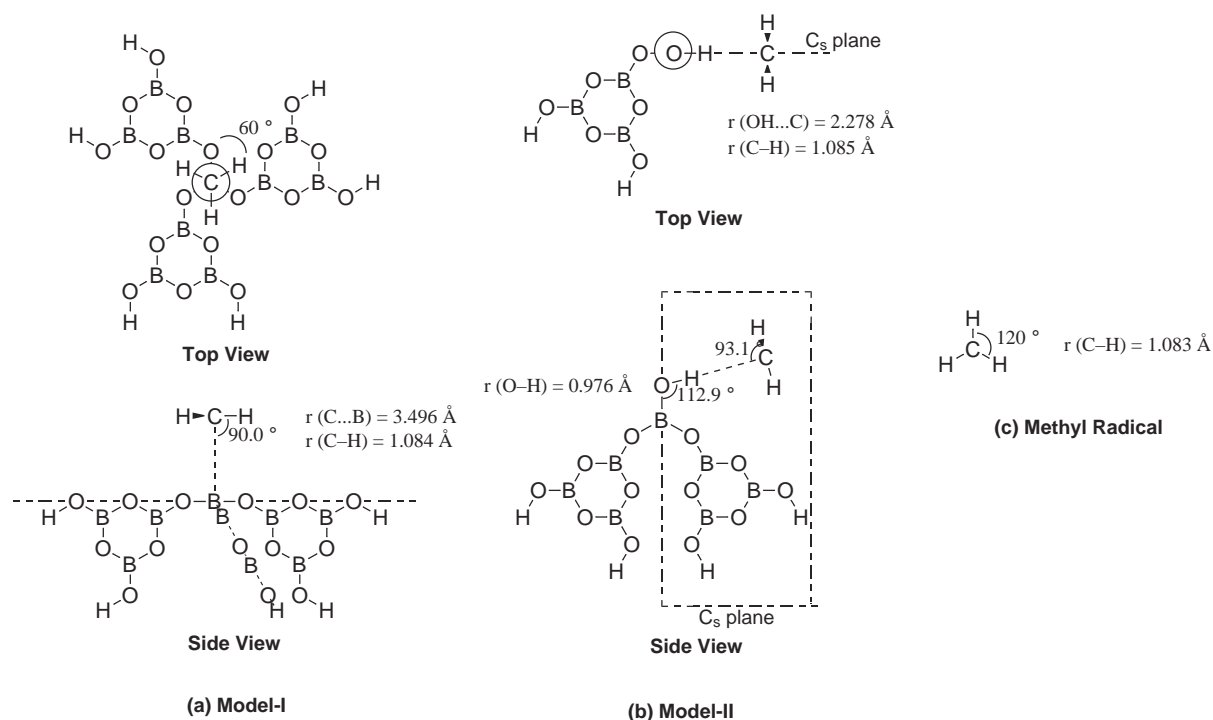


Figure 2. Optimized structures of Model-I, Model-II, and methyl radical.

Model-Iについては、中心のホウ素原子の垂直上方にメチルラジカルの炭素原子が位置したオントップ型の最適化構造が得られた。表面での吸着距離に相当する B...C 間距離は、最適化の結果 3.496 となった。この距離は、吸着距離としては比較的長いと考えられる。このことは、例えばメチルラジカルの水素とホウ素酸化物の酸素との相互作用の影響などによって、メチルラジカルの炭素がホウ素へ接近することを妨げる効果が生じたことを示唆する。相互作用しているメチルラジカルの最適化構造は、遊離のメチルラジカルの最適化構造とほとんど同じ (H-C-H 結合角  $120.0^\circ$  ( $119.93^\circ \sim 120.05^\circ$ ), B...C-H 角  $90.0^\circ$  ( $89.96^\circ \sim 90.02^\circ$ ), いずれも 3 個の H の平均値) であった。メチルラジカルとホウ素酸化物モデルクラスターの相互作用距離が長いために、メチルラジカルの構造に対する吸着相互作用の影響は小さいと考えられる。

Model-II については、水酸基の O-H とメチルラジカルの C がほぼ直線上に並んだ最適化構造が得られた。メチルラジカルは  $C_{3v}$  対称の構造が得られたが、遊離のメチルラジカルのような平面型ではなく、分子中心を通る  $C_3$  軸と C-H 結合の間の角度が  $90^\circ$  よりも大きい (H-C-H 結合角  $119.7^\circ$  ( $119.49^\circ \sim 119.84^\circ$ ), OH...C-H 角  $93.1^\circ$  ( $87.61^\circ \sim 96.91^\circ$ ), いずれも 3 個の H の平均値) 傘型の構造となった。吸着距離に相当する OH...C 間距離は 2.278 となり、Model-I での B-C 間距離よりも短い距離となった。このことは、Model-II のほうが Model-I よりもメチルラジカルが表面に対し近距離まで接近し得る構造であることを示す。このことから、Model-II においては Model-I のような接近を妨げる効果はないと考えられる。

### 3.2 Model-I および II のホウ素酸化物 - メチルラジカル相互作用エネルギー

Model-I および II のどちらがより吸着相互作用が強いかを確かめるため、これらのモデルのホウ素酸化物 - メチルラジカル相互作用エネルギー (固体表面における吸着エネルギーに相当する) を求めた。相互作用エネルギーは、Model-I および II のトータルエネル

ギーから、それぞれのモデルのホウ素酸化物モデルクラスターおよびメチルラジカルのトータルエネルギーを差し引くことにより求めた。従って、負の相互作用エネルギーが相互作用により安定化する系、正の相互作用エネルギーが不安定化する系に対応する。なお、相互作用エネルギーを量子化学的に求める場合、基底関数の重ね合わせ誤差 (Basis Set Superposition Error, BSSE) が問題となることがあるが [11], 本研究では相互作用エネルギーの BSSE の補正は行わなかった。エネルギーの計算にはサイズの大きな基底関数を用いたため、BSSE の影響は小さいと考えられる。

Model-I および II, それらのホウ素酸化物モデルクラスター、メチルラジカルのそれぞれの最適化構造におけるトータルエネルギーから求めた、ホウ素酸化物 - メチルラジカル相互作用エネルギーを Table 1 に示す。Model-I の相互作用エネルギーとして  $-1.09 \sim -1.84 \text{ kJ mol}^{-1}$  という値が得られた。負の相互作用エネルギーが得られたということは Model-I が相互作用により安定化する系であることを示すが、得られた相互作用エネルギーは小さく、この形式での吸着相互作用は弱いことがわかる。これに対し、Model-II の相互作用エネルギーとしては  $-6.78 \sim -8.74 \text{ kJ mol}^{-1}$  という Model-I よりも明らかに大きな値が得られた。従って、Model-II のほうが Model-I に比べてはるかに吸着相互作用が強く、安定な吸着構造であることがわかる。

### 3.3 Model-I および II におけるメチルラジカルのプロトン超微細結合定数

過去の報告によれば、固体表面に吸着したメチルラジカルのプロトン超微細結合定数として、多孔質 Vycor ガラス上では  $A_H = -1.93 \text{ mT}$  および  $-2.45 \text{ mT}$  [2, 3], ゼオライト 4A 上では  $A_H = -2.23 \text{ mT}$  [6], シリカゲル上では  $A_H = -2.07 \text{ mT}$  および  $-2.12 \text{ mT}$  [5] といった値が実験的に得られている。本研究では、Model-I および II のプロトン超微細結合定数を理論的に求め、遊離のメチルラジカルの値と異なっているかどうかを確かめた。

Table 1. Interaction energies of Model-I and Model-II (in kJ mol<sup>-1</sup>).

Method	Model-I	Model-II
B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d)	-1.09	-7.70
B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31+G(d)	-1.84	-6.78
B3LYP/EPR-II//B3LYP/6-31+G(d)	-1.84	-8.74

Table 2. Isotropic H-hyperfine coupling constants of Model-I and Model-II (in mT).

Method	free CH <sub>3</sub>	Model-I	Model-II
B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d)	-2.43	-2.42	-2.29
B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31+G(d)	-2.15	-2.16	-2.04
B3LYP/EPR-II//B3LYP/6-31+G(d)	-2.37	-2.35	-2.21

本研究で注目したプロトン超微細結合定数は、不對電子スピンとプロトンの Fermi 接触相互作用の大きさから得られる等方的な値であり、異方性項については注目しなかった。なお、以下に示すプロトン超微細結合定数の値は3個のプロトンに対して得られた値を平均したものであるが、これは実際にはメチルラジカルは自由回転していると仮定し、等価なプロトンについて静的な計算で得られた3つの異なる値を平均して、等価な超微細結合定数とする取扱いである。等価な3個のプロトンについて得られたそれぞれの値の差は十分小さく、また実際には固体表面上のメチルラジカルは典型的な実験条件下(77 Kにおける被覆率の低い吸着)では表面細孔中においても自由回転できると考えられるので、得られた値を平均する取扱いは妥当であるといえる。

Model-I, II およびメチルラジカルについて得られた、プロトン超微細結合定数を Table 2 に示す。Model-I について得られたプロトン超微細結合定数の計算値は  $A_H = -2.16 \sim -2.42$  mT となった。これらの値は  $D_{3h}$  対称の構造を持つ遊離のメチルラジカルについて得られた値 ( $A_H = -2.15 \sim -2.43$  mT) とほぼ等しい。このことは、不對電子スピンとプロトンの間の相互作用の程度が Model-I のメチルラジカルと遊離のメチルラジカルとでほとんど差がないことを意味する。これに対し、Model-II について得られたプロトン超微細結合定数の計算値は  $A_H = -2.04 \sim -2.29$  mT となり、遊離のメチルラジカル値よりも小さい値が得られた。

### 3.4 Model-II におけるプロトン超微細結合定数の変化のメカニズム

メチルラジカルにおける、C-H 超微細相互作用のメカニズムの概念図を Figure 3 に示す。メチルラジカルのプロトン上にスピン密度が観測されるメカニズムとしては、一般にスピン分極メカニズムが受け入れられている [12]。これは、炭素上の不對電子スピンと C-H 結合電子のスピンが相互作用する際、同じ向きのスピンベクトル同士が相互作用した電子状態の方がエネルギー的に有利である(交換相互作用による)ために、C-H 結合電子のスピンに分極が生じ、プロトン上に炭素上の不對電子と逆のスピンベクトルが誘起されるというものである。このことから、プロトン超微細結合定数の符号は負となる。このスピン分極の大きさは不對電子の収容されている炭素の  $2p_z$  軌道と C-H 結合のなす角が  $90^\circ$  であるとき(メチルラジカルが平面型であるとき)に最大となり、上記の角度が  $90^\circ$  より大きくなって  $D_{3h}$  対称からずれていくに従い不對電子と C-H 結合電子との距離が離れていき、スピン分極も小さくなっていくと考えられる。このことから、Model-I と Model-II のメチルラジカルプロトン超微細結合定数の違いは、主にメチルラジカル  $D_{3h}$  対称からの変形によるスピン分極の程度の変化が、Model-I と Model-II で異なるためであると推測される。

以上のことを確認するため、遊離のメチルラジカル

のプロトン超微細結合定数と、 $C_3$  対称軸 ( $2p_z$  軌道に沿った軸) と C-H 結合の角度との関係を調べた。ここで、C-H 結合距離は 1.079 Å とした。 $C_3$  軸 - C - H 角  $\theta$  とプロトン超微細結合定数  $A_H$  の関係を Figure 4 に示す。 $\theta = 90^\circ$  のときにプロトン超微細結合定数の値が最大となり、 $\theta$  が  $90^\circ$  より大きくなるとともに値が小さくなっていくことがわかる。これは、過去に異なる方法で行われた計算結果とも一致するものである [13]。Model-II のメチルラジカルの構造に対応する  $\theta = 93.1^\circ$  でのプロトン超微細結合定数は  $A_H = -2.09 \sim -2.37$  mT となった。この値は  $\theta = 90^\circ$  の値 ( $-2.14 \sim -2.43$  mT) よりも明らかに小さく、上記の説明を支持するものである。

## 4 まとめ

本研究では、ホウ素酸化物と相互作用したメチルラジカルの構造を密度汎関数法により明らかにし、ホウ素を含む固体表面上でのメチルラジカルの吸着サイト構造を推定した。計算結果から、表面のホウ素原子にメチルラジカルが吸着した Model-I よりも、表面水酸基に吸着した Model-II のほうが吸着サイト構造として有利であることが示唆された。表面のホウ素原子は一般的には Lewis 酸点であり、メチルラジカルとの吸着相互作用は比較的強いと考えられるが、計算上はむしろ水酸基との吸着相互作用のほうが強いということは興味深い。

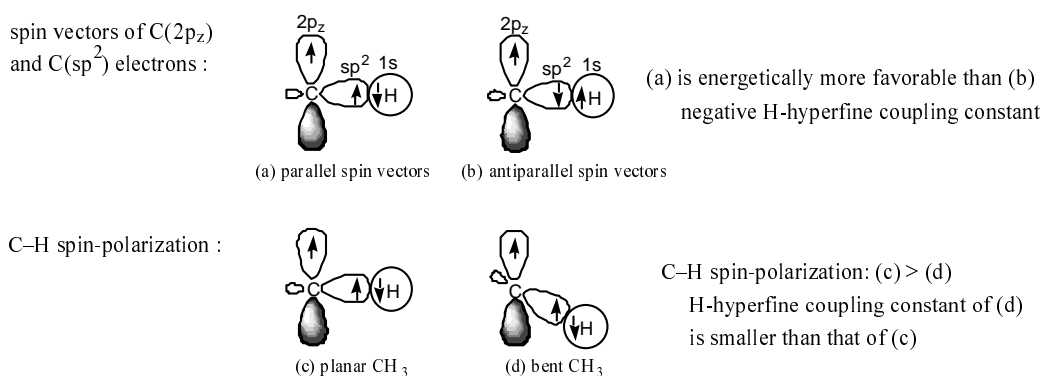


Figure 3. Illustration of the mechanism of the hyperfine coupling interaction of methyl radical.

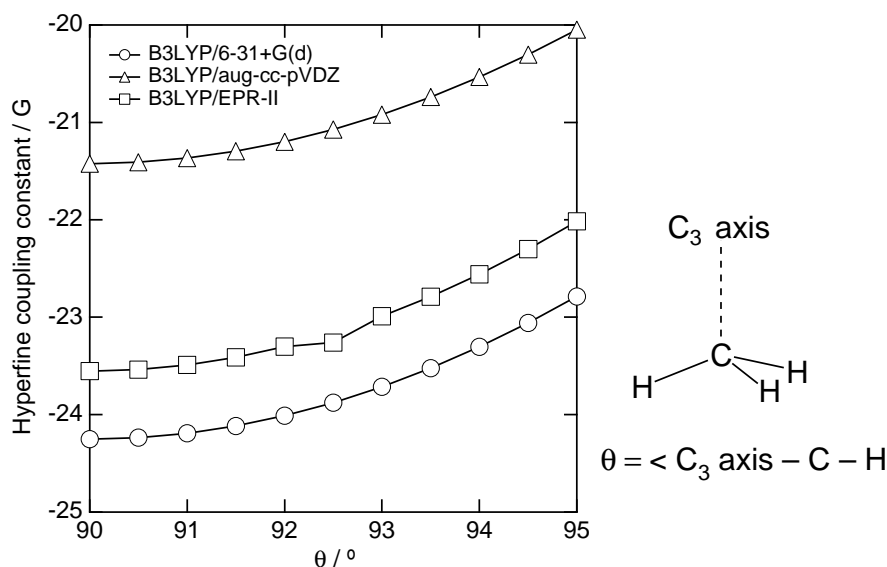


Figure 4. H-hyperfine coupling constants of methyl radical as a function of bending angle  $\theta$ .

本研究により求められたプロトン超微細結合定数は、Model-I では遊離のメチルラジカルとほとんど違いがなく、Model-II では明らかに小さい値が得られた。これらのプロトン超微細結合定数の違いは、スピン分極の程度の違いにより説明できる。過去の実験例では、吸着したメチルラジカルのプロトン超微細結合定数は遊離の状態よりも小さいという報告がある一方、遊離の状態とあまり違いがないという報告も存在する。実験的に観測されている系では、メチルラジカルはハロゲン化メチルやアゾメタンの光分解により固体表面上に生成させているため、光分解により生じたハロゲン原子、それらが再結合したハロゲン分子、 $N_3$  ラジカル等がメチルラジカルの近傍に存在し、メチルラジカルと相互作用しているということも考えられる。

本研究では表面酸点とメチルラジカルの相互作用について検討したが、表面塩基点(例えば架橋型の酸素など)とも相互作用している可能性がある。これについては、これまでの予備的な検討により、塩基点とメチルラジカルの相互作用は酸点との相互作用よりもはるかに弱いことが示唆されている[14]。また、本研究では Model-II において孤立した表面水酸基とメチルラジカルの相互作用を調べた。しかし、実際の系においては、水酸基による表面の被覆率が高い場合には1個のメチルラジカルが複数の表面水酸基と相互作用している可能性がある。以上の残された課題を含め、より真の状態に近い環境でのメチルラジカルの吸着状態については次の機会に報告することとしたい。

本研究は、平成15年度旭川工業高等専門学校校長裁量経費の補助を受けて行われた。有用な御助言をいただきました、北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻 田地川浩人博士に感謝致します。

## 参考文献

- [1] Y. Tabata(Ed.), Y. Ito, S. Tagawa, *CRC Handbook of Radiation Chemistry*, Boca Raton, FL (1991).
- [2] G. B. Garbutt, H. D. Gesser, *Can. J. Chem.*, **48**, 2685 (1970).
- [3] M. O. Adebajo, H. D. Gesser, *Appl. Surf. Sci.*, **171**, 120 (2001).
- [4] 例えば,  
G. B. Garbutt, H. D. Gesser, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4605 (1968).
- [5] S. Kubota, M. Iwaizumi, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2684 (1971).
- [6] M. Shiotani, F. Yuasa, J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2669 (1975).
- [7] K. Suzuya, Y. Yoneda, S. Kohara, N. Umezaki, *Phys. Chem. Glasses*, **41**, 282 (2000).
- [8] Å. Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks, *Gaussian 03 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [9] J. B. Foresman, Å. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (Japanese Edition)*, 2nd Ed., Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [10] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 03, Rev. B.04*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [11] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th Ed., Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River NJ (2000).
- [12] 大矢博昭, 山内淳, 電子スピン共鳴, 講談社サイエンティフィック (1989).
- [13] H. Tachikawa, T. Yamano, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 305 (2001).
- [14] 北島由梨, 旭川工業高等専門学校卒業研究 (2003).

# Computational Study on Methyl Radical Interacting with Boron Oxide

Tomoya TAKADA<sup>a\*</sup> and Yuri KITAJIMA<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Chemistry, Asahikawa National College of Technology  
Syunkodai, Asahikawa, Hokkaido 071-8142, Japan

<sup>b</sup> Present address: Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University  
Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

*\*e-mail: takada@asahikawa-nct.ac.jp*

The adsorption structure and hyperfine coupling constant of methyl radical CH<sub>3</sub> on a boron-containing oxide surface have been studied by means of density functional theory (DFT) calculations. As models for CH<sub>3</sub> adsorbed on boron oxide surface, Model-I in which CH<sub>3</sub> interacts with a surface B atom and Model-II in which CH<sub>3</sub> interacts with a surface B-OH group have been chosen. On the basis of the calculation results, Model-II is found to be a more favorable adsorption site. The proton hyperfine coupling constant of Model-II is calculated to be smaller than that of Model-I; the proton hyperfine coupling constant of Model-I is almost equal to that of free CH<sub>3</sub>. The reason for the difference between the proton hyperfine coupling constants of Model-I and Model-II has been discussed on the basis of the calculation results. The difference in the proton hyperfine coupling constants can be explained by the spin-polarization mechanism.

**Keywords:** Methyl radical, Boron oxide, Adsorption site, Hyperfine coupling constant, Density functional theory