

1 1. 電子常磁性共鳴分析法 (electron paramagnetic resonance)

[1] 電子常磁性共鳴

電子スピン共鳴 (electron spin resonance, ESR)

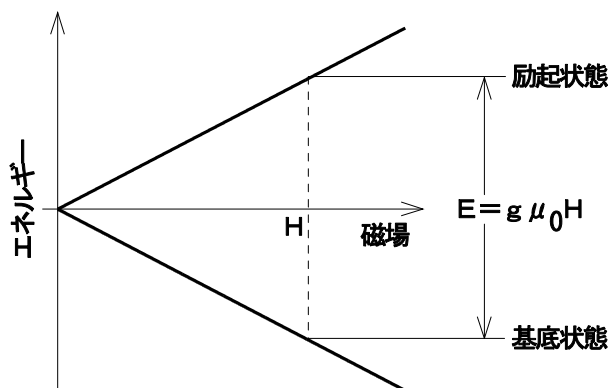


図 1. 磁場による不対電子のエネルギーの変化

[問 1] μ_0 は $\frac{e h}{4 \pi m_e}$ で定義される量 (参考図書の(6・2)式は誤り) である。 e は電子の電荷, h はプランク定数, m_e は電子の質量である。 g は比例定数で, 下表の値を持っている。

磁場 0.34 T (3400 gauss) の下で, それぞれのラジカルが吸収する電磁波の周波数を求めよ。

メチルラジカル	2.00255
エチルラジカル	2.00260
ビニルラジカル	2.00220
アリルラジカル	2.00254
ベンゼンラジカルアニオン	2.00276
ナフタレンラジカルアニオン	2.00263
アントラセンラジカルカチオン	2.00249
アントラセンラジカルアニオン	2.00266

《メチルラジカル : 9.5296 GHz, ベンゼンラジカルアニオン : 9.5306 GHz》

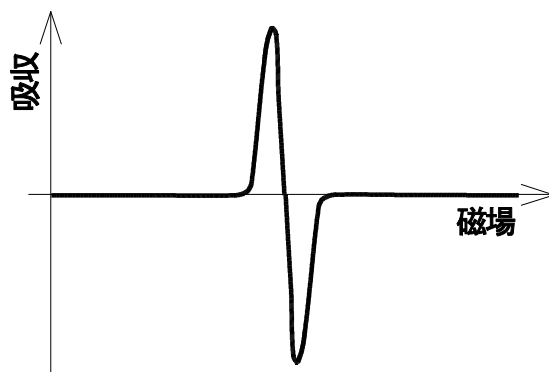


図 2. 吸収曲線 (微分形)

[2] 超微細分裂

スピンスピン結合

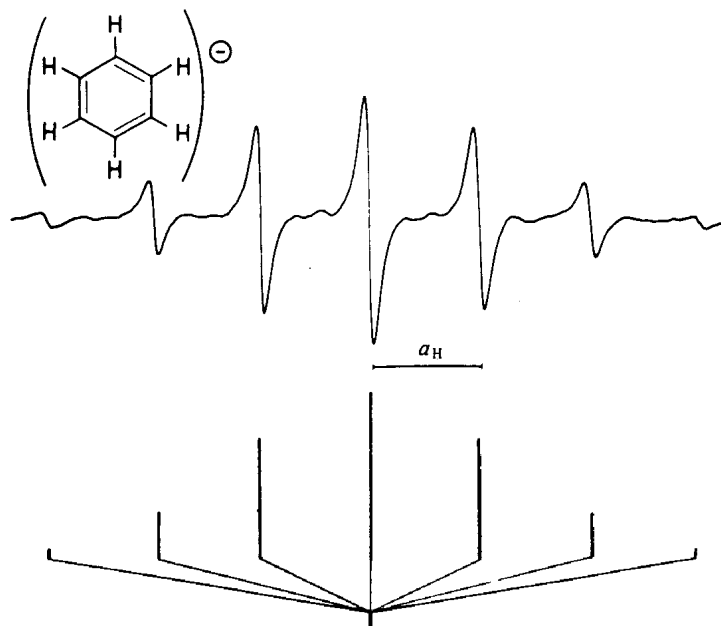
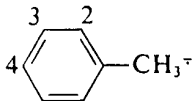
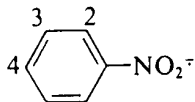
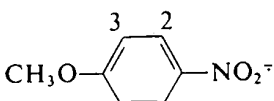
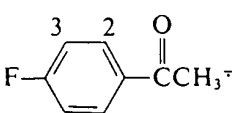
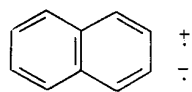
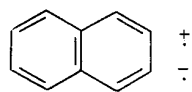


図3. ベンゼンラジカルアニオンのEPRスペクトル
(吸収強度比 左から 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1)

表1. 超微細分裂定数

遊離基	超微細分裂定数 [ガウス]			
CH ₃ ·	23.04			
CH ₃ CH ₂ ·	22.38(α)	26.87(β)		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ ·	22.08(α)	33.2(β)	0.38(γ)	
(CH ₃) ₂ CH·	22.11(α)	24.68(β)		
(CH ₃) ₃ C·	—	22.72(β)		
ベンゼン [†]	2.89			
ベンゼン ⁻	3.75			
ピラジン [†]	7.6(a_N)	3.26(a_H)		
ピラジン ⁻	7.1(a_N)	2.6(a_H)		
	5.12(2)	4.45(3)	0.59(4)	0.79(CH ₃)
	9.70(a_N)	3.36(2)	1.07(3)	4.03(4)
	14.35(a_N)	3.40(2)	1.05(3)	
	3.78(a_F)	1.62(2)	0.54(3)	3.43(CH ₃)
	4.90(1)	1.83(2)		
	4.95(1)	1.87(2)		

[3] スペクトル

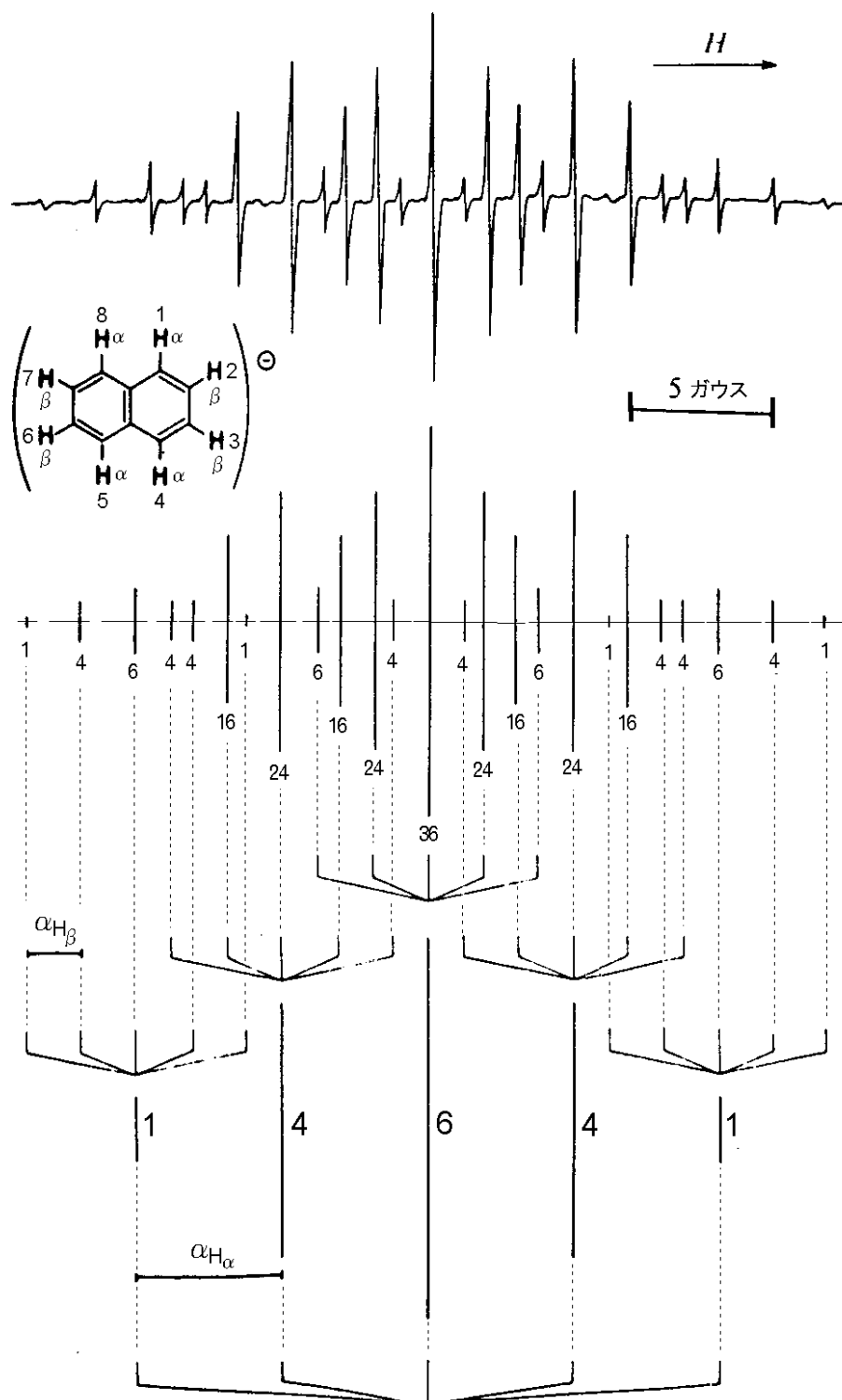


図4. ナフタレンラジカルアニオンのEPRスペクトル

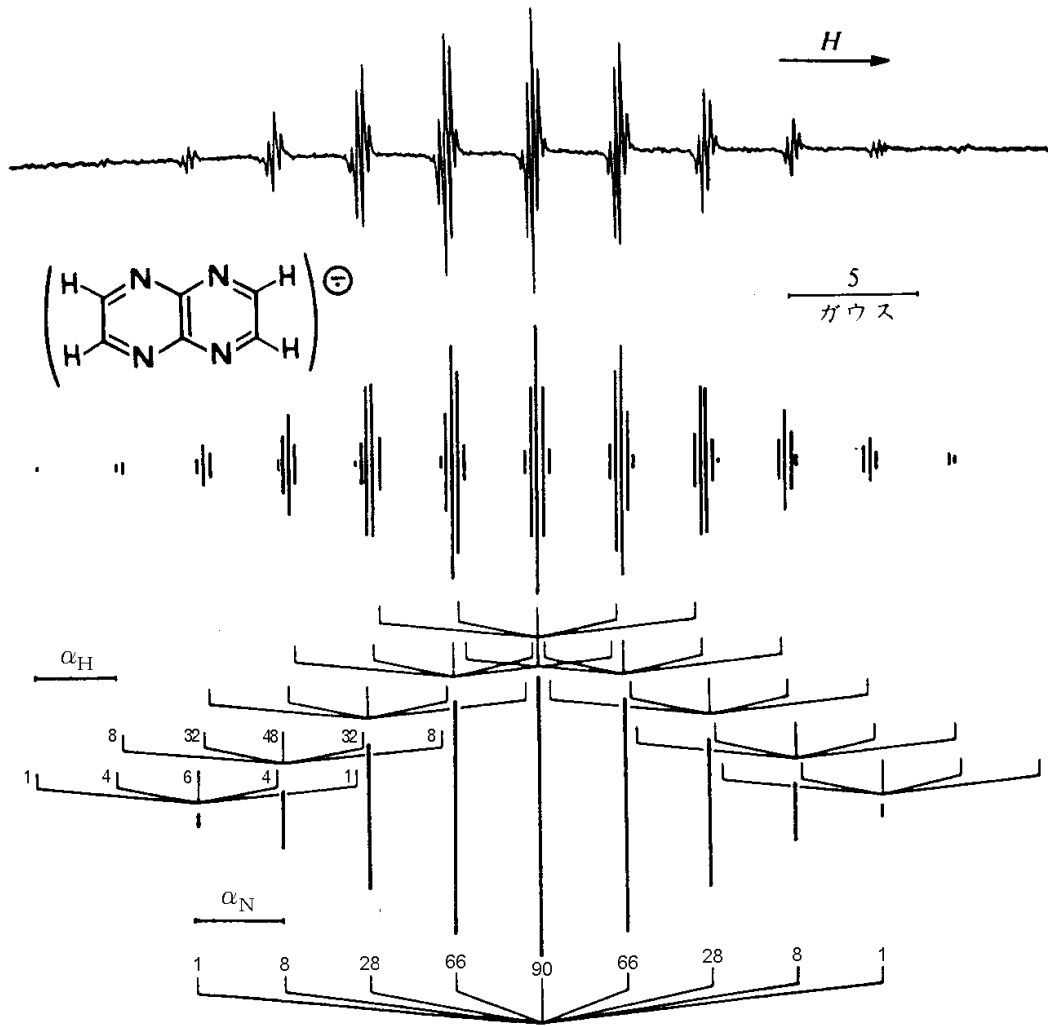


図5. 1, 4, 5, 8-テトラアザナフタレンラジカルアニオンのEPRスペクトル

[問2] 1, 4, 5, 8-テトラアザナフタレンラジカルアニオンのEPRスペクトルにおいて, それぞれの吸収強度比を示せ。

[問3] つぎのラジカルのEPRスペクトルを描け。

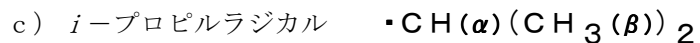
ただし、() 内にそれぞれのラジカルの超微細分裂定数を示す。



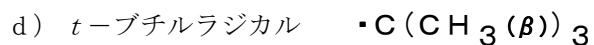
(α : 22.38, β : 26.87)



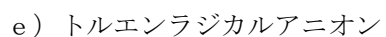
(α : 22.08, β : 33.2, γ : 0.38)



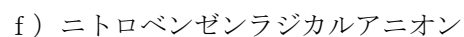
(α : 22.11, β : 24.68)



(β : 22.72)



(**2** : 5.12, **3** : 4.4, **4** : 0.59, **CH₃** : 0.79)



(**2** : 3.36, **3** : 1.07, **4** : 4.03, **N** : 9.70)

[4] 参考図書

- (1) D. J. P a s t o, C. R. J o h n s o n (平田 義正 他) 「有機化合物の構造決定法」東京化学同人,
1980, p 209

