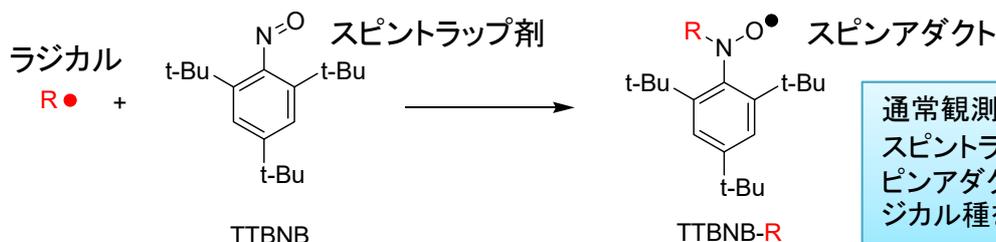


スピントラップされた短寿命ラジカルの有効な同定方法 —量子化学計算によるESRパラメータ予測—

ESR法の応用手法に位置づけられる高温スピントラップ法は、短寿命ラジカルを検出する有効な手法である。一方で、生成されたスピアダクトのESRスペクトル解析が難解となり、捕捉されたラジカルの同定が困難になる場合がある。量子化学計算を併用すれば、スピアダクトのESRパラメータを精度よく予測でき、短寿命ラジカルの同定を行うことが可能となる。

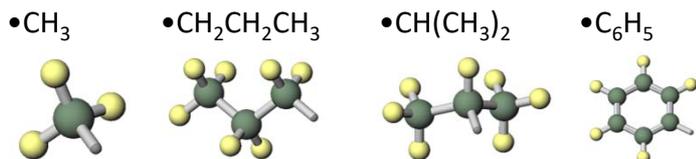
ESR法による高温スピントラップ



通常観測困難な短寿命ラジカル $R\cdot$ を、スピントラップ剤と反応させ、安定なスピアダクトを生成させる事で、発生ラジカル種を評価する。

量子化学計算を用いたスピアダクトTTBNB-RのESRパラメータ予測

計算対象としたラジカル $R\cdot$



スピントラップ剤

2,4,6-Tri-Tert-Butylnitrosobenzene (TTBNB)



スピアダクトTTBNB-RにおけるESRパラメータの計算値一覧

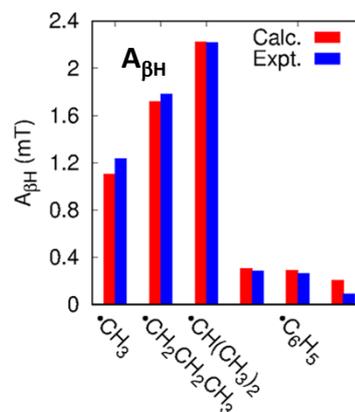
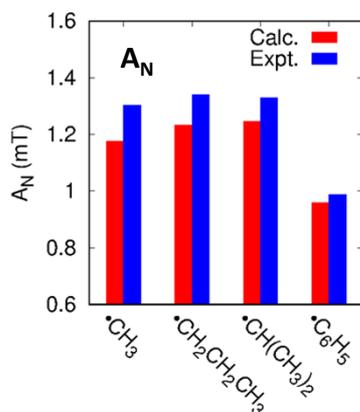
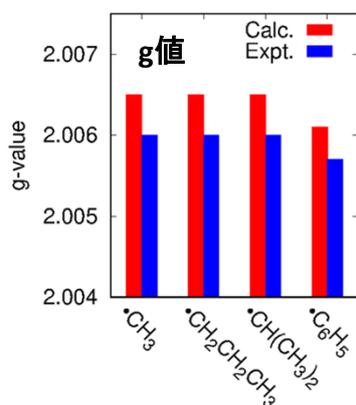
ラジカル $R\cdot$	計算値			実験値*		
	g値	A_N (mT)	$A_{\beta H}$ (mT)	g値	A_N (mT)	$A_{\beta H}$ (mT)
$\bullet\text{CH}_3$	2.0065	1.175	1.105	2.006	1.303	1.233
$\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.0065	1.233	1.719	2.006	1.339	1.783
$\bullet\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2.0065	1.246	2.222	2.006	1.329	2.219
$\bullet\text{C}_6\text{H}_5$	2.0061	0.959	0.305	2.0057	0.988	0.286
			0.289			0.261
			0.203			0.092

プログラム: NWChem 6.8
計算レベル: B3LYP/6-31+G(d)

平均絶対誤差

g値: 0.00048
 A_N : 0.087 mT
 $A_{\beta H}$: 0.059 mT

*S. Terabe and R. Konaka, J. Chem. Soc. Perkin II. 369 (1973).



実験値との良好な一致が得られ、短寿命ラジカルの同定に利用可能!!