

報告番号

※子第 726 号

主論文の要旨

題名 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

—電子スピン共鳴法による研究—

氏名 鳥山和美



D

主論文の要旨

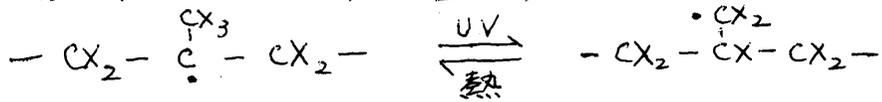
報告番号	※ 第 号	氏名	鳥山和美
<p>放射線照射により生成する含フッ素ラジカルの構造と、その固体内での挙動を明らかにする為、まず単結晶を用いて、^{19}Fの超微細(h.t)相互作用の異方性について研究した。^{19}Fのh.t相互作用を支配しているのは、炭素の$2\text{P}\pi$不対電子軌道との <i>direct overlap</i> により、Fの$2\text{P}\pi$軌道に生じた0.1程度の不対電子密度であり、その結果、h.tテンソルは軸対称に近い大きな異方性を示す。一方、スピノ分極によりc-F結合の$\text{F}2\text{p}\sigma$軌道に誘起されるスピノ密度は、ラジカルの電子状態のわずかの差に敏感であり、h.tテンソルの軸対称からのずれが、ラジカル種によりかなり変動する原因となっていることを明らかにした。</p> <p>次いで大きな異方性を持った、</p>			

対相互作用が無配向試料のスペクトルの線型に及ぼす影響を検討し、
 以下の場合には、スペクトルの外側に
 対テニソルの最大主値に相当する弱い peak が現われ、これが
 更に他の小さな対相互作用により細い構造を持つことが判った。
 これらを wing peak および wing 対 structure と名づけ、無配向試料の解析に
 良い手がかりを与えることを明らかにした。

以下に対相互作用について得られたこれらの知見をもとに、含フッ素有機化合物にγ線照射により生成するラジカルの構造と挙動について研究し、次の様なことを見出した。

(1) 飽和の炭化フッ素あるいは炭化水素ラジカルが光励起により異性化することを見出した。第一級炭素ラジカルは下記の様に異性化し、加熱によりまたもとのラ

ジカルにほぼ定量的にもどる。



(2) 単結晶中に捕捉された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に変化することを見出した。その g テンソルと母ラジカルの g テンソルとを比較することにより、パーオキシラジカルの立体構造および母ラジカルの空間的関係を明らかにした。またこのラジカルのスペクトルは特異な温度変化を示す。その原因は C-O 結合 α 周りの自由回転によることも判った。

(3) 従来オキシム類にしか見出されなかったような、2 分子型ラジカル対が、全く異なった化合物である、mono-fluoroacetamide 中にも生成することを見出し、ラジカル対生成の一般性を明らかにする端緒を用いた。また、単結晶を用いて解析し、対を形成しているラジカルは互いに異

らジカル, $\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$ と $\cdot\text{CFHCONH}_2$ であることを明らかにすると同時に、ラジカル対の空間配置を決定した。

(4) C-H と C-F 結合の両方を含む化合物では、放射線照射によりまず C-F 結合の切断が起り、次いで、生じたラジカルが隣接分子より、水素をひきぬいて安定ラジカル (= 変換) することを明らかにした。