溶液中における遊離基の高圧電子スピン共鳴

High Pressure Electron Spin Resonance of Radicals in Solution

末石 芳巳 西村 範生

Yoshimi Sueishi and Norio Nishimura

The history of high - pressure ESR techniques applied to solution chemistry has been surveyed briefly, and our recent investigations have been reviewed. The results are summarized as follows: (1) The rate of spin exchange reactions of nitroxides is diffusion - controlled, and the activation volume is closely related to that for diffusive processes. (2) The rates of spin - lattice relaxation for the photo - reduced products of 2,5 - di - tert - butyl - 1,4 - benzoquinone(2,5 - DBQ) were estimated at various pressures. (3) From the pressure effects on the ESR signal, aspects of di - tert - butyl nitroxide(DTBN) included in cyclodextrins were inferred. (4) The information on the rotational motion of spin - labeled long - chain molecules in solutions was obtained from the anisotropic ESR signals.

1. はじめに

化学の発展の長い歴史の中で、我々が物質の化学構造を論じる際には、それを原子団(基)の集合体として取り扱うのが合理的であることを学んで来た。化学反応の多くは、単純に云えばある原子団が母体と切り離され、化学結合の開裂が起こるが、開裂がhomolyticに起こる場合、いわゆる遊離基(ラジカル)を生じる。ラジカル概念はLavoisierの時代に生まれ、その存在を示す間接的な証拠が挙げられてはいたが、1900年にMichigan大学のGombergがトリフェニルメチルラジカルが脱酸素下の溶液中で安定に存在することを示し、遊離基化学の画期的発展の出発点となった。

一方、この遊離基を直接に目で「見る」手段がESR法である。1920年代、量子力学の誕生によって原子や電子のようなミクロの世界を支配する法則が確立され、これによって電子には左回りと右回り(電子スピン)のものがあることが判明した。C, H, N, Oなどよりなる通常の安定な有機化合物中の電子は、通常対になって分子軌道を形成するため、その「打ち消し」の効果によって正味の磁場効果が現れないが、不対電子を有する遊離基(一般的に云え

ば常磁性物質)を磁場の中に置いてやると、いわゆるZeeman分裂を起こし、エネルギー状態の異なる電子数はBoltzmann分布する。そのエネルギーに相当する電磁波を外部から当てることによって、その不対電子を検出する手法がESR法である。しかし、NMR法が物質の構造決定に絶大な威力を発揮するのに反し、ESR法の適用範囲は常磁性物質に限られるという制約があり、その研究に一時かげりが見られた時期もあったが、最近の電子技術の発達でESR信号の感度と安定性を飛躍的に向上させ、理学、工学、医学、考古学などの多方面で応用されるようになった。

さて我々は化学反応を支配する外部変数として、通常温度と圧力を選び、その効果より熱力学的諸量を見積ることができる。高圧力の発生技術は現在ではルーチンなものとなったが、わが国では光高圧機器KKの小泉氏の献身的な努力に負うところ大である。

ESRのシグナルを高圧下で観測すると何が見えて来るであろうか。高圧ESR技術の開発は30年以上も前に遡るが、高圧NMRに比してさしたる成果があったとは思われない。最近我々は簡単な高圧ESRセルを開発し、ESR信号の圧力効果からいく

つかの有用な知見を得たので、それらを中心に解説を試みる。

2. 高圧下でのESR測定装置

溶液中の高圧ESRに関する研究は、1964年Edelsteinら[1]により本格的に始められた。彼らの用いた高圧ESR装置は、WalshとBloembergen[2]が製作したものと同一タイプであり(Fig.1(a))、ニトロオキサイドのESRスペクトルの線幅を640-1000 MPaの高圧下で観測した。その圧力効果より、彼らは液相中でのスピン緩和に対する磁気的相互作用について論じている。この装置は非磁性Cu-Be合金製の円筒中に、黄銅製の同軸型TEM空洞共振器を封入し、その中に挿入された試料が圧縮されるようになっている。その後、PlachyとSchaafsma[3]は空洞共振器をFig.1(b)のようにらせんコイルに置き換え、さらに100 kHz 磁場変調コイルと一緒に封入した高圧装置を製作した。これが現在もっとも

Fig.1. Cross sectional view of ESR high pressure vessel. (Reproduced with permission from The Chemical Society of Japan)

よく知られた液相中での高圧ESR装置の原点である。Plachyら[4]は450MPaまでの高圧下で、ESRスペクトルの線幅に及ぼす圧力効果を調べ、分子の回転と拡散に関する議論を行った。数年後、Freedら[5]も同じタイプの装置を用い、線幅の圧力依存より分子の回転運動とスピン緩和について詳細な議論を展開し、圧力効果の実験の有用性を示唆している。彼らの使用した装置は数千気圧の加圧が可能であるが、極性溶媒中での測定が困難であるなど、測定上不都合な点も多い。

一方、キャピラリーを用いた高圧ESR装置は、耐

圧としては先の装置に劣るものの、応用と測定感度の点ではより優れているように思われる。キャピラリーを用いた高圧ESR装置は1969年、Boddekerら[6]が試作した。彼らは溶媒和電子とベンゼンとの間で生成されるベンゼンアニオンラジカルとの平衡反応に及ぼす圧力効果について論じている。その後、MariottとGriller[7]は、光反応の研究のため、キャピラリーを用いた高圧ESR装置を製作し、過酸化物の光分解から生成するラジカル種の反応の圧力効果について研究し、反応機構解明のための有用な情報を得ている。その他キャピラリーを使った高圧ESRセルはいくつか設計されているが[8]、いずれも、耐圧としては60 MPa程度である。

我々が設計した高圧ESRセル(Fig.2)の特徴は、90 MPa程度まで加圧が可能であり、応用範囲が広いことである。この装置にはセルの上部に小さなバ

Fig.2. High pressure cell for use in standard ESR spectrometer. (Cited from Ref.[9])

ルプを取り付け、加圧後ポンプ系からセルを切り離すことができるようになっている。従って、これまでの空洞共振器を用いたすべてのESR装置に使用することができ、脱酸素した試料の高圧セルへの充填も容易である。一方を封じた肉厚ガラス管はCu-Beの保護管に接着剤で固定してある。外径6 mm、内径1 mmのパイレックスガラス管を用いた場合、70 MPa程度までの加圧実験で、ガラス管は繰り返し使用してもほとんど割れることはない。セルとして石英管を用いた場合、耐圧的にはパイレックスガラスとそれほどおおきな違いはみられなかつ

たが、パイレックスガラスには誘電損失があるため、低濃度のラジカルを観測するには石英管を用いたほうがよい。この装置で測定できるラジカル濃度は $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度あれば十分であり、あらゆる溶媒での測定が可能であることは言うまでもない。

3. ニトロオキサイド類のスピン交換反応

3.1 スピン交換反応とは

スピンの向きを異にする2つのラジカルが遭遇(衝突)すると、スピン交換反応が起こる。この交換反応の速度は、主として反応分子の拡散によって支配され、活性化エネルギーを必要としない単純できれいな反応と考えられるから、理論的な観点からも興味をもたれる。スピン交換の速度は、式(1)によってスピン濃度とESRスペクトルの線幅に結び付けられる[10]。

$$k_{\text{ex}} = \frac{A(\Delta H - \Delta H_0)}{C} \quad (1)$$

ここでAはラジカルの種類に依存する定数で、ローレンツ型のシグナルに対してニトロオキサイド類では $2.28 \times 10^8 \text{ mT s}^{-1}$ であり[10]、 ΔH , ΔH_0 はそれぞれ交換のある場合とない場合の線幅、Cは濃度である。式(1)により、種々の p , T 下における k_{ex} を簡単に見積ることが出来る。

さて、スピン交換が純粹の拡散過程で起こるならばその2次速度定数は、次のStokes-Einstein-Smoluchowski式によって与えられる。

$$k_{\text{diff}} = \frac{8000 RT}{3\eta} \quad (2)$$

Table 1に我々の得たデータを示す。導出の際になされた仮定から式(2)による k_{diff} の値は絶対的なも

のではないが、それでもオーダーは k_{ex} の値と一致している。 k_{ex} を η の逆数に対してプロットすればよく判るのであるが、粘性が低下する程、式(1)と(2)で与えられる速度定数の差が大きくなる[9]。後述するように、この事実がスピン交換反応を分子レベルで理解する上での鍵となったのである。

3.2 拡散過程の活性化体積

k_{ex} の圧力依存性から、反応の活性化体積($\Delta V_{\text{ex}}^\ddagger$)を見積ることができる。また k_{diff} の圧力依存性から見かけの $\Delta V_{\text{diff}}^\ddagger$ が計算される。比較的粘性の高い非プロトン性溶媒ではこれらの値が一致するが、プロトンを供与するアルコール類では興味ある別の相関を示す事が判った(Fig.3)[11]。この図の上部の直線より、スピン交換反応の活性化体積の物理的意味が見えて来る。すなわち、観測される($\Delta V_{\text{ex}}^\ddagger$)の実体は($\Delta V_{\text{diff}}^\ddagger$)と考えられる。では後者の実体は何か?

Fig.3. Relationship between $\Delta V_{\text{ex}}^\ddagger$ and $\Delta V_{\text{diff}}^\ddagger$ (Cited from [11]).

Table 1. Rate constants for spin-exchange of 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-1-piperidinyloxy and activation volumes.

Solvent	η mPa s	$10^{-9}k_{\text{ex}}$ dm ³ /mol s	$10^{-9}k_{\text{diff}}$ dm ³ /mol s	$\Delta V_{\text{ex}}^\ddagger$ cm ³ /mol	$\Delta V_{\text{diff}}^\ddagger$ cm ³ /mol
Nitrobenzene	2.01	1.77	3.24	13.3	14.1
o-Xylene	0.834	4.17	7.79	15.3	15.5
Toluene	0.570	5.27	11.6	13.7	14.2
Hexane	0.293	11.5	22.3	12.1	23.2
Acetone	0.285	8.07	23.2	8.7	15.8
Pentane	0.220	13.6	30.1	12.7	18.1
2-Propanol	2.07	2.83	3.19	15.4	19.5
Water	1.40	1.91	4.57	-7.6	-2.5
Methanol	0.556	5.52	11.9	6.7	8.8

Eyringらは液体粘性の本質を速度過程として捉えた理論を展開した[12]。液体中での分子は、まわりの分子との相互作用で生ずるポテンシャルの平衡位置にいるが、その分子が次の平衡位置に移動するためには、隣の溶媒分子を押し退ける作業つまり“hole”を作る必要がある。この理論より、分子が1秒間にエネルギー障壁を越える回数 k は次式で与えられる[9]。

$$k = \frac{RT}{V\eta} \quad (3)$$

η の圧力微分より得られる拡散過程の活性化体積を障壁までの移動距離(平衡位置間の距離) λ の3/2乗と概算すれば、通常の液体では $10\text{--}20\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ と計算され、 η の圧力微分より求めた値(Table 1)と同程度であり、Eyring理論の健全さを示す。

3.3 低粘性溶媒中でのスピン交換反応

アセトンやヘキサンのような、常圧で η が 0.3 mPa s 以下の低粘性溶媒を使って実験すると、スピン交換の更に詳細な情報を得ることが判った。以下にその概略を述べる。

向きを異にするスピンの拡散過程で接近し、衝突状態に入るとする。衝突に際してスピンを交換する確率 P は、交換積分 J と、衝突時間 τ と次の関係がある[10]。

$$P = \frac{J^2\tau^2}{1 + J^2\tau^2} \quad (4)$$

衝突時間 τ は a を分子の流体力学的半径とすると次式で与えられる[13]。

$$\tau = \frac{\pi a \lambda^2 \eta}{k_B T} \quad (5)$$

交換積分 J はスピン間の距離の関数であるが、重なり積分の2乗に比例するため、あるcriticalな距離以内では一定値をとり、それを越えると0と近似することができる。さらに、スピン同志が交換に具合のよい向きをとる必要から、立体因子 f を導入する。

$$k_{\text{ex}} = Pfk_{\text{diff}} \quad (6)$$

式(2)と(6)より式(7)となる。

$$k_{\text{ex}}\eta \propto P \quad (7)$$

$k_{\text{ex}}\eta$ を η に対してプロットしてみると(Fig.4)、比較的高粘性溶媒では、 $k_{\text{ex}}\eta$ が η に依存せずに一定値をとる。このことは P が一定すなわち $J^2\tau^2 \gg 1$ な

Fig.4. Relationship between $k_{\text{ex}}\eta$ and η for spin exchange of TANONE in acetone (○), hexane (●), toluene (⊙), benzene (⊙), and o-xylene (⊙). (Cited from Ref.14)

る条件が成立していることを示す。実際、 $\eta > 0.5\text{ mPa s}$ の溶媒中の τ を式(5)で見積ると、 $J^2\tau^2 \gg 1$ が成立することがわかる。ところが、アセトンやヘキサンなどのような低粘性溶媒中では、 $k_{\text{ex}}\eta$ が η の関数となっている。Fig.5のようなプロットをすると、よい直線関係が得られ、その勾配と切片から f

Fig.5. Plot of $k_{\text{diff}}/k_{\text{ex}}$ against $\rho_p^{4/3}\eta^{-2}$ for spin exchange: TANONE(○) in acetone, TEMPO (⊙) in acetone, DTBN(●) in acetone, TANONE (⊙) in hexane. (Cited from [14])

と J を見積ることができる[14]。得られた J 値は $(5-10) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、 f は0.5程度であった。また水酸基やアミノ基をもったニトロオキサイドの f 値は水素結合のため更に小さくなり0.3程度となる。また、 τ が回転相関時間 τ_{rot} とほぼ同程度の値であることも興味深い、詳細については文献[15]を参照されたい。

以上に述べたように、ニトロオキサイド類のESR信号の線幅の圧力依存性を種々の溶媒中で検討してみると、スピン交換反応の様相について分子レベルでの有用な知見を与えてくれることが判明した。

4. スピン分極の緩和に及ぼす圧力効果

時間分解ESR(CIDEP)法は、光化学反応における中間体ラジカルおよびその前駆体に関する情報ばかりでなく、スピン分極の緩和に関する情報を得る有用な方法である。CIDEPの圧力効果を調べた研究例は他にないので、スピン分極の緩和の高圧下での研究について以下に述べる。

試料管として外径4 mm、内径1 mmの石英管を用い、約40 MPaまでの圧力下で実験を行った。我々はいくつかの有機化合物のchemically induced dynamic electron spin polarization(CIDEP)シグナルを高圧下で観測したが、特にその中で、2,5-DBQの光還元反応において興味深い結果を得た。トリエチルアミン(TEA)存在下で2,5-DBQを光還元すると、2-プロパノール中では、TEAからの電子移動によるアニオンラジカル(2,5-DBQ $\cdot^-$)を生成し、ベンゼン中ではTEAからの水素引き抜きによるセミキノラジカル(2,5-DBQH $\cdot$)を生成することが、CIDEPスペクトルの解析よりわかった[16]。CIDEPシグナルの減衰速度に及ぼすマイクロ波強度の依存からスピン-格子緩和速度を種々の圧力下で見積った(Table 2)。いずれのラジカルにおいても、スピン-格子の緩和の速度は圧力とともに遅くなっており、活性化体積はアニオンラジカルにおいては $26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、中性ラジカルにおいては $11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。

Freedら[17]の取扱いによると、スピン-格子緩和時間と溶媒の粘性係数との間には次のような関係がある。

$$T_1 \propto \frac{\eta a^3}{T} \quad (8)$$

ここで、 η は溶媒の粘性係数、 T は温度、 a は分子半径である。一定温度での圧力実験において、 $\ln T_1$ と $\ln \eta$ との間には、式(8)よりわかるように傾き1の比例関係が予想される。確かに、プロパノール中でのアニオンラジカルにおいては、そのような比例関係(Fig.6)が成立しているが、ベンゼン中でのセミキノラジカルでの傾きは、ほぼ0.5である。極性溶媒中のアニオンラジカルのスピン緩和は式(8)で溶媒の粘性係数と関連づけられるが、無極性溶媒中の中性ラジカルについては、粘性係数に対する再検討が必要であることを示唆している。その他いくつかの化合物においても同様の傾向が観測された[16]。

5. ニトロオキサイドとシクロデキストリンとの包接化合物生成に及ぼす圧力効果

Fig.6. Relationship between $\ln T_1$ and $\ln \eta$ for radicals formed from 2,5-DBQ; (●) the negative ion radical in 2-propanol; (○) the semiquinone radical in benzene. (Cited from Ref.16)

Table 2. Relaxation rate constants k and activation volumes. Pressure in kgf/cm^2

Radicals	Solvent	$T_1/\mu\text{s}$	$10^5 k(T_1^{-1})/\text{s}^{-1}$				$\Delta V^\ddagger$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
			$p=1$	100	250	400	
2,5-DBQ $\cdot^-$	2-Propanol	2.14	4.67	4.30	3.42	3.14	26
2,5-DBQH $\cdot$	Benzene	2.83	3.53	3.47	3.21	2.99	11

シクロデキストリン(CD)が多くの有機化合物と包接化合物を形成することはよく知られている。ここではDTBNとCDとの包接化合物形成について、高圧ESRからの考察を紹介する[18]。

DTBNとCDとによって形成される包接化合物(IC)との間の平衡反応は次のように表される。

$$K = \frac{[\text{IC}]}{[\text{DTBN}][\text{CD}]}$$

DTBNのESRスペクトルの高磁場側のシグナルを解析することによって、CDに包接されているDTBNとされていないDTBNの割合を算出し、この反応の平衡定数を見積った(Table 3)。また、

Table 3. Equilibrium constants and reaction volumes for inclusion-complex formation at 298 K in water. Pressure in kgf/cm².

	$K/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$			$\Delta V/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
	$p=1$	300	600	
β -CD	939	817	821	5
γ -CD	272	215	156	20

ESRスペクトルの線形解析により、DTBNの包接される方向やCD空洞内での動的挙動についても議論した。得られた平衡定数の大小はゲスト分子の大きさとCDの空洞の大きさととの適合性を表す尺度である。DTBNの包接に対しては β -CDの方がより適していることを示しており、Corey-Pauling-Koltunモデルからの予想とも一致する。

DTBNがCDの空洞内に包接されるにもかかわらず、反応体積が正の値、言い換えれば体積が増加するのはなぜであろうか？ CDがDTBNを包接する際の体積変化の要因はいくつかあるが、その中でも、DTBNが包接されるのに伴って、CDの空洞内から追い出された水分子による体積増加の寄与が大きいことがわかった。反応体積からの見積りによると、 β -CDとの包接化合物においては、空洞内の6.5個の水分子がすべて追い出されるのに対し、 γ -CDにおいては空洞内の12個の水分子のうち、平均7.3個が外に追い出されている。 γ -CDの包接化合物のCD内に、水分子が残っていることは、DTBNのESRスペクトルの超微細結合定数からも示唆された。

6. 長鎖化合物の回転運動に及ぼす圧力効果

高圧下でのESRの研究が、化学反応や緩和過程について分子レベルでの理解に役立つことを紹介したが、その他、液相中での分子の回転運動についての研究を現在進めている。スピンラベル法は安定ラジカルを対象物に結合させてラベルし、そのラジカルのESRから対象物の周囲の環境や運動状態をさぐる方法である。ここではその一例として次のような3種の長鎖化合物のラベル試薬についての研究を紹介する。

これら3種のニトロオキサイドのESRシグナルの線幅と強度より、回転相関時間(τ_c)を次式に従い見積った[19]。

$$\tau_c = A\Delta H(m=+1) \left\{ \left(\frac{I(m=+1)}{I(m=-1)} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (9)$$

ここで、 ΔH はESRシグナルの線幅、 I はシグナル強度、 A はニトロオキサイド類では 6.60×10^{-10} s G⁻¹なる定数である[19]。見積られた0.1 MPaでの回転相関時間と回転に対する活性化パラメータをTable 4に示す。また、回転相関時間がDebye-Stokes-Einstein式により次のように η/T と関連づけられる。

$$\tau_c \propto \frac{\eta}{T} \quad (10)$$

種々の温度および圧力下でのESRスペクトルから見積った τ_c を η/T に対してプロットしたところ、粘性係数の大きいところではその直線関係より外れてくる傾向があり、回転運動に対する微視的考察の必

Table 4. Rotational correlation times (τ_c) and activation parameters in 5-methyl-3-heptanol at 298 K.

	5-DOXS	12-DOXS	16-DOXS
$10^{10}\tau_c/\text{s}$	5.94	5.57	2.79
$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	28	28	29
$\Delta S^\ddagger/\text{kJ}^{-1}\text{mol}^{-1}$	26	26	34
$\Delta V^\ddagger/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	42	40	39

要性が伺える。粘性係数の小さいところでの直線部分から式(10)に従い分子の見かけの大きさ(半径)を見積ったところ、5-と12-DOXSはほぼ同じであったが、16-DOXS(N-O基が分子の端についた化合物)の半径は前者の半径の約0.75倍である。このラジカルが見かけ上小さくふるまい、回転速度が他の物より速くなっていることは長鎖化合物の運動状態を反映しているものである。活性化パラメータ $\Delta H^\ddagger$, $\Delta V^\ddagger$ にラジカル種による顕著な違いはみられないが、 $\Delta S^\ddagger$ は16-DOXSが他のものに比べて明らかに大きくなっている。これらの事実より、長鎖分子の液相中での運動状態の詳細について現在検討中である。

参考文献

- [1] N. Edelstein, A. Kwok, A. H. Maki: J. Chem. Phys., **41**, 179-183 (1964), "Effects of Hydrostatic Pressure on Linewidths of Free Radicals in Solution. I. Anisotropic Region."
- [2] W. M. Walsh Jr., N. Bloembergen: Phys. Rev., **107**, 904-905 (1957), "Paramagnetic Resonance of Nickel Fluosilicate under High Hydrostatic Pressure."
- [3] W. Plachy, T. J. Schaafsma: Rev. Sci. Instrum., **35**, 1590-1594 (1969), "Microwave Helices in Electron Spin Resonance Studies at High Pressure or Very Stable Temperatures."
- [4] J. Hwang, D. Kivelson, W. Plachy: J. Chem. Phys., **58**, 1753-1765 (1973), "ESR Linewidths in Solution. VI. Variation with Pressure and Study of Functional Dependence of Anisotropic Interaction Parameter, κ ."
- [5] J. S. Hwang, K. V. S. Rao, J. H. Freed: J. Chem. Phys., **80**, 1490-1501 (1976), "An Electron Spin Resonance Study of the Pressure Dependence of Ordering and Spin Relaxation in a Liquid Crystalline Solvent."
- [6] K. W. Boddeker, G. Lang, U. Schindewolf: Angew. Chem. Internat. Edit., **8**, 138-139 (1969), "ESR Measurements under Pressure: Effect of Pressure on Chemical Equilibria involving Solvated Electrons."
- [7] P. R. Mariott, D. Griller: J. Am. Chem. Soc., **103**, 1521-1525 (1982), "Studies of Free Radicals at High Pressures. 2. Kinetics for a Variety of Reactions."
- [8] W. J. Le Noble, P. Staub: J. Organomet. Chem., **156**, 25-31 (1978), "Reaction in Solution under Pressure." S. Cannistraro: Rev. Sci. Instrum., **55**, 996-997 (1984), "Simple System for High-Pressure EPR Measurements on Aqueous Samples."
- [9] Y. Sueishi, N. Nishimura, K. Hirata, K. Kuwata: Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, 4253-4257 (1988), "ESR Studies of Solvent and Pressure Effects on Spin Exchange of Nitroxide Radicals in Solution."
- [10] Yu. N. Molin, K. M. Salikhov, K. I. Zamaev: *Spin Exchange*, Springer-Verlag, 1980.
- [11] Y. Sueishi, N. Nishimura, K. Hirata, K. Kuwata: Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 252-254 (1990), "ESR Studies at High Pressure. II. Spin Exchange of 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxo-piperidinyloxyl in Protic and Aprotic Solvents."
- [12] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941.
- [13] W. Plachy, D. Kivelson: J. Chem. Phys., **47**, 3312 (1967), "Spin Exchange in Solutions of di-Tertiary Butyl Nitroxide."
- [14] Y. Sueishi, M. Kuzukawa, S. Yamamoto, N. Nishimura: Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, 2188-2191 (1991), "ESR Studies at High Pressures. III. Spin-Exchange Reactions of Some Nitroxide Radicals in Acetone and Hexane"
- [15] Y. Sueishi, M. Kuzukawa, S. Yamamoto, N. Nishimura: Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 3118-3121 (1992), "ESR Studies at High Pressures. IV. Spin-Exchange Reactions of Various Types of Nitroxides in Some Low-Viscosity Solvents."
- [16] Y. Sueishi, K. Kuwata: Chem. Phys. Lett., **160**, 640-643 (1989), "Pressure Effects on the Electron Spin Relaxation of Several Radicals in Solution."
- [17] J. H. Freed: J. Phys. Chem., **71**, 38-51 (1967), "Theory of Saturation and Double Resonance Effects in Electron Spin Resonance Spectra. II. Exchange vs. Dipolar Mechanisms."
- [18] Y. Sueishi, N. Nishimura, K. Hirata, K. Kuwata: J. Phys. Chem., **95**, 5359-5361 (1991), "An ESR Study of Pressure Effects on the Inclusion-Complex Formation of Cyclodextrins with Di-tert-butyl Nitroxide."
- [19] J. Martinie, J. Michon, A. Rassat: J. Am. Chem. Soc., **97**, 1818-1823 (1975), "Nitroxides. LXX. Electron Spin Resonance Study of Cyclodextrin Inclusion Compounds."

(1993年3月15日受理)