合成と放射線

Synthesis and Ionizing Radiation

広 田 鋼 蔵*

Kozo HIROTA

元来、放射線というものはわたくしどもにありがたい効果を及ぼさないもので、建設よりも破壊がその本性である。しかし毒も使いようで薬になり、すでに放射線を合成化学へ応用する研究はちやくちやくと進んでいる。このような放射線と合成との関係についての講演のご依頼がありましたが、いよいよ講演の準備となつて、なかなかむずかしいことがわかつた。というのは、これについては多くの人々が講演会で話され、雑誌にかいていられるからである。そこで講演の焦点を少ししぼつて放射線反応の特性についてさいきん考えていることを申し上げご批判をこうことにする。

本論に入るにさきだち、多少放射線について説明する必要がある。まずこれから申し上げる放射線は正確には高エネルギー放射線とか Ionizing Radiation とか申すべきものである。これを量的にいえば keV ないし MeV 単位のエネルギーを有する粒子線 (β 線, α 線, プロトン線, 中性子線など) と光子線 (X 線, γ 線など) との総称である。もちろんこの定義は多少不明確で、100 eV の電子線でも放射線としての特性を示すので、質量分析計におけるスペクトル**を放射線反応の基礎的研究に利用できる。反対に 10 MeV の放射線もときには利用されるが、これくらいのエネルギーとなると、原子核反応を生ずる割合がまし、機作の解明ばかりでなく、照射した物質が放射性を帯びたりして、新たな研究領域となるであろう。

次に放射線がこのように種類があるならば、どれを用いるかにより効果の差も生ずるであろう。そこで主な場合について第 1 次的に生ずる過程 (初期過程) を図 1 に示しておいた。(図の黒丸は分子の励起とイオン化を、⊕ と ⊖ とはそれぞれ、陽イオンと陰イオンの生成、 $-e$ は電子の放出を示している)。このように粒子

● 励起とイオン化 ⊕ 陽イオン ⊖ 負イオン

図 1 放射線の物質に対するおもな 1 次効果

線と光子線のいずれをとわず、たいていの場合に分子の励起とイオン化とを生じ、ただおそい中性子線では原子核反応もおこる。このように粒子線と光子線とに大した差がないのは、光子によりたたき出された高エネルギー電子が粒子線としての効果を示すからである。しかし細かい点を言へば、放射線により、分子の励起やイオン化

* 大阪大学理学部 (大阪市北区中之島 4)

** 普通の質量分析計では、衝撃電子が 50~100 eV の範囲で加速されるようになっていく。

の生ずる確率やその空間的分布も異なるから、多少の効果の差はあるはずで、実際、そういうことも認められている*。

次に初期過程で生ずる励起分子やイオンの運命は、結局ラジカルや安定な分子となるが、大きなエネルギーを有するから、その間に多くの過程を経るであろう。しかも励起分子や励起イオンは紫外線などによる場合とちがひ、電子状態が著しく高いから、特種の性質を持っている。この点については II にしする。

I. 放射線反応と光化学反応との比較

従来の反応のうちで、放射線反応は光化学反応ともつとも似ているから、これとの比較をしながら、前者の特性を説明しよう。一般にいうと、光化学のなしうる反応はすべて放射線化学も可能で、さらに後者は前者の不可能とする反応も進行させる。その内で興味がある若干の反応を表 1 に示す。

表 1 放射線による特種の反応

まず両反応で可能な例で比較しよう。それに適当な例に BHC の生成がある。

以前から紫外線により行われるこの反応は ⁶⁰Co の γ 線⁴⁾を用い容易に行われ、しかも石英管でなく金属管によつても十分に進行させようという利点がある。こういう例⁵⁾はいろいろあるが、どの場合も同一の機作で反応が進行すると限らない点は注意すべきであろう。その例はヘプタンのスルホクロル化にみられる。

この反応は四塩化炭素溶液中でおこり⁶⁾、これが次の連鎖反応によることが知られている。

これに対し、⁶⁰Co の γ 線照射によつても反応がおこる

が、反応の生起過程が次のようにちがっている⁷⁾。

なお、この場合にはヘプタン中に SO₂ と Cl₂ とを直接導入して反応を進められるので、大量の生成物を得ることができる。参考までに Henglein らの用いた装置を図 2 に示しておく。照射源は ⁶⁰Co 71C で、これは必要に応じ、上下しうようになつてい

図 2 ヘプタンのスルホクロル化装置

このような結果は、光化学で用いられる紫外線のエネルギー量子がかろうじて原子間の結合を切る程度であるのに対し、放射線では何回も切ることができるほどのエネルギーを多く有する粒子だからである。けれども放射線であつても衝突したどの分子にも作用を及ぼすわけではなく、1 以下の確率をもつて分子の励起またはイオン化を行う。しかもその確率は物質により異なる。この点は、特定の波長の紫外線を吸収する度合が物質により異なるのと同じである。しかも両者の間に一定の相関関係はない。前述のヘプタンのスルホクロル化反応の生起過程が、紫外線では塩素が光子のエネルギーを吸収するに対し、γ 線ではヘプタンがそのエネルギー粒子を吸収するのはその一例である。

次に、再反応に大きな差の生ずる原因として、放射線反応ではイオンが生ずる点をあげるべきであろう。これは本反応で使用されるエネルギー量子がいちじるしく大きいためであり、イオンの重要性については II で詳しくのべる。同一な理由により、高分子重合体の架橋反応や、固状物質の重合が行われる(表 1)。その中にはエチレンの低圧重合というよく知られた反応もふくまれ、これについて言及する必要はあるまい。

II. 放射線反応の初期過程

放射線の物質に対する初期過程は、以前には生成イオ

* 図において (A), (B), (C) の黒丸の間隔の大小で、3 放射線の一般的关系を示した。具体的効果の差を示す例: 純水は α 線によつて分解されるが、γ 線、X 線ではほとんど分解されない。

ンによるとされ、いわゆるクラスター説が有力であつた。ところが 1930 年代にいたり、Eyring らがラジカルによつて実験事実を説明できることを示し、ラジカル説が有力となり、現在では広く認められている。この点を検討するため、ラジカル説の実験的支持を与えた Essex ら⁸⁾の研究を紹介しよう。

かれらは多くの実験を発表しているが、最初のものはアンモニアの α 線 (Ra+MsTh) による分解である。反応器は図 3 の

ごとくで、放射線をあてて反応を行わせながら両端の電極に電位差をかけ、生成イオンを除去できるようにしてある。と

図 3 アンモニアに対する α 線照射の電場効果

を十分大きくし、飽和電流の状態とし、生成イオンをたちにとり去つても、反応速度はそれほど低下しなかつた。表 2 に生成イオンあ

表 2 アンモニアの α 線分解の電場効果

T°C	PNH ₃ (cm)	電位差 (V)	イオン 収 率
30	62	0	1.17
	62	1071	1.17
	62	14900	1.08
100	76	0	2.42
	77	1118	2.06
	76	10500	2.01

たりの分解量 (イオン収率) と電圧との関係を示してあるが、30°, 100°において、ともに飽和電場にしても反応は進行している。とすればイオンでなくラジカルによる反応

も共存しているとみるべきである。よつてイオンとともに励起分子から生ずるラジカルまたは直接に生ずるラジカルが放射線反応において役割を演ずることを認めねばならない。

以上の実験はラジカル説の支持となつたが、同時にイオンの果す役割を否定したものでないことも注意すべきであろう。実際、炭化水素として最もかんたんなメタンの分解についてさえ、まだ両方の説が主張されているが、おそらくともに正しいものであらうと考える。従来のクラスター説によると、メタンからエタンの生成は次のようになる。(α 線を用いた時。)

この $(\text{CH}_4)_2^+$ がクラスターである。これに対しラジカル説ならば

これに対し、最近 Lampe⁹⁾ はメタンを 2 MeV の電子線照射をした結果と質量分析計による結果とをまとめて*、エタンは次のようなイオンを経る機作を提出している。

なお、このような結果は、前述したようにラジカルにしてもイオンにしても普通のものよりエネルギーが多い励起状態にあることである。したがつて変つた反応がおきたとしても不思議はない。

III. 気体イオンの特性

質量スペクトルは、気体試料を一定電位で加速された電子で衝撃し、生じたイオンを電場と磁場とで分離して順次集イオン電極に到達させ、その電気量を m/e の順に記録したものである。一定装置を一定条件で運転すれば、このスペクトルは物質により不変であり、しかも共存物質の影響を受けず、各ピークの高さは試料圧に比例する**。これが質量分析計をガス分析に利用できる理由である。ところがこのスペクトルは電子線照射による初期過程の生成物とみることができから、それ自体の研究が放射線反応の研究題目となる。特に、同位元素トレーサー法を併用して始められたこの種の研究はそういう目的に適している。わたくしども¹⁰⁾も CH_3OH と CH_3OD とのスペクトルを比較し、さきに γ 線照射の場合¹¹⁾と反対に低エネルギー線によると C-H の方が O-H より切れやすいという結果を得た。次に気体イオンの興味ある特性を紹介する。

一般に、ある化合物のスペクトルは、親イオン (二分子イオン) とその分解により生じた子イオン (= フラグメントイオン) との集りとして解釈できるが、ある種の炭化水素では、それでは説明できないイオンも出現する。たとえばエチレンのスペクトル中には $m/e=15$ のイオンがわずかではあるが必ず見出される。これは $\text{C}^{13}\text{H}_2^+$ としては少し多いので CH_3^+ によると考えられている。

* その理由の一つ: I により CH_3 , C_2H_5 などを scavenge させても、 $\text{CH}_3:\text{C}_2\text{H}_5$ の比は変わらないからラジカル説のようにして C_2H_5 はできぬ。

** このような特性を有するように質量分析計は作られているというべきかも知れない。

ところが C_2H_4 がどんな切れ方をしても CH_3^+ はできないから、2次的にできたか、または不安定な親イオンが結合の変化を生じ (たとえば CH_3^+-CH)、これがこわれたと解すべきである。こういうイオンは高級炭化水素のスペクトルでは珍らしくない。これを再配列イオンという。これの生成を論ずる興味ある論文が昨年から表われているので、これを紹介する。

第一に常 n -ブタンと次の4種の重 n -ブタンとの質量

スペクトルとを比較検討した McFadden らの研究¹³⁾の一部をのべよう。いま、それらのスペクトルの内、 $m/e=18, 17, 16, 15$ のイオンピーク量を全イオンピーク量の%として示すと次のようになる。

m/e	d_0 (C_4H_{10})	d_1	d_3	d_5	d_7
18	—	—	0.35	0.35	0.31
17	—	—	0.09	0.09	0.07
16	—	—	0.07	0.08	0.10
15	0.71	0.57	0.36	0.31	0.29

さて、 CH_3^+ は $m/e=15$ 、 CD_3^+ は $m/e=18$ であるから、16, 17 のピークは元来現われなはずのものである。したがって、この結果は再配列イオンによるものとしなければならない。しかも d_3 に $m/e=16$ が、 d_7 に $m/e=17$ が現われていることは不安定な親イオンにおいて、隣り合った炭素間についた水素同志のみならず、両端の炭素についたもの同志にも交換がおきるという結論を生ずる。また、その速さは C-C 結合の切れる速さにおとらぬことを暗示している。

第二に Rylander らの研究をのべる。かれらは現在までに3つの報告¹⁴⁾を出しているが、最も興味があるのは第2報の Tropylium ion の生成である。

一般にアルキルベンゼンの質量スペクトルには $C_7H_7^+$ (91) にあたるイオンが多量に検出される。普通これはベンジルイオンと考えられる。すなわち、次の反応

が進行すると考える。ところが Rylander らが D でベンゼン核または側鎖の水素を置換したトルエンのスペクトルを撮つところ、表3の結果を得た。

さて表3において、重トルエン d_0 の $m/e=92$ が親イ

表3 重トルエンの質量スペクトル

m/e	d_0 (C_7H_8)	$o-d$ (C_7H_7D)	$m-d$ (C_7H_7D)	$p-d$ (C_7H_7D)	$\alpha-d$ (C_7H_7D)	$\alpha-d_3$ ($C_7H_5D_3$)
95						p 100.0
94						96.3
93		p 75.7	p 75.6	p 75.5	p 77.4	50.8
92	p 67.7	100.0	100.0	100.0	100.0	3.49
91	100.0	10.8	10.6	11.1	13.3	2.76

註 p: 親イオン, — は親イオンからHまたはDがとれたと思われるイオン。数字は各最大ピークを100とする。

オンであるに対し、 $m/e=91$ は H が一つとれた子イオンである。これに対し、D の置換体では H または D のいずれがとれるかにより、 m/e が1および2だけ少ないイオンができる。しかし2だけ少ないイオンにはHが二つとれたものもまざる可能性がある。ところが、たとえば $\alpha-d$ の $m/e=92$ と 91 のピークの和を $m/e=93$ (親イオン) のそれと比べると、 $(100+13.3)/77.4=1.46$ となり、 d_0 における $m/e=91$ と $m/e=92$ (親イオン) との比 1.48 にほとんどひとしい。おなじことは $o-d$, $m-d$, $p-d$, $\alpha-d_3$ についてもいえる。そこで、表3において——を引いたイオン量は H または D がとれた子イオンによると推定できよう。次に H がとれたイオンと D がとれたイオンを比べよう。例として再び $\alpha-d$ をとると、両者の比は $100.0/13.3=7.5$ となり、 C_7H_7D 中の H:D = 7 にかなり近い。同様に $\alpha-d_3$ についても、その比は $96.3/50.8 \div 5/3$ で理論値に近い、また $o-d$, $m-p$, $p-d$ についても同様な結論となる*。とすると $m/e=91$ のベンジルイオンと称せられるものはむしろ7つの炭素の同等を表わす形、すなわちトロピリウムイオンの方が妥当といえる。したがって (A) 式の代りに、次の反応式

を採用すべきとなる。脚註にも注意したようにこの結論は多少疑点もあるが、質量分析の他の事実と比較し、またかれらの他の実験 (省略) と比較すると、トロピリウムイオンの生成を仮定すれば、理解できる事実は多い。

以上の結論が妥当であるか否かは別として、質量スペクトルの研究から、気体イオンの性質が安定分子のそれといちじるしくちがうことが明らかに結論されよう。

IV. 触媒性能の増進

放射線の高エネルギーなことを間接的に合成化学に利用する方法として、これによる触媒の活性化があげられ

* 注意すべきはスペクトルに表われるイオンは必ずしも一次的に生じたといえない。集イオン電極に到達するまでに変化するものもある。

** CEC 21-103 の装置では $m/e=15$ は $m/e=28$ (親イオン) の 0.6% (cf. 実験化学講座, I 上 p. 487 (1957))。しかしこの絶対値は装置により変る。

* やかましくいえば $o-m$, $m-d$, $p-d$ の場合には $\alpha-d$ ほど、理論値 7 にならない (むしろ 約9)。この点は結論にきいてくる重大な意味を持つが、Rylander のいうとおりにするした。

る。これは放射線損傷という現象を建設的に応用しようというわけである。まだ例としては少ないが、新しい研究分野として紹介しよう。

固体触媒にX線や高周波をあてながら反応を行わすと反応の促進作用が認められるという報告は以前から、内外ともに多数ある。最近のものとして、 V_2O_5 - TiO_2 系触媒に SO_2 酸化反応に及ぼすX線照射の影響の研究がある¹⁵⁾。この種の研究では、見出された効果が触媒のみによるものか、反応によるものか、あるいはその両者によるかはつきりしない。しかるに最近格子欠陥や不整配位が固体触媒の性能と可成関連があることがわかってきた。こういう点から、一度放射線にあてた触媒の性能変化が期待され、この点を検討することは興味があり、その結果によつては合成化学に寄与するであろう。こういう見地から放射線による触媒性能の増進の研究は最近着手され、工業に利用されているとも伝えられている。

以上の見地から発表された報文は表4の如くである。

表4 放射線の触媒に及ぼす効果

反 応	触 媒	放 射 線	結 果
1. ¹⁶⁾ エチレンの水素添加	ZnO+担体	γ 線	減 少
2. ¹⁷⁾ <i>n</i> -ヘキセン-1 の異性化	SiO_2	中 性 子 線	やや増加
その他の反応	"	"	効果なし
3. ¹⁸⁾ $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$	$V_2O_5 + K_2O$ +担体	γ 線	やや減少
	"	テスラ電流	正 効 果
4. ¹⁹⁾ エチレンの水素添加	Ni	A ⁺ 線	100 倍増加
	Pt	"	10 倍増加

1, 2, 3 においては、どちらかといえばかんばしい結果といえないが、4 においていちじるしい正効果が認められている。その理由を検討してみると、4 の研究ではアルゴンイオンにより触媒面をたたく方法をとっているので、表面が問題となる触媒作用に最も効果的であるためであろう、と考えれば3のテスラ電流による結果が正効果であつたことも理解できよう。

以上の結果は研究例も少く、記載も4をのぞきかたんで、基礎研究の域を脱しないが、今後さらにこの研究が発展すればあるいは合成化学に役立つであろう。

V. 結 語

以上、放射線と合成との関連性をのべ、今後放射線の広く利用されそうなことをのべたが、それにはいくたの基礎的研究課題が残されている。その主なものをあげておくことにする。

1. G 値*, これは物質によりかなりの差があり、0.1 ~ 数 10 まで変る。なぜこういう差があるかは理論的にも興味があるが、実用上にも大切な事柄であろう。

2. 共存物の効果。共存物には反応を促進させる増強効果と、阻害的に働らく保護効果があり、特に酸素のごとくいちじるしく放射線反応を支配する物質もある。したがつて、これはいずれも理論的に、また実用的に重要な事柄である。

3. 放射線の種類による差。これは物質によつては明らかにいちじるしい差があり、今後の研究を必要とする。

(昭和32年6月14日開催、本会関西支部 発会記念講演大阪商工会議所講堂にて講演)

文 献

- 1) A. Henglein, R. Schulz: *Z. Naturforsch.* **96**, 617 (1954)
- 2) T. Hasselstrom, M. C. Henry, B. Murr: *Science* **125**, 350 (1957)
- 3) B. Coleby: *Chem. & Ind.* **1957**, 111
- 4) *Chem. Eng. News* **31**, 1311 (1953)
- 5) C. B. Cook: *Chem. & Ind.* **1956**, 936
- 6) H. J. Schumacher, J. Stoff: *Angew. Chem.* **55**, 341 (1942)
- 7) A. Henglein, H. Url: *Z. Physik. Chem. (n.f.)* **9**, 285 (1856)
- 8) C. Smith, H. Essex: *J. Chem. Phys.* **6**, 188 (1938)
- 9) F. W. Lampe: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1055 (1957)
- 10) R. Simba, L. A. Wall: *J. Phys. Chem.* **61**, 425 (1957)
- 11) 広田: 繊維科学研究所年報(阪大) No. **10**, 47 (1957)
- 12) 飯塚, 大内, 広田, 楠本: 日化 **78**, 129 (1957)
- 13) W. R. McFadden, A. L. Wahrhaftig: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1572 (1956)
- 14) P. N. Rylander, S. Meyerson: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5799 (1956); P. N. Rylander, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 842 (1957); 1058 (1957)
- 15) 久保, 谷口: 触媒化学討論会講演 No.A 4 (1957)
- 16) E. H. Taylor, J. A. Wethington: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 971 (1954)
- 17) P. B. Weisz, E. W. Swegler: *J. Chem. Phys.* **23**, 1567 (1955)
- 18) 広田, 佐久山, 飯塚: 日化 **78**, 印刷中 (1957)
- 19) H. F. Farnworth, R. F. Woodcock: *In. Eng. Chem.* **49**, 258 (1957)

* G 値: 吸収したエネルギー 100 eV についての消失分子の数, または生成分子の数。