

芳香族アミン多価カチオンのスピン状態と電スピネコービート

(1分子研・2京大院工) ○加藤立久¹、平尾泰一²、伊藤彰浩²、田中一義²

【序】スピン発生部位パラフェニレンジアミン¹⁾を 1, 3, 5 位で結合した芳香族アミン N,N,N',N',N'',N''-Hexakis[4-(di-4-anisylamino)phenyl]-1,3,5-benzenetriamine を化学酸化して多価カチオン種を生成し、そのスピン状態を CW-並びにパルス ESR 測定で決定した。1 価、2 価、3 価のカチオンがほぼ化学量論的に生成されて、そのスピン基底状態は $S=1/2$ 、 $S=1$ 、 $S=3/2$ と決定された。また、窒素原子の四重極子に由来する個別の周波数を持つ 2 パルス並びに 3 パルス・電子スピネコービート²⁾ (ESEEM: Electron Spin Echo Envelop Modulation) を示した。

【方法】低温 (摂氏 -7.8 度: ドライアイスイソプロピロアルコール) で芳香族アミン溶液に酸化剤 (Tris(4-bromophenyl)aminium hexachloroantimonate) を加え化学酸化し、その後液体窒素温度で凍結した。得られた凍結溶液の CW-ESR スペクトル並びに電子スピネコー信号を Bruker ELEXES E580 X-band FT ESR 分光器で 80K にて観測した。共鳴磁場掃引 2D-Nutation スペクトルは (Nutation) - $(\pi/2)$ - (π) パルスシーケンスで測定した。つまり各共鳴磁場において、電子スピネコー信号強度の Nutation パルス時間幅依存性を記録し、それをフーリエ変換した。

【結果】図 1 . に 2 等量 (2eq.) と 3 等量 (3eq.) の酸化剤で化学酸化した溶液の 80K における ESR スペクトルを示す。左に一般的な CW スペクトル、右に電子スピネコー信号強度を磁場掃引して得た ESEFS スペクトルを上下に並べた。磁気双極子相互作用に由来する分裂が観測され、2eq. は 2 本分裂、3eq. は 3 本分裂した微細構造が見られ

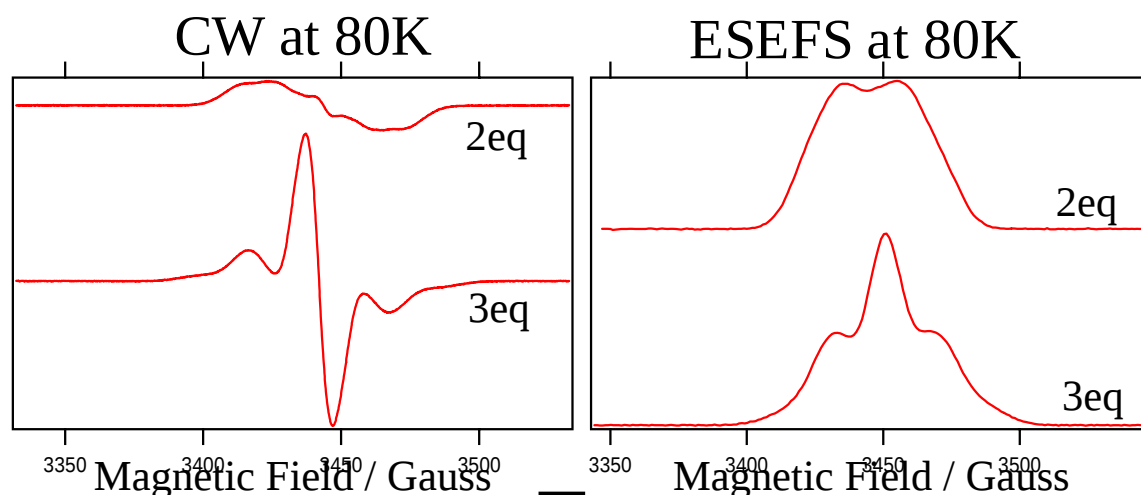


図 1

かとうたつひさ*、ひらおやすかず、いとうあきひろ、たなかかずよし

*連絡先: 〒444-8585 岡崎市明大寺町分子科学研究所 e-mail:kato@ims.ac.jp

る。このことから、それぞれは三重項スピン状態($S=1$)、四重項スピン状態($S=3/2$)に帰属できそうである。この帰属を証明するために 2D-Nutation スペクトルを観測した³⁾。図 2 . にそれぞれの 2D-Nutation スペクトルを示す。縦軸に掃引磁場を、横軸にそれぞれの磁場で得られた Nutation スペクトルをプロットした。それぞれ CW スペクトル、ESEEM スペクトルのピークに対応する磁場で Nutation スペクトルが観測され、2eq. は 24MHz、3eq. は 29MHz と 34MHz にピークがある。この結果から、それぞれは $S=1$ 状態、 $S=3/2$ 状態と証明された。80K における横緩和時間 T_2 は共にほぼ $0.5\mu\text{sec}$ 、縦緩和時間 T_1 は 2eq. が $60\mu\text{sec}$ 、3eq. が $54\mu\text{sec}$ と測定されたが、電子スピンエコー減衰に深い変調が見られた。2eq. が 3.8MHz、3eq. が 3.7MHz と 4.4MHz の 3 パルス ESEEM 周波数を示した。それぞれの周波数は 2 次元 HYSCORE 相関スペクトル⁴⁾ にもはっきりと観測された。(図 3 .) これらは窒素原子の四重極子に由来する ESEEM⁵⁾ と考えられるが、今回報告する結果はスピン多重項が示す ESEEM 並ぶに HYSCORE 相関パターンの新しい例として注目に値する。

【参考文献】

1. A. Ito et al., *J. Org. Chem.*, **67**, p. 491-498(2002).
2. W. B. Mims, *Phys. Rev. B*, **5**, p. 2409-2419(1972).
3. A. V. Astashkin and A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, p. 595-602(1990).
4. P. Hofer, *J. Magn. Reson.*, **111**, p. 77-86(1994).
5. H. L. Flanagan and D. J. Singel, *J. Chem. Phys.*, **87**, p. 5606-5616(1987).

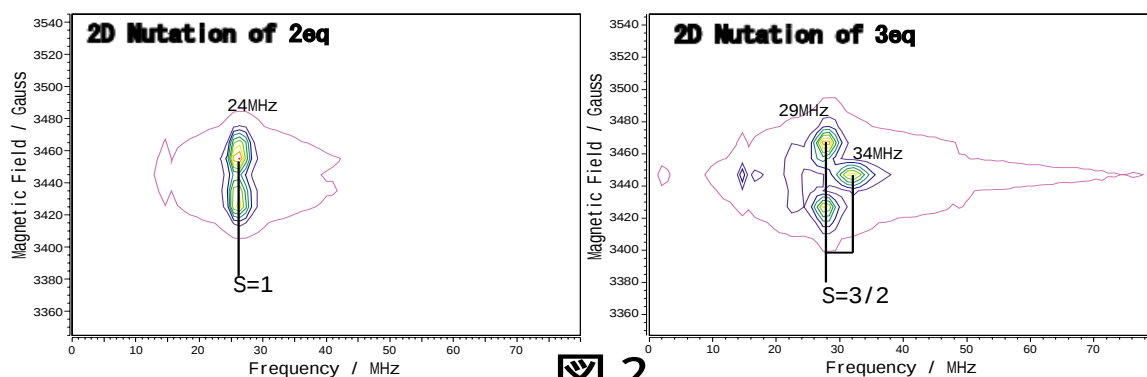


図 2

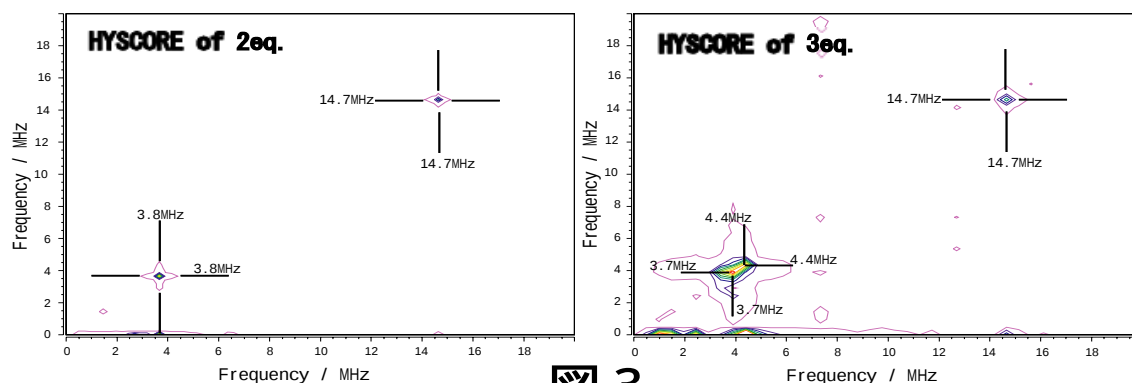


図 3