

2P052

## 固体高分解能 NMR でみる TEMPOL のスピン密度

(北大院理) ○丸田悟朗, 武田定

### Spin Density Distribution of TEMPOL Investigated by Solid-state High-resolution NMR

(Hokkaido Univ.) ○Goro Maruta, Sadamu Takeda

**【序】** 不対電子を有する物質の物性や機能は、不対電子軌道(SOMO)の形やその軌道エネルギーに強く依存している。とくに物質の電子スピン密度分布は、SOMO の形に敏感であるので、実験的に電子スピン密度分布を決定し、分子軌道計算の結果を相補的に用いることで、その物質の SOMO に関する知見を得ることができる。実験的には、NMR, ESR, ENDOR 測定により超微細結合定数(hfcc)を測定することで物質の電子スピン密度分布を決定できることが知られている。ただし、複雑な分子では信号の帰属に任意性が入る場合があり、信号の帰属に分子軌道計算の結果を援用せざるを得ない場合も多い。図1に示した TEMPOL ラジカルは、代表的なニトロキンドラジカルであり、様々な測定方法により hfcc が求められている。TEMPOL にはアキシアルメチルとエクソリアルメチルの二つの非等価なメチル基があるが、実験的には、一方のメチル水素の hfcc は正の値であり、他方のメチル水素の hfcc は負の値になることが知られている。分子軌道計算の結果によると、アキシアルメチル水素の hfcc が正になることが示唆されている。しかし、いくつかの実験では、エクソリアルメチル水素の hfcc が負であると報告されており、古くからよく知られたラジカルであるにもかかわらず、いまだに決着がついていない。本研究では、固体高分解能  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル測定により、結晶状態における TEMPOL の hfcc を精度よく決定することに成功したので、これを報告する。

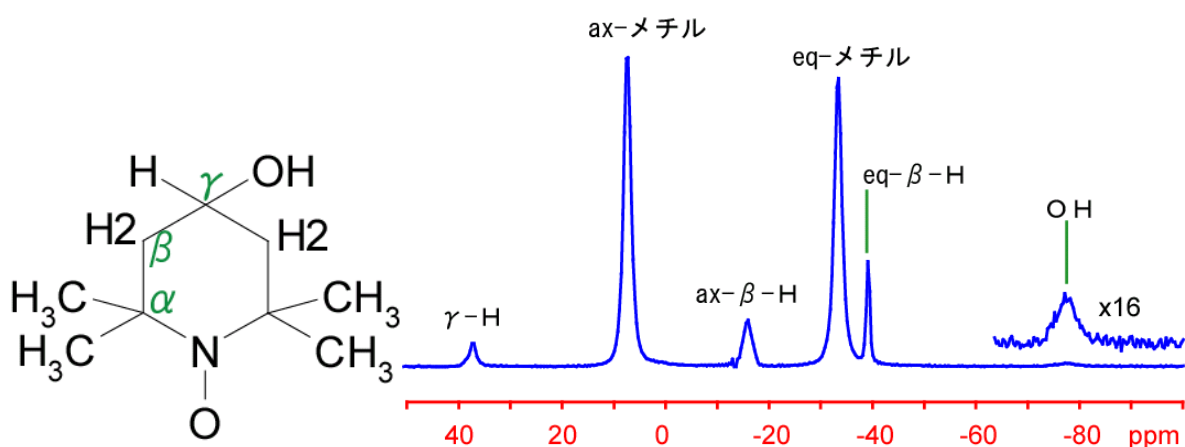


図1 TEMPOL

図2 TEMPOL-d18 の  $^2\text{H}$ -MAS-NMR スペクトル

**【実験】** 310K から 200K の温度範囲で、すべての水素を重水素化した試料 TEMPOL-d18 と部分重水素化した試料 TEMPOL-d17 (98%D: CIL 社製)、TEMPOL-d1 (OH のみ D) の  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR スペクトルを試料回転速度 7-9 kHz で測定した。また、2.5mmMAS プローブを用いて、試料回転速度 20-27 kHz で  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR スペクトルを測定した。測定磁場は7テスラである。

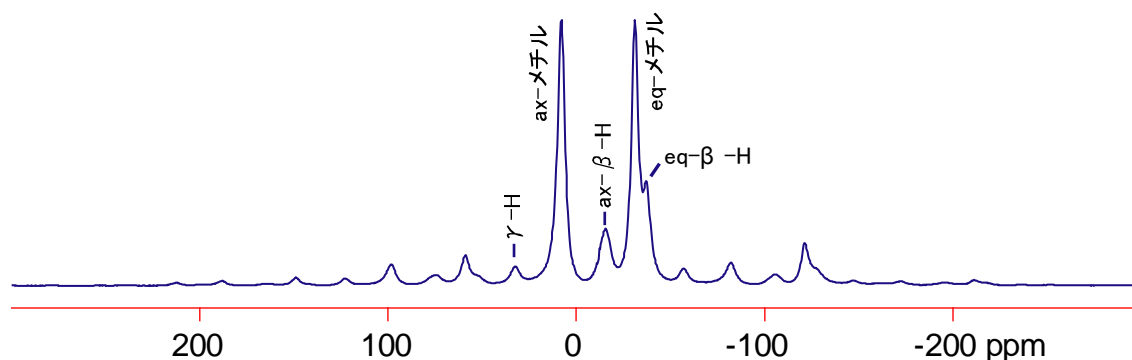


図3 TEMPOL-d1 の  $^1\text{H}$ -MAS-NMR スペクトル。試料回転速度は 27 kHz、試料温度は 328K。

**【結果】** 図2に TEMPOL-d18 の  $^2\text{H}$ -MAS-NMR スペクトルを示す。結晶中の等価な水素の数に等しい6本のピークが観測された。部分重水素化した試料のスペクトル、信号の相対強度、 $^1\text{H}$ -MAS-NMR スペクトルで観測されたスピニングサイドバンド系列、を解析することにより、これらの6本のピークを、相補的な理論計算なしで、実験的に帰属することができた。図3に TEMPOL-d1 試料を高速回転したときの  $^1\text{H}$ -MAS-NMR スペクトルを示す。スペクトル中心部に OH プロトン以外の5本の等方性ピークが観測されている。等方性ピークに伴うスピニングサイドバンドは、エクソリアルメチルのピークがアキシアルメチルのピークよりも大きな異方性 hfcc を持つことを明瞭に示している。図4には、DFT 計算により求めた hfcc と NMR 測定により求めた hfcc を示した。一分子モデルの DFT 計算では、OH と  $\gamma$ -H の hfcc の再現性がよくない。水素結合している二分子モデルの DFT 計算は、実験値を再現している。このことは、TEMPOL 結晶内では、分子間水素結合を介して隣の分子の電子スピンの、OH と  $\gamma$ -H の上にまで染み出していることを意味している。

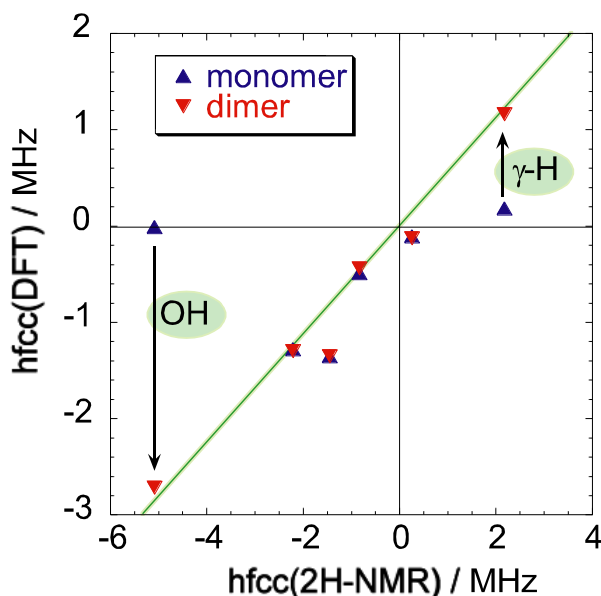


図4 hfcc の計算値と実験値の比較