

Iminoxyl Biradical의 합성과 분광학적인 연구

梁鼎成 · 蔡熙珠* · 呂鐵鉉*

慶南大學 化學科

*延世大學校 理科學 化學科

(1980, 12, 11 접수)

Synthesis of Iminoxyl Biradical and the Spectroscopic Study

Jung-Sung Yang*, Hee Ju Chae and Chul-Hyun Yo*

Department of Chemistry, Kyongnam College, Masan 610, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received Dec. 11, 1980)

요약. Iminoxyl biradical은 biradical spin probe로 액체결정에 주입시켜 그 결정의 director 분포에 관한 역학적성질을 조사하는데 유용한 물질이다. 새로운 방법으로 iminoxyl biradical을 합성하는 과정에서 각 단계의 합성중간 생성물들을 녹는점측정과 NMR, IR, UV 및 Mass 등과 같은 분광학적인 방법으로 확인하였다. 최종 생성물인 iminoxyl biradical은 EPR 분광법으로 확인하고 두 spin 간의 상호작용도 EPR peaks로 고찰하였다.

ABSTRACT. Iminoxyl biradical may be useful biradical spin probe for the investigation of the dynamic distribution of the directors in some liquid crystal. The iminoxyl biradical has been synthesized by a new convenient method and the intermediate products of each step were identified by the measurement of melting point and spectroscopic methods such as IR, UV, NMR and Mass spectrometry. The final product, iminoxyl biradical, was identified by the electron paramagnetic resonance spectroscopy and the interaction between two spins of the radical was discussed based on the EPR peaks.

1. 서론

특성화된 컨쥬게이션(characterizing conjugation)과 비편재화(delocalization) 효과에 대한 지표(criteria)들은 이론화학분야에서 광범위하게 고찰되어 있다. Iminoxyl biradical에서 두원자군에 속해 있는 두 개의 radical spin은 상호작용 또는 스핀교환(spin exchange) 때문에 두 원자군의 반응성에도 서로 영향을 줄 수 있다고 기대된다. 이와같이 iminoxyl biradical은 이론적인면에서 유기반응성의 연구대상이 될뿐만 아니라 biradical spin probe로서 액정에 dope시켜 액정의 director 분포에 역학적 성질을 규명하는데 이용할 수 있는 spin label이다.

Shapiro¹와 그 공동연구자들은 고체 KOH(-15

°C)가 존재하는 THF(tetrahydrofuran) 용액에서 triacetonamine과 diacetylene을 축합시킨 후 그 생성물의 수산기를 제거(dehydroxylation)하고 산화(oxidation)시키는 과정을 통하여 iminoxyl biradical의 합성을 시도한 바 있다.

그러나 출발물질인 diacetylene의 합성 또는 분리²의 수율이 낮고 불안정하여 다음 축합과정으로 옮기기가 힘들어 위 방법으로 iminoxyl biradical을 합성하는데는 많은 어려움이 있다.

그런고로 본 연구에서는 위 방법이 아닌 새로운 편리한 방법으로 iminoxyl biradical을 합성하는 방법을 모색하게 된 것이다.

처음에는 THF 용액에 아세틸렌가체를 기포화(bubbling)시키면서 *n*-butyllithium 용액을 가하여 monolithium acetylides³를 만들어 triaceto-

namine 과 반응시켜 ethynyl기를 붙인 다음 축합하는 과정을 통하여 iminoxyl biradical 을 합성하려 하였으나 실패하였다.

그후 다시 monosodium acetylide 를 만들어 무수 triacetonamine 과 반응시켜 ethynyl기를 붙인 후 중합시키고 수산화제거 및 산화과정을 통하여 iminoxyl biradical 을 합성하는데 성공하였다. Iminoxyl biradical 을 합성하는데 수반되는 중요한 단계는 triacetonamine 에 ethynyl기를 붙이는 과정, 중합과정, dehydration 과정 및 oxidation 과정으로 나눌 수 있으며 그 각과정의 중간생성물들은 녹는점측정과 IR, UV, NMR 및 Mass 등과 같은 분광학적인 방법으로 확인하였다. 한편 최종생성물인 iminoxyl biradical 은 EPR 분광법으로 확인하였고 두 원자군에 각각 속해있는 두 spin 간의 상호작용은 액체질소 온도에서 EPR peaks 를 읽어서 고찰하였다.

2. 실험

생성물 확인과정에서 녹는점은 Thomas-Hoover 모세관 녹는점측정장치를 사용하여 측정하였다. 적외선스펙트라는 Perkin-Elmer IR 710B 분광광도계로 기록하고 자외선 분광광도계는 Shimadzu Model UV-200 double-beam spectrophotometer 를 사용하였다. NMR 스펙트라는 Bruker WH-270 superconducting NMR spectrometer 를 사용하여 기록하였고 이때 용매로는 MeOH 를 사용하였다. 최종 생성물인 iminoxyl biradical 은 Varian E-3 EPR spectrometer (X-band) 를 사용하여 확인하였다. 벤젠, 메틸알코올, 에틸알코올, 아세톤, *n*-헥산, 톨루엔 및 클로로포름등의 용매에 고체 iminoxyl biradical 을 용해시켜 EPR peaks 를 기록함으로써 용매효과를 보았다. 또한 액체질소 온도에서 EPR peaks 를 기록하고 nematic phase 5 liquid crystal 에 spin 을 dope 시켰을 때의 peaks 도 기록하였다.

합성과정에서 출발물질인 무수트리아세톤아민(anhydrous triaceton amine)은 수화트리아세톤아민(Eastman Kodak Co., reagent grade)을 에틸에테르(Merck Co., reagent grade)에 녹인 후 MgSO₄ (Baker)로 탈수시켜 사용하였다.

아세틸렌은 아세틸렌가스 봄베에서 나오는 가스를 dry ice-acetone trap, C-H₂SO₄ trap, NaOH tube 및 soda line (Anala R, analytical reagent) trap 을 차례로 통과시켜 정제한 것을 사용하였다.

2.1 4-Ethynyl-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinol 의 합성. 2l three-necked round-bottomed flask 의 오른쪽 가지는 NaOH pellet 을 채운관으로 보호한 dry ice-acetone condenser 가 연결되게 장치한다. 왼쪽가지는 teflon seal 을 끼워 유리다개로 닫고 그 flask 는 dry ice-acetone bath 에 담근 후 나트륨으로부터 증류된 약 500 ml 의 액체암모니아를 중심가지를 통하여 증류장치로부터 받는다. 중심가지는 증류장치를 Hershberg stirrer 로 대체한다. 왼쪽가지를 통하여 액체암모니아에 나트륨금속 (7.775g, 0.338 g-atom)을 잘게 잘라 넣고 다시 기체주입관을 통하여 아세틸렌가스를 흘려준다. 반응용액의 푸른색이 살아질때까지 30분간 반응시키고 여분으로 1시간 더 아세틸렌가스를 흘려준다. 무수트리아세톤아민 (20 g, 0.129 mole)을 반응용액에 가하고 계속해서 아세틸렌가스를 약 6시간동안 통과 시켜준다. 반응혼합물속의 암모니아는 물중탕(water bath)상에서 약간 가온하여 완전히 날려 보낸 후 건조된 질소가스를 반응용기에 흘려보낸다. 반응용기의벽은 에탄올(Merck Co., reagent grade)로 씻고 다시 56.4 ml 의 증류수로 씻어낸다.

머있는 고체는 여과한 후 증류수로 세척하여 준다. 젖은 그 고체를 묽은 초산에 녹이고 탈색제인 활성탄을 넣고 교반후 여과하여 그 용액에 묽은 KOH 용액을 가하여 침전시킨다. 침전을 여과하고 증류수를 세척하여 말린다. 이때 흰색 분말 13.07 g (56%)을 얻었으며 이물질의 용점은 208~210°C 이었다. 이 물질을 0.15 torr 압력하에서 승하시켜 녹는 점이 214~215°C 인 4-ethynyl-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinol 을 얻었다: NMR (MeOH) δ 1.26 (s, 12H), 1.73 (sex-tet, 4H), 2.83 (s, 1H).

2.2 1, 4-Bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-hydroxy-4-piperidyl)butadiyne 의 합성. 500 ml

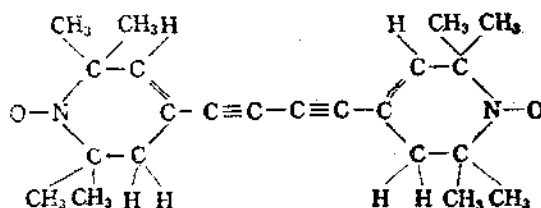
three-necked round bottomed flask에 mechanical stirrer을 장치하고 앞에서 합성한 4-ethynyl-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinol 6 g (0.033 mole)과 NH₄Cl 13.4 g, CuCl 8.43g, 6 N HCl 7.59 ml 및 33.35 ml의 증류수를 넣고 반응용액의 pH가 약 5.5 되도록 NH₄OH 용액을 충분히 가한다. 열가지에서 소결된 유리관(sintered glass tube)을 통하여 산소를 기포화(bubbling) 시키면서 반응용액을 2시간 동안 교반하여 준다. 반응혼합물을 NH₄OH로 강염기로 만들어 침전시킨 후 여과한다. 일차생성물 4.58g(78%)을 얻었으며 이물질의 녹는 점은 232~234°C이었다. 그 생성물을 아세트산수용액에 녹여서 탈색제인 활성탄으로 처리한 후 NH₄OH 용액으로 침전을 생성시켜 여과 세척 후 건조하여 녹는 점이 237~238°C인 흰색분말의 1, 4-Bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-hydroxy-4-piperidyl)butadiyne을 얻었다: NMR(MeOH) δ 1.25(d, 24H), 1.72(sextet, 8H), 3.35(s, 2H); IR(KBr) 3400, 2950, 1610, 1540, 1390, 1240, 1180, 1040, 780 cm⁻¹; UV(CH₃OH) λ_{max} 315 nm (ε 450), 293(530), 275(580), 258(2630), 243(4420), 232(4840).

2.3 Dehydration of 1, 4-Bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-hydroxy-4-piperidyl)butadiyne

또는 1-4-bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3-ene-4-piperidyl)butadiyne의 생성. 1, 4-Bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-hydroxy-4-piperidyl)butadiyne 1 g(2.78 m mole)을 65% H₂SO₄ 용액 20 ml에 혼합한다. 80°C 물중탕상에서 약 1.5시간 동안 아주 빨리 교반하여 혼합물을 완전히 녹여 준다. 그 후 반응 혼합물을 비이커에 옮겨담고 얼음중탕(ice bath)에서 냉각시킨 후 비이커벽을 통하여 NH₄OH 용액 5 ml를 서서히 흘러 보내서 반응액을 염기성이 되도록 한다. 이때 생겨난 흰색침전을 여과한 후 증류수로 여러번 세척한다. 그 침전을 초산에틸(Merck Co, reagent grade) 40 ml에 녹인 후 2g의 MgSO₄로 건조시킨다. MgSO₄를 여과하고 초산에틸(ethyl acetate)을 증발시켜 녹는 점이 118~12°C인 황백색분말 0.568 g (63%)을 얻었다. 이것을 메틸알코올에

서 재결정하였다: NMR(MeOH) δ 1.21(t, 24H), 1.98(s, 4H), 6.14(s, 2H); mass spectrum, m/e 324(M⁺), 325(M+1), 309, 294, 253, 147, 58.

2.4 1, 4-Bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-oxyl-3-ene-4-piperidyl)butadiyne의 합성. 정제한 1, 4-bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3-ene-4-piperidyl)butadiyne 0.2 g(0.62 mmole)을 순수한 메틸알코올 45 ml에 녹인 후 촉매로서 1 mg Trilon B와 0.2 mg의 Na₂WO₄을 가하고 30% H₂O₂(Merck Co., reagent grade) 2 ml가한다. 반응 혼합물을 알루미늄박지로 싸고 약 50°C의 물중탕 위에서 7일간 교반하여 준다. 옅은 주황색 침전생성물을 여과하고 증류수로 세척하고 건조시킨다. 이 분말을 메틸알코올에 녹여 재결정시켜서 0.15 g(68.6%)의 1, 4-bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-oxyl-3-ene-4-piperidyl)butadiyne 또는 iminoxyl biradical을 얻었다. 이 주황색 결정의 녹는점은 209°C이었다. Iminoxyl biradical의 구조식은 다음과 같다: IR(KBr) 2950, 1430, 1340, 1240, 860 cm⁻¹; UV(CH₃OH) λ_{max} 315 nm(ε 5360), 295(6580), 279(4820), 264(3310), 248(8690), 240(9600).



위 구조의 타당성은 결과 및 고찰에서 보는 바와 같이 EPR spectra로 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Monosodium acetylide 생성반응⁴과 부수트리 아세톤아민의 ethynylation (합성과정 2.1)은 액체암모니아용액에서 연속반응으로 이루어진다. 아세틸렌가스의 발화성, 액체암모니아의 기화성 및 나트륨금속의 물과의 폭발적 반응성등 모두가 위험한 반응으로 후드내에서 반응이 조작 및 수행되어야 하고 또 안전에 주의하여야 한다.

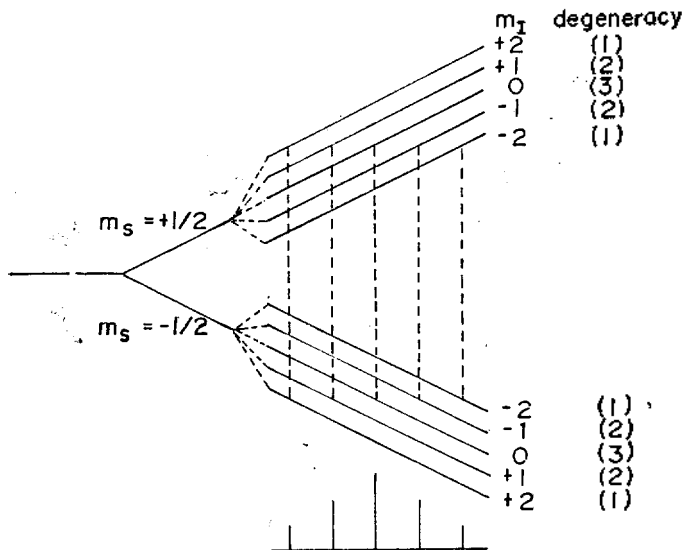


Fig. 1. Hyperfine splitting by two N^{14} nuclei of the iminoxyl biradical, degeneracy and the expected EPR spectrum.

나트륨금속은 물 또는 액체암모니아와 직접적인 접촉을 피하기 위하여 석유에 보관된 Na 금속을 취하여 잘게 잘라서 n -헥산에 넣는다. 빈반응용기에 먼저 에테르를 넣고 그곳에 n -헥산에서 취한 Na 금속 조각들을 넣고 그 위에 액체암모니아를 증류하여 가하는 순서를 밟아야 한다. 이 과정에서 ethynylation 된 중간생물의 수율이 56%로 낮은 것은 탈색과정의 손실이 많았던 것으로 생각한다. 2.2의 중합과정에서 가장 중요한 것은 pH를 잘 맞추는 것이다. pH가 잘못되면 중합반응이 일어나지 않고 따라서 수율이 낮아지며 알칼리성으로 만들어 침전을 회수하는 데도 NH_4OH 를 과잉으로 가하여야 한다. 2.3의 합성과정에서 생성된 1,4-dis(2,2,6,6-tetramethyl-3-ene-piperidyl)butadiyne은 녹는점이 $118\sim 120^\circ C$ 이었으나, 다른 연구자의 데이터가 없어 비교 검토할 수 없었다.

Rozantsev⁵는 1,4-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-4-piperidyl)butadiyne에서 수산기를 제거시키지 않고 산화시켜 자유이중기 (free biradical)를 합성한 바 있다. 이론상 두원자종에는 방향성 코리가 없고 수산기와 $>N-H$ 기가 인접하지 않았으며 입체적 효과도 없어 수산기가 $>N-H$ 기 산화속도에 어떤 영향을 주지 못

할 것이다. 그 산화과정은 어두운 곳에서 1.5개월간 방치하여 이루어졌었다.

그러나 2.4 산화과정에서와 같이 본 연구에서는 반응기를 알미늄박지로 싸고 약 $50^\circ C$ 에서 자기 교반기 (magnetic stirrer)로 교반하여 산화반응 시간을 7일간으로 단축할 수 있었다. 물론 최종생성물인 iminoxyl biradical의 수율도 1.5개월 산화시키는 경우보다 개선되었다. 이와 같이 합성된 iminoxyl biradical의 양쪽원자군에 각각 $N=O$ 기가 있으므로 묽은 용액에서는 hyperfine splitting이 일어나 Fig.1에서

보는 바와 같이 5개의 line을 갖는 EPR spectra가 기대된다. 이때 spectra의 line intensity는 이론적으로 degeneracy에 따라 1:2:3:2:1로 나타날 것이 기대된다.

실제로 Varian E-3 EPR spectrometer로 field set: 3339 Gauss, scan range: ± 50 Gauss, time constant: 0.1 sec., scan time: 4 min. modulation amplitude: 0.63 G, modulation frequency: 100 KHz., microwave power: 5.00 mW, microwave frequency: 9.425 GHz,의 최적 조건에서 iminoxyl biradical의 EPR spectra를 기록하였다.

생성된 iminoxyl biradical 원액 (재결정하기전)의 spectra는 5 line이 smart하게 나오지 않아 본 논문에서 실리지 않았다. 5 hyperfine lines을 자장이 낮은 왼쪽부터 line 번호를 (1), (2), (3), (4), (5)로 표시한다면 lines (1), (3), (5)는 degeneracy⁶에 따라 line intensity 제대로 나타난다. line (2), (4)는 기대보다는 아주 작은 intensity를 보이는데 이것은 액체 상에서 molecule의 tumbling이 제대로 되지 않아 그 lines에 대응하는 resonance의 확률이 떨어지기 때문이다. 이들 5선중 line (1)과 line (5) (outer two lines)간의 line width는 29.25 Gauss이었다. 같은

방법으로 생성된 고체 iminoxyl biradical의 EPR spectra도 불규칙한 5 line을 보였는데 이것도 또한 solid molecule의 tumbling 불가능에서 연유된 것으로 볼수있었다. Outer two lines간의 line width는 28.25 Gauss이었다.

위에 사용한 EPR spectrometer로 최적조건도 대동소이하게 조절하고 iminoxyl biradical을 다음 몇가지 용매에 용해시켜 EPR spectra를 기록하였다. 그중에 CHCl₃ 용액의 EPR spectra는 예로써 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 다른 몇가지 용매에서 모두 smart 5 lines이 degeneracy에 따라 peak intensity도 이론상 기대에 맞게 잘 나타났다. 이때 각 용매를 사용했을 때의 outer two line간의 line width는 각각,

Benzene: 29.25 G	Methanol: 30.50 G
Ethanol: 30.25 G	Acetone: 29.25 G
Toluene: 29.25 G	CHCl ₃ : 30.00 G

이었다. 위에 표시된 용매들은 모두 iminoxyl biradical 용매로 사용가능하다. 그러나 그 중에서도 line width로 보아서는 benzene과 acetone이 가장 좋다.

CHCl₃, C₂H₅OH 및 CH₃OH 등을 용매로 사용하면 line broadening 현상을 보이며 toluene의

경우는 line width는 좋으나 noise가 심하여 각각 용매로써 단점을 나타낸다. 한편 n-hexane을 용매로 사용한 경우는 peaks의 saturation⁷ 현상을 보여 peak의 intensity가 작고 resolution도 좋지 않은 hysteresis를 보여 용매로 사용할 수 없다.

Nematic phase 5 (nematic liquid crystal)에 iminoxyl biradical을 dope시켰을 경우의 EPR spectra는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 5 lines 중에서 처음 두선인 line (1), (2)는 기대하는 바와같이 나타났으나 더 높은 자장범위인 line (3)부터는 saturation 효과로 peak intensity가 줄어들고 line (4)는 line shape를 보기 힘들 정도이며 line (5)는 다시 포화효과를 작게 받아 회복되는 line shape를 보인다. 이것은 nematic phase 5에 dope된 iminoxyl biradical spin molecules이 다른 용매내에서와 같이 tumbling이 자유롭지 못하므로 이에 따라 resonance probability에 제한을 받거나 saturation되어 우리가 기대하는 Gaussian line을 보이지 못하는 것이다.

그러나 고체 iminoxyl biradical의 outer two line width와 같이 line width가 28.25 G인 것은 nematic phase 5가 고체에 대응하는 mole-

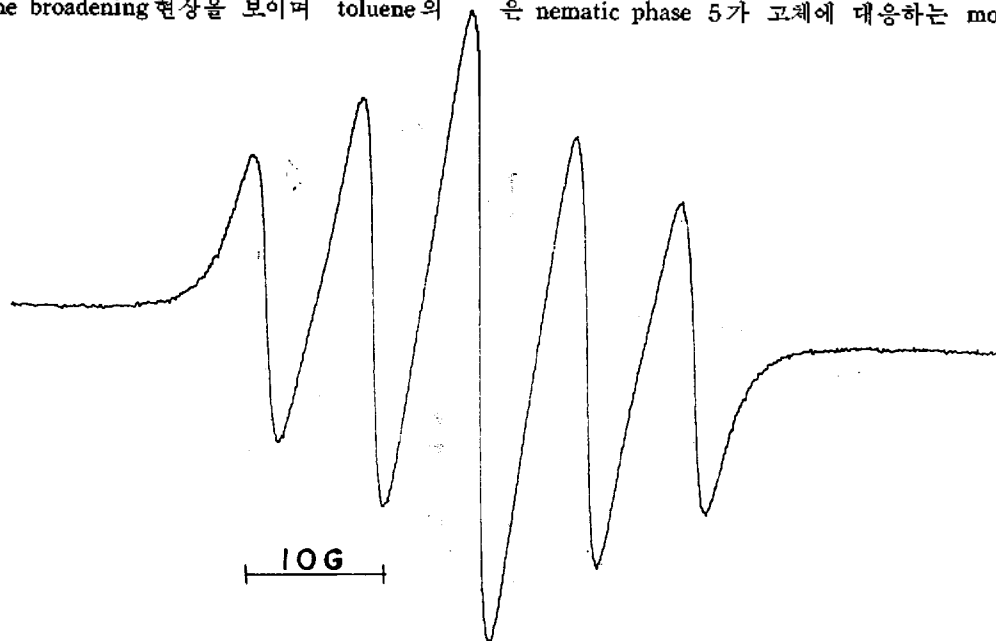


Fig. 2. EPR spectrum of a dilute chloroform solution of the iminoxyl biradical at room temperature.

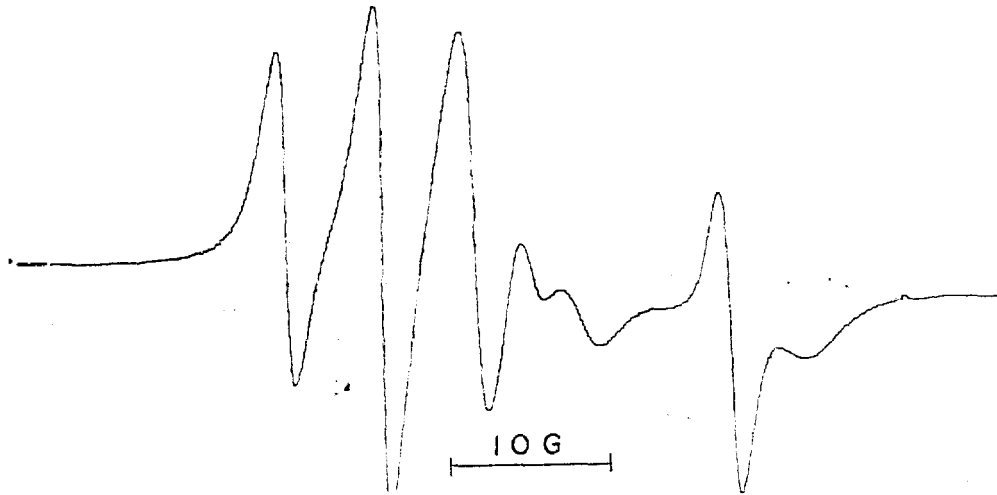


Fig. 3. EPR spectrum of the iminoxyl biradical spins doped in nematic phase 5 at room temperature.

cular arrangement 또는 director distribution의 규칙성을 나타낸다고 볼수 있다. 원래 각각 하나의 짝을 이루지 않은 전자⁸를 가진 두 원자군이 결합하여 하나의 biradical을 형성한다. 이 biradical에 대한 가장 큰 관심은 두 원자군간에 전자를 교환하는 상호작용이다. 두 원자군간에 빠른 전자교환(strong coupling)이 일어날 때는 biradical의 기저상태는 singlet이거나 또는 triplet이 될 것이다. 그 교환이 약할 때에는 이 biradical의 EPR spectra는 두 독립적인 doublet radical의 결합에 의하여 기대되는 spectra⁹와 같다.

Iminoxyl biradical에 있는 두 원자군에 속한 스핀간의 상호작용(또는 전자교환)을 보기 위하여 액체 질소 온도에서 몇가지 용매에 녹인 iminoxyl biradical 용액들의 EPR spectra를 기록하였다. 용매의 종류에 따라 분해능이 좋은 것부터 나열하면 C_2H_5OH , CH_3OH , $CHCl_3$, acetone, toluene 및 benzene 등의 순이지만 보는 각도에 따라 순위가 바뀔 수도 있다. 예로서 액체질소 온도에서 iminoxyl biradical의 ethanol 용액의 EPR spectra는 Fig. 4에서 보는 바와 같다.

물론 iminoxyl biradical 원액, 고체 및 nematic phase 5에 dope 시킨 경우도 각각 액체질소 온도에서 EPR spectra의 분해능이 좋지 않았고

유사한 peaks를 보여 그 한계로 nematic phase 5에 dope 시킨 경우의 spectra를 Fig. 5에서 볼 수 있다. 한 원자군의 spin은 $\langle N-O \rangle$ 로 표시되는 바와같이 이 spin에 $m=1$ 인 질소가 있어 EPR spectra는 intensity가 같은 3개의 line으로 hyperfine splitting이 일어나고 두 원자군에 있는 spin간에 약한 상호작용이 일어난다면 두 doublet radical의 결합(combination)에 대하여 기대되는 spectrum을 보여야 할 것이다. 그러나 Fig. 4나 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 거의 peaks를 구별할 수 없을 정도로 resolution이 좋지 못하다.

이 line들의 combination된 상태를 정확히 분석하고 line width를 알 수만 있다면 spin간에 상호작용 에너지를 알 수 있으며 Hamiltonian의 2차 섭동항의 계수에 대응하는 T 또는 A -tensor (hyperfine tensor)도 알 수 있다. 이 spectra에서는 두 spin간에 아주 약한 상호작용 또는 전자교환(coupling)을 한다고 결론지을 수 밖에 없다. 이것은 두 원자군간에 biacetyl기가 있어 너무 거리가 멀기 때문에 spin exchange가 힘들어진 것이다. 만일 두 phenyl 기간에 monoacetyl기가 있는 biradical만 합성한다면 spin간의 상호작용에 더 좋은 EPR spectra를 얻을 수 있다고 기대된다.

이상 논한 바와 같이 iminoxyl biradical 합성

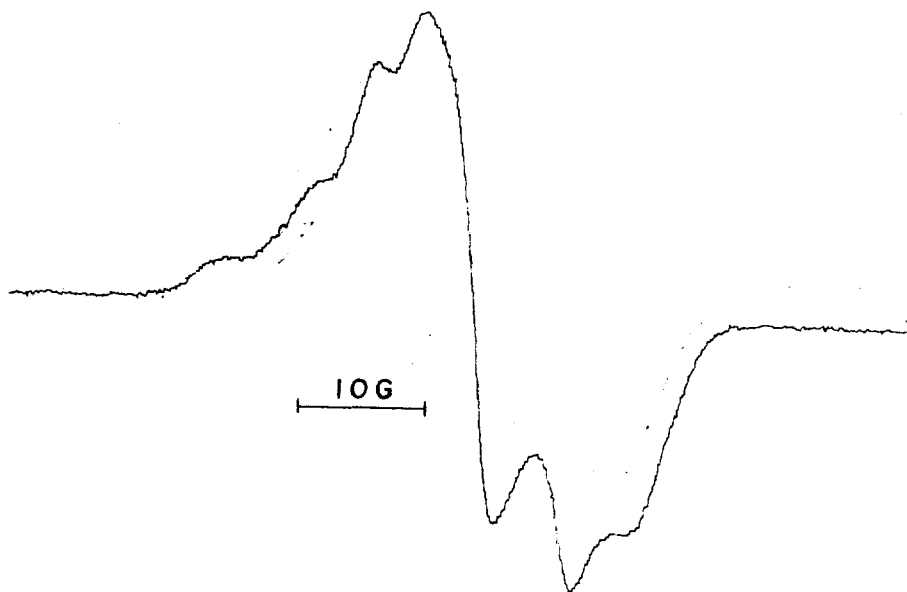


Fig. 4 EPR spectrum of a dilute ethanol solution of the iminoxyl biradical at liquid nitrogen temperature.

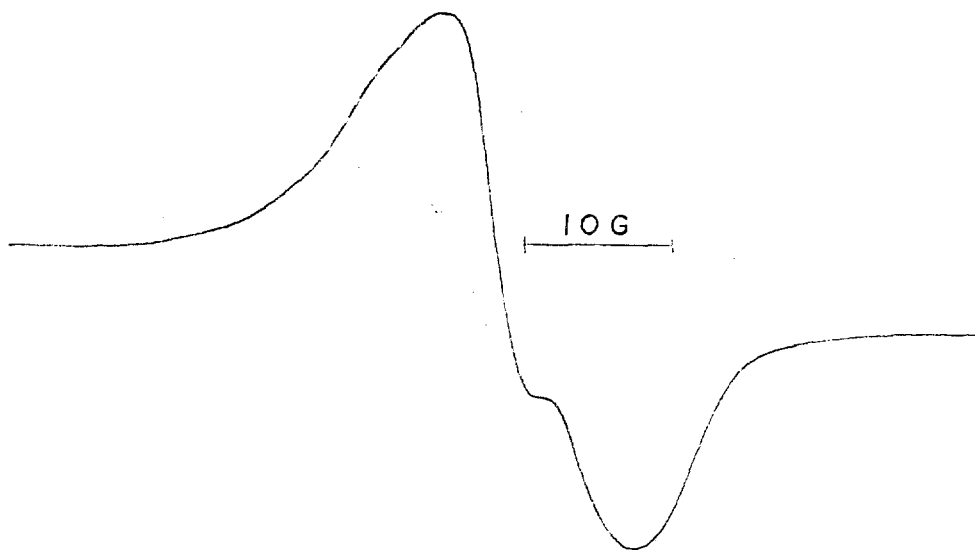


Fig. 5 EPR spectrum of the iminoxyl biradical spins doped in nematic phase 5 at liquid nitrogen temperature.

은 diacetylenes 공업에 합성법 자체의 이용 뿐만 아니라 두 spin 간의 상호작용의 이론적인 면과 liquid crystal의 director 분포에 관한 bi-radical spin label로도 사용할 수 있다는 면에서 본 연구의 의의를 갖게 된다.

도움을 주신 전북대학교 이과대학 화학과 박국태 교수에게 감사드립니다. 아울러 본 연구의 재정적인 지원을 하여 주신 문교부 당국에 감사의사를 포함합니다.

REFERENCES

1. A. B. Shapiro, M. G. Goldfield and E. G. Rozantzev, *Tetrahedron Letters*, 24, 2183 (1973).

본 연구의 예비실험에 도움을 준 Weizmann 연구소의 Dr. R. Poupko와 본 연구 논문작성에

2. M. F. Shostakovskii and A. V. Bogdanova "The Chemistry of Diacetylenes", P. 1~9, John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1974.
3. M. M. Midland, *J. Org. Chem.*, **40** (15), 2250 (1975).
4. W. B. Lutz, S. Lazarus and R. I. Meltzer, *J. Org. Chem.*, **27**, 1695 (1962).
5. E. G. Rozantsev, *Teoreticheskaya Eksperimentalnaya Khimiya*, **2** (3), 415 (1966).
6. A. Carrington and A. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", P. 54~80, Harper & Row, New York, 1969.
7. M. Bersohn and J. C. Baird "An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance", P. 45~61, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
8. S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1374 (1967).
9. J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance", P. 250~255, McGraw-Hill Book Company, New York, 1972.