有機放射線化学反応

志 田 正 二*

Organic Radiation-Chemical Reactions

Shoji SHIDA

有機化合物の放射線化学反応の研究は戦前は主に気体についてのみなされていた。戦後すでに 15 年になるが、この間気体のみならず有機液体、高分子物質、有機化合物水溶液などについて多くの研究が積み、基本的有機化合物については少なくとも現象的にはかなり多くのことが判ってきた。しかし反応機構については現在なお不明なところが多い。またそれだけに興味があるともいえる。ここでは多くの有機化合物について記述的に述べることは避け、代表的な反応例について反応機構を主に述べたい。なお詳細は最近の拙著¹⁾を参照していただきたい。

I. 気相分解反応

放射線によっておこる化学反応ではまず分子のイオン化と電子の励起がおこる。イオン化で生じた正イオンは、(i) ただちに解離する、(ii) 親分子との間のイオン-分子反応、あるいは (iii) 電子との中和、などにより別種のイオン、ラジカル、または最終生成物をつくる。一方励起された分子はただちに解離してラジカルをつくるか、あるいは分子の分解を行なって直接最終生成物となる。これらの初期過程でイオンとラジカルの活性中間生成物ができるわけであるが、イオンとラジカルのどちらがその反応全体に対して大きい寄与をなしているかということが問題になる。最近質量分析計を利用して分子のイオン化の過程やイオン-分子反応がしだいに明らかになるにつれ、全反応に対するイオンの直接的役割を大きく評価する傾向がしだいに高まってきている。しかし一方では反応生成物や収率など全反応の性格としては放射線化学反応はイオンの寄与の全くない光化学反応としばしば類似しており、この両者が全く異質な反応機構をとっているということも考えにくい。ここに現在の放射線化学反応の機構に関する中心的な問題点が存在する。

気相分解反応は液相の場合と異なり質量分析計でえられたイオンの諸過程についての知識をそのまま反応機構

に導入できるという点で好都合である。以下最近特に関心をもたれている代表的な 3 つの反応について述べよう。

1. メタンの分解 メタンの放射線分解では気体生成物として水素、エタン、少量の低級炭化水素を生ずるが、一方液状の重合物もできる。気体生成物の種類とそれらの G 値*は放射線の種類 (電子線, α 線, γ 線)、強度、およびメタンの圧力に無関係なことが知られている²⁻⁵⁾。たとえば Lampe^{2,3)} の電子線を用いた実験では $G(-CH_4)=7.6$, $G(H_2)=5.7$, $G(C_2H_6)=2.1$, $G(C_3H_8)=0.14$, $G(C_2H_2)=0.05$, $G(C_4H_{10})=0.04$ である。

さて質量分析計を用いて調べた電子衝撃によるメタンのイオン化過程のうち主なものは次の 2 つである。

このほか質量分析計にはかからないが励起による解離

もおそらく同時におこっていると思われる。

Lampe は上述したように収率値が諸条件の変化でも変わらないことや、プロパンが最初からエタンと同時に生成してくるという実験結果は、[3] または次の中和過程

でできるラジカルから出発するラジカル反応としては説明困難であるとし、次のようなイオン-分子反応が重要な役割をしていると主張している。

この種のイオン-分子反応が非常に速い反応であることは Stevenson^{6,7)} (1955) 以来質量分析計を用いた実験で多くの例について示されている。放射線分解の際にも [6], [7] が実際におこっているとすれば C_3 の生成

* 吸収された放射線エネルギー 100 eV についての反応 (生成) 分子数。

¹⁾ 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山 1)

物は C_2 生成物の蓄積を待たずに生じうるわけである。イオン-分子反応のもう一つの特長は [6], [7] のように水素が水素原子をへることなく分子的につくられることで、これは後述の実験結果の説明にも好都合である。しかし CH_3^+ その他のイオンの中和については現在何の説明も与えられていない。

一方 Meisels ら⁸⁾や Yang ら⁹⁾はメタンに種々のラジカル捕捉剤 (D_2 , プロピレン, I_2 , NO など) を添加した場合の実験結果から、生成する水素の約半分はラジカルの、残り半分は分子的につくられること、また CH_3 や C_2H_5 のラジカルも重要な役割をしていることを示している。また最近 Newton ら¹⁰⁾はメタンの水銀増感放射線分解* (この場合イオンの寄与は少ない) および水銀光増感分解 (イオンの寄与は全くない) で純メタンの放射線分解とほとんど同様な分解生成物ができることを見出し、放射線分解がラジカル分解としても説明できると主張している。

このように現段階では最も簡単そうに見えるメタンの分解でもイオンとラジカルのどちらが重要な役割をしているかということは簡単に割り切れない。この間の事情は次にのべるエチレンとアセチレンの場合でも同様である。

2. エチレンの分解 常温、常圧でのエチレンの α 線分解での気体生成物 (カッコ内 G 値) はアセチレン (3.7), 水素 (2.0), エタン (0.67), n -ブタン (0.89) で、一方相当量の液状重合物ができる^{10,11)}。エチレンにあらかじめ数%の NO を添加しておくともエタンは全くできなくなるが、アセチレンと水素は変わらない¹¹⁾。それゆえエタンはラジカル機構で、他方アセチレンと水素は分子的分解でできたことがわかる。エチレンの水銀光増感分解でも主生成物はアセチレンと水素であるが、これらの生成は励起エチレンの分子的分解

によるものとされているが、放射線の場合もこれに似ている。

Stevenson をはじめとし従来の質量分析計を用いるイオン-分子反応の研究ではいずれも低圧 (10^{-5} mm) の気体分子を数 10 eV の加速電圧で加速した電子で衝撃を行ない、生じた一次イオンと親分子または他の混合気体分子との間のイオン-分子反応で生じる二次イオンを測定する方法がとられている。最近 Melton と Rudolf^{12,13)} は電子衝撃の代わりに ^{210}Po の α 粒子 (5.3 MeV)

を用いて一層高い圧力 (0.1 mm) まで圧力を変化させ、一次、二次、三次イオンの消長を圧力の関数として測定することに成功した。これはイオン-分子反応の研究に一段の進歩をもたらしたものである。図 1 はエチレンの α 粒子衝撃で生じた各イオンの分布と圧力の関係を示したもので¹³⁾、最初生じた一次イオンの $C_2H_4^+$ が圧力が高まるにつれ $C_3H_5^+$ 、ついで $C_3H_7^+$ としだいに成長することがよくわかる。

図 1 エチレンの α 粒子衝撃で生じるイオンの割合とエチレン圧の関係 (Melton)

これらのイオンをつくるイオン-分子反応は次のようなものと思われる。

前述したエタンの生成は [10] で生じた CH_3 の再結合によるものであろう。圧力がさらに高くなれば C_4 以上の高度の重合物を生ずるに到ることは容易に想像できる。

3. アセチレンの重合 アセチレンの放射線重合は古来種々の問題を提供してきた反応である¹⁾。この反応もまた水銀光増感反応と種々の点で類似している。どちらの場合も主生成物として固体重合物キュブレンとベンゼンを与える。放射線の場合、反応した全アセチレン分子のイオン対収率 (M/N)* は放射線の種類 (α 線, β 線), 強度およびアセチレン圧に無関係に 20 で一定であり、またこのうちベンゼンになったものの割合 (B とする) もこれら諸条件に無関係に 21% である。一方光増感重合での全反応アセチレンの量子収率は 4.8, B の割合は 30% で、これまたアセチレン圧および光の強度に無関係である。

最近 Dorfman¹⁴⁾ はアセチレンのヘリウム増感電子線

*) メタンのイオン化エネルギーが水銀のそれよりも大きいから
 $CH_4^+ + Hg \longrightarrow CH_4 + Hg^+$
 の電荷移動でメタンイオンは安定化され、一方
 $Hg^* + CH_4 \longrightarrow Hg + CH_3 + H$
 の励起移動によりメタンのラジカルの分解が増加する。

**) イオン化1コあたりの反応 (または生成) 分子数。

これに反し、 n -アルカンでのメタンの収率は炭素数の増加とともに減少するが、これは同一重量での末端の数が増加するからである。一方メチル側鎖をもつ分岐アルカンでは側鎖の数が増えるにしたがって $G(H_2)$ は減じ $G(CH_4)$ が増加する。これは側鎖の C-C 結合が C-H 結合よりも切断されやすいことを意味する。直鎖および分岐を通じてアルカンの $G(CH_4)$ の対数は近似的にその分子内にあるメチル基の電子分率*と直線関係にある²⁴⁾。

水素の発生の機構をうかがうために、 n -ヘキサンに種々のラジカル捕捉剤 (I_2 , p -ベンゾキノン, t -ブチルアンスラキノン) を添加したときの水素発生量を調べると、 $10^{-3} M$ 程度の添加で $G(H_2)$ は5から3に急減し、以後は濃度を増しても一定にとどまる²⁵⁾。このことから水素の約40%は次の[17]と[18]の反応でラジカル的に生じたもので、残りの約60%は何らかの分子的機構でできたものと考えられる。

分子的機構としてはいろいろ考えられるが、一つの説明は[17]の解離で生じた H 原子が熱平衡以上の高いエネルギーをもって放出され (ホットラジカル)、これはただちに近傍の C_6H_{14} 分子から水素原子を引き抜くことである。

気体生成物だけをみると C-H 結合の切断だけが主におこっているようにみえるが、ガスクロマトグラフを利用して液体生成物を調べると表3に示すように C-C 結合の切断も C-H と同程度に切断されていることがわかる²⁶⁾。

表3 n -ヘキサンの放射線分解の全生成物
(800 kVp 電子線, Dewhurst)

生成物	G	生成物	G
H_2	5.0	C_5	0.20
CH_4	0.15	ヘキセン-2	0.20
C_2H_4	0.30	C_7	0.15
C_2H_6	0.30	C_8	0.41
C_3H_6	0.13	C_9	0.52
C_3H_8	0.42	C_{10}	0.43
C_4	0.53	C_{12}	2.0

一般に n -アルカンの放射線分解の初期過程は次のように表わすことができる。

分岐アルカンの C-C 結合の切断の選択性を示唆する興味ある実験結果がスクワラン ($C_{30}H_{62}$) の γ 線分解でえられた²⁵⁾。図2(a)の図中の数字は理論的計算で評価された C-C 結合の結合エネルギーである。(b)の縦軸はそれぞれの分解生成物の G 値をその生成物に相当する分子内の基の数 (N) で割った値である。

(a) 分子構造の一部と C-C 結合の結合エネルギー

(b) 分解生成物の G 値

図2 スクワランの放射線分解 (山崎)

C_2 , C_7 の生成物がほとんどできないのは2個の C-C 結合を同時に切らなければならないからである。その他のものでは分岐点に接した主鎖の C-C 結合が他の位置よりはるかに切れやすいことがわかる。この両者での結合エネルギーの差はわずか 2 kcal/mol にすぎないにもかかわらず弱い方が切れることは放射線の高エネルギーに対比して興味がある。

2. 脂環族炭化水素 シクロヘキサンの放射線分解生成物は比較的簡単である。電子線分解の場合、気体生成物 (カッコ内は G 値) は大部分が水素 (5.5) で少量のエチレン (0.18) を副生する。液体生成物はシクロヘキセン (2.5) とジシクロヘキシル (2.0) が主で、開環生成物は少ない²⁶⁾。反応機構として次の諸反応が提出されている。

[22] の分子的分解の存在は種々の濃度の酸素をラジカル捕捉剤として溶存させたとき、シクロヘキセンの G 値が 2.5 から 0.7 まで低下するがそれ以上には減らないことから推定される。残り 1.8 のシクロヘキセンは [23]~[25] のラジカル機構で生じる。酸素の存在ではジシクロヘキシルは全く生成しなくなるからこれは全部 [26] のラジカル反応でできたものであることがわかる。一方酸素の存在では $C_6H_{11} \cdot$ はパーオキサイドラジカル

*1) (メチル基に属する電子数)/(分子内の全電子数)

$C_6H_{11}O_2^{\bullet}$ となり、これから次の反応でシクロヘキサノールとシクロヘキサノンが同量 (3.5) ずつ生ずる。

次に表 4 に不飽和脂環族炭化水素の代表としてシクロヘキセンとシクロオクタテトラエン (COT) の放射線分解の値をベンゼンと比較して示す。

表 4 シクロヘキセン, COT および ベンゼンの放射線分解

炭 化 水 素	H_2	G	
		C_2 気 体	重 合 ^c
シクロヘキセン ^{a, 27)}	1.2	0.14	12.4
COT ^{b, 28)}	0.020	0.018	0.67
ベンゼン ^{a, 29)}	0.036	0.022	0.76
〃 ^{b, 30)}	0.033	0.019	—

a) 1.5 MeV 電子線, b) ^{60}Co γ 線, c) 重合した反応物質分子数/100 eV

シクロヘキセンの $G(H_2)$ は前述のシクロヘキサンに比しずっと小さいが、重合物の生成が顕著である。これは不飽和炭化水素の特長である。この点 COT は例外的である。COT は蒸気相では紫外線によっても容易に分解、重合、異性化等を行なうが液相では放射線に対して非常に安定であることが筆者らにより見出された。常温で液体である有機化合物としては最も放射線に対して安定である。これは励起状態が一定の寿命を有し、液相では周囲の他の分子により衝突脱活性化されるためと考えられる。

3. 芳香族炭化水素 芳香族の化合物は一般に放射線に対して安定である。これはベンゼン核自身の安定性と、もう一つは分子内の他の部位におこったイオン化や励起のエネルギーがベンゼン核内に流入し、そこで熱または光として無効に逸散してしまうことによると考えられている。ポリスチレンがポリマー中最も放射線に対して安定なものこの理由による。ベンゼン自身も表 4 に示したように有機液体中最も放射線に対して安定なものの一つである。

アルキルベンゼンの化学構造と側鎖における C-C 結合の切断との関係を発生気体について調べると、全気体発生量では大差がないが ($G=0.14\sim0.26$)、メタンの占める割合はエチルベンゼン (14.2%)、イソプロピルベンゼン (29.0%)、*t*-ブチルベンゼン (37.0%) と大となり、トルエン (5.7%) やメジチレン (6.9%) に比してずっと多い。このことからベンゼン核に対して β 位にあるメチル基が特に切断されやすいことがわかる³¹⁾。

ビフェニルやターフェニルなどのポリフェニル (常温で固体) は全有機化合物中放射線に対して最も安定であ

り、有機減速炉の減速冷却材として用いられている³²⁾。

4. 炭化水素混合物 放射線に対して弱い成分 (A) と強い成分 (B) の混合物を放射線分解させるとき、それらの分解は必ずしも加成的でなく、A と B の混合割合から期待されるよりも A の分解が著しく減少する場合があることが知られている。これを保護効果という。たとえばシクロヘキサン (A) にシクロヘキセン²⁷⁾、ベンゼン²⁷⁾あるいは COT³³⁾ など (B) を混じた混合物ではシクロヘキサンからの水素発生の G 値と組成の関係は直線関係からいじめるしくはずれている。この現象の機構としては次の二つが考えられる³⁴⁾。一つは A から B への電荷または励起の移動であって、

により A におこった活性化が安定な成分 B に移動されることである。これは真の意味での保護効果である。第 2 の機構はシクロヘキサンのラジカル分解 [23] で生じた水素原子を混合された不飽和炭化水素が捕捉することである。これは見掛けの保護効果である。現在これら両機構がどういう割合でおこっているかはっきりしていないが、シクロヘキセンの場合は照射によるシクロヘキセンの消失の G 値と水素発生の G 値の減少分とが一致すること²⁶⁾やその他の点から考えてラジカル捕捉効果が主であろうと思われる³⁵⁾。

5. 酸素化合物 メタノールの放射線分解の主生成物は水素、エチレングリコール、ホルムアルデヒドである³⁶⁾。反応機構は初期過程でまずメチル基の C-H 結合が切断し

ついで

と考えられる。低温の固体状のメタノールを放射線照射したものについて検出される電子スピン共鳴吸収も凍結ラジカルを $\dot{C}H_2OH$ と考えたものと一致する³⁷⁾。

希薄なメタノール水溶液の場合は水の放射線分解で生じた H と OH のラジカルがメタノール分子を攻撃することから始まる (間接効果)。これらのラジカルはやはりメチル基の水素原子を引き抜いて CH_2OH をつくり、次いでグリコールを生ずる³⁸⁾。

エタノールの放射線分解ではアセタルデヒドと 2,3-ジヒドロキシブタンができる³⁹⁾。この場合も初期過程で α 炭素の C-H 結合が切断するものと考えられている。

低温での被照射エタノールの電子スピン共鳴吸収の結果も $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ ラジカルと一致する³⁷⁾。また [31] の C-H 結合の切断は種々の位置の H を D に置換したものの質量分析スペクトルの実験結果からも支持されている⁴⁰⁾。

その他のアルコールについても生成物から判断して初期過程では α 炭素の C-H と C-C が切断しやすい。液体生成物は第一アルコールからはアルデヒドとグリコール、第二アルコールからはアルデヒド、ケトン、グリコール、第三アルコールからは主にケトンができる³⁹⁾。

脂肪族エーテルの放射線分解では生成物として水素、低級炭化水素、カルボニル化合物およびヒドロキシ化合物を生ずるが、低級炭化水素中には親分子のアルキル基と同数の炭素原子をもつものが多いことから、アルコールの場合と異なり C-C 結合よりも C-O 結合が切れやすいことがわかる⁴¹⁾。

III. 合成反応

2種の有機化合物の混合物に放射線を照射するときは放射線エネルギーの吸収の非選択性のため両方の物質からイオン、励起分子、さらにその物質の反応性に依じてラジカルが生じ、これらから反応が開始される。したがってどんな組み合わせの場合でも広い意味で“合成”された物質が多少とも生成する。ただ問題は有用な物質が収率よくえられるかどうかである。

さて放射線による合成反応も他の場合と同様 G 値の小さい非連鎖反応と G 値の大きい連鎖反応とに分けられよう。常温でのメタノールからエチレングリコールの生成やベンゼン水溶液からのフェノールの生成などは前者に属する。一方応用的に意味のある連鎖反応の例としては炭化水素の塩素化およびスルフォ塩素化、ビニルモノマーの重合反応があげられる。これらの連鎖反応では G 値は $10^3 \sim 10^5$ に達するが、開始反応の相違だけをのぞけば生成物、収率、反応機構などすべての点でふつうの光化学反応と類似している。ふつうの実験条件では G 値の小さい反応でも温度、圧力を高めると連鎖反応になるものもある。酸化反応の多くはこれに属する。ここでは比較的放射線の特徴が現われていると思われる数例について述べる。

1. アルキル化反応 放射線でおこる連鎖反応の例には光でもおこるものが多いが、不飽和と飽和の炭化水素混合物でのアルキル化では両方とも直接光を吸収しないから光化学的にはおこらない反応である。最近 Lucc-hesi らはアセチレン-プロパン⁴²⁾、プロピレン-イソブタン⁴³⁾の気相アルキル化が熱反応をとまなわないような

温和な実験条件で放射線により進行させることを見出している。たとえばアセチレン-プロパンの場合、260°C 全圧 10~15 atm, 線量率 17 Mrad/hr で原子炉内照射を行ない 3-メチル-1-ブテンをえている。アセチレン消費の G 値は 59 で短いながらも連鎖反応であることを示す。G 値は線量率の平方根に逆比例、アセチレン圧の一次に比例するから次のようなふつうのラジカルの連鎖機構で説明することができる。

プロピレン-イソブタンの場合には 350~400°C, 55 atm, ⁶⁰Co の γ 線照射でジメチルペンタン、イソペンタン、各種オレフィンなど多種類の生成物がえられるが、この場合も連鎖反応であって、プロピレン濃度および線量率への依存は前同様でやはりラジカル反応として説明できる。

2. SO_2 との反応 飽和、不飽和の液体炭化水素に SO_2 を通じながら放射線を照射すると両者の間に反応がおこり、スルフィン酸 (RSO_2H)、スルフォン酸、チオスルフォン酸エステル (RSO_2SR) 等を生ずる。表 5 に示したように SO_2 吸収の G 値は芳香族で小さく、飽和炭化水素で大きい⁴⁴⁾。

表 5 炭化水素と SO_2 の放射線化学反応 (Henglein)

炭 化 水 素	G($-\text{SO}_2$)
シクロヘキサン	7.0
n-ヘプタン	6.0
シクロヘキセン	130
エチルベンゼン	0.98
トルエン	0.74
ベンゼン	0.70
COT	0.30

この反応系での放射線エネルギーの吸収は大量にある液体炭化水素の方に主としておこり、その解離から反応が開始される。すなわち

この反応はシクロヘキセン以外は非連鎖的であるから、もし1個のラジカルに対し1個の SO_2 が付加する

ものとすれば $G(-SO_2)$ はラジカル収率 $G(R\cdot)$ を与えることになる。このときは表の G 値は放射線に対する各種炭化水素の安定度を表わしているとみることができよう。芳香族と COT はこの点でも最も安定なことがわかる (II 章参照)。

飽和の脂肪族炭化水素に SO_2 と塩素⁽⁴⁵⁾ または SO_2 と酸素⁽⁴⁶⁾ の混合気体を通じながら照射すると反応は連鎖的となりきわめて高い G 値でそれぞれスルフォ塩化物 [$10^6 \sim 10^7$] あるいはスルホン酸 [10^3] がつくられる。それゆえこれらの反応は合成化学的にも興味がある。前者の場合の反応機構は次のように考えられる。

3. 酸化反応 放射線による酸化反応も他の酸化のときと同様パーオキシドラジカルを経由する次の一般機構でおこるものと考えられている。生成物はカルボニル化合物, アルコール, パーオキシド, 酸である。

ここに R, R', R'' は有機ラジカルまたは水素原子を意味する。まず初期解離で生じたラジカル $R\cdot$ に酸素が付加してパーオキシドラジカル $RO_2\cdot$ をつくり, 温度が高いときにはこれは親分子 RH から H を引き抜きぬいてヒドロパーオキシドとなるとともに再び $R\cdot$ を再生し反応は連鎖的となる。また $RO_2\cdot$ は [35]~[38] の諸反応でカルボニル化合物, アルコール, ジパーオキシドをもつくる。

n -ヘプタンの放射線酸化生成物は表 6 のごとくで, G 値と温度の関係を 図 3 に示す。

図に示すようにカルボニル化合物の生成は温度に無関係であるが, これは [35] の自発的分解の活性化エネルギーが小さいためと解される。一方パーオキシドの生

表 6 n -ヘプタンの放射線酸化 (75 kVp X線, Bach)

生成物	G	生成物	G
カルボニル化合物	3.8	パーオキシド	1.1
アルコール	2.1	酸	0.5

図 3 n -ヘプタンと n -ノナンの放射線酸化に対する温度の影響 (Bach)

成曲線は常温以下の温度係数の小さい部分と常温以上の大きい部分からなっている。前者は活性化エネルギーの小さい [37], [38] の反応によるもので, 後者は活性化エネルギー (12 kcal/mol) を要する [34] の反応を経由する連鎖反応によるものと考えられている。

シクロヘキサンの常温酸化では前述 (II-2 参照) のようにアノンとアノールを非連鎖的につくるだけであるが, 100°C では反応はヒドロパーオキシドを経由する連鎖反応となり, アノンとアノールの G 値は数百に達する⁽⁴⁹⁾。合成化学的にも興味がある。

ベンゼン水溶液の放射線照射では水の放射線分解で生じた H と OH ラジカル作用でフェノール (0.34) とジフェニル (0.55) を生ずるが, 酸素が存在すると前者の収率は約 3 倍となる⁽⁵⁰⁾。温度を上げるとフェノールの収率にさらに増加し 200°C では 20 になる⁽⁵¹⁾。さらに温度, 圧力, 添加金属イオンを適当にえらべばフェノールの G 値は 10^3 程度に達するという⁽⁵²⁾。この反応も合成化学的に興味がある。

4. 重合反応 常温付近における液体ビニルモノマーの放射線重合はすべての点でラジカル重合である。その反応機構は触媒や光による場合と同様で

の連鎖反応で進行する。定常状態法を用いて重合速度 R は

$$R = -d[M]/dt = (k_p/k_t^{1/2}) R_i^{1/2} [M]$$

となり, 開始反応の速度, したがって放射線の強度 (線量率) の平方根に比例するはずである。実際このことは多くのモノマーにつき広い線量率範囲について成り立つことが知られている。また放射線重合の活性化エネルギー

$\epsilon = E_p - 1/2 E_t$ は光重合のときとはほぼ同じ値を示す。さらに酸素やベンゾキノン等の重合禁止剤の効果やスチレン-メタクリル酸メチル当量混合物からえられる共重合物組成 (ほぼ 1:1) もこの重合がラジカル重合であることと一致する。

このように常温における放射線重合がラジカル反応であることは確かであるが、低温での放射線重合がイオン重合的であることが最近 2, 3 年の間に多くの例について明らかになってきた。まず Davison ら^{53, 54)} はイソブテンにつき低温の放射線重合がラジカル重合としては説明できない諸事実を見出した。すなわち、イソブテンの放射線重合は 0°C ではおこらないのに -80°C ではおこるようになる。もしラジカル重合ならば若干の正の活性化エネルギーをもつはずであるのにこの場合は見掛け上負の活性化エネルギーを示す。イソブテンは従来より常温で酸触媒イオン重合のみを行ない、ラジカル的には重合しないことが知られているものである。さらに線量率依存性がラジカル重合で期待される平方根関係でなく、重合速度は線量率の一次に比例する。また低温の放射線重合でえられたポリマーの構造は酸触媒重合でえられるものと同じであることもこの反応がカチオン重合であることと一致する。Collinson ら⁵⁵⁾ は同様の実験条件で放射線の代わりに光化学的にラジカルをつくっても重合がおこらないことを示しているが、これも本反応がラジカル重合でなくイオン重合であることを確実にするものである。

イソブテンのほか、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、ホルムアルデヒドなどの単独または溶液重合、スチレン-メタクリル酸メチルなどの共重合などいずれも低温でイオン重合らしいことがつぎつぎと見出されている。

一般に液相の放射線化学反応の初期過程ではイオン化によって放出された遊離電子はごく短時間 (10^{-12} sec) 内に再びもとの正イオンにつかまえてこれを中和、同時に分子はラジカルに解離するものと考えられている。しかし低温では放出された遊離電子は近傍の液体中のどこかに短時間捕捉されその間に正イオン-分子反応を行なって重合するものと思われる。模式的に示すと

この電子がどこに捕捉されているか、なぜ線量率依存が一次になるか等まだ不明のところが多い。放射線による低温イオン重合は応用的にも大きい意味をもつように

思われる。

以上有機化合物の放射線化学反応を反応論の立場から一べつしたが、紙面の都合で割愛したことも多い。放射線化学反応は反応機構の点ではまだ緒についたばかりとってよいほどで不明なことも多い。またそれだけに今後の発展に期待されるところが大きい。

文 献

- 1) 志田, 放射線化学, 日刊工業, 1960 参照
- 2) F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1055 (1957)
- 3) F. W. Lampe, *Nucleonics* **18** (4) 60 (1960)
- 4) S. C. Lind, D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* **48** 2335 (1926)
- 5) K. Yang, P. J. Manno, *ibid.* **81** 3507 (1959)
- 6) D. P. Stevenson, D. O. Schissler, *J. Chem. Phys.* **23** 1353 (1955); **24** 926 (1956)
- 7) D. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **61** 1453 (1957)
- 8) G. G. Meisels, W. H. Hamill, R. R. Williams, *ibid.* **61** 1456 (1957)
- 9) G. J. Maines, A. S. Newton, *ibid.* **64** 511 (1960)
- 10) S. C. Lind et al., *J. Am. Chem. Soc.* **48** 1556, 1575 (1926)
- 11) K. Yang, D. J. Manno, *J. Phys. Chem.* **63** 752 (1959)
- 12) C. E. Melton, P. S. Rudolf, *J. Chem. Phys.* **30** 847 (1959)
- 13) C. E. Melton, P. S. Rudolf, *ibid.* **32** 1128 (1960)
- 14) L. M. Dorfman, A. C. Wahl, *Radiation Research* **10** 680 (1959)
- 15) 志田, 九里, 同位体と放射線 **3** No. 3 (1960)
- 16) P. S. Rudolf, C. E. Melton, *J. Phys. Chem.* **63** 916 (1959)
- 17) S. C. Lind, P. S. Rudolf, *J. Chem. Phys.* **26** 1768 (1957)
- 18) P. S. Rudolf, C. E. Melton, *ibid.* **32** 586 (1960)
- 19) H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **61** 1466 (1957)
- 20) H. A. Dewhurst, *ibid.* **62** 15 (1958)
- 21) H. A. Dewhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5607 (1958)
- 22) M. Hamashima et al., *J. Phys. Chem.* **62** 246 (1958)
- 23) A. A. Miller, E. J. Lawton, P. S. Powell, *J. Polymer Sci.* **32** 257 (1958)
- 24) 山崎, 志田, 同位体と放射線 **2** 119 (1959)
- 25) 山崎, 志田, *J. Chem. Phys.* **32** 950 (1960)
- 26) H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **63** 813 (1959)
- 27) J. P. Manion, M. Burton, *ibid.* **56** 560 (1952)
- 28) 志田, 山崎, 荒井, *J. Chem. Phys.* **29** 245 (1958)
- 29) W. N. Patrick, M. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 2626 (1954)
- 30) R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **60** 381 (1956)
- 31) M. Burton et al., *J. Am. Chem. Soc.* **73** 532 1998 (1951)
- 32) 志田, 有合化 **16** 547 (1958) 参照

- 33) 志田, 山崎ほか, 第3回アイソトープ会議講演 1959
- 34) M. Burton, S. Lipsky, *J. Phys. Chem.* **61** 1461 (1957)
- 35) 佐藤, 志田, 未発表
- 36) W. R. McDonell, S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **23** 208 (1958)
- 37) B. Smaller, M. S. Matheson, *J. Chem. Phys.* **28** 1169 (1958)
- 38) W. R. McDonell, *ibid.* **23** 208 (1958)
- 39) W. R. McDonell, A. S. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4651 (1954)
- 40) J. G. Burr, *J. Phys. Chem.* **61** 1477 (1957)
- 41) A. S. Newton, *ibid.* **61** 1485 (1957)
- 42) W. Bartok, P. J. Lucchesi, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5918 (1959)
- 43) P. J. Lucchesi, C. E. Heath, *ibid.* **81** 4770 (1959)
- 44) A. Henglein et al., 2nd UNIC Peaceful Uses of Atomic Energy vol. **29** 206 (1958)
- 45) A. Henglein, H. Url, *Z. Physik. Chem.* **9** 285 (1956)
- 46) J. F. Black, E. F. Baxter, 2nd UNIC Peaceful Uses of Atomic Energy vol. **29** 162 (1958)
- 47) N. Bach, 1st UNIC Peaceful Uses of Atomic Energy vol. **7** 538 (1956)
- 48) N. A. Bach, *Radiation Research, Supplement* **1**, 190 (1959)
- 49) 志田, 九里, 鶴田, 日化年会講演 1960
- 50) J. H. Baxendale, D. Smithies, *J. Chem. Soc.* 779 (1959)
- 51) M. A. Proskurnin et al., 2nd UNIC Peaceful Uses of Atomic Energy vol. **29**, 52 (1958)
- 52) 団野ほか, 私信
- 53) W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, *Chem. & Ind.* 1274 (1957)
- 54) R. Worrall, S. H. Pinner, *J. Polymer Sci.* **34** 229 (1959)
- 55) F. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Dills, *J. Phys. Chem.* **63** 909 (1959)

『染料と薬品』 フタロシアニン系染・顔料特集増大号 (十一月号)

フタロシアニン系顔料概説	東京工業試験所	番証吉衛・鈴木茂
フタロシアニン系顔料の合成	東洋インキ製造(株)	橋爪清
フタロシアニン系顔料の適性と結晶形	大日本インキ製造(株)	滝尻俊之助
フタロシアニン系顔料の黒色顔料について	住友化学工業(株)	八木博
染料として使用し得るフタロシアニンについて	保土谷化学工業(株)	鈴木三男
フタロシアニン環を含む硫化染料	大阪市立工業研究所	真鍋修
フタロシアニン系染・顔料の原料及中間体	東京工業試験所	太田暢人
フタロシアニントラスルホン酸とその金属誘導体	新潟大学, 理学部	深田真実
複素環式フタロシアニン類	日本大学, 工学部	横手正夫
フタロシアニンの電子構造と電子的な現象	東京工業大学	小林宏
その他フタロシアニン関係の統計及特許公告収録等		

一部定価 250 円 (共送料)

発行所 化成品工業協会

予約定価 200 円 () 予約締切10月末

東京都中央区日本橋本町2~6 振替貯金口座東京 7155