

$\gamma$ 線照射含フッ素化合物中に生成する

遊離基の構造と挙動

—電子スピン共鳴法による研究—

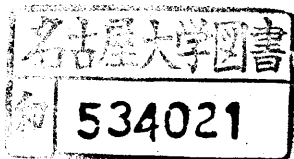
鳥山和美

γ線照射含フッ素化合物中に生成する

遊離基の構造と挙動

—電子スピンの共鳴法による研究—

鳥山 和美



## 目 次

I	序 論	1
1	はじめに	1
2	本研究の目的	4
3	研究の過程と概要	7
4	電子スピン共鳴の理論	14
5	実験方法	23
II	フッ素原子核の超微細相互作用	26
1	$\alpha$ -Fの超微細結合定数	27
2	$\alpha$ -Fの超微細結合定数の異方性に基づく 無配向試料スペクトルの線型	63
3	$\alpha$ -Fの超微細結合定数の異方性に基づく 一軸配向試料スペクトルの線型	81
4	分子運動に依る超微細結合テンソルの 部分平均化	95
III	遊離基の構造と挙動	107
1	フルオルアルキルラジカル	108
2	フルオルアルキルラジカルの 熱および光による変換	120



3	炭化水素ラジカルの光および 熱による変換 (1)ポリプロピレン	131
4	炭化水素ラジカルの光および 熱による変換 (2)アルキルハライド	143
5	含フッ素有機化合物中に生成する パーオキシラジカルの分子運動	150
6	有機単結晶中に捕捉された パーオキシラジカルの構造	166
IV	遊離基の生成と消滅の機構	181
1	遊離基生成に対するフッ素置換効果	183
2	ラジカル対	204
V	補遺	218
	— 電子計算機プログラム作成 —	
1	最小自乗法によるg-テンソルの決定	219
2	最小自乗法による 超微細結合テンソルの決定	221
VI	謝辞	225
VII	REFERENCES	226

# I 序 論

## I-1 はじめに

構造化学は近年目覚ましい発展を遂げ、固体内の原子配置から分子内の電子状態解明まで、多くの研究が、種々の角度から行われてきた。しかし、それらは主として基底状態にある安定分子を対象としてきた。最近になって励起状態にある分子、あるいは、短寿命の反応中間体などの構造が注目されはじめた。

遊離基(ラジカル)は、化学反応の中間体として、重要な役割を果たしており、ラジカルの構造や挙動を明らかにすることは、反応機構解明のためにも、必要不可欠からざるものと思われる。ラジカルの構造の研究には、紫外可視吸収、赤外吸収、核磁気共鳴吸収、常磁率、電子スピン共鳴吸収(ESR)などが用いられているが、これらの中でESRは、ラジカルの持つ不対電子を直接検出する手段として、現在、ラジカル研究に於て、重要な地位を占めている。

電子スピン共鳴(ESR)は、静磁場の中に置かれた常磁性分子の、電子スピンの配向に基づくZeeman準位間

の遷移を観測するものであり、不対電子と磁場の相互作用 (Zeeman 相互作用) や、不対電子とその周囲にある核との相互作用 (超微細相互作用) を通して、ラジカルや三重項状態にある分子の、電子状態や立体構造、さらには、分子運動の状態などを知ることができる。また、試料中の非常磁性物質が邪魔にならない、数種の常磁性物質が混在していても、別個に解析できる、検出感度が他の分光法に比べて高い、などの利点からも、ESR はラジカル研究のもっとも有力な手段といえよう。

放射線照射により有機物中に生成するラジカルの ESR による研究は、1951 年に Schniders<sup>1)</sup> が、Polymethylmethacrylate について行ったのを始めとする。単結晶を用いて、 $g$  因子や、超微細結合定数を決め、その異方性とラジカルの構造との関係が研究される様になったのは更に降って、1959 年以後になる。この年に宮川・Gordy<sup>2)</sup> によって報告された、Dimethylglyoxime 中の  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO})\text{CH}_3$  の解析を皮切りに、多数の研究が相ついで行われ、ESR の化学への導入は急速に進んだ。しかし、これらの研究の多くは炭化水素系の化合物を

対象としていた。<sup>3)</sup>その結果、水素原子の超微細結合定数 (Hyperfine tensor, “h. + テンソル” と略す) の性質や、その大きさとラジカル構造、電子状態との関係などはほぼ確立されつつあった。しかし、他の核の h. + テンソルに関する研究は比較的少く、未解決の問題が多い。例えば、 $^{19}\text{F}$  核は、 $^1\text{H}$  核と同じく核スピン  $\frac{1}{2}$  を持ち、またその磁気能率の大きさも大体同じである故、その超微細相互作用について調べることは興味深い。

## I-2 本研究の目的

放射線照射により生成する、 $^{19}\text{F}$ 核を含んだ有機ラジカルの研究は、1955年に Schneider が、X線照射した、Polytetrafluoroethylene (PTFE) のスペクトルを測定して以来、何人かの人々が PTFE についての研究を報告しているが、他の含フッ素化合物の研究は極めて例が乏しい。初期の研究では、 $^{19}\text{F}$  の核スピンテンソルについては不明のまま、単純に  $^1\text{H}$  核の類推から、誤った解釈や結論が導かれた。本研究は、このような状況下において、含フッ素ラジカルの構造と  $^{19}\text{F}$  の超微細相互作用を明らかにすることを目的として開始された。1962 年の後半から 1963 年にかけて、単結晶を用いた含フッ素ラジカルの ESR の研究が二例、相ついで報告された。それらは、Lontz と Gordy によって行われた Trifluoroacetamide 結晶中の  $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  の研究と、Cook らによる Monofluoroacetamide 中の  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  の解析である。これらによつて、不対電子が炭素の  $2p\pi$  軌道に局在しているラジカル ( $\pi$ ラジカルと呼ばれる) の  $^{19}\text{F}$  の核スピンテンソルの特色が示された。それによれば、 $^{19}\text{F}$  の

核スピンテンソルは 著しく大きな異方性を持つうえ、等方項も  $^1\text{H}$  の核スピンテンソルに比べてはるかに大きいなど、水素の場合とは著しく異った特徴を持つことがわかった。

しかしながら  $^{19}\text{F}$  の核スピンテンソルの値を基に含フッ素ラジカルの構造を解析するためには、まだ未解決の問題が多い。また、わずかに二例しかないこれらの結果を直ちに一般化するのには危険で、更に多くの研究例を集積することが必要とされる。

含フッ素ラジカルの ESR による研究には、この様な  $^{19}\text{F}$  の核スピンテンソルに関する諸問題を解明するという点で意義があるのみでなく、有機化合物の放射線照射に対するフッ素置換効果という興味深い問題もある。フッ素原子は炭素との間に強い共有結合をつくるため、有機化合物に於て、しばしば水素と置換として安定な化合物をつくる。これらは、hydrocarbon に対して、fluoro-carbon と呼ばれる。C-F 結合は C-H 結合より大きな結合エネルギーを持ち、フッ素置換体は概して対応する水素化合物より、熱、光、試薬に対して安定である。しかし、電離性放射線に対してはどの様に振舞うか、また生

成するラジカルの構造、性質、挙動などが水素化合物と  
どの様に異なるかは殆ど不明である。この様な問題を ESR  
R の立場より取り上げるために、本研究に於てはまず、  
 $^{19}\text{F}$  の超微細相互作用について未解決の問題点を解明し、  
更に  $\beta$ -テニソルの異ネ性が ESR スペクトルの線型  
にどの様な影響を及ぼすかを明らかにした。次いで、そ  
の知見に基づいて、各種含フッ素有機化合物固体中に、照  
射により生成するラジカルの構造、光や熱に対する挙動  
などを、水素化合物のラジカルと比較しつつ明らかにし  
た。

### I-3 研究の過程と概要

ラジカルの構造は、主として、不対電子と周囲の核との相互作用 (*hyperfine interaction*) の大きさと、 $g$  因子の自由電子の値からのずれの程度、およびそれらの異方性とから決められる。それ故、含フッ素ラジカル研究の第一着手として、まず、素原子核の超微細結合定数 (核スピンテンソル) を、単結晶試料を用いて求めた。

フッ素による最も簡単な超微細構造 (*hyperfine structure*) が期待されるラジカル、 $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  が生成すると思われる、*difluoromalonamide* をとりあげた。 $g$ -テンソルと核スピンテンソルを決め、それからラジカルの立体構造を推定した。また、得られた核スピンテンソルをこれまでに知られている他のラジカルのフッ素の核スピンテンソルと比較検討し、フッ素の核スピンテンソルの軸対称からのずれの主因が C-F 結合を形成している  $F_{2p}$  軌道の不対電子と核の双極子相互作用にあることを明らかにした。

ラジカルの構造や電子状態に対し、最も多くの情報を与えるのは、単結晶を用いた研究の結果であるが、有機物では単結晶が得られない場合が多いので、無配向試料



のスペクトルの線型を解析することが、次いで重要な問題となる。含フッ素ラジカルの様に、異方性の大きな核スピンを持つ原子を含む系では、なおさらである。そこで次に、無配向試料の ESR スペクトルは、核スピンの異方性に依り、どのような線型を示すかを検討した。線型関数の計算からは、スペクトルに、超微細構造の他に、核スピンの異方性に基づく構造が現われることが期待される。γ線照射した含フッ素脂肪酸のナトリウム塩とアミドの粉末試料に於て、実際に、核スピンの異方性による特殊な構造が現われることを、はじめに見出し、これを *wing peak* と名づけた。また *wing peak* の間隔やその構造 (*wing hyperfine structure* と呼ぶことにする) から、フッ素の核スピンの最大主値が求められ、更にラジカル種の同定も可能であることがわかった。この結果は、含フッ素ラジカルのスペクトルの解析に広く応用され、従来誤った結論が下されていたもの、再解析が行われるなど、<sup>8)</sup> スペクトルの線型から、含フッ素ラジカルを解析する手がかりを与えた。<sup>9)</sup>

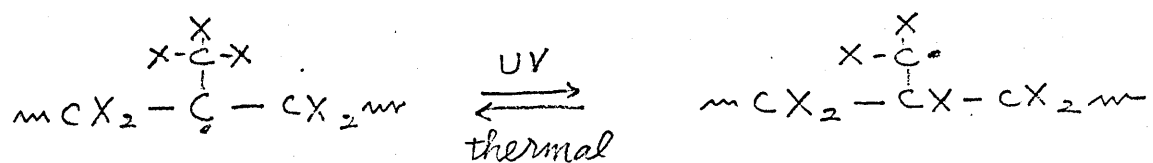
また高分子フィルムでは、延伸によつて一軸配向試料

を作ることは比較的容易である。延伸軸に垂直な面内の分子の向きは、無秩序なため、スペクトルにはやはり  $\mu$  テンソルの異方性による wing peak が現われるが、一軸配向試料のスペクトルからは、テンソルの最大主値のみならず、主軸の方向も知り得ることがわかった。そこで、polytetrafluoroethylene の延伸フィルムを用いて実験を行い、切断型ラジカルの同定を確かめると共に、このラジカルの立体構造を明らかにした。

以上の研究により得られた  $\mu$  テンソルや線型は、ラジカルが固体内で静止している場合のものである。固体中でも分子運動の自由度が大きい場合には、 $\mu$  テンソルや  $g$  テンソルの部分平均化が起きることが考えられるが、その結果観測されるテンソルの値は、分子運動の種類によって異なり、スペクトルの温度変化の様子も異なはずである。この様な観点から、Polytetrafluoroethylene の切断型ラジカルのスペクトルの温度変化を測定し、静止系での  $\mu$  テンソルと運動状態での  $\mu$  テンソルとを比較検討した。その結果、このラジカルの運動は、高分子の螺旋軸のまわりの回転運動であることがわかった。

以上により、 $^{19}\text{F}$  の核スピンテンソルおよびスペクトルの線型の特徴がほぼ明らかになったので、これらの知見を基にして、固体内でのラジカルの構造や挙動の研究を行った。そして新しい type の *fluoroalkyl* ラジカルの生成とその光異性化、結晶内での含フッ素ラジカルと酸素との反応、その結果生じるパーオキシラジカルの立体構造とその分子内回転運動、異、たラジカル種間の、ラジカル対生成とその立体配置など、種々の新しい知見を得た。以下に、これらの概略を述べる。

フルオールアルキルラジカルとして従来知られているのは、*polytetrafluoroethylene* 中の  $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2\sim$  ラジカルのみであったが、*tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene* 共重合体には、 $\text{CF}_3$  第三級炭素ラジカル、 $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CF}_2\sim$  も生成した。また、この第三級炭素ラジカルは、77°K で紫外線照射すると、第一級炭素ラジカルに異性化し、昇温するとまたもとの第三級炭素ラジカルに戻ることを見出した。この研究を更に発展させ、炭化水素化合物に於ても、類似の反応が起きることを示し、次の様なラジカルの異性化反応の一般性を証明した。



(X;  $^1\text{H}$  あるいは  $^{19}\text{F}$ )

先に含フッ素脂肪酸の塩やアミドに於て：スペクトルの線型の研究を行、た過程で、含フッ素化合物では、結晶中の含フッ素ラジカルが空気中の酸素と反応して、パーオキシラジカル,  $\text{ROO}\cdot$  になることを見出した。固体中のラジカルと雰囲気中の酸素との反応は、高分子化合物では一般に見られることであるが、低分子化合物の、しかも単結晶で見出された例は、これまでにない。単結晶を用いて、 $\beta$ -テンソルの解析を行い、パーオキシラジカルの立体構造を決めた。また、パーオキシラジカルの ESR スペクトルは、測定温度により著しい変化を示した。これは、ラジカルの C-O 結合を軸とした分子内回転運動が起すためであることを、 $\beta$ -テンソルの温度変化から確めた。この分子運動は、アルキル基の炭素数が増すと一だいに遅くなり、 $\gamma$ -位に下のあるラジカルではほとんど凍結されていることがわった。

次に、同一の分子内に、C-F 結合と C-H 結合の両方が

ある場合、どちらが放射線損傷を受けやすいかを検討し  
それを通して、ラジカル生成の過程を明らかにする目的  
で、monofluoroacetamideの単結晶の低温γ線照射を行  
った。77°Kでは、C-N結合の切断が選択的に起り、

・CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>が主として生成した。この事実は、フッ素化  
化合物に於ても、他のハロゲン化炭化水素と同様に、

dissociative electron attachmentが起き、フッ素がF<sup>-</sup>  
としてはずれることにより、ラジカルが生成することを  
示していると考えられる。=、≡の補足実験を行い、こ  
の反応が可能であることを確めた。また、・CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>ラ  
ジカルは、195°K以上では、隣接分子から水素を引き抜  
くので、ラジカルの位置は隣へ移動し、ラジカル種は、

・CFHCONH<sub>2</sub>に変ることを見出した。この結晶を室温で照  
射した際生成する・CFHCONH<sub>2</sub>ラジカルは、こうして生  
じた二次ラジカルであることがわかる。

また、この研究の過程で、monofluoroacetamide中  
には、ラジカルが2個づつ並んで生成し、各々の不対電  
子が相互作用して、三重項状態を形成していることを  
見出した。超微細構造と零磁場分裂の解析より、この対

は、二つの異なったラジカル、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  と  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  とよりできていること、および、結晶内の八個の最近接分子のうち、特定の一つの方向に並んだ分子間のみで生成することがわかった。放射線照射により、結晶内の特定の方向に、一定の距離を保ったラジカルの対が生成することは、*dimethylglyoxime*<sup>11)</sup> などで見出されているがそれらはいずれも、同一ラジカル種の対であり、単結晶中で、異種ラジカル間の対が見出されたのは、これが最初の例である。

## I-4 電子スピン共鳴の理論

### I-4-1 スピンハミルトニアン

不対電子を含む系が静磁場の中に置かれたときのハミルトニアンは、次式で表わされる。<sup>(12)</sup>

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + V_0 + V_c + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta (\mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + g_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}) \\ + \sum_R \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^R \mathbf{I}^R - \sum_R g_N^R \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}^R + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D}' \mathbf{S} + V_Q \dots (1-1)$$

各項の意味と、静磁場の大きさ、 $H$ が  $10^3 \sim 10^4$  Gauss (G.) であるときの各項の大きさは、

$\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + V_0$ ; 全電子の運動エネルギーと、ポテ

ンシャルエネルギー。 $\lambda$ は系の全電子に関して和をとる。

$10^5 \text{ cm}^{-1}$

$V_c$ ; 結晶場のエネルギー

$1 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$

$\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ; スピン-軌道相互作用

$10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

$\beta (\mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} g_e)$ ; スピンおよび軌道角運動量

$10^2 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$

$\sum_R \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^R \mathbf{I}^R$ ; 電子-核相互作用。 $R$ は不対

$< 10 \text{ cm}^{-1}$

電子と相互作用のある各核

$\sum_R g_N^R \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}^R$ ; 核Zeemanエネルギー

$10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{D}' \mathbf{S}$ ; スピン-スピン相互作用

$\sim 0 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$

$V_Q$ ; 核四極子エネルギー

$10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

電子および核のスピン演算子を含む項 ( $H'$ ) と含まない項 ( $H_0$ ) とに分ける。

$$H = H_0 + H' \quad (1-2)$$

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V_0 + V_c \quad (1-3)$$

$$H' = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) H + \sum_k S A^k I^k - \sum_k g_N^k \beta_N H \cdot \mathbf{I}^k + S D S + V_Q \quad (1-4)$$

$H_0 \gg H'$  であるから  $H'$  を  $H_0$  に対する摂動と考へれば、摂動を受けた後の系の全エネルギー、 $E_0'$  と、固有関数  $\Phi_0'$  は、非縮退系の = 次摂動論により、

$$\Phi_0' = \Phi_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \Phi_n \quad (1-5)$$

$$E_0' = E_0 + \mathcal{E} \quad (1-6)$$

ただし、

$$\mathcal{E} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (1-7)$$

$$H_0 \Phi_n = E_n \Phi_n \quad n = 0, 1, \dots, \infty \quad (1-8)$$

(1-7) 式の  $\mathcal{E}$  は、演算子として、スピン関数のみを含むので、一般にスピンハミルトニアンと呼ばれる。ESR に関係するのは、この項のみである。スピンハミルトニアンは (1-7) 式を、波動関数の軌道部分について積分すると次の様に書ける。なお  $V_Q$  は  $^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}$  などでは零とな



る  $\alpha$  で省略する。

$$\mathcal{H} = \sum_{\hat{\alpha}, \hat{\beta}} g_e \beta (\delta_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} - \lambda \Lambda_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}) S_{\hat{\alpha}} H_{\hat{\beta}} + \sum_{\hat{\alpha}, \hat{\beta}} (D'_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} - \lambda^2 \Lambda_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}) S_{\hat{\alpha}} S_{\hat{\beta}} \\ + \sum_{\vec{r}} \sum_{\hat{\alpha}, \hat{\beta}} A_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}^{\vec{r}} S_{\hat{\alpha}} I_{\hat{\beta}}^{\vec{r}} - \sum_{\vec{r}} \sum_{\hat{\alpha}, \hat{\beta}} g_N^{\vec{r}} \beta_N I_{\hat{\alpha}}^{\vec{r}} H_{\hat{\beta}} \delta_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} \quad (1-9)$$

こゝで、

$$\Lambda_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} = \sum \frac{\langle \Phi_0 | L_{\hat{\alpha}} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | L_{\hat{\beta}} | \Phi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (1-10)$$

次に

$$g_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} = g_e (\delta_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} - \lambda \Lambda_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}) \quad (1-11)$$

$$D_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} = D'_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} - \lambda^2 \Lambda_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} \quad (1-12)$$

と置き、ベクトルおよびテンソルの表現を用いると、(1-8)式は簡単な形になり、次の様に書かれる。

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \mathbf{H} + \sum_{\vec{r}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \mathbf{I}^{\vec{r}} - \sum_{\vec{r}} g_N^{\vec{r}} \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}^{\vec{r}} \\ + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \mathbf{S} \quad (1-13)$$

この式の第一項を、電子 Zeeman 項、第二項を超微細相互作用項、第三項を核 Zeeman 項、第四項を零磁場分裂項または、スピンスピン相互作用項と呼ぶ。

スピンハミルトニアンを一般の場合について、厳密に解くことは困難なので、個々の場合ごとに、対象とする系に応じた近似を用いて解く。こゝでは、(1-13)式の各項の意味とその値から何が解るかについてのみ述べる。

### I-3-2 電子Zeeman項 ( $g$ 因子テンソル)

電子の波動関数の縮退の解けた分子系では、軌道角運動量の期待値は零で、 $g$ 値は自由電子の $g$ 値( $g_e = 2.0023$ )に等しくなるはずである。しかし、外部磁場があると、(1-11)式の $\sigma =$ 項に見られる様に、スピン-軌道相互作用を通して生かえ、た軌道角運動量の寄与(1-10)により、 $g_e$ からずれる。これは、 $g$ シフトと呼ばれる。この項は一般に有機ラジカルでは小さいが、 $g$ シフトの大きさと、その正、負より、ラジカルの基底および励起状態の電子状態に関する情報が得られる。 $g$ シフトは、外部磁場の方向によって異なり、 $g$ 値はテンソル量となる。従って $g$ テンソルの主軸の方向から、不対電子軌道の対称性や、不対電子軌道の方向などがわかる。

有機ラジカルの解析には(1-9), (1-10)式より、分子軌道を構成している原子軌道 $\chi_n$ で表わした式を用いた方が便利である。(1-9), (1-10)は、次の様に表わされる。<sup>(13)</sup>

$$g_{ij} = g_e + \Delta g_{ij} \quad (1-14)$$

$$\Delta g_{ij} = 2 \sum_{\substack{n, p \\ n \neq p}} \frac{\sum_{k, l} \langle \chi_p^k | L_i^k | \chi_n^l \rangle \xi_l^k \langle \chi_n^l | L_j^l | \chi_p^k \rangle}{\epsilon_p - \epsilon_n} \quad (1-15)$$

$\chi_p^{\tau a}$  ; 不対電子の  $\lambda, a$  分子軌道  $\varphi_p$  を構成する  
長番目の原子軌道

$\chi_n^{\tau a}$  ; 電子対の  $\lambda, a$ , または空の分子軌道  $\varphi_n$   
を構成する長番目の原子軌道

$\epsilon_p^{\tau a}$  ; 長番目の原子の スペーニ-軌道結合定数

$L_i^{\tau a}$  ; 長番目の原子に関する、電子の軌道角運  
動量の  $i$  方向成分

$\epsilon_p, \epsilon_n$  ; 不対電子軌道, 空または被占分子軌道の  
軌道エネルギー

(1-15) によれば、 $\Delta g_{ij}$  の大きさとお方向とから、次のこ  
とが判る。

(i) 被占軌道から不対電子軌道への電子の励起は、正の  
 $g$  シフトを、不対電子軌道から空軌道への励起は、負の  
 $g$  シフトをひき起す。

(ii) 軌道エネルギーの近い軌道間の電子励起ほど、 $\Delta g$  の寄与が大きい。

(iii) 不対電子軌道に平行な方向では、 $\Delta g_{ij}$  は零である。

### I-4-3 超微細相互作用項 (hyperfine interaction)

式(1-13)の $\phi$ -項は、不対電子と核との相互作用を表わす。スペクトルの超微細構造は、この項によってもたらされる。Aは超微細結合定数 (hyperfine tensor) と呼ばれ、次の二つの項より成る。

$$SAI = A S \cdot I - SB I \quad (1-16)$$

$$A \cdot S I = g_N \beta_N g \beta \cdot \frac{4\pi}{3} \delta(r) S \cdot I \quad (1-17)$$

$$SB I = g_N \beta_N g \beta \left[ \frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(r \cdot I)}{r^5} \right] \quad (1-18)$$

$r$ ; 不対電子の位置を表わすベクトル

最初の項 ( $A S I$ ) は、核の位置にある不対電子と核スピンの相互作用による項で、核の位置に於ける電子の波動関数の値を  $\psi(0)$  で、その軌道に於ける不対電子密度を  $\rho_R$  とすれば、(1-19) で表わされる。

$$A S \cdot I = \frac{4\pi}{3} g_N \beta_N g \beta |\psi(0)|^2 \rho_R S \cdot I \quad (1-19)$$

この項は等方的で、核スピンテンソルの等分項成分である。

$|\psi(0)|^2 \neq 0$  であるのは、s軌道のみであるから、核スピンテンソルの等分項の大きさから、原子のs軌道に於ける不対電子密度が判る。本項はFermi接触相互作用とも言う。

$\phi$ -項 ( $SB I$ ) は、核の位置以外のところにある不対

電子と核スピンとの双極子-双極子相互作用による項で  
軌道テンソルの異方項の原因となる。

$$\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{I} = \mathfrak{B} \left[ \frac{-g_N \beta_N g \beta}{r^3} \left( \mathfrak{I} - \frac{3 \mathbf{r} \mathbf{r}}{r^2} \right) \right] \mathfrak{I} \quad (1-20)$$

$\mathfrak{B}$  は跡が零のテンソルで、主軸座標系を  $X, Y, Z$  とすれば、各主値は、

$$\left. \begin{aligned} B_{xx} &= -g_N \beta_N g \beta \left\langle \left( 1 - \frac{3X^2}{r^2} \right) / r^3 \right\rangle \\ B_{yy} &= -g_N \beta_N g \beta \left\langle \left( 1 - \frac{3Y^2}{r^2} \right) / r^3 \right\rangle \\ B_{zz} &= -g_N \beta_N g \beta \left\langle \left( 1 - \frac{3Z^2}{r^2} \right) / r^3 \right\rangle \end{aligned} \right\} \quad (1-21)$$

ここで、 $\langle \rangle$  は、不対電子軌道による平均を意味する。

(1-21) は奇関数であるから、注目している核の位置に対して球対称な軌道にある不対電子からの寄与は零となる。また  $\mathfrak{B}$  テンソルの最大主値の方向は、核と、不対電子分布の重心とを結ぶ方向にある。

この様にして、軌道テンソルの主値と主軸の方向より、不対電子の周囲にある核の立体配置や、不対電子軌道を知ることができる。

#### I-4-4 核 Zeeman 項

式 (I-14) の  $\sigma$  項は、核 Zeeman エネルギーを表わす。

$$\beta_N/\beta \approx 10^{-3}.$$

$$g_N/g \sim 3 \quad ({}^1\text{H}, {}^1\text{F} \text{ の場合}).$$

であるから、 $\sigma$  項の電子 Zeeman エネルギーに比べてはるかに小さい。しかし、 $\sigma$  項の超微細相互作用とは同程度の大きさを持ち、一般に無視することはできない。核スピンテンソルの異方性が高い場合には、スペクトルの超微細構造に大きな影響を与える。この場合には、 $\Delta M_I = 0$  の選択則がやぶれ、核スピンの反転を伴う、いわゆる禁制遷移が観測される。含フッ素ラジカルの ESR スペクトルでは、この項の寄与が無視できない。

核 Zeeman 項を無視できない場合は、実測される値が、核スピンテンソルの主値の線型関数でなくなるため、取扱いは、やっかいであるが、禁制遷移が観測できれば、テンソルの主値の相対符号を決めることができる。

核 Zeeman 項をとり入れた解析は、II-1 章で詳しく述べる。

#### I-4-5 零磁場分裂項

式(1-14)の最後の項の $D$ は、 $=$ の項に分けて書かれる。

$$D = D' - \lambda^2 A \quad (1-22)$$

$\lambda$ -項 $D'$ は $=$ のスピン間の双極子-双極子相互作用によるもので、跡が零となるテンソルである。その内容は(1-18)式の核と電子に置きかえたもので、

$$S D' S = g^2 \beta^2 \left[ \frac{S^1 \cdot S^2}{R^3} - \frac{3(S^1 R)(S^2 R)}{R^5} \right] \quad (1-23)$$

$R$ ;  $=$ の不対電子を結ぶベクトル

$S$ ;  $S^1 + S^2$ .

不対電子 $=$ 以上の系( $S \geq 1$ )、たとえば、遷移金属イオン、三重項状態、ラジカル対、ビラジカルなどでは、この項による微細構造(fine structure)が現われる。

$\lambda$ -項、 $\lambda^2 A$ は、スピナー軌道相互作用( $L \cdot S$ )の $=$ 次の項から来ており、 $\lambda$ が特に大きい場合をのぞいて、無視できる。

## I-5 実験 方法

### I-5-1 装置

〔分光器〕 ESR 分光器は、日本電子製、3B 型分光器を用いた。主として X-Band (9,100 MHz) で測定したが、 $g$  値を決める場合と、超微細構造の禁制遷移を観測する場合には、K-Band (24,000 MHz) を使用した。

〔照射装置〕 放射線照射には、 $^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線を使った。線量は  $2 \times 10^5 \text{ R/hr.} \sim 1 \times 10^5 \text{ R/hr}$  であった。

〔電子計算機〕 スペクトルの *simulation* および積分には、A-D および D-A 変換器を内蔵した、スペクトラム・コンピューター（日本電子製 JRA-5 型）を使用した。核スピン、 $g$  テンソルの最小自乗法による計算は、IBM (G 360) および日立の大型電子計算機で行った。用語は FORTRAN を使用した。

### I-5-2 試料

個々の試料の取扱いは、各章で述べる。こゝでは、単



結晶試料について、一般的なことのみを記す。

〔結晶作成〕 ESR の測定には、各辺が 1 mm 以上の結晶が望ましい。単結晶の成長は、溶液の除冷法と自然蒸発法の両方を試みた。溶媒は、できるだけ溶解度の低いものを選んだが、溶解度の低いものが得られない場合は、液が粘調になるのを避けるため、低温で析出させた。

〔結晶軸の同定〕 結晶軸の同定は、複円反射測角器による面角の測定、偏光顕微鏡による光軸の観察、X線振動写真撮影の三つの方法を組み合わせて行った。また ESR スペクトルの角度変化の対称性からも、結晶系と対称軸とを決めることができる。

### I-5-3 磁場の校正

磁場の校正は、 $ZnS$  に *dope* された  $Mn^{2+}$  の超微細構造を、プロトンの NMR の *side band* 法であらかじめ校正しておいたものを、試料と同時に測定して行った。

$g$  値の標準には、安定中性ラジカル、*N,N*-diphenyl-picrylhydrazyl (D.P.P.H.) の粉末を用いた。DPPH の

14)  
g 値は. 2.0036 とした。

## II-1 $\alpha$ -F の超微細結合定数

### II-1-1 はじめに

ラジカル内で、不対電子を持つ原子（ラジカル中心）に直接結合しているフッ素（ふっう、 $\alpha$ -F と呼ばれる）は、他の位置にあるフッ素や水素に比べて、不対電子との相互作用が最も強い。従って、 $\alpha$ -F の超微細結合定数（ $\alpha$ -F テンソル）はラジカルについて、多くの情報を与える。そこでまず、 $\alpha$ -F の  $\alpha$ -F テンソルについて検討した。

フッ素は、水素と同様に核スピン  $I = 1/2$  であるうえ、核磁気モーメント（核磁子単位）も、 $\mu_F = 2.627_3$  で、水素の場合（ $\mu_H = 2.792_7$ ）と、ほぼ同じ大きさである。それ故、フッ素原子核の  $\alpha$ -F テンソルは、対応する水素原子核の  $\alpha$ -H テンソルと近い値になりそうであるが、これまでに報告されている  $\alpha$ -F の  $\alpha$ -F テンソルは、良く知られている水素の値とは全く異なっている。即ち、不対電子が分子面に垂直な  $\pi$  軌道にあるラジカル（ $\pi$  ラジカル）の  $\alpha$ -H の  $\alpha$ -H テンソルの主値は、<sup>\*1</sup>  $(-37, -25, -84)$  で、等分項は <sup>(15)</sup>  $-23$  であるのに対し、同じ  $\pi$  ラジカルでありな

\*1 水素が結合している炭素上の不対電子密度  $\rho_c$  が 1 のとき。

Table 2-1. Hyperfine tensors of  $\alpha$ -fluorine couplings  
determined from the single crystal analyses.

Radical	Temp.	$A_{iso}$	$A_{aniso}$			Ref.
$\cdot CF(CONH_2)_2$	r.t.	63	137	-64	-73	present work
$\cdot CHFCONH_2$	r.t.	56	133	-72	-60	7
$\cdot CF_2CONH_2$	r.t.	75	103	-51	-51	6
$\cdot CF_2CONH_2$	r.t.	72.5	108	-58	-49	17
$\cdot CF_2CONH_2$	77°K	77.3	125	-63	-61	17
$\cdot CF_2COONH_4$	r.t.	72	116	-58	-58	18
$CF_3\dot{C}FCONH_2$	r.t.	74	127	-66	-62	19
$^-\text{OOC}\dot{C}F\text{CF}_2\text{COO}^-$	r.t.	71	79	-67	-12	16
$CF_3$	77°K	144.6	108.4	-56.5	-51.8	17

れている含フッ素ラジカルの  $\alpha$ -F の 核テンソルと比較し、テンソルの主軸と分子構造の関係、テンソルの軸対称からのずれの原因について検討した。

## II - 1 - 2 実験

difluoromalonamide [ $\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$ ] は、ethyl-difluoromalonate のエーテル溶液に、アンモニアを吹き込んで析出させ、エタノールを溶媒として再結晶し精製した。融点は  $206^\circ\text{C}$  で、文献の値と一致した。

単結晶は水溶液から、室温で自然蒸発法により成長させた。用いた結晶の形を、図 2-1 に示す。X線結晶解析は行われていないので、直交座標軸、XYZ を、偏光顕微鏡で観察した消光軸に平行にとり、これを、実験座標軸とした。ESR スペクトルの角度変化の対称性から、この結晶は斜方晶系に属し、結晶軸は XYZ 軸と一致することがわかった。

ラジカルは、単結晶に、室温で  $^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線を約  $10^7 \text{ R}$  照射して生成させた。

束テンソルの3つの主値の相対符号を決めるには、核スピンの反転を伴う禁制遷移が観測されなければならない。そこで、禁制遷移の観測しやすいK-Band( $2400\text{MHz}$ )で測定を行った。

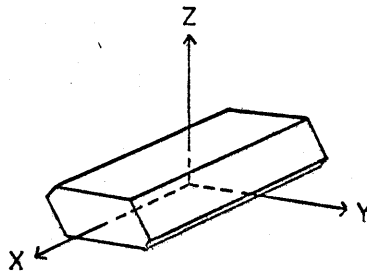


Fig. 2-1 Sketch of the appearance of the single crystal used and the experimental coordinate axes.

## II-1-3 理論

### (i) 超微細結合定数

一個の不対電子が、核スピン  $1/2$  の核一個のみと相互作用している系を考える。スピンハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \beta H g S + S \cdot A I - g_N \beta_N H I \quad (2-1)$$

第一項が、第二項に比べて充分大きいときは、次の様に變形して考えると便利である。

$$\mathcal{H} = g_0 \beta (H G) S + (S \cdot A - g_N \beta_N H) I \quad (2-2)$$

$$G = g / g_0 \quad (2-3)$$

$g_0$  ; free spin の  $g$  値

第一項は、 $g$  値の異方性により modify された有効磁場  $(H G)$  と、不対電子との Zeeman 相互作用のエネルギーであり、第二項は、超微細相互作用を核に対する局所磁場とみなして外部磁場に加えたときの、核の Zeeman エネルギーである。第一項が第二項に対して充分大きければ、電子スピンの量子化の方向は、ベクトル  $(H G)$  の方向である。

外部磁場  $H$  の方向を、単位ベクトル  $\parallel$  で、また、有効磁場  $(H G)$  の方向を  $\parallel'$  とする。

$$\begin{aligned} H\mathbf{G} &= |H\mathbf{G}| \mathbf{h}' \\ &= H(\mathbf{h}\mathbf{G}\mathbf{G}\mathbf{h})^{\frac{1}{2}} \mathbf{h}' \end{aligned} \quad (2-4)$$

従、 $\tau$  (2-2) の  $\mathbf{A}$ -項は、

$$\begin{aligned} g_0 \beta (H\mathbf{G})\mathbf{S} &= g_0 \beta H(\mathbf{h}\mathbf{G}\mathbf{G}\mathbf{h})^{\frac{1}{2}} (\mathbf{h}'\mathbf{S}) \\ &= \beta H g_h S_{h'} \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$g_h = (\mathbf{h}\mathbf{g}\mathbf{g}\mathbf{h})^{\frac{1}{2}} = g_0 (\mathbf{h}\mathbf{G}\mathbf{G}\mathbf{h})^{\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

$S_{h'}$  = 電子スピニ演算子  $\mathbf{S}$  の  $\mathbf{h}'$  方向の成分

$\mathbf{S}$  の量子化の方向を有効磁場の方向  $\mathbf{h}'$  にとり、超微細相互作用による変化を無視しているから、(2-2) の  $\mathbf{A}$ -項は次の様に変形できる。

$$(\mathbf{S}\mathbf{A} - g_N \beta_N H)\mathbf{I} = (S_{h'} \mathbf{h}'\mathbf{A} - g_N \beta_N H)\mathbf{I} \quad (2-7)$$

次に  $H'$  の方向  $\mathbf{h}'$  を求める。

$$\begin{aligned} \mathbf{h}' &= H\mathbf{G} / |H\mathbf{G}| \\ &= \mathbf{h}\mathbf{G} / (\mathbf{h}\mathbf{G}\mathbf{G}\mathbf{h})^{\frac{1}{2}} \\ &= \mathbf{h}(\mathbf{g}/g_h) \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$K = \mathbf{g}/g_h \quad (2-9)$$

の様に  $K$  を定義すれば、 $\mathbf{h}'$  は、(2-10)で表わせる。

$$\mathbf{h}' = K\mathbf{h} \quad (2-10)$$

従、 $\tau$  (2-2) 式の  $\mathbf{A}$ -項は、



$$(\text{オ=項}) = (S_{k'} \hbar KA - g_N \beta_N H \hbar) \mathbb{I} \\ = \hbar [S_{k'} (KA) - g_N \beta_N H \mathbb{I}] \mathbb{I} \quad (2-11)$$

S の k' 方向の成分,  $S_{k'}$  の固有関数を  $|\alpha_e'\rangle$  と  $|\beta_e'\rangle$  で表わす。

$$S_{k'} |\alpha_e'\rangle = \frac{1}{2} |\alpha_e'\rangle, \quad S_{k'} |\beta_e'\rangle = -\frac{1}{2} |\beta_e'\rangle \quad (2-12)$$

上記の様な近似の下では,  $\mathcal{H}$  は  $S_{k'}$  と commute するから, 電子スピンに関する  $\mathcal{H}$  の期待値は, 直ちに求まる。

$$\mathcal{H}(\pm) = \pm \frac{1}{2} g_N \beta_N H \pm \frac{1}{2} \hbar (KA \mp 2 g_N \beta_N H \mathbb{I}) \mathbb{I} \quad (2-13)$$

$$\text{更に, } \omega = 2 g_N \beta_N H \quad (2-14)$$

$$A(\pm) = KA \pm \omega \mathbb{I} \quad (2-15)$$

の様に  $\omega$  と  $A(\pm)$  とを定義すれば, (2-13) 式は

$$\mathcal{H}(\pm) = \pm \frac{1}{2} g_N \beta_N H \pm \frac{1}{2} \hbar A(\mp) \mathbb{I} \quad (2-16)$$

(2-16) に於て, オ=項を (2-17) の様に變形すれば, (2-17) の [ ] 内は, 核に働く有効磁場を表わしており, 核はこの方向に量子化してゐると考えることができる。

$$\pm \frac{1}{2} \hbar A(\pm) \mathbb{I} = - g_N \beta_N \left[ \mp \frac{1}{2 g_N \beta_N} \cdot \hbar A(\mp) \right] \mathbb{I} \quad (2-17)$$

核に働く有効磁場,  $\left[ \mp \frac{1}{2 g_N \beta_N} \hbar A(\mp) \right]$  の方向を, 単位ベクトル  $\mathbf{h}''(\pm)$  で, また, その大きさを  $H''(\pm)$  で表わす。

$$H''(\pm) = \mathbf{h}''(\pm) H''(\pm) = \left[ \mp \frac{1}{2 g_N \beta_N} \hbar A(\mp) \right] \quad (2-18)$$

$$H''(\pm) = (\frac{1}{2} g_N \beta_N) |h A(\mp)|$$

$$= A_{\mp} / 2 g_N \beta_N \quad (2-19)$$

$$A_{\pm} = (|h A(\pm) A(\pm)| h)^{\frac{1}{2}} \quad (2-20)$$

従、 $\tau$  (2-16) 式は、

$$\mathcal{H}(\pm) = \pm \frac{1}{2} g_h \beta H - \frac{1}{2} A_{\mp} h''(\pm) I$$

$$= \pm \frac{1}{2} g_h \beta H - \frac{1}{2} A_{\mp} I_{h''(\pm)} \quad (2-21)$$

$h''(\pm)$  方向の成分  $I_{h''(\pm)}$  の固有関数を  $|\alpha_N''(\pm)\rangle, |\beta_N''(\pm)\rangle$  とする。

$$\begin{aligned} I_{h''(\pm)} |\alpha_N''(\pm)\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_N''(\pm)\rangle \\ I_{h''(\pm)} |\beta_N''(\pm)\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_N''(\pm)\rangle \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} I_{h''(\pm)} |\alpha_N''(\pm)\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_N''(\pm)\rangle \\ I_{h''(\pm)} |\beta_N''(\pm)\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_N''(\pm)\rangle \end{aligned}} \right\} (2-22)$$

$\mathcal{H}(\pm)$  は  $I_{h''(\pm)}$  と Commute であるから、期待値は直ちに求められ、四つのエネルギー準位が得られる。

$$\begin{aligned} E(+,+) &= \frac{1}{2} g_h \beta H + \frac{1}{4} A_- & \phi_{++} &= |\alpha_e' \beta_N''(+)\rangle \\ E(+,-) &= \frac{1}{2} g_h \beta H - \frac{1}{4} A_- & \phi_{+-} &= |\alpha_e' \alpha_N''(+)\rangle \\ E(-,+) &= -\frac{1}{2} g_h \beta H + \frac{1}{4} A_+ & \phi_{-+} &= |\beta_e' \beta_N''(-)\rangle \\ E(-,-) &= -\frac{1}{2} g_h \beta H - \frac{1}{4} A_+ & \phi_{--} &= |\beta_e' \alpha_N''(-)\rangle \end{aligned} \quad (2-23)$$

これを図示すると、図 2-2 の様になる。四つのエネルギー準位の間には四つの遷移がある。それぞれの遷移のエネルギー差  $\Delta E$  と、共鳴吸収磁場を、エネルギーの高い

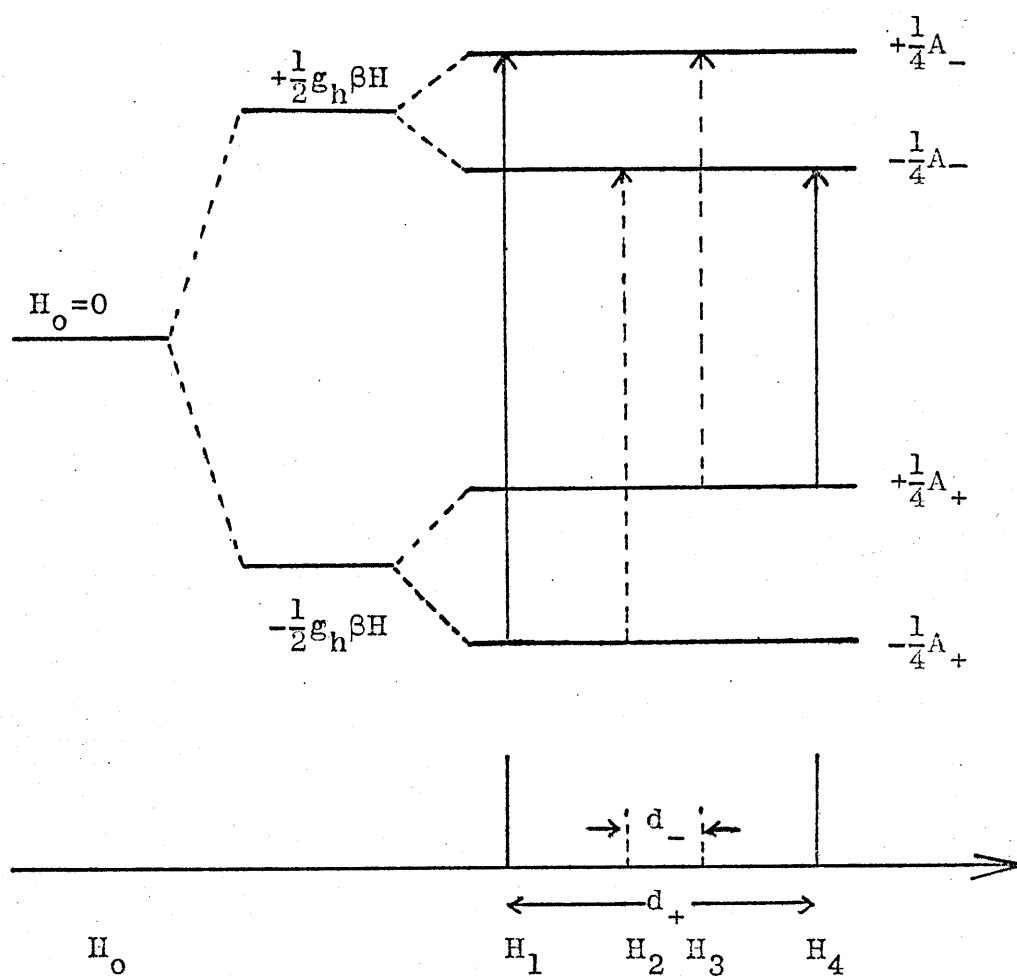


Fig. 2-1 The energy levels of the fluorine atom, and the E.S.R. transitions.

順に示すと、

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1 &= g_h \beta H + \frac{1}{2} d_+ & H_1 &= H_c - \frac{1}{2} d_+ \\ \Delta E_2 &= g_h \beta H + \frac{1}{2} d_- & H_2 &= H_c - \frac{1}{2} d_- \\ \Delta E_3 &= g_h \beta H - \frac{1}{2} d_- & H_3 &= H_c + \frac{1}{2} d_- \\ \Delta E_4 &= g_h \beta H - \frac{1}{2} d_+ & H_4 &= H_c + \frac{1}{2} d_+ \end{aligned} \right\} (2-24)$$

$$d_{\pm} = \frac{1}{2} (A_+ \pm A_-) \quad (2-25)$$

$$H_c = h\nu / g_h \beta \quad (2-26)$$

また、ESR吸収の遷移確率(I)は、(2-27)で与えられるから、 $\Delta E_1 \dots \Delta E_4$ の遷移確率は(2-28)の様になる。

$$I(E_i \rightarrow E_j) \propto |\langle \phi_i | S_x | \phi_j \rangle|^2 \quad (2-27)$$

$$\left. \begin{aligned} I_{\Delta E_1} &\propto |\langle \alpha' \beta_N''(+) | S_x | \beta' \alpha_N''(-) \rangle|^2 \\ I_{\Delta E_2} &\propto |\langle \alpha' \alpha_N''(+) | S_x | \beta' \alpha_N''(-) \rangle|^2 \\ I_{\Delta E_3} &\propto |\langle \alpha' \beta_N''(+) | S_x | \beta' \beta_N''(-) \rangle|^2 \\ I_{\Delta E_4} &\propto |\langle \alpha' \alpha_N''(+) | S_x | \beta' \beta_N''(-) \rangle|^2 \end{aligned} \right\} (2-28)$$

今、 $|\alpha''(+)\rangle$ と $|\alpha''(-)\rangle$ とのなす角度を $\theta$ とすると、 $|\alpha_N''(+)\rangle$ と $|\beta_N''(+)\rangle$ とは、 $|\alpha_N''(-)\rangle$ 、 $|\beta_N''(-)\rangle$ と次式で結びつけられる。

$$\left. \begin{aligned} |\alpha_N''(+)\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |\alpha_N''(-)\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |\beta_N''(-)\rangle \\ |\beta_N''(+)\rangle &= e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |\alpha_N''(-)\rangle - \cos \frac{\theta}{2} |\beta_N''(-)\rangle \end{aligned} \right\} (2-29)$$

(HG) の H からのずれは、 $\theta$  の異変性が小さいときは、ごくわずかであるから、 $h \cdot h' \approx 1$  と考えると、

$$|\alpha e'\rangle \approx |\alpha e\rangle \quad |\beta e'\rangle \approx |\beta e\rangle \quad (2-30)$$

従、て、

$$\left. \begin{aligned} I_{\Delta E_1} = I_{\Delta E_4} &\propto \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ I_{\Delta E_2} = I_{\Delta E_3} &\propto \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned} \right\} (2-31)$$

四本の吸収線のうち、外側の二本 ( $H_1$  と  $H_4$ ) と内側の二本 ( $H_2$  と  $H_3$ ) とは、それぞれ等しい吸収強度を持つ。この二組をそれぞれ、outer doublet, inner doublet と呼ぶ。outer doublet と inner doublet の間隔,  $\Delta H_0$

$\Delta H_\lambda$  とこれらの相対強度は、(2-31)式に、 $h''(\pm)$  を代入するとにより求められる。(2-18), (2-19)式より

$$h''(\pm) = h A(\mp) / A \mp \quad (2-32)$$

図 (2-2) の様に角  $\theta$  を定義すると

$$\begin{aligned} \cos \theta &= -h''(+)/h''(-) \\ &= (A_+^2 + A_-^2 - 4\omega^2) / 4A_+A_- \end{aligned} \quad (2-33)$$

従、て、

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_0 &= d_+ & I_0 &= (d_+^2 - \omega^2) / A_+A_- \\ \Delta H_\lambda &= d_- & I_\lambda &= 1 - I_0 = (\omega^2 - d_-^2) / A_+A_- \end{aligned} \right\} (2-34)$$

また. outer doublet の中心と inner doublet の中心とは. 互に一致する。

$\epsilon = 3$  で.  $g$  テンソルの異方性が小さいとせば.  
(2-10) の  $K$  は. 単位行列  $E$  で近似できる。

$$K = g/g_h \doteq E \quad (2-35)$$

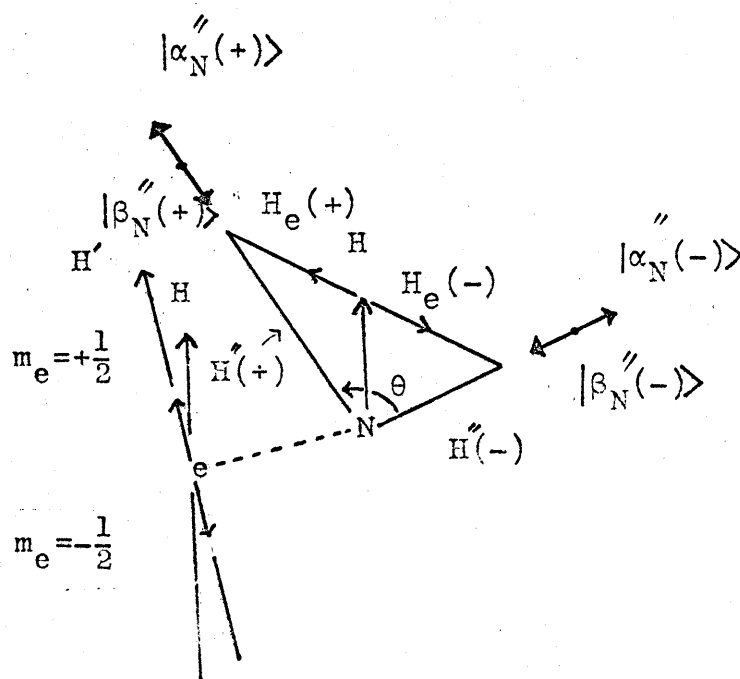


Fig. 2-2 Quantization of the nuclear spin in the combined fields  $H$  and  $H_e$ .

従、て

$$A(\pm) \doteq A \pm \omega E \quad (2-36)$$

(2-31)式から、outer doublet と inner doublet の吸収強度が等しくなる条件が、求められる。

$$A_\alpha = \omega \quad (2-37)$$

$$\Rightarrow \text{て、} A_\alpha = (\text{tr } \tilde{A} A)^{\frac{1}{2}} \quad (2-38)$$

即ち、核 Zeeman エネルギーの 2 倍である  $\omega$  に、結合定数が近づくと、核スピン  $m_I = \frac{1}{2}$  と  $m_I = -\frac{1}{2}$  の状態の混合が起り、禁制遷移である、核スピンの反転を伴う吸収が現われる。そのため、 $I = \frac{1}{2}$  の核一個の系で 4 本線が観測される。

しかし、 $A_\alpha \gg \omega$  ; あるいは  $A_\alpha \ll \omega$  の条件が満たされる場合には、それぞれ、outer doublet か inner doublet か一方のみが観測され、その separation ( $d$ ) は次の様に近似できる。

$A_\alpha \gg \omega$  の場合

$$d \doteq (\text{tr } A A)^{\frac{1}{2}} = A_\alpha \quad I_0 \doteq 1 \quad (2-39)$$

$A_\alpha \ll \omega$  の場合

$$d \doteq \text{tr } A \quad (\equiv A_{zz} \text{ と呼ぶ}) \quad I_0 \doteq 1 \quad (2-40)$$

(2-39) あるいは (2-40) の近似のみで解析できる系も多いが、 $d_F$  の  $h$  テンソルは  $200\text{ G}$  から  $-10\text{ G}$  まで変化する。これらの近似では解析できない。

ところで、実験により観測されるのは、(2-25) で示される  $d_+$  と  $d_-$  であるから、これから  $h$  テンソルの主値と方向を計算しなければならない。未知数は、対称テンソル  $A$  の六つの要素であるから、原理的には、同一平面内になんらかの方向で  $d_+$  と  $d_-$  が同時に測定できれば  $A$  テンソルは決まるはずである。しかし、 $d_+$  と  $d_-$  が同時に観測できる方向は、ごく限られた方向のみであり、

(2-25) により実験の *separation* からテンソルを直接求めることは不可能に近い。

従って、実際には、(2-39) あるいは (2-40) の線型関数で近似して、 $A$  テンソルの近似値を求め、非線型関数の最小自乗法により、修正を行うのが一般的な方法である。この過程は大型電子計算機により行われ、その計算機のプログラムによって、 $V$  の補遺で記す。



## (ii) $g$ 因子

式 (2-25) に依れば、ある方向でのラジカルの  $g$  値はスペクトルの中心の磁場より、直ちに求められる。

$$g_h = h\nu / \beta H_c \quad (2-41)$$

しかし、絶対値の大きな  $g$  テンソルを持つラジカルでは、電子スピンの量子化の方向が、核の局所磁場の影響で、主磁場の方向からずれ、(2-3)式を解く際に無視した  $S_x, S_y$  成分が、無視できなくなる。この場合は、(2-5)式が成立しない。そこで、 $g$  テンソルの主軸系を XYZ 座標軸にとり、(2-1)式を変形した、次のハミルトニアンを解く。

$$\mathcal{H} = \beta(S_x, S_y, S_z) \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} + (S_x, S_y, S_z) \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \quad (2-42)$$

ここでは、核 Zeeman 項は無視した。この項は、 $m_s = +\frac{1}{2}$  と  $m_s = -\frac{1}{2}$  の両方の状態に等しく寄与するから、 $g$  値への誤差はもたらさない。XYZ 座標系に於ける、電子および核のスピン関数を用いて、spin Hamiltonian matrix

を作り、三次以上の項を無視して解くと、系のエネルギーは、電子スピン量子数  $+\frac{1}{2}$  と  $-\frac{1}{2}$  の場合に対して、

$$E(\pm) = \pm \frac{1}{h} \left[ \frac{1}{2} g_h \beta H \pm \frac{1}{4} A_\alpha + \frac{\delta^2}{4 H_e} \right] \quad (2-43)$$

ただし、

$$A_\alpha = (\langle h | K A A K | h \rangle)^{1/2} \quad (2-44)$$

$$\delta^2 = (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 - A_\alpha^2) / 2 \quad (2-45)$$

$$H_e = h\nu / g_0 \beta$$

$h$  ; プランクの定数.

$h$  ; 外部磁場、 $H$  の方向.

$A_1, A_2, A_3$ ;  $A$  テンソルの主値.

従って、 $g$  値と、スペクトルの中心磁場  $H_c$  との関係は、

$$g_h = \frac{h\nu}{\beta} (H_c + \delta^2 / 4 H_e)^{-1} \quad (2-46)$$

$H_e$  に比べて、 $h$  テンソルの主値が小さければ、(2-46)

の  $\delta^2$  項は無視でき、(2-25)式と一致する。

•  $CF(CONH_2)_2$  ラジカルの  $h$  テンソルは大きな主値を持つので、(2-43)式を用いて、 $g$  値を求めた。

## II-1-4 実験結果と解析

図(2-4)に K-Band で測定した、単結晶の ESR スペクトルを示した。スペクトルは、等強度の 2 本線より成り、その間隔は、0 G から 200 G にわたって変化した。従って、このスペクトルは核スピン  $I=1/2$  の核を一個含むラジカル  $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  に帰属できる。X, Y, Z 軸に垂直な面内に磁場をかけたとき 2 本線の間隔の角度変化を図 2-5 に示した。2 本線の間隔が 25 G に近づくとスペクトルは急激な変化を示した。 $^{19}\text{F}$  では、(2-14) 式の  $\omega$  は、K-Band ( $H \approx 8,500 \text{ G}$ ) の場合 24.7 G になるから、このスペクトルの急激な変化は、inner doublet の出現によると考えられる。従って、 $\omega$  より小さな主値があることがわかる。測定された inner doublet と outer doublet の間隔、 $d_+$  と  $d_-$  とから、(2-24), (2-19), (2-4) 式を用いて、最小自乗法により、 $h$  テンソル  $A$  を計算した(V-2 参照)。得られた  $h$  テンソルの値を表 2-2 に示した。また、この主値を用いて計算した各方向での  $d_+$   $d_-$  の値を、図 2-5 に実線で示した。図 2-5 の破線は、三つの主値の符号を全て等しくとったときの  $d_-$  の計算値

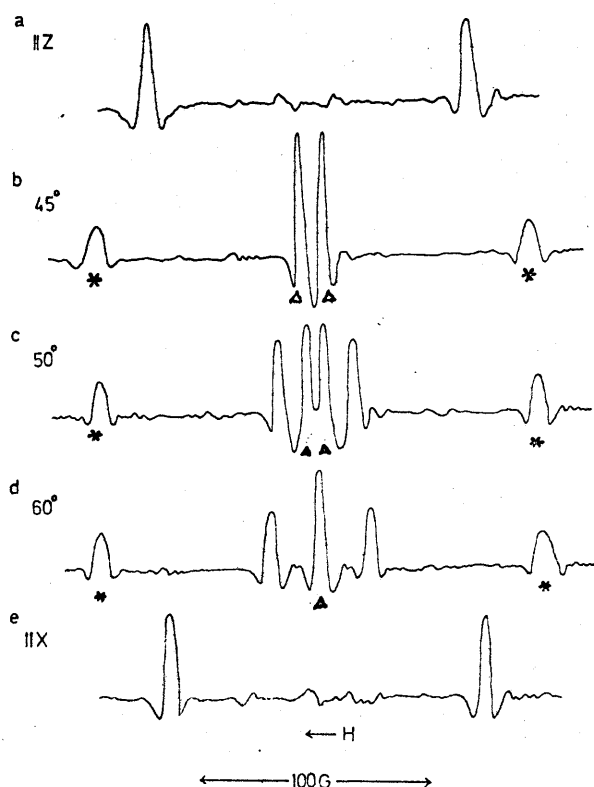


Fig. 2-4 Typical ESR spectra of a single crystal of  $\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$  irradiated at room temperature. The spectra were measured at 24.08 GHz. The magnetic fields were applied (a) along the Z direction; (b) at  $45^\circ$ ; (c) at  $50^\circ$ ; (d) at  $60^\circ$  from the Z axis in the ZX plane; (e) along the X direction.

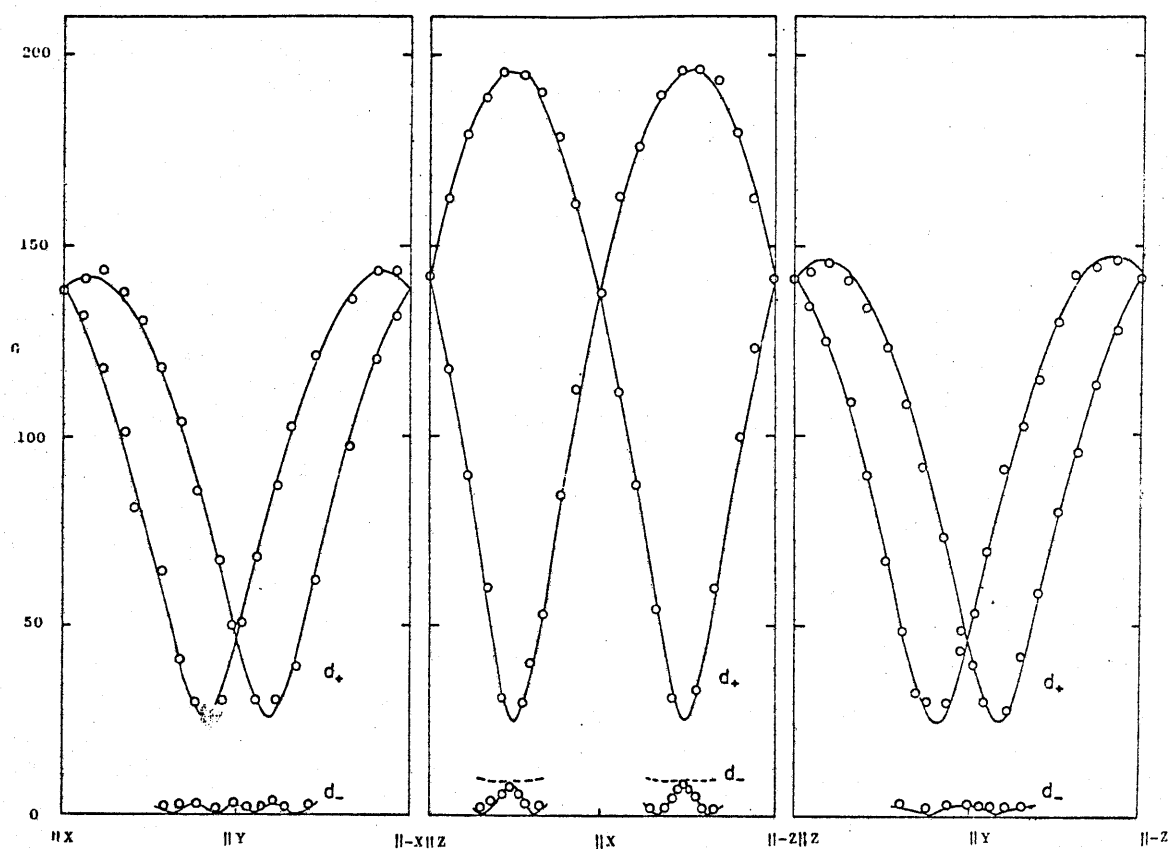


Fig. 2-5 Angular dependence of the hyperfine splittings for the outer( $d_+$ ) and inner( $d_-$ ) doublets. The magnetic fields are in the XY, ZX, and ZY plane. Solid lines are the calculated angular dependences for the sign combination of +200, -10, and 0 G. The dotted lines are for +200, +10 and 0 G.

である。三つの主値の相対符号が異なることを更に確かめるため、絶対値が最大の主値を含む面内の実験を行った。また、絶対値の小さい二つの主値を正確に決めるため、最大主値に垂直な面内での実験も行った。図 2-6 に見られる如く、 $(200\text{ G}, -1\text{ G}, -10\text{ G})$  としたときの計算値と実測値の一致はよい。

以上の結果から、 $\cdot\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$  の  $g$  テンソルが、 $(+200\text{ G}, -1\text{ G}, -10\text{ G})$  であることが明らかとなった。

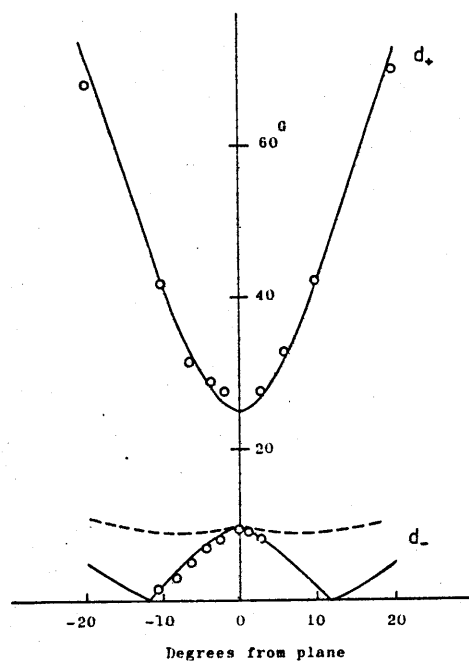
$g$  テンソルは、(2-46) 式を用い、最小自乗法で計算した。この過程では電子計算機を使用した。プログラムは、V-1 に示す。得られた  $g$  テンソルの主値と主軸の方向は、表 (2-2) に示した。

## II-1-5 考察

### (i) ラジカルの構造

$\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  ラジカルの  $\alpha$ -F の  $g$  テンソルはほぼ軸対称で、 $^-\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の  $g$  テンソルより、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$

a



b

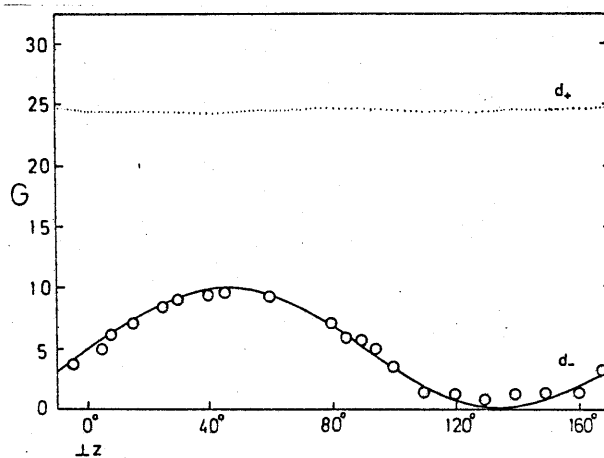


Fig. 2-6 Angular dependence of the hyperfine splittings for the outer( $d_+$ ) and inner( $d_-$ ) doublets in the field directions lying in the plane (a) including the largest and smallest principal values, and (b) perpendicular to the direction of the maximum principal value. Solid and dotted lines are the calculated splittings.

Table 2-2 Principal values and their directions of the hyperfine and  $g$  tensors for  $\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$ .

Principal values			Direction cosines with respect to XYZ axes*		
			$\underline{l}$	$\underline{m}$	$\underline{n}$
$A_1$	200	$\pm 1 \text{ G}$	0.688	$\pm 0.201$	0.698
$A_2$	-1	$\pm 1 \text{ G}$	0.168	$\pm 0.891$	-0.422
$A_3$	-10	$\pm 1 \text{ G}$	0.706	$\pm 0.408$	-0.579
$A_0$	63				
$g_1$	2.0029	$\pm 0.0002$	0.512	$\pm 0.204$	0.835
$g_2$	2.0047	$\pm 0.0002$	0.307	$\pm 0.864$	-0.399
$g_3$	2.0043	$\pm 0.0002$	0.803	$\pm 0.460$	-0.479
$g_0$	2.0040				

\* Direction cosines are given for two of the four sites. For the rest of two sites the sign of  $\underline{l}$  should be changed to minus.



などの値に近い。また、表(2-2)によれば、 $\rho$ テンソルの主軸と  $g$ テンソルの主軸とは、実験誤差内で一致している。即ち、 $\rho$ テンソルの主値を  $A$  で、 $g$ テンソルの主値を  $g$  で表わし、テンソルの最大値、中間主値、最小主値をそれぞれ  $\max.$ ,  $\text{int.}$ ,  $\min.$  という suffix を以て表わせば、 $A_{\max} \parallel g_{\min}$ ,  $A_{\text{int}} \parallel g_{\max}$ , および  $A_{\min} \parallel g_{\text{int}}$  なる関係がある。結晶構造が不明であるから、ラジカル分子の構造とテンソルの主軸方向とを直接比較することはできないが、 $g$ 因子の異方性の理論から対応づけることができる。

不対電子軌道の対称軸の方向では、(1-15)式の分子が零となるから、 $g$ 値は自由電子の  $g$ 値に等しい筈である。

•  $\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  では、従って、 $g_{\min}$  の方向が不対電子軌道の軸方向に帰属できる。一方、 $g_{\max}$  の方向は、C-F結合に平行と考えられる。というのは、この方向では、 $^{19}\text{F}$  の  $2p\sigma$  軌道にある lone pair 電子の、 $F_{2p\pi}$  軌道への励起が起きるが、この励起は、 $^{19}\text{F}$  のスピン-軌道結合定数  $\xi^F$  が炭素の値、 $\xi^C$  より大きいことと、 $F_{2p\pi}$  と  $F_{2p\sigma}$  の軌道

---

\*2.  $\xi^F = 270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi^C = 29 \text{ cm}^{-1}$

エネルギーの差が小さいことと相まって、(1-15) 式を正の大きな値にするからである。

以上の考察により、 $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  ラジカルの  $g$ -テンソルの方向は、図 2-7 の a の様に対応づけられる。 $h$ -テンソルの主軸は、 $g$ -テンソルと共軸であるから、図の様な方向であると決まる。 $A_{\text{max}}$  の方向は、ラジカル面に垂直になる。 $\alpha$ -F を含む  $\pi$  ラジカルでは、下図の [I] の共



鳴構造の寄与により、炭素の  $2p\pi$  不対電子軌道に平行な  $^{19}\text{F}$  の  $2p\pi$  軌道に 10% 前後の不対電子密度が生じると考えられる<sup>6)</sup>。 $\alpha$ -F の  $h$ -テンソルの異方項は、 $\text{C}_{2p\pi}$  軌道の電子より、近くにある  $\text{F}_{2p\pi}$  軌道の不対電子との相互作用から大きな寄与を受けから、最大主値は、 $\text{F}_{2p\pi}$  軌道の軸に平行になる筈で、上記の結果と矛盾しない。

ところで、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  ラジカルでは、 $h$ -テンソルの最小主値の方向が C-F 結合に平行であることが、結晶構造との比較から、明らかにされている。従って、もし

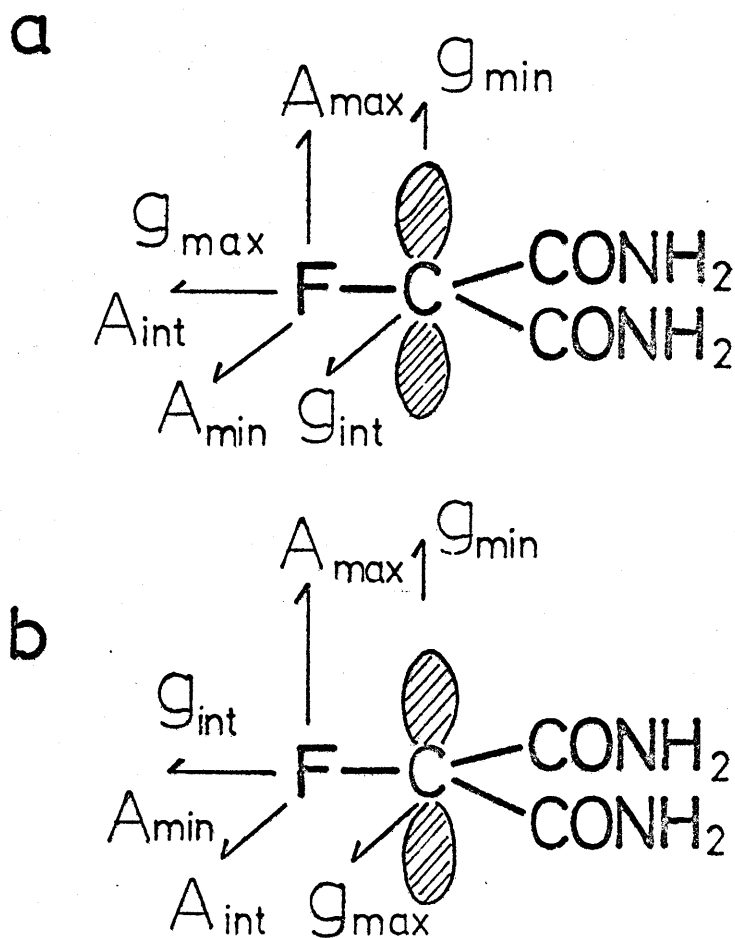


Fig. 2-7 Principal hyperfine axes and Principal  $g$  axes of the fluoromalonamide radical.

$\alpha$ -F の  $h$ + テンソルの最小主値と C-F 結合の方向との対応が一義的に成立つものであれば、テンソルの主軸は、ラジカルの構造に対し、図 2-7b の関係を持つことになるが、この対応には、 $g$  テンソルの大きさに矛盾がある。<sup>\*2</sup> 従って、 $h$ + テンソルと  $g$  テンソルは、図 2-7a の様な主軸を持つこと、 $h$ + テンソルの最小主値の方向は、 $\alpha$ -H の場合と異なり、分子構造との一義的な対応関係を持たないことが結論できる。この点については、以下の  $h$ + テンソルの分解により、更に確かめられた。

## (ii) $\alpha$ -F の超微細結合定数の分解

$\alpha$ -F の  $h$ + テンソルの異方項の大きさは、個々のラジカルに依りかなり変動することが明らかになったが、その原因は何かを知るために、テンソルの異方項を分解してみた。 $\alpha$ -F の  $h$ + のテンソルの異方項の原因となるのは、炭素の  $2p\pi$  軌道にある不対電子 ( $p_{C\pi}$ )、C-F 結合を形成している  $F_{2p\sigma}$  軌道上的の不対電子 ( $p_{F\sigma}$ )、 $^{19}\text{F}$  の  $2p\pi$  軌道に、*spin delocalization* により生じた不対電子 ( $p_{F\pi}$ ) と

---

\*2  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  では、 $g$ -テンソルは決められていない

核との双極子相互作用が主なものと考えられる。各々の寄与を、各軌道上の不対電子密度が1であるとしたときの結合定数の大きさ $B$ と、不対電子密度 $\rho$ の積で表わすと、<sup>20)</sup>

$$B^F = B_{C\pi} \rho_{C\pi} + B_{F\pi} \rho_{F\pi} + B_{FO} \rho_{FO} \quad (2-47)$$

$B_{C\pi}$ ,  $B_{F\pi}$ ,  $B_{FO}$ は、それぞれ跡が零のテンソルで、その大きさと主軸の方向は、表2-3の様になる。 $C_{2p\pi}$ 上の不対電子密度 $\rho_{C\pi}$ を仮定すれば、実験により求めた核テンソルの主値から、他の二つのスピン密度、 $\rho_{F\pi}$ と $\rho_{FO}$ とを見つめることができる。<sup>\*3</sup>・ $CF(CONH_2)_2$ および他のラジカルについて、(2-44)より計算した $\rho_{F\pi}$ と $\rho_{FO}$ の値を表2-4に示した。ここで $\rho_{C\pi}$ は、 $\alpha$ -F,  $CONH_2$ 基へ流れる不対電子を、それぞれ0.1,  $COO^-$ ,  $CF_2COO^-$ 基へ流れるのを0.05として算出した。その根拠は次の様なものである。・ $CFHCONH_2$ ラジカルに於ては、 $\alpha$ -Hの核テンソルの等項 $A^H$ は、<sup>20)</sup>-22.7Gであり、McConnellの関係式、

$$A^H = Q_{CH}^H \rho_{C\pi} \quad (2-48)$$

\*3  $B^F$ テンソルは、traceが零であるから、三つの主値は互に独立ではなく、従って二つの未知数しか決まらない。

に、Boltonにより提唱されている、<sup>21)</sup>  $|Q_{CH}^H| = 27G$  を用いると、 $P_{C\pi}$  は  $0.83\%$  となった。また、 $\alpha$ -下の異ネ項から、 $P_{F\pi} \approx 0.11\%$  となり、従って、 $CONH_2$  基のスピン密度は、 $P_{(CONH_2)} = 1 - 0.11\% - 0.83\% = 0.046$  となった。 $|Q_{CH}^H|$  をどう仮定するかにより、多少の変動はあるが、 $CONH_2$  基のスピン密度は、たかだか  $0.1$  と考えてよいと思われる。なお、 $P_{C\pi}$  を  $0.1$  程度変化させても、 $P_{F\pi}$ ,  $P_{F\sigma}$  には、大きな違いは現われなかった。

Table 2-3 The anisotropic hyperfine tensors due to the interactions of a fluorine nucleus with carbon  $2p\pi$ , fluorine  $2p\pi$ , and fluorine  $2p\sigma$  electrons.

Principal values and their directions

( $\beta = 1.0$ , in Gauss)

	$\parallel C_{2p\pi}$	$\parallel C-F$	$\perp C-F$ in plane
$B_{C\pi}$	-3	10	-7
$B_{F\pi}$	1084	-542	-542
$B_{F\sigma}$	-542	1084	-542

Table 2-4 Spin densities on  $F_{2p\pi}$  and  $F_{2p\sigma}$  obtained from a breakdown of the hyperfine tensor, and spin densities on  $F_{2p\sigma}$  calculated from the estimated Q factors.

Radicals	Assumed $\rho_{c\pi}$	Experimental $\rho_{F\pi}$ $\rho_{F\sigma}$		Calculated $\rho_{F\sigma}$
$\cdot CF(CONH_2)_2$	0.70	+0.128	-0.002	-0.003
$\cdot CHFCONH_2$	0.80	+0.119	-0.016	-0.015
$\cdot CF_2CONH_2$ <sup>a</sup>	0.70	+0.094	-0.007	-0.018
$\cdot CF_2CONH_2$ <sup>b</sup>	0.70	+0.094	-0.015	-0.018
$\cdot CF_2CONH_2$ <sup>c</sup>	0.70	+0.113	-0.010	-0.010
$\cdot CF_2COONH_4$	0.70	+0.106	-0.009	-0.013
$CF_3\dot{C}FCONH_2$	0.70	+0.114	-0.010	-0.009
$^-OOC\dot{C}FCF_2COO^-$	0.80	+0.054	-0.043	-0.043
$\cdot CF_3$	0.70	+0.097	-0.010	-0.016

a. Lontz and Gordy(r.t.)

b. Rogers and Kispert(r.t.)

c. Rogers and Kispert(77°K)

表(2-4) から、 $\rho_{F\pi}$  は  $^{\cdot}\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^{\cdot}$  をあげれば、ほぼ一定であるのに、 $\rho_{F\sigma}$  は、ラジカルごとに、変動することになる。この表に示した、 $^{\cdot}\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  の値は、図2-7aの構造を仮定して計算した値である。軌道テンソルの最小主値を C-F 結合に平行とすれば(図2-7b)、

$$\rho_{F\pi} = 0.1222 \quad \rho_{F\sigma} = -0.013$$

となり、 $^{\cdot}\text{CFHCONH}_2$  ラジカルとよく似た  $\rho_{F\sigma}$  の値が得られるが、 $\rho_{F\sigma}$  は、化合物によって大きく変動している事実を考えれば、単に  $\rho_{F\sigma}$  の大きさのみから、図2-7aの対応づけを否定することはできない。

では、 $\rho_{F\sigma}$  が化合物ごとに異なるのはなぜか、という問題が生じる。次にその原因について考える。

### (iii) $F_{2p\sigma}$ 軌道へのスピン分極係数

C-F 結合を形成している  $^{19}\text{F}$  の  $2p\sigma$  軌道上的の対電子密度  $\rho_{F\sigma}$  は、ラジカル炭素の  $C_{2p\pi}$  軌道の対電子によるスピン分極と、 $^{19}\text{F}$  の  $2p\pi$  軌道にある対電子からのスピン分極との二つの寄与により生じる。 $C_{2p\pi}$  からのスピン分極係数を  $Q_{CF}^F$  で、また  $F_{2p\pi}$  からのスピン分極係数を



$Q_{Fc}^F$  で表わせば ( $Q$ -factor と呼ばれる)。

$$B_{F\sigma} \rho_{F\sigma} = Q_{CF}^F \rho_{C\pi} + Q_{Fc}^F \rho_{F\pi} \quad (2-49)$$

$B_{F\sigma}$  が軸対称テンソルであるから、二つの  $Q$ -factor も、 $(-Q, 2Q, -Q)$  というテンソルでなければならぬ。ところで、スピン分極の機構から、 $Q_{CF}^F$  は負、 $Q_{Fc}^F$  は正であると考えられる。もし、 $Q_{CF}^F$  と  $Q_{Fc}^F$  とが、比較的大きな絶対値を持てば、両者の差である  $\rho_{F\sigma}$  がラジカルゴとに変動することは、充分考えられる。そこで、これまで求められている  $\alpha$ -F の  $\rho$  テンソルの  $\rho_{F\sigma}$  を統一的に説明できる  $Q$  値の組があるか、また、在るとすればそれらは、どのような値かを検討した。

二つの  $Q$ -factor は、二組の  $\rho$  テンソルに於て、 $B_{F\sigma}$  と  $\rho_{F\sigma}$ ,  $\rho_{C\pi}$ ,  $\rho_{F\pi}$  がわかっているれば、(2-49) 式より求めることができる。対応する不対電子密度の違いが最も大きい二つのラジカル、 $\cdot CFHCONH_2$  と  $\cdot OOC\dot{C}FCF_2COO^-$  の  $\rho$  テンソルと、先に見積った不対電子密度とを使って、 $Q_{CF}^F$  と  $Q_{Fc}^F$  を求めた。結果は次の様になった。

$$Q_{CF}^F = -44 \text{ G}$$

$$Q_{Fc}^F = 225 \text{ G}$$

このQ値を用いて、 $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  の  $\rho_{\text{F}\sigma}$  を計算すると、  
 $\rho_{\text{F}\sigma} = -0.004$  となり、図 2-7a の対応づけをとって  
 式 (2-26) より求めた  $\rho_{\text{F}\sigma} (-0.002)$  とよい一致を示した。  
 $\rho_{\text{F}\sigma}$  の大きさが、他のラジカルと同一のQ値を用いて説明  
 できることから、g テンソルの最大主値を C-F 結合の  
 方向に対応させた。前節の考えが正しいと言える。

$\cdot\text{CFH}_2\text{CONH}_2$ ,  $\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の他に  $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  の  
 軌道テンソルを加え、三つのBF テンソルを最もよく説明  
 し得るよう修正したQ値が次のものである。

$$Q_{\text{Fc}}^{\text{F}} = 233 \text{ G} \pm 30 \text{ G}$$

$$Q_{\text{CF}}^{\text{F}} = -45 \text{ G} \pm 5 \text{ G}$$

この計算の過程で、炭素上の不対電子密度に仮定値を使  
 っているため、誤差を大きく見積った。

このQ値を用いて、残りのラジカルについても  $\rho_{\text{F}\sigma}$  を  
 計算し、表 2-4 の最後列に記した。いずれの場合も、  
 実験値とよい一致を示した。 $\rho_{\text{F}\sigma}$  が  $\rho_{\text{F}\pi}$  にくらべて、化  
 合物ごとに大きく変るのは、 $\text{F}_{2p\sigma}$  軌道の不対電子密度  
 は、 $\text{F}_{2p\pi}$  と  $\text{C}_{2p\pi}$  の不対電子からのスピン分極の和である  
 が、二つのスピン分極係数の絶対値が大きく符号が異なる為

$\rho_{F\pi}$  と  $\rho_{C\pi}$  とのわずかな変動が大きく影響するのである。  
 う。ただ、 $\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の場合、 $\rho_{F\pi}$  が、他のラジカルに比べ、かけはなれて小さいのはなぜかという疑問は、やはりある。

#### (iv) $\alpha$ -F の超微細結合定数の等項

$\alpha$ -F の  $h$  核テンソルの等項については、溶液中のラジカルの研究から、比較的多くのデータ<sup>22,23)</sup>があり、 $F_{2s}$  軌道へのスピン分極係数についても論じられているが、決定的な説はない。表 2-1 に見られる如く、単結晶試料より求められた  $h$  核テンソルでは、等項  $A^F$  は、56 G から 74 G の間<sup>\*4</sup>にある。 $\alpha$ -F の場合にも、 $\alpha$ -H の場合と同様に、炭素の  $2p\pi$  軌道の不対電子密度と  $A^F$  との間に、単純な McConnell の関係式が成立するとすれば、 $Q_{\text{eff}}^F$  は、70 ~ 110 G の間に入る。

$$A^F = Q_{\text{eff}}^F \cdot \rho_{C\pi} \quad (2-50)$$

\*4  $\cdot\text{CF}_3$  では特に大きな等項を持つが、このラジカルは、平面構造をとらず、三つの C-F 結合が、正四面体角に近い角度をなす、ピラミッド構造をとることが知られているので、ここでは、 $\cdot\text{CF}_3$  を除けて論ずる。

$\alpha$ -F の 2s 軌道へのスピニ分極は、 $C_{2p\pi}$  の他に  $F_{2p\pi}$  からの寄与もあるはずで、より厳密には、(2-51) で表わすべきものである。<sup>22)</sup>

$$\begin{aligned} Q^F &= Q'_{CF} P_{C\pi} + (S'^F + Q'_{Fc}) P_{F\pi} \\ &= [Q'_{CF} + K(S'^F + Q'_{Fc})] P_{C\pi} \end{aligned} \quad (2-51)$$

$$K = P_{F\pi} / P_{C\pi} \quad (2-52)$$

にもかかわらず、いくつかのラジカルについて、(2-50) 式より求めた  $Q_{\text{eff}}$  が、比較的よく一致を示すのは、 $P_{F\pi}$  と  $P_{C\pi}$  との比、 $K$  が、一般に一定の値をとることを示唆すると思われる。なお、ここで  $Q'$ ,  $S'$  などのプライムは 2s 軌道へのスピニ分極を、先の 2p 軌道へのそれと区別する為につけてある。ところが、前節で導かれた結論によれば、 $K$  は必ずしも一定ではなく、 $^{\circ}\text{OCCF}_2\text{COO}^-$  は、 $^{\circ}\text{CFHCONH}_2$  に比べて、 $Q'_{\text{eff}}$  としては、ほぼ等しい値を示すにもかかわらず、 $K$  は約半分である。従って、 $\alpha$ -F の 炭素原子の 2s 電子の分極係数については、未だ統一的な結論を下すことはできない。

なお、等分項が正であるから、負の値と考えられる  $Q'_{CF}$  は  $(S'^F + Q'_{Fc})$  に比べ、きわめて小さいことが判る。

## II-1-6 まとめ.

室温で線照射により, difluoromalonamide に生成する  $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  ラジカル の  $g$  テンソル と  $h$  テンソル を単結晶を用いて決定し, ラジカル の構造と対応づけた。

また, 得られた  $h$  テンソルの値を, これまでに知られている他の  $\alpha$ -F テンソルと比較し, 次の結論を得た。

(i)  $\alpha$ -F の  $h$  テンソルの異方項は, 主に  $^{19}\text{F}$  の  $2p\pi$  軌道に, 共鳴によりもたらされた不対電子に依る。従って,  $\text{F}_{2p\pi}$  軌道方向に最大主値を持つ。  $\rho_{\text{F}\pi}$  は, ほとんどのラジカルで一定である。

(ii)  $h$  テンソルは最大値を対称軸とする。軸対称テンソルに近い。軸対称からのずれは 主として, C-F 結合をつくっている  $\text{F}_{2p\sigma}$  軌道の不対電子と核との相互作用による。  $\rho_{\text{F}\sigma}$  が, ラジカルによって大きく変動するため,  $h$  テンソルも, それに応じて軸対称からずれる。

(iii)  $\text{F}_{2p\sigma}$  の不対電子密度 ( $\rho_{\text{F}\sigma}$ ) が, 化合物ごとに変動するのは,  $\rho_{\text{F}\sigma}$  が,  $\text{C}_{2p\pi}$  電子からの負のスピンスピン分極と,  $\text{F}_{2p\pi}$  電子からの正のスピンスピン分極との和として決まるため,  $\rho_{\text{C}\pi}$  と  $\rho_{\text{F}\pi}$  のわずかな変動が  $\rho_{\text{F}\sigma}$  には大きく響くこと

に依る。知られている、全この  $d$ -F の  $t$  十 テニソルを統一的に説明し得る、スピニ分極係数、 $Q_{CF}^F$  と  $Q_{FC}^F$  とを求めることができた。

(iv) 等項は正の値をとる。 $d$ -F に於ては、 $C_{2p\pi}$  の不対電子からのスピニ分極より、 $F_{2p\pi}$  の電子から  $F_{2s}$  へのスピニ分極の方が支配的であることが示された。

## II-2 $\alpha$ -F の超微細結合定数の異方性に基く

### 無配向試料のスペクトルの線型

#### II-2-1 はじめに.

無配向試料の ESR スペクトルでは、各吸収線は、 $g$  テンソルや超微細結合テンソル ( $h$  テンソル) の異方性に依る巾を持つから、異方性の大きな  $h$  テンソルを持つ核を含む系では、線型の解析は重要な問題となる。 $h$  テンソルや  $g$  テンソルの異方項が  $h$  テンソルの等項と比べて小さい場合は線巾の増加により、分離が低下する程度に止まるが、等項と同程度になると、スペクトルは複雑で、解析困難となる。一方、異方項の  $h$  が等項に比べて大きい場合は、無配向試料スペクトルには、テンソルの異方性に基く構造が付加されることば予想される。遷移金属イオンなど、 $g$  テンソルの異方性の大きい試料で、 $g$  値の異方性に基く構造が観測され、主値も決定された例はあるが、 $h$  テンソルの異方性による線型が、実測された例はほとんどない。<sup>24)</sup><sup>25)</sup>

照射した含フッ素脂肪酸の塩とアミドの粉末スペクトルを測定した結果、 $\alpha$ -F の  $h$  テンソルの異方性に基く

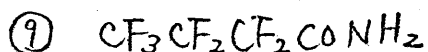
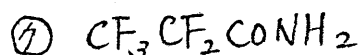
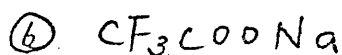
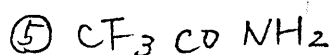
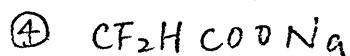
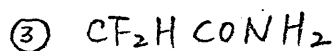
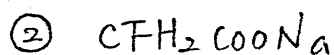
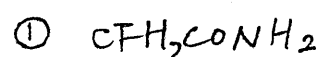
構造が現われることを見出し、wing peak と名づけた。

また、この構造の解析により、核+テンソルの最大主値が求まること、ラジカル種の推定も出来ることがわかった。

無配向試料の ESR スペクトルの線型に関する本章の結果は、含フッ素高分子中に捕捉されたラジカルの、ESR スペクトルの解釈、および、ラジカル構造の解析に応用された。

## II-2-2 実験と結果

試料として次の10種類のものを用いた。いずれも結晶性粉末である。





試料を外径4mm のガラスセルに入れ、真空( $10^{-4}$ mmHg)にして封じた後、 $^{60}\text{Co}$ の $\gamma$ 線を $5 \times 10^6 \text{ R}$ 照射した。

測定は、室温でX-Band (9100 MHz) で行った。

図 2-8 と図 2-9 に スペクトルを示した。なお、前章で解析した  $\cdot\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$  のスペクトルも図 2-11 に示した。

### II - 2 - 3 線型関数 (無配向試料)

分子が無秩序に配向している場合の ESR スペクトルの形は、静磁場  $H$  を変数とする shape function  $S(H')$  で表わされる。 $S(H') \Delta H$  は、全体のラジカルのうち、 $H = H' \sim H' + \Delta H$  の位置に吸収を与えるラジカルの割合であるから、

$$S(H') dH' = \int_{H'}^{H'+\Delta H} (d\Omega/\Omega) \cdot I(H') \quad (2-53)$$

$I(H')$  ;  $H = H'$  に於ける吸収強度。

$$\int_0^\infty S(H') dH' = 1 \text{ になる様定義する。}$$

$\Omega$  ; 立体角  $\Omega = 4\pi$

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

この積分は、 $g$  テンソルの異方性による線型に対して、

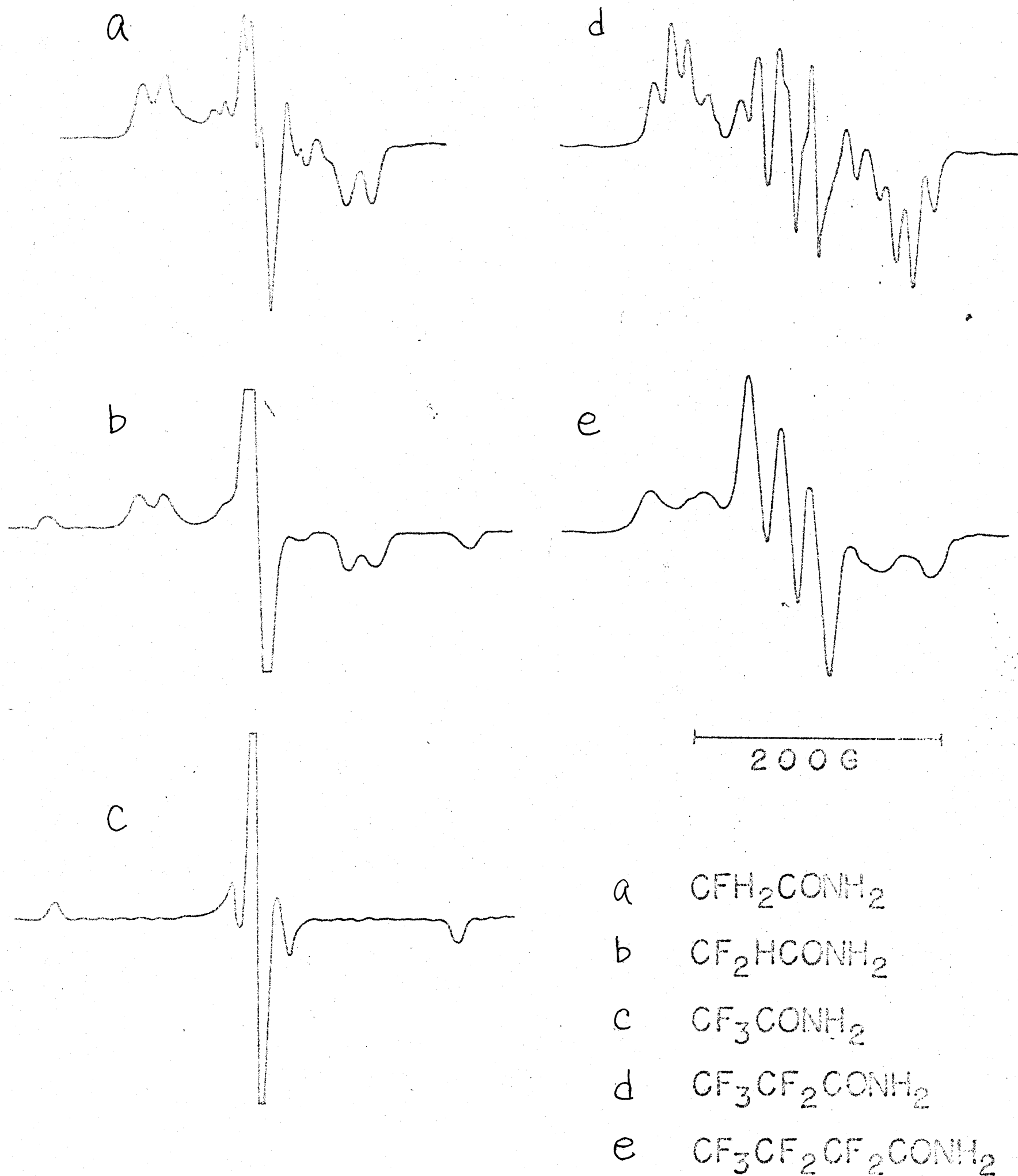


Fig. 2-8 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated powders of some fluorinated amides.

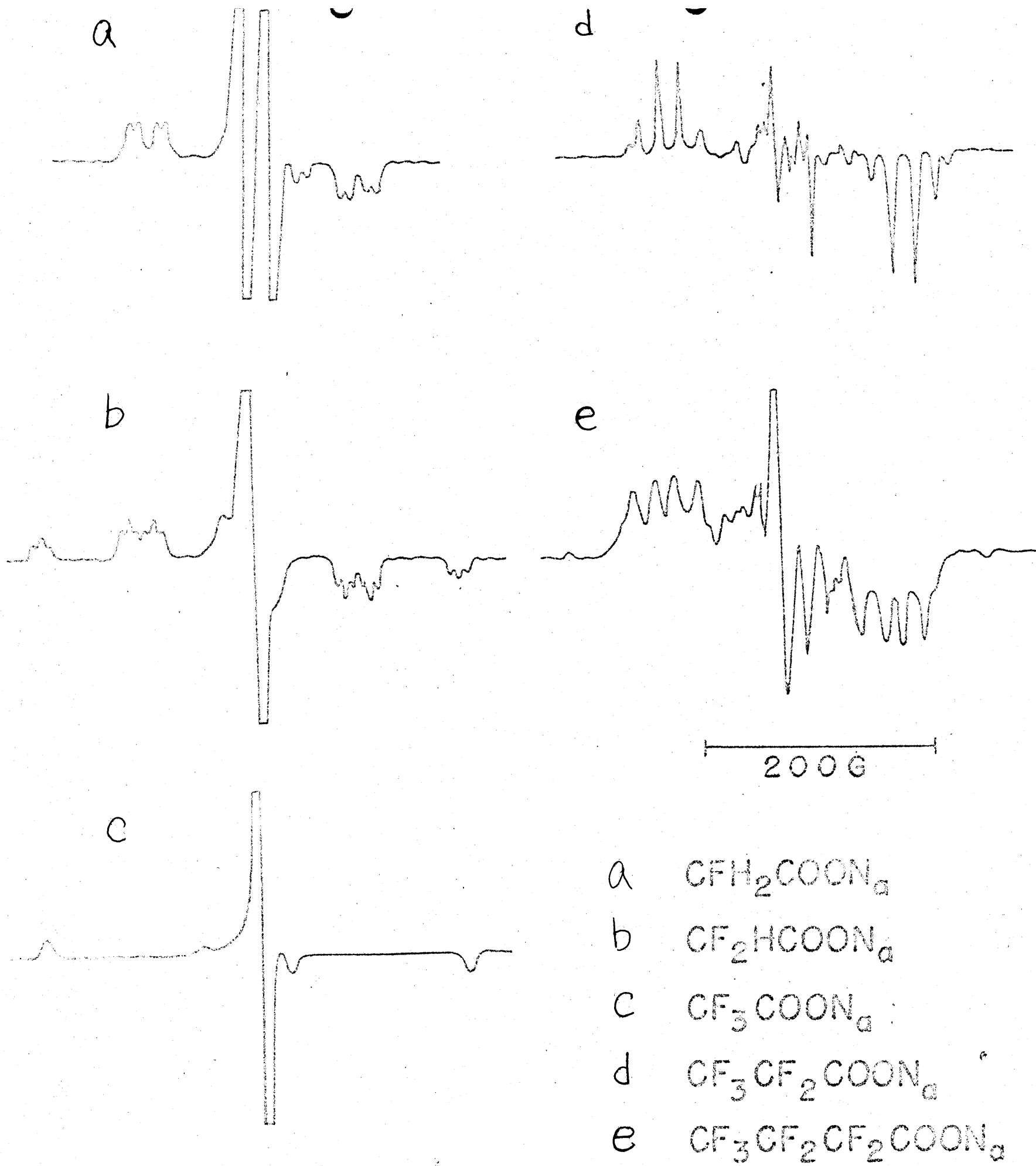


Fig. 2-9 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated powders of salts of some fluorinated acids.

<sup>26)</sup> Sand や <sup>27)</sup> Kneubühl によつて行われたと同様な手法で計算できる。

$\alpha$ -F の核テンソルの主値は、前節で述べた如く、

$A_1 \gg A_2 \approx A_3$  で、近似的には軸対称テンソルと見なせるから、 $A_1 = A_{\parallel}$ ,  $(A_2 + A_3)/2 = A_{\perp}$  と置き、軸対称テンソルと考える。軸対称テンソルを仮定すれば、(2-53) 式の積分は、簡単になる。

$I = 1/2$ ,  $S = 1/2$  の系を考える。

$$\mathcal{H} = \beta S \cdot g H + S \cdot A I - g_N \beta_N H I \quad (2-54)$$

こゝで次の四つの仮定を置く

① 電子 Zeeman 項は、超微細相互作用項に比べ充分大きい。

②  $g$  テンソルの異方性は無視できる。  $g \equiv g_0 E$

③ 核 Zeeman 項は無視できる。

④  $I(H') = 1$

共鳴吸収の起る磁場  $H$  は、

$$H = H_0 - M_I A_{\alpha} \quad (2-55)$$

$$= H_0 \pm \frac{1}{2} A_{\alpha} \quad (2-56)$$

$$H_0 = h\nu / g_0 \beta \quad (2-57)$$

静磁場の方向を  $h$  とし、これを  $A_{||}$  軸を  $z$  軸として極座標  $(\theta, \varphi)$  で表わせば 式 (2-37) より

$$A_{\alpha} = (h/A/h)_{\alpha}^{1/2} \\ = \{A_{\perp}^2 + (A_{||}^2 - A_{\perp}^2) \cos^2 \theta\}^{1/2} \quad (2-58)$$

$$h = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) \quad (2-59)$$

スペクトルの中心磁場  $H_0$  を磁場の原点にとり、表わした共鳴磁場を  $H'$  とする。

$$H' = \pm \frac{1}{2} \{A_{\perp}^2 + (A_{||}^2 - A_{\perp}^2) \cos^2 \theta\}^{1/2} \quad (2-60)$$

従って、shape function  $S(H')$  は、

$$S(H') = |dH'/d(\cos \theta)|^{-1} \quad (2-61)$$

$$= 4|H'| \cdot |(A_{||}^2 - A_{\perp}^2)(4H'^2 - A_{\perp}^2)|^{-\frac{1}{2}} \quad (2-62)$$

(2-62) 式の計算例を、図 2-10a に示す。この式では、各吸収線の線巾を 0 としてゐるが、実際には、かなりの線巾を持ち、実線で示した様になるであろう。図 2-10b には、一次微分曲線の概念図を示した。核テンスルの異方項に比べ、natural line width が小さければ、スペクトルの両端に、小さな山が現われる。この山を、我々は、wing peak と名づけた。wing peak の間隔は、核テンスルの最大主値に等しい。

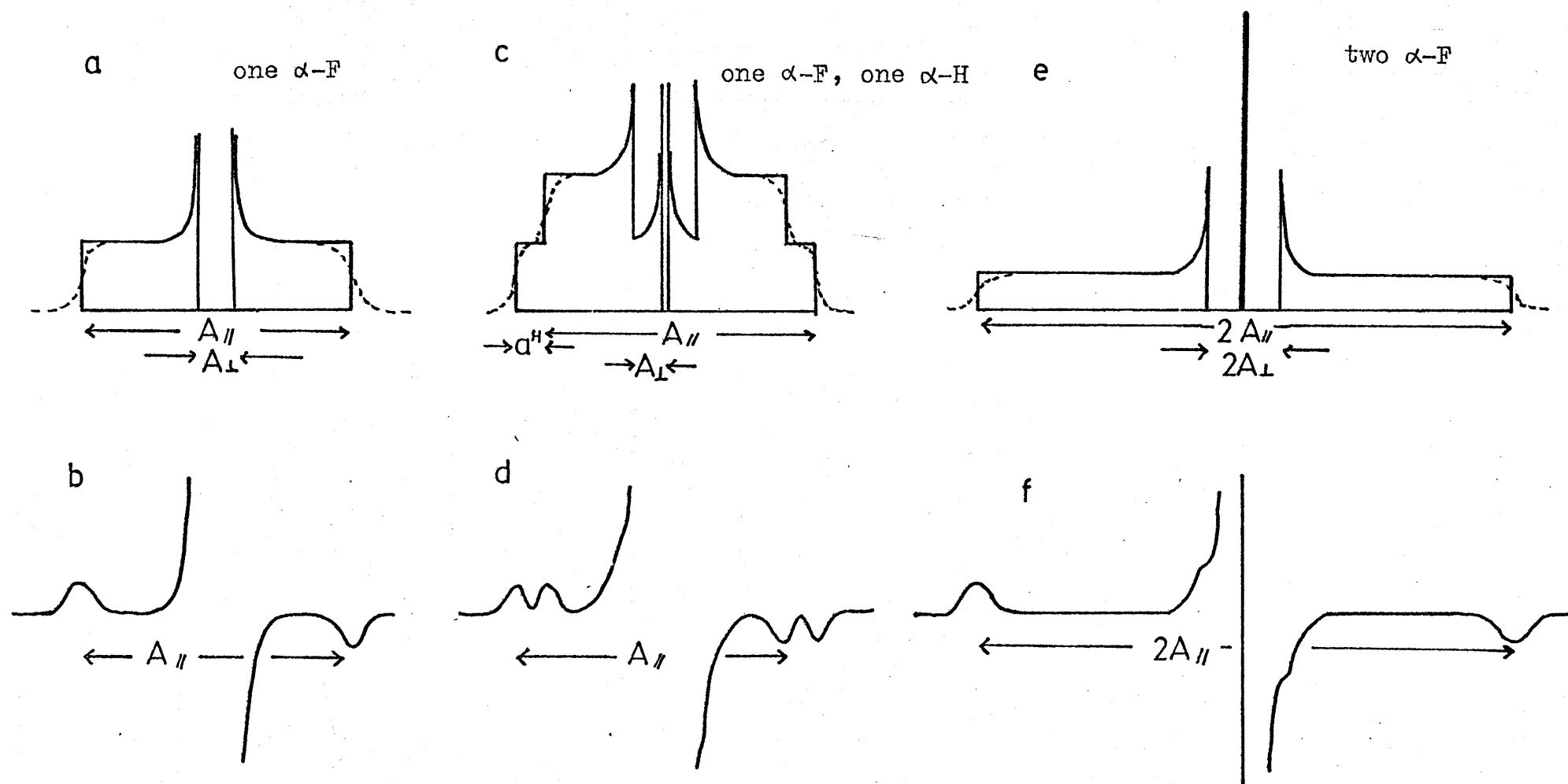


Fig. 2-10 Schematic line shape for the  $\alpha$ -fluorine coupling in the Polycrystalline state. The principal values of the coupling tensor are tentatively assumed to be 178, and 24G obtained for a  $\dot{\text{C}}\text{F}_2\text{CONH}_2$  radical trapped in a single crystal.<sup>6)</sup>

この他に、等方項も異方項も小さい核テンソルを持つ核との相互作用がある系では、先の wing peak の各々が、もう一つの核の核テンソルに応じて分裂する。この様にして、wing peak に生ずる細い構造を wing hyperfine structure と名づける。α-F が一個と他に α-H が一個ある場合に期待されるスペクトルの概念図を図 2-10 の c, d に示した。

次に、主値、主軸ともに等しい核テンソルを持つ核 ( $I = \frac{1}{2}$ ) が二個ある場合を考える。スピンハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \beta S g H + S A (I_1' + I_2') \quad (2-63)$$

・CF<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>の様に、α-F を二個含むπラジカルがこの場合に相当する。πラジカルでは、α-F の核テンソルの最大主値の方向は、<sup>19</sup>F の 2pπ軌道の軸方向であるから、ラジカルが平面を保つれば、二つの α-F の核テンソルの主軸は一致する。二つの核の核スピンの和を  $I'$  と置けば、共鳴吸収磁場 H は、(2-65) となる。

$$I' = I_1' + I_2' \quad M_{I'} = \sum_i M_{I_i'} \quad (2-64)$$

$$H = H_0 - M_{I'} A_\alpha \quad (2-65)$$

$M_{I'}$  に (2-67) を代入すれば.

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 \pm \frac{1}{2} (2A_{\alpha}) \quad \dots \quad M_{I'} = \mp 1 \\ H &= H_0 \quad \dots \quad M_{I'} = 0 \end{aligned} \right\} (2-66)$$

$M_{I'}$ 、即ち  $M_I$  の和が 0 の吸収は、異方性を持たず、共鳴磁場は  $H_0$  となる。また、 $M_{I'} = \pm 1$  の吸収の *shape function* は、(2-62) の  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  を、それぞれ  $(2A_{\parallel})$ ,  $(2A_{\perp})$  で置きかえた式に等しいことが、(2-56) と (2-66) 式との比較から判る。従って、スペクトルは、図 2-10 の e, f に示す様になる。また、wing peak の間隔は、 $2A_{\parallel}$  に等しい。

なお、二つ以上の  $\alpha$ -F があり、各々の核スピンテンソルの主軸が一致していない場合 (たとえば、 $\text{CF}_3$  の様に平面でないラジカル) は、ラジカルの対称性に基づく構造が、スペクトルに更に加わる。

核 Zeeman 項が無視できない場合は、スペクトルの中心部分が複雑<sup>28, 29)</sup> になる。しかし、wing peak の出現や、その意味には、変りはない。



## II-2-4 考察

まず、単結晶を用いて解析がなされているラジカルのスペクトルについて、前節の理論が適用できることを確認した。前章で述べた様に、 $\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$  には  $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  が、 $\text{CF}_3\text{CONH}_2$  には  $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  <sup>6)</sup> が、また  $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$  には、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  <sup>7)</sup> が、 $\gamma$ 線照射により生成することが確かめられている。従って、 $\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$  では、図2-10の a, b,  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$  では図2-10の e, f,  $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$  では、図2-10の c, d に相当するスペクトルがそれぞれ期待される。

$\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$  の粉末スペクトルは、図2-11に示す様に、 $\cdot\text{CF}(\text{CONH}_2)_2$  ラジカルの  $\alpha$ -F の h + テニソルの最大主値に等しい 200 G の間隔を持った wing peak を示す。これが wing peak であって、3本線スペクトルの  $\Sigma M_z = \pm 1$  の吸収でないことは、この peak が零レベルを切らず、一般の一次微分型の上、あるいは下半分を切りとった様な、特異な形をしていることから確かめられる。図2-10a, 2-10b の理論曲線との一致は、満足すべきものと思われる。なお、図2-11は、X-Bandでの測定であり、前章で述

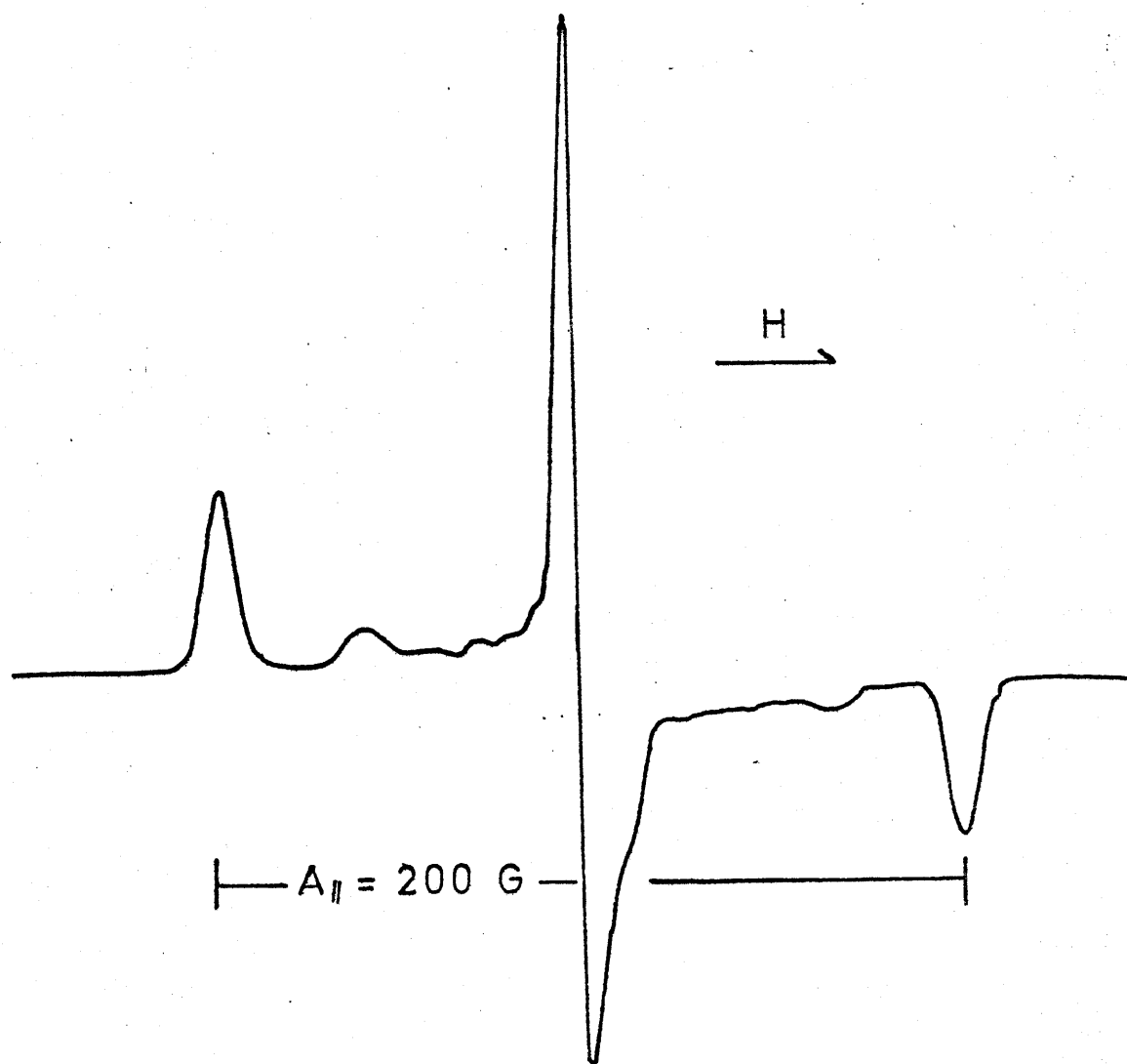


Fig. 11 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated powder of difluoromalonamide.

べた。d- の吸収の影響は、主わめて少ない(X-Bandでは  $\omega = 2g_N^F \beta_N H = 9.8 \text{ G}$ )。

また  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$  では、図 2-8c に見られる様に、中心部分が極めて強く、wing peak の間隔は 364 G であり、単結晶解析により得られた、 $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  の h+ テンソルの最大主値、178 G の 2 倍に近い。 $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$  においても、185 G の間隔を持つ wing peak が更に、20 G の二本線に分離したスペクトルが測定された(図 2-8c)。これらの結合定数は、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  の  $\alpha\text{-F}$  の h+ テンソルの最大値、189 G、および  $\alpha\text{-H}$  の h+ テンソルの等方項 22 G とよく一致している。

以上により、wing peak と wing hyperfine structure から、h+ テンソルの最大主値の推定と、ラジカル種のある程度の同定が可能であることがわかったので、他の試料のスペクトルも同様な方法で解析を行った。

$\text{CF}_2\text{HCONH}_2$  には、382 G の wing peak の内側に、23 G の二本線に分れた、190 G の wing peak がある。照射直後の測定では、内側の wing peak の高さは、外側の wing peak の約 2 倍であるが、室温で放置すると、内側の

peakのみ減衰することから、これらは別々のラジカルによる吸収であることがわかる。 $\text{CF}_2\text{HCOONa}$  のスペクトルについても同様である。

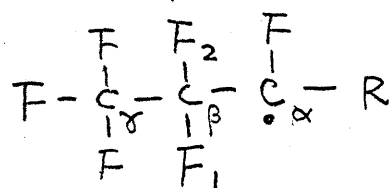
$\text{CF}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CF}_2\text{HCOONa}$  の外側の peak および  $\text{CF}_2\text{HCONH}_2$  の外側の peak は、いずれも間隔が  $\alpha\text{-F}$  の回転ソルの最大主値の2倍で、wing hyperfine structure がないから、 $\alpha\text{-F}$  = 2個を含むラジカル、 $\cdot\text{CF}_2\text{R}$  に同定できる。Rは  $\text{COONa}$  あるいは  $\text{CONH}_2$  を表わす。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2$  のスペクトルの両端に、弱くみえる、構造のない wing peak も、同じラジカルであろう。

一方、 $\text{CFH}_2\text{COONa}$ ,  $\text{CF}_2\text{HCONH}_2$  と  $\text{CF}_2\text{HCOONa}$  の内側の2本線の wing peak,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CONH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COONa}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2$  の7つのスペクトルは、いずれも wing peak の間隔が約200 Gで、 $\alpha\text{-F}$  1個のラジカルが生成していると考えられる。そこで、wing hyperfine structure を検討すると、最初の三例は22 Gの2本線にわかれており、 $\alpha\text{-H}$  または、 $\beta\text{-H}$  の存在が示された。従って、これらの3つのスペクトルは、ラジカル  $\cdot\text{CFHR}$  ( $\text{R} = \text{COONa}$  または  $\text{CONH}_2$ ) に帰せら

れる。  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COONa}$  と  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CONH}_2$  に於ては、wing hyperfine structure が 1:3:3:1 の強度比と約 20 G の間隔を持った 4 本線であり、等価なる個の  $\beta$ -F を持つラジカル、 $\text{CF}_3\dot{\text{C}}\text{FR}$  ( $\text{R}=\text{COONa}, \text{CONH}_2$ ) に帰属できる。フルオルメチル基は、自由回転をしている。

炭素数がもう一つ多い  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$  と  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2$  の wing peak は、等強度の 4 本線構造を持ち、異なったトリニールを持つ二つの  $\beta$ -F の存在を示す。一個の  $\alpha$ -F と二個の  $\beta$ -F を持つラジカルとして、



が考えられる。二個の  $\beta$ -F が等価でないのは、 $\text{CF}_3$  基のため、 $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$  結合軸まわりの回転が束縛され、 $\text{C}_\beta - \text{F}_1$  と  $\text{C}_\beta - \text{F}_2$  の、不対電子軌道  $2p\pi$  に対する Conformational angle が異なるためであろう。

以上の結果を、表 2-5 にまとめた。いずれの場合も

---

\*5  $\text{CFH}_2\text{COONa}$  と  $\text{CF}_2\text{HCOONa}$  とに於て、wing peak が更に

細い (5 G) 2 本あるいは 3 本の構造を持つのが見られる。これは近接分子の F または H との相互作用によるものであろう。

Table 2-5    Hyperfine coupling constants obtained  
from the powder spectra.

Compound	$A_{\max}^a(\alpha-F)$		$A_{\beta-F}^b$	$A_{\alpha-H}^b$
	one $\alpha-F$	two $\alpha-F$		
$CFH_2COONa$	185			22
$CF_2HCOONa$	198	190		22
$CF_3COONa$		187		
$CF_3CF_2COONa$	204		19	
$CF_3(CF_2)_2COONa$	199		35, 21	
$CFH_2CONH_2$	186			22
$CF_2HCONH_2$	190	191		23
$CF_3CF_2CONH_2$	202		16	
$CF_3(CF_2)_2CONH_2$	201		45, ~0	

a: The maximum value of the coupling tensor elements.

b: Approximately equal to the isotropic component.

カルボキシル基に対して、 $\alpha$ 位にある C-F 結合（あるいは C-H）の切断が起きている。また、アミドのオバ、対応するナトリウム塩より、線中の広いスペクトルを示すが、これは CONH<sub>2</sub> 基の窒素または水素による超微細構造が分離できず、線中になっているのであろう。

## II - 2 - 5 まとめ

$\alpha$ -F の  $h$ + テンソルの異方性に依り、無配向試料の ESR スペクトルに現われる構造の性質を明らかにした。また、この構造をいくつかの含フッ素化合物に於て実際に観測し、これを wing peak と名づけた。wing peak と wing peak に現われる、 $\alpha$ -F 以外の核による構造（wing hyperfine structure と名づけた）とから、ラジカル種の推定が可能であることがわかった。wing peak の間隔から、 $\alpha$ -F の  $h$ + テンソルの最大主値も求めることができる。

$h$ + テンソルの異方性の他に、 $g$  テンソルの異方性や

核 $\pi$  Zeeman 項の影響も考慮した 無配向試料スペクトル  
の線型の計算は、Lefebvre<sup>30)</sup>、Lefebvre & Mariani<sup>28)</sup>により  
大型電子計算機を用いて行われている。しかし、その様  
な精密な解析を実行するための手がかりとしても、本章  
の結果は有用であると思われる。

なお、含フッ素脂肪酸のナトリウム塩とアミドでは、  
 $\gamma$ 線照射により、室温では、カルボキシル基に対して、  
 $\alpha$ 位の C-F 結合が切断したラジカルができるが、部分フ  
ッ素化した化合物では、C-H 切断によるラジカルも生じ  
、後者の方が安定であることも、判った。



## II-3 $\alpha$ -F の超微細結合定数の異性性に基く 一軸配向試料スペクトルの線型

### II-3-1 はじめに

前章までに単結晶と無配向試料の ESR スペクトルの解析により得られる結果について記したが、本章では、その中間的な方法としての一軸配向試料を用いて、高分子化合物中に生成するラジカル  $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$  (I) のスペクトルを解析し、ラジカルの構造につき検討した結果を述べる。

高分子物質では、ESR 測定に十分な大きさの単結晶を得ることは困難であるが、フィルムを延伸することにより、一軸配向試料をつくることは容易にできる。一軸配向試料では、高分子は、分子鎖が延伸軸に平行になる様に配列しているが、延伸軸に垂直な面内の配向は、全く無秩序である。従って、無配向試料と同じく、スペクトルの線型を解析しなければならないが、線型から、 $g$  因子テンソルの最大主値のみならず、その方向も知ることができる。それ故、高分子の ESR にとって、一軸配向試料は、最も有力な手段の一つといえよう。

室温真空中で放射線照射した Polytetrafluoroethylene (PTFE) のスペクトルは、 $2 \times 5$  本線 (D.Q) と比較的鋭い本線 (T) との重りである。このうち、DQ については多くの研究があり、<sup>5)</sup> C-F 結合の切断により生じた、フルオールアルキルラジカル,  $\sim \text{CF}_2 \dot{\text{C}}\text{F} \text{CF}_2 \sim$  (II) に同定されている。一方、3 本線については、オキシラジカル, <sup>5-c)</sup>  $\sim \text{CF}_2 \text{O} \cdot$  に同定されていたが、根拠が薄かった。最近、ラジカル (II) を酸素と反応させて、パーオキシラジカル  $\text{ROO} \cdot$  にした後、真空中で紫外線照射を行うと、パーオキシラジカルが分解して、3 本線 (T) に変えることが見出された。<sup>9)</sup> その報告によれば、この 3 本線は、先の T と一致し、7°K で測定すると、450 G の wing peak が現れる。この wing peak は、 $\alpha$ -F 2 個のラジカル,  $\sim \text{CF}_2 \text{CF}_2 \cdot$  のスペクトルの  $\Sigma M_F = \pm 1$  の吸収の肩で、従来見られていた 3 本線は、 $\Sigma M_F = 0$  に相当する部分であるとの再解釈がなされている。

本章の研究は、一軸配向試料を用いて、このラジカルの立体構造を求めると共に、ラジカル種の同定を確かめることを目的とした。

## II-3-2 実験と結果

Du-Pont社の "Teflon" の切削フィルムを用いた。  
305°C で一軸に約 500% 延伸したうえで、20°C まで急冷して作ったフィルムを 3×10mm に切りそろえ、数十枚を束ねた。10<sup>-4</sup>mmHg で約 8 時間脱気した後、室温で γ 線を 5×10<sup>7</sup> R 照射した。

真空中で γ 線を照射した直後のスペクトルは、図 2-12a に示す様に、2×5 本線 (DQ) と 3 本線 (T) とが主成分である。これに空気を導入すると、スペクトルは図 2-12b の様になり、パーオキシラジカルが生成したことがわかる。この試料を再び 10<sup>-4</sup>mmHg 程度に脱気して封じた後、77°K で紫外線を照射した (超高圧水銀灯)。フィルターを用いて、2200Å ~ 4000 Å の光のみを照射した。

77°K で測定したスペクトルを、図 2-13 に示す。スペクトルの両端には、前章で述べた wing peak が見られる。wing peak の間隔は、磁場と、フィルムの延伸軸とのなす角 (θ) に依存して、著しく変化した。wing peak の間隔の 1/2 を θ に対して plot したのが図 2-14 である。

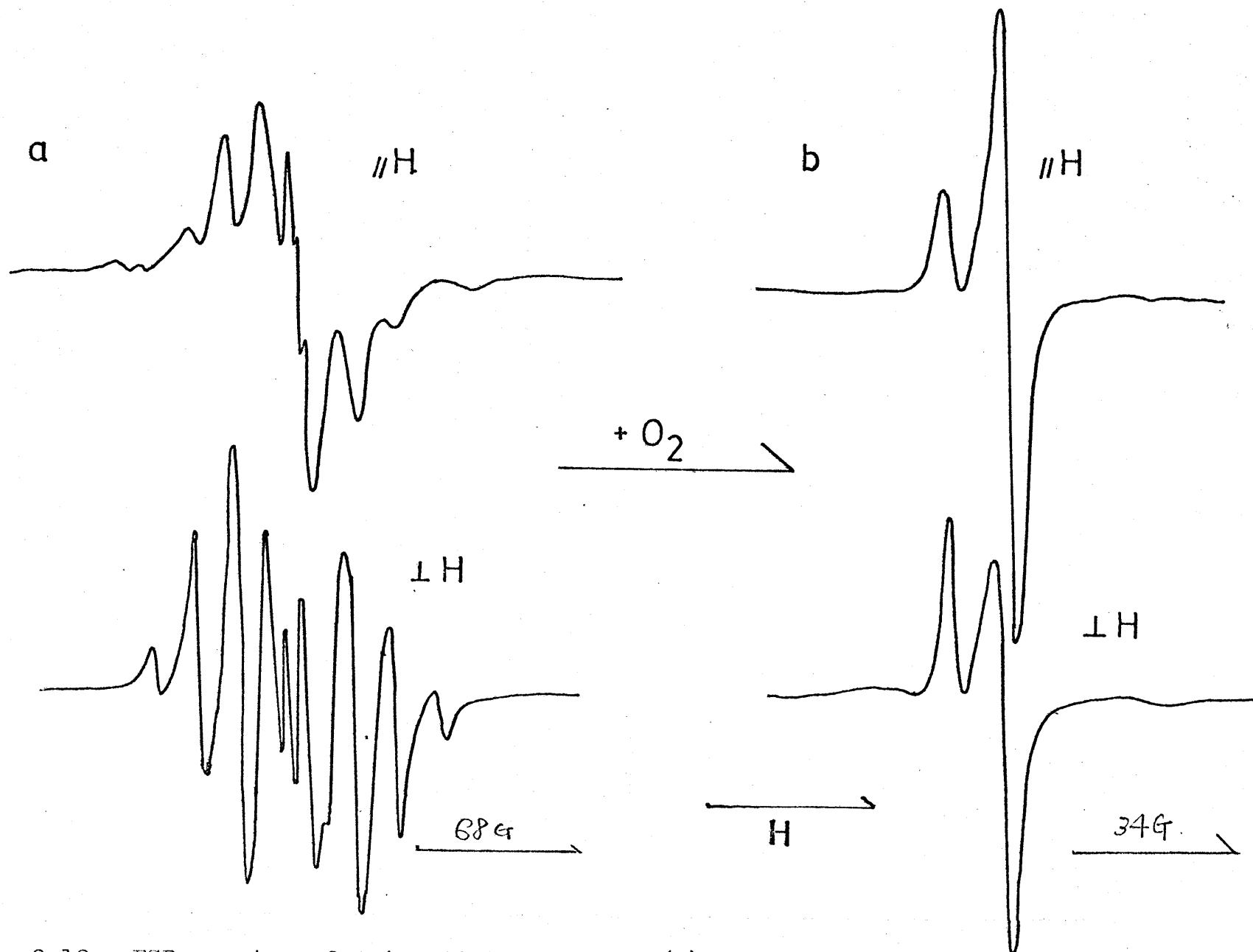


Fig. 2-12 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated PTFE. (a) Measurements were made at room temperature right after  $\gamma$  irradiation in vacuo. (b) Measurements were made at 77°K after air was introduced. The sample was elongated for 500%.

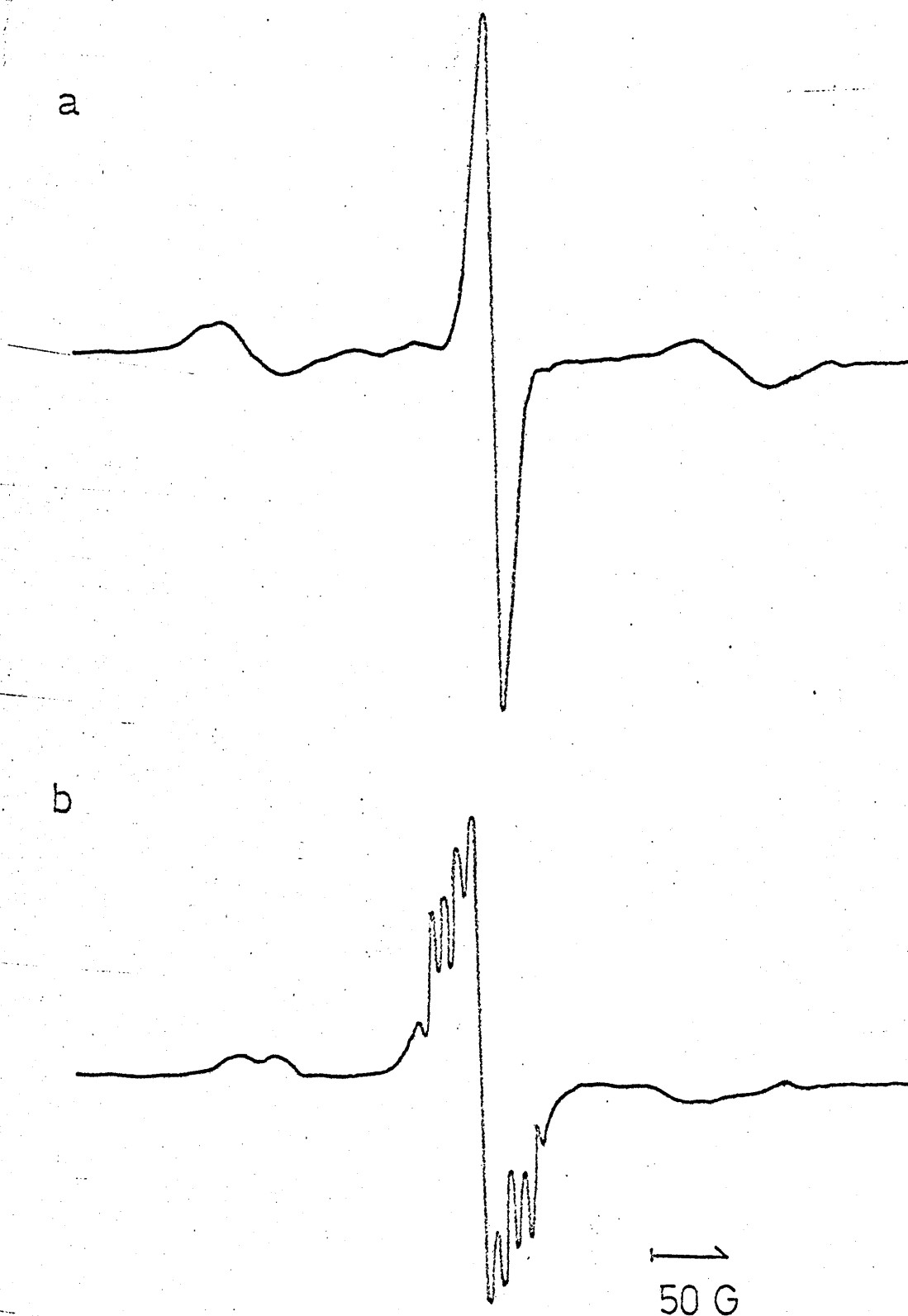
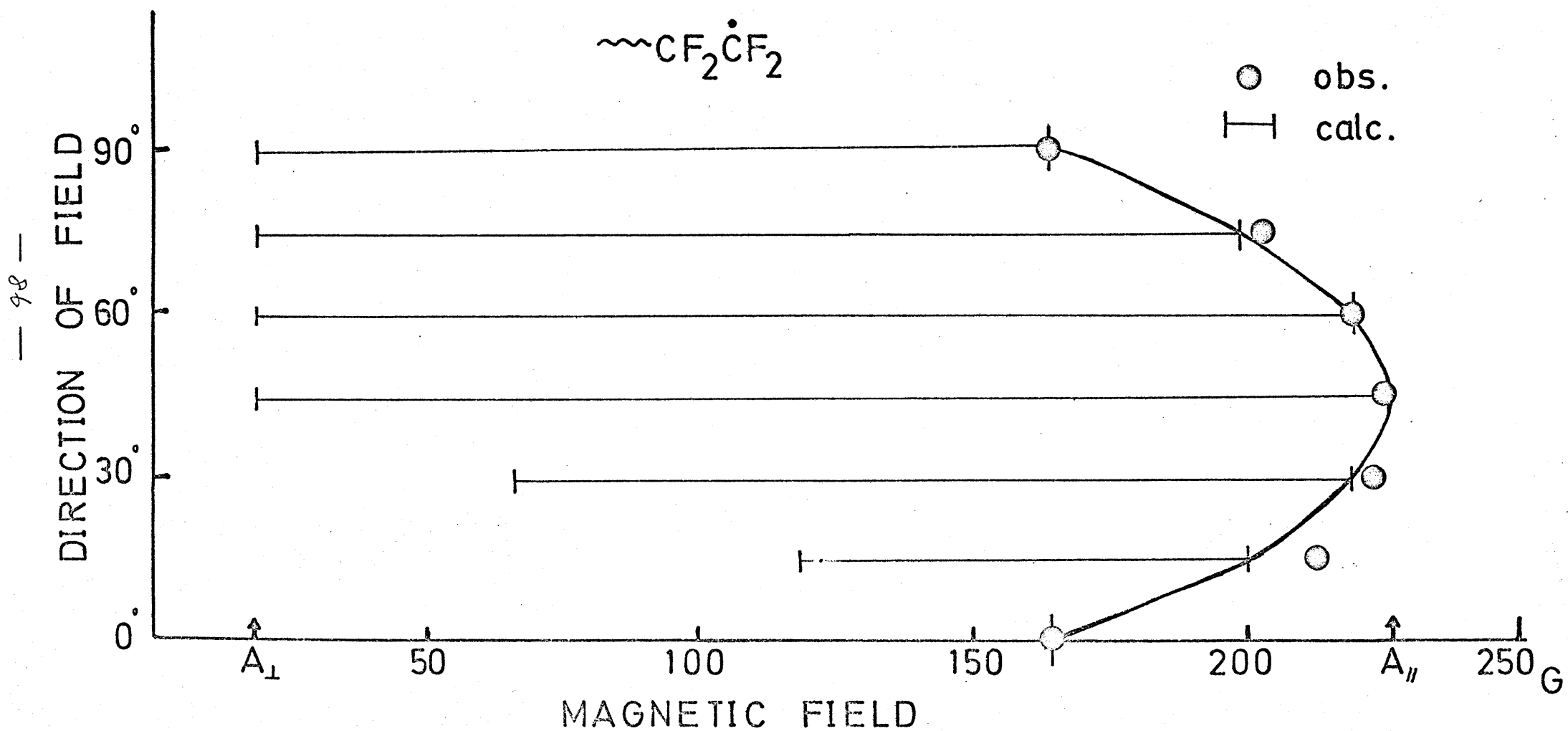


Fig. 2-13 ESR spectra of the radical  $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$  trapped in oriented films of PTFE. Measurements were made at 77°K with the static magnetic field (a) parallel; (b) perpendicular to the stretched axis.

FIG. 2-14 ANGULAR DEPENDENCE OF WING PEAK



### II-3-3 線型関数(一軸配向試料)

一軸配向試料の ESR スペクトルの *shape function* を求める。d-フー一個が不対電子と相互作用している系を考え、II-2-3 と同じ仮定を置く。II-2 章では、電子テンソルの主軸系で考えたが、一軸配向試料の実験は、試料の延伸軸と静磁場とのなす角度  $\Theta$  を変化させて行うから、磁場をある方向にかけたときの共鳴吸収磁場  $H'$  (2-56) 式を  $\Theta$  の関数として表わす必要がある。延伸軸を z 軸とする、分子に固定した座標系 (x, y, z) と、電子テンソルの主軸系 ( $A_{\perp}, A_{\perp}, A_{\parallel}$ )、および静磁場の方向を図 2-15 の様にとる。すると、スペクトルの中心 ( $H_0$ ) を原点にとって表わした吸収磁場  $H'$  は、 $\Theta$  と  $\Psi$  の関数として表わされる。

$$H' = \pm \frac{1}{2} \left\{ A_{\perp}^2 + (A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2) (\sin \alpha \sin \Theta \cos \Psi + \cos \alpha \cos \Theta)^2 \right\}^{1/2} \quad (2-67)$$

高分子の一軸配向は、完全であると仮定する。配向軸に垂直な面内での分子の向きは、無秩序であるから、静磁場を延伸軸に対し  $\Theta$  の方向にかけたときのスペクトルの *shape function* は、角  $\Psi$  のみの関数となる。その時の

shape function  $S(H')_{(H)}$  は、(2-67)式を、 $\Psi$  に関して微分して求められる。

$$S(H')_{(H)} = \frac{1}{\pi} \left| \frac{\partial H'}{\partial \Psi} \right|^{-1} \quad (2-68)$$

$$\left. \begin{aligned} S(H')_{(H)} &= \frac{|4H'|}{\pi} |4H'^2 - A_{\perp}^2|^{-\frac{1}{2}} \times F^{-\frac{1}{2}} \\ F &= (4H'^2 - A_{\perp}^2) + (A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2) \cos(\alpha + H) \cos(\alpha - H) \\ &\quad + \frac{1}{2} |(4H'^2 - A_{\perp}^2)(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)|^{\frac{1}{2}} \cos \alpha \cos H \end{aligned} \right\} \quad (2-69)$$

なお、(2-60)式と(2-67)式との比較から、静磁場と  $A_{\parallel}$  軸とのなす角度  $\theta$  は、次の範囲内にある。

$$\left. \begin{aligned} (H) + \alpha &\geq \theta \geq (H) - \alpha & (H) + \alpha &\leq \frac{\pi}{2} \\ \frac{\pi}{2} &\geq \theta \geq (H) - \alpha & (H) + \alpha &\geq \frac{\pi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2-70)$$

ここで  $\alpha$  は、試料の延伸軸と  $A_{\parallel}$  軸とのなす角を表わす。

式(2-69)から、次のことが明らかとなる。

(i) 任意の  $(H)$  に対するスペクトルには、延伸軸に垂直な面への静磁場の投影角  $\Psi$  に関する分布がある。以下のように、 $A_{\parallel} \gg A_{\perp}$  である 4 階テンソルを持つば、スペクトルには wing peak が現われる。wing peak の間隔  $d$  は、

$$\begin{aligned} d_{(H)} &= 2(H'_{(H)})_{\max} \\ &= \left\{ (A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2) \cos^2(H - \alpha) + A_{\perp}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2-71)$$



(ii) wing peak の間隔は  $\theta = \alpha$  のとき 最大となり、  
 $\alpha$  のとき  $d$  は  $A_{\parallel}$  に等しい。

(iii)  $\alpha = 0$ , 即ち、軸対称テニソルの対称軸  $A_{\parallel}$  が配向軸に平行であれば、共鳴吸収磁場は、 $\theta$  のみの関数となる。

$$H'_{\theta} = \pm \frac{1}{2} \{ (A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2) \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (2-72)$$

従って、この場合は、一軸配向試料ではあるが、単結晶と全く同じスペクトルが得られる。

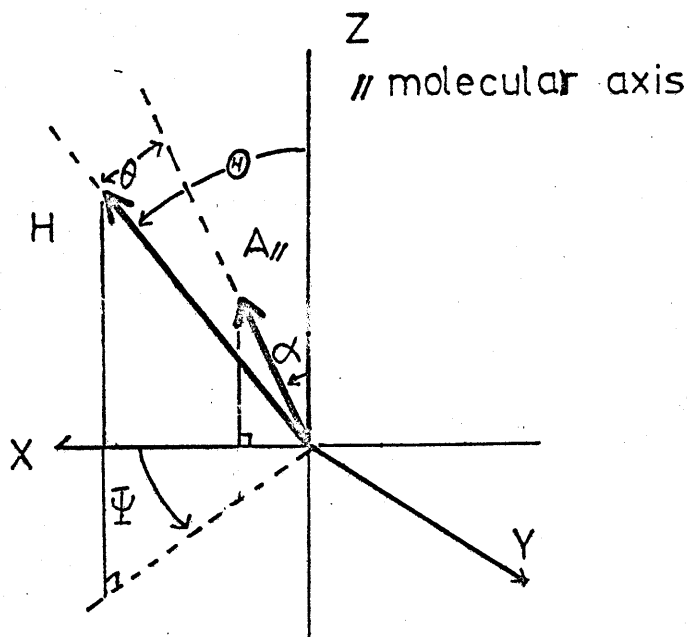


Fig. 2-15 Relation among the directions of  $A_{\parallel}$  of  $\alpha$ -fluorine nuclei, the external magnetic field, and the stretched axis.

## II-3-4 考察

図 2-14 から, wing peak の間隔  $d$  が最大になるのは  $\Theta \approx 45^\circ$  で, そのときの  $d$  は 450 G であることがわかる。 $\alpha$ -F の  $h$  テンソルの最大値は約 200 G であるから, このスペクトルは,  $\alpha$ -F = 2 個を含むラジカル  $mCF_2CF_2\cdot$  として矛盾しない。

前節の理論より,  $\alpha$ -F の  $h$  テンソルの最大値は 225 G であり,  $A_{\parallel}$  の方向が, 高分子の分子軸となす角度,  $\alpha$  は約  $45^\circ$  であると固定できる。一方,  $A_{\perp}^{*6}$  は, 二つの方法で求められる。一つの方法は, 式 (2-71) に,  $\Theta = 0^\circ$  のときの  $d$  の実測値と, 先に求めた  $\alpha$ ,  $A_{\parallel}$  を代入し,  $\Theta$  を  $0^\circ$  と置く。この方法で求めた  $A_{\perp}$  は, しかしながら, 角度  $\alpha$  に, 極めて敏感で,  $\alpha$  を  $44^\circ, 45^\circ, 46^\circ$  と変えると  $A_{\perp}$  は, それぞれ 28 G, 50 G, 98 G となった。ところで, 角度  $\alpha$  を  $\pm 2^\circ$  以内の精度で決定することは困難であり, 従って, この方法で  $A_{\perp}$  を求めることはできない。

---

\*6  $\alpha$ -F の  $h$  テンソルを軸対称と仮定している。実際の

テンソルの主値を  $A_1, A_2 \ll A_3$  とすれば,  $A_{\parallel} = A_3$ ,

$A_{\perp} = \frac{1}{2}(A_1 + A_2)$  を求めていることに等しい。

これに代る方法として、次の様にして  $A_{\perp}$  を求めた。次章で詳しく述べるが、このラジカルは、室温では、分子運動の為、スペクトルは比較的鋭くなり、 $A_{\parallel}$   $A_{\perp}$  共に、直接読みとることが出来る。低温と室温との間で、ラジカルの構造に変化がないとすれば、テンソルの跡は、不変でなければならない。

$$(A_{\parallel} + 2A_{\perp})^{77^{\circ}\text{K}} = (A_{\parallel}' + 2A_{\perp}')^{\text{R.T.}} \quad (2-73)$$

室温での  $h$ +テンソルの跡は、258 G であった。そこでこの値を用いて、(2-73) の関係から、77°K での  $A_{\perp}$  を求め、 $A_{\perp} = 17\text{G}$  を得た。この  $A_{\perp}$  から、角  $\alpha$  を逆に求めると、43.7° となり、wing peak の間隔の角度変化から読み取った  $\alpha \approx 45^{\circ}$  と、誤差範囲内で一致した。以上の値を表 2-6 にまとめた。また、こうして求めた、 $A_{\parallel}$   $A_{\perp}$ 、 $\alpha$  の値を用いて、式 (2-69) から、スペクトルの広がり  $\{ |H'_{\text{H}}|_{\text{max}} - |H'_{\text{H}}|_{\text{min}} \}$  を、⑦の各値に対して計算した結果を、図 2-14 に、実線で示した。

77°K では、 $\beta$ -F によるスペクトルの分離はみられず、 $\beta$ -F の  $h$ +テンソルは求められなかった。

$\alpha$ -F の  $h$ +テンソルの最大主値、 $A_{\parallel}$  の方向は、ラジカ

ル面の法線に平行なはずである。ラジカル面の法線が、分子軸となす角が  $45^\circ$  に近いラジカルの構造は、図 2-16 の様なものが考えられる。こゝでは、PTFE の高分子鎖を、平面ジグザグで近似している。<sup>\*7</sup>  $\angle CCC$  が正四面体角であるとすれば、不対電子軌道が高分子鎖のジグザグ面内にある図の構造では、 $A_{||}$  軸と分子軸となす角は  $54^\circ$  となり、実験より得られた  $45^\circ$  に、もっとも近くなる。また、この構造では、不対電子軌道は、二つの  $C-F_\beta$  結合に対し、 $60^\circ$  の conformational angle をとる。

## II-3-5 まとめ

核テンスルの異方性による、スペクトルの線型の式を拡張し、軸対称テンスルを持つラジカルの、一軸配向試料スペクトルの shape function を導いた。そして一軸配向試料では、wing peak の間隔の角度変化から、核テンスルの主値のみでなく、主軸方向も知り得るこ

\*7 PTFE は  $136^\circ$  のゆるいらせん構造をとることが知られている。

Table 2-6      Hyperfine coupling tensor for  $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$   
observed at 77°K.

$\alpha\text{-F}$	$A_{\parallel}$	225 G	$45^\circ$ from the stretched axis
	$A_{\perp}$	17 G	$\perp$ to the direction of $A_{\parallel}$
	$A_o$	86 G	

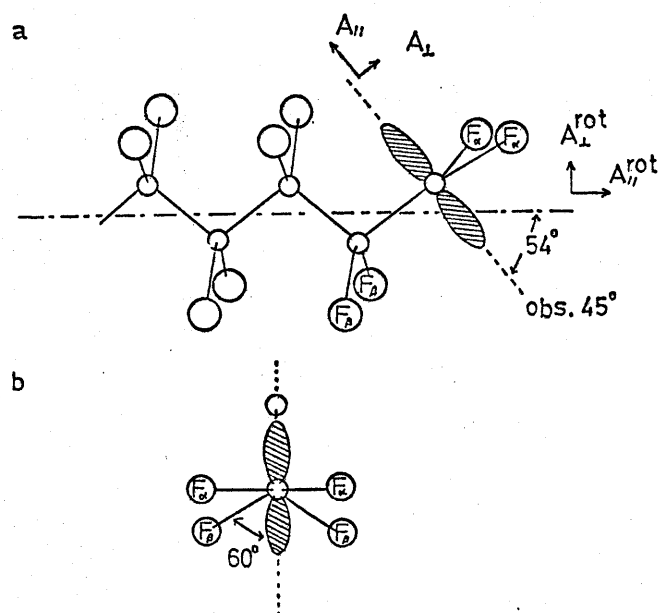


Fig. 2-16      Conformational structure of the radical  
 $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$  and the principal directions of  
the hyperfine tensor.

とを明らかにした。

更に...これを 含フッ素高分子中に捕捉される  $m\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$  ラジカル のスペクトルの解析に適用した。その結果、  
 $\rho$ -F の 核スピンテンソルの主値と高分子鎖に対する主軸の方向が求まり、ラジカルの立体構造を決めることができた。

## II-4 分子運動による超微細結合定数の部分平均化

### II-4-1 はじめに.

前章までの研究は、ラジカルが固体内で静止している場合を対象としてきたが、ラジカルの分子運動に依り、 $g$ テンソルや、 $g$ テンソルの異方性が減少することは、<sup>27)</sup> 固体内に於ても、しばしば見られる。しかし、固体中では、液体中のラジカルの様に、全く無秩序な運動が起きて、等方的なスペクトルを与える場合は、ごく稀で、ある結合のまわりの分子内回転、あるいは、分子軸まわりの回転など、限定された運動が多い。<sup>31)</sup> 従って、部分的に平均化された異方性 (*residual anisotropy*) が、観測される。この、部分平均化を受けた後の、見かけのテンソルを解析すれば、その主値と主軸の方向とから、分子運動の状態と、種類とを知り得ると期待される。この様な観点から、*polytetrafluoroethylene* 中の、 $\sim \text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$  ラジカルの ESR スペクトルについて、温度変化と、分子運動との関係について、検討した。

## II-4-2 実験と結果

実験方法は、前章と同じである。

室温で測定した  $m\text{CF}_2\text{CF}_2$  のスペクトルを図 2-17 に示した。また wing peak の間隔の  $1/2$  を、磁場と試料の延伸軸とのなす角、④に関して図示したが、図 2-18 である。wing peak の間隔が、77°K での測定値の半分近くに減少している。また、wing peak の線中也狭くなり 77°K では分離できなかった。β-F による超微細構造も、分離できた。測定温度に依る、このスペクトル変化は、分子運動によるものである。

## II-4-3 超微細結合テンソルの部分平均化

ある、一つの軸のまわりに、充分速い回転運動がある場合に観測される  $h$  十テンソルと、ラジカルが静止しているときの  $h$  十テンソルとの関係を求める。分子全体が Brownian motion をしている場合については、Kneubühl<sup>27)</sup> による報告がある。



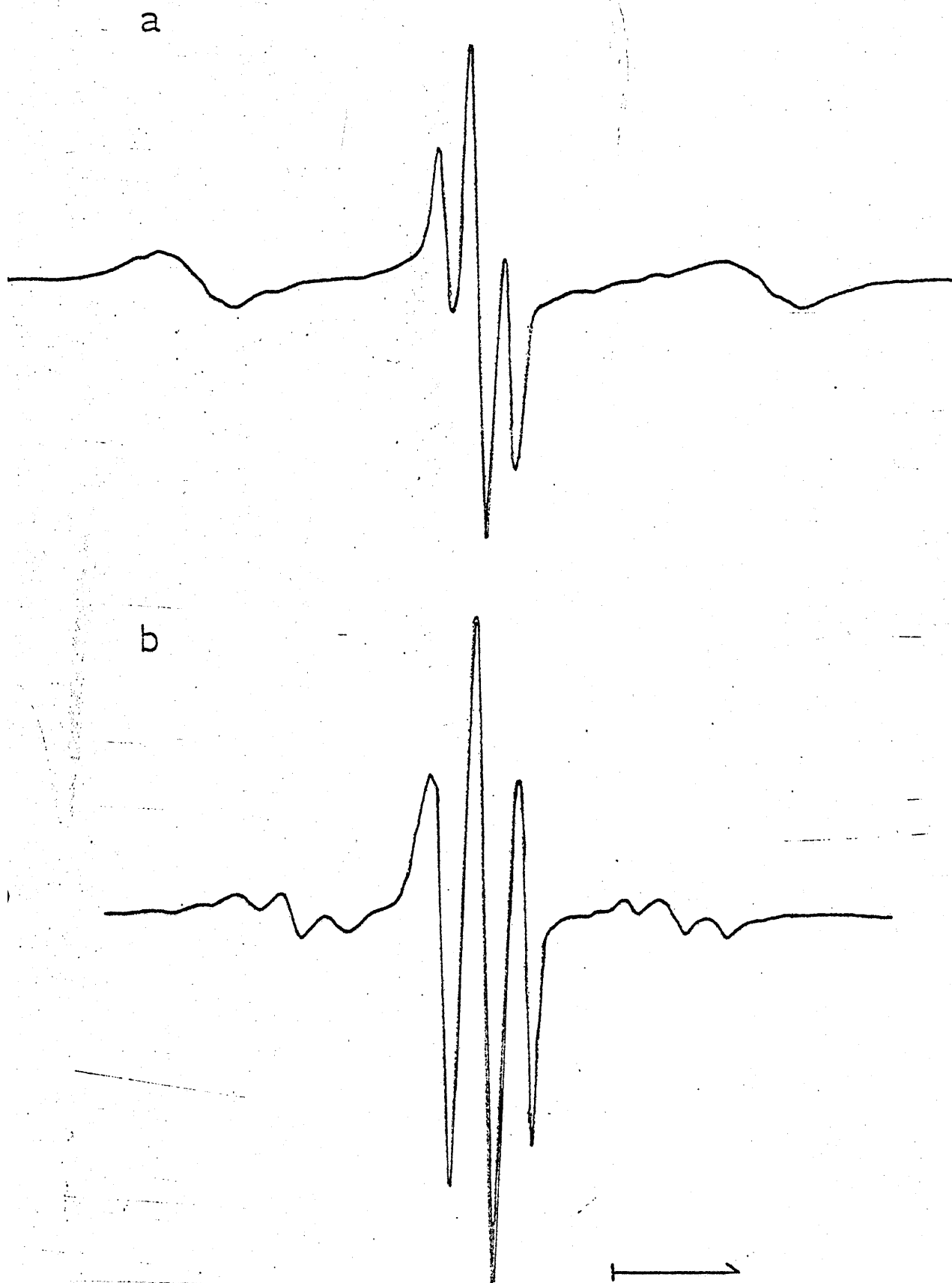


Fig. 2-17 ESR spectra of the radical  $\Lambda CF_2CF_2\cdot$  trapped in oriented films of PTFE. Measurements were made at room temperature with the static magnetic field (a) parallel; (b) perpendicular to the draw axis.

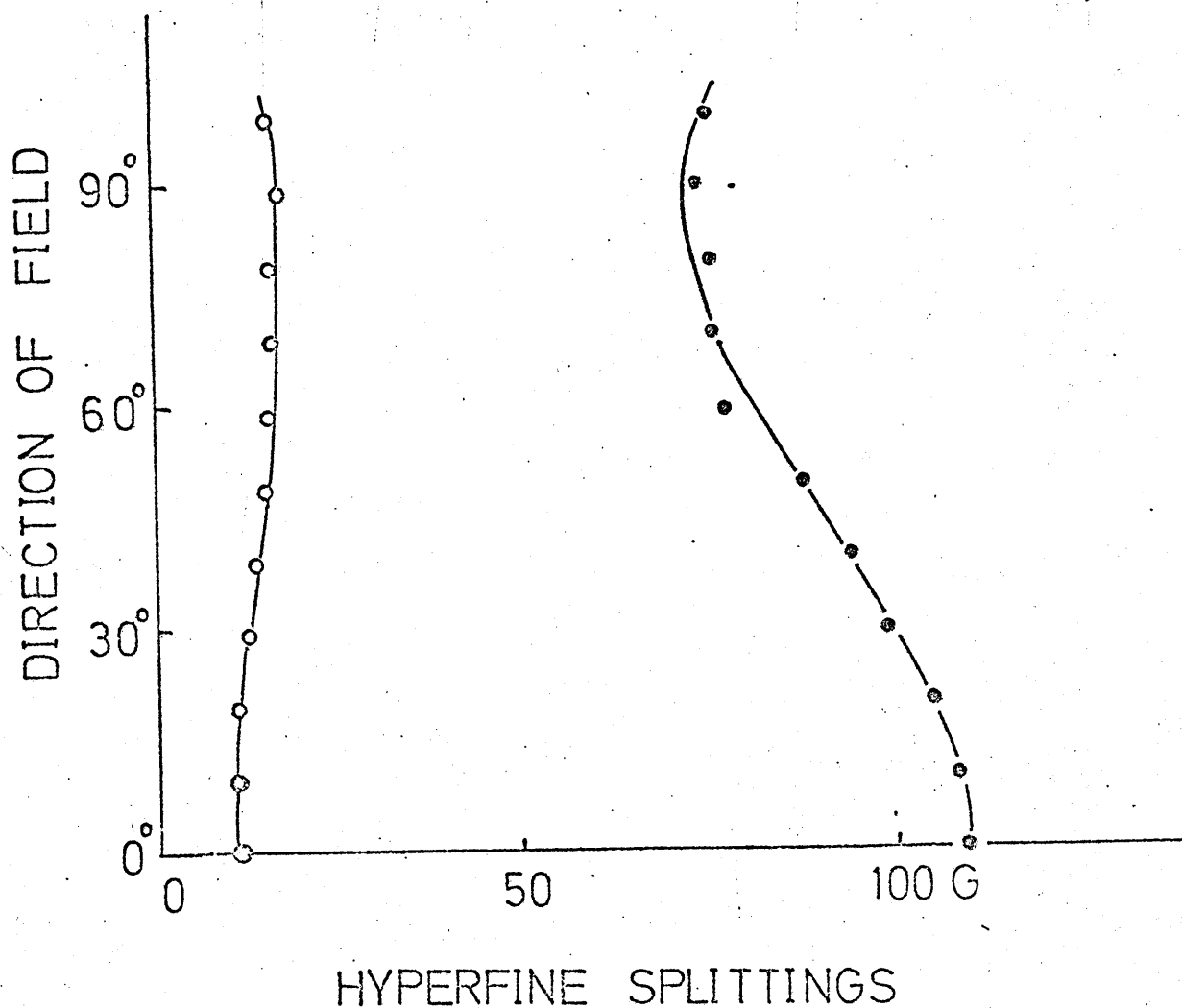


Fig. 2-18 The angular dependences of the hyperfine splittings observed at room temperature for the radical  $\cdot\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ . The hyperfine splittings plotted are half of the separation of the wing peaks corresponding to the  $\Sigma M_F = \pm 1$  lines. Black and white dots indicate the splittings due to  $\alpha$ - and  $\beta$ -fluorine nuclei, respectively. The directions of the magnetic field are measured from the stretched axis.

主値が  $A_1, A_2, A_3$  であり、それぞれの主軸の方向が  $\xi, \eta, \zeta$  である。このテンソル  $A_\xi$  を持つラジカルを考える。空間固定座標  $X(X, Y, Z)$  の  $Z$  軸を、ラジカルの回転軸とする。このテンソルの主軸系  $\bar{\xi}$  と  $X$  は、Eulerian angle  $(\theta, \phi, \chi)$  で関係づけられる。

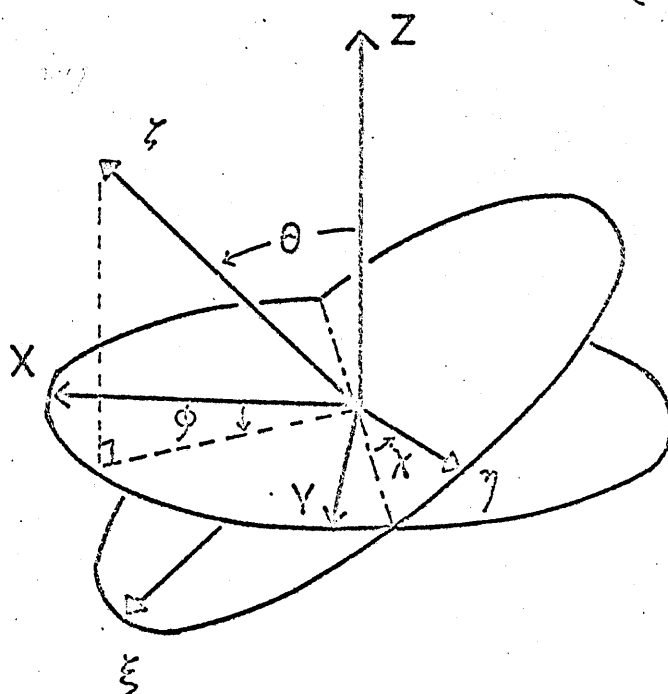
$$\bar{\xi} = L X \quad (2-74)$$

$$A_X = \tilde{L} A_\xi L \quad (2-75)$$

$$L = \begin{bmatrix} \cos\theta \cos\phi \cos\chi & \cos\theta \sin\phi \cos\chi & -\sin\theta \cos\chi \\ -\sin\phi \sin\chi & +\cos\phi \sin\chi & \\ -\cos\theta \cos\phi \sin\chi & -\cos\theta \sin\phi \sin\chi & \sin\theta \sin\chi \\ -\sin\phi \cos\chi & +\cos\phi \cos\chi & \\ \sin\theta \cos\phi & \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (2-76)$$

Fig. 2-19

The relation between the space-fixed coordinate  $X(X, Y, Z)$  and the molecular fixed coordinate  $\bar{\xi}(\xi, \eta, \zeta)$  which are connected by the Eulerian angles  $\theta$ ,  $\phi$ , and  $\chi$ .



z軸まわりの分子の回転が起きると、 $A_{xx}$  テンソルは、各要素を角 $\phi$ について平均化したテンソル $\langle A_{xx} \rangle_\phi$  になる。回転運動が充分速ければ、各要素は、

$$\begin{aligned}\langle A_{zz} \rangle_\phi &= \int_{-\pi}^{\pi} A_{zz} d\phi / \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \\ &= A_1 \sin^2 \theta \cos^2 \chi + A_2 \sin^2 \theta \sin^2 \chi + A_3 \cos^2 \theta\end{aligned}\quad (2-77)$$

$$\begin{aligned}\langle A_{xx} \rangle_\phi &= \langle A_{yy} \rangle_\phi \\ &= \frac{1}{2} \{ (A_1 + A_2 + A_3) - \langle A_{zz} \rangle_\phi \}\end{aligned}\quad (2-78)$$

$$\langle A_{xz} \rangle_\phi = \langle A_{yz} \rangle_\phi = \langle A_{zx} \rangle_\phi = 0 \quad (2-79)$$

これらの式から明らかな様に、z軸まわりの分子運動により部分平均化を受けた後の  $A_{xx}$  テンソルは、 $x(yz)$  座標系を主軸系とする軸対称テンソルであり、対称軸は運動の回転軸(z軸)に平行である。この新しいテンソルを  $A^{\text{rot}}$  で表わすことにする。

(2-77)と(2-75)との比較から、 $A_{zz}$  は角度 $\phi$ に関して独立であり、従って回転軸方向の結合定数は、回転により変化しないことがわかる。

$$\begin{aligned}A_{zz}^{\text{rot}} &= \langle A_{zz} \rangle_\phi = A_{zz} \\ &= A_1 L_{13}^2 + A_2 L_{23}^2 + A_3 L_{33}\end{aligned}\quad (2-80)$$

$$A_{\perp}^{\text{rot}} = [(A_1 + A_2 + A_3) - A_{\parallel}^{\text{rot}}] / 2. \quad (2-81)$$

また、(2-81)式は、回転により  $A_{\parallel}$  テンソルの主値と主軸が変っても、その跡は一定であることを示している。それ故、 $A_{\parallel}^{\text{rot}}$  がわかれば、 $A_{\perp}^{\text{rot}}$  はもとのテンソルの主値の和から、直ちに求めることができる。

以上の結果は、分子運動がテンソルの異方項に比べて充分速い場合を考えて得たものである。運動が速くない場合は、 $A^{\text{rot}}$  テンソルの非対角項が零にならずに残る。

これまで得られた結果は、 $g$ -テンソルの部分平均化に対しても、そのまま適用できる。実際に、パーオキシラジカルの分子内回転運動による  $g$  値の部分平均化を解析した結果を次節で述べる。

## II-4-4 考察

室温と77°Kでのスペクトル変化が、分子運動による。 $A_{\parallel}$  テンソルの部分平均化であれば、平均化された後のテンソルは、軸対称テンソルで、対称軸  $A_{\parallel}^{\text{rot}}$  は運動の回

回転軸方向になければならない。図 2-18 に見られる如く、wing peak の間隔の極値は、 $\Theta = 0^\circ$  と  $90^\circ$  の方向にあるから、分子運動の回転軸は、高分子の分子軸に平行か、垂直である。分子軸に垂直な軸まわりの回転は考えにくいから、回転軸は分子軸に平行 ( $\Theta = 0^\circ$ ) であるう。

$\beta$ -F の  $\rho$  テンソルも  $\Theta = 0^\circ$  と  $90^\circ$  に極値を持っており (図 2-18 の白丸)、この帰属と矛盾しない。

ところで、一軸延伸試料において、軸対称な  $\rho$  テンソルの対称軸が、延伸軸に平行な場合は、スペクトルは単結晶スペクトルと同じ取扱いができる (II-3-3)。即ち wing peak と呼んでいた、左右の吸収は、wing peak ではなく、 $\Sigma M_E = \pm 1$  の吸収の全体である。実際、スペクトルの形は、wing peak と異り、一般の微分曲線と変りがない。従って、室温での  $\rho$  テンソルは、図 2-18 から直接求められ、 $A_{\parallel}^{\text{rot}} = 110\text{G}$ 、 $A_{\perp}^{\text{rot}} = 74\text{G}$ 、 $a^{\text{isotrope}} = 86\text{G}$  となった。

この結果を確認する為に、前章で、77°K でのスペクトルより求めた  $\rho$  テンソルと、図 2-16 の構造とを持ったラジカルが、分子軸まわりの回転をしているときのテン

ソルを式(2-80)と(2-81)より計算し、室温での実測値と比較した。 $A_{||} = 225$  G,  $A_{\perp} = 17$  G,  $\alpha = 45^\circ$  とし、ラジカルの端の C-C 結合のまわりの回転はないと仮定した。結果を表 2-8 に示す。実測値との一致は、ほぼ満足すべきものと思われる。

— オ  $\beta$ -F の  $h$  十 テンソルは、 $\alpha$ -F と同様に解析すると

$$A_{||}^{\text{rot}}(\beta) = 10 \text{ G}, \quad A_{\perp}^{\text{rot}}(\beta) = 17 \text{ G}, \quad A_o^{\text{rot}}(\beta) = 15 \text{ G}$$

となった。77°K では  $\beta$ -F の  $h$  十 テンソルが求められなかった。そこで、 $\alpha$ -F の場合と同様な手法で比較することができない。そこで、 $\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の  $\beta$ -F の  $h$  十 テンソル<sup>16)</sup>と比較してみた。高分子中の切断ラジカルでは、 $A_o^{\text{rot}}(\beta)$  が  $\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の  $A_o(\beta) = 38$  G にくらべて三分の一以下である。この違いは、不対電子軌道に対する C-F $\beta$  結合の Conformational angle の違いによる。 $\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  では  $30^\circ$  の Conformational angle であるのに対し、 $\text{mCF}_2\text{CF}_2\cdot$  では  $60^\circ$  の conformation をとっている。そこで、 $\beta$ -F に対しても、 $\beta$ -H と同様な " $\cos^2\theta$  則"<sup>32)</sup>が、Conformational angle  $\theta$  と  $\beta$ -F の  $h$  十 テンソルとの間に成立つとして、 $\text{OOC}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の テンソルから、 $60^\circ$  の conformation の

Table 2-7    Hyperfine coupling tensors for  $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$   
observed at room temperature.

$\alpha\text{-F}$	$A_{\parallel}$	110 G	// to the stretched axis
	$A_{\perp}$	74 G	$\perp$ to the stretched axis
	$A_o$	86 G	
$\beta\text{-F}$	$A_{\parallel}$	10 G	// to the stretched axis
	$A_{\perp}$	17 G	$\perp$ to the stretched axis
	$A_o$	15 G	

Table 2-8    Comparison of observed and calculated  
principal values of partially averaged  
hyperfine tensor,  $A^{\text{rot}}$ .

	obs. (G)	calcd. (G)	direction
$A_{\parallel}^{\text{rot}}$	110	125	// to chain axis
$A_{\perp}^{\text{rot}}$	74	73	$\perp$ to chain axis
$A_o^{\text{rot}}$	86	86	



$\beta$ -F に期待される値を求めると、

$$A_1 = 22 \text{ G}, \quad A_2 = 8 \text{ G}, \quad A_3 = 7 \text{ G}, \quad A_0 = 13 \text{ G}.$$

となった。77°Kでの切断型ラジカルの $\beta$ -Fの核スピンテンソルの主軸方向が不明であるから、この値から部分平均化されたテンソル $A^{\text{rot}}(\beta)$ を求めることはできないが、等方項13Gは、実験値の15Gとよい一致を示している。従って切断ラジカル $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ に対して前章で提出した立体構造と、本章での分子運動モデルは、妥当なものと言えるであろう。

以上により、PTFE中のラジカル $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ は、室温で分子軸まわりの回転運動をしていることが明らかになった。同様な結果が、PTFE中の他の二つのラジカルについても得られている。即ち、PTFEに捕捉された、アルキルラジカル $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2\sim\text{(II)}$ のスペクトルと、パーオキシラジカル $\sim\text{CF}_2-\underset{\text{OO}\cdot}{\dot{\text{C}}\text{F}}-\text{CF}_2\sim\text{(III)}$ のスペクトルとは、共に、77°Kと室温で著しい温度変化を示す。室温で得られた(II)の $\alpha$ -Fの核スピンテンソルも、(III)の $\alpha$ テンソルも、77°Kでの値より異方性が小さく、いずれも分子軸まわりの回転運動による部分平均化の結果であることが明らか

5-(e), 31)  
に示れている。

また、PTFEの分子軸まわりの運動は、broad line  
NMRの線中の変化<sup>33)</sup>、X線回析などからも確かめられてい  
る。

#### II-4-6 まとめ

分子運動により異方性の部分平均化が起きた場合の、  
核+テンソルの性質を検討した結果、一軸まわりの分子  
の回転運動が充分速い場合に観測されるテンソルは、

- (i) 分子運動の回転軸を対称軸とする軸対称テンソルで、
- (ii) テンソルの異方性は減少するが、跡は不変である  
ことがわかった。

この結果を用いて、PTFE中の切断ラジカル  $\sim(\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$   
の室温スペクトルを解析し、このラジカルの測定温度に  
よるスペクトル変化は、高分子の分子軸まわりの回転運  
動に帰せられることを明らかにした。

### Ⅲ ラジカルの構造と挙動

Ⅱ部で述べた研究により、フッ素の超微細結合定数の性質と、それが無配向試料や、一軸配向試料のスペクトルの線型におよぼす影響が明らかになった。そこで、これらの知見を基にして、含フッ素化合物を中心に、有機物の固体中に捕捉されるラジカルの構造や挙動に関する研究を行った。

### Ⅲ-1 フルオロアルキルラジカル

#### Ⅲ-1-1 はじめに

これまでに知られている、fluoroalkyl ラジカルは、  
Polytetrafluoroethylene (PTFE) 中に生成する。  
 $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{8-(6),9)}}{\dot{\text{C}}}\text{F}_2$  (I) と、 $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{5)}}{\dot{\text{C}}}\text{F}-\text{CF}_2\sim$  (II) の二種類のみ  
である。tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene  
共重合体 [P(TFE-HFP)] は、PTFE と同じ化学組成を持つ  
が、高分子鎖の所々に、 $\text{CF}_3$  基を含む高分子である。こ  
の、P(TFE-HFP) 中には、(I), (II) の他に、Polypropylene  
に見出されているオニ級炭素ラジカル<sup>35)</sup> と類似の構造を持  
つラジカル、 $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CF}_2\sim$  も生成することが期待さ  
れる。また、PTFE の様な、典型的線状高分子に導入さ  
れた  $\text{CF}_3$  基が、生成ラジカル種やその構造、分子運動な  
どに、どのような影響を与えるかという興味もある。こ  
では、室温でγ線照射した P(TFE-HFP) を室温でγ線照  
射し、スペクトルを PTFE の場合と比較検討した。

### Ⅲ-1-2 実験と結果

試料として、Du Pont 社の テフロン 100 X (HFP 含量 11 mol %) のペレットとフィルム、および大阪金属社のネオフロン (HFP 含量 4~16 mol %) の粉末を用いた。

配向試料は、テフロン 100 X のフィルムを、室温で、340 % 延伸して作り、Ⅱ-4 章の PTFE と同様に切り出して用いた。 $10^{-4}$  mmHg で約 24 時間脱気した後、室温で  $^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線を約  $5 \times 10^7$  R 照射した。

室温で測定した P(TFE-HFP) のスペクトルを図 3-1a に示す。ラジカル生成の G 値は、PTFE の G 値の約 3.6 倍であった。100°C で 30 分熱処理すると、ラジカル量は約四分の一に減少し、PTFE によく似たスペクトルが残った (図 3-1b)。熱処理により減衰するスペクトル成分を、図の a と b の差として求めると、図 3-2a が得られた。積分型にすると、これが = 項係数比に等しい強度比を持つ 2 本線と 3 本線の重りであることがよく判る。スペクトルの測定温度による変化は、図 3-3 に示した。低温では構造を失った 1 本線になるのみで、overall の

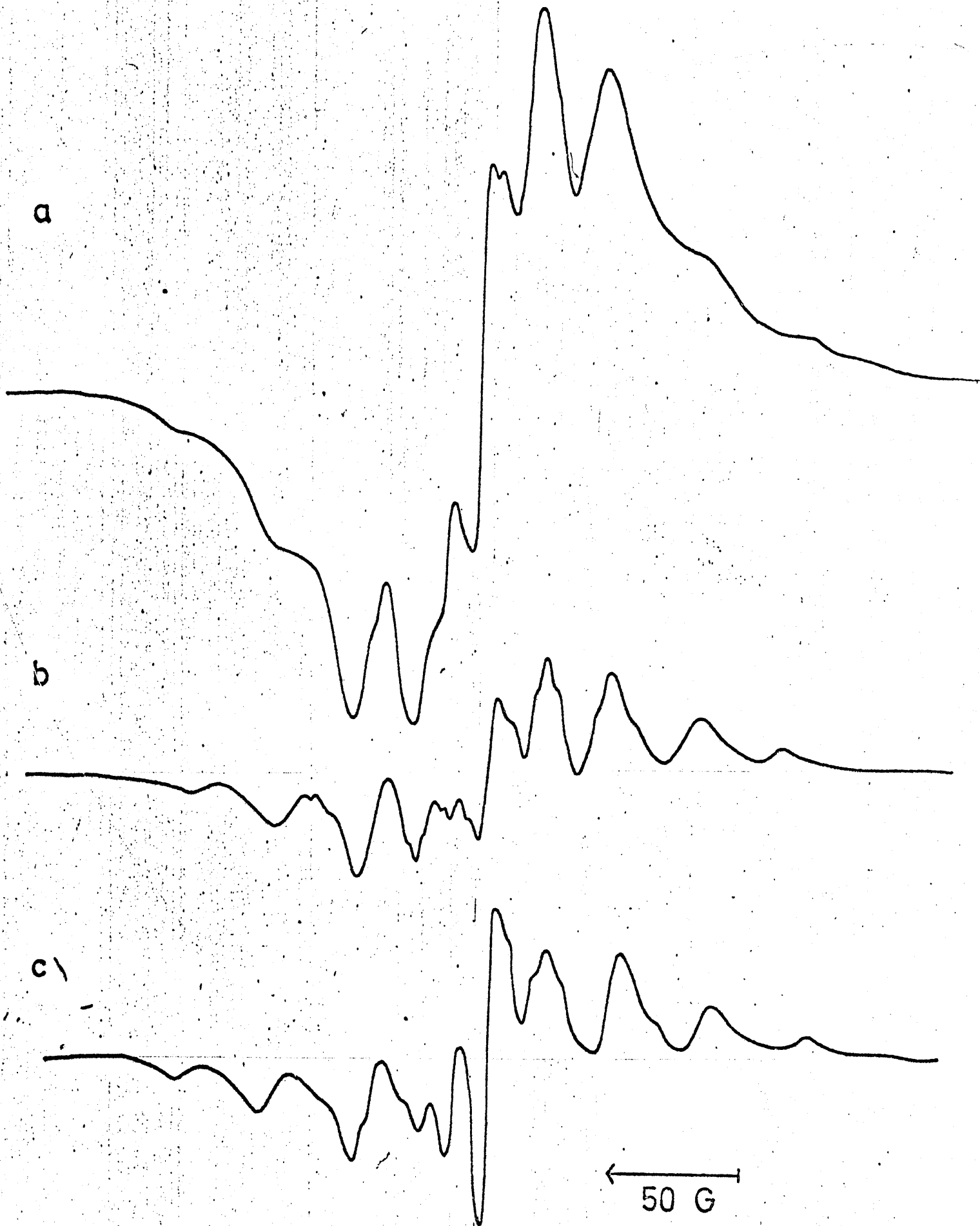


Fig. 3-1 Change of first-derivative ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated Copolymers of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene(Teflon 100X) by the heat treatment at  $100^{\circ}\text{C}$  for about 30 min. Measurements were made at room temperature (a) before heat treated, (b) after heat treated, (c) Poly-tetrafluoroethylene.

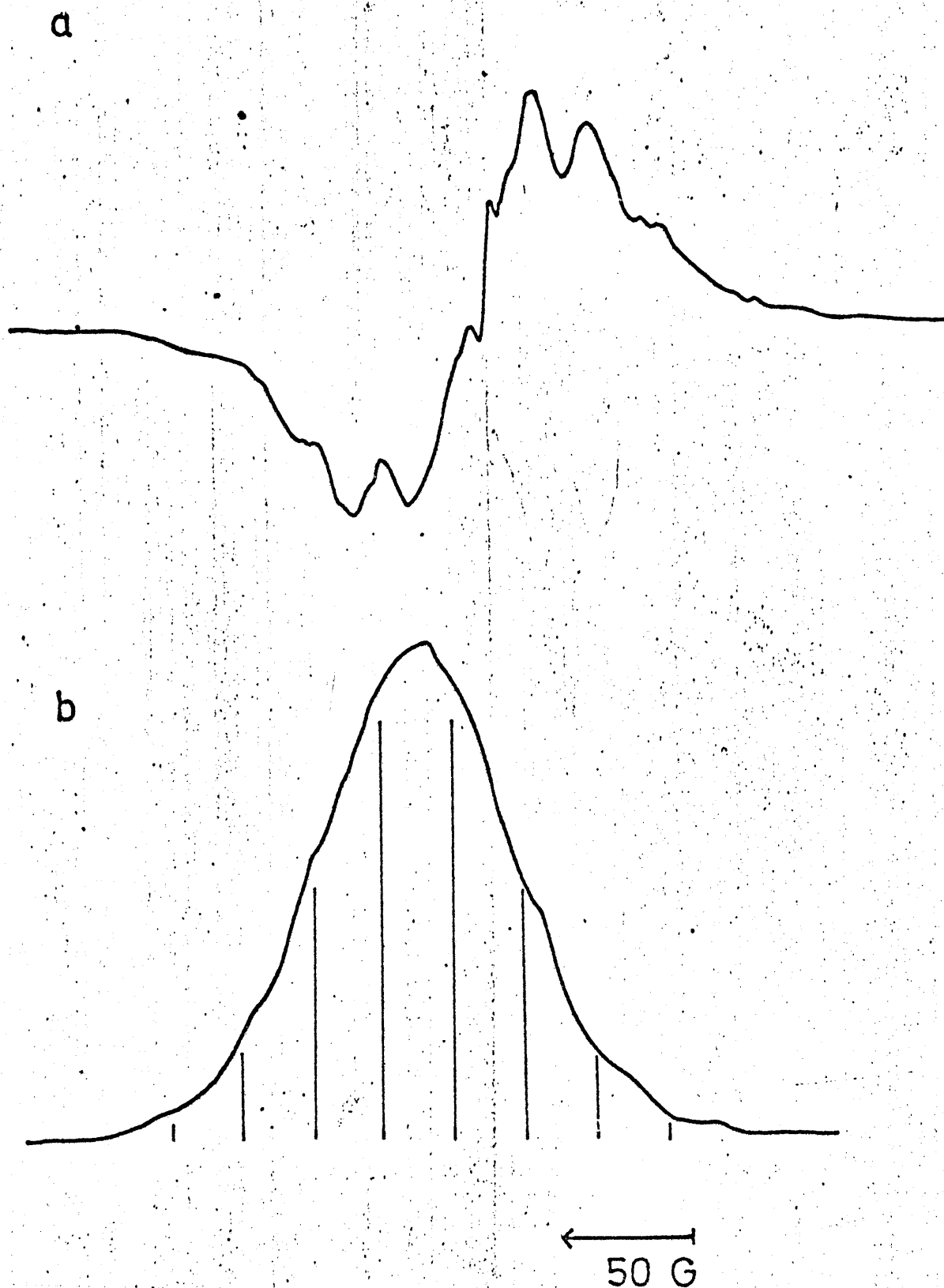


Fig. 3-2 ESR spectra of unstable species obtained by subtracting a remaining spectrum after the heat treatment at  $70^{\circ}\text{C}$  for 70min from the original spectrum: (a) Derivative curve, (b) integrated curve. The vertical lines under the integrated curve are the relative intensities of the binomial coefficients.

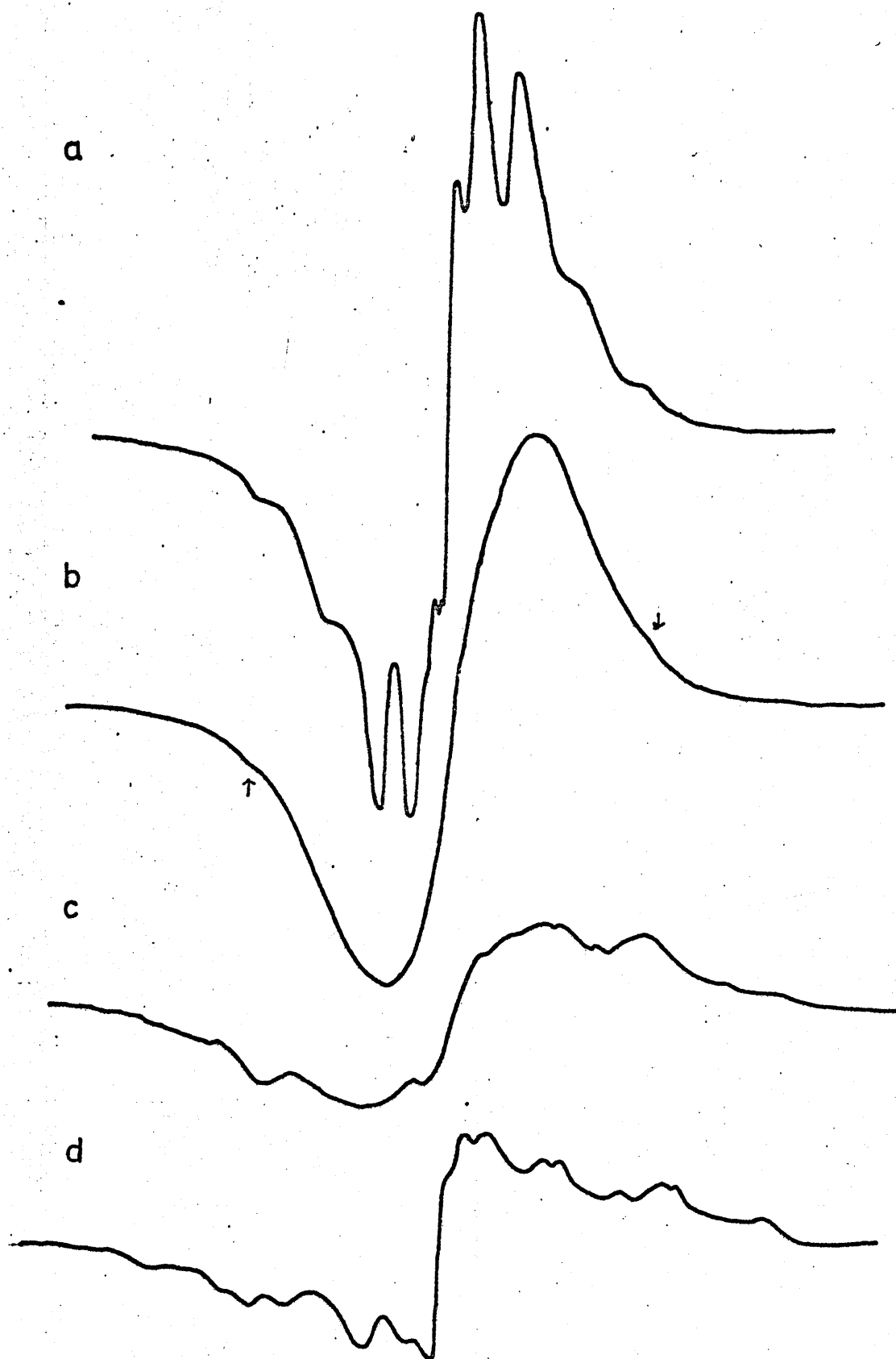


Fig. 3-3 ESR spectra of P(TFE-HFP) irradiated in vacuo at room temperature: (a) Measured at room temperature, (b) measured at 77°K, (c) measured at 77°K after the heat treatment at 140°C for 8 min., (d)  $\gamma$ -irradiated PTFE measured at 77°K.



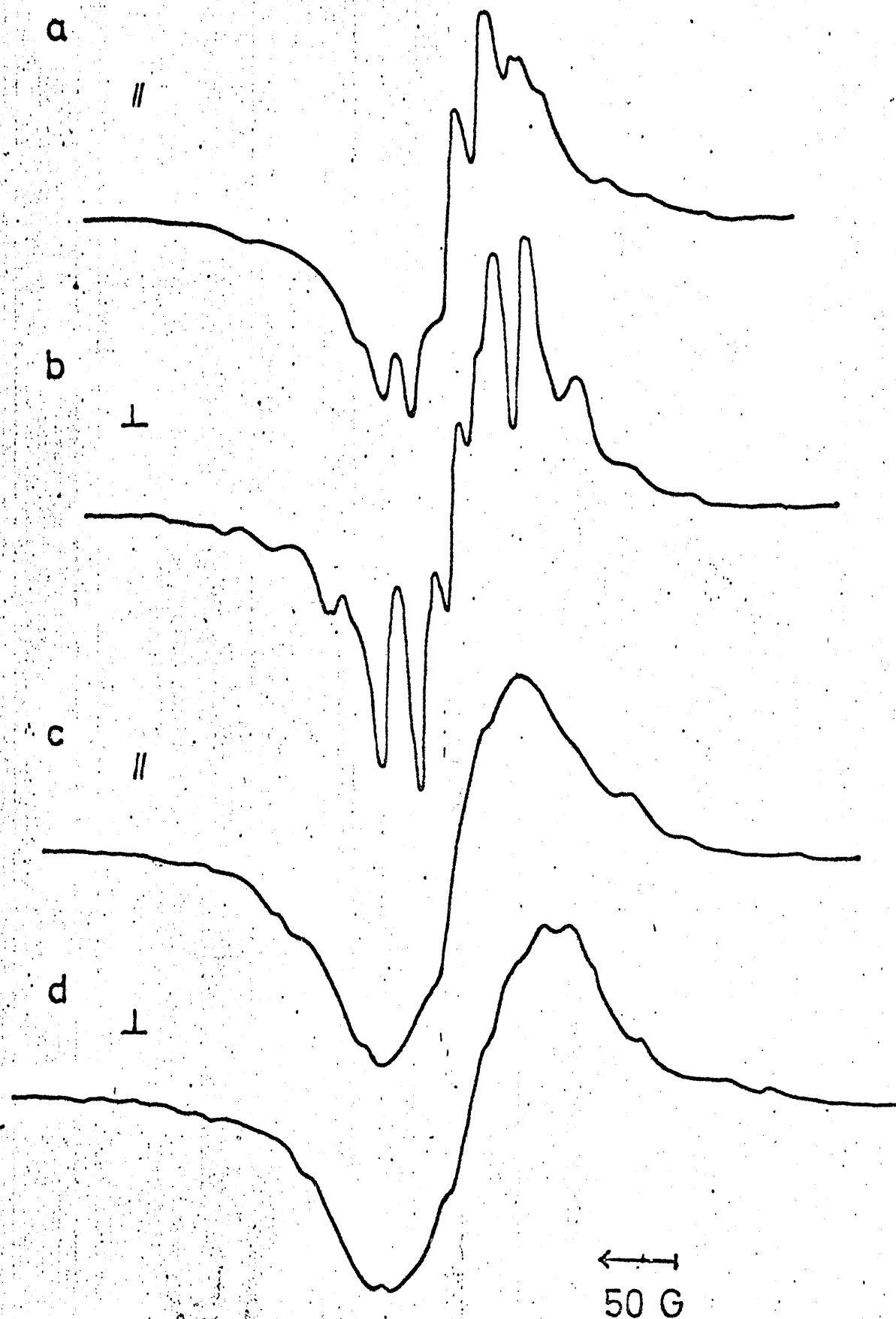


Fig. 3-4 Orientation dependence of ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated P(TFE-HFP). (a), (b) Measured at room temperature with magnetic field parallel and perpendicular to the draw axis of the film, respectively. (c), (d) Measured at 77°K.

広がりは見られなかった。また、 $\mu$ テンソルの異方性を調べるために、一軸配向試料のスペクトルの、角度依存性を、室温と  $77^\circ\text{K}$  とで測定したのが、図3-4である。

### Ⅲ-1-3 考察

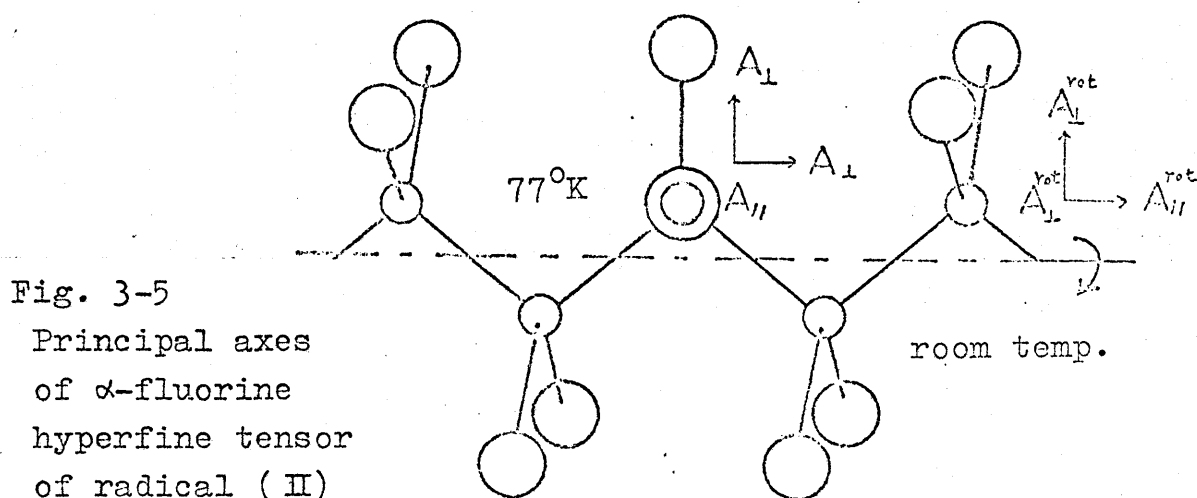
室温でγ線照射した  $\text{P}(\text{TFE-HFP})$  の ESR スペクトルは三種類以上のスペクトルの重ね合わせである。主なもの、 $100^\circ\text{C}$  で熱処理した後に残る安定成分(S)と、熱処理で消滅する中広いの本線(U)、および鋭い3本線(T)である。

スペクトル(T)は、分離中16G、強度比が1:2:1である。 $\text{P}(\text{TFE-HFP})$  のパーオキシラジカルを光分解すると、このラジカルが選択的に生成し、 $77^\circ\text{K}$  で測定すると、約450Gはなれた wing peak が見られることから、 $\alpha\text{-F}$  を二個持つラジカル  $\sim \text{CF}_2\text{-CF}_2\cdot$  (I) に同定できる(Ⅱ-3, Ⅱ-4章参照)。 $\Sigma M_I = 2$  に相当する吸収は、 $\alpha\text{-F}$  の  $\mu$ テンソルの異方性のために広がって判別できなくなり、

$\Sigma M_I = 0$  の吸収のみが (T) として観測されたものである。

一方、熱処理後も生きのこる安定な成分(S)は、 $2 \times 5$  本線である。5本線は二項係数比と等しい強度比を持ち、その separation は、33 G で、 $\beta$ -F の核テニソルの等方項として妥当な値である。また5本線を、90 G の separation を持つ2組に分裂させているのは、 $\alpha$ -F と考えられる。従ってスペクトル(S)は、 $mCF_2-\dot{C}F-CF_2m$  ラジカル(II)に同定できる。結合定数 90 G は、 $\alpha$ -F の核テニソルが、分子運動のため部分平均化された場合に期待される  $A_{\perp}^{rot}$  の値に近い(図 3-5)。このラジカルは、単独重合体、PTFE 中に見出されているものと同じである。

一方、P(TFE-HFP) にのみ現われるスペクトル(U)は



は 8 本線で、その間隔は約 29 G である。これは次の四つの理由から、 $\alpha$ -三級炭素ラジカル  $\sim \text{CF}_2 - \overset{\text{CF}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} - \text{CF}_2 \sim$  (Ⅲ) に同定した。

(i) スペクトルの各線の強度比は、項係数比に近く、ほぼ等しい結合定数を持つ七個の F との相互作用と考えられる。

(ii) 結合定数 29 G は、 $\beta$ -F の  $h$ + テンソルの等ネ項として期待できる。

(iii) 一軸配向試料の角度依存性が少ない。従って異ネ性の大きいテンソルを持つ  $\alpha$ -F は存在しない。

(iv) 測定温度によるスペクトルの overall の変化が小さい。配向試料の角度依存性が少ないのは、分子運動による異ネ性の平均化の結果でなく、 $\alpha$ -F が存在しないことが、これにより確かめられる。

更に、ラジカル(Ⅲ)の理論曲線の simulation を行った。パラメーターとして、高分子主鎖に直接結合した四つの F の結合定数には、 $\text{F}_0\text{C}\dot{\text{C}}\text{F}\text{CF}_2\text{COO}^-$  の  $\beta$ -F の平均値、38 G を、<sup>16)</sup>  $\text{CF}_3$  の三つの F には、分子内自由回転をしている、<sup>19)</sup>  $\text{CF}_3\dot{\text{C}}\text{FCONH}_2$  の  $\text{CF}_3$  基の結合定数 23 G を用いた。 $\beta$ -F

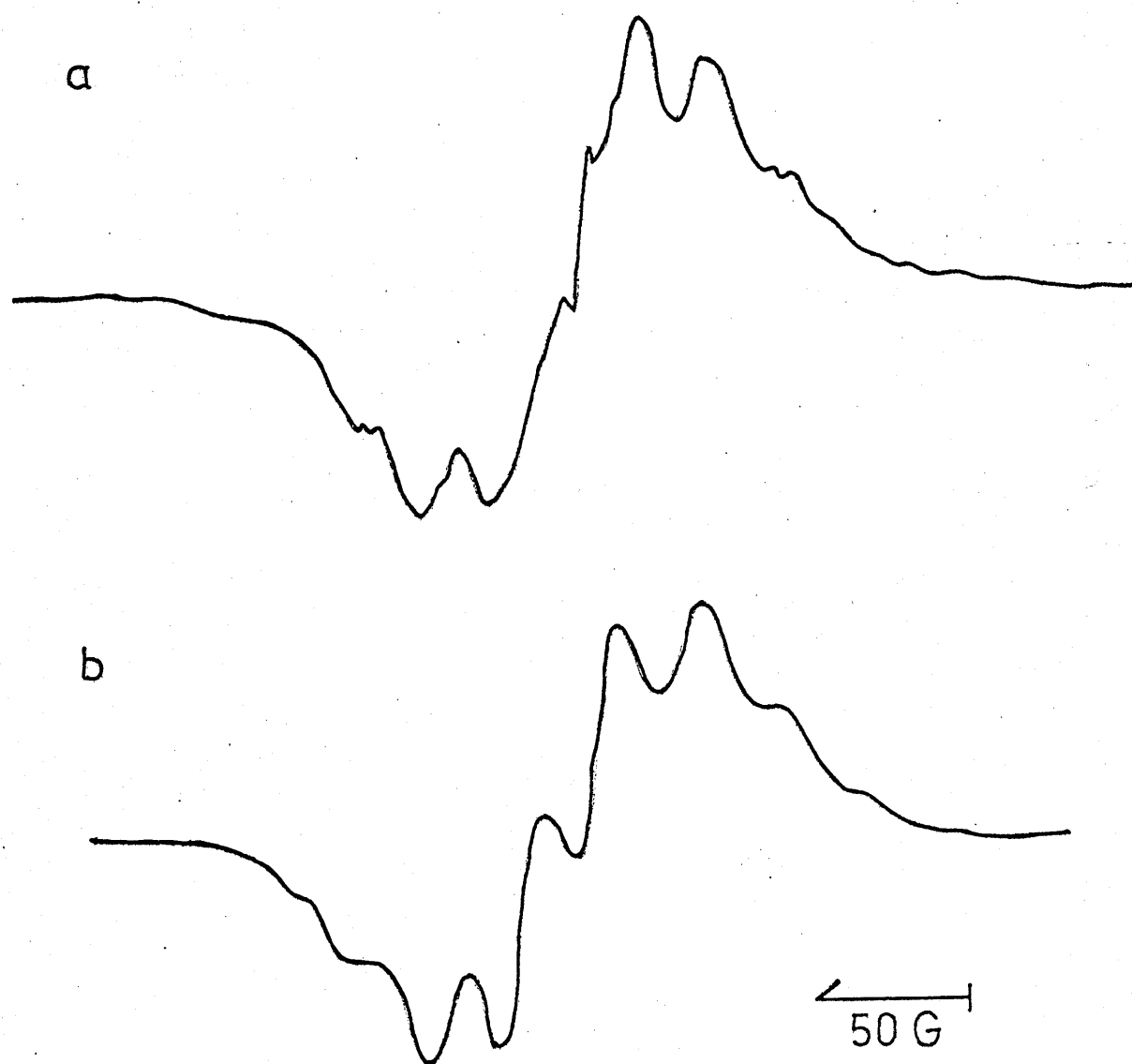


Fig. 3-6 Comparison of the observed and calculated ESR spectra of the unstable radical (II): (a) observed, (b) calculated with the assumption of three equivalent  $\beta$ -fluorine atoms with a coupling value of 23 G and four equivalent  $\beta$ -fluorine atoms with 38 G.

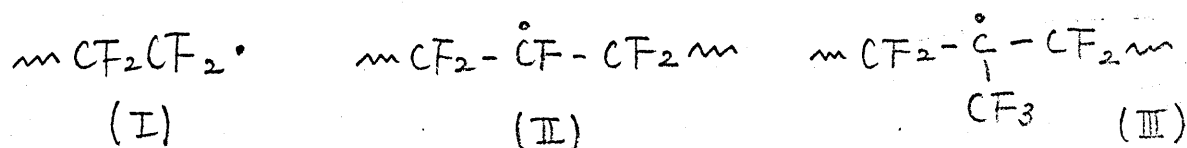
ホ+ラニソルの異方項は、線巾を広げる原因になっていると考え、各線を半値巾 35G の Gauss 曲線で肉づけした。結果を図3-6 に、実測スペクトルと共に示した。一次微分形スペクトルとしては、よく一致している。

一般に、ホー級あるいはホ=級炭素ラジカルより、安定であると考えられているホ≡級炭素ラジカル(Ⅲ)のネガラジカル(Ⅱ)より不安定であったが、これは、ラジカル(Ⅳ)が、 $\text{CF}_3$ 基により高分子の規則的配列のみだされた部分に生成しているためであろう。無定形部分では、高分子鎖の segment motion などにより、ラジカルが再結合する機会が多いと思われる。

スペクトル(U)が、ラジカル(Ⅲ)に依るというこの同定は次章で述べる様に、(Ⅳ)が紫外線を吸収して、ホー級炭素ラジカル  $m\text{CF}_2-\overset{\cdot\text{CF}_2}{\text{C}}-\text{CF}_2-n$  に変換する事実によつて更に確かめられる。

### Ⅲ-1-4 まとめ

tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene 共重合体には、三種類のフルオロアルキルラジカル, (I), (II), (III) が生成し、その生成量は、(III) が最も多い。



数%の  $\text{CF}_3$  基を、直鎖状高分子、PTFEに導入することにより、ラジカル生成量は約四倍に増加したが、ラジカルは、 $\text{CF}_3$  基の部分に集中して生成した。

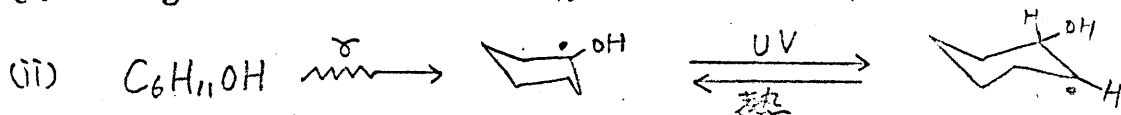
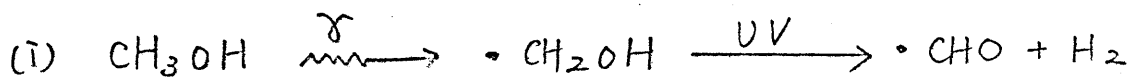
## Ⅲ-2 フルオリアルキルラジカルの

### 光および熱による変換

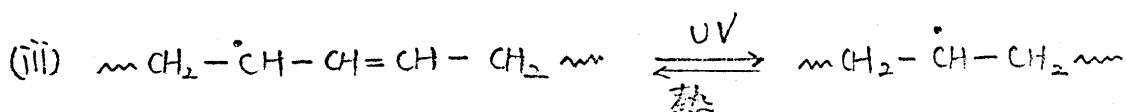
#### Ⅲ-2-1 はじめに

放射線照射により生成するラジカルが、単一のラジカル種であることは、むしろ少く、二種以上のものが混在する場合が多い。これらのラジカルは、必ずしも互に独立に生成するのではなく、一方から他方へ、熱あるいは光などの刺激によって、移り変ることが考えられる。

ラジカルの光異性化は、これまでも反応生成物の分析から推定されていたが、その過程が実際にESRによって研究された例は少い。今までに、ESRにより見出されたラジカルの光変換の例は主としてアルコールであり、<sup>36)</sup> 次の二つの型の変換であると解釈されている。



また最近、polyethylen 中の allyl ラジカルが allyl ラジカに変換することが見出された。<sup>37)</sup>



これらは、いずれもラジカルの分解あるいは水素の移動



によるラジカル変換である。そこで、フッ素原子の移動を伴う様なラジカル変換が可能かどうかを調べる目的で前章で記した、tetrafluoroethylene-hexafluoro-propylene 共重合体中に生成する、第三級炭素ラジカル(Ⅲ)について検討した。その結果、フッ素置換された第三級炭素ラジカル  $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CF}_2\sim$  (Ⅲ) は、紫外線照射により不安定ラジカル(Ⅳ)に変換することを見出した。また、この反応は熱により逆方向に進むこと、およびこれらの変換がほぼ定量的に、くり返し起きることがわかった。

### Ⅲ-2-2 実験と結果

試料の調製は、前章と同じ方法で行った。紫外線照射は、400 W の超高圧水銀灯を用いて、77°K で行った。

室温真空中でγ線照射した P(TFE-HFP) は、室温測定では、図 3-3a のスペクトルを、また 77°K で測定すると図 3-3b のスペクトルを与える。このスペクトルは

前章で述べた如く、主成分は  $\sim \text{CF}_2 - \overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CF}_2 \sim$  (Ⅲ) による  
 広い 8 本線 (U) であり、その他に  $\sim \text{CF}_2 - \dot{\text{C}}\text{F} - \text{CF}_2 \sim$  (Ⅱ) に  
 よる (S) と  $\sim \text{CF}_2\text{CF}_2 \sim$  (I) による (T) とが重っている。室温  
 で紫外線照射してもスペクトルに変化は見られないが、  
 77°K で 3000 Å 以下の波長の光を照射し、その温度に保つ  
 たまま ESR 測定を行うと、照射前は構造のない 1 本線  
 であったスペクトル (図 3-7a) は 450 G 離れた wing  
 peak を持つ鋭い 1 本線に変わった。この wing peak を持つシ  
 グナル (R) を与えるラジカルは、77°K では安定であるが  
 一旦室温に上げると、wing peak が消失し、もとの広い  
 1 本線に戻った。この様にスペクトルは光と熱とによ  
 り可逆的に変化するが、この間のラジカルの総量は一定  
 であった (図 3-8)。ラジカルの総量が一定であることか  
 ら、この紫外線照射と昇温とによるスペクトル変化は、  
 可逆的なラジカル変換が定量的に起きているためである  
 と結論できる。

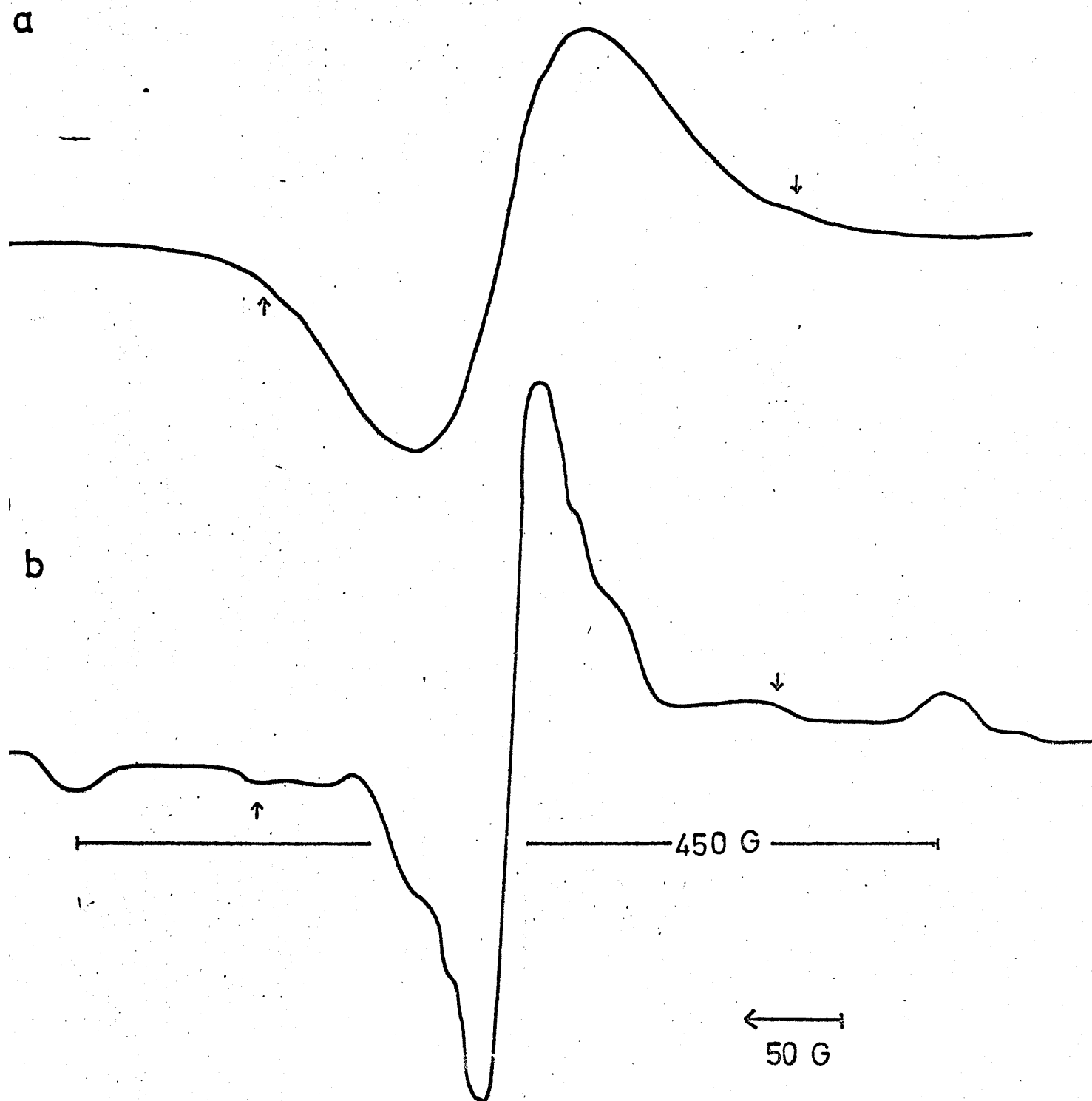


Fig. 3-7 Change of first derivative ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated Teflon 100X caused by UV illumination at  $77^{\circ}\text{K}$ . Measurements were made at  $77^{\circ}\text{K}$ . (a) before UV illumination; (b) after UV illumination. The arrows indicate the low temperature spectrum of the double quintet spectrum.

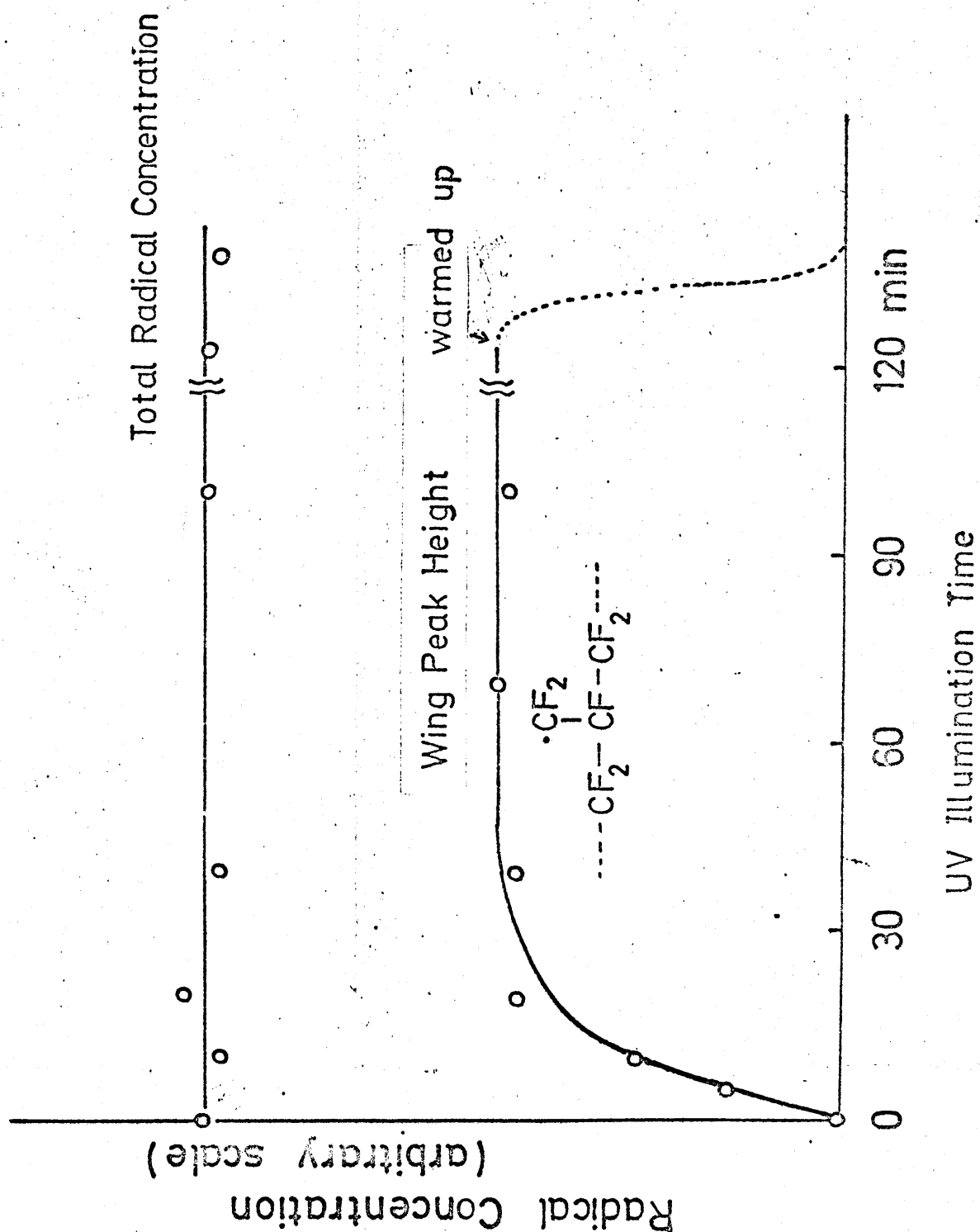


Fig. 3-8 Total concentration of radicals and build-up of the radical  $\cdots\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_2)\text{-CF}_2\cdots$  during UV illumination at  $77^\circ\text{K}$  to  $\gamma$ -irradiated Teflon 100X. The dotted line indicates the decay of the radical  $\cdots\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_2)\text{-CF}_2\cdots$  upon warming the sample.

### Ⅲ-2-3 考察

前述の如く、図3-7aのスペクトルの80%以上は室温で8本線(I)を与えるラジカル(Ⅲ)であるから、ラジカルの光-熱変換に与っているのは、ラジカル(Ⅲ)でなければならない。このことは、次の三つの事実からも確かめられる。①図3-7のaとbに矢印で示したのは、ラジカル(Ⅱ)のwing peakであり、この位置が光照射の前後で変っていないことから、ラジカル(Ⅱ)は光変換していないと思われる。②熱処理により(I)を消滅させた試料では、このラジカル変換が起きない。③室温真空中でも線照射したPTFEでは、ラジカルの光変換は起きない。

次に光照射により(Ⅲ)から変ったラジカルは何かが問題となる。図3-7bのスペクトルは比較的鋭い1本線を中心に、450 $\mu$ はなれたwing peakを持つ。このスペクトルは、線中は全体に広いが、本質的には、Ⅱ-2章で示した図2-9のe、fと同じであり、 $\alpha$ -Fを1個含むラジカルに帰属できる。wing peakの間隔の半分、225 $\mu$ は、 $\alpha$ -Fの核スピンテンソルの最大値として妥当な大きさである。

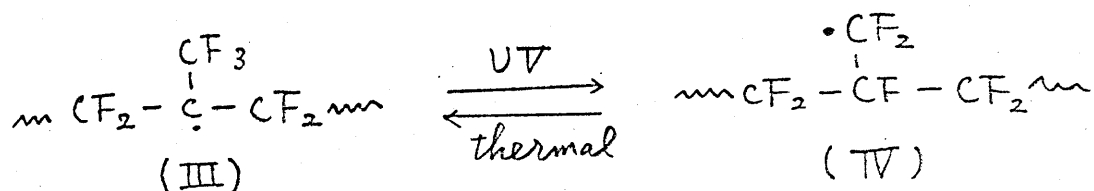
$\alpha$ -Fを1個持ち、ラジカル(Ⅲ)と可逆的に変換できる

ラジカルとしては、 $\alpha$ -三級炭素ラジカルのフルオルメチル基のF原子が主鎖の炭素に移動した  $mCF_2-\overset{\cdot CF_2}{CF}-CF_2m$  (IV) が考えられる。ほかに、分子鎖の切断によ、て生成するラジカル  $mCF_2CF_2\cdot$  (II) も、 $\alpha$ -F が2個ある。

wing peak の線巾が広く、wing hyperfine structure が明瞭でないため、 $\beta$ -F の数がはつきりしないが、wing peak の線巾が約 40 G であり、2個の  $\beta$ -F の結合定数の和としてはいさすぎる。従、て  $\beta$ -F が1個のラジカル  $mCF_2-\overset{\cdot CF_2}{CF}-CF_2m$  (IV) が、光変換後のラジカルであると思われる。

$\alpha$ -三級炭素ラジカル (III) から  $\alpha$ -一級炭素ラジカル (IV) への変換が、分子内でのF原子の移動か、隣接分子からのFのひきぬきかという問題が残るが、この共重合体では、 $CF_3$ 基は主鎖の炭素原子 20~30個に対し1個しかないから、 $\alpha$ -三級炭素ラジカルの近くに、 $CF_3$ 基がもう一つ存在する確率は、極めて低いであろう。

以上の理由より、次の様な、分子内F原子移動によるラジカルの変換であると断定した。



この光変換に有効な紫外線の波長領域を、フィルター  
 の組合わせによ、て調べた結果、 $3000\text{\AA} \sim 2200\text{\AA}$  が有効  
 であ、た。未照射試料を *reference* として測定した紫外  
 スペクトルは、 $\lambda_{\text{max}} \approx 2600\text{\AA}$  の中広い吸収を示した。  
 ラジカル(III)は飽和のラジカルであるが、 $\text{CF}_3$  基の超共役  
 により吸収が長波長側へシフトしたのではないかと考え  
 ている。実際にオニウム炭素イオンである、*isobutyl*  
*cation*  $\left[ \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \right]$  には、 $2920\text{\AA}$  を  $\lambda_{\text{max}}$  とする吸収  
38) \*1  
 があるという報告もある。

また、γ線照射によ、てラジカル(IV)ができるか  
 を確かめるために、 $77^\circ\text{K}$  でγ線照射を行い、 $77^\circ\text{K}$  で測定した  
 のが図3-9 である。 $450\text{G}$  の *wing peak* を持つ、ラジ  
 カル(IV)による吸収と、ラジカル(III) の中広い1本線との

\*1 最近、*alkyl carbonium ion* には  $2100\text{\AA}$  以上の領域の  
 吸収はないという報告が出された。<sup>39)</sup> P(TFE-HFP) 中のラジカルの  
 光による変換は、他に他の不純物の吸収からのエネルギー  
 移動によるのかも知らない。

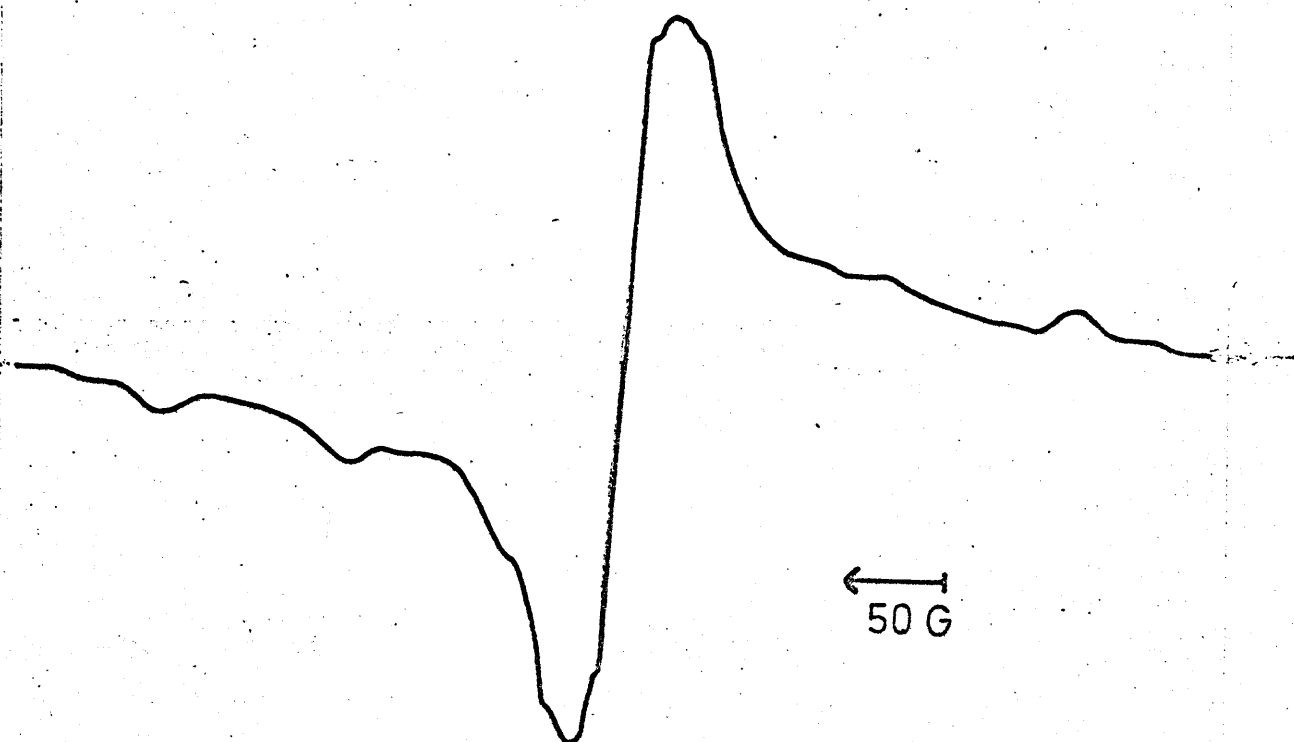
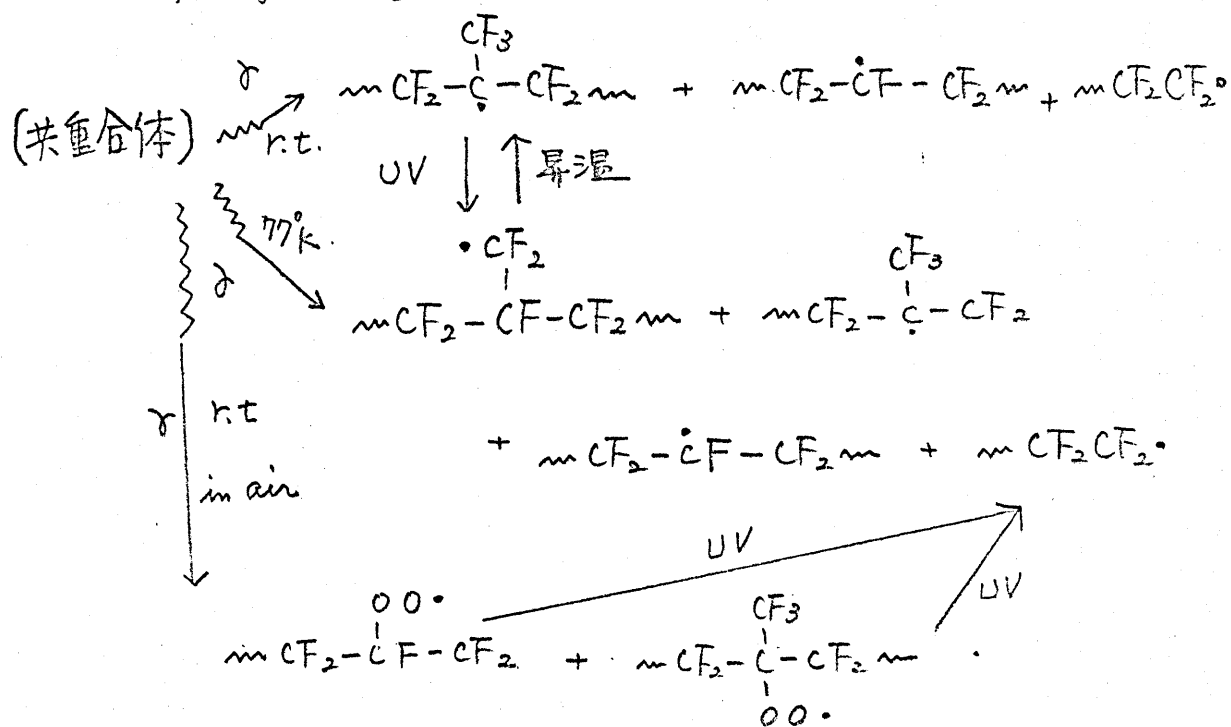


Fig. 3-9 First-derivative ESR spectrum of P(TFE-HFP)  
 $\gamma$ -irradiated in vacuo at 77°K. Measurement was made  
at 77°K.



重りと解釈できる。昇温すると、wing peak が消えて、室温照射試料と似たスペクトルになる。これをクックに冷却して紫外線を照射すれば、wing peak が再び現われることも室温照射試料と同じであった。ただ、低温で線照射した試料では、3本線スペクトル(T)の割合が、数倍に増加した。

P(TFE-HFP)に生成するラジカルの間には、次の関係があると結論できる。



### Ⅲ-2-5 まとめ

tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene 共重合体に生成する、 $\alpha$ -三級炭素ラジカル  $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CF}_2\sim$  は、紫外線照射により、F原子の移動を伴う、ラジカル変換をすることを見出した。

また、この事実により、P(TFE-HFP) 中の主生成ラジカルが、 $\alpha$ -三級炭素ラジカル(Ⅲ)であるという、前章の同定が、更に確かめられた。

### Ⅲ-3 炭化水素ラジカルの光および熱による変換

#### (1) ポリプロピレン

##### Ⅲ-3-1 はじめに

Polypropylene (P.P) は、線状高分子 Polyethylene (P.E) の分子鎖の水素を、一々おきに  $\text{CH}_3$  基で置換した高分子であり、化学組成としては、P.E と同一であるが、構造的には、tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene 共重合体 (P(TFE-HFP)) に近い。フッ素置換された、第三級炭素ラジカルに於て、光によるラジカル変換が起きるからには、同様な変換が、炭化水素ラジカルにも起きることが期待できる。そこで、P(TFE-HFP) と類似した構造を持つ、P.P の  $\gamma$  線および紫外線照射を行った。

その結果、P.P に室温で捕捉されるラジカルに於ても P(TFE-HFP) と同様なラジカルの光変換が起きることを見出した。そして、このラジカルの光変換機構を基にして、従来問題の多かったラジカルの同定について、改めて検討を加えた。

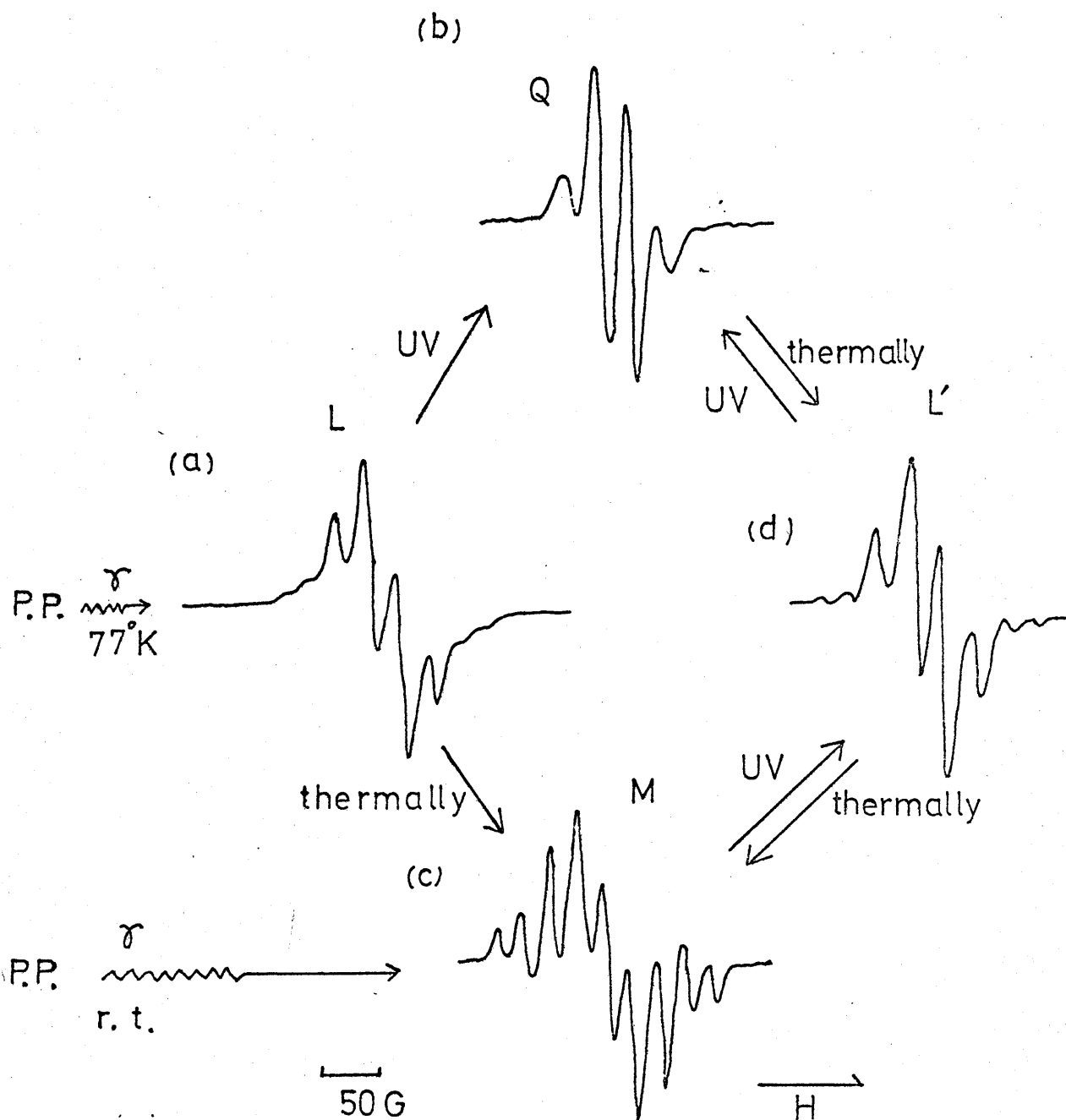


Fig. 3-10 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated isotactic polypropylene observed at 77°K: (a) after  $\gamma$ -irradiation at 77°K; (b) after UV(2537Å) illumination at 77°K of sample (a); (c) after  $\gamma$ -irradiation at room temperature.

### Ⅲ-3-2 実験と結果

試料として、*isotactic polypropylene* の押し出しフィルムを用いた。真空 ( $10^{-4}$  mm Hg) で  $\gamma$  線を  $2 \times 10^6$  R 照射した後、低圧水銀灯により紫外線照射を行った。

77°K で  $\gamma$  線照射した直後の Polypropylene (P.P.) の ESR スペクトルは、見かけ上  $\gamma$  本線より成る (図 3-10 の a)。このスペクトルを (L) とする。この試料を、室温まで昇温すると、中心部分が変化して、9 本線スペクトル (M) になる。(M) は、室温で測定すれば 13 本に分離する。スペクトル (L) を与える試料を、77°K に保ち  $2537 \text{ \AA}$  を中心とする紫外線を照射すると、外側の線が消失し、4 本線 (Q) に変った。この間のラジカル量の減少は、わずかであった。スペクトル (Q) は不安定で、

150°K まで昇温すると、スペクトル (L') になる。(L') は (L) とほとんど同一であるが、(L') の方が、分離がやや良くなり、(L) の中の広巾の成分が消滅していることがわかる。また、(Q) および (L') は、室温まで昇温すれば、(M) になることは、(L) の場合と同じである。

一方、室温で安定な (M) は、77°K に下げて、紫外線を

照射すると、4本線スペクトル (Q) に変わった。以上の関係を、図 3-10 にまとめた。なお、念のために、γ線を照射してない試料に紫外線のみを照射してみたが、測定に十分なラジカルは、得られなかった。

### Ⅲ-3-3 考察

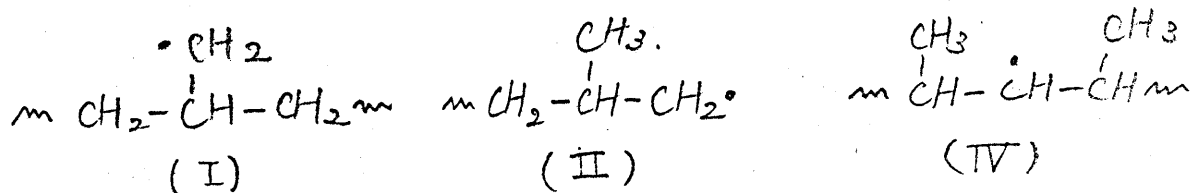
低温γ線照射直後のスペクトルは、見かけ上8本線なので、≡被炭素ラジカル  $\sim\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{35-40}}{\text{C}}}-\text{CH}_3\sim$  (Ⅱ) の7個のβ-Hによる超微細構造であるという解釈が長く信じられてきた。しかし、(1) 8本線のうち、中心の4本と、外側の4本との相対強度が、照射条件によって変る、(2) 外側の4本は紫外線照射により急速に減衰し、中心の4本は逆に強度を増す、(3) 中心の4本線はスペクトル Q と、外側の4本線はスペクトル M と同じ磁場に現われる、という三つの理由から、この L は、単一のラジカルでなく三種以上のラジカルのスペクトルが重なったものと考えられる ( $L = Q + M + U$ )。U は、光照射によって消滅し、

熱処理によっても恢復しない広巾の成分で、そのうちの  
 少くとも或る部分は、ラジカル対の  $\Delta M_S = \pm 1$  に相当す  
 る吸収と思われる。ラジカル対が、P.P. でも生成してい  
 ることは、 $\Delta M_S = \pm 2$  の遷移に基づく吸収が、1700 G 付近  
 で実測され、確かめられている。

### (i) スペクトル Q の解析

室温安定なラジカルから、紫外線照射により変換して  
 生じた、スペクトル Q はどのようなラジカルかを考える。

スペクトル Q は、強度比が 1:3:3:1 で、平均の結合定  
 数が 25.5 G の 4 本線である。ほゞ等しい 3 個の H と相  
 互作用のあるラジカルとして、次の三種が考えられる。



-CH<sub>2</sub> 基の水素を重水素化した P.P.  $(-\text{CD}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$   
 を用いた実験によれば、<sup>35-6)</sup> クク照射直後のスペクトルは、

重水素化した P.P. と普通の P.P. とで差がないという結果  
 が得られている。重水素 D は、核スピン  $I=1$  で、核磁  
 気能率が H の約  $1/3$  であるから、一個の H を D で置換す

ると、超微細構造は、2本線から3本線に変わり、結合定数は約  $\frac{1}{6}$  になる。重水素化した P.P で超微細構造が変わらないという事実は、 $-\text{CH}_2-$  基の水素と不対電子の相互作用がないことを示している。従って、スペクトル(Q)はラジカル(I)に同定できる。これを確かめる為に、一軸配向試料を用いて、スペクトル(Q)の角度変化を調べた。二つの水素の  $\alpha$  値テンソル、 $A^H(\alpha)$  は、静磁場が、フィルムの延伸軸に平行なとき、125G、垂直なとき、27Gであり、残る一つの水素は、いづれの方向でも21Gであった。*isotactic polypropylene* は、3回らせん構造をとっており、<sup>40)</sup>  $\text{CH}_3$  基は、図3-11に示す様に、らせん軸にほぼ垂直に結合している。この  $\text{CH}_3$  基から水素がとれて生じた  $\cdot\text{CH}_2$  基が C-C 結合軸のまわりに自由回転をしているとして、この構造から計算した、 $\cdot\text{CH}_2$  基の水素の  $\alpha$  値テンソルは、らせん軸に平行な方向で20G、垂直な方向で20~29Gとなり、<sup>\*1</sup> 実験の結果とよく一致を示した。

---

\*1  $\alpha$ -H の  $\alpha$  値テンソルの主値として、33G ( $\cdot\text{CH}_2$  面内<sup>3-a)</sup> C-H に垂直)、20G ( $\cdot\text{CH}_2$  面に垂直)、12G (C-H 結合に平行) を用いた。



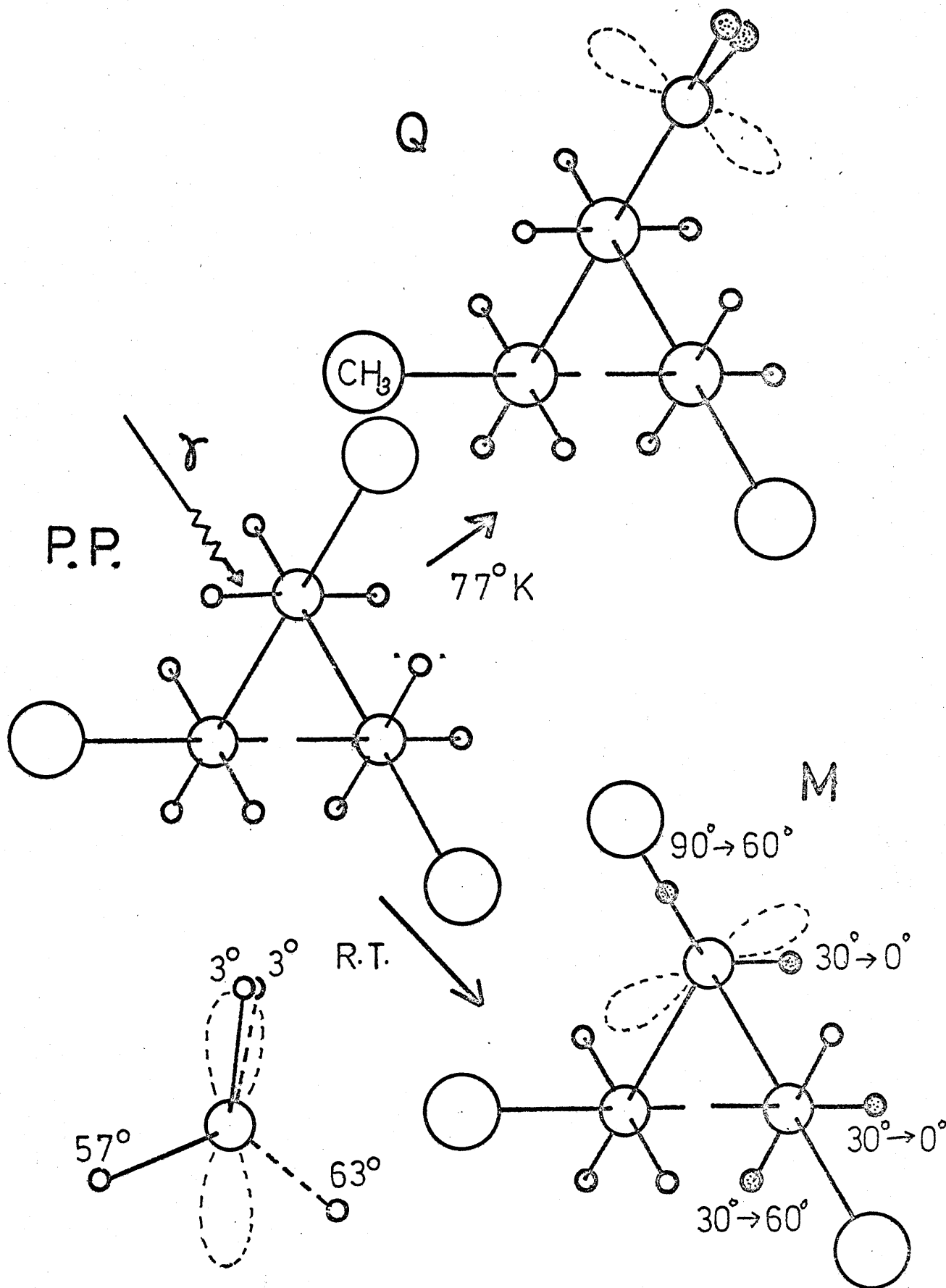
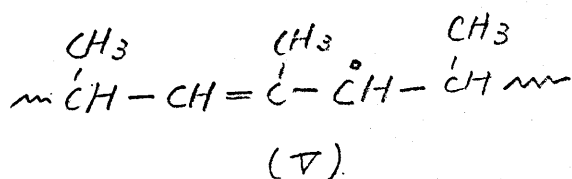
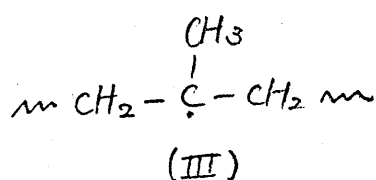


Fig. 3-11 Conformational structures of the radicals  $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$  (Q) and  $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$  (M), trapped in isotactic polypropylene.

## ii) スペクトル(M)

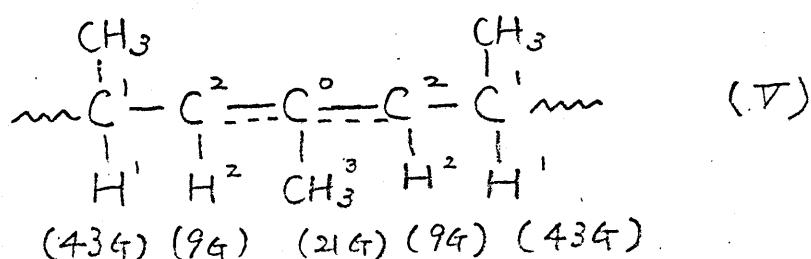
スペクトル(M)は、 $77^{\circ}\text{K}$ 測定では9本線であるが、室温で測定すると13本線に分かれる。室温スペクトルは、

21gの結合定数を持つ水素が3個( $\text{H}^1$ )、9gの結合定数を持つ水素( $\text{H}^2$ )が1個と、43gの結合定数を持つ水素が1個( $\text{H}^3$ )あるラジカルとして説明できる。 $\text{H}^2$ は、0.75gの異方項を持つ。7個の水素を含むラジカルとして、(III)と(V)が考えられる。



異方性を示す水素( $\text{H}^2$ )が1個あることから、これを $\alpha\text{-H}$ と考へて、ラジカル(V)であるとした Fischer<sup>35-a)</sup>らの同定が一般に支持されて来た。しかし、スペクトル(M)をラジカル(V)に同定するには、 $\alpha$ と $\beta$ テニソルの大きさと各炭素上の不対電子密度の大きさとの間に、 $\sim$ の矛盾がある。

ラジカルVの各炭素に、次頁の様に番号をつけ、Fischerらの同定による各水素の結合定数を書きとえた。次の問題点は、 $\text{C}^{\circ}$ に結合した水素の結合定数が大きすぎると



23にある。この様なアリル型ラジカルでは、 $\text{C}^0$ に於ける不対電子密度( $\rho_c$ )は約 $-0.2$ になる筈である。<sup>41)</sup>一方 $\text{CH}_3$ 基の水素の結合定数 $A^{\text{CH}_3}$ と、 $\text{CH}_3$ 基が結合している炭素上の不対電子密度( $\rho_c$ )との間には、一般に、(3-1)の関係式が成立することが、経験的に明らかにされている。<sup>42)</sup>それによれば、P.P.の $\text{H}^3$ の結合定数は、58Gとなる。

$$A^{\text{CH}_3} = Q^{\text{CH}_3} \rho_c, \quad |Q^{\text{CH}_3}| = 29\text{G} \quad (3-1)$$

才の問題は、 $\text{C}^1$ に結合した $\text{H}^1$ の結合定数が大きすぎる点にある。 $\text{C}^2$ の不対電子密度は、共役のため、約 $0.6$ になり、 $\beta\text{-H}$ の結合定数の大きさに対して、一般に成立するMcConnellの関係式<sup>32)</sup>を満足させるためには、 $\theta = 0^\circ$ としても $B$ を約70Gにとらなければならない( $B_0 = 0 \sim 3\text{G}$

$$A^{\beta\text{-H}} = (B_0 + B \cos^2 \theta) \rho_c \quad (3-2)^{*2}$$

\*2. 角 $\theta$ は、 $\text{C}-\text{C}$ 結合に垂直な面内への $\text{C}-\text{H}_\beta$ の投影と、

不対電子軌道の対称軸とをなす角度。(conformational angle)を表わす。

であることが知られている)。これまでに知られている有機ラジカルでは、 $B$  は  $40 \sim 50$  G であり、 $70$  G は大きすぎる。

また、 $-CH_2-$  基の水素を重水素化した Loy の実験によれば、<sup>35-4)</sup>  $77^\circ K$  で測定した  $M$  は、4本線となり、ラジカル V では、この重水素による変化も説明できない。最近、上述の結合定数を  $\gamma$  のまゝ用いて、ラジカル(III)に同定するという再解釈が提出された。<sup>43)</sup> この解釈では、 $H^1(21.4)$  を  $CH_3$  の水素に、 $H^2(9.4)$  と  $H^3(43.4)$  とを四つのメチレン基の水素に対応させている。この解釈によれば、すべてのメチレンソルの大きさが、(3-1), (3-2) 式に、一般に認められている定数を用いて説明できる。また、四つのメチレン水素の conformational angle は、 $57^\circ$  と  $3^\circ$  になる ( $B = 43.4$ )。

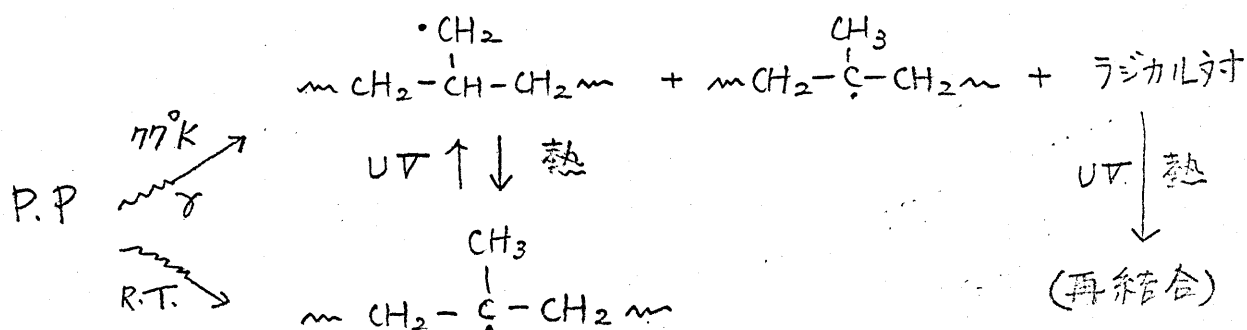
今回の光によるラジカル変換の結果は、スペクトル(M)がラジカル(III)によるという同定を支持する。即ち、光照射により、ラジカル(I)に定量的に変換するラジカルは、 $P(TFE-HFP)$  の結果から推して、(V)ではなく、(III)でなければならない。(V)によく似た、アリル型ラジカルが紫

外線照射により、アルキル型ラジカルに変換することが P.E で見だされているが、P.P では、同様な変換を考えると、光変換後のラジカルは、(III)となり、実測されたスペクトル(Q)を説明できない。また、P.Eでの光変換に有効な波長は、P.Pの場合より長波長で、 $3600\text{\AA}$ 付近にある。

以上の結果から、スペクトル(M)は、ラジカル(III)に帰属できる。重水素化したP.P.を用いた Loy の実験が、長い間無視されて来たのは、 $H^2$ の  $\alpha$ -テニソルが異方性を示すため、 $\alpha$ -Hが存在しなければならないと考えられた結果と思われるが、0.754程度の異方項は、炭素上の不対電子との双極子相互作用を考えれば、 $\beta$ -Hでも十分に持ち得る。

Ⅲ-3-4 まとめ.

Polypyrrolylene に捕捉される いくつかのラジカルの間  
には、tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene  
共重合体に見られたのと同様な相互関係があることがわ  
かった。



P.P では、 $P(\text{TFE-HFP})$  と異り、 $\text{CH}_3$  基は、規則的に配列しているから、 $(\text{I}) \rightleftharpoons (\text{III})$  のラジカル変換が、分子内水素ひきぬきによるか、隣接分子からの水素ひきぬきか、本研究のみからは結論が下せない。しかし、次章に述べる、低分子のモデル化合物の実験から類推すれば、P.P の場合も、分子内水素移動と考えられる。

### Ⅲ-4 炭化水素ラジカルの光および熱による変換

#### (2) アルキルハライド

##### Ⅲ-4-1 はじめに

tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene 共重合体と polypropylene に於て、それぞれ、フッ素および水素の移動を伴う、 $\alpha$ -三級炭素ラジカルから、 $\alpha$ -一級炭素ラジカルへの光転換を見出した。高分子内で見出されたこのラジカルの光転換を更に確かめると共に、ラジカル変換が、分子内のフッ素(水素)移動によるか、分子間移動かを明らかにするために、低分子のモデル化合物での実験を行った。モデル化合物として、最も簡単な $\alpha$ -三級炭素ラジカルである、*tert*-butyl ラジカルを選び、その、紫外線と温度とに対する挙動を調べた。

Ayscough<sup>44)</sup>の研究によれば、*iso*-butylbromide を  $-77^{\circ}\text{K}$  で凍結させ、 $\gamma$ 線照射すると、C-Br 結合の切断により、*iso*-butyl ラジカル、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\cdot$  (I) が生成するが、これを  $-77^{\circ}\text{K}$  で数日間放置すると、分子内の水素移動が起き、安定なラジカル、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\cdot$  (II) に変る。そこで彼等と同じ方法でラジカル (II) を作り、こ

れに紫外線を照射した。

### Ⅲ-4-2 実験

*iso*-butylbromide [  $\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  ] と、

*t*-butylchloride [  $\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  ] とは、市販の試薬を、常圧で単蒸留した後、真空蒸留して、高純度石英製の試料管にうつし、脱気して封じた。

紫外線照射は、Ⅲ-2章と同様な方法で行った。

$\gamma$ 線は  $1 \times 10^6 \text{ R}$  照射した。

### Ⅲ-4-3 結果と考察

$\gamma$ 線を  $10^6 \text{ R}$  照射した *iso*-butylbromide は、無色透明から濃紫色に変わり、図 3-12a に示すスペクトルを与えた。強度比が 1:2:2:2:1 のこの 5 本線は、ラジカル ( $\text{E}$ )  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot$  によるもので、等価な 2 個の  $\alpha$ -H の結



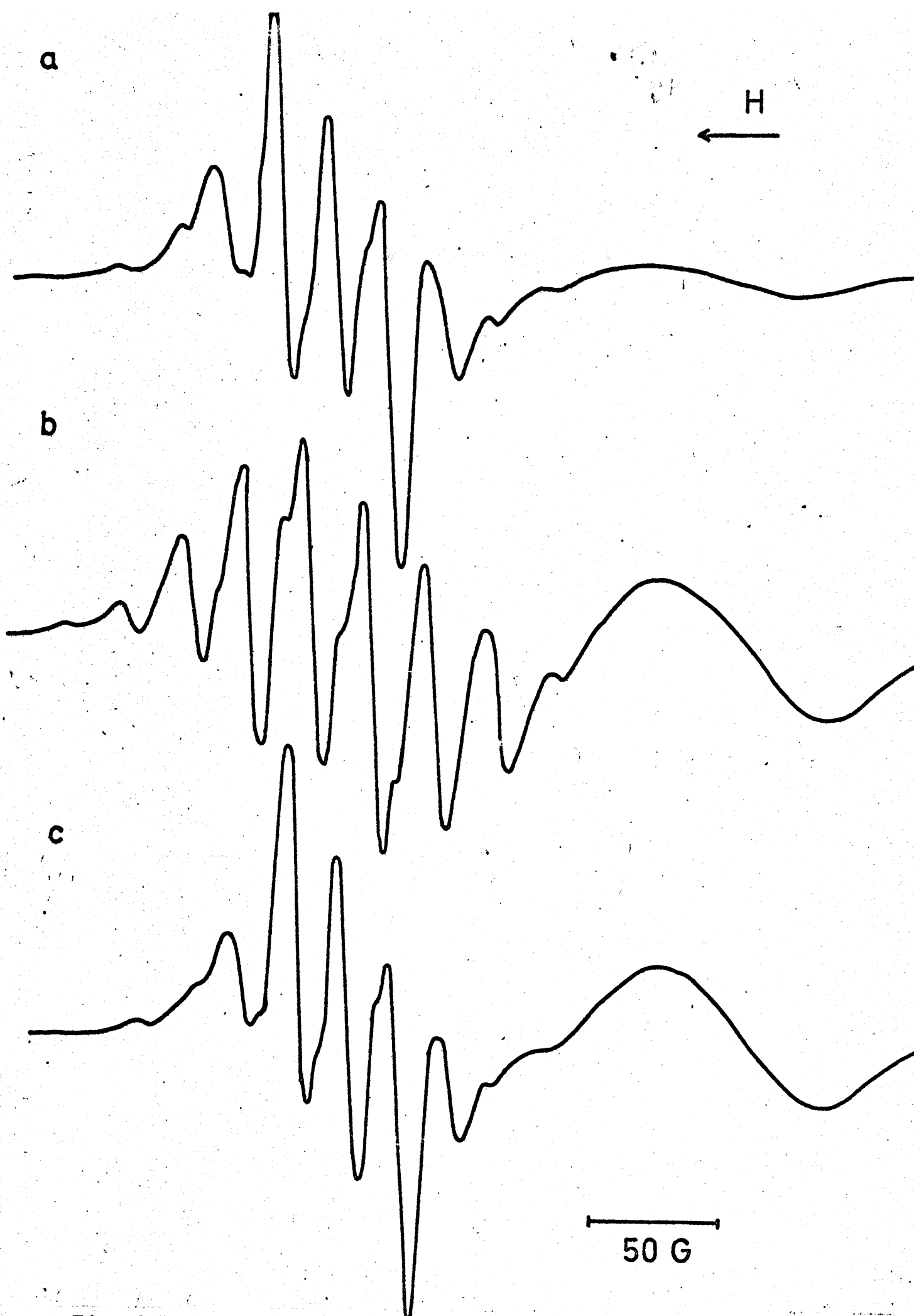


Fig. 3-12 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated isobutyl bromide measured at 77°K: (a) immediately after  $\gamma$ -irradiation at 77°K; (b) after string in the dark at 77°K; (c) after subsequent exposure to ultraviolet light at 77°K.

合定数が 21G, 一個の  $\beta$ -H $\alpha$  結合定数が 42G と解析できる。この試料を暗黒中で、77°K で 40 日放置すると、スペクトルは、図 3-12b の様に変った。このスペクトルは、23G の等しい間隔を持つ 10 本線<sup>\*</sup>で、強度比は、二項係数比に、ほぼ等しい。従って、このスペクトルは、九個の等価な水素を持つラジカル、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3$  (II) に同定できる。ラジカル (I) は、77°K でもなお不安定で、分子内の第ニ級炭素に結合した水素を引き抜き、より安定なラジカル (II) に異性化したことがわかる。

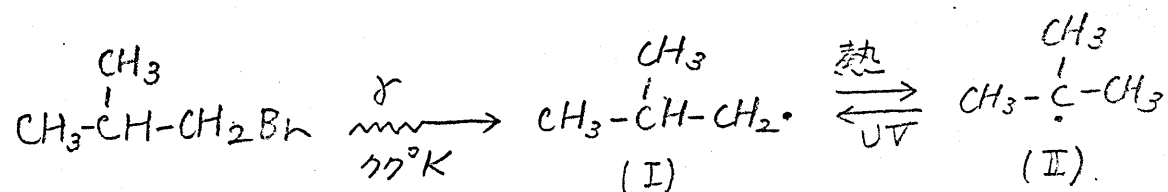
次に、このラジカル (II) のスペクトルを与える試料に 77°K で、2200 Å ~ 3000 Å の波長の紫外線を照射した。スペクトルは、図 3-12c に示した如く、図 3-12a と全く同じ 5 本線<sup>\*3</sup>に変った。また、この間のラジカル量の減少は、20~30% 程度であった。スペクトルは、ほぼ完全にもとに戻ったにもかかわらず、ラジカル量の減衰がさして大きくないから、*tert*-butyl ラジカルが、光励起により、*iso*-butyl ラジカルに変換したと考えら

---

\*3 紫外線照射のみでは、ESR 測定にかゝるだけのラジカルは、生成しなかった。

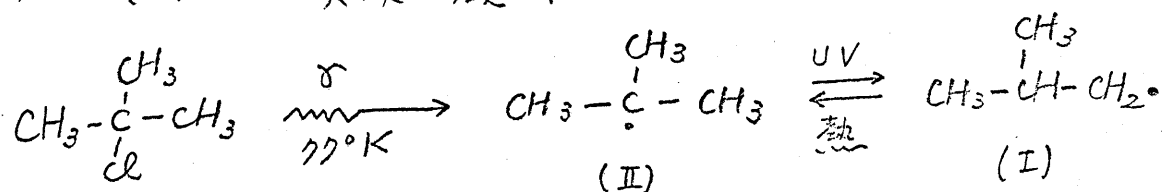
れる。また、ラジカル (I) とラジカル (II) との間の変換は、くり返し起こすことができる。即ち、光照射によって恢復した (I) は、光を断つて放置すれば、再び (II) に変り始めるし、これに紫外線を照射すれば、逆に、(II) から (I) へと変り始める。

従つて、*iso*-*butylbromide* 中に生成するラジカルの間には、次を示す関係があることが明らかとなった。



ラジカル (I) から (II) への変換は、分子内での水素と考へざるを得ないが、(II) から (I) への光変換には、分子内水素ひきぬきによる異性化 (1) と、隣接分子からの  $\text{Br}\cdot$  のひきぬきによる、ラジカル site の移動 (2) の二つが考へられる。(1), (2) いづれが支配的であるかを知るために、*tert*-*butylchloride* で類似の実験を行った。*tert*-*butylchloride* では、 $\gamma$ 線照射により、直接ラジカル (II) ができる。しかも、他のラジカルは生じない。この、(II) のシグナルを与える *tert*-*butylchloride* の

試料に、紫外線を照射したところ、反応は遅いが、*iso*-*butylbromide* 中でと同じ様に、ラジカル (II) から、ラジカル (I) への変換が観測された。



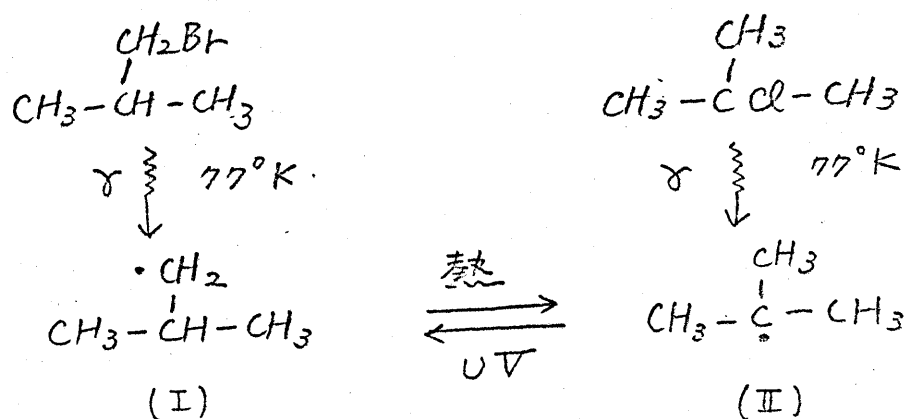
この試料では、ラジカル (II) から (I) への変換は、(1)の過程以外、考えられない。また、反応が遅いのは、

*t*-*butylchloride* は、77°K で透明なガラスにならず、結晶化するので、光が試料の内部まで透過し難いのであるう。

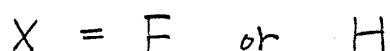
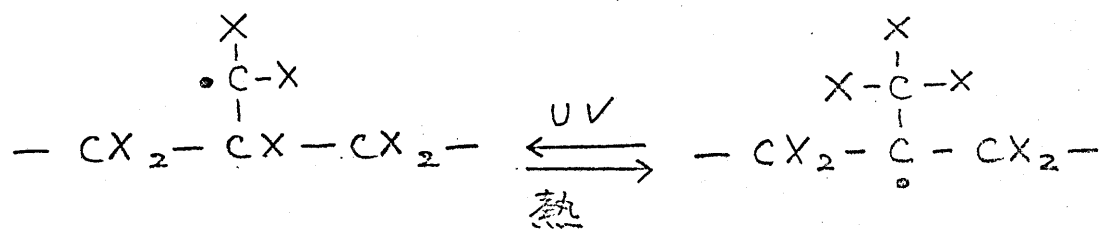
また、ラジカル (I) の  $\beta$ -H の結合定数は、どの試料に於ても、42g という大きな値である。  $\beta$ -H の結合定数の大きさに対する、McConnell の " $\cos^2\theta$ " 則 (3-2) に依れば、<sup>32)</sup>  $\text{C-H}\beta$  の conformational angle が  $10^\circ$  前後であることがわかる。  $\beta$ -H と不対電子軌道との重りが比較的大きな配座をとっているというこの事実からも、分子内水素引き抜きによるラジカルの異性化の容易が起きやすいものである。

### III-4-4 まとめ

炭化水素ラジカルに於ても、フルオルアルキルラジカルと同様な紫外線と熱による、ラジカル変換が起きることを見出した。また、この変換は、分子内水素移動によることを確めた。



また、III-2, III-3 章の結果と合わせてまとめると、飽和炭化水素、あるいは飽和炭化フッ素ラジカルに於て次の様なラジカル変換が一般に起ると結論できる。



### Ⅲ-5 含フッ素有機化合物に生成する

#### パーオキシラジカルの分子運動

##### Ⅲ-5-1 はじめに

先に、含フッ素脂肪酸の塩とアミドを用いて、無配向試料スペクトルの線型を検討したが、その過程で、

perfluoro-脂肪酸のNa塩とアミドでは、放射線照射により生じたラジカルが、空気中の酸素と反応して、パーオキシラジカルに変ることを見出した。また、こうして生成したラジカルのESRスペクトルは、試料により、また測定温度に依り著しい変化を示した。固体中のラジカルが、雰囲気中の酸素ガスと反応して、パーオキシラジカルを生成することは、高分子化合物では一般的なことであり、<sup>10)</sup>それ故、高分子に対する照射効果を研究する際には、試料の脱気に特に注意を払わなければならない。

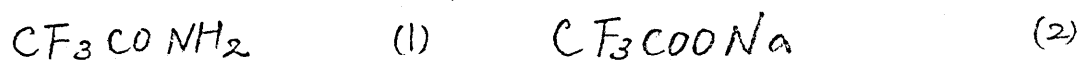
ところが、低分子化合物では、結晶構造が密で、酸素が拡散し得ず、一般に、パーオキシラジカルの生成はみられない。ただ、真空放電により、結晶の表面にラジカルを生成させた場合、空気に曝すとパーオキシラジカルに変ることが、propionamideなどで見出されているにす

ぎ<sup>45)</sup>ない。従って、有機固体中のパーオキシラジカルの立体構造や運動状態は、未だ明らかになっていない。

本章では、一連の含フッ素脂肪酸中のパーオキシラジカルについて、スペクトルの温度変化の原因を検討する。

### III-5-2 実験と結果

試料として、次の六種類の化合物を用いた。



いずれも細い結晶性粉末である。

室温、真空中で、γ線を $5 \times 10^6 \text{ R}$ 照射した後、空気を導入し、 $10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ で反応させた。試料(1)と(2)をのぞけば、いずれも数時間から、一昼夜で、パーオキシラジカルに変わった。

$77^\circ\text{K}$ と室温とで測定したスペクトルを、図3-13に実線と点線で示す。図はX-Bandでの測定であるが、K-Band

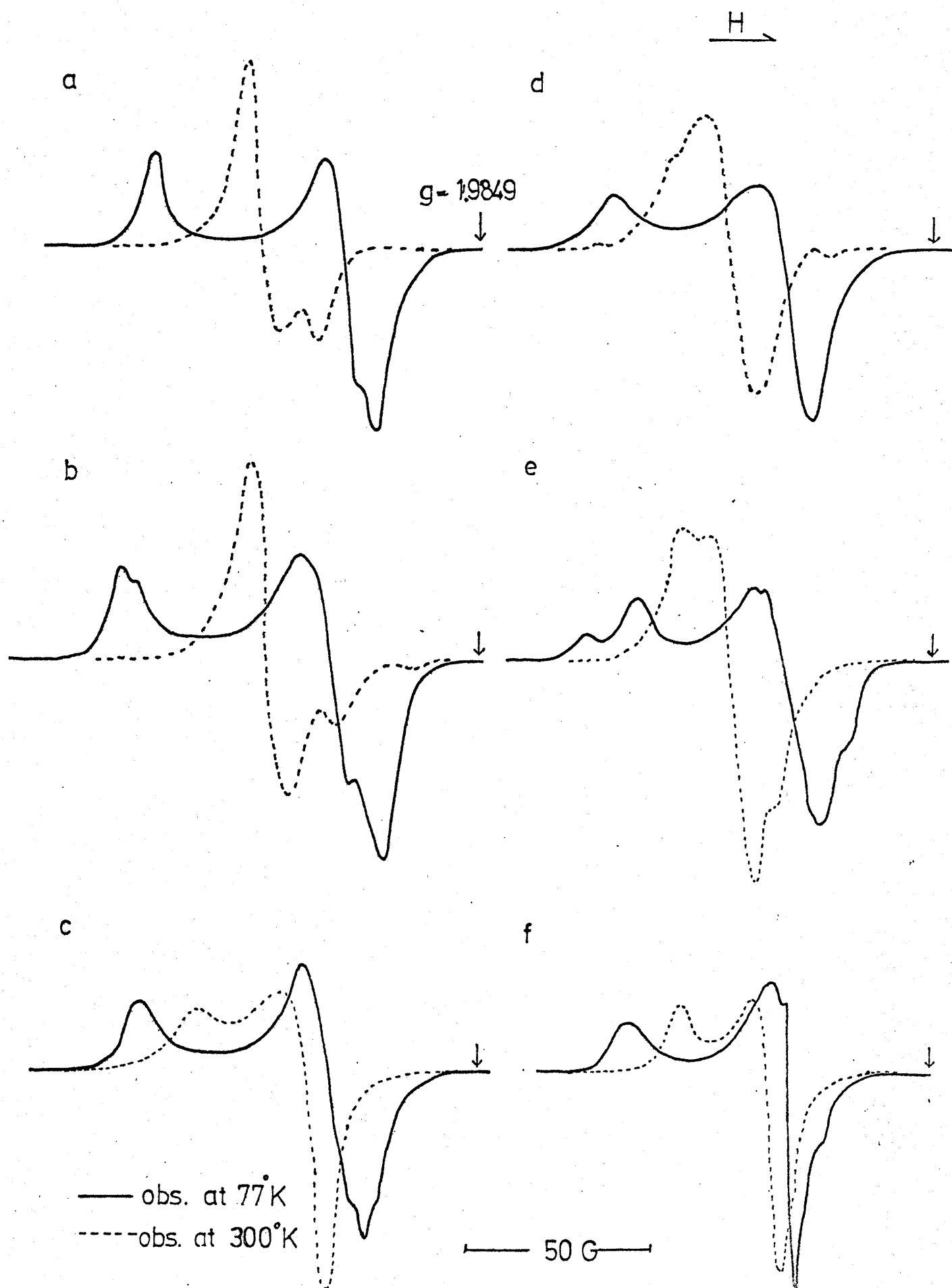


Fig. 3-13 ESR spectra of peroxy radicals trapped in  $\gamma$ -irradiated powders of (a)  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$ , (b)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CONH}_2$ , (c)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2$ , (d)  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , (e)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COONa}$ , and (f)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ .



で測定するとスペクトルは約2.6倍に広がり、 $g$ 値の異方性による構造であることが確かめられる。

測定温度によるスペクトルの変化は、trifluoroacetamide と pentafluoropropionamide に於て、最も顕著で、室温では、 $g_{\parallel} < g_{\perp}$  となり、77°Kでの  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  と大小関係が逆転するのが見られた。

### Ⅲ-5-3 $g$ 因子の異方性に依る無配向試料の線型

スペクトルの形を支配しているのが、 $g$  値の異方性である場合の、無配向試料スペクトルの線型は、Ⅱ-2 章と全く同じ方法で導くことができる。 $g$  テンソルの主軸座標系に対する静磁場の方向を、極座標  $(\theta, \varphi)$  で表わせば、観測される  $g$  の値は、

$$g_h = (g_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_2^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (3-3)$$

共鳴吸収磁場  $H_h$  は、

$$H_h^{-2} = \left( \frac{h\nu}{\beta} \right)^2 [H_1^{-2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + H_2^{-2} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + H_3^{-2} \cos^2 \theta] \quad (3-4)$$

子の異方向性が小さい場合は、全ての方向での遷移確率は等しく、1と置けるから、スペクトルの線型は (2-53) 式に (3-3)あるいは (3-4)を代入して求められる。

(2-53) 式の積分は、Kneubühlによって行われており、<sup>27)</sup> 三軸対称の場合は、

$$S(H') = \left(\frac{2}{\pi}\right) H_1 H_2 H_3 H'^{-2} (H_1^2 - H'^2)^{-\frac{1}{2}} (H_2^2 - H_3^2)^{-\frac{1}{2}} K(k) \quad \dots H' \leq H_2$$

$$S(H') = \left(\frac{2}{\pi}\right) H_1 H_2 H_3 H'^{-2} (H_1^2 - H_2^2)^{-\frac{1}{2}} (H'^2 - H_3^2)^{-\frac{1}{2}} K(k) \quad \dots H' \geq H_2$$

$$k^2 = \frac{(H_1^2 - H_2^2)(H'^2 - H_3^2)}{(H_1^2 - H'^2)(H_2^2 - H_3^2)}$$

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(1 - k^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}$$

$$K(0) = \pi/2 \quad K(1) = \infty \quad (3-6)$$

軸対称テンソルのときは、ごく簡単になって

$$H^2(\theta) = H_{\perp}^2 + (H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2) \cos^2 \theta \quad (3-7)$$

$$S(H) = H_{\perp} H_{\parallel} / \{ H^2 | (H_{\perp}^2 - H_{\parallel}^2)(H_{\perp}^2 - H^2) |^{\frac{1}{2}} \} \quad (3-8)$$

これを図示すると、それぞれ図(3-14)の a, b の様になる。

桌線は成分の吸収線がある線中を掃るときに予想される

線型を、また c, d は一次微分型を示す。

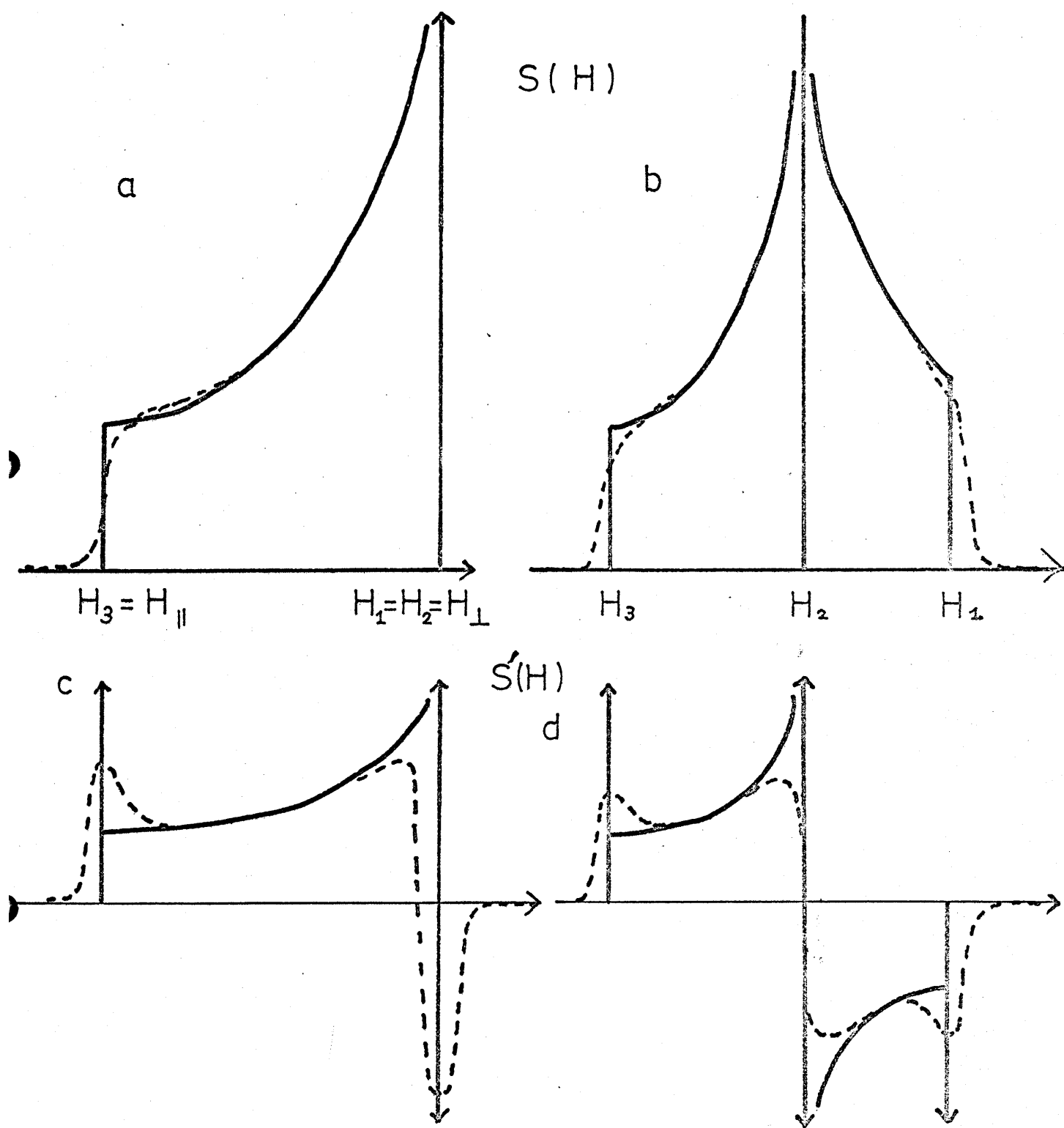


Fig. 3-14 ESR line shape due to g-anisotropy.

(a),(c): axially symmetric g-tensor.

(b),(d): orthorhombic g-tensor

Table 3-1 g-values of peroxy radicals trapped in salts and amides of some fluorinated acids.

Sample	77°K				300°K			
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\langle g \rangle$	$\Delta g$	$g_{\parallel}^{\text{rot}}$	$g_{\perp}^{\text{rot}}$	$\langle g^{\text{rot}} \rangle$	$\Delta g^{\text{rot}}$
$\text{CF}_3\text{CONH}_2$	2.035	2.002	2.014	0.030	2.009	2.020	2.016	-0.011
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CONH}_2$	2.043	2.005	2.017	0.039	2.006	2.022	2.017	-0.016
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2$	2.040	2.003	2.016	0.037	2.029	2.009	2.016	0.020
$\text{CF}_3\text{COONa}$	2.036	2.002	2.013	0.034	(2.024	2.016	2.019	0.008)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COONa}$	2.040	2.002	2.015	0.038	2.022	2.011	2.015	0.011
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$	2.037	2.005	2.015	0.032	2.025	2.009	2.014	0.016

一次微分波形では、(3-6)式の場合は  $g_1, g_3$  に相当する磁場に、また(3-8)式の場合には、 $g_2$  の位置に、 $g$  テンソルの異方性に依る線型の wing peak に相当する吸収が現われる。また(3-6)の  $g_2$  あるいは(3-8)式での  $g_{\perp}$  は、スペクトルの零切点より求められる。ただし(3-8)式で表わされる軸対称  $g$ -テンソルの場合は、理論曲線を Lorentzian 曲線で肉づけした結果からも、また単結晶のデータとの比較からも  $g_{\perp}$  は、図に示した様に peak の中心をとった方が真の値に近いことが解っているので、 $g_{\perp}$  は、スペクトルの矢印の位置より読み取った。

### III-5-4 考察

77°K と室温における各試料の  $g$  テンソルを、前節の理論に依りスペクトルの線型から求めた結果は、表(3-1)の様になった。室温の  $g$  テンソルは試料により変化が大きいが、77°K では、いづれも等方項(2.05前後)、異方項ともにほぼ等しい主値をもち、類似のラジカルが生成して

いることがわかる。

このスペクトルを与えるラジカルは、次の理由により  
全て  $R\overset{\cdot}{C}FR'$  の形のパーオキシラジカルに同定できる  
( $R=F$  あるいは  $CF_3$ ,  $CF_3-CF_2$ ,  $R'=COO$  あるいは  $CONH_2$ )。

①自由電子の  $g$  値からのずれ  $\Delta g$  が 0.036 という大きな  
値を示すのは、スピン-軌道結合定数が大きい原子の上  
に不対電子軌道があることを示す。しかも、不対電子軌  
道に近いエネルギーを持つ被占軌道がなくてはならない  
。従って、酸素( $g=150\text{ cm}^{-1}$ ) あるいはフッ素( $g=270\text{ cm}^{-1}$ )  
の上に不対電子のあるラジカルである(炭素は  $g=32\text{ cm}^{-1}$ )。

②超微細構造が見られないから、不対電子の近くの原子  
は、核スピンの値が零でなければならない。したがって、ふ  
素は近くにはないことがわかる。

③真空照射した試料に空気、または酸素を導入したとき、  
 $R\overset{\cdot}{C}FR'$  ラジカルの減少に比例して生成する。

なお、照射した過酸化水素-尿素接合体化合物中の  $HOO$ 。<sup>46)</sup>

あるいは、*polytetrafluoroethylene* 中に生成する  $\sim CF_2-\overset{\cdot}{C}(F)-CF_2\sim$ <sup>31)</sup>  
 $\overset{F}{\underset{OO\cdot}{|}}$

の  $g$ -テンソルも、これらのパーオキシラジカルの  $g$ -テン  
ソルとよく似た主値を持っており、この同定を支持して

いる。ちなみに  $\text{HOO}\cdot$  では  $g = 2.0018, 2.0081, 2.0495$   
(平均値  $2.0198$ ) であり、 $\sim \text{CF}_2 - \overset{\text{F}}{\underset{\text{OO}\cdot}{\text{C}}} - \text{CF}_2 \sim$  では、 $g = 2.0026,$   
 $2.0071, 2.0384$  (平均値  $2.0160$ ) である。

次に  $g$ -テンソルの主軸と ラジカル *geometry* と  
の関係を検討する。

オI部の 5-2節で述べた様に、式(1-14)から、自由電子  
の  $g$  値に最も近い値、こゝでは  $g_{\perp}$  の主軸は、ラジカル  
の不對電子軌道に平行でなければならない。また  $|\Delta g|$  最  
大即ち最大主値( $g_{\parallel}$ )の方向は、パーオキシラジカルの  $\text{O}-$   
 $\text{O}$  結合に平行である。というのは、この方向では、不對  
電子軌道に垂直な酸素の *lone pair* 軌道から、不對電子軌  
道へのスピンの励起が起きるが、この励起は、 $\Delta g$  を正に  
する効果を持つ。また酸素との不對電子軌道  $\text{O}_{2p\pi}$  と軌  
道エネルギーが最も近いのは、この *lone pair* 軌道と考  
えられるが、このことは(1-14)式の  $\pi$ -項の分母を小さ  
な値にし、 $\Delta g$  を大きくするはずである。以上の理由によ  
り、図(3-13)のスペクトルを与えるのは、図(3-15)に示す  
様なパーオキシラジカルであると結論できる。

ところで、室温で測定したスペクトルは、 $77^\circ\text{K}$  のスペ

クトルに比べ  $g$  値の異方性が著しく減衰している。しかし、表(3-1)に示した如く、等分項  $g_0$  は、各化合物とも 77°K と室温とで意味のある変化をしていない。一方 II-4 章で述べた、分子運動によるテンソルの平均化は、 $g$ -テンソルの場合にもそのまま適用できるが、それによればテンソルの平均化による主値の変化に際して、等分項は不変である。従って、ふっ素化合物中のこのパーオキシラジカルのスペクトルの温度変化は、分子運動による  $g$ -テンソルの部分平均化の結果であるう。

一軸まわりの分子の回転運動では、回転系の  $g$ -テン

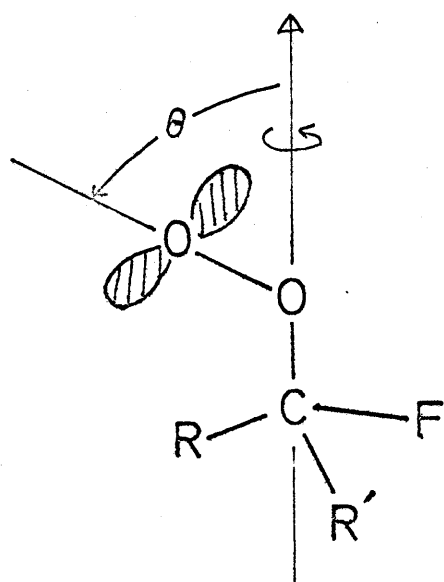


Fig. 3-15 Structure of peroxy radical.



ソル( $g^{\text{rot}}$ )も軸対称テンソルになる(II-4)。パーオキシラジカルの $g$ テンソルは軸対称に近いから、軸対称テンソルで近似すれば(2-77, 78)式からたゞちに、 $g^{\text{rot}}$ の要素が求まる。回転軸と静止系の $g_{\parallel}$ 軸とのなす角を $\theta$ とすれば、

$$g_{\parallel}^{\text{rot}} = g_{\parallel} \cos^2 \theta + g_{\perp} \sin^2 \theta \quad (3-9)$$

$$g_{\perp}^{\text{rot}} = [(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) - g_{\parallel}^{\text{rot}}] / 2 \quad (3-10)$$

この式を変形すると、静止系の $g$ テンソルの異方性の大きさと、回転系でのそれとの比をあらわす式が導かれる。

$$\delta g^{\text{rot}} / \delta g = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \quad (3-11)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{たゞし} \quad \delta g^{\text{rot}} &= g_{\parallel}^{\text{rot}} - g_{\perp}^{\text{rot}} \\ \delta g &= g_{\parallel} - g_{\perp} \end{aligned} \right\} \quad (3-12)$$

(3-11)式によれば、 $\delta g^{\text{rot}}$ と $\delta g$ との比がわかれば、 $g_{\parallel}$ 軸と $g^{\text{rot}}$ , 即ち分子運動の回転軸とのなす角を求めることができる。(3-11)式に trifluoroacetamide ( $\text{CF}_3\text{CONH}_2$ ), と pentafluoropropionamide ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CONH}_2$ ) の、パーオキシラジカルの $g$ テンソルを代入すると、角 $\theta$ として前者で $108^\circ$ , 後者で $104^\circ$ となった。 $g_{\parallel}$ 軸即ちパーオキシラジ

---

\* 77Kの $g$ -テンソルは厳密には軸対称ではないので  $g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_1 + g_2)$ をとった。

カルの C-O 結合と、 $104^\circ$ ,  $108^\circ$  をなすことから、分子運動の回転軸は、C-O 結合と考えられる。

室温でも  $g_{\parallel}^{\text{rot}} > g_{\perp}^{\text{rot}}$  を保つ他の四種の試料については、(3-11) 式を適用することができない。これらのパーオキシラジカルでは、 $\Delta g^{\text{rot}}$  と  $\Delta g$  との差がわずかであり、R 基の立体障害の為、C-O 結合のまわりの分子内回転が束縛されていると考えられるからである。例えば、*butylamide* について、 $\text{CF}_3$  基の F とパーオキシラジカルの O は、最も近いときには  $2.5 \text{ \AA}$  以下になり、立体障害の大きいことがわかる。また、*sodium trifluoroacetate* では、室温スペクトルの形はほぼ等方的で、*Brownian motion* の様な無秩序な運動の結果と区別し難い。しかし、他の化合物との類推から、分子内回転の速さが  $\Delta g$  と同程度で、 $g_{\parallel}^{\text{rot}}$  と  $g_{\perp}^{\text{rot}}$  の大きさの逆転が起きる中間の状態にあるものと思われる。

含フッ素化合物中のパーオキシラジカルは、室温では C-O 軸まわりの分子内回転が起きるが、分子内回転の自由度は、ラジカルの炭素鎖が増すほど減少すると結論できよう。また、一般に、同じ炭素数の化合物では、塩

より、アミド中のパーオキシラジカルの方が、運動の自由度が大きい。

分子運動に基づくパーオキシラジカルの  $g$  値の部分平均化は、含フッ素高分子の *polytetrafluoroethylene* に於<sup>31)</sup>ても見出されている。しかし、この系では、分子内回転ではなく、高分子鎖の螺旋軸のまわりの、分子全体としての回転運動であることが明らかにされており、今回の低分子のパーオキシラジカルとは異っている。これら、低分子化合物のパーオキシラジカルは、高分子の場合と異り、結晶中に捕捉されていること、またアミドでは一般に  $-\text{CONH}_2$  基が分子間水素結合をつくり、結晶全体に二次元、あるいは三次元の網状構造を形成していることを考えれば、妥当な結果である。

### Ⅲ-5-5 まとめ

六種類のパーフルオロ脂肪酸のNa塩とアミドでは、放射線照射後空気にさらすと、試料中のラジカルが酸素と反応して、パーオキシラジカルを生成することを見出した。

また、これらのパーオキシラジカルは、C-O結合のまわりの分子内回転が室温で起き、異性が減少したスパクトルが観測された。分子内回転が充分速いと考えられる系では、 $g_{\parallel}^{\text{rot}} < g_{\perp}^{\text{rot}}$  となり、低温での $g$ 値( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ )と大小関係が逆転した。

固体中にパーオキシラジカルが生成することは、低分子化合物としては初めての例と思われるが、高分子に於ては、合成高分子のみならず、生体高分子に於ても、一般に見出されている。パーオキシラジカルのスペクトルの線型の変化から、分子の運動状態を知り得るというこの結果は、一種のスピンラベル法として、高分子の運動状態を知るのに応用できる。パーオキシラジカル生成には、放射線などにより、前駆体ラジカルを作る過程を伴うが、 $-\text{NO}\cdot$  基導入の様に化学的に合成する必要がない。

という利点もあり、 $-NO$ 基と同様に、生体高分子など<sup>47)</sup>  
へのスピンラベルの一方法としても応用できると思う。

### Ⅲ-6 単結晶中に捕捉された

#### パーオキシラジカルの構造

##### Ⅲ-6-1 はじめに

前章に於て、含フッ素化合物中にパーオキシラジカルが生成すること、および室温付近ではパーオキシラジカルは、分子内回転運動により、 $\gamma$  テンソルの異性が、reduce されたスペクトルを示すことを明らかにした。

本章では、単結晶を用いて研究を行い、パーオキシラジカルの立体構造を決めると同時に、室温でみられる分子運動は、C-O結合のまわりの分子内自由回転であるという、前章での推定を確実にした。単結晶試料として、スペクトルの温度変化が最も顕著であり、しかも、パーオキシラジカルの前駆体ラジカルが明らかになり、ている *trifluoroacetamide* を選んだ。

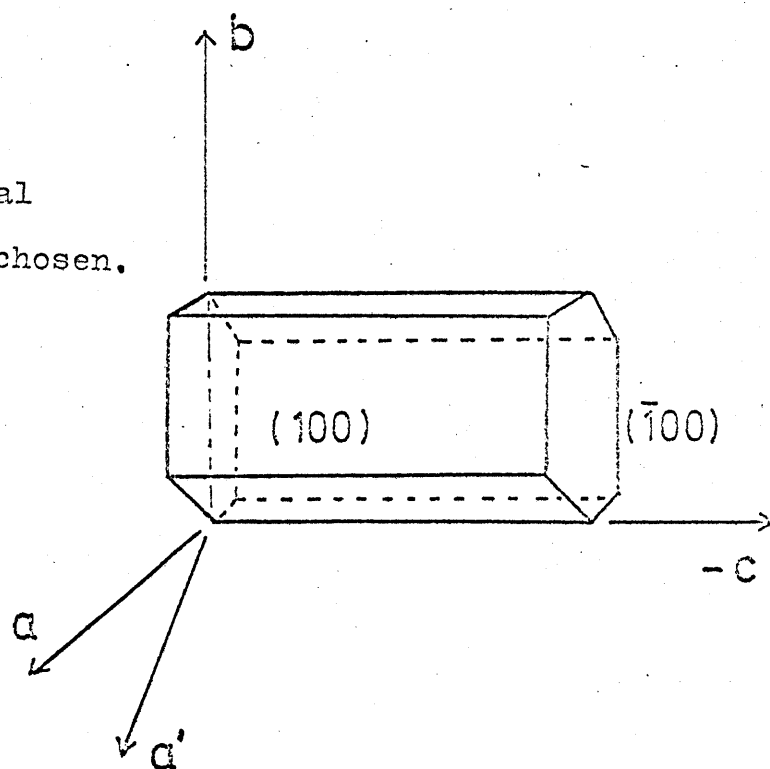
### Ⅲ - 6 - 2 実験と結果

trifluoroacetamide の単結晶は、低温で水溶液から析出させた。結晶構造の X 線解析はないが、ESR スペクトルの角度変化の称性性から、この結晶は単斜晶系であることがわかった。実験座標軸として、 $a'bc$  (あるいは  $abc'$ ) をとった。実験に用いた結晶の形を図 3-16 に示す。

$^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線を  $5 \times 10^6 \text{ R}$  照射した後、一気圧の酸素を導入し、 $-20^\circ\text{C}$  で約一ヶ月保ち、パーオキシラジカルを生成させた。測定は主として K-Band で行った。

Fig. 3-16

Sketch of a typical crystal and axes chosen.



$H_0 \parallel a'$

a)

at 300°K

50 G

b)

at 77°K

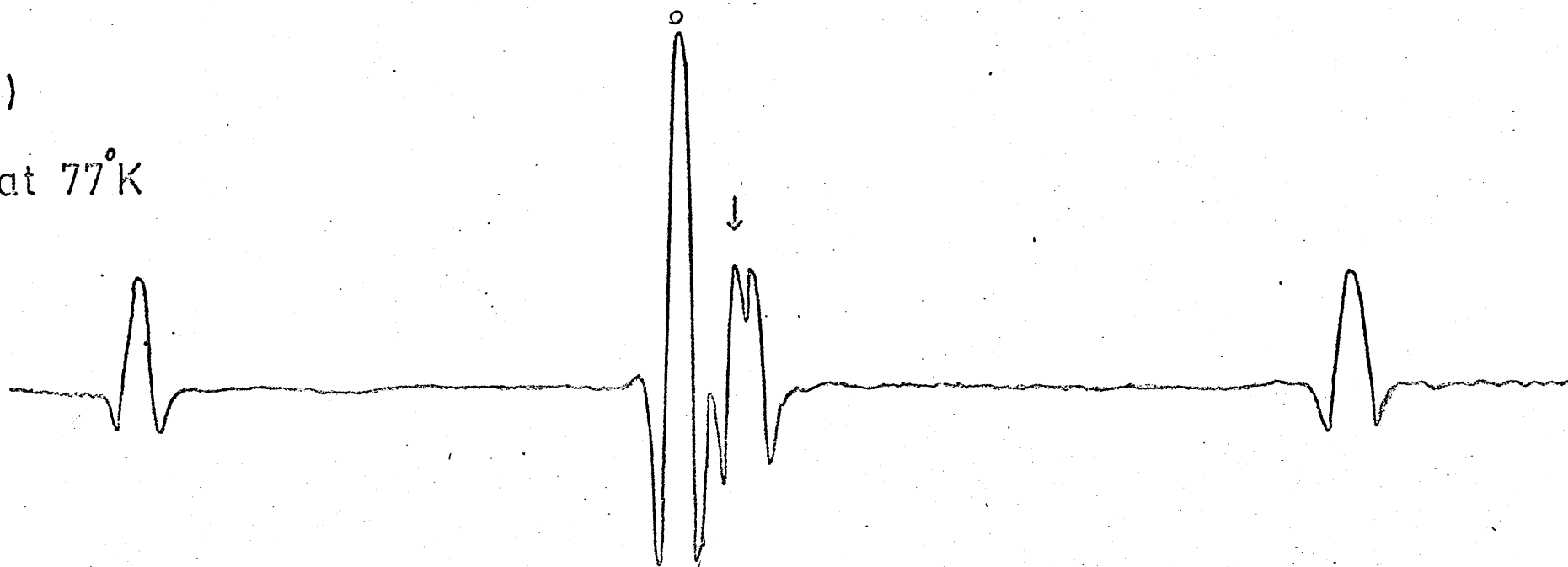
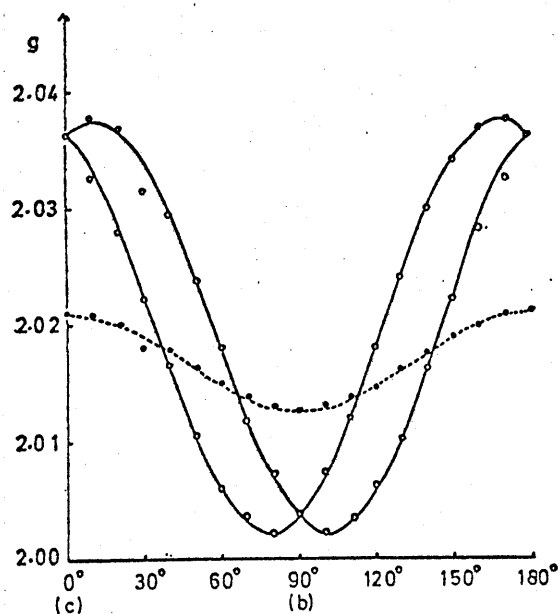


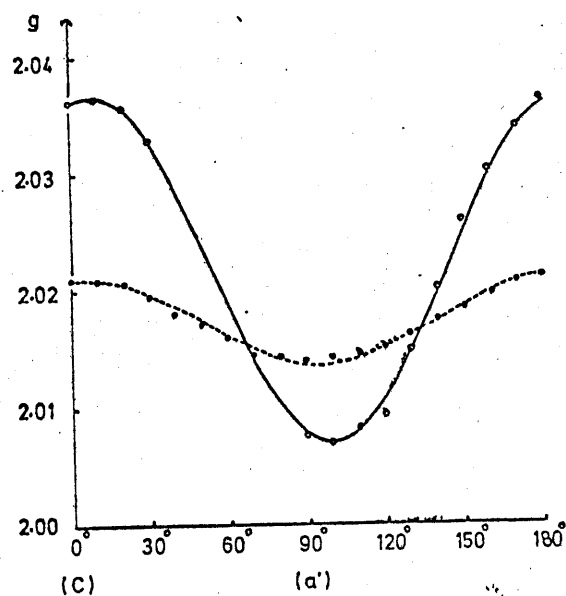
Fig. 3-17 The ESR spectra of a single crystal of trifluoroacetamide exposed to air after  $\gamma$  irradiation under vacuum: (a) measured at 300°K; (b) at 77°K. The microwave frequency used is 24 GHz. The magnetic field was applied along the  $a'$  axis.



bc plane



ca plane



ab plane

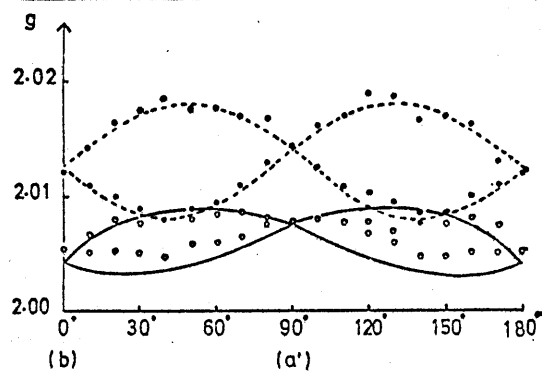


Fig. 3-18 Angular dependence of the observed and calculated  $g$  values of the peroxy radical in trifluoroacetamide. The white and black dots are observed  $g$  values at  $77^{\circ}\text{K}$  and  $300^{\circ}\text{K}$ , respectively. The solid and dotted lines show the calculated angular dependence of  $g$  values for  $77$  and  $300^{\circ}\text{K}$ , respectively.

Table 3-2

Observed Principal Values and their Direction Cosines  
of the  $g$ -Tensors of  $\cdot\text{OOCF}_2\text{CONH}_2$  at  $77^\circ\text{K}$  and  $300^\circ\text{K}$ .

Principal Values			Direction Cosines with respect to $a'$ , $b$ , $c$ .		
			$a'$	$b$	$c$
$77^\circ\text{K}$	$g_1$	$2.002_2$	-0.290	$\mp 0.943$	-0.163
	$g_2$	$2.007_4$	+0.944	$\mp 0.254$	-0.208
	$g_3$	$2.038_4$	+0.155	$\mp 0.215$	+0.964
	$\langle g \rangle$	$2.016_0$			
$300^\circ\text{K}$	$g'_1$	$2.021_0$	-0.151	$\mp 0.089$	-0.985
	$g'_2$	$2.018_2$	-0.736	$\mp 0.655$	+0.172
	$g'_3$	$2.008_2$	+0.660	$\mp 0.750$	-0.033
	$\langle g' \rangle$	$2.015_8$			

スペクトルの一例を、図3-18 に示した。○印を附した1本線が、今注目しているパーオキシラジカルである。放射線照射直後には見られず、酸素と共存させると、他の3本線(77Kでは4本線)の減少に伴って現われる。この3本線は、C-F結合の切断により生じた  $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  ラジカルで、既に解析されている。<sup>6)</sup>

1本線は、超微細構造を持たないが、図3-13 に示す様に  $g$  値の異方性が大きい。また異方性の大きさは、測定温度に依り、著しく変化した。この角度変化から、Ⅱ-1章のプログラムにより、 $g$  テンソルの主値を、77Kと室温の両方に対して求めた。得られたテンソルの値を表3-2 に示した。測定温度により、主値と主軸は著しく変化をしているが、等方項、 $\langle g \rangle$  は、誤差範囲内で一致している。

また、共存している前駆体ラジカル  $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  の  $\alpha$ -F の  $h$  テンソルも同時に求めた(表3-3)。というのは、 $\alpha$ -F の  $h$  テンソルの方向と、ラジカルの構造との関係は、Ⅱ-1章で述べた如く、明らかになっているので、 $h$  テンソルと  $g$  テンソルの主軸の方向を比較す

Table 3-3

Observed Principal Values and their Direction Cosines  
of the  $\alpha$ -Fluorine hf-Tensor of  $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  at  $300^\circ\text{K}$ .

	Principal Values (G)	Direction Cosines with respect to $a'$ , $b$ , $c$ .		
		$a'$	$b$	$c$
$A_{//}$	177	+0.842	$\pm 0.539$	0.000
$A_{\perp}$	25	$\perp$ to $A_{//}$		

Table 3-4 The direction of the rotational axis.

	$g_3'$ (rotational axis)	$g_3$ (O-O)
$A_{//}^F$ (the normal of the radical plane)	$16^\circ$	$89^\circ$
$g_3$ (O-O bond)	$104^\circ$	0
$g_1$ (the axis of $0_{2p\pi}$ orbital)	$27^\circ$	$90^\circ$

ることにより、パーオキシラジカルの geometry に関する情報が得られるからである。

### III-6-3 考察

室温と  $77^{\circ}\text{K}$  とで求めた  $g$  テンソルの主値は、前章で、無配向試料の線型より求めた主値（室温で  $2.0210$  ,  $2.0182$  ,  $2.0082$   $77^{\circ}\text{K}$  で  $2.0022$  ,  $2.0078$  ,  $2.0384$ ）とよい一致を示しており、線型より求めた  $g$  値が、信頼できるものであることがわかる。

まず、 $g$  テンソルの主軸の方向を、パーオキシラジカルの前駆体である  $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  の  $\alpha\text{-F}$  の  $h$  テンソルの主軸と比較することにより、ラジカルの構造を検討する。 $77^{\circ}\text{K}$  での  $g$  テンソルの主値を、 $g_1$  ,  $g_2$  ,  $g_3$  室温での主値を  $g_1'$  ,  $g_2'$  ,  $g_3'$  また、 $\alpha\text{-F}$  の  $h$  テンソルの主値を  $A_{\parallel}^{\text{F}}$  ,  $A_{\perp}^{\text{F}}$  と呼ぶ。表 3-4 には、 $g_3$  ,  $g_3'$  ;  $g_1$  および  $A_{\parallel}^{\text{F}}$  の主軸が互になす角度を示した。

前章で述べた様に、 $\Delta g$  が最大である  $g_3$  の方向は、

酸素の  $2p\sigma$  (lone pair orbital) から  $2p\pi$  軌道への excitation が、式 (1-15) に大きく寄与する方向であるから、O-O 結合に平行でなければならない。また、

$\Delta g \approx 0$  である  $g_1$  は、不対電子軌道、 $O_{2p\pi}$  に平行となる。 $A_{\parallel}^F$  は  $\cdot CF_2CONH_2$  ラジカルの炭素上に不対電子軌道の方向に主軸を持つが、次の二つの仮定を置けば、パーオキシラジカル  $\cdot OOCF_2CONH_2$  の、 $CCONH_2$  面の法線とみなすことができる。

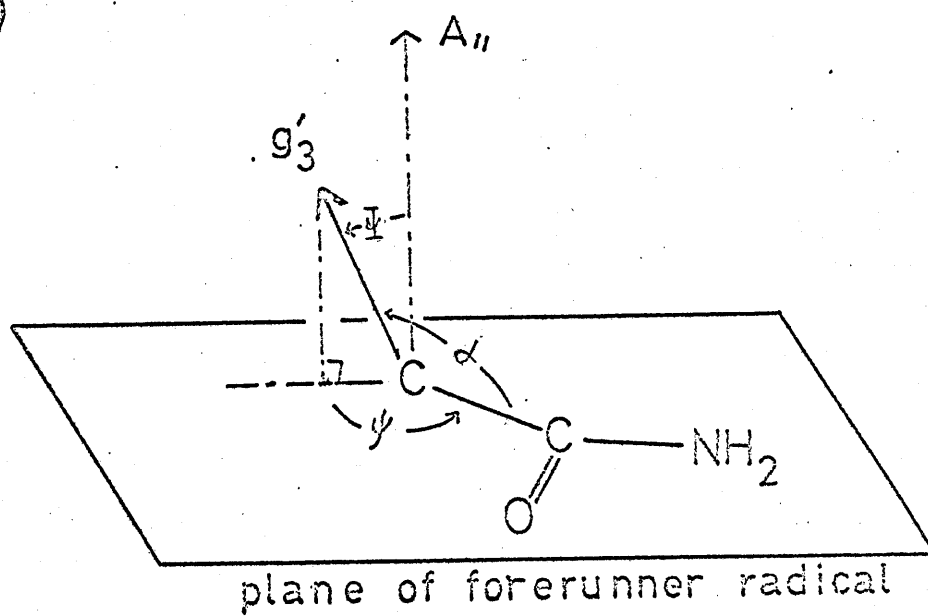
(i)  $\cdot CF_2CONH_2$  は平面構造をとる。

(ii) 酸素との反応に依り、パーオキシラジカルを生成する際に、結晶内での  $CONH_2$  基の位置は変化しない。

そうすれば、室温テンソルの対称軸  $g_3'$  の方向は、ラジカル分子の O-O 結合と  $104^\circ$  をなし、ラジカル面の法線と  $16^\circ$  をなすことが、表 3-4 よりわかる。ラジカル  $\cdot OOCF_2CONH_2$  の内で、このような条件を満足する結合は、C-O 結合を置いてない。この帰属は、前章で、無配向試料の  $g$  テンソルの値から得た結論と一致する。また以下の議論において、この帰属は、更に確かめられる。

C-C 結合が  $A_{\parallel}^F$  に垂直な面内で、どちらを向いてい

a)



b)

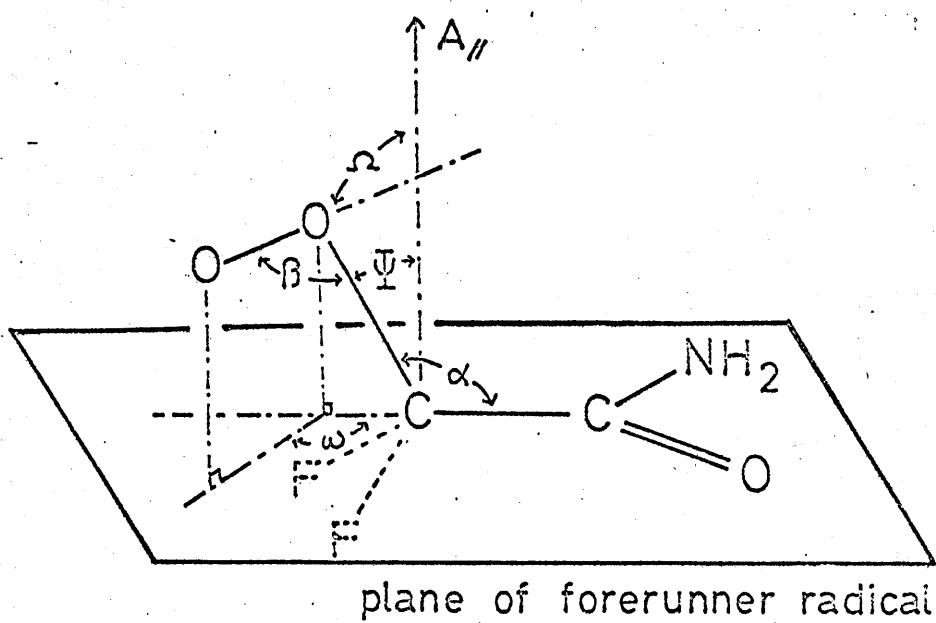


Fig. 3-19 Illustration of angles used in equation (3-13) and equation (3-14).

るが不明であるから、C-C-O の結合角  $\alpha$  を直接求めることはできないが、次の様にして、推定することができる。図3-19aに示した様に、 $g_3'$  (C-O) のラジカル面への投影が、C-C結合となす角を  $\psi$  と置くと、 $A_F$  と  $g_3'$  となす角  $\Psi$  と、 $\alpha$ 、および  $\psi$  の間には、次の関係がある。

$$\cos \alpha = \sin \Psi \cos \psi \quad (3-13)$$

従って、 $\psi = 180^\circ$  と置けば、

$$\angle CCO = \alpha = 106^\circ$$

となり、tetrahedral angle に近い値が得られる。この様に、 $g_3'$  を C-O 結合に平行と考えれば、 $\angle CCO$  が  $106^\circ$ 、 $\angle COO$  が  $104^\circ$  という、きわめて適切な値が得られることは、 $g_3'$  軸が C-O 結合方向であるという帰属を支持すると思われる。また  $\psi = 180^\circ$  と置けば、 $g_3$  と  $A_F$  となす角  $\Omega$ 、 $g_3$  および  $g_3'$  のラジカル面への投影となす角  $\omega$  と、 $\Psi$ 、 $\beta$  との間には、図3-19b から、次の関係式が成立することがわかる。

$$\cos \beta = \sin \Psi \sin \Omega \cos \omega - \cos \Psi \cos \Omega \quad (3-14)$$

テンソルの方向余弦から求めた  $\Omega$  は  $91^\circ$  であるが、これは式(3-14)の  $\omega = 180^\circ$  の場合に相当する。従って、



O-O結合は、C-C結合に対し、trans の conformation をとることが明らかとなった。以上の結果から、パーオキシラジカルの構造は、図3-20 に示した様であると結論できる。O-O結合は、分子面内にはない。従って、

・ $\text{CF}_2\text{CONH}_2$  ラジカルの上面あるいは下面から、近づくO-O分子の $p\pi$ 軌道電子と、ラジカルの不対電子とが結合をつくる際に、C-C結合まわりの reorientation の様子、ラジカルの空間配置の変動は、誘起されなかったことになる。また、不対電子軌道( $O_{2p\pi}$ )は、OOC面内にも、その垂直面にもなく、 $30^\circ$  近く OOC 面から、はずれている。これが分子内の  $\text{CONH}_2$  基と、隣接分子と、いずれからの影響によるのかは明らかでない。

さて、以上で、 $g'_3$  が C-O結合の方向であるとして、ラジカルの構造が決定されることを示したが、室温で測定された  $g'$  テンソルの値が、実際に、こうして導いたラジカルの構造と、C-O軸まわりの分子内回転モデルにより矛盾なく説明できるかどうかを、次に確かめる。

II-4-2 節で述べたが、或る軸のまわりに、充分速い回転運動があれば、テンソルの異质性が、部分的に平均

化され、実測される主値は、(2-80)と(2-81)のAを  
gで置きかえた。次の式で与えられるはずである。

$$g_{\parallel}^{\text{rot}} = g_1 L_{13}^2 + g_2 L_{23}^2 + g_3 L_{33}^2 \quad (3-15)$$

$$g_{\perp}^{\text{rot}} = \frac{1}{2} (g_1 + g_2 + g_3 - g_{\parallel}^{\text{rot}}) \quad (3-16)$$

$g_1, g_2, g_3$ に、 $77^\circ\text{K}$ でのテンソルの主値を、また  $L_{ij}$ と  
して、 $g_3'$ が、 $g_1, g_2$ および  $g_3$  軸となす角の余弦を代入す  
れば、 $g_{\parallel}^{\text{rot}}, g_{\perp}^{\text{rot}}$ を求めることができる。結果を、表3-5  
に、Calcd. (1) として示した。また、Calcd. (2)として、  
C-O結合とO-O結合のまわりの回転が、同時に起きて  
いる場合の計算値を示した。この場合は、式(2-77)の  
 $\alpha$ に対して更に平均をとった式(3-17)が用いられる。

$$[g_{\parallel}^{\text{rot}}]' = \frac{1}{2} (g_1 + g_2) \sin^2 \theta + g_3 \cos^2 \theta \quad (3-17)$$

ここで  $\theta$  は、二つの分子内回転により、方向が変わらない  
回転軸、即ち、C-O結合と  $g_3$  (O-O) とのなす角を表わ  
す。表に見られる様に、いづれにしても、室温で実測し  
たテンソルの値とよく一致を示し、スペクトルの温度変  
化が C-O結合を回転軸とする分子内回転によるという  
考えを確かめることができた。なお、この過程で、室温テ  
ンソルの  $g_{\perp}$  として、 $\frac{1}{2} (g_1' + g_2')$  を用いた。 $g_1'$ と  $g_2'$ と

Table 3-5

Observed and Calculated Principal Values of  $g^{\text{rot}}$ -Tensor  
of  $\cdot\text{OOCF}_2\text{CONH}_2$

	obs.	calcd.	
		(1)	(2)
$g_{\parallel}^{\text{rot}}$	2.008	2.005	2.007
$g_{\perp}^{\text{rot}}$	2.020	2.022	2.021

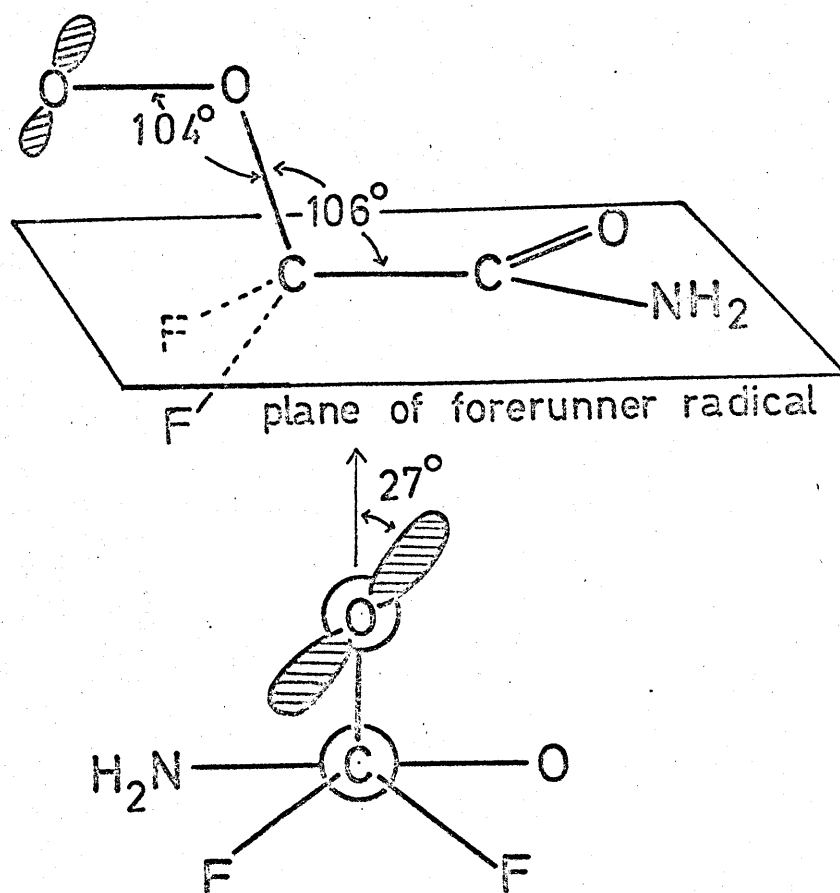


Fig. 3-20 The skeletal structure of the radical and the direction of the half-filled  $2p$  orbital in the radical.

が実際には等しくないのは、分子内回転が室温では、まだ充分速くなく、テンソル  $g^{rot}$  の非対角項が完全に零にならないためであろう。室温での最大主値  $g_1'$  が 77°K での最大主値  $g_3$  に最も近い方向余弦を持つことはこの考えと矛盾しない。

O-O 結合のまわりの分子内回転の有無については、この議論の展開に用いた、いくつかの仮定を考えると、表 3-5 の結果から、直ちに断定することは、できない。

#### III-5-4 まとめ

有機単結晶中に捕捉された、パーオキシラジカルの  $g$  テンソルを求め、パーオキシラジカルの立体構造を明らかにした。

また、パーオキシラジカルは、室温では、C-O 結合のまわりの分子内自由回転があり、その結果、見かけの  $g$  テンソルは、C-O 軸を対称軸とし、異方性の比較的小さい軸対称テンソルとなることが明らかとなった。

#### IV ラジカル生成と消滅の機構

放射線損傷に対する フッ素置換の影響は、含フッ素有機化合物研究の主目的の一つである。中でも、同一分子内に C-F 結合と C-H 結合の両方を含む部分フッ素化合物で、C-F 結合と C-H 結合のどちらが、より損傷を受けやすいかは、興味のある問題である。

Ⅱ部の研究に於て、四種の部分フッ素化合物を取扱ったが、その結果によれば、室温で  $\text{CH}_2\text{FR}$  ( $\text{R}=\text{COO}^-$ ,  $\text{CONH}_2$ ) では、C-H 結合の切断して、 $\cdot\text{CHF}\text{R}$  が見出されたが、 $\text{CF}_2\text{HR}$  では、 $\cdot\text{CF}\text{HR}$  と  $\text{CF}_2\text{R}$  の両方が生成した。

一オ、Ⅲ部での研究によれば、固体中のラジカルは光や熱によつて他のラジカル種に変換する。従つて、室温で観測されるラジカルは、放射線損傷による一次生成物ではなく、ラジカル変換などが起きた後の、二次あるいは三次生成物と考えられる。とすれば、放射線の有機物に対する効果を知るには、まず、できるかぎり低温で初期生成物をつかまえることが先決であらう。

Ⅲ部では、部分フッ素化物をクークで線照射した後これを昇温し、ラジカル種の移り変りを追跡することにより、ラジカルの生成と消滅の過程を明らかにするとともに、放射線に対するフッ素置換効果を調べることを目的とした。

## IV-1 ラジカル生成に対するフッ素置換効果

### IV-1-1 はじめに

monofluoroacetamide は、室温でγ線照射すると、  
C-H結合の切断による  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  のみが生成する。  
C-F結合とC-H結合では、結合エネルギーは C-F  
の方が  $10\sim20\text{ Kcal/mole}$  大きい。放射線照射によ  
る二次電子の平均エネルギーは  $70\text{ eV}$  程度であり、オ  
ーの吸収エネルギーが  $30\text{ eV}$  程度で、結合エネルギー  
に比べてはるかに小さいことを考えると、C-H結合の  
切断が選択的に起きるのはなぜかという疑問が生じる。  
考えられることは、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  が二次あるいは三次生  
成物であるか、あるいは、C-F切断とC-H切断の両方  
がほぼ等しく起きるが、C-F切断により生成したラジカ  
ルは不安定で、室温では存在し得ないか、である。  
そこで monofluoroacetamide 単結晶のγ線照射をワ  
で行った。

## IV-1-2 実験と結果

単結晶は、エタノール溶液から、自然蒸発法で成長させた。X線結晶解析の結果によれば、この結晶は三斜晶系で、格子定数は、次の様である。<sup>48)</sup>

$$a = 5.103 \text{ \AA} \quad b = 5.343 \text{ \AA} \quad c = 6.901 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 104^\circ 46' \quad \beta = 100^\circ 26' \quad \gamma = 100^\circ 7'$$

また  $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$  分子の炭素と結合した二つの水素以外は、同一平面内にあり、その分子面は、結晶の  $(01\bar{2})$  面にある。 $(01\bar{2})$  面の発達した結晶が得られたので、実験座標軸、 $XYZ$  を次の様に選んだ。Xをa軸に平行にとり、Yは $(01\bar{2})$ 面内でa軸に垂直に、Zを $(01\bar{2})$ の法線方向にとった。

77°Kでγ線を  $5 \times 10^5 \text{ R}$  照射した。

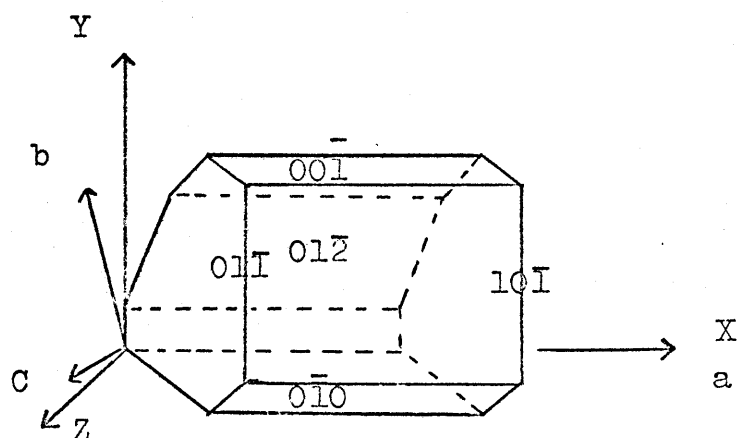


Fig.4-1 Sketch of a typical crystal and axes chosen.



77°K で γ 線照射した直後のスペクトルの一例を図 4-2 に示す。三斜晶系の結晶であるから、どの方向でも、一組のラジカルが観測される。このスペクトルは、図中に棒グラフで示した様に、少なくとも三種の異なるラジカルによるスペクトル、A, B, C の重りであることが、角度変化と昇温によるスペクトル変化とからわかった。各々のスペクトルの強度比は、(A) が全体の  $\frac{1}{2}$  強、(C) が  $\frac{1}{2}$  弱で、(B) は  $\frac{1}{10}$  以下であった。

試料を昇温すると (A) は 195°K で 30 分以内に消滅した。(A) は 195°K で徐々に減衰し、それに伴って (B) の増加がみられた。この間、(A) と (B) との和は、ほぼ一定で、スペクトル (A) を与えるラジカルから、(B) を与えるラジカルへの定量的な変換が起きたことがわかった。このラジカル変換は、195°K では、約 2 日で完結した。

スペクトル (C) は、ラジカル対であることがわかったので、次章で述べ、第 1 章では (A) と (B) について検討する。

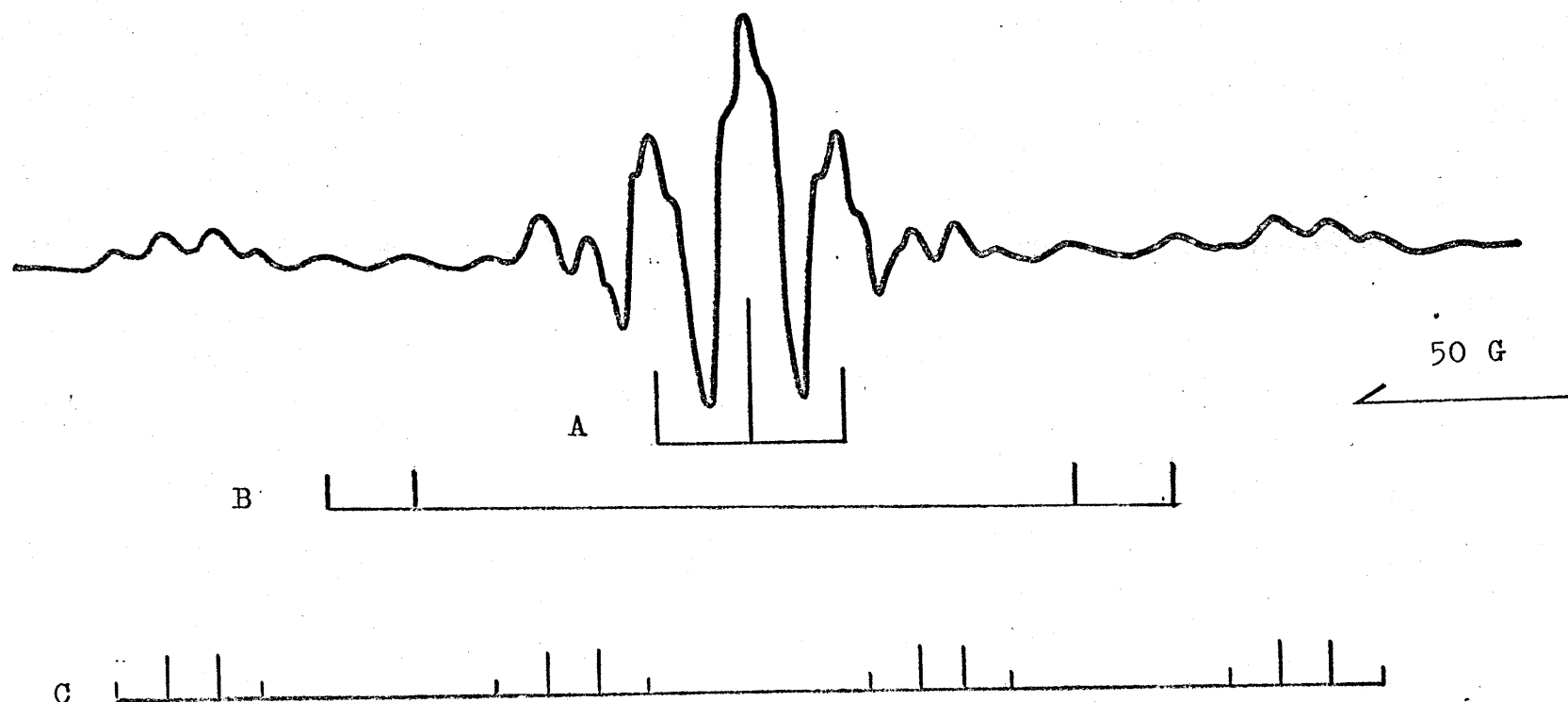


Fig. 4-2 ESR spectrum of a single crystal of  $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$   $\gamma$  irradiated at  $77^\circ\text{K}$ .  
Measurement was made at  $77^\circ\text{K}$  for the magnetic field at  $-20^\circ$  from the  
Z axis in the (ZX) plane.

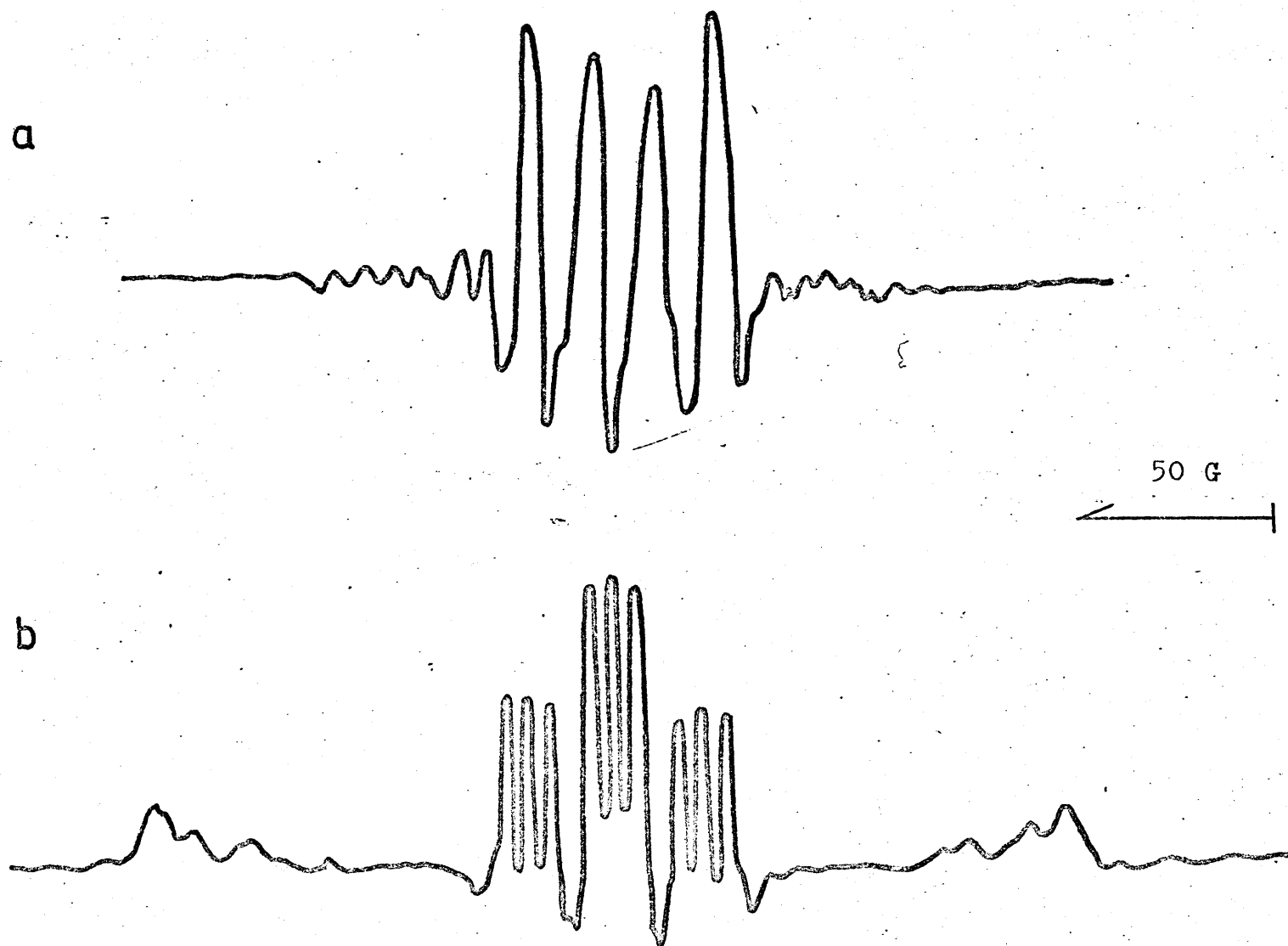


Fig. 4-3 ESR spectra of a single crystal of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$   $\gamma$  irradiated at  $77^\circ\text{K}$ :  
(a) spectrum measured for the magnetic field at  $-60^\circ$  from the X axis in the (XY) plane;  
(b) parallel to the Z axis. All the measurements were made at  $77^\circ\text{K}$ .

# IV-1-3 考察

## (i) ラジカル の 同定

スペクトル (A) は、図 4-3 に示す様に、方向により等強度の 4 本線か、1:2:1 の強度比の 3 本線となり、 $I = \frac{1}{2}$  の核 = 個の存在がわかる。この系は次のスピニハミルト = アンにより解析できる。

$$\mathcal{H} = \beta S \cdot g H + (S A^I I^I - g_N^I \beta_N H I^I) + (S A^II I^II - g_N^{II} \beta_N H I^II) \quad (4-1)$$

核 I と II とは互に独立であるから、(4-1) 式は、(2-1) と同様にして解くことが出来る。g テンソルの異時点性は小さいから、g を  $g_0$  で近似すれば、エネルギー準位は、

$$\left. \begin{aligned} E(+) &= \frac{1}{2} g_0 \beta H \pm \frac{1}{4} A_-^I \pm \frac{1}{4} A_-^{II} \\ E(-) &= -\frac{1}{2} g_0 \beta H \pm \frac{1}{4} A_+^I \pm \frac{1}{4} A_+^{II} \end{aligned} \right\} (4-2)$$

$\left[ \begin{array}{l} E(\pm) \text{ は電子スピニ量子数 } m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ に対応する。} \\ \text{符合は全ての組み合わせをとる} \end{array} \right]$

II-1 章と同様な方法で、 $g$  テンソル  $A^I$  と  $A^{II}$  とを別々に求めた。核 I と II による separation の角度変化を、図 4-4 に、また  $g$  テンソルの主値と主軸の方向とを表 4-1 に示した。

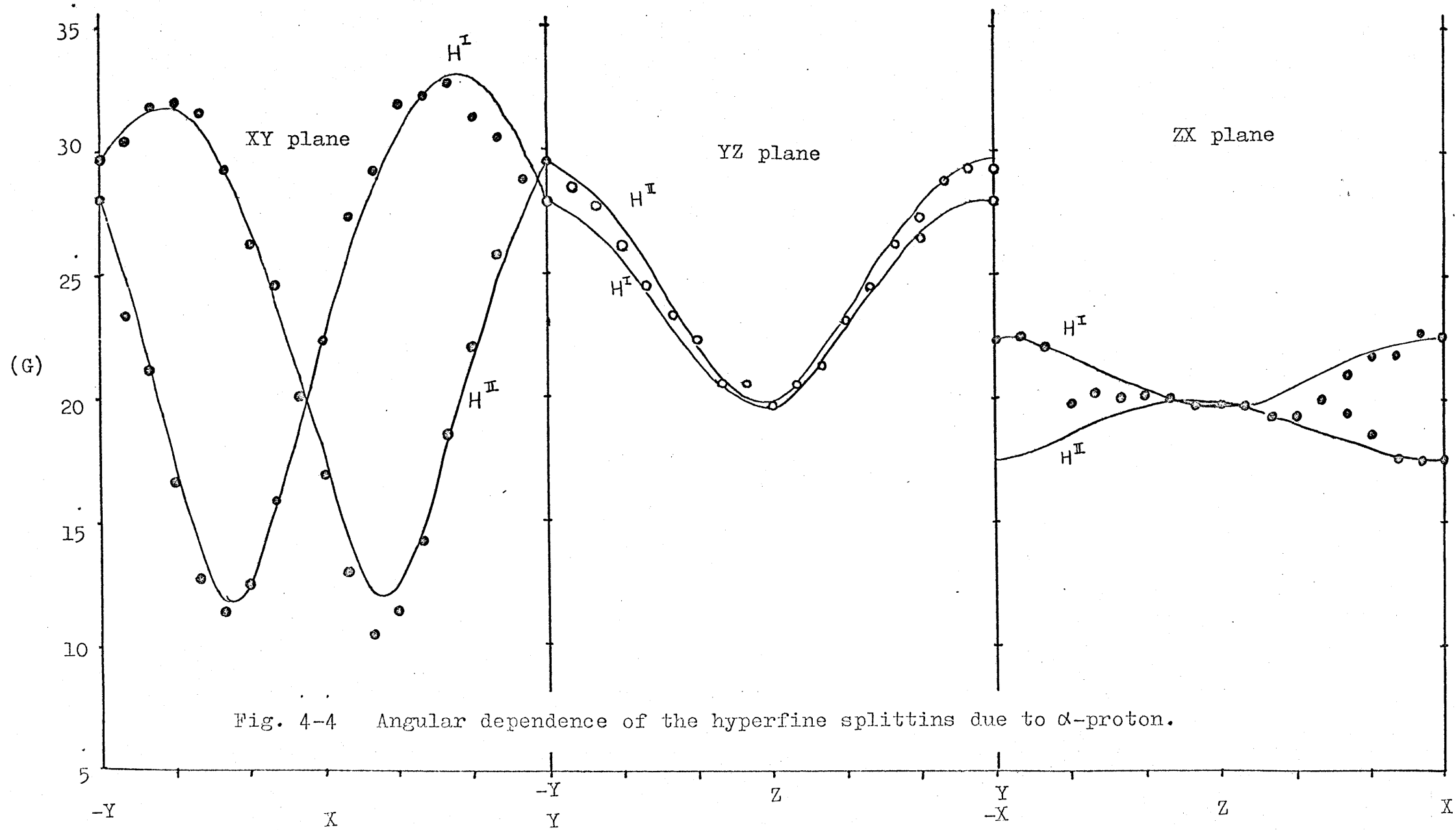


Table 4-1 The principal values and their direction cosines of the hyperfine tensor of the  $\alpha$ -proton coupling in a single crystal of  $\text{CH}_2\text{FCONH}_2$   $\gamma$  irradiated at  $77^\circ\text{K}$ .

		Principal values	Direction cosines with respect to x,y,z axes		
Proton $\text{H}_1$		-11.8	0.911	0.413	-0.007
		-19.9	0.033	-0.057	0.998
		-31.9	-0.412	0.909	0.065
		-21.2	isotropic term		
Proton $\text{H}_2$		-11.6	0.802	-0.593	0.074
		-19.8	-0.033	0.013	0.997
		-33.2	0.592	0.805	0.039
		-21.5	isotropic term		

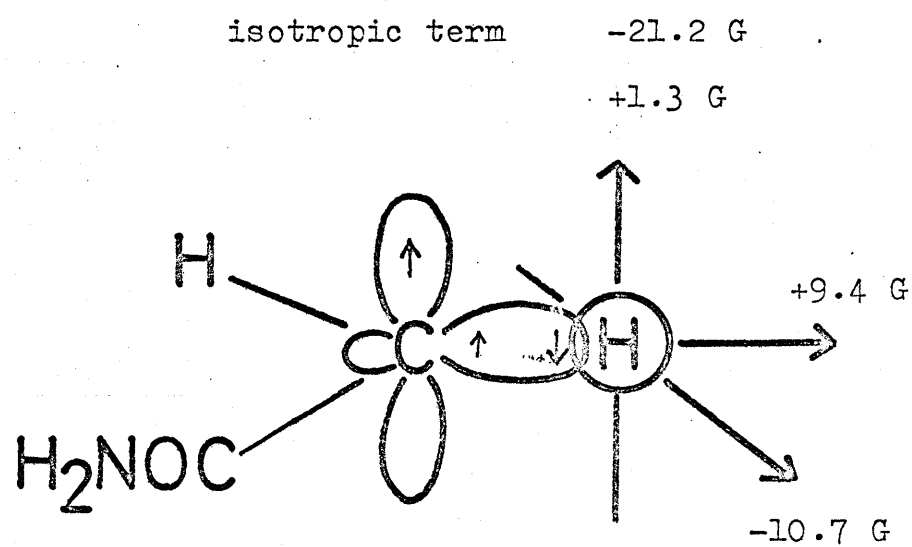


Fig. 4-5    Principal values and principal hyperfine axes of  $\alpha$ -proton of the  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  radical.

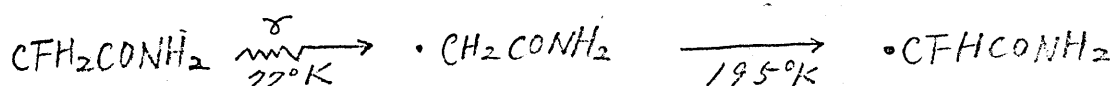
二つの 核スピンテンソル  $A^I$  と  $A^{II}$  とは、ほぼ等しい主値を持ち、又  $\alpha$ -H の 核スピンテンソルの特徴をそれぞれ持っている。  
 $\alpha$ -H の 核スピンテンソルは、ラジカル中心炭素の  $2p\pi$  軌道から H の  $1s$  軌道へのスピン分極により生じた負の等項と、 $C_{2p\pi}$  軌道上的不対電子と H 核との双極子-双極子相互作用によりもたらされる異項との和である。従って、双極子相互作用の大きさが正で、最も大きい C-H 方向では、核スピンテンソルの値は絶対値が最小になる筈である(図4-5)。 $A^I$  と  $A^{II}$  の各最小主値  $A_1^I$  と  $A_1^{II}$  は、それぞれ  $C-H^I$ 、 $C-H^{II}$  の方向に帰属できるが、この二つの主軸は、母分子の面内にあり、互に  $119^\circ$  をなしている。即ち、 $\angle H^I C H^{II}$  は  $119^\circ$  である。また、不対電子軌道、 $C_{2p\pi}$  に平行な主軸と考えられる  $A_2^I$ 、 $A_2^{II}$  の方向は、誤差範囲内で一致しており、未照射試料の  $C(=O)NH_2$  面に垂直である。以上の結果から、スペクトル(A)は、 $\alpha$ -H を一対持つ平面ラジカル  $\cdot CH_2CONH_2$  に同定できる。分子面内にあった F 原子がとれ、炭素の混成軌道が  $sp^3$  から  $sp^2$  に変わって、二つの H が分子面内に入ったことが判った。また、 $C_{2p\pi}$  から  $^1H$  へのスピン分極係数、 $Q$  を 23g



として、 $A^I$ ,  $A^{II}$  の等項から、 $C_{2p\pi}$  上の不対電子密度を見つめると、 $\rho_{C\pi} = 0.8$  となった。なお、スペクトルの細い構造は、隣接分子の F あるいは H による超微細構造であろう。

一方、スペクトル (B) も、結晶の方向によって、3 本線、あるいは 4 本線を与えるから、 $I = 1/2$  の核を二つ含むラジカルで、(4-1) 式のスピニハミルトニアンにより解析できる。核 (I) による separation は、0 G 近くから 180 G 近くまで変化し、核 (II) は  $\alpha$ -F であることがわかる。また核 (II) の核テニソルは、約 10 G から、30 G 程度まで変化するから、核 (II) は  $\alpha$ -H と考えられる。従って、(B) は室温照射の際得られるラジカルと同一の、  
 $\cdot CFHCONH_2$  に同定できる。核テニソルの値は、室温照射した試料で解析されているので、改めて解析することとはしなかった。<sup>6)</sup>

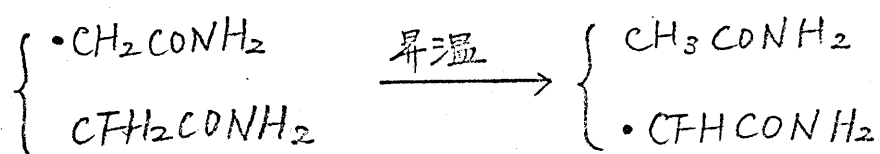
$\cdot CH_2CONH_2$  ラジカルの減衰に伴い、この  $\cdot CFHCONH_2$  が増加したことから、 $\cdot CFHCONH_2$  は、 $\cdot CH_2CONH_2$  から、熱変換により生じた二次ラジカルであると言える。



なお、高分子中の *fluoroalkyl* ラジカルの場合と異り、紫外線を照射しても逆反応は見られなかった。

## (ii) 水素引き抜きによるラジカル位置の移動

77°K で γ 線照射した試料を昇温すると、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  (I) から  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  (II) へのラジカル変換が定量的に起きることがわかった。この変換は、*iso-butyl* ラジカルの場合と異り、ラジカル (I) が自身の内に F 原子を持たないから、隣接分子から水素を引き抜き、ラジカル部分は隣接分子に移ったと考えざるを得ない。



ラジカルが、隣接分子のメチル基から、H あるいは F を引き抜く反応には次の四種が考えられる。

- ①  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2 + \text{CFH}_2\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \cdot\text{CFHCONH}_2$
- ②  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2 + \text{CFH}_2\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{F}} \text{CFH}_2\text{CONH}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$
- ③  $\cdot\text{CFHCONH}_2 + \text{CFH}_2\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{CFH}_2\text{CONH}_2 + \cdot\text{CHFCONH}_2$
- ④  $\cdot\text{CFHCONH}_2 + \text{CFH}_2\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{F}} \text{CF}_2\text{HCONH}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$

このうち、ラジカル (I) が減少し (II) が増加する事実を

説明できるのは、④式のみである。②、③では、(I)と(II)の増減がないから、さしあたって考える必要はないが、④が起まれば、(I)と(II)の相対濃度は、実験の結果と逆の方向へ変化する。④の反応に比べて、①のチが支配的である理由は、明らかではないが、一つの可能性として、結晶内での立体的な配置があげられる。即ち、母分子では、C-F結合は分子面内にあるのに対し、二つのC-H結合は分子面の上下に対称につきだしており、分子面と $30^\circ$ をなしている。そのため、隣接ラジカルの不対電子軌道との重りは、FよりHのチが大きく、引き抜かれやすいのではないかとと思われる。塩素置換体の、 $\text{CClH}_2\text{CONH}_2$ も同様にC-Cl結合が分子面内にある結晶構造を持つが、この場合も、 $77^\circ\text{K}$ でγ線を照射すると、Clのついた $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$ が生成し、昇温すると、 $\cdot\text{CHClCONH}_2$ に変わった。

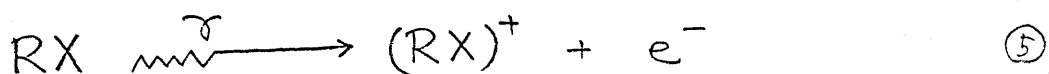
いづれにせよ、④の反応にくらべ、①の反応のチがはるかに起きやすいということは、見かけ上、C-F切断により生成したラジカルが、きわめて安定であるという結果になる。II-2章で、 $\text{CF}_2\text{HR}$ , ( $\text{R}=\text{COONa}$ ,  $\text{CONH}_2$ )では

照射直後は  $\cdot\text{CFHR}$  のオが多いが、これは急速に減衰し  $\text{C-H}$  切断によるラジカル  $\cdot\text{CF}_2\text{R}$  のみが残ることを見出したが、この事実は、本節での結論と矛盾しない。

### (iii) フッ素化合物に於ける離脱的電子捕捉

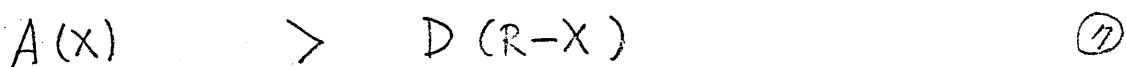
77°K 照射では、 $\text{C-F}$  結合の切断が選択的に起り、 $\text{C-H}$  結合の切断による  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  は、ごくわずかしか生成しない。 $\text{C-H}$  結合の結合エネルギーと  $\text{C-F}$  結合のそれとは、ほぼ同じ大きさである以上、この切断の選択性の原因は、 $\text{F}$  と  $\text{H}$  との *electron affinity* の違いに帰されると思う。

アルキルハライドの様に、*electron affinity*,  $A(\text{X})$ , の大きい原子を含む化合物では、次の様な離脱的電子捕捉 (*dissociative electron attachment*) が起きることが、質量分析器による研究から明らかにされている。<sup>49)</sup>



しかし、 $(\text{RX})^-$  として存在し得ず、⑥の様な分解が起きるためには、①の条件が満足されなければならない。従っ

て、 $A(F) \approx 80 \text{ Kcal/mole}$  に対し  $D(R-F) \approx 120 \text{ Kcal/mole}$  で、下記の条件を満足しない C-F 結合に対しては、この反応は起きないとされて来た。



*electron affinity*      *bond dissociation energy*

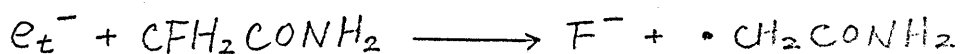
しかし、monofluoroacetamide のみでなく、difluoroacetamide やこれらの酸の Na-塩に於ても、C-F 結合の切断が優先的であることから、フッ素化合物に於ても⑥の反応が起きると考えたい。⑤の過程で放出された  $e^-$  が、ある程度の *kinetic energy* を持てば、⑦は必ずしも必要条件ではないと思われる。この実を確認するため、次の実験を行った。

2-methyltetrahydrofuran (MTHF) を 77°K で  $\gamma$  線照射し、光に曝さずに測定すると、図 4-6a に示した様に、捕捉電子 ( $e^-$ ) による 1 本線が観測される。これに可視光を照射すると、( $e^-$ ) のシグナルは消失し、MTHF のラジカルの吸収のみになる (図 4-7a の実線)。一方、MTHF に、1~2 mole % の monochloroacetamide ( $CClH_2CONH_2$ ) を加えて照射すると、( $e^-$ ) の吸収は最初から見ら

ず、その代り、20Gの separation を持つ3本線が重っていることが、図4-7aとの比較からわかった。3本線はC-Cl結合の切断により生じたラジカル・ $\text{CH}_2\text{CONH}_2$ に同定できる。わずか1mole %の溶質により、 $(e_t^-)$ が効果的に消失したことから、次の様な離散的電子捕捉反応により $(e_t^-)$ が消費されたと考えられる。



そこで同様な実験を  $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$  に対して行った。図4-7bに見られる様に、 $(e_t^-)$ のシグナルは見られるが、MTHF 単独の場合に比べて、はるかに減少していた。可視光照射すると、図4-7aの実線に変り、MTHF のみのスペクトル（実線）との比較から、やはり  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  が生成していることが判った。従って、monofluoro-acetamide の場合も、塩素化合物に比べれば効率は悪いが、やはり次の様な反応が起きていると考えられる。



なお、上の系では、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  の吸収は、MTHF のラジカルの吸収と重っていて、やや不確かさが残る。そこで  $\alpha$ -F の異方性による wing peak (II-2章参照) を用いて、

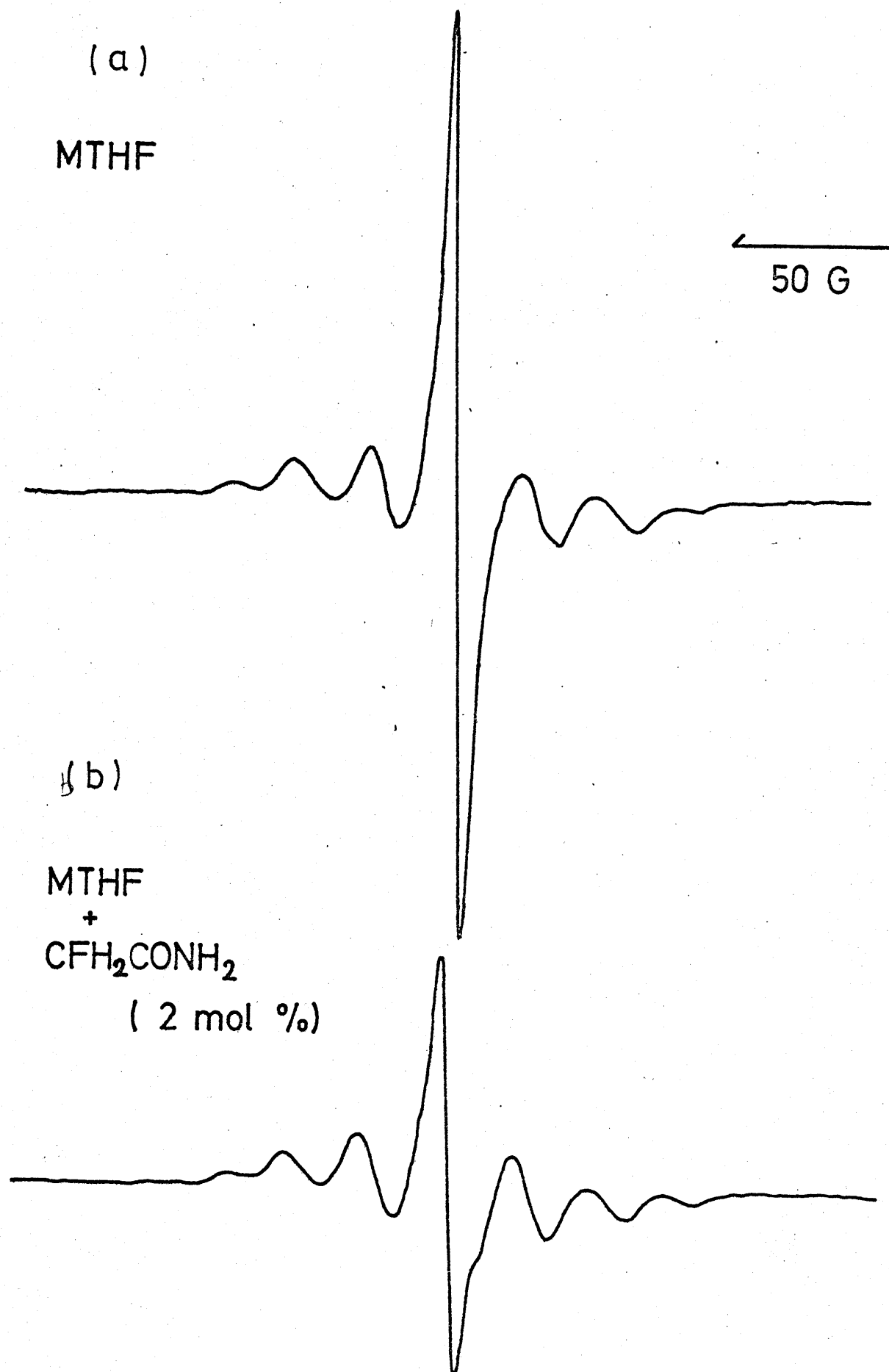


Fig. 4-6 ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated MTHF with (b) and without (a) solute. Measurement was made immediately after  $\gamma$  irradiation without exposing to light.

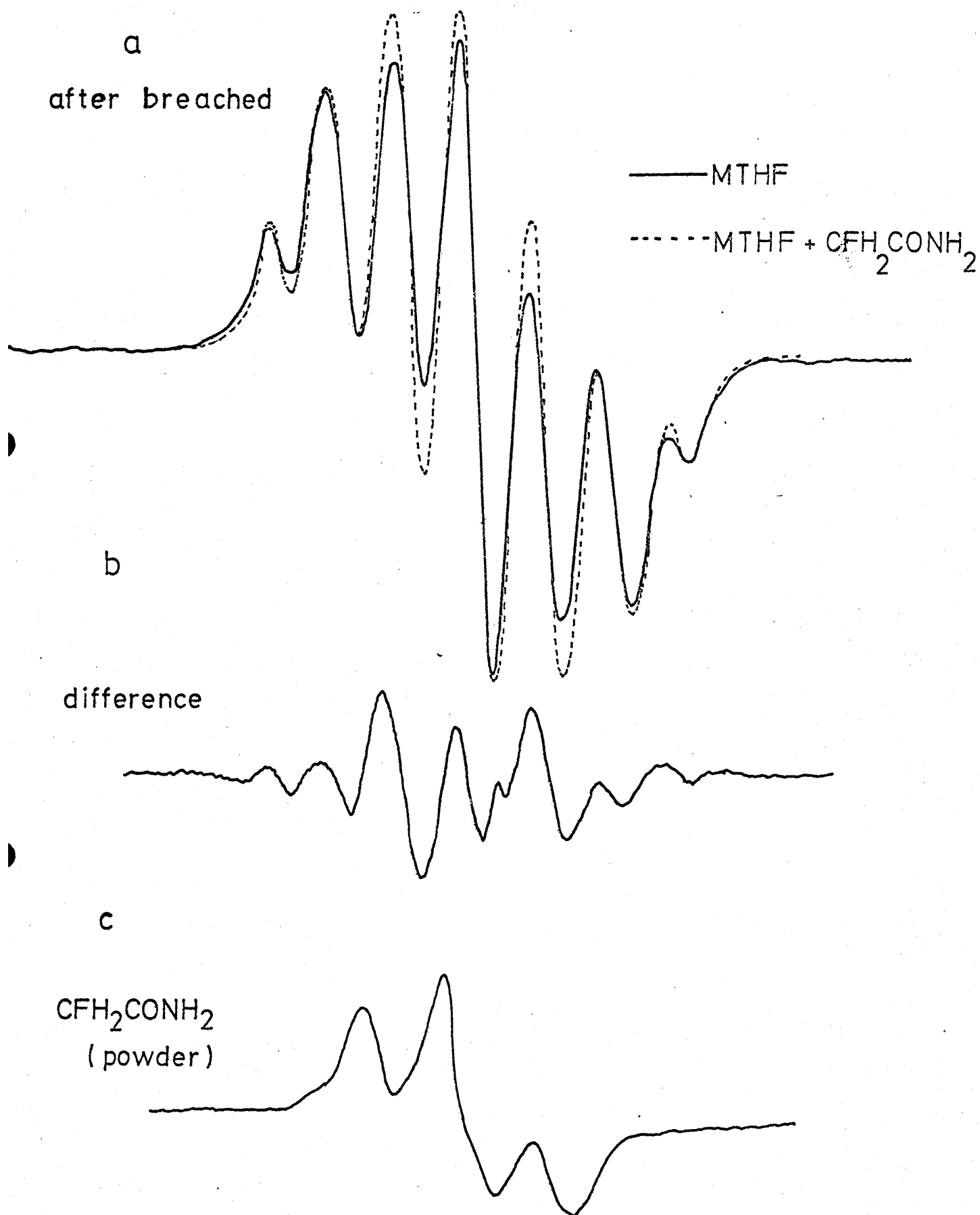
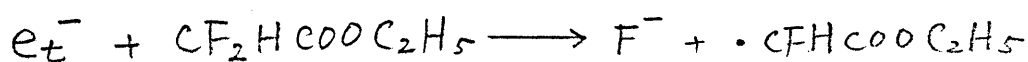


Fig. 4-7 ESR spectra of MTHF after the trapped electrons were photobleached.



更に二の反応を確かめるため、ethyl difluoroacetate ( $\text{CF}_2\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$ ) の MTHF 溶液の照射を行った。結果は図 4-8 に示した様に、 $(e^-)$  の吸収は見られず、 $\cdot\text{CFHCOO}-\text{C}_2\text{H}_5$  による約 200 Å の wing peak が観測された。また、C-H 切断によるラジカル、 $\cdot\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  に相当する wing peak は見られず、次の反応が起きたことが確かめられた。



以上の結果から、フッ素化合物に於ても、離脱的電子捕捉が起り得ること、従って、monofluoroacetamide で、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  が選択的に生成するのは、ラジカル生成がこの過程を経て起きることが結論できる。ただし、塩素化合物に比べれば、電子捕捉の効率は低い。ちなみに、Cl と F の両方を含む化合物、monochloro-difluoroacetamide では、C-Cl 結合の切断したラジカル、 $\cdot\text{CF}_2\text{CONH}_2$  のみが生成する。

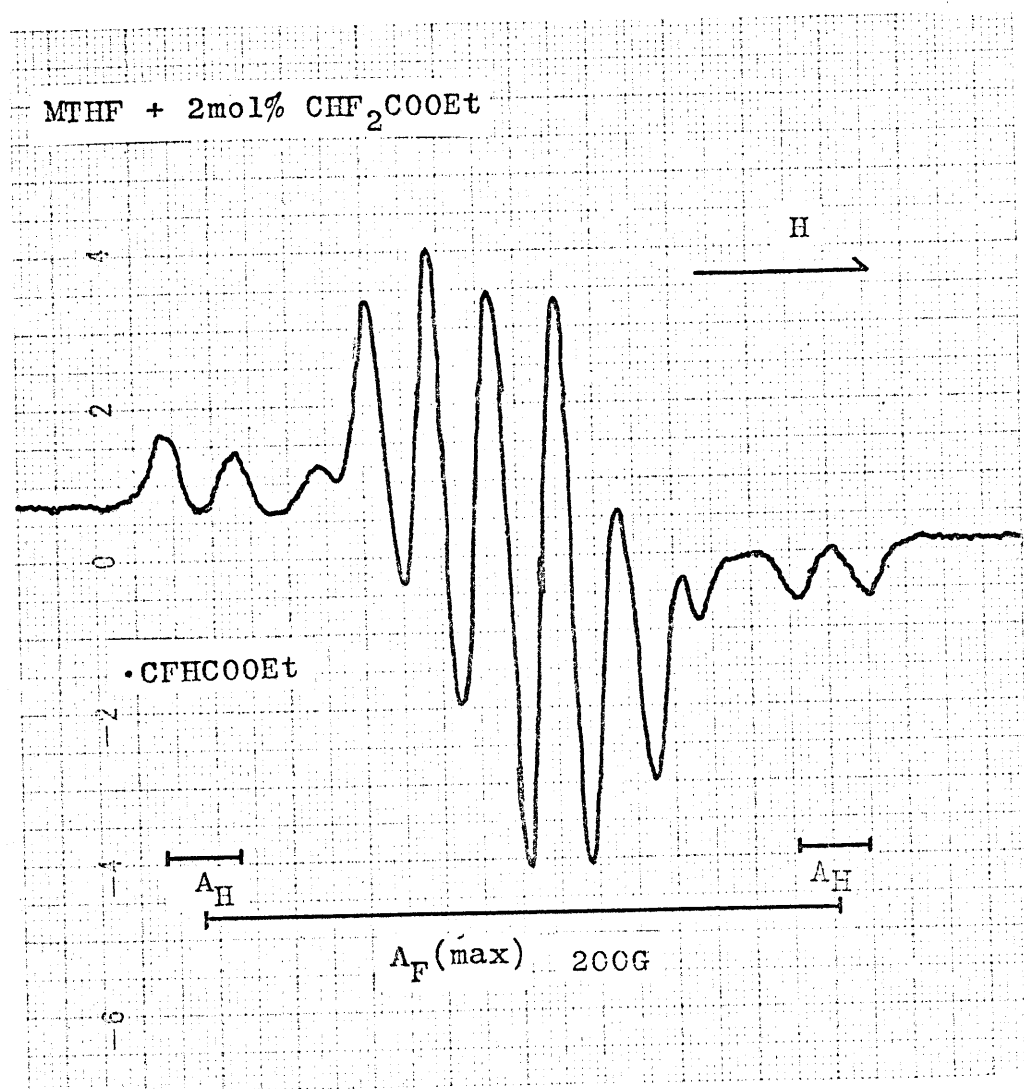


Fig. 4-8 ESR spectrum of MTHF containing 2 mol% of CHF<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, immediately after  $\gamma$  irradiation at 77°K.

#### IV-1-4 まとめ

77°K で  $\gamma$  線照射した monofluoroacetamide 単結晶の ESR スペクトルの解析と 補充実験とから、次のことが明らかになった。

(i)  $\text{CFH}_2\text{CONH}_2$  は、77°K では C-F 結合の切断が選択的に起り、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  が主として生成する。

(ii)  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  は、195°K 以上では、近接分子から水をひきぬいて、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  を生成させる。

(iii) 部分フッ素化した化合物で、C-F 結合が優先的に切断されるのは、含フッ素化合物に於ても、離脱的電子捕捉が可能で、ラジカル生成は、この過程を経て行われるからであると思われる。

## IV - 2 ラジカル対

### IV - 2 - 1 はじめに

固体内で二つのラジカルが比較的近くに生成すると、  
( $< 20 \text{ \AA}$ ): 二つの不対電子の間に相互作用が生じ、一種  
の三重項状態をつくる。この様な、対をなして捕捉され  
たラジカルは、ラジカル対と呼ばれる。<sup>11)</sup>

77°K で X 線照射した *monofluoroacetamide* には、前  
章で解析した二種のラジカルの他に、ラジカル対が生成  
することを見出した。対をつくっている二つのラジカ  
ルは、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  と  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  の異なったラジカル  
の組である。

これまでに有機物中に見出されたラジカル対は、

(1) 一分子が分解し、生じた *fragment* 同志で対をつく  
っている、一分子分解型

(2) 二つの分子から別々に生じたラジカルが対を形成して  
いる二分子型

の二つに大別される。(2)の型の対としては、*dimethyl-*  
*glyoxime* の場合<sup>11)</sup>のように、同種ラジカル間の対しか  
見出されておらず、二分子型でありながら、異種ラジカ

ル間の対が見出されたのは、 *monofluoroacetamide* が最初である。

#### IV-2-2 実験と結果

実験方法は前章と同じである。

図 4-2 に見られる、 $2 \times 2 \times 4$  本線スペクトル (C) は  $77^\circ\text{K}$  で照射した結晶のスペクトルの、半分近くを占め、 $195^\circ\text{K}$  で 30 分以内に消滅することは、前章で述べたが、このスペクトル (C) を検討する。

スペクトル (C) のうちで最も大きな separation は、 $150\text{ G}$  から  $-80\text{ G}$  にわたって変化する。II-1 章で導いた (2-25) 式, (2-20) 式および (2-15) によれば、超微細構造の separation  $d_+$  は核ゼーマン項の 2 倍である  $\omega$  (X-Band で、 $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  とともに約  $10\text{ G}$ ) より小さくなり得ず  $d_-$  は逆に  $\omega$  より常に小さくから、スペクトル (C) に於ける、符号の異なる大きな separation は、超微細構造では説明できない。これは、二個の不対電子の相互作用

用による微細構造であり、従って(c)を与えるのは、ラジカル対であると考えられる。次節で述べる様に、ラジカル対では、超微細結合定数は、孤立ラジカルの場合の $1/2$ になる。スペクトル(c)に於ける、微細構造以外の *separation* を見ると、二番目に大きな分離は、その方向での  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  ラジカル の F の 核スピンテンソルの値の丁度半分である。また、強度比が  $1:3:3:1$  の4本線を与える最小の *separation* は、約10Gで、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  と  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  の水素の、その方向での結合定数の半分に等しい。従って、このラジカル対には、全体として、三つの $^1\text{H}$ と、一つの $^{19}\text{F}$ が含まれていることがわかり、異なった二つのラジカル、 $\cdot\text{CFHCONH}_2$  と  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  との対であると同定できる。

# IV-2-3 ラジカル対の理論

・CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> と ・CFHCONH<sub>2</sub> とのラジカル対のスピンハミルトニアンは、次の様<sup>11)</sup>に書ける。

$$\mathcal{H} = \beta(S^1 + S^2)\bar{g}H + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 (S^1 + S^2) A^k \mathbb{I}^k - \frac{(\bar{g}\beta)^2}{R^3} \left\{ (S^1 S^2) - 3(S^1 R)(S^2 R)/R^2 \right\} + JS^1 S^2 \quad (4-3)$$

ただし、 $\bar{g} = \frac{1}{2}(g^1 + g^2)$ 。

$R$  ; = 2つの不対電子を結ぶベクトル。

$R = |R|$  は不対電子間の距離を表わす。

孤立ラジカルの場合に比べ、余分に加わった、第三項と第四項は、それぞれ、不対電子相互の磁気相互作用と、電子交換相互作用を表わす。核ゼーマンエネルギーは、無視する。

電子スピンと、核スピン演算子について、一次の項までとって、このハミルトニアンを解くと、三重項状態のエネルギー<sup>3</sup>E<sub>±1</sub>と、固有関数<sup>3</sup>φ<sub>±</sub>は、

$$\begin{aligned} {}^3E_{\pm 1} &= \pm \beta H \bar{g} - \frac{1}{6} \bar{g} \beta D + \frac{1}{4} J \pm \frac{1}{2} \bar{g} \beta (A^I M_I^I + A^II M_I^{II} \\ &\quad + A^III M_I^{III} + A^IV M_I^{IV}) \\ {}^3E_0 &= \frac{2}{6} \bar{g} \beta D + \frac{1}{4} J \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} {}^3E_{\pm 1} &= \pm \beta H \bar{g} - \frac{1}{6} \bar{g} \beta D + \frac{1}{4} J \pm \frac{1}{2} \bar{g} \beta (A^I M_I^I + A^II M_I^{II} \\ &\quad + A^III M_I^{III} + A^IV M_I^{IV}) \end{aligned}} \right\} (4-4)$$

$${}^3\phi_{+1} = |\alpha_e^1, \alpha_e^2, M_I^I, M_I^{II}, M_I^{III}, M_I^{IV}\rangle$$

$${}^3\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha_e^1, \beta_e^2, M_I^I, M_I^{II}, M_I^{III}, M_I^{IV}\rangle + |\beta_e^1, \alpha_e^2, M_I^I, M_I^{II}, M_I^{III}, M_I^{IV}\rangle \}$$

$${}^3\phi_{-1} = |\beta_e^1, \beta_e^2, M_I^I, M_I^{II}, M_I^{III}, M_I^{IV}\rangle$$

(4-5)

従つて、振動磁場が静磁場に垂直なときの吸収磁場とその吸収強度は、静磁場の方向をz軸平行とすれば、

$\Delta M_S = \pm 1$  の遷移 ( ${}^3\phi_{\pm 1} \rightarrow {}^3\phi_0$ )

$$H_{\pm 1} = \frac{h\nu}{g\beta} \mp \frac{1}{2} D + \frac{1}{2} (A^I M_I^I + A^{II} M_I^{II} + A^{III} M_I^{III} + A^{IV} M_I^{IV})$$

(4-6)

$$I_{\pm 1} = N |\langle {}^3\phi_{\pm 1} | S_x^1 + S_x^2 | {}^3\phi_0 \rangle|^2 = \frac{1}{2} N$$

(4-7)

$\Delta M_S = \pm 2$  の遷移 ( ${}^3\phi_{+1} \rightarrow {}^3\phi_{-1}$ )

$$H_{\pm 2} = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{1}{2} (A^I M_I^I + A^{II} M_I^{II} + A^{III} M_I^{III} + A^{IV} M_I^{IV}) \quad (4-8)$$

$$I_{\pm 2} = N |\langle {}^3\phi'_{(+1)} | S_x^1 + S_x^2 | {}^3\phi'_{(-1)} \rangle|^2$$

$$= \frac{1}{8} (D \sin 2\theta / H)^2 \cdot I_{\pm 1} \quad (4-9)$$

ただし、 ${}^3\phi'_{(\pm 1)}$  はスピン演算子の二次の項を入れたときの固有関数を表わす。 $\Delta M_S = \pm 2$  の遷移は禁制遷移であり、一次の近似では、 $I_{\pm 2}$  は0となる。

また  $D$  はテンソル量で、point dipole を仮定すれば、その異方性は、次式で表わされる。



$$D = \frac{3}{2} \cdot \frac{g\beta}{R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4-10)$$

0; 静磁場  $H$  と  $n$  個の不対電子を結ぶベクトル,  $R$  とのなす角度

$D$  は、等項が零の軸対称テンソルであり、最大値,  $D_{\parallel}$  と、最小値,  $D_{\perp}$  はそれぞれ、次の様になり、これにより、 $n$  の不対電子間の距離、 $R$  を求めることができる。

ラジカル対は次の表で、孤立ラジカルと区別できる。

(i) 微細相互作用による、スペクトルの分離を現わすテンソル  $D^{*1}$  は、等項が零で、 $D_{\perp}$  から  $-2D_{\perp}$  まで変化する。

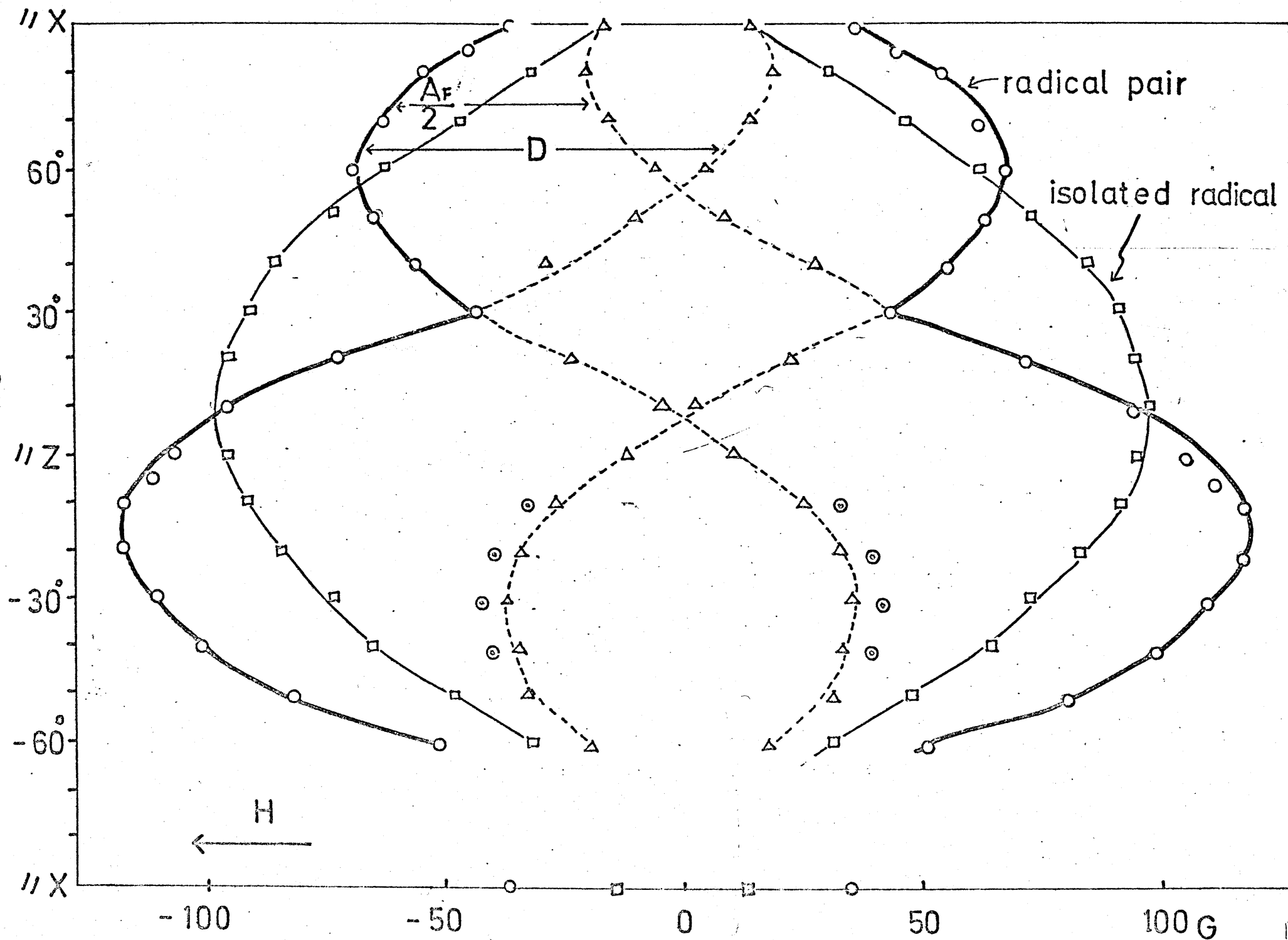
(ii)  $\Delta M_S = \pm 2$  の遷移による吸収が、 $\Delta M_S = \pm 1$  の遷移の吸収磁場の  $1/2$  の磁場に現われる。

(iii) 超微細結合定数は、孤立ラジカルの  $1/2$  になる。

---

\*1 このテンソル  $D$  は、 $SD'S$  で定義された零磁場分裂定数  $D'$  とは異り、その  $1/2$  になる。また、 $D_{\perp}$  が丁度、微細結合定数  $D$  と同じになる。

Fig. 4-9 Angular dependence of the spectra of the radical pair between  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  and  $\cdot\text{CHFCOONH}_2$  in the (ZX) plane.



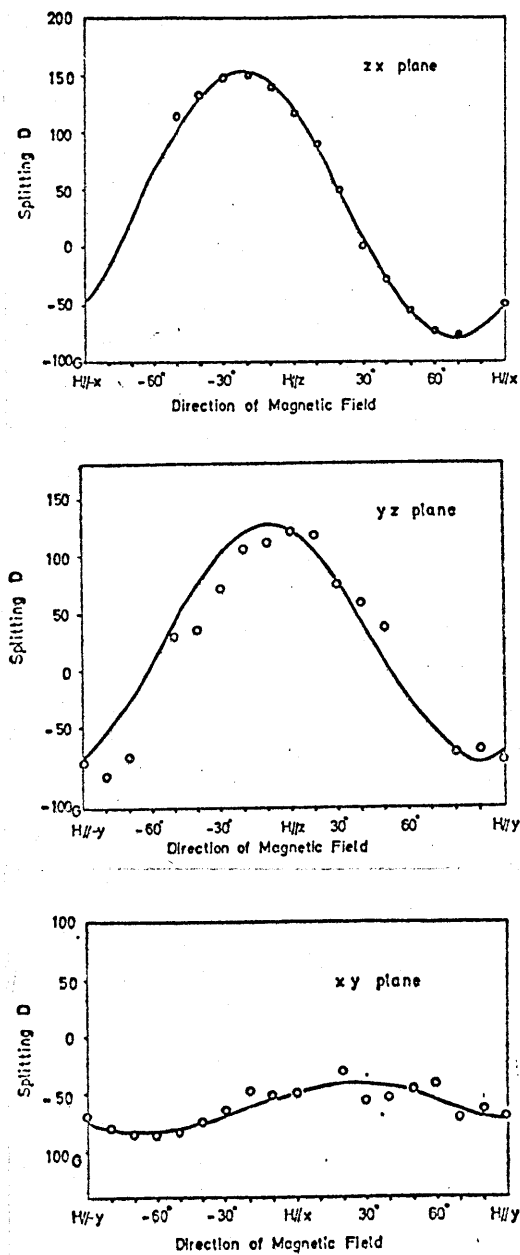


Fig. 4-10 Angular dependence of the splitting  $D$  measured in the (ZX), (YZ), and (XY) plane. Circles indicate the observed values, and a solid line, the theoretical curve calculated from the crystal structure by using a point-dipole model.

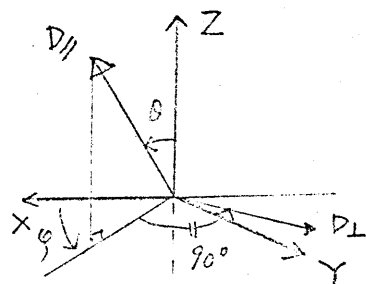
#### IV-2-5 考察

図4-9に (ZX)面内でのスペクトルの角度依存性を示す。太線が、 $D$ と  $\frac{1}{2}A^F$  による大きな四重項の外側の位置を示している。内側の線は、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$ の吸収が重ったため、正確に識別できたのは、わずかな方向であった。そこで、各方向で、孤立ラジカル  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  の  $\alpha\text{-F}$  の  $D$  テンソルの  $\frac{1}{2}$  を、外側の線から引いて、 $F$  による二重項の内側の位置を求めた。これを図中に実線で示した。この様にして求めた、微細構造の *separation* の角度変化を、図4-10に示す。(XY), (YZ) 面内での *separation* は、ばらつきが大きいため、(ZX)面内での *separation* の角度変化から、 $D$  テンソルの主値と主軸の方向を求めた。 $D$  テンソルは、(4-10)式で示される様に、軸対称で、静磁場と  $D_{zz}$  軸とのなす角度  $\theta$  のみの関数であるから、一面内の実験から、主軸の方向が求められるからである。<sup>\*2</sup> こうして求めた  $D$  テンソルの主値と主軸の方向を、表4-2に、この値を用いて計算した、各方向での *separation*  $D$  を図4-11に実線で、示した。 $D_{zz}$  の大きさと式(4-10)から、二つの不対電子を結ぶ方

向は、Z軸から  $20^\circ$  であり、その距離は  $2.03 \text{ \AA}$  であることが求められた。この結果を結晶構造と比較すると、ラジカル対を作っている二分子は、図4-11に示した様な位置関係にあることがわかった。母結晶は三斜晶系で単位格子内に、対称中心で結ばれた二分子を含む。図中原点と単位格子内に入っている分子とが、対称中心で結ばれている。ラジカル対は、この原点にある分子を、C軸に沿って一単位移動した位置にある分子と、格子内の分子とから、できていることが明らかとなった。この二つの分子の、メチル基の炭素間の距離は  $2.10 \text{ \AA}$ 、またその方向は  $D_{\parallel}$  と  $3.5^\circ$  で、実験より求めた値とよく一致を示した。

\*2. XY面内の実験を考える。  $D_{\parallel}$  のXYZに対する極座標を  $(\theta, \varphi)$  とする。(4-10)式から明らかな様に、Dテンソルは軸対称であるから、テンソルの主軸に対し、どのような面内で実験しても  $D_{\perp}$  は必ず観測できる。

また、跡が零のテンソルであるから、  $D_{\parallel} = -2D_{\perp}$  より、  $D_{\parallel}$  の値は、  $D_{\perp}$  からただちに求まる。実験している面内で  $D_{\perp}$  の方向から  $90^\circ$  の方向から  $\varphi$  が、またその方向のDと  $D_{\parallel}$  の比より  $\theta$  が求まる。



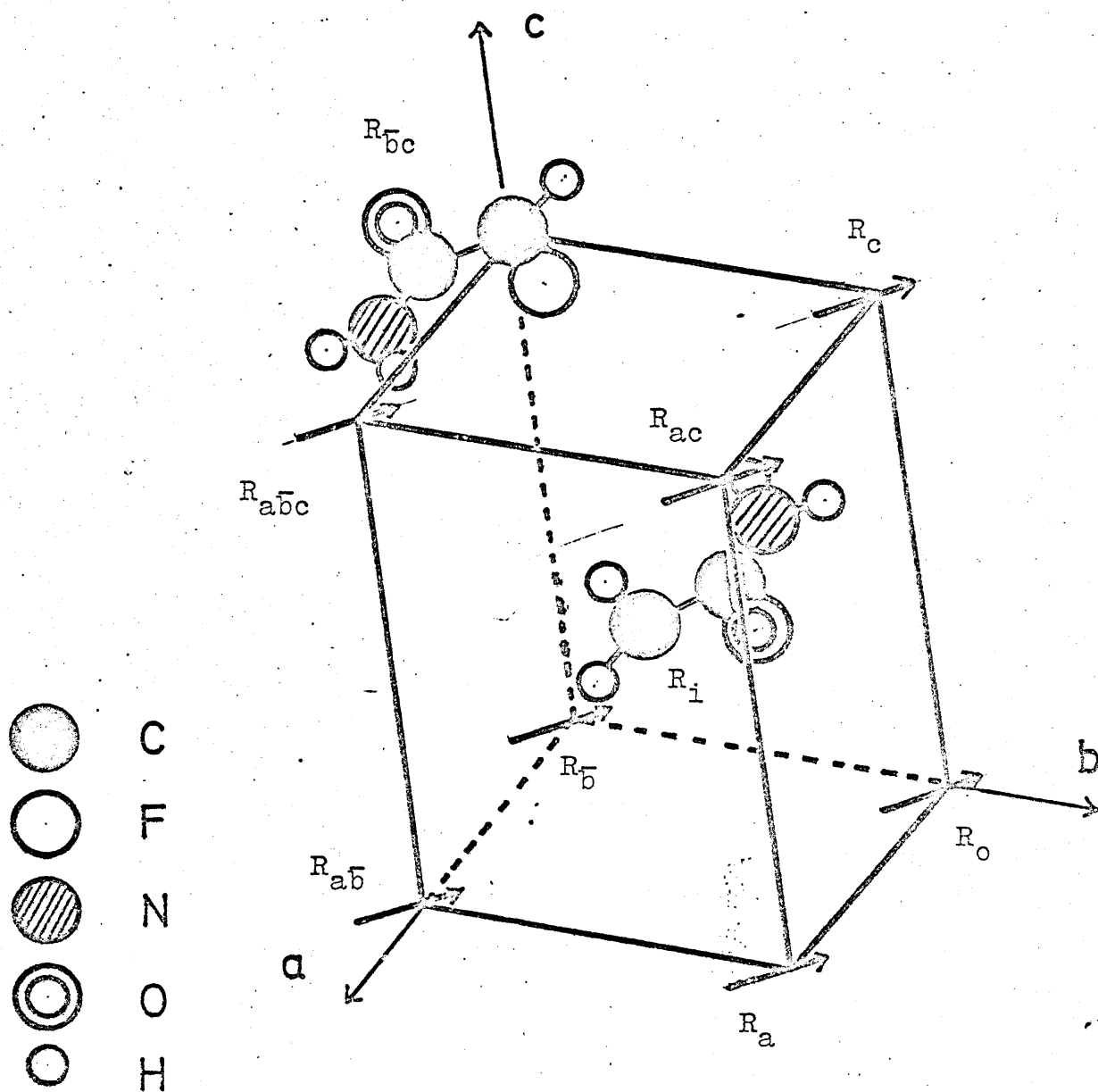


Fig. 4-11 The sites and the structures of the paired radicals  $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  and  $\cdot\text{CHFCONH}_2$  in the unit cell of the mother crystal. Arrows on the corners of the unit cell indicate the undamaged molecules.

Table 4-2 . The observed and calculated principal values, their direction cosines, and the distances of the two unpaired electrons.

Principal values		Direction cosines with respect to x,y,z axes			Distance of unpaired electrons
Observed values					
D <sub>//</sub>	160 G	-0.33 <sub>5</sub>	-0.20 <sub>0</sub>	0.92 <sub>0</sub>	7.03 Å
D <sub>⊥</sub>	- 80 G	⊥ D <sub>//</sub>			
Calculated values from the crystal structure					
D <sub>//</sub>	156 G	-0.36 <sub>9</sub>	-0.16 <sub>9</sub>	0.91 <sub>4</sub>	7.10 Å
Difference between observed and calculated directions			3.5°		

また、 $\Delta M_S = \pm 2$  の遷移に基づく吸収が、 $g \approx 4$  の付近に観測された。これにより、これらのラジカルが対をつくり、三重項状態にあることが、更に確かめられた。

方向によっては、この他に、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  同志の対とみられる吸収が、弱く観測された。

電離放射線により、固体内に生成するイオンやラジカルの濃度は、必ずしも均一でなく、イオンやラジカルの集団 (spur) が形成されていると言われている。しかし同種ラジカル同志の対でないから、単に偶然隣接して生じたのではない。対の一方のラジカルは水素引き抜きにより生ずる二次ラジカル ( $\cdot\text{CFHCONH}_2$ ) であるから、mono-fluoroacetamide でも、オキシム類と同様、まず同種ラジカル対 ( $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2 \leftrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ) が生じ、その後、対の一方が水素をひきぬいて  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  に変、た二次ラジカル対であるかも知れない。そうであり、たとえてもなお、なぜ特定の方向に、特定の距離を隔、た対のみが生成するかという疑問はこのころ。



#### IV-2-5 まとめ

77°Kでγ線照射した. monofluoroacetamide の結晶中には、ラジカル対が生成することを見出した。対を形成しているラジカルは、 $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$  と  $\cdot\text{CFHCONH}_2$  の異なったラジカル種である。ラジカル対は、 $7.03 \text{ \AA}$  の距離を保ち、結晶内の特定の方向に並んでいる。また、同種ラジカル間の対、 $(\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2 \leftrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2)$  も、わずかながら生成した。

## V 補遺

超微細結合定数と  $g$  テンソルとを、実験結果から計算する過程を、最小自乗法で行うためのプログラムを作成した。用語は FORTRAN を用いた。

## V-1 最小自乗法による $g$ テンソルの計算

結晶に固定された座標系  $(x, y, z)$  に対する 静磁場の方向を、単位ベクトル  $h(l, m, n)$  で表わす。 $g$  テンソルを  $\mathcal{G}$ , その  $h$  方向の成分ベクトルを  $g_h$  とする。

$g_h$  およびその絶対値  $g_h$  は、

$$g_h = h \mathcal{G} \quad (5-1)$$

$$g_h^2 = |g_h|^2 = h \mathcal{G} \mathcal{G} h \quad (5-2)$$

ここで、 $C$  を次の様に定義し、 $h$  を極座標  $(\theta, \varphi)$  で表わす。

$$C = \tilde{\mathcal{G}} \mathcal{G} = \mathcal{G}^2 \quad (5-3)$$

$$\begin{aligned} g_h^2 = & C_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + C_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + C_{zz} \cos^2 \theta \\ & + 2C_{xy} \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi + 2C_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \\ & + 2C_{zx} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \end{aligned} \quad (5-4)$$

いくつかの方向で実験した  $g_h$  の値 ( $n$  個) から テンソル  $C$  の六つのパラメーターを決める。

$C_{xx}, C_{yy}, \dots, C_{zz}$  を要素  $x_1, x_2, \dots, x_6$  とする 6 次の列ベクトルを  $X$  で、 $n$  個の実測値、 $g_h$  の自乗を  $G^{obs}$ , 残差を  $R$  で表わす。

(5-4) 式に於ける  $(\sin^2 \theta \cos^2 \varphi, \dots)$  等の定数係数を要素とする。n行6列の行列を  $K$  で表わす。たとえば、

$$\left. \begin{aligned} K_{\lambda 1} &= \sin^2 \theta_{\lambda} \cos^2 \varphi_{\lambda} \\ K_{\lambda 2} &= \sin^2 \theta_{\lambda} \sin^2 \varphi_{\lambda} \end{aligned} \right\} (5-5)$$

など。こうすると残差は

$$V = KX - G_T^{obs} \quad (5-6)$$

最小自乗法の条件,  $d(\tilde{V}V)/dX = 0$  より、

$$X = (K^T K)^{-1} (K^T G_T^{obs}) \quad (5-7)$$

C テンソルは、 $X$  の要素より直ちに求まる。

$$C = \begin{vmatrix} X_1 & X_4 & X_6 \\ X_4 & X_2 & X_5 \\ X_6 & X_5 & X_3 \end{vmatrix} \quad (5-8)$$

C テンソルを対角化して、 $C^0$  テンソルと変換行列  $L$  を求める。

C テンソルと  $g$  テンソルとは、共軸であるから、

$g$  テンソルの主値と結晶座標系  $(x, y, z)$  に対する主軸は、

$$\left. \begin{aligned} g_1 &= \sqrt{C_{xx}^0}, \quad (L_{xx}, L_{yx}, L_{zx}) \\ g_2 &= \sqrt{C_{yy}^0}, \quad (L_{xy}, L_{yy}, L_{zy}) \\ g_3 &= \sqrt{C_{zz}^0}, \quad (L_{xz}, L_{yz}, L_{zz}) \end{aligned} \right\} (5-9)$$

$$\text{ただし } C^0 = \tilde{L} C L \quad (5-10)$$

## V-2 最小自乗法による超微細結合テンソルの計算

核ゼーマンエネルギーが超微細結合定数より、はるかに大きいか、あるいは充分小さい場合は、測定される分離中と  $A$  テンソルの要素との間に、直線関係がある。

$A \gg \omega$  の場合

$$d^2 = \hbar A A \hbar \quad (5-11)$$

$\hbar$  ; 静磁場の方向の単位ベクトル

今  $C = \hat{A} A$  と置けば、実測される分離中  $d$  は、 $q$  テンソルの場合と同様に表わせる。

$$\begin{aligned} d^2 = & C_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + C_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + C_{zz} \cos^2 \theta \\ & + 2C_{xy} \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi + 2C_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \\ & + 2C_{zx} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \end{aligned} \quad (5-12)$$

実測された超微細構造の分離中の自乗よりなる  $n$  次の列ベクトル  $d$  で表わせば、 $q$  テンソルの場合と全く同様にして、 $A$  テンソルの主値と主軸を求めることができる。

$$\tilde{d} = (d_1^2, d_2^2, \dots) \quad (5-13)$$

$$X = (\tilde{R} K)^{-1} (\tilde{R} d) \quad (5-14)$$

$K$  は (5-5) 式と同じ意味を持つ。

A テンソルの主値と主軸は、

$$A_1 = \sqrt{C_{xx}^0} \quad A_2 = \sqrt{C_{yy}^0} \quad A_3 = \sqrt{C_{zz}^0} \quad (5-15)$$

$A_\lambda$  の方向余弦は  $(L_{x\lambda}, L_{y\lambda}, L_{z\lambda})$   $\lambda = x, y, z$ .

$A \ll \omega$  の場合は、

$$d = |h A| h. \quad (5-16)$$

であるから、

$$C = A \quad d^2 = d.$$

と置けば  $A \gg \omega$  の場合の式を使ってただちに計算できる。ただし、主値  $A_\lambda$  は、 $C^0$  の要素の平方根でなく、要素そのものになる。

$$A_1 = C_{xx}^0 \quad A_2 = C_{yy}^0 \quad A_3 = C_{zz}^0. \quad (5-15)$$

— 3 核 Zeeman エネルギーが、超微細相互作用エネルギーと同程度になり、(5-11) あるいは (5-16) の近似が成立しない場合には、実測される分離中、 $d_+$ ,  $d_-$  は、六つの独立変数の線型関数にはならない。そこで、まず核 Zeeman 項を無視した (5-11) あるいは (5-16) により第一近似値を求め、これを *starting value* として、非線型最小自乗法による修正を行った。

この際六つの独立変数として、 $A(\pm)$ の要素を使うかわりに、 $A$ テンソルの主値、 $A_1, A_2, A_3$ と、テンソルの主軸系と結晶座標系とを関係づける。Eulerian angle ( $\alpha, \beta, \gamma$ )をとった。

主軸系で表わした $A$ テンソルを  $A^0$ とする。

$$A^0 = \{ \tilde{U} A(\pm) A(\pm) U \}^{\frac{1}{2}} \quad (5-16)$$

$$U = \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \gamma \\ -\sin \beta \sin \gamma & +\cos \beta \sin \gamma & \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma & -\cos \alpha \sin \beta \sin \gamma & \sin \alpha \sin \gamma \\ -\sin \beta \cos \gamma & +\cos \beta \cos \gamma & \\ \sin \alpha \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (5-17)$$

$$X = (A_1, A_2, A_3, \alpha, \beta, \gamma) \quad (5-18)$$

$$\Delta X = (X_1 - X_1^I, X_2 - X_2^I, \quad, X_6 - X_6^I) \quad (5-19)$$

$X_i$ ; 最確値

$X_i^N$ ;  $N$ 回目の近似値

$n$ 個の分離中の実測値よりなる $n$ 次の列ベクトルを $d$ で表す。最確値 $X$ あるいは近似値 $X^N$ を用いて計算した $d$ の値をそれぞれ $d(X), d(X^N)$ と表わす。 $X^N$ が $X$ の充分よい近似値であれば、 $d(X)$ は、 $d(X^N)$ で展開できて、

$$D(X) = D(X^N) + J \Delta X \quad (5-20)$$

残差  $V (= D(X) - D)$  の自乗を最小にする  $\Delta X$  を求めると

$$\Delta X = (\tilde{J} J)^{-1} [\tilde{J} D - \tilde{J} D(X^N)] \quad (5-21)$$

最確値により近い  $X^{N+1}$  は

$$X^{N+1} = \Delta X + X^N \quad (5-22)$$

また  $J$  は Jacobien 行列であり、その要素  $J_{ij}$  は

$$J_{ij} = \left( \partial d_i / \partial X(j) \right) \quad (5-23)$$

これを解析的に解くことはやっかいなので

$$J_{ij} \approx (\Delta d_i / \Delta X(j)) \quad (5-24)$$

で近似し、parameter  $X(j)$  の値を  $X^N$  からわずかに変化させて、そのときの  $d_i$  の変化から  $J$  を求める。

(5-21), (5-22) で求めた新たな  $X$  ( $X^{N+1}$ ) を用いて、計算をくりかえし、 $\Delta X$  が充分小さくなるまで行う。

こうして求められた parameter  $X$  の標準偏差 (STD) は

$$\begin{aligned} \overline{STD}(M) &= \sqrt{(\tilde{J} J)_{MM}^{-1}} \sqrt{\tilde{V} V / n-6} \\ &= \sqrt{(\tilde{J} J)_{MM}^{-1}} \sqrt{(\tilde{F} F - \Delta \tilde{X} J F) / n-6} \end{aligned} \quad (5-25)$$

で計算した。ただし

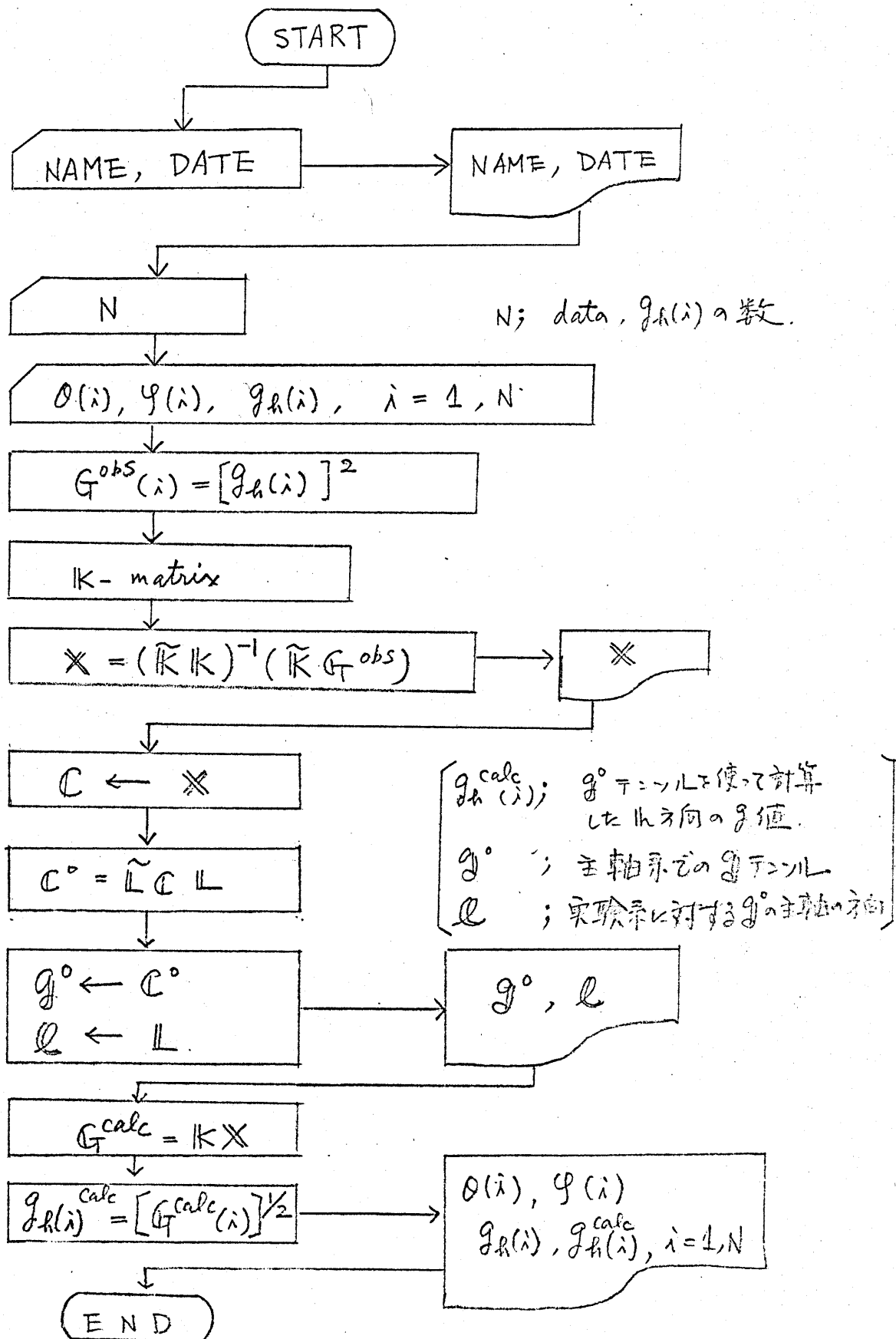
$$F = D - D(X^N) \quad (5-26)$$

フローチャートには、第一近似値は求めてあるから先を記す。



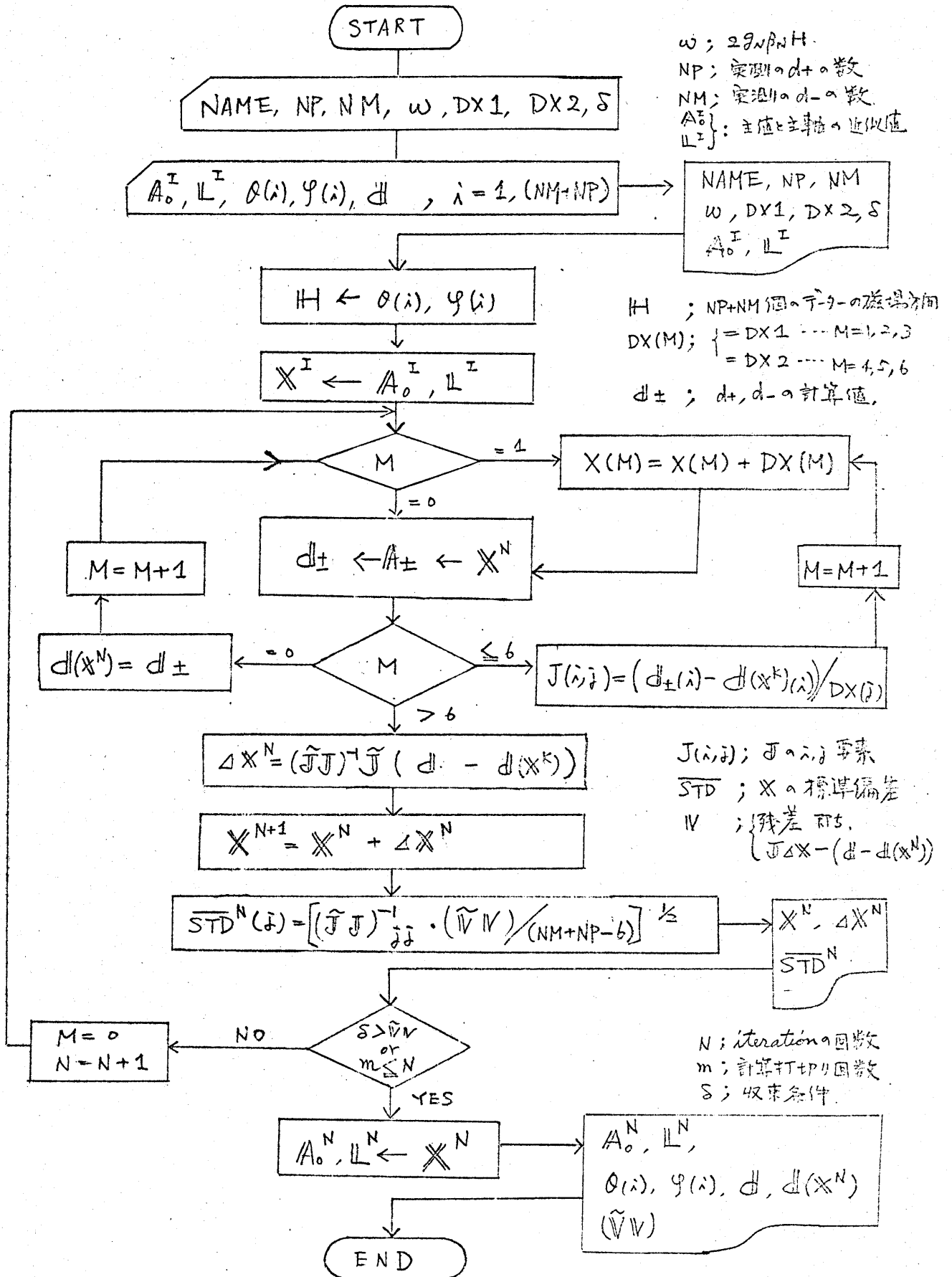
# フローチャート (1)

— 最小自乗法による  $g$  テンソルの計算 —



フローチャート (2)

最小自乗法による超微細結合テンソルの計算



## VI 謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始御懇篤なる御指導と御鞭達をいただきました、名古屋大学理学部久保昌二教授、ならびに名古屋工業技術試験所第四部第三課長岩崎万千雄博士に深く感謝いたします。

また、御指導ならびに御協力下さいました、名古屋工業技術試験所第四部第三課の江田文三博士、市川隆久博士に心より感謝いたします。

なお本研究中、Ⅲ-1章の研究は元々第四部第三課員の沢木年子氏(現静岡大学工学部)、井上道子氏の後を引き継いで行ったものであり、Ⅱ-1章に関しては名古屋大学工学部野田正治氏に御協力いただきました。ここにあら申し上げます。

γ線照射に際しお世話になりました名古屋工業技術試験所第四部第三課布目華一技官、第四部第三課今井寿徳技官に感謝の意を表します。

## References

- 1) E. E. Schneider, M. J. Day, and G. Stein, *Nature*, 168, 645 (1951).
- 2) I. Miyagawa and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 30, 1590 (1959).
- 3) (a) H. M. McConnell, C. Heller, T. Cole, and R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 766 (1960); (b) I. Miyagawa and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 32, 255 (1960); (c) D. K. Ghosh and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* 2, 285 (1959).
- 4) E. E. Schneider, *J. Chem. Phys.* 23, 978 (1955).
- 5) (a) W. B. Ard, H. Shields, and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 23, 1727 (1955); (b) Yu. D. Tsvetkov, N. N. Bonbnov, M. A. Makulskii, Yu. S. Lazurkin, and V. V. Voevodskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 122, 1053 (1958); (c) T. Matsugashita and K. Shinohara, *J. Chem. Phys.* 35, 1652 (1961); (d) N. Tamura, *J. Chem. Phys.* 37, 479 (1962); (e) D. W. Ovenall, *J. Chem. Phys.* 38, 2448 (1963).
- (6) R. J. Lontz and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 37, 1357 (1962).
- (7) R. J. Cook, R. J. Rowlands, and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* 7, 31 (1963-1964).
- (8) (a) P. Barnaba, D. Cordishi, A. D. Site, and A. Mele, *J. Chem. Phys.* 44, 3672 (1966); (b) E. R. Klinshpont and V. K. Milinchuk, *Khim. Vys. Energ.* 1, 242 (1967); (c) J. Maruani, C. A. McDowell, H. Nakajima, and P. Raghunathan, *Mol. Phys.* 14, 349 (1968).
- (9) S. Siegel and H. Hedgpeth, *J. Chem. Phys.* 46, 3904 (1967).
- (10) H. Fischer, K. H. Hellwege, and P. Neudörfl, *J. Polymer Sci. A*, 1, 2109 (1963).
- (11) (a) Y. Kurita, *J. Chem. Phys.* 41, 3926 (1964); (b) Y. Kurita, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 85, 833 (1964).
- (12) (a) M. H. L. Pryce, *Proc. Phys. Soc.* A63, 25 (1950); (b) A. Abragam and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* A205, 135 (1951).
- (13) A. J. Stone, *Proc. Roy. Soc.* A271, 424 (1963).
- (14) A. N. Holden, C. Kittel, F. R. Merritt, and W. A. Yager,

- Phys. Rev. 77, 147 (1950); C. H. Townes and J. Turkevich, Phys. Rev. 77, 148 (1950).
- (15) ref. 3(a); 3(c); H. M. McConnell and J. Strathdee, Mol. Phys. 2, 129 (1959).
- (16) M. T. Rogers and D. H. Whiffen, J. Chem. Phys. 40, 2662 (1964).
- (17) M. T. Rogers and L. D. Kispert, J. Chem. Phys. 46, 3193 (1967).
- (18) F. D. Srygley and W. Gordy, J. Chem. Phys. 46, 2245 (1967).
- (19) R. J. Lontz, J. Chem. Phys. 45, 1339 (1966).
- (20) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 632 (1956).
- (21) J. R. Bolton, "Radical Ions" edited by E. T. Kaiser and L. Kevan (Interscience Publishers, 1968) p. 26.
- (22) M. Kaplan, J. R. Bolton, and G. K. Frenkel, J. Chem. Phys. 42, 955 (1965).
- (23) R. D. Allendoerfer and A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc. 91, 1088 (1969).
- (24) J. W. Searl, R. C. Smith, and S. J. Wyard, Proc. Phys. Soc. 74, 491 (1959).
- (25) E. L. Cochran, F. J. Adrian, and V. A. Bowers, J. Chem. Phys. 34, 1161 (1961).
- (26) R. H. Sand, Phys. Rev. 99, 1222 (1955).
- (27) F. K. Kneubul, J. Chem. Phys. 33, 1074 (1960).
- (28) R. Lefebvre and J. Maruani, J. Chem. Phys. 42, 1480 (1965).
- (29) M. Iwasaki, J. Chem. Phys. 45, 990 (1966).
- (30) R. Lefebvre, J. Chem. Phys. 33, 1826 (1960).
- (31) M. Iwasaki and Y. Sakai, J. Polymer Sci. A-2, 6, 265 (1968).
- (32) C. Heller and H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 32, 1535 (1960).
- (33) D. Hyndmann and G. F. Origlio, J. Appl. Phys. 31, 1849 (1960).
- (34) C. W. Bann and E. R. Howells, Nature, 174, 549 (1954).
- (35) (a) H. Fischer and K. H. Hellwege, J. Polymer Sci. 56,

- 33 (1962); (b) B. R. Loy, J. Polymer Sci. A, 1, 2251 (1963).
- (36) (a) R. S. Alger, T. H. Anderson, and L. A. Webb, J. Chem. Phys. 30, 695 (1959); (b) T. Ohmae, S. Ohnishi, H. Sakurai, and I. Nitta, J. Chem. Phys. 42, 4053 (1965).
- (37) S. Ohnishi, S. Sugimoto, and I. Nitta, J. Chem. Phys. 39, 2647 (1963).
- (38) J. Rosenbaum and M. C. R. Symons, Mol. Phys. 3, 205 (1960).
- (39) G. A. Olah, C. U. Piffman Jr., R. Waack, and M. Doran, J. Am. Chem. Soc. 88, 1488 (1966).
- (40) G. Natta, J. Polymer Sci. 16, 143 (1955).
- (41) H. C. Heller and T. Colle, J. Chem. Phys. 37, 243 (1962).
- (42) R. W. Fessenden and R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).
- (43) P. B. Ayscough and S. Munari, J. Polymer Sci. B, 4, 503 (1966).
- (44) P. B. Ayscough and C. Thomson, Trans. Faraday Soc. 58, 1477 (1962).
- (45) A. Faucitano, A. Perotti, and G. Adler, Ric. Sci. 37, 1149 (1967).
- (46) T. Ichikawa, M. Iwasaki, and K. Kuwata, J. Chem. Phys. 44, 2979 (1966).
- (47) (a) T. J. Stone, T. Backman, P. L. Norido, and H. M. McConnell, Proc. Natl. Acad. Sci. 54, 1010 (1965); (b) A. M. Vassermans, A. L. Buchachenko, A. L. Kovarski, and M. B. Neiman, Vysoco. Mol. 10, 1939 (1968).
- (48) D. O. Hughes and R. W. Small, Acta Cryst, 15, 933 (1962).
- (49) W. H. Hamill, "Radical Ions" edited by E. T. Kaiser and L. Kevan (Interscience Publishers, 1968) p. 375.
- (50) D. R. Smith and J. J. Pieroni, Can. J. Chem. 43, 876 (1965).