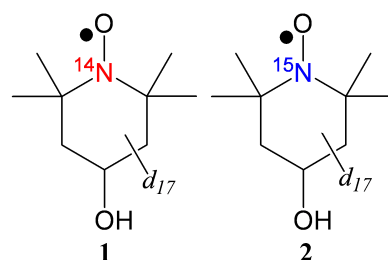


## CW/パルス ESR 法による TEMPOL 分子会合体の分子電子構造の研究

(阪市大院理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・阪大院基礎工<sup>3</sup>・FIRST<sup>4</sup>) ○文部一希<sup>1</sup>・佐藤和信<sup>1,4</sup>・伊瀬智章<sup>1</sup>・西田辰介<sup>1,4</sup>・杉崎研司<sup>1,4</sup>・中澤重顕<sup>1,4</sup>・森田靖<sup>2,4</sup>・豊田和男<sup>1,4</sup>・塩見大輔<sup>1,4</sup>・北川勝浩<sup>3,4</sup>・工位武治<sup>1,4</sup>

【序論】TEMPOL(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)及びその同位体置換モノラジカル分子は昔からよく知られている有機ラジカル分子であり、ニトロキシドラジカルに特有な磁気テンソルの異方性により、生体関連科学分野においては、スピンラベル剤としてCW-ESR法やパルス電子-電子二重共鳴法によるラジカル周辺の環境やスピンラベル間距離などの構造探索に利用されている。また、物質科学の分野においては、溶媒の性質(周囲の環境によるラジカル分子の分子運動への影響)の探査のためのプローブ分子などとしても活用されている。このように、広い分野で活用されているTEMPOL分子であるが、水酸基を持つことに由来する、ラジカル分子同士の二量化について言及しているものは非常に稀である。今回我々は、CW-ESR法及び二次元電子スピンニューテーション(2D-ESTN)法[1]を用いることによって、凍結溶媒中においてTEMPOL分子が二量体を形成していることを明らかにした。

【実験】試料には、右図に示した重水素化TEMPOL 1、窒素核を<sup>15</sup>Nに置換したTEMPOL 2及び、それらを1:1で混合したものを、それぞれトルエン溶媒に溶かした3種類の系を用いた。CW-ESRの測定は、Bruker BioSpin E-500分光器(X-band,  $T = 130$  K)及びESP300/350分光器(X-band,  $T = 3$  K)を用いた。また、パルスESR/2D-ESTNスペクトルの測定にはESP 380分光器(X-band,  $T = 20$  K)を用いた。



【結果・考察】図1(a)に、トルエン凍結溶媒中( $T = 130$  K)で観測された同位体標識を施したTEMPOL混合系(1+2)のXバンド( $\nu_{MW} = 9.4001$  GHz)におけるESRスペクトルを示す。このスペクトルには、(1)メインピークの両端の磁場領域においてシグナルが裾を引いている、(2)その裾から、さらに離れた磁場領域(327 mT及び342 mT付近)に強度は小さいが線形に特徴のあるピークが観測される、(3)スペクトルが静磁場角度依存性を示す、という特徴が見られた。一方、 $T = 3$  K(図1(b))で測定したスペクトル( $\nu_{MW} = 9.6106$  GHz)には、上記(1)の特徴のみが観測された。トルエンが $T = 113$  K以上で無秩序配向状態から結晶化するという報告[4]と照らし合わせると、 $T = 130$  Kにおけるスペクトルでは、溶媒であるトルエンの結晶化により、一部のTEMPOL分子が単結晶のように配向した結果、異方性の大きなスピン三重項微細構造に由来する上記(3)の特徴が現れると考えられる。

スペクトルの特徴(1)及び(2)の解明のため、 $T = 20 \text{ K}$ において 2D-ESTN スペクトルの測定を行った( $\nu_{\text{MW}} = 9.6850 \text{ GHz}$ )。図 2 に TEMPOL 混合系の 2D-ESTN スペクトルを示す。エコー検出磁場掃引 ESR スペクトルのメインピークに対応する磁場領域において、ニューテーション周波数 $\omega_n = 21.8 \text{ MHz}$ に強いシグナルが観測された。さらにそのシグナルの約 $\sqrt{2}$ 倍の位置( $\omega_n = 31.4 \text{ MHz}$ )に幅広いシグナルが観測された。これは、ニューテーション周波数に対する理論式[1-3]より、三重項種に由来するものであることを示し、TEMPOL 同士が水素結合することによりスピン三重項二量体を形成していることを示している。

これらから、図 1(a)の 327 mT 及び 342 mT 付近に現れるシグナルは、TEMPOL 分子二量体が、部分的に結晶化した溶媒中で配向することにより生じた微細構造由来のシグナルである。このような TEMPOL 分子の二量体としては、水酸基同士が水素結合している tail-to-tail 型と、一方の水酸基ともう片方の N-O サイトが水素結合した head-to-tail 型の二種類が考えられるが、微細構造分裂の大きさから、head-to-tail 型の二量体によるものと推定される。現在、量子化学計算も考慮し、TEMPOL 二量体の電子構造及びトルエン凍結溶媒中での配向の解析を行っている。

[1] (a) K. Sato et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **43**, 280-291 (1994). (b) K. Sato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6607-6613 (1998).

[2] A. V. Astashkin, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 595-602 (1990).

[3] J. Isoya, M. K. Bowman et al., *Phys. Rev. B*, **41**, 3905-3913 (1990).

[4] D. Andre, F. Roger, *J. Mol. Struct.*, **81**, 253-259 (1982).

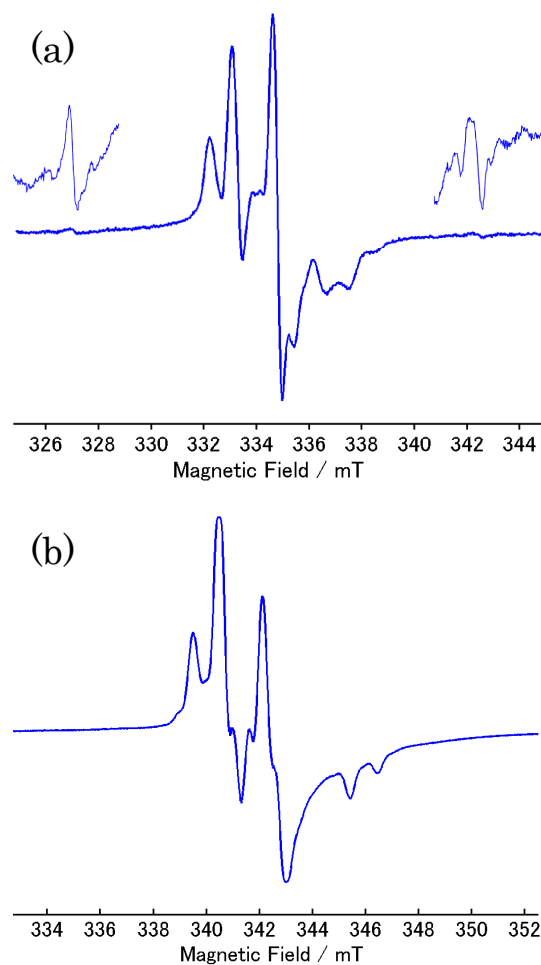


図 1 (1+2)混合系の(a) $T = 130 \text{ K}$ におけるトルエン凍結溶媒中 ESR スペクトル、(b) $T = 3 \text{ K}$ における無秩序配向 ESR スペクトル

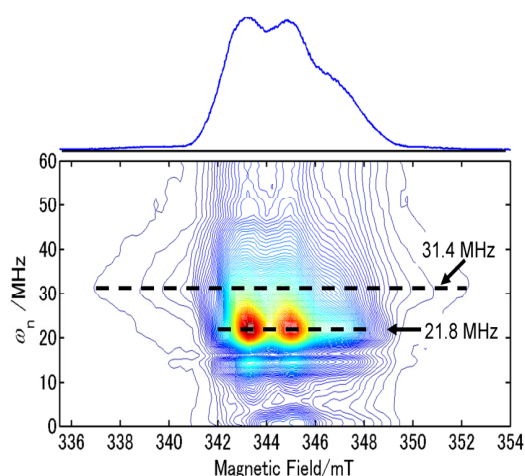


図 2 (1+2)混合系の  $T = 20 \text{ K}$ におけるトルエン凍結溶媒中でのエコー検出磁場掃引 ESR スペクトル(上)と 2D-ESTN スペクトル(下)