

ではスピン非局在化(電荷移動によって)機構が支配的であることが明らかにされた。さらに、(2)において、ハロゲン引抜き反応の機構との関連についても触れた。これらの応用としてC=Oの $n \rightarrow \pi^*$ 三重項状態による水素引抜き反応についても触れ、スピンの分子間伝達機構とラジカル引抜き反応との関連をのべた。

18. 磁気共鳴による化学反応の研究

北大 工 相 馬 純 吉

磁気共鳴を化学反応研究の手段と考える時、まず第一に思いつくことはESRの応用である。ESRによって反応の中間生成物である遊離基を敏感に検知し同定しうるので、ESRを利用し、反応途中の遊離基を同定し、その時間的变化を追跡するならば、反応について有用な知見を与えるであろう。しかし、この場合に問題になるのは遊離基の寿命がESRの通常の測定時間に比し、一般にはるかに短いことである。したがって、ESRを反応の研究に用いる場合には、測定方法に何等かの工夫を加えることが必要となる。この目的のために考案され、成功を収めている手段は次の二つである。第一はrapid scan法であり、磁場を早く掃引することにより、不安定な遊離基が変化しない程度の短時間にESRスペクトルを測定する方法である。このrapid scanによる観測を一定時間毎にくり返すことにより、遊離基の時間的变化を追跡しその結果より化学反応についての知見を得ようとする。第二の方法は、Sampling法ともよばれるべき方法で、磁場掃引は通常のみであるが、寿命の短い遊離基を繰返し生成することにより、短寿命ラジカルのESRスペクトルをsampling pointで観測し、短寿命ラジカルからのESRスペクトルを得、それに基づいて遊離基を同定し、その変化を追跡しようという試みである。上記二方法は一長一短がある。たとえば、測定可能な遊離基の寿命についていえば、rapid scan法ではせいぜい数m secであるのに対し、sampling法では 1μ secの短寿命の遊離基に対しても応用できるのでsampling法が有利である。一方sampling法は同じ条件でくり返し遊離基生成が可能な系に限られるので、その応用範囲は限られる。従って、この方法は一般の化学反応に応用できず、

相馬純吉

この点では rapid scan 法が有効である。

NMR は一般に測定時間が ESR よりさらに長いので化学反応の研究には適当な実験手段ではない。しかし、最近、化学反応途中の遊離基の常磁性に由来する NMR の polarization が観測された。この現象は Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP) と呼ばえ、この現象を利用すれば反応の Precursor である遊離基についての情報が NMR の観測より得られるので、化学反応についての貴重な知見を得ることができる。しかし、本講演においては CIDNP についての詳細は省略した。

次に磁場共鳴の一方法であるイオンサイクロトロン共鳴 (Ion Cyclotron Resonance, ICR) を紹介し、気体中のイオン-分子反応に対する応用について述べた。ICR は一種の高感度の質量分析計として利用され、これだけでもイオン-分子反応に種々の応用が可能である。さらに、ICR 二重共鳴 (ICDR) を利用すれば気体内イオン-分子反応のそれぞれの素反応について反応イオンと生成イオンとの関連を直接に確認することができるので、イオン-分子反応について貴重な直接的知見を提供する。反応イオンのエネルギーを変化させ、イオン-分子反応を ICDR で観測することにより、その反応速度のエネルギー依存性を実験的にきめることが可能であり、その結果、多くのイオン-分子反応においてはこの速度定数はエネルギーに依存することが認められた。一方、点電荷と近似したイオンと分子との反応では、その速度定数はイオンのエネルギーに依存しないと理論的に結論されている。ICDR の実験結果はこの理論からの結論と一致せず、この不一致の原因は将来解決されねばならない興味ある問題であろう。

19. 分子線による反応素過程の追求

京大 理 楠 勲

分子線による化学反応の研究は、衝突論の立場から反応素過程を追求することを目的としている。すなわち、 $A + B \rightarrow C + D$ の反応をみるとき、分子の内部状態をラベルした $A(i) + B(j) \rightarrow C(k) + D(l)$ の素過程にできるだけ還元して考察し、その反応を支