昭和46年10月発行

放射線化学

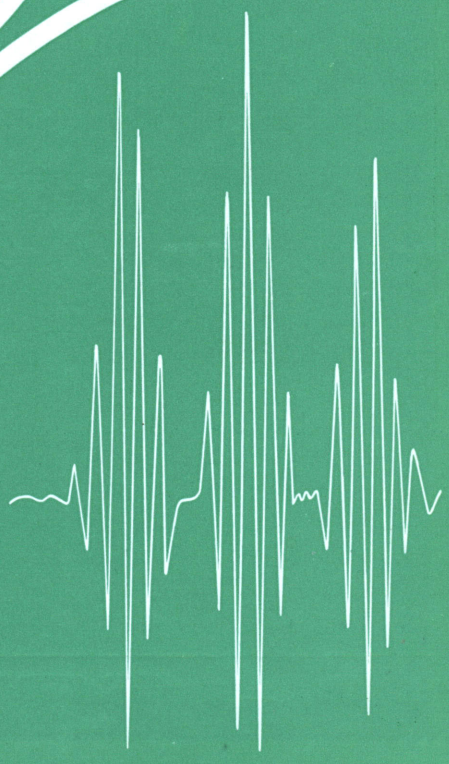
Vol.6 No. 12
1971

RADIATION CHEMISTRY

日本放射線化学会 JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

目　次

<巻頭言>
放射線化学の広い道……岡村　誠三……1
<解　説>
放射線付加反応とその関連反応……釼　実夫……2
<展　望>
放射線化学と電子スピン共鳴……田村　直行……13
<資　料>
気体と液体のW値……高橋　旦……20
<研究所紹介>
電々公社茨城電気通信研究所……工藤　洌……24
<会員の頁>
放射線化学のメッカにて……泉類　詩郎……26
放射線化学10年目を4年後に控えて……岡　武文……27
<本会記事>……28
<会員名簿>……29



放射線化学の広い道

岡村誠三*

今秋の北大での第14回放射線化学討論会には68件もの研究発表が行なわれるという。何としても同慶の至りである。

もともと放射線化学が物理化学，有機化学，無機化学，分析化学さらに合成化学と極めて広い範囲で一般の化学に大きく貢献してきていることは事実である。また，これからもますます大きく寄与して行くに違いない。一般の化学はこのような全く新しい手段の研究結果をたんねんに採り入れながら発展して行く。

最近では，合成化学とは見方を逆にした分解化学とでもいうべき新しい分野が大きく注目され始めているようにみえる。この方面に対しても，すでに古くから放射線化学はその基礎としての放射線分解を詳しく研究してきた。今度の討論会だけでも題目に放射線分解と明記されたものだけで実に20件にも及んでいる。ラジカル反応やイオン反応も，今までは新しい化合物を合成する立場が比較的強く意識されていたようであるが，放射線化学では古くから分解反応自身が詳しく研究されている。最近では一般の化学反応としてもこの傾向が強い。たとえば分解反応としては熱，光，放射線の他に生物による分解も重要な課題となってきた。

もともと研究条件を広く変えることは物理化学から合成化学に至る各分野に強く望まれることである。放射線化学では条件の幅が大変広いという特徴がある。超高圧，超高温あるいは極低温などといった，いわゆる超状態での化学の研究は放射線化学の得意とする所である。気相や液相のみならず，固相での合成反応などすでに現実の問題になりつつある。また，分解反応の研究を超状態で行なうことも1つの面白い研究分野になろう。相の変化としては気・液・固3相に分けるが，さらに固相にも色々の状態がある。放射線化学では反応のタイム・スケールが非常に広く変えられるので分子運動のタイム・スケールとの関係から，固相の中にも，ガラス相，プラスチック・クリスタル，ガラス結晶，液晶など色々の状態が現実に問題となってくる。このような場合のＬＥＴ効果など今後の重要な課題であろう。

特に高分子を対象とすると，反応前後の変化が顕著で固相重合など注目すべき結果ができやすい。高分子の分解には主鎖と側鎖の切断が区別され，多くの場合，前者では分子量の低下が，後者では分子量の増大があり，その効果は全く逆行する。しかも高分子の分子運動はおそいので，分解した切片の活性寿命は比較的長く研究しやすいという特徴も加わる。

実際問題としては，高分子物の熱加工時の劣化現象など複雑であり，熱分解だけでは副反応も多く，現象を適確につかまえることもむずかしい場合が多い。高分子物の使用時の光劣化にしてもそれが表面に限られ，また非常におそい反応であるために研究し難い事情がある。そこで熱分解限界温度以下の放射線，熱分解反応を研究するとか，光分解と対応させるための低温，放射線分解を研究することが行なわれている。高分子物の廃棄処理などの実際問題とも関連して重要である。

昔から化学反応に対する不純物の影響についてはやかましくいわれているが，仲々定量的にはつかまえにくい問題とされてきた。放射線化学では不純物の影響を別の面から捕えることができる。最近では不純物（特に水）を極度に少くしてイオングラフト重合を放射線照射で試みる研究などがでた。液相と固相では不純物の放射線重合に対する影響が全然変ってくるという例も報告されている。この辺で不純物という考え方も定量的に考え直す必要があるようである。

高分子合成反応としては，グラフト重合とか横結合反応などが放射線化学の発展で研究が促進され，実際問題と直結してきた。水素結合でできたモノマー凝集体の放射線重合および放射線横結合や，エマルジョン重合とグラフト重合の放射線組合せ反応など，放射線化学の実際面への応用も広くなってきた。グラフト重合物や三次元網状重合物の放射線分解なども重要な研究課題である。ポリエチレンなども結晶化や横結合を防いでやると，石油と同様の生物分解によって蛋白源にもなりうるのではないかという議論さえある。分技点が熱分解や放射線分解などのような挙動をするかは，面白い問題であろう。

ここでは放射線化学の色々の道をランダムに列挙してみた。勿論のことであるが，研究の道は「そこにある」ものではなく「切り開いて行く」べき，けわしいものである。放射線化学がますます広い道を自ら開拓し，そして日本放射線化学会が量質ともにますます発展することを信じて疑わない次第である。

* 日本放射線化学会会長：京大原子炉・工学部

〔解　説〕

放射線付加反応とその関連反応

釼　　実　夫*

1. はじめに

岡村会長が本誌 5.1 (1970) に「放射線化学は面白い」という題で「反応を低温，固相，超稀薄，超高圧状態で行ないうるので，放射線化学はいろいろの事柄を明らかにするだろう。」と書いておられる。そういう意味からは面白くないが合成化学的見地からみると興味あるのに放射線付加反応，一般的には放射線テロメリゼーションがある。（付加反応はテロメリゼーションの特別な場合である。）この反応がラジカル的に起こるときは放射線照射に限らず光照射や過酸化物などのラジカル開始剤により液相または気相で起こる。合成化学的には広い一般性をもち，また利用されることが多い[1]。特に興味あるのは炭素-炭素結合のみならず炭素とヘテロ原子の結合の生成がおこることであり，適当な組合せを選択することにより，C—Si，C—Ge，C—Sn；C—N，C—P，C—As；C—S，C—Se，C—ハロゲン結合をつくることができる[2]。この詳細は以下にこの順序で記載する。

放射線化学とは関連がないが，上記付加反応と組合わすと合成化学的に面白いのに熱分解脱離反応がある[3]。たとえば高分子原料モノマーである酢酸ビニルにシラン類を放射線付加したのち付加物を熱分解して脱酢酸するとビニルシランがえられる。すなわち二重結合への付加

$$CH_2{=}CHOCOCH_3 + Cl_3SiH \rightsquigarrow Cl_3SiCH_2{-}CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{\triangle} Cl_3SiCH{=}CH_2 + CH_3COOH \quad (1)$$

と，付加物の熱分解による二重結合の再生である。熱脱離反応も広い応用範囲をもち，これについても簡単に記載する。

(1)式は付加物がえられたことを示しているが，われわれは付加物以外に付加物の $>C=O$ が CH_2 に還元されたエーテルをもえた。(2)式が正しいならば一般のエステル

$$Cl_3SiCH_2CH_2OCOCH_3 \rightsquigarrow \xrightarrow{HSiCl_3} Cl_3SiCH_2CH_2OCH_2CH_3 + (Cl_3Si)_2O \quad (2)$$

たとえば酢酸メチルを $HSiCl_3$ と放射線照射すると，エチルメチルエーテルがえられるはずであり，事実そうであった[4]。それ故エステルからエーテルへの還元が一般に起こる反応であることを知った。この新反応の機構と拡張についてのべる。

以下付加反応と還元反応は放射線照射により行なわれたものを記載することを主とするけれども，放射線により行なわれた例は他のラジカル反応（光またはラジカル開始剤）の例に比べて著しく少ない。一般のラジカル反応例もかえって参考になると考えて，なるべくこれらをも簡単に記してゆきたい。

2. 放射線付加反応

2.1 一般論

一般の付加反応には周知のように親電子的付加や親核的付加のようなイオン反応と，ラジカル付加反応があり，後者は過酸化物などのラジカル開始剤からでたラジカルおよび光，放射線照射により生じたラジカルで反応が開始される。使用するオレフィンが非重合性であるとき，主として1：1付加物が生成するが，重合性オレフィンを使用すると1：1付加物以外に高次の付加物も生成するのが普通である。この場合をテロメリゼーションという[5]。後述の連鎖テイ伝体がラジカルであるものがラジカルテロメリゼーションである。テロメリゼーションの一般論は周知のことであるが，以下の記述を簡単にするため以下に記載する。いまラジカル開始剤の分解か光または放射線照射によりラジカル R• が発生したとする[6) 7)]。

一般に

$$\left.\begin{array}{ll} R\bullet + AB \longrightarrow RA + \bullet B & (3) \\ B\bullet + M \longrightarrow BM\bullet & (4) \end{array}\right\} \text{開始}$$

$$\left.\begin{array}{ll} BM\bullet + M \longrightarrow BM_2\bullet & (5) \\ BM_n\bullet + M \xrightarrow[k_p]{} CM_{n+1}\bullet & (6) \end{array}\right\} \text{成長}$$

$$BM_n\bullet + AB \longrightarrow BM_nA + \bullet B \quad \text{連鎖移動} \quad (7)$$

$$\left.\begin{array}{l} 2\,BM_n\bullet \longrightarrow \\ B\bullet + BM_n\bullet \longrightarrow \\ 2\,B\bullet \longrightarrow \end{array}\right\} \text{products} \quad \text{停止} \quad (8)$$

(4)—(8)式は一般のラジカル重合の機構である。n の値が

* 大阪府立放射線中央研究所

1, 2, 3…… と低い場合をテロメリゼーションという。ABをテローゲン，Mをタクソーゲンということは周知である。テロメリ生成物すなわちテロマーをうるためには，(7) 式 k_d が大でなければならない。非重合性オレフィンをタクソーゲンとするときは(5), (6)はおこらず，(4), (7) (n=1) の連鎖で付加物のみがえられる。(5), (6) から

$$\frac{d\,[BM_nA]}{\sum_{n+1}^{\infty} d\,[BM_iA]} = C_n \cdot [AB]\,/\,[M] \tag{9}$$

ここで $C_n = k_d/k_p$ であり実験的に測定できる。ラジカル連鎖反応の連鎖が長いときは，1：1 付加物を与えるものの分率 F_1 は近似的には

$$F_1 = \frac{C_1R}{C_1R+1} \tag{10}$$

で与えられる。R= [AB] / [M] である。一般に

$$F_n = C_nR\prod_{1}^{n}(C_iR+1)^{-1} \tag{11}$$

(10)式から 1：1 付加物を効率よくうるためには C_1 の大きいテローゲンを選ぶこと，R を大にすればよいことがわかる。HX (X はハロゲン)と $CH_2=CHR$ (R はHかPh) または CCl_4 とエチレンの放射線テロメリゼーションにつき，エネルギー観点からの総説がある[8]。

放射線テロメリゼーションの線量率は連鎖テイ伝体である BMn• の二分子停止を仮定すると G (テロマー) $\propto I^{-1/2}$ となる。一般式 G(テロマー)$\propto I^{-\alpha}$ 式の α の実験値はアセトアルデヒドのエチレンへの付加では $\alpha=0.59$ であり，[9] アセトアルデヒドのシクロヘキサン，*n*-ヘキサン，*i*-ヘキサンへの付加ではそれぞれ $\alpha=0.5, 0.7, 0.75$ であった。[10] その他反応温度と G 値の関係，温度と生成物の分布について (テローゲンはアルデヒド，タクソーゲンはエチレン) 総説がある。[11] また合成的見地からアルデヒド，アルキルポリハライド，チオールの放射線付加反応の総説がある。[12]

このあたりで放射線による開始と光または化学的開始の得失を考えよう。[1] 化学的開始の場合，たとえばオクテン-1へ PCl_3 のラジカル付加に過酸化アセチルを用いると開始剤1モルあたり 2.3 モルの 1：1 付加物をつくるにすぎない。[13] これは連鎖反応の連鎖長が短かいことによる。また化学的開始の場合ラジカルを発生さすための適当な温度範囲があり，半減期を考慮して反応の温度と時間をきめねばならない。以上のように化学的開始では開始剤を連続的にまたは間歇的に加えねばならない。光または放射線照射の場合かかることはないし，また温度を任意にえらべるという利点がある。またより重要なのは開始剤の切片が生成物に結合することなく，きれいな生成物がえられることである。(近時重金属の工場からの廃棄が問題となることが多い。触媒を使わないという利点がこのあたりでうかび上ってよいのでないか) その反面化学的開始はありふれた装置をつかい慣れた操作で反応を行ないうるが，放射線では線源と遮蔽が必要であり，光では容器の質が問題となる。

つぎに光と放射線の比較であるが，光を用いるとテローゲンの励起に必要な波長をえらぶことができるが，放射線は高エネルギーをもつので，種々なラジカルが発生することがある。しかし前記 PCl_3 のオレフィンへの付加においてバッチ法では器壁にフィルムが生成し，光の透過をさまたげたことがあった。[13] 放射線ではこのようなことは起こりえないし，容器の選択も自由である。

2・2 C-C 結合の生成

ラジカル付加による C-C 結合の生成反応は古くから行なわれ，すでにのべたようにすぐれた総説がある。[1)6)] この反応を行なうのはつぎに示す化合物である。(3)式の AB に該当する式を以下に書く。ポリハロアルカン CX_4 では $X\text{-}X_3C$。(X が(3)式の AB の A に相当し，$-X_3C$ が B すなわち連鎖テイ伝体に相当する。以下同じ。) CHX_3 では X が I, Br のとき $X\text{-}X_2HC$, X が Cl のとき $H\text{-}CCl_3$。CX_3CX_3 では $X\text{-}X_2CX_3C$。アルデヒドでは H-C(O) R。アルコールでは H-CRR′OH。アミンでは H-CR′R″NR_2, ぎ酸エステルでは H-C (O)OR。種々のエステルでは $H\text{-}CH_2COOCH_3$, $Br\text{-}CH_2COOC_2H_5$, H-CH $(COOR)_2$ などカルボン酸では H-CHRCOOH。エーテルでは H-CHROR′。アセタールでは H-CH $(OR)_2$。その他文献を参照されたい。

これらの付加はすべて反マルコフニコフ則に従うことはよく知られている。アルデヒドの種々のオレフィンに対する放射線テロメリゼーションについて，[9)10)14)] プロパノール-2とエチレンから第3級アルコールの放射線合成について[15)] 広田らの報告および総説がある。[11)] 酸素含有化合物たとえばアルデヒド，エーテル，アルコール，ホルムアミドのオレフィンおよび含ふっ素オレフィンへの放射線付加反応についてはすでに本誌に総説がある。[16)] テローゲンとしてアルデヒド，タクソーゲンとしてオレフィンを用い，両者の組合せを変えたときの G (-オレフィン) と G (テロマー) の表がある。[17)]

2・3 C-ヘテロ原子の結合生成

ラジカル付加反応によりヘテロ原子の結合生成は既にのべた総説がある。[2)7)] この方法は C-ヘテロ原子生成の一般的方法であり，以下にのべるように IVb属，Va属 VIb属の金属またはメタロイドおよびハロゲン原子を含む化合物に適用され，これら原子を含む化合物の合成反応として広く利用されている。放射線を用いた例は他の例に比べて少いが，その中に C-Si, C-P 結合の放射線

合成について数頁がさいてある総説がある。[18]

2.3.1 C-Si,C-Ge,C-Sn 結合

i) C-Si 結合

シランのオレフィンまたはアセチレンへの付加反応はHydrosilationといわれ，C-Si結合生成の最も重要なものの一つである。Eabornの名著にこれの記述があり，[19]また彼の最近の総説もある。[20] 邦文でも hydrosilationについて二三の記述がある総説も出た。[21]

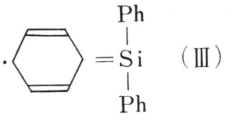
hydrosilation を行なうには種々の方法がある。第一は通常加圧300—600°Cに混合物を加熱する。第二はラジカル開始剤，光，放射線照射による。第三は現在最も広く行なわれているもので，塩化白金酸触媒を用いる。後者の機構はラジカル機構による前二者と異る。その他種々の金属またはその誘導体を用いる方法，塩基の存在によるものもある。本稿では過酸化物などのラジカル開始剤，光，放射線照射によるものに限定する。

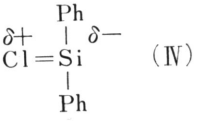
ラジカル連鎖機構では，前述の(4)—(8)式のテローゲンABに$H\text{-}SiX_3$が相当する。停止反応は(8)式において，$2BMn\bullet \longrightarrow$ products が他のものより優先するようである。シラン類は比較的有効な連鎖移動剤であるので化学的開始または照射の場合1：1付加物をえやすい。Cl_3SiHと非重合性オレフィンの組合せでは1：1β—付加物の収率は90%以上である。[22][23] ここでβ—付加物のできる理由をのべておこう。オレフィン$CH_2=CHR$に付加する場合，生成したラジカルⅠはⅡより安定であるため，ラジカルⅠを生ずるβ—付加をする。非重合性オレフィンを用いると1：1付加物の収率はよいが，アリルサルファイド (allyl sulfide) メチルメタクリレート，スチレンのような重合性オレフィンでは付加物はできない。[24] アリルークロライド,-アセテート,-サイアナイドではテロマーとともに1：1付加物が生成する。1：1付加物はさきにのべたようにβ型であるが，アクリロニトリルとCl_3SiHの組合せではα型も見出された。[25] 対称に近いオレフィンではα. β二種の付加物が見出された。

種々のシラン置換体の反応性については，オクテン—1に対する付加反応(化学的開始，光・放射線照射)では

$$Cl_3SiH>RCl_2SiH>R_2ClSiH>R_3SiH>(RO)_3SiH$$

の順がえられている。[26] γ線照射下非重合性オレフィンに対する付加でRabilloudは表1の結果をえている。[27] 表1の3段の解釈はつぎのごとし。次式に示す反応においてH-SiX_3のXが電子吸引性 (Cl,Ph)であると $X_3\equiv\overset{\delta+}{Si}\text{-}\overset{\delta-}{H}$ となり，反応が早くなり，逆に電子供給性 (Et) であると反応は遅い。つぎに下から3段のものに対しては$\bullet SiX_3$の反応性から議論している。$Ph_3Si\bullet$は$Ph_3C\bullet$とちがい，反応性に富む。その理由はSiはCとpπ-pπ二重結合をつくりえないからであり，$Ph_3Si\bullet$はⅢのような共鳴をとりえない。表1でPh_3SiHのPhを順次Clで置換すると反応性がおちるのはⅣに示すSiとClの共鳴安定化に帰せられる。





シラン類の反応性は開始方法によって異なる。光照射では$Br_3SiH>Cl_3SiH>RCl_2SiH$でありPh_3SiHは全然反応しない。しかし過酸化物またはγ照射ではPh_3SiHは容易に反応する。

反応性に対するオレフィンの構造の影響はつぎのようである。Cl_3SiHの熱付加では$CH_2=CH_2<Me_2C=CH_2<MeCH=CH_2<EtCH=CH_2<Me_2C=CHMe<Me_2C=CMe_2$である。上の順において第二番目と第三番目を除いて，二重結合に電子密度の増大する順に反応性が大となる。この考え方からゆくとフッ素化オレフィンは反応しないと思われるが，そうでなくフッ素化オレフィンはよく反応する。塩素化オレフィンとCl_3SiHは反応するが収率はよくなく複雑な反応をする。[29] たとえば表2に示したようである。

表1 オレフィンとシランの構造と付加反応速度

シラン	ヘキセン-1	2-メチル-1-ペンテン
	1/mole/sec	
Cl_3SiH	2.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Et_3SiH	6.9×10^{-6}	7.2×10^{-6}
Ph_3SiH	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}
Ph_2ClSiH	1.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}
$PhCl_2SiH$	6.9×10^{-6}	2.7×10^{-6}

表2 テトラクロロエチレンとCl_3SiHの反応

方法	生成物	
	$CCl_2HCCl_2SiCl_3$ (1：1付加物)	$CCl_2=CClSiCl_3$
4, 600°C	0	14
uv	1.1	7.1
DTBP* 125-130°C	4.7	12.6
120-145°C (Ni-オートクレーブ)	2.4	11.5

* ジ-t-ブチル過酸化物

最後にラジカル開始剤の効率はCl_3SiHのペンテンへの付加反応ではジ－t－ブチル過酸化＜過酸化ベンゾイル＜アミルメチルケトンの過酸化物＜CH_3COO_2-Bu(t)＜$C_6H_5COO_2$-Bu(t)＜アゾイソブチロニトリル（AIBN）である。

つぎに酢酸ビニル(VAC)へのCl_3SiHのγ線付加反応についてのわれわれの結果をのべてみよう。[30] というのはオレフィンへのCl_3SiHの付加反応例は文献にもほとんど見当らない。ただBPO（過酸化ベンゾイル）の存在下VACに僅か15%の収率で付加するという報告があるのみである。[31] われわれの結果はCl_3SiH/VACのモル比如何によるが，生成物として1：1付加物の外に少量の1：2付加物をえた。なお驚くべきことは1：1付加物（$Cl_3SiCH_2CH_2OCOCH_3$）の還元体に相当するもの$Cl_3SiCH_2CH_2OCH_2CH_3$をも見出した。生成した1：1付加物がこの反応条件下で還元されたことを知った。果してこれが真実であれば一般のカルボキシレートもラジカル的条件でCl_3SiHにより還元されるはずであり，事実脂肪属カルボン酸の脂肪属アルコールエステルであればこの方法で還元できることを見出した。これについては**4**で詳説する。われわれのVACへのCl_3SiHの付加反応ではCl_3Si/VACのモル比が小であるときは1：2付加物またはそれ以上の付加物の生成が多く，またそのモル比が大のときは生成した1：1付加物が還元されてエーテルとなり，1：1付加物の収率をVACに対し50%以上にあげることはできなかった。El-Abadyら[23]はアリールアセテートに対するCl_3SiHのγ線付加において，1：1および1：2付加物をそれぞれ22および71%の収率でえた。この場合Cl_2SiH/アセテートのモル比は3であり，還元反応は付加反応よりおそいので，還元が起こらなかったと考えられる。われわれの結果でもそのモル比が3のときは還元は起こらなかった。ただアリール・アセテートラジカルは周知のようにdegradative chain transferを行なうので，テロマー生成は少いといえる。（この点については再び**2・3・2**でのべる。）以上VACに限らずエステル基を持つオレフィンとCl_3SiHの組合せの付加反応がうまく進まず，したがって文献にもあまり見当らない理由をのべた。

ii) C-Ge 結合[2]

二重結合へのGe化合物の付加反応は大体Si化合物の場合と類似している。テロマーの生成すること，過酸化物，光で開始することから反応はラジカル反応といえる。ただGeの場合反応性が大で開始剤の不在で140—400°Cで一般に反応する。これに反しR_3SiHはアクリロニトリルやアクリル酸エステルのような活性オレフィンとレフラックス温度で反応する。またPh_3GeCH_2—CH＝CH_2への付加においてPh_3GeHは85%収率で付加するがPh_3SiHは反応しない。[34]

iii) C-Sn 結合

X_3SnHの二重結合への付加反応をhydrostannationという。[35][36][37] hydrostannationはC＝Cのみならず，C＝O，C＝N，C＝S，C＝Cにも起こるが本稿はC＝Cに限定する。C＝Cへのhydrostannationはhydrosilationと同じく1：1-β-付加物を与える。ただしアクリロニトリルはα, β二種の異性体を与える。C＝CへのhydrosilationはAr_3SnHでは触媒の必要なく単に両者を90°Cに加熱するのみで進行する。Alk_3SnHでは二重結合に電子吸引基をもつオレフィンCH_2＝CHX,X＝$COOCH_3$, $CONH_2$, Ph,ピリジール基の場合のみ触媒なしで反応する。不活性オレフィンへの付加にはAIBN, DTBP，ジ－t－ブチル過酸化物などのラジカル開始剤を必要とする。ハロゲン化オレフィンRXではRHへの還元がおこる。（**4**参照）

R_2SnH_2とメチルメタクリレートの当量混合物をAIBNの存在下で反応さすと1：1付加物を33%収率でえる。しかしオレフィンを3倍量用いると2置換体$Et_2Sn(CH_2CHMeCOOCH_3)_2$をえる。$R_2XSnH$もメチルメタクリレート（1：1モル比）とAIBNの存在で90%前後の収率で1：1付加物をえる。この結果からR_2XSnHはR_3SnHより反応性は高い。

機構は$H-SnX_3$が前述の(3)—(8)式のABに該当する。$H-SnX_3$の連鎖移動効率はSiの場合よりはるかによく，連鎖成長段階(5),(6)はほとんど起こらない。つぎにAr_3SnHがAlk_3SnHより反応性が高い解釈はつぎのようである。Siの場合と同様に$Ph_3SnSnPh_3$は溶液中で解離しないからAr-Snの共鳴は安定性にあまり寄与しない。結局$\geqq Sn^-H$の結合力の強さの差を求めるほかない。

$\geqq Sn-H \longleftrightarrow \geqq Sn^+H^-$の共鳴を考えると電子吸引基（Ph）のついた方が電子供給基（アルキール）のついたものよりイオン構造の共鳴の寄与が小となり，したがってPh_3Sn-Hの解離エネルギーはAlk_3Sn-Hのそれより小となる。無触媒付加反応ではα, β二種の付加物を与える。α-付加物はイオン機構で進むようである。

つぎにアクリル酸エチル，酢酸アリール，酢酸ビニルへのEt_3SnHとn-Bu_3SnHのγ線付加反応の結果[38]を表に示す。実験1，2ではほぼ定量的に1：1付加物を生ずる。1：1モル比でテロマーが生じていない。n-Bu_3SnH/VAC＝1：2のモル比のときポリ酢酸ビニルが少量生じた。実験3，4では1：1付加物の収率は定量的でないかまたはゼロであった。この理由として実験3，4においても1：1付加物の生成は定量的であるが，分離の段階で生成物が部分的に(実験3の場合)か，または完

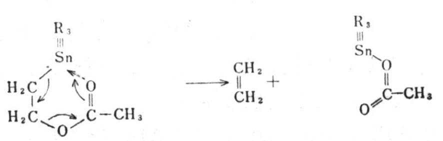
表 3 $CH_2=CHR'$ と $R_3SnH(1:1)$ のγ線付加反応

実験	R in R_3SnH	R′ in $CH_2=CHR'$	全線量 $R\times10^7$	1：1付加物収率 %
1	n-C_4H_9-	-$COOC_2H_5$	1.2	96
2	n-C_4H_9-	-CH_2OCOCH_2	1.2	98
3	C_2H_5-	-$OCOCH_3$	1.0	60
4	n-C_4H_9-	-$OCOCH_3$	1.2	0

全に(実験 4)分解したと考えた。実験 4 において照射直後の混合物のNMRおよびIRスペクトルは 1：1 付加物の100%生成を示している。〔放射線照射によると異物（開始剤）が混入しないため，このようなスペクトル測定が行なえたことを付記する。〕実験 4 の生成物の分解は次式に示す。

$$(n\text{-}Bu)_3SnCH_2CH_2OCOCH_3 \longrightarrow (n\text{-}Bu)_3SnOCOCH_3+CH_2=CH_2$$

酢酸ビニルがアクリル酸エステルまたは酢酸アリールと比べて分解しやすいのはVに示すような 6 員環の中間状態を通り，エチレンの放出と同時に Sn-O 結合を新たにつくるためであろう。他のものではこのような 6 員環の中間状態をとりえない。



（V）

つぎに実験 3 と 4 の比較であるが，$R=n$-Bu のとき分解しやすいのは n-Bu 基はEtより電子供給性が強く，電子吸引基の$OCOCH_3$が直接Sn原子に結合した $R_3SnOCOCH_3$の方がもとの $R_3SnCH_2CH_2OCOCH_3$ より安定となるためである。同様の例が $(n\text{-}Pr)_4Sn$または $(i\text{-}Pr)_4Sn$ と$ClCH_2COOH$との反応にある。[39]

2・3・2 C-N, C-P, C-As 結合

i) C-N 結合[2]

さきに**2・2**でのべたようにアミン$H\text{-}CR'R''NR_2$はαの位置のCについているHが活性となるので，アミンを付加したのではC-C結合はできても C-N 結合はできない。ラジカル付加でC-N結合をつくるのはN_2O_4 (NO_2-NO_2にわかれる) と $ClNO_2$ (Cl-NO_2) である。詳細は文献参照。[2]

ii) C-P 結合[2) 40) 41]

H-P ＜型の化合物（ホスフィンおよび置換ホスフィン H_3-P, H-PR_2, H_2-PR) H-P(O) ＜型の化合物 (H-(O) PR_2, H_2-P (O) OH と Na 塩， H-P(O)$(OH)_2$ とそのジアルキールエステル H-P (O)$(OR)_2$) や X-PX_2 は通常のラジカル開始剤，光，放射線照射により C=C に付加する。ホスフィン，ホスファイト類はイオン機構によってもC=C に付加するが詳細は略する。[40) 41] ラジカル機構は前述の(3)—(8)に示した通りであり，(3)式のＡＢが上に記した H-P ＜, HP (O) ＜に該当する。H-P ＜付加の特徴は 1 個以上の H- が何度も反応することである。[42] すなわち

$$PH_3+3RCH=CH_2\xrightarrow{AIBN}(RCH_2CH_2)_3P$$
$$R'PH_2+3RCH=CH_2\xrightarrow{AIBN}R'P\ (RCH_2CH_2)_2$$

表 4 PH_3のオクテン-1へのラジカル付加 (DTBP)

モル比	生成物 (R＝オクチル基)		
PH_3/オクテン	RPH_2	R_2PH	R_3P
0.33	0	0	100
1.1	32	38	30
3.6	75	21	4

第 3 級ホスフィンになる。ホスフィン/オレフィンのモル比と生成物の関係を表 4 に示す。(Sn の場合も R_2SnH_2 とメチルメタクリレートで 2 置換体がえられた。) ただし，シクロヘキセンのようなオレフィンでは立体障害のため 2 置換体までを生じ 3 置換体には至らない。

スチレン，アクリル酸エチルのような重合性オレフィンへのホスフィン類の付加は 1 -, 2 -, 3 - 置換体と少量のテロマーを与える。[42)43] これに反し H-P(O) ＜ 型のもの (tetrahedral 型, H-P(O)X_2, H-P(O)$(OR)_2$, H_2-P(O)OR など) は普通テロマーをも与える。この理由はホスフォニル ラジカル $R_2P(O)$ はホスフィノラジカル $R_2P\bullet$ より不安定であり，したがって $R_2P(O)H$ の連鎖移動定数は R_2PH より小であるからである。また連鎖鎖長は短い。(表 5 参照) 1 : 1 付加物を収率よくえるためには H-P(O) ＜ 化合物のモル比を大にせねばならない。

表 5 連鎖長と仕込みモル比 (DTBP, 120°C)

オクテン/$(BuO)_2P(O)H$	連 鎖 長
3	83-17
1	98-54
0.33	221

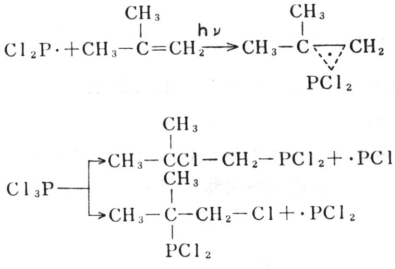
実例として HP(O)$(OH)_2$ の terminal olefin (1 : 1 モル比) への光または過酸化物触媒による付加反応は 1 : 1 付加物（アルキールホスフォニックアシッド）を18～28%収率で与えるにすぎない。主生成物はテロマーである。[45] $H_2P(O)OH$ の terminal olefin への付加では 2 置換体を与えるが 1 : 1 付加物を与えない。HP(S)$(OR)_2$ は HP(O)$(OR)_2$ より付加速度は大である。$(RO)_2P(O)H$ (R＝Me, Et, -Pr, n-Bu) の非重合性オレフィン (10 : 1 モル比) へのγ線付加反応は Rabilloud により行なわれた。[46] terminal olefin では

1：1-β-付加物をえた。収率は比較的よい。internal olefin では1：1の割合で α, β の二種の異性体をえた。

つぎにホスフィン類の C＝C への付加は一部可逆反応である。たとえばシスーブテンへのホスフィンのラジカル付加反応でトランスブテンが見出された。[47]

$$Ph_2P\cdot + MeCH{=}CHMe(\text{シス}) \rightleftharpoons Ph_2P{-}CHMe\dot{C}HMe(\text{シス})$$
$$\rightleftharpoons Ph_2P{-}CHMe\dot{C}HMe(\text{トランス}) \rightleftharpoons R_2P\cdot + MeCH{=}CHMe(\text{トランス})$$

PX_3 の付加反応についてのべる。(3)式のABは$Cl{-}PX_2$に相当する。$\cdot P\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$ が連鎖テイ伝体となる。イソブチレンとの光反応では[13]



上のような機構で α, β 両付加物ができる。(・PCl_2 が連鎖テイ伝体である。) これに反し Br_3P のプロパンへの付加は Br・ が連鎖テイ伝体といわれる。[48]

$$MeCH{=}CH_2 + PBr_3 \rightarrow \underset{(\text{副生物})}{MeCHBrCH_2PBr_2} + \underset{(\text{主成物})}{MeCH(PBr_2){-}CH_2Br}$$

X-P＜(X＝ハロゲン) 結合の連鎖移動定数は H-P＜のそれより小である。その例として $(EtO)_2P(O)Cl$ はオクテン-1 (BPO 触媒) へ付加しないが[49], $(EtO)_2$-P(O)H は付加する。空気存在下でオレフィンに PCl_3 は付加する。$POCl_2$ が付加したものができる。燐自体もオレフィンに付加するが生成物は明らかでない。

ハロゲン化オレフィンに対するジアルキルホスフォネートの γ 線付加反応には Inukai らの報告がある。[50]

$$HPO(OP)_2 + CFX{=}CX_2 \longrightarrow$$
$$(RO)_2P(O)CFX{-}CHX_2 \quad (X{=}F, Cl)$$

表 6 $(n\text{-}Pr)_2P(O)H$のクロロフルオロオレフィンへのγ線付加

オレフィン	$(n\text{-}PrO)_2P(O)H$ / オレフィン	照射時間	全線量 $R\times10^6$	1：1付加物収率, % (オレフィンに対し)
$CFCl{=}CCl_2$	2	341	20	25
$CFCl{=}CFCl$	3.01	230	16	68
$CF_2{=}CCl_2$	2.10	390	22	2

オレフィンの反応性は表6に示す。$HPO(OR)_2$ の R の反応性は $n\text{-}C_3H_7 > C_2H_5 > CH_3$ である。$(RO)_2P(O)H$ の酢酸ビニル (VAC) への付加[51]は NaOR でも起こるが α-付加である。ラジカル付加 (BPO 触媒) では

表 7 $(RO)_2P(O)H$のVAC, 酢酸アリルへのγ線付加 (線量10^6R, 線量率$5\times10^5R/hr$)

実験	R in $(RO)_2P(O)H$ VACに対し	ホスホネート / アセテート	付加物 名称	付加物 収率, % (アセテートに対し)
1	CH_3	50	1：1 1：2	52.3 20.4
1′	CH_3	30	1：1 1：2	46.6 29.2
2	CH_3CH_2	30	1：1 1：2	43.8 13.2
3	CH_3CH_2CH	30	1：1 1：2	45.2 24.8
	酢酸アリルに対し			
4	CH_3	50	1：1	78.3
4′	CH_3	9	1：1	35.0

$(MeO)_2P(O)H/VAC{=}4$ のモル比で14%収率で1：1-β-付加物をえる。同じ組合せのわれわれの放射線付加の結果を表7にあげる。表7から1：1付加物を収率よくうるためには，かなりホスフォネートの比率を上げなければならないことがわかる。VAC ではテロマーがえられているのに酢酸アリルでは1：1付加物のみがえられている。また同条件での VAC と酢酸アリルとの反応を比較すると（実験1と4）酢酸アリルの方が収率が高い。これらの理由はつぎのように考えられる。中間に生じたラジカル $(RO)_2P(O)CH_2{-}CH{-}CH_2R'$ が酢酸アリルへ degradative chain transfer をするため重合が進まず，したがってテロマーは生じない。chain transfer の結果生じたアリールラジカルは $(RO)_2P(O)H$ から水素を引き抜き付加の連鎖(4), (7)が進むと思われる。

iii) C-As 結合[53]

C-P 結合と同様である。紙面の都合で省略。

2・3・3 C-S 結合など

C-S 結合はイオン付加のときは α-付加し，ラジカル付加のときは β-付加する。(VI 属元素になると VII 属とともに次第にイオン反応の方が起こりやすくなる。) ラジカル付加を行なうのはチオール H-SR〔アルカンチオール，アレンチオール (Arenethiol)，チオールカルボン酸 H-SC(O)R など〕硫化水素 H-SH，ビサルファイドイオン $H{-}SO_3^-NH_4^+$ など，スルホニールハライド $Cl{-}SO_2R$，スルフリール クロライド $Cl{-}ClSO_2$，スルフェニール クロライド $Cl{-}SCCl_3$ など，サルファークロライド，ペンタフルオライド $Cl{-}SF_5$，有機二硫物 RS-SR などである。チオールでは PH_3 と同様 C＝C への付加は可逆的である。

RS・＋シスーオレフィン⇌シスーオレフィンラジカル⇌トランスーオレフィン ラジカル⇌トランスーオレフィン＋RS・

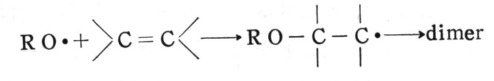
ラジカル付加による C-S 結合生成の詳細については文献[2]参照のこと。

C-Se 結合についてはつぎの研究がある。[54] C-S 結合と

$$CH_3+CH_2SeH+HC\equiv COC_2H_5 \rightarrow CH_2SeCH=CHOC_2H_5$$
$$CH_3-CH_2SeH+HC\equiv CSC_2H_5 \rightarrow CH_3CH_2SeCH=CHSC_2H_5$$

同様に反応すると思われる。

C-O 結合については，**2.2** でのべたようにアルコール H-CRR′OH，アルデヒド H-C(O)R など官能基の α の位置の C 上の H が活性となるので C-C 結合はできても，C-O 結合はこれらの付加ではできない。ただ，過酸化物の分解により生じたアルコキシラジカル RO• が非重合性であり，しかも脱水素されやすい α-メチレン基をもたないオレフィンの二重結合に付加することはある。[55] このとき C-O 結合ができるが付加によりできる場合とは異なる。



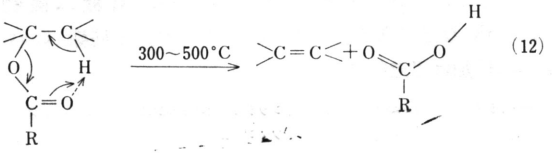
2・3・4 C-ハロゲン結合

この場合 hydrohalogenation といわれイオン付加では α 付加物を，ラジカル付加では β 付加物を与える。internal olefin に対しては 1：1 の比で両異性体を生ずる。ラジカル付加は C-ハロゲン結合をつくる一般的方法であるが，合成的には C-Br の場合に限られる。H-Br の Br• が連鎖テイ伝体となる。連鎖長は長く，テロマーは生じない。詳しくは総説を参照されたい。[2] エチレンへの HBr の付加反応による臭化エチル合成法は企業化された僅かな例の一つである。

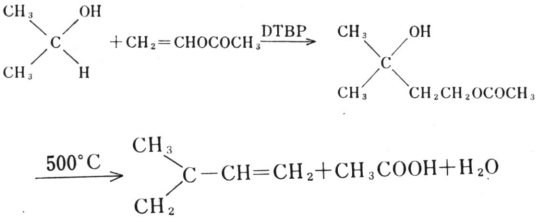
3. 熱脱離反応[3]

この章は放射線とは関係ないが，さきに **1** でのべたように，放射線付加反応により生じた 1：1 付加物を熱分解して，新たに二重結合を再生するという意味で本稿と関係するので以下に簡単にのべる。熱分解脱離反応はオレフィン合成のため重要な反応である。

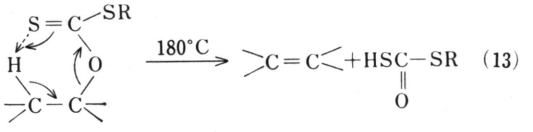
脂肪属カルボン酸エステルは(12)式によりオレフィンと脂肪属カルボン酸に分解する。この例として *i*-プロピルアルコールを酢酸ビニルに付加したのち，熱分解してイソプレンを合成した例がある。[56] この場合，下に示すように脱水も起こっている。



(12)

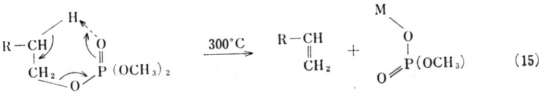


ザンテートの熱分解は Chugaev 反応といわれ，Okawara らの例がある。[57]



(13)

アミンオキサイドの熱分解は Cope 反応といわれる。



(14)

燐酸エステルもエステルとしてついているアルキール基がエチル以上の場合熱脱離反応を行なう。[58]

(15)

その他ハライド，アミド，アルコール，ビニルエーテル，酸無水物なども熱脱離反応を行なう。[3]

われわれがすでにえた放射線付加反応生成物の熱分解についてのべる。**2・3・1**，i) でえた 1：1 付加物またはそのエトオキシ誘導体は(12)式に従いビニルシランを与えた。[30]

$$Cl_3SiCH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[(71.7\%)]{550^\circ C} Cl_3SiCH_2+HOCOCH_3$$

$$(EtO)_3SiCH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[(82.5\%)]{550^\circ C} (EtO)_3SiCH=CH_2+HOCOCH_3$$

2・3・2，ii) 表 7 でえた 1：1 付加物のうちメチルエステル（実験 1，4）は(12)式に従いそれぞれビニルおよびアリールホスホネートを与えた。

$$(CH_3O)_2P(O)CH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[(52.1\%)]{550^\circ C} (CH_3O)_2P(O)CH=CH_2+HOCOCH_3$$

$$(CH_3O)_2P(O)CH_2CH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[(23.2\%)]{600^\circ C} (CH_3O)_2P(O)CH_2CH=CH_2+HOCOCH_3$$

しかしエチルおよび *n*-プロピルエステル（表 7，実験 2，3）は熱分解に際して酢酸以外にそれぞれエチレン，プロピレンをも与え，目的のビニルホスホネートを与えなかった。この場合は(15)式に示したと同じ脱離反応が(12)式と併発したと思われる。

4. シラン類による放射線還元反応

さきに **2・3・1**，i) でのべたように脂肪属カルボン

酸エステルは γ 線照射下トリクロロシランによりジアルキルエーテルにまで還元される。一般に Si, Ge, Sn の水素化合物は種々の有機化合物に対し還元作用を呈するので，これらの還元の文献をあげたのち，われわれの研究にうつろう。

4・1 けい素，ゲルマニウム，すず水素化物による還元

標記の項目についてはすでに総説がある。[59] すず水素化物のみについては Kuivila の総説がある。[60] $HSiCl_3$（光），R_3SiH（$ZnCl_2$ 触媒など）については Calas, Frainnet が自分らの結果のまとめを書いた。[61] クロルアルカンの遊離基的還元については永井の報告がある。[62] 以上のまとめとしては Ge についての研究は少いが，Si と Sn については相互に比較して記述することができる。

i) Si, Sn とも脂肪属および芳香属ハライドをそれぞれアルカン，アレン (Arene) に還元する。水素化けい素または水素化すずとアルキルハライドを混合するのみでまたは加熱すると反応はすすむ。水素化けい素の場合，四中心機構，ラジカル機構，イオン機構が提唱されている。水素化すずの場合光，開始剤の存在で収率はよくなるのでラジカル機構がみとめられている。（アルキール，アリル Aryl とも。）

$$\geqslant SnH + R^1\cdot \longrightarrow \geqslant Sn + R^1H$$
$$\geqslant Sn\cdot + RX \longrightarrow \geqslant SnX + R\cdot$$
$$\geqslant R\cdot + -SnH \longrightarrow \geqslant Sn\cdot + RH$$

光，ラジカル開始剤の存在で水素化けい素のラジカル的還元では機構は全く Sn の場合と同じであり，上式の ⩾Sn の代りに ⩾Si を入れるとよい。ハロゲン原子の反応性は I, F≪Cl<Br である。

次式の環化/還元の比率をはかることから種々の MH（メタル水素化物）の還元能力は

$$ICH_2CH_2CH_2I \xrightarrow{MH} ICH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow ICH_2CH_2CH_3 \text{（還元）}$$
$$\underbrace{CH_2CH_2CH_2} + I\cdot \text{（環化）}$$

$Ph_2SnH \gg Ph_3GeH > Ph_2SiH_2 < Ph_3SiH$ であった。

ii) アルデヒド，ケトンは $LiAlH_4$ のみならず Sn[60] および Si 水素化物によりアルコールに還元される。$LiAlH_4$ の場合と異なりすず水素化物は AIBN および光の存在でラジカル機構ですすむ。

還元能力の順は

$$\geqslant Sn-H + O=C\!< \longrightarrow \geqslant Sn-OCH$$
$$\geqslant Sn-OCH + SnH \longrightarrow \geqslant SnSn\leqslant + HOCH$$

$Ph_2SnH_2 > (n\text{-}Bu)_2SnH_2 > n\text{-}BuSnH_3 > Ph_3SnH > (n\text{-}Bu)_3SnH$。

けい素水素化物としては $HSiCl_3$[61] $HSiPh_3$ が光により

O＝C< にラジカル的に付加し，加水分解してアルコールとなる。

$Ph_2SnH_2 > (n-Bu)_2SnH_2 > n-BuSnH_3P < h_3SnH > (n-Bu)_3SnH$

ケトンの場合は好収率であるが，アルデヒドの場合は複雑となる。白金アダムス触媒，$LiAlH_4$ 法と $HSiCl_3$ 法の収率の比較および環状ケトンの場合のシス，トランス異性体の割合の比較について記述がある。

iii) その他アシルハライドとすず水素化物のラジカル反応ではアルデヒドまたはエーテルができる。

ホスフィンオキサイド R_3PO 類は $HSiCl_3$ またはポリハロポリシランによりイオン的に脱酸素される。[64]

4・2 トリクロロシランによる遊離基的還元

さきに **4・1**，ii) でケトンに対する $HSiCl_3$ の作用はその O＝C< 二重結合に付加するのみであることをのべたが，エステル，ラクトンの O＝C< に対しては O＝C< が直接 H_2C< にまで還元される[4]。エステル RCOOR′ と $HSiCl_3$（1：6モル）を γ 線照射（室温，9.6MR の全線量，0.6MR/hr の線量率）した結果を表8に示す。

表 8　RCOOR′ の $HSiCl_3$ による還元

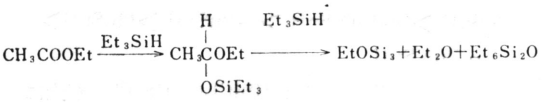
R	R′	RCH_2OR' の収率，%
H	n-C_3H_7	77
CH_3	C_2H_5	85
CH_3	n-C_3H_7	99
C_2H_5	CH_3	100
C_2H_5	C_2H_5	100
C_2H_5	n-C_3H_7	96

表8の RCOOR′ において R, R′ のいづれかにベンゼン核（芳香核のみならずベンジルのようなアラルキル基）を含むと，反応は進まない。また，この反応を起こすためにはエステル/$HSiCl_3$＝1：2 で十分であり，γ 線のほか光照射でも反応は起こる。また，数百の単位である G（エーテル）値からラジカル連鎖反応であると思われる。

Frainnet ら[65] は酢酸エチルを Et_3SiH で処理した $NiCl_2$ の存在で Et_3SiH と反応さすと次式が起こることを報告している。[65]

この方法でえられた Et_2O の収率はわれわれのに比べて

$$\geqslant SiH + O=C\!< \longrightarrow \geqslant SiOCH\!< \xrightarrow{H_2O} \geqslant SiOH + HOCH\!<$$



低い。これは $EtOSiEt_3$ が副生しているからである。

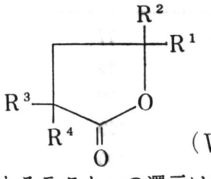
ラクトンに対しては γ-ブチロラクトンをえらび，γ線，UV 照射および DTBP の光分解による開始が能率よく反応をすすめることを知った。[66] また種々のラクトン，すなわち置換基のない β-, γ-, δ-, ε- ラクトンと種々の置換基を有するラクトン（VI-1-5）と $HSiCl_3$（1：4モル比）の γ 照射および DTBP の光分解による反応を行なった。結果は表9に示す。表9から β-ラクトンのほかは全部かなりの好収率で環状エーテルを与えることがわかった。β-ラクトンは開環する。

表9 ラクトンの $HSiCl_3$ による環状エーテルへの還元

ラクトン	γ照射*	過酸化物**
β-プロピオー	0	0
γ-ブチロー	82	94
δ-バレロー	68	93
ε-カプロー	86	96
1	62	88
2	89	37
3	ca. 100	ca. 80
4	ca. 80	ca. 70
5	ca. 90	ca. 70

* 線量率0.3MR/hr，全線量7.2MR

** DTBP/ラクトン=0.05モル比，uv 照射（パイレックス中）2hr



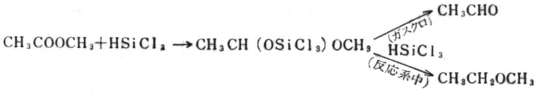
(VI)

$LiAlH_4$ によるラクトンの還元は通常開環してジオールを与えるが，BF_3-$LiAlH_4$ は天然物中のラクトンを還元して環状エーテルにする。しかし第1級アルコールからのラクトンはジグリコールになった。[67] また，アダムス触媒は δ-ラクトンを環状エーテルにするが，γ-，および ε-ラクトンをエーテルにすることはできない。[68] この点 $HSiCl_3$ による還元は β-ラクトンを除いてラクトンからエーテルをうる一般的合成法といえる。Calas ら[61)68)]は γ-，δ- ラクトンを Et_3SiH と $ZnCl_2$ の存在で120～130°C に加熱すると大部分 disiloxyderivative VII になるといっている。VII を改めて $ZnCl_2$ とともに200°Cに加熱すると，ラクトンがえられるが全体として収率が表9より悪い。表9は中間に開環が起こらないで，直接ラクトンから環状エーテルに到ることを示している。

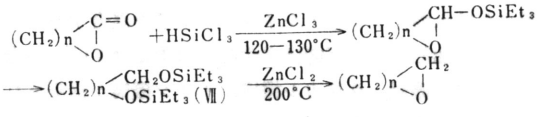
脂肪属エステルと脂肪属ラクトンは，ともに同じ機構で進むと考えられるので，酢酸メチル（MA）を出発物として $HSiCl_3$（TCS）との反応機構を研究した。[70] neat の反応でまずつぎに示す化学量論を確立した。

$$CH_3COOCH_3+2HSiCl_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3+(Cl_3Si)_2O$$

つぎにシクロヘキセン中の反応で MA の減少とエチル



メチルエーテル（EME）の生成のほかに，アセトアルデヒド（AA）が生成し，これは反応時間とともに増加し，最大値を経て減少した。AA の生成はつぎのように考えた。MA の O=C< に TCS が付加したアセタール状中間体がガスクロマトグラフなどの分析の際 AA に分解し，さもないとき反応系中で EME にまで還元されるとした。

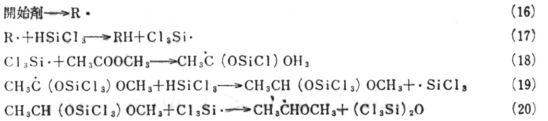


シクロヘキセン中での MA の消費速度は次式のようであった。

$$-d[MA]/dt=kI_a^{0.40}$$

ここで I_a は線量率である。また，MA 消費速度 -d[MA]/dt は〔TCS〕/〔MA〕の小さい範囲内では〔TCS〕に比例し，かつ〔MA〕にはほとんど無関係であった。

つぎにこの反応系にベンゼンを MA に対し数モル%加えると反応が著しく阻害されることがわかった。そしてベンゼンが $\cdot SiCl_3$ の捕捉剤として作用すると考えた。ベンゼンの存在下では -d[MA]/dt は〔MA〕に比例し，〔TCS〕にはほとんど無関係であった。以上の結果はつぎのラジカル連鎖機構により解釈される。



$$2CH_3C(OSiCl_3)OCH_3 \longrightarrow \text{products} \qquad (t\text{-}1)$$

停止段階（t-1）が優先すれば

$$-d[MA]/dt=k_{19}k_{(t-1)}^{-1/2}\,I_a^{1/2}[TCS]$$

この式はベンゼンの不在下シクロヘキサン中でえられた結果と一致する。ベンゼンの存在下では停止反応

$$2SiCl_3 \longrightarrow \text{products} \qquad (t\text{-}2)$$

が優先すると

$$-d[MA]/dt=k_{18}k_{t-2}^{-1/2}\,I_a^{1/2}[MA]$$

この式はベンゼン存在下の結果と一致する。ベンゼンの

捕捉作用機構は明らかでないが，ベンゼン核に Cl_3Si 基が置換すると考えるのが合理的である。

以上(18)，(19)式ではエステルの O＝C＜ への Cl_3SiH の付加を考え，(20)，(21)式ではアセタール型中間体に対する $HSiCl_3$ の攻撃を考えた。一般にアセタールが $HSiCl_3$ によりエーテルとなることは実証ずみであり[70]，目下種々のアセタールに対する $HSiCl_3$ の作用を研究中である。また，アセタールから $ZnCl_2$ の存在で Et_3SiH によりエーテルをえた報告がある。[61][71] また，目下アセトンなどの O＝C＜ に対する $HSiCl_3$ の付加の動力学を研究中である。この反応の拡張として N, N- 二置換アミド $RC(O)NR'_2$ の還元を実施中である。

文　献

1) C. Walling, E. S. Huyser, "Organic Reactions" 13, Chap. 3, John Wiley, New York (1963) P. 91.
2) F. W. Stacey, J. F. Harris, Jr., "Organic Reactions" 13, Chap. 4, John Wiley, New York (1963) P. 151.
3) C. H. Depuy, R. W. King, *Chem. Rev.*, 60, 431(1960).
4) J. Tsurugi, R. Naito, T. Fukumoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 4587(1969).
5) 永坂、化学、10, 479(1955); 浅原、岡崎、有合化, 14, 142(1956); 高木、浅原、有合化、19, 172(1961); 田中、化学、16, 151(1961).
6) C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley, New York (1957) Chap. 6.
7) C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley, New York (1957) Chap. 7.
8) 鍵谷、萩原、化学 25, 1231(1961).
9) K. Hirota, S. Iizuka, H. Ochi, M. Hatada, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 36, 115(1963).
10) M. Hatada, J. Takezaki, K. Hirota, *Bull. Chem., Soc. Japan*, 37, 166(1964).
11) 広田，畑田，化学と工業，16，777(1963).
12) 桜井，放射線有機合成，化学増刊24，放射線化学 P. 137.
13) J. R. Little, R. F. Hartman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 96, (1966).
14) K. Hirota, M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 16 82(1960) 1682
15) K. Hirota, M. Hatada, *Bull, Chem. Soc. Japan*, 34, 1644(1961).
16) 松田、村松、放射線化学、3, 166(1968).
17) C. E. Stoops, C. L. Furrow, *J. Org. Chem.*, 26, 3264(1961).
18) R. Blackborn, A. Kabi, *Radiation Research Reviews*, 2, 118(1969).
19) C. Eaborn, "Organosilicon Compounds" Butterworth, London (1960) PP. 45-51, PP. 55—64.
20) C. Eaborn, R. W. Bott, " Organometallic Compounds of the group IV Elements 1", M. Dekker, New York (1868) PP. 213—231.
21) 櫻井(英)、日化総合論文、91, 889(1970).
L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 188(1947).
23) A. M. El-Abbady, L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2687(1947).
24) C. A. Burkhard, R. H. Kriebie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2687(1947).
25) S. Nazakura, S. Konotsune, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 322(1956).
26) E. W. Pietruza, L. H. Sommer, E. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 484(1948).
27) G. Rabilloud, *Bull, Soc. Chem. France*, 1965, 2152.
28) C. Eaborn, H. Niederprum, *J. Chem. Soc.*, 1963, 797.
29) E. T. McBee, C. W. Roberts, G. W. Puerckhauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2326(1957).
30) J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto, *J. Org. Chem.*, 35, 833(1970).
31) M. F. Shostukovskii, L. I. Shomonina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk*, 64, (1958).
32) A. K. Fischer, R. C. West, E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5878(1954).
33) R. Fucks, H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 22, 1009 (1957).
34) H. Gilman, C. W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 342(1957).
35) W. P. Neuman, *Angew. Chem.*, 75, 225(1963), 76, 849(1964).
36) H. G. Kuivila, "Advances Organometallic Chem. 1" Academic Press, New York (1964) PP. 53-65.
37) 永井(洋)、化学の領域、23, 233(1969).
38) J. Tsurugi, M. Iida, R. Naito, T. Fukumoto, N. Murata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 44, 777(1971).
39) G. S. Sasin, A. L. Borrol. R. Sasim, *J. Org. Chem.*, 23, 1366(1958).
40) R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organo-phosphorus Chemistry" Academic Press, London (1965) PP. 301—303.
41) A. J. Kirby, S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus" London (1967) PP. 159—165.
42) M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Lewsel. V. P. Wyotrach, *J. Org. Chem.*, 26, 5138(1961).
43) A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 714(1958).
44) C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 25, 665(1960).
46) G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chem. France*, 1145(1966).
47) J. Pellon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1915(1961).
48) B. Fontal, H. Goldwhite, *Chem. Commun.*, 6, 111(1965).
49) M. S. Kharash, R. A. Mosher, I. S. Bengelsdort, *J. Org. Chem.*, 25, 1000(1960).
50) K. Inukai, T. Ueda, H. Muramatsu, *J. Org. Chem.*, 29, 2224(1964).
51) R. L. McConne, H. W. Coover, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1961(1957).

52) 山上、中尾、福元、鈡、日化第24年会、昭46 4月講演; *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中。
53) W. R. Cullen, *"Advances in Organometallic Chem."* 4 Academic Press, New York (1966) p. 162.
54) H. C. Volger, J. F. Arens, *Rec. Trav. Chem.*, 77, 1170(1958).
55) P. G. Gray. A. William, *Chem. Rev.*, 59, 272 (1959).
56) 増尾、福西、山本、日本化学会第17年会(昭39).
57) T. Nakai, M. Okawara, *Tetraheadron Letters*, 39, 3835(1967).
58) H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2605(1957).
59) 櫻井(英)、化学の領域、24, 671(1970).
60) H. G. Kuivila, "Advances Organometallic Chem. 1," Akademic Press, New York(1964) PP. 66—84.
61) R. Calas, *Pure and Appl. Chem.* 13, 61(1966). E. Frainnet, *Pure and Appl. Chem.*, 19, 489(1969). R. Calas, N. Duffaut, M. F. Menard, *Rev. France, Corps Grass*, 6, 851(1959); R. Calas, N. Duffaut, *Compt. Rend.*, 245, 906(1957).
62) 永井ら、有合化、26,885, 999, 1004(1969).
63) L. Kaplan, *Chem. Commun.* D, 106(1969).
64) L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Letters*, 17, 1157(1965). H. Fritsche, U. Hasserodt, F. Karte, *Chem. Ber.*, 97, 1988(1964); 98, 171, 1681(1965).
65) E. Frainnet, M. Paul, *Compt. Rend. C.* 265, 11-85(1967).
66) 中尾、福元、鈡 第13回放射線化学討論会(1970、10月); *J. Org. Chem.*, 投稿中.
67) G. R. Pettit, B. Green, T. R. Casture, U. R. Ghatak, *Tetrahedron*, 18, 953(1962), Pettit *J. Org. Chem.*, 26, 1685(1961).
68) J. T. Edward, J. M. Ferland, *Chem. Ind.*, 1964, 975.
69) E. Fraiunet, R. Calas, A. Berthault, *Compt. Rend.*, 258, 613(1964).
70) 永田、堂丸、鈡、第11回有機ラジカル反応討論会 (1970、12月) *J. Amer. Chem. Soc.*, 投稿中.
71) E. Frainnet, C. Esclamadon, *Compt. Rend.* 252, 420(1961).

〔展　望〕

放射線化学と電子スピン共鳴

田　村　直　行*

電子スピン共鳴（ESR）が有機物に放射線を照射して生じた不対電子の観測にはじめて使われたのが1952年ポリメタクリル酸メチルであった（Schneider）。1958年にSmaller と Matheson が凍結した炭化水素，アルコールでラジカルを観測したのが，総合的な研究では最初であったと思う。初期の頃はもっぱら室温で固体の物質に捕捉された比較的安定なラジカルを調べる研究がほとんどであったが，1960年代になってから，初期活性種を調べようという意欲が低温照射測定，照射中測定など測定技術の開発につながり，一方においてはESRスペクトルを解析しようという意欲が単結晶や溶液でえられたスペクトルの理論的解析につながって，放射線化学におけるESRの有用性をつくりあげたといえよう。

さて，ここ数年放射線化学の分野で ESR を使用している研究報告の数は依然として増加の一途をたどっており，しかも新しい測定技術の開発も活発に行なわれている。ここではごく最近の研究で話題になったものを中心に紹介してゆきたい。論文の数からいえば固相放射線化学の研究が圧倒的に多い。これは液相では活性種の寿命が短いために装置的な制約があることと，固相の場合はラジカルを容易に固定するという点からは不利であるがスペクトルがラジカルの捕捉されているマトリックスの影響をうけるため，情報量が豊富でいろいろな攻め方が可能なためであろう。

1. 液　相

液相では hfs，g 因子の異方性が平均化されるため，等方項のみによるスペクトルからなるが，活性種の寿命が短いため特殊な測定法による必要がある。

電子線照射中の測定

1962年に Fessenden と Schuler が，液相炭化水素にバンデグラフで電子線を照射しながら定常的に不安定ラジカルを ESR で観測するのに成功し，数多くの炭化水素についてえられた見事なスペクトルとその kinetics を発表したが，試料が空洞共振器に直接入っているために，極性基をもつ溶液の場合には空洞のQが落ちて観測不能になる。そこで Supracil 石英製のフラットセルを用い試料を流しながら観測する方法が考えられた[1]。石英のシグナルが現われる部分だけスペクトルはマスクされてしまうのはやむをえないが，この石英シグナルを除く方法も試みられている。電子ビームを 20Hz でパルス化すると ESR シグナルも 20Hz で変調された形になり，一方石英のシグナルは蓄積されてゆくので，20Hz で位相検波することにより石英のシグナルを除くことができる（化学変調法）。さらに最近になって電子ビームの窓を空洞のところまでのばしてビームのひろがりを防ぎ，感度をあげる方法がとられている[2]。装置についての詳細も報告されている[3]。この方法を用いて，ニトロアルカンの水溶液[1]，アミン，アミノ酸類の水溶液[4,5]，ニトリル類，アルコールやアセテートなどの水溶液[2]についてスペクトルの記録に成功しラジカルが同定されている。アミノ酸では一般にアミノ基のついている炭素のHがとれたラジカルができる[4,5]。ニトロメタンではe_{aq}^-との反応でできた $CH_3\dot{N}O_2^-$ と $\cdot OH$ がついてできた $HOCH_2\dot{N}O_2^-$ が検出された。ニトリルでは $R-CH=N\cdot$ 型のラジカルが検出された。水の活性種(H，OH，e_{aq}^-)のうちHだけが検出できた。Hのシグナルの低磁場側のピークは吸収でなく放出（emission）になっている。

定常状態法では寿命の短い活性種の測定がむずかしく，kineticsがわかりにくい。Smaller[7,8]はLINACのパルス電子ビームを用いて，パルスラジオリシスによる短寿命活性種を ESR で観測することに成功した。サンプリング法により寿命が 2〜3 μsec 以上の活性種の観測が可能である。この方法でシクロペンチルおよびシクロヘキシルラジカルに対する，含硫黄化合物あるいは酸素のようなラジカルスカベンジャーの効果とその kinetics が調べられた[7]。また，メタノール水溶液で水和電子の検出に成功している[8]。

光照射中の測定

Livingston と Zeldes が1966年にアルコール—過酸化

* 日本原子力研究所高崎研究所

水素の系に光照射を行ないながら，過酸化水素よりのOH ラジカルでアルコールの水素の引きぬかれたラジカルを検出するのに成功して以来，現在までに11報の報告が出されている。最近のものでは酒石酸の水溶液[1]，シュウ酸およびそのエステルのアルコール溶液および水溶液[2] クエン酸の水溶液[4] などについて行なわれている。また，酢酸ナトリウムの水溶液から生じたアセテートイオン $\dot{C}H_2COO^-$，イソプロピルアルコールの$(CH_3)_2\dot{C}OH$ などについて natural abundance の ^{13}C の観測に成功している[3]。

2. 単結晶

単結晶については hfs，g 因子の異方性についての情報がはっきりつかめるため，活性種の構造，挙動について充実した内容の報告が多い。77°K での照射，測定は手法が確立され，極低温での照射も行なわれている。とくに最近は ^{13}C，^{15}N，^{17}O などを含む試料についての研究がなされ，装置関係では ENDOR，ELDOR[13] などの新しい方法が現われている。従来単結晶についてはhfs，g因子のテンソルをきめ，ラジカル構造を調べる研究が中心であったが，低温照射による不安定活性種の研究が進むにつれて，活性種の減衰，変換などについても興味ある知見がえられるようになった。

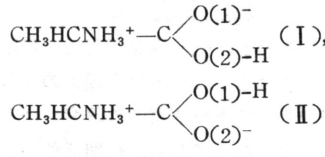
ラジカル対については1964年 Kurita によりジメチルグリオキシムで見出されて以来多くの例が現われている。Yakimchenko ら[14,15] はジメチリグリオキシムについて77°K γ線あるいは電子線照射でえられるラジカル対について，Kuritaが見出したもの（間隔5.4Å）以外に5種類のラジカル対（4.9，4.6，4.5，3.9，3.2Å）を観測した。5.4Åのラジカル対のG値≃1 で，他はこれより1ケタ小さい。分子内，分子間のラジカル移動について論じている。オキシ尿素についても2種類のラジカル対が見出され，主ラジカル対は6.38Å，他は 5.3Å 以下である。このラジカル対は $NH_2CONHO\cdots OHNOCH_2N$ と考えられる[16]。トリフェニルシランについてラジカル対が見出された[17]。

ENDORをESRと併用させて行なう研究も Box らが続けており，4.2°K の照射も行なって有力な知見をえている。77°K で X 線を照射した氷単結晶の ENDOR を観測して，三つの異なった環境にある OH ラジカルを見出し超微細テンソルをきめた[18,19]。またこの結果を利用して ESR から g テンソルをえている。ESRのみでは三つの異なった OH ラジカルの超微細テンソルがきめられず ENDOR の有用性が示された。4.2°K で X線を照射したグリシン HCl[20]，コハク酸，チオジグリコール酸[21]，グリシン，シスチン HCl，メチルチオ尿素等[22]についても ENDOR を併用して活性種を調べ，イオン種の存在が確認されている。4.2°Kにおけるイオン種の G 値，その構造，昇温に伴なう減衰などを調べている[22]。

単結晶について ESR と光学吸収を比較する実験が Shield らにより行なわれた[23]。グリシン，アラニン，アスパラギン酸，バリンなどの照射による着色が従来問題になっていたが，250，350nmの吸収が $R_1R_2\dot{C}COOH$ ラジカルに対応することがわかった。

^{13}C，^{17}Oをenrich させた試料についての研究では，ぎ酸の$H\dot{C}O$-^{13}Cラジカル[24]，亜硝酸ナトリウムの NO_2-^{17}O ラジカル[25]，ぎ酸ナトリウムのCO_2^-—^{13}C，^{17}O[26]などについて^{13}C，^{17}Oのhfs テンソルがきめられている。

L-アラニンに77°K照射で生成される活性種は（I）で



（Ⅱ）は全くなく，プロトンの移動は stereospecific であることがMiyagawa ら[27]により示された。また，この移動は quantum tunneling model で説明される[27]。また，カルボキシル基の炭素を ^{13}C でラベルした試料について，低温照射で生じた活性種の構造をさらに明確にするために行ない，RCO_2^-構造が平面より8°まげられていることが Sinclair らにより示された[28]。重水中に結晶させた L-アラニン $CH_3CH(ND_3^+)COO^-$ の室温ラジカル $CH_3\dot{C}HR$ について，そのHがまわりに存在する$-ND_3^+$の D により徐々に交換されることは以前に Itoh らの報告（1964）があるが，これよりも速い交換反応のあることが Itohら[29]により見出された。

コハク酸の二ナトリウム塩で生成ラジカルが結晶系により異なるという興味ある報告が Fujimoto ら[30,31]によりなされた。この物質は単斜晶系と三斜晶系の二種類の結晶系をとる。77°K照射では$-O_2CCH_2CH_2\dot{C}O_2^{2-}$ (1) $-O_2C(\dot{C}HCH_2)^*CO_2^-$ (2) （*は分子が室温種にくらべて，ねじられていることを示す，以下同様）が生成される。三斜晶ではこのほかに同定できない X が認められる。室温に昇温すると（1）と X は消失するが，（2）→ $-O_2C\dot{C}HCH_2CO_2^-$（3）となる。三斜晶ではこのほかに，CO_2^-（4），$-O_2C\dot{C}HCH_3$（5）の2種類のラジカルが認められた。単斜晶はコハク酸の活性種の挙動とほぼ同じである。三斜晶でできるXを正孔とすると上の(4)，(5)の生成が理解できる。

$$^-O_2CCH_2CH_2CO_2 + (1) \rightarrow$$
$$(^-O_2CCH_2CHCO_2^-)^* + {}^-O_2CCH_2CH_2CO_2^-$$

$$(^{-}O_2CCH_2CH_2CO_2^{-})^{*} \rightarrow CO_2^{-} + {}^{-}O_2CCH_2\dot{C}H_2 \quad (4)$$

$$^{-}O_2CCH_2\dot{C}H \rightarrow {}^{-}O_2C\dot{C}HCH_3 \quad (5)$$

コハク酸の二ナトリウム塩については室温ラジカルについてBales ら[32]の報告がある。また，コハク酸については77°K照射でえられている1本線スペクトルが CO_2^- であることをgテンソルからSchwartzら[33]が示している。

σラジカルの存在[34~36]も調べられており，シアノアセチル尿素[35]マロンアミド[36]について，πラジカルのほかに，それぞれ $CNCH_2CONHC\dot{O}NH$, $NH_2COCH_2C\dot{O}NH$ のσラジカルが見出され，超微細テンソルがきめられている。なお，マロンアミドの研究には^{15}N-マロンアミドが用いられている。

含ふっ素化合物ではジフルオロマロンアミド[37]，パーフルオロコハク酸ナトリウム[38]，トリフルオロアセタミド[39]などで研究が行なわれた。トリフルオロアセタミドでは単結晶でパーオキシラジカル•$OOCF_2CONH_2$ がはじめて観測された。

結晶での捕捉電子の存在がシアナイド単結晶で見出されている[40]。また Gilbro ら[41]はペンタン，ヘキサン，ヘプタン，ノナン，デカン，ウンデカンのn-アルカンで単結晶をつくり，77°K 照射で生成される主ラジカルは CH_3CHCH_2-R であることを明かにした。このほか，ピリミジン環をもつ化合物，シトシン[42]，ジヒドロウラシル[43]，オロチン酸[44 45]，チミジン[46]，ジヒドロチミン[47]などに関する研究，イミダゾール[48]，システイン[49]，dl酒石酸[50 51]，カルボン酸[52]などの研究が行なわれた。

3. 多結晶，ガラス相

多結晶やガラス相では単結晶のように異方性の解析ができないので，ラジカル構造を明確にすることはむずかしいが，試料の結晶状態の効果，ガラス系での添加物効果についての情報はこれによる必要があるし，ラジカルの濃度変化を調べるときは有利である。捕捉電子やH原子の研究が主であるが，ラジカル減衰の機構を明らかにしようとする研究もふえている。気相で照射してできたラジカルを直ちに凍結させた状態でESRを測定する研究も現われている。

ガラス相での捕捉電子の捕捉機構を明らかにする目的でYoshida ら[53]はエタノール，2-MTHF，3MH で77°K あるいは4.2°K 照射で生じた捕捉電子を観測し，スペクトルの線幅の測定から電子の捕捉に Willardらのいうような分子の配向性は必ずしも必要ではないとしている。またHigashimura ら[54]は水-エチレングライコールについて，分子の配向性は電子の捕捉状態に影響することをESRと吸収の測定から結論している。分子が rigid で配向性のない4°Kでは77°Kにくらべて電子の trap の深さが浅く，G値も小さい。

3-MH，3-MP などのアルカンガラスについて77°K照射でえたスペクトルに，e_t^- とラジカルだけでなく正孔と考えられるシグナルの存在をYoshidaら[55]は見出している。また2-MTHF ガラスで，e_t^-の光ブリーチ時にラジカルが消失することをSargent[56]は確認した。このほか alkaline iceをマトリックスとしたチミンなどとe_t^-，O との反応[57]，alkaline ice で光ブリーチされる着色中心[58]について報告がある。

高速磁場掃引法[59,60]により有機ガラス中の捕捉電子，ラジカルの減衰が調べられた[60]。この方法はスペクトルの測定が10^{-2}sec の order ででき，減衰の速い活性種の kineticsを調べるに有効である。2-MTHFについて捕捉電子の減衰が一次で2つの速度定数をもつことが明かになった。

H 原子に関しては，チミン-acidic ice 系で，H 原子の濃度へのO_2の影響[61]，過塩素酸の水溶液におけるH原子の減衰の kinetics[62]などがある。また，数種の多結晶またはガラスの固相炭化水素について4°Kの照射でメタンを除きH原子は観測されないことを Timmら[63]は見出している。

ガラス相におけるラジカルの生成，減衰挙動については，沃化アルキル[64]，ニトロアルカン[65]，エタノール[66]，アセトニトリル[67]，パーフルオロシクロヘキサン[68]，ぎ酸ナトリウムの凍結水溶液[69]などで調べられている。沃化アルキルに 77°K 照射で生成されたアルキルラジカルの減衰は $C_2H_5+I^-$ または C_2H_5+I の対の geminate recombination によるものとされた。またこの減衰に対するHとDのアイソトープ効果も検討された[64]。

多結晶状の沃化アルキル(C_8以下で炭素が偶数のもの)について77°K照射でえられる ESR スペクトルがアルキルラジカル以外に1000Gにわたる幅広い複雑な構造からなっている原因を，Egland ら[70]は沃素のアイソトープを使うことにより$C_2H_5I^+$ または $C_2H_5I^-$と推定した。1-ブロモブタンでもアルキルラジカルと重畳する幅広いスペクトルが調べられている[71]。

多結晶試料のラジカル減衰と変換については，dlバリン[72]，塩化コリン[73]，カルボン酸類[74]などで研究された。また Tolkachevら[75,76]はフェノール，メタノール，コハク酸など種々の結晶でラジカル減衰の温度依存性が調べられ，ラジカルは結晶の欠陥に捕捉されているとしている。

1MeV の He^+イオンで気相試料を照射し，直ちに凍結させた状態で ESR を観測する**Crossed beam 法**[77]は

Seddon らにより行なわれているが，H_2Oについてはe_t^-の捕捉に成功している[78,79]。e_t^-のスピン-格子緩和時間T_1は10^{-2}s でガラス状氷（8M NaOH）にγ線照射してえられたe_t^-と同程度であった。またN_2Oでは^{15}Nをラベルすることにより，N_2O^+，NO_2，NO，N などの存在が確かめられた。NH_3，ND_3についても行なわれた[82]。

このほかH_2，D_2のマイクロ波放電でつくったH，Dで凍結試料にラジカルをつくらせる研究ではエチレン，ベンゼン，1-3ブタジエンなどについて行なわれた[83]。

照射生成活性種の空間分布については緩和時間の測定によりきめることができる。Smith あるいは Kevan らにより始められた**飽和法**と，Raitsimring らによる**スピンエコー法**[84]がある。飽和法については本誌9号に野田による解説がある。Haseら[85]は alkaline ice, acid ice について^{60}Co γ線およびT_2O β線の77°K照射で生じたe_t^-，H，O などの活性種を飽和法で調べている。e_t^-の分布は不均一で局部濃度はβの方が小さい。また Zimbrick ら[86]は sugar ice でe_t^-というラジカルを調べ，alkaline ice と比較している。Raitsimringら[87,88]は acid ice 結晶状メタノールについて^{60}Co γ線と^{210}Po α粒子の比較をしている。硫酸溶液の H，SO_4^-，メタノールのCH_2OHがαでもγでも生成されるが，緩和速度がαではラジカル濃度に全くよらないのに対し，γではラジカル濃度に対し直線的に増加し，分布が均一であるという興味ある結果をえた[87]。なおγ線でもメタノールについて0.2Mrad以下では緩和速度はラジカル濃度によらない。スピンエコー法による緩和の直接測定によって，飽和法による結果を再検討する必要がありそうである。

4. 不均一系

シリカゲルなどへの吸着，アダマンタンへの吸収，不活性気体によるマトリックス分離，包接化合物などの系では生成ラジカルの種類，挙動がバルクの状態と異なり，同じラジカルでも ESR スペクトルの形が変ってくる。

Wood ら[89,90]はアダマンタンにアルキルアミンを吸収させてX線を照射し，ESR を観測したところ溶液状の鋭いスペクトルをうるのに成功した。生成ラジカル分子はアダマンタンのキャビティー中で十分に運動していてもラジカルは安定で観測しうるためである。UV 照射の研究も行なわれている[91]。

このような効果は以前から尿素アダクツ系で Griffith ら（1962年）により認められている。分子が六方晶系の尿素マトリックス中で結晶のZ軸方向に分子軸が並んでいるため，Z軸まわりの分子運動が起きている状態で ESRが観測できる。ジブチルシュウ酸，ジブチルマロン酸[92]，メチルノニン酸[93]のアダクツ単結晶，シクロヘプタン，シクロヘキサン[94]，アルキルハライド[95]の多結晶アダクツでラジカルが調べられている。

シリカゲルへの吸着ではナフタリン，アントラセンなどについてカチオン種，ヘキサジェニル型ラジカルが見出され[96]，ヨードベンゼン，ヨードトルエンでメチルフェニルラジカルが見出された[97]。また，多孔質の Vycor ガラスに吸着させたテトラシアノエチレンでは室温照射でラジカルアニオンができる。ガラスを照射してから導入した場合でもこのアニオンの生成が認められる。

マトリックス分離では4°KでCN ラジカル[98]，ピリジルラジカル[99]が調べられている。また77°KでXe マトリックス分離をエチレン[100]，プロピレン[101]，イソブチレン[102]，テトラフルオロエチレン[103]，フッ化ビニル，フッ化ビニリデンなど[104]で西村らは行ない，生成活性種の種類とその挙動をバルク試料で生成されるものと比較しながら論じている。イソブチレンに生じたt-ブチルラジカルが，紫外線（<2800A）照射によって脱水素分子を起こしアリルラジカルになる現象が見出されている。

5. 重合

放射線重合の分野では，ESRを主にした研究は余り多くない。今のところ固相での研究が中心である。

Saito ら[106]はテトラオキサンの多結晶および単結晶について77°Kで捕捉された活性種を調べた。77°K で2種類の環状ラジカルが存在するが，−140°〜−85°C で線分子状のラジカルに変り，さらに昇温するとポリマーラジカルになる。低温でラジカル対の存在が認められる。また 2-MTHF 中のニトロエチレンの重合では後重合のはじまる−140°C 付近でアニオンラジカルのスペクトルが消失することから重合はアニオンラジカルによるものと考えられる[106]。

このほか，メタクリル酸[108]，メタクリル酸メチル[109]，オクタデシルアクリレート[110]，アクリロニトリル[111]，メタアクリロニトリル[112]などで固相重合と関連させてESR測定が行なわれている。また MMAラジカルのスペクトルの温度依存性が調べられている[113]。

6. 高分子

高分子の分野では，ラジカル対，イオン，捕捉電子についての新しい知見がえられつつある一方，グラフト重合などラジカルの関与する反応にESRを応用する研究も活発に行なわれはじめた。また高分子に特有な分子運動，結晶型態がラジカル減衰，スペクトル形におよぼす影響についても研究が続けられている。

活性種の研究で最近えられた最大の収獲は**ラジカル対**

の発見であろう。Iwasaki ら[114,115] は 77°K で照射したポリエチレン，ポリプロピレンなど多くの高分子で $\Delta Ms=2$ のスペクトルを見出し，これをラジカルが近接して捕捉されたラジカル対によるものとした。n-パラフィンについての測定[116]から，$\Delta Ms=2$ スペクトルに対応する $\Delta Ms=1$ のラジカル対スペクトルを明確に見出している。また Fujimura ら[117] はポリエチレン単結晶を用いることにより，$\Delta Ms=2$ と $\Delta Ms=1$ ラジカル対スペクトルの異方性を見出し，結晶内のアルキルラジカル対の存在を確かめた。Wiske ら[118] はポリスチレンについて $\Delta Ms=2$ スペクトルを見出し架橋と関係のあることを示している。

高分子系での**捕捉電子**については Keyser ら[119,120] が γ 線照射ポリエチレンについて見出し，高密度試料の方が低密度試料よりも $G(e^-)$ が大きいことを確かめた。n-アルカンについても捕捉電子の存在が見出されている[121]。Campbell[122] は 77°K 照射ポリエチレンについて**イオン種**の存在を見出している。濃度がビニリデン基に関係していることが示された。ポリカーボネートについても捕捉電子が観測されている[123]。

ラジカル減衰，光照射によるラジカル転換の機構は高分子の照射効果に関連して明らかにしなければならない問題であり，この方面でもいくつかの興味ある研究が報告された。Shimada ら[124] はポリエチレンのアリルラジカルが>3900A の光で分子鎖切断を引き起こすことを見出した。アリルラジカル (>3900Å) →切断ラジカル (CH_3-$\dot{C}H$-CH_2-CH_2～)

$\longrightarrow$ CH_3-CH_2-$\dot{C}H$-CH_2～ $\longrightarrow$ アリルラジカル

というサイクルを確認した。また Waterman ら[125] はアルキルラジカル⟶アリルラジカルの変換の kinetics を調べ，アリルはアルキルと t-ビニレンあるいはビニル二重結合との反応で生ずるとしている。アルキルラジカルの減衰が分子鎖間の移動で起こるという説[126] と分子鎖に沿って移動して減衰するという説[124,127] が提出されている。このほかポリメタクリル酸メチルの切断型ラジカルの減衰に圧力依存性があり分子運動に関係すること[128]，照射生成ラジカルと機械的切断でできたラジカルとではラジカルの種類は同じでも減衰が異なること[129] が見出されている。

高分子ラジカルのスペクトル形の温度依存性についてはポリテトラフルオロエチレンの切断ラジカル[130]，およびパーオキシラジカル[131]，ポリオキシメチレン[132] などで調べられている。

結晶性高分子のラジカルを研究する場合に考慮しなければならないのは高分子特有の**高次構造**の問題である。この問題に Kusumoto ら[133] は取り組んでおり，ポリプロピレンでラジカルが結晶の欠陥部に集中的に生成されるとしている。

高分子の前照射**グラフト重合**はポリマーに捕捉されたラジカルまたは酸素と反応してできたパーオキシラジカルが活性点になるものと考えられ，高分子内のラジカル減衰挙動に関連して興味がある。Seguchi ら[134] はポリエチレンの空気中前照射グラフト重合でグラフトの活性点はパーオキシラジカルでもなく，パーオキサイドがきれてできたラジカルでもなく，結晶内に捕捉されたアルキルラジカルが徐々に結晶内を移動し，結晶の表面に現われたときに反応を開始することを明らかにした。一部はアリルラジカルとなるが，これは結晶の欠陥部につくられているためグラフト反応を引き起こしやすいことも確かめた[135]。Eda ら[136] はポリプロピレンについて空気中前照射グラフトで活性点はパーオキシラジカルがHを引きぬいてできた炭素ラジカルであることを明らかにした。

このほか，ポリテトラフルオロエチレンの酸化[137]，20nsec のパルスで照射してえたラジカル[138]，ポリカーボネート[123]，ポリエチレンテレフタレート[139]，ポリ塩化ビニル[140]，ポリ-3,3-ビスシクロメチルオキセタン[141]，などがある。なお高分子ラジカルについて Campbell[142] による総説がある。

以上最近1～2年間の報告を中心にまとめてみた。見落したものや，入手できなかった文献もあることを思うと，放射線化学の分野だけでよくもこれだけESRが研究されているものと改めて感心する。集めた文献を見ればわかるとおり，Fessenden らと Livingston らの研究を除いては，すべて固相が対象であることを思うと，固相放射線化学のむずかしさ，あるいは面白さをつくづく感じる。今後 ESR は測定法の進歩もあって，新しい知見がまだまだ十分にえられることが期待できる。なお最近 Fessenden らによるすぐれた総説[145] がだされたことを付記する。

文　献

1) K. Eiben, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 72, 3387 (1968).
2) K. Eiben, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 75, 1186 (1971).
3) O. Müller, *Technical Report KFK*. 1285(1970).
4) P. Neta, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 74, 3362 (1970).
6) P. Neta, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 75,738 (1971).
7) B. Smaller, J. R. Remko, E. C. Avery, *J. Chem. Phys.* 48, 5174 (1968).
8) E. C. Avery, J. R. Remko, B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, 49, 951 (1968).

9) R. Livingston, H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 53, 1406 (1970).
10) H. Zeldes, R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, 74, 3336 (1970).
11) R. Livingston, J. K. Dohrman, H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 53, 2448 (1970).
12) H. Zeldes, R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1082 (1971).
13) J. S. Hyde, L. D. Kispert, R. C. Sneed, J. C. W. Chien, *J. Chem. Phys.*, 48, 3824 (1968).
14) O. Ye. Yakimchenko, G. P. Doroshina, Ya. S. Lebedev, *Khim. Vys. Energ.*, 3, 242 (1969).
15) O. Ye. Yakimchenko, Ya. S. Lebedev, *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 3, 17 (1971).
16) K. Reiss, H. Shields, *J. Chem. Phys.*, 50, 43-68 (1969).
17) M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 53, 813 (1970).
18) H. C. Box, E. E. Budzinski, K. T. Lilga, H. G. Freund, *J. Chem. Phys.*, 53, 1059 (1970).
19) H. C. Box, K. Lilga, E. E. Budzinski, R. Deer, *J. Chem. Phys.*, 50, 5422 (1969).
20) H. C. Box, E. E. Budzinski, H. G. Freund, *J. Chem. Phys.*, 50, 2880 (1969).
21) J. W. Wells, *J. Chem. Phys.*, 52, 4062 (1970).
22) H. C. Box, H. G. Freund, K. T. Lilga, E. E. Budzinski, *J. Phys. Chem.*, 74, 40 (1970).
23) H. W. Shields, W. Marsh, P. J. Hamrick, Jr., *J. Chem. Phys.*, 52, 6437 (1970).
24) R. W. Holmberg, *J. Chem. Phys.*, 51, 3255 (1969).
25) Z. Luz, A. Reuveni, R. W. Holmberg, B. L. Silver, *J. Chem. Phys.*, 51, 4017 (1969).
26) S. Schlick, B. L. Silver, Z. Luz, *J. Chem. Phys.*, 54, 867 (1971).
27) J. Miyagawa, N. Tamura, J. W. Cook, Jr., *J. Chem. Phys.*, 51, 3520 (1969).
28) J. Sinclair, M. W. Hanna, *J. Chem. Phys.*, 50, 2125 (1969).
29) K. Itoh, I. Miyagawa, C. S. Chen, *J. Chem. Phys.*, 52, 1822 (1970).
30) H. M. Vyas, J. Janecka, M. Fujimoto, *Can. J. Chem.*, 48, 2804 (1970).
31) M. Fujimoto, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.*, 48, 2809 (1970).
32) B. L. Bales, R. N. Schwartz, M. W. Hanna, *J. Chem. Phys.*, 51, 1974 (1969).
33) R. N. Schwartz, M. W. Hanna, B. L. Bales, *J. Chem. Phys.*, 51, 4336 (1969).
34) R. C. McCalley, A. L. Kwiram, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1442 (1970).
35) D. W. Lan, W. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 51, 5139 (1969).
36) N. Cyr, W. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 50, 3701 (1969).
37) M. Iwasaki, S. Noda, K. Toriyama. *Mol. Phys.*, 18, 201 (1970).
38) L. D. Kispert, M. T. Rodgers, *J. Chem. Phys.*, 54, 3326 (1971).
39) K. Toriyama, M. Iwasaki, *J. Phys. Chem.*, 73, 2663 (1969).
40) M. A. Bonin, K. Takeda, F. Williams, *J. Chem. Phys.*, 50, 5423 (1969).
41) T. Gillbro, P. O. Kinell, A. Lund., *J. Phys., Chem.*, 73, 4167 (1969).
42) J. N. Herak, V. Galogoza, *J. Chem. Phys.*, 50, 3101 (1969).
43) J. N. Herak, *J. Chem. Phys.*, 53, 576 (1970).
44) P. K. Horan, W. Snipes, *Rad. Res.*, 41, 24 (1970).
45) J. Huttermann, J. F. Ward, L. S. Meyers, Jr., *J. Phys. Chem.*, 74, 4022 (1970).
46) J. N. Herak, *J. Chem. Phys.*, 52, 6440 (1970).
47) T. Henriksen, W. Snipes, *J. Chem. Phys.*, 52, 1997 (1970).
48) H. Blum, A. R. McGhie, A. Kawada, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 53, 4097 (1970).
49) R. F. Wheaton, M. G. Ormeroad, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1638 (1969).
50) G. C. Moulton, M. P. Cernansky, *J. Chem. Phys.*, 51, 2283 (1969).
51) G. C. Moulton, B. Cernansky, *J. Chem. Phys.*, 53, 3022 (1970).
52) M. C. McCalley, A. L. Kwiram, *J. Chem. Phys.*, 53, 2541 (1970).
53) H. Yoshida, T. Higashimura, *Can. J. Chem.*, 48, 504 (1970).
54) T. Higashimura, M. Noda, T. Warashina, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, 53, 1152 (1970).
55) H. Yoshida, T. Shiga, M. Irie, *J. Chem Phys.*, 52, 4906 (1970).
56) F. P. Sargent. *Can. J. Chem.*, 48, 3453 (1970).
57) N. B. Nazhat, J. J. Weiss, *Trans. Faraday. Soc.*, 66, 1302 (1970).
58) N. B. Nazhat, J. J. Weiss, *J. Phys. Chem.*, 74, 4298 (1970).
59) K. Ohno, J. Sohma, *Chem, Instrum.*, 2, 121 (1969).
60) M. Ogasawara, K. Ohno, K. Hayashi, J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, 74, 3221 (1970).
61) D. E. Holmes, N. B. Nazhat. J. J. Weiss, *J. Phys. Chem.*, 74, 1622 (1970).
62) C. J. Ultee, C. R. Kepford, *J. Chem, Phys.*, 52, 3462 (1970).
63) D. Timm, J. E. Willard, *J. Phys. Chem.*, 73, 2403 (1969).
64) H. W. Fenrik, N. B. Naghat, P. J. Orgen. J. E. Willard. *J. Phys. Chem.*, 75, 472 (1971).
65) A. Forchioni, C. Chachaty, *Int. J. Reds. Chem.*, 2, 231 (1970).
66) S. Fujii, J. E. Willard, *J. Phys. Chem.*, 74, 4313, (1970).
67) F. P. Sargent, *Can. J. Chem.*, 48, 1780 (1970).

68) C. Chachaty, A. Forchioni, M. Shiotani, *Can. J. Chem.*, 48, 435(1960).
69) R. A. Nazhat, N. B. Nazhat, P. N. Moorthy, J. J. Weiss, *J. Phys. Chem.*, 74, 1901(1970).
70) R. J. England, P. J. Orgen, J. E. Willand, *J. Phys. Chem,*. 75, 467 (1971).
71) M. L. Bonin, M. A. Bonin, F. W. Williams, *J. Chem. Phys.*, 54 2641(1971).
72) P. K. Horan, T. Henriksen, W. Snipes, *J. Chem. Phys.*, 52, 4324(1970).
73) A. Nath, R. Agarwal, L. Martin, V. Subramanyan, R. M. Lemmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2103(1971).
74) K. Leibler, J. Wozniak, K. Kramze, K. Checinski, *J. Chim. Phys.*, 67, 743(1970).
75) V. A. Tolkachev, Khim Vys. Energ., 4, 322 (1970).
76) V. A. Tolkachev, I. B. Sokolov, V. I. Kovalevskii, *Khim. Vys. Energ.*, 4, 455(1970).
77) W. A. Seddon, D. R. Smith, P. E. Bindner, *Can. J. Chem.*, 46, 1747(1968).
78) P. Wardman, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.*, 47, 2149(1968).
79) P. Wardman, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.*, 47, 2155(1969).
80) D. R. Smith, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.*, 48, 1803(1970).
81) D. R. Smith, W. A. Seddon, *Chem. Phys. Letters*, 3, 640(1969).
82) D. R. Smith, W. A. Seddon, *Can. J. Chem.*, 48, 1938(1970).
83) U. Morgan, K. J. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3309(1970).
84) A. M. Raitsimring, Yu. D. Tsvetkov, G. M. Zhidomirov, V. E. Khmerlinskii, A. G. Semenov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 172, 895(1967).
85) H. Hase, L. Kevan, *J. Chem. Phys.*, 52, 3183, (1970).
86) J. D. Zimbrick, L. S. Meyers, Jr., *J. Chem. Phys.*, 54, 2899(1971).
87) A. M. Raitsimring, V. M. Moralev, Yu. D. Tsvetkov, *Khim. Vys. Energ.*, 4, 180(1970).
88) A. M. Raitsimring, A. P. Pomytkin, Yu. D. Tsvetkov. *Krim. Vys. Energ.*, 4, 360(1970).
89) D. E. Wood, R. V. Lloyd, *J. Chem. Phys.*, 52, 3840(1970).
90) D. E. Wood, R. V. Lloyd, *J. Chem. Phys.*, 52, 3932(1970).
91) T. Rocherzhagen, D. H. Volman, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2062(1971).
92) A. A. Lai, G. B. Birrell, Oh. Griffith. *J. Chem. Phys.*, 53, 4399(1970).
93) G. B. Birrell, A. A. Lai, O. H. Griffith, *J. Chem. Phys.*, 54, 1630(1971).
94) G. A. Helcke, R. Frantechi, *Mol. Phys.*, 18, (1970).
95) A. D. Kuleshov, V. I. Trofimov, I. I. Chkheidze, *Khim, Vys. Energ.*, 4, 535(1970).
96) P. O. Kinell, A. Lund, A. Shimizu, *J. Phys. Chem.*, 73, 4175(1969).
97) S. Nagai, S. Ohnishi, I. Nitta, *J. Phys. Chem.* 73, 2438(1969).
98) W. C. Easley, W. Weltner. Jr., *J. Chem. Phys.*, 52, 197(1970).
99) P. H. Kasai, D. Mclead. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6085(1970).
100) 西村、田村、田畑、大島、工化誌、73, 1220(1970).
101) 西村、田村、田畑、大島、工化誌、73, 1227(1970).
102) 西村、田村、田畑、大島、工化誌、73, 1233(1970).
103) 西村、田村、田畑、大島、工化誌、73, 488(1970).
105) 西村、田村、田畑、大島、工化誌、91, 787(1970).
106) E. Saito, C. Cannavo, K. Hayashi, *J. Polymer Sci*, A-1, 8, 2309(1970).
107) H. Yamaoka, I. Obama, K. Hayashi, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, A-1 8, 495(1970).
108 M. J. Bowdon, J. H. O'Donnell, R. D. Sothman, *J. Macromol. Sci.*, A4, 1239(1970).
109) 森、田畑、大島、工化誌、73, 2479(1970).
111) M. J. Bowden, J. H. O'Donnell, *J. Polymer Sci.*, A-1 7, 1665(1969).
111) 森、田畑、大島、工化誌、73, 2481(1970).
112) 森、田畑、大島、工化誌 73, 2479(1970).
113) Y. Sakai, M. Iwasaki, *J. Polymer Sci.*, A-1, 1749(1969).
114) M. Iwasaki, T. Ichikawa, *J. Chem. Phys.*, 46, 2851(1967).
115) M. Iwasaki, T. Ichikawa, T. Ohmori, *J. Chem. Phys.*, 50, 1984(1969).
116) M. Iwasaki, T. Ichikawa, T. Ohmori, *J. Chem. Phys.*, 50, 1991(1969).
117) T. Fujimura, N. Hayakawa, N. Tamura, *Repts. Prog. Polymer Phys. Japan*, 14, in press (1971).
118) J. Wiske, H. Hensinger, *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 2, 131(1970).
119) P. M. Keyser, K. Tsuji, F. Williams, *Macromolecules*, 1, 289(1968).
120) P. M. Keyser, F. Williams, *J. Phys. Chem.*, 73, 1623(1969).
121) M. Iwasaki, K. Toriyama, T. Ohmori, *J. Phys. Chem.*, 72, 289(1968)
122) D. Campbell, *Polymer Letters*, 8, 313(1970).
123) T. Hama, K. Shinohara, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 8, 651(1970).
124) S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 1291(1970).
125) D. C. Waterman, M. Dole, *J. Phys. Chem.*, 74, 1913(1970).
126) M. Dole, G. G. A. Bohm, D. C. Waterman, *Eurp. Polymer. J. Supple*, 93(1969).
127) 相馬、高分子化学 27, 289(1970).
128) F. Szocs, *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 2431(1970).

23頁へ続く

〔資　料〕

気体と液体のW値

高橋　旦*

I. 気体のW値[1)]

α 線や β 線に対する W 値の測定は1920年頃から行なわれているが，空気，Ar という standard に使われる気体でさえ W 値が良い精度で求められるようになったのは最近のことで，現在信頼できると思われる値は空気に対して33.88±0.06 ev，Ar に対して26.38±0.07 ev である[2)3)]。He のように特に測定しにくいものを除けば，その他の多くの気体についても現在ではかなり信頼性ある測定値が得られているといえよう。

1. 単一気体の W 値とその理論

Jesse によって測定された β 線および α 線による各種単一気体の W 値をそのイオン化ポテンシャル V_I とともに表1に示す，W_β/V_I が希ガスについては1.68～1.81であるのに対して分子気体については2.08～2.55とかなりばらついていることがわかる。また W_α/W_β は不活性気体ではほとんど1であるのに，分子気体では1.04～1.09となっている。いま E_0 なるエネルギーの荷電粒子が気体中でそのエネルギーをすべて失うとすると，そのエネルギーは気体の電離と励起についやされるほか，subexcitation electron のもつエネルギーは主として気体分子との弾性衝突によって直接熱になってゆく。生成されたイオン対の総数を N_i，励起原子または分子の総数を N_{ex}，それぞれの衝突過程で失われるエネルギーを E_i および E_{ex} とし，subexcitation electronの平均エネルギーを ε とすれば入射粒子のエネルギーE_0はつぎのように書くことができる：

$$E_0=N_iE_i+N_{ex}E_{ex}+N_i\varepsilon.$$

したがって，$W=E_0/N_I=E_i+(N_{ex}/N_i)E_{ex}+\varepsilon$ となり，また

$$W/V_I=(E_i/V_I)+(N_{ex}/N_i)(E_{ex}/V_I)+(\varepsilon/V_I)\cdots(1)$$

なる形に書きなおすことができる。He については(1)式右辺の各項は理論的につぎのように推定されている：

$$1.72=1.06+(0.40)(0.85)+0.31.$$

他の気体についても(1)式の右辺各項については Platzman により大雑把な推定がなされている[4)]（表2）。

なお，最近 Jesse は Hg 蒸気の W 値を測定し Ar にごく近い値を得たといわれる[5)]。また中山氏らは *n*-Hexane など常温では液体の有機物質の気相における W 値を求めつつあるが，その値は後述の液相における W 値に等しいか，やや高めに出る（表3）とのこと[6)]で，その傾向は希ガスについてのわれわれの予備的結果[18)27)]に似ている。

2. W 値のエネルギー依存性

a）電子の場合：He に関しては Miller の計算[7)]（図1）が信頼できるものと考えられている。この計算は Monte Carlo 法によりイオン化の total cross section

表　1

Gas	V_I(eV)	W_β (eV/ion pair)	W_α (eV/ion pair)	W_β/V_I	W_α/W_β
He	24.58	42.3	42.7	1.72	1.01
Ne	21.56	36.3	36.8	1.70	1.01
Ar	15.75	26.4	26.4	1.68	1.00
Kr	14.00	24.2	24.1	1.73	1.00
Xe	12.13	22.0	21.9	1.81	1.00
H_2	15.42	36.3	36.3	2.35	1.00
N_2	15.5	35.0	36.6	2.26	1.05
O_2	13.55	30.9	32.5	2.28	1.05
Air	—	34.0	35.5	—	1.04
CO_2	14.4	32.9	36.0	2.28	1.09
CH_4	13.10	27.3	29.2	2.08	1.07
C_2H_6	11.6	24.8	26.6	2.14	1.07
C_2H_4	10.8	26.2	28.0	2.43	1.07
C_2H_2	11.4	25.9	27.5	2.27	1.06
C_4H_{10}	10.34	—	26.4	2.55	—
C_3H_8	11.3	—	26.3	2.32	—
BF_3	17.0	—	36.0	2.12	—

表　2

GAS	W_β/V_I	$\bar{E}_i/V_i$	$\bar{\varepsilon}/V_I$	$\bar{E}_{ex}/V_I$	N_{ex}/N_i
He	1.72	1.06	0.31	0.85	0.4
Ne	1.70	1.06	0.30	0.85	0.4
A	1.68	1.10	0.30	0.85	0.4
H_2	2.35	1.20	0.20	0.90	1.1
N_2	2.24	1.20	0.20	0.90	0.9
O_2	2.55	1.20	0.20	0.90	1.3
CO_2	2.38	1.20	0.20	0.90	1.1
CH_4	2.10	1.20	0.20	0.90	0.8
C_2H_2	2.25	1.20	0.20	0.90	0.9

* 理化学研究所・放射線研究室

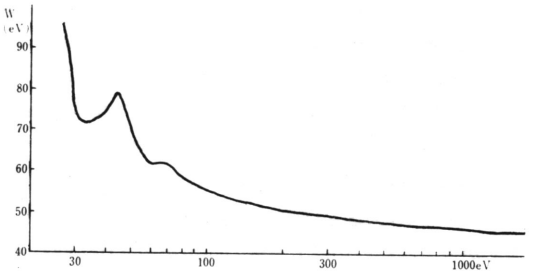


図 1

が Smith の実験値[8] に合うようにして行なったものである。45 ev のところに山があるのは，これより大なるエネルギーの電子は ionization をおこしてエネルギーを失ったのちも，さらにイオンを作るだけエネルギーを持っているが，45ev 以下の電子では2回目の ionization を起こしえないためである。65 ev 附近の山も同様にして説明できる。W 値は電子エネルギーが高くなるにつれて下り 2 kev で46.5ev と計算されている。なお，最近 Alkhazov も He について電子エネルギー 2.5 kev で W＝46.2ev とほぼ同じ値を出している[9]。実験的には十分高いエネルギーについてのみ測定できるわけであり，W 値は 41〜46ev と実験者によりかなりばらついている。Jesse による 42.7ev，Bortner and Hurst による46ev の2つの値がよく引用される[4)20)]。Platzman[4] は Miller の計算結果46.5ev と Jesse の測定値と 42.7 ev の差は，高い励起状態にある He 原子が他の He 原子と衝突を起こし分子イオンを作る (Hornbeck-Molnar process) のでイオンの収率が良くなるのだと説明しているが，もしそうならば W 値に圧力依存性が出るはずである。しかし，そのような効果は確認されていない。また，窪田[11]は混合効果の実験から分子イオン生成はあったとしても，Miller の値を Jesse の値に下げるほど大きいかどうか疑問であるとしている。図2は atomic hydrogen についての Dalgarno らの計算[12] で W＝(dE/dx)/(dI/dx) は微分的に表わされた W 値である。このほか Peterson and Green[13] による H_2, N_2, O_2 な

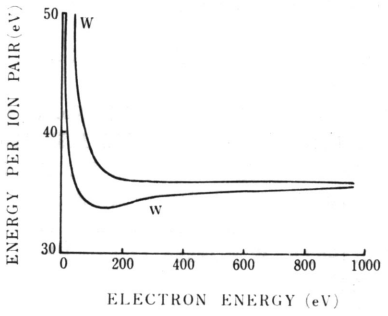


図 2

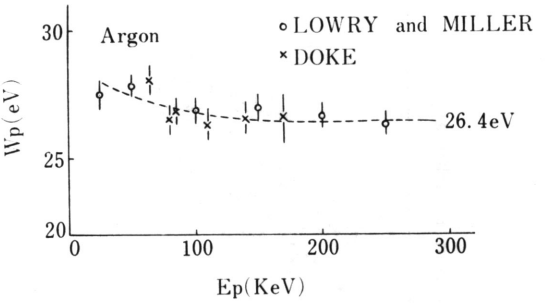


図 3

どについての energy 依存性の計算がある。

b）陽子，α 粒子：Ar の場合の W 値の Proton energy E_p に対する依存性が Lowry and Miller および道家[14]によって求められた（図3）。これらの実験は 10 Torr 前後の圧力でなされているにもかかわらず，常圧における W 値（26.4ev）と高いエネルギーにおいて一致しており，ここでも Hornbeck-Molnar process の寄与が少ないのではないかという疑問が起こる。Table 1に W_α/W_β を示したが，これが1より大なる値をとる気体については，E_α が 1〜9 Mev の間で W 値が変化するのに対して，$W_\alpha/W_\beta=1$ が成り立っている場合には W_α はエネルギーによらずほとんど一定であることがわかっている[15]。

3. Isotope effect と Superexcited state

分子にイオン化ポテンシャルより大きなエネルギーを与えたとき，分子は必ずしも直ちにイオン化するとはかぎらず，一旦 superexcited state に励起されて後イオン化と解離を起こす。そして励起エネルギーが最低のイオン化ポテンシャルより 15〜20 ev ていどしか高くないような場合には，イオン化の効率は1よりかなり小さい。Jesse と Platzman は superexcited state の存在を光電離の効率の解析ならびに W 値の isotope 効果を測定することにより実証した[16]。ここで後者について1例を

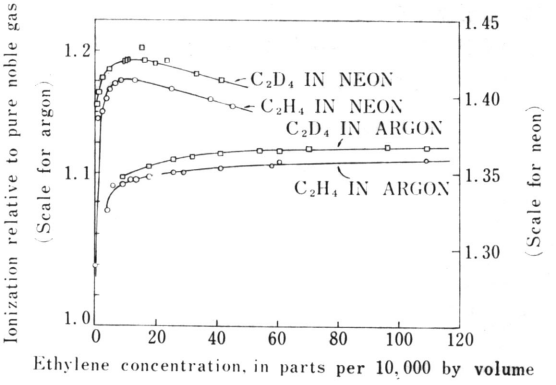


図 4

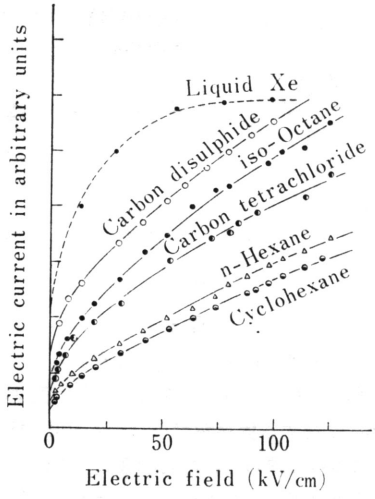


図 5 イオン電流の飽和特性
液体 Xe 以外は中山，川野氏の論文[19]による．
液体 Xe はわれわれの測定[18]で，他の液体の電離電流との相対的大小関係には意味がない．

挙げてみたい。いま，Ne または Ar 中に少量の C_2H_4 または C_2D_4 を入れた場合に飽和電離電流は後者の方が 0.8〜1.0%多くなる（図4）。このことは C_2D_4 の方が解離する確率の小さいことを意味し，Platzman の理論[17]に一致する。

II. 液体の W 値

W 値を求めるには電離電流の飽和値を求めなければならず，それには液体の場合多くの困難がつきまとう。図5には有機，無機の二三の液体と液体 Xe の電離電流の飽和特性を示した。液体 Xe については われわれ[18]が β 線を用いて得たもので，他は中山，川野両氏の γ 線源を用いた測定[19]である。このように飽和特性は気体に比して著しく悪いので，しばしば Jaffé 理論[20]を用いて飽和値を求めるという方法がとられる。Jaffé 理論には放射線でできるイオン柱の半径という推定のむずかしい量が入ること，外挿法につきものの誤差が入りやすいなどの難点はあるが，このようにして得られた W 値は互にある程度似た傾向を示しており（表3），今後実験理論両面での進歩に伴い有機液体などの W 値もしだいに信頼できるものになってゆくであろう。なお Jaffé 理論を modify した Lea の理論[21)24]，Onsager 理論に基づいた Plumley の理論[22)24]，Frenkel の理論[23)24]，Adamczewski の理論[24]，Kramers-Gerritzen の理論[25]などがあるが，実験家は使いやすい Jaffé 理論を用いることが多く，この辺にも今後の問題が残されているようである。最後に希ガスの液体についてわれわれは Pulse 法で絶対測定を試みており[26]，β 線源を用い，直流法で求めた予備的結果についてはすでに報告した通りである[18)27]。

表 3 有機・無機液体のW値（〔 〕内は気相のW値）

	中山，川野[6)19]	Mathieu[28]	Ullmaier[29]	その他
n-Hexane	25〔27.6±0.5〕	37±3	103	
n-Octane		43.3±3	108	
iso-Octane	22			
Cyclohexane	22〔25.0±0.5〕	38.8±3		~25[32]
Neopentane				24.8[30]
Trimethyl-2−2−4 Pentane		33.8±3		
Benzene		116±10		
Toluene	93	109±10	45	
Tetrachloro ethylene	56			
CCl_4	54			
CS_2	(24)[33]〔24.4±0.5〕		30	24〔26〕[31]

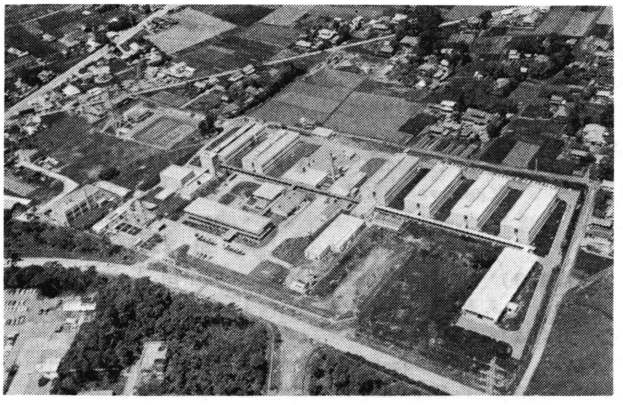
文 献

1) 気体のW値についてはすでに道家により詳しい解説がなされているが（文献2）、本稿では文献2)で説明されなかったMiller の計算とisotope効果についても説明した．Heavy ion などのW値や混合効果については文献2)を参照されたい．なお，日本物理学会発行の物理学論文選集117, 136および159に関係論文がかなり収録されている．
2) 道家忠義，放射線物理研究 **3**, No.1,24(1969).
3) W.P.Jesse, *Radiation Res.* **33**,229(1968); Z. Bay and F.D. McLernon, *Radiation Res.*, **24**, 1 (1965).
R.L .Platzman, *Int.J.Appl.Radiation and Isotopes*, **10**, 116 (1961).
4) M.Inokuti, Private Comunication.
5) 中山斌義，川野実，第18回応用物理学会講演会，31a-M-5(1971年春，放射線分科)
6) W.F.Miller, Dissertation, Purdue University (1956).
7) P.T.Smith, *Phys.Rev.*, **36**, 1292 (1930).
8) G.D.Alkhazov, Ioffe Institute of Physics and Technology, Preprint FII-108 (1968).
9) T.E.Bortner and G.S.Hurst, *Phys.Rev.*, **93**, 1236 (1954).
10) S.Kubota, *J.Phys.Soc.Japan*, **29**, 1017 (1970).
11) A.Dalgarno and G.W.Griffing, *Proc.Roy.Soc.*, **A248**, 415 (1958).
12) L.R.Peterson and A.E.S.Green, *Proc.Phys. Soc.* Ser.2, **1**, 1131 (1968)
13) R.A.Lowry and G.H.Miller, *Phys.Rev.*, **109**, 826 (1958);
道家忠義，放射線物理研究 **1**, No.1, 74 (1962).
14) W.P.Jesse, *Phys.Rev.*, **122**, 1195(1961); R. Ishiwari, *J.Phys.Soc.Japan*, **11**, 337(1956), *ibid.*, **20** 658(1965) および文献2).
15) W.P.Jesse and R.L.Platzman, *Nature*, **195**, 790(1962); W.P.Jesse, *J.Chem.Phys.*, **41**, 2060 (1964).
16) R.L.Platzman, *J.Phys.Radium*, **21** 853(1960); The Vortex XXIII, 372(1962).

17) 高橋旦，金野智，浜田達二，窪田信三，道家義，日本物理学会講演会，(1970年春，放射線物理分科)；金野智ほか：同じく(1970年秋，放射線物理分科)．
18) 中山斌義，川野実，応用物理 **40**, 358(1971)．
19) G.Jaffe, *Ann.Phys.*(4), **42** 303(1913); J. W. Boag: Radiation Dosimetry ed. F.H.Attix and W.C.Roesch (Academic Press 1966) 2nd ed. Vol. 2, Chap.9.
20) D.E.Lea, *Proc,Camb.Phil.Soc.*, **30**, 80(1934).
21) H.J.Plumley, *Phys. Rev.*, **59**, 200(1941).
22) J.Frenkel, Kinetic Theory of Liquids(Oxford : Clarendon 1947).
23) I.Adamczewski, Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids (Taylor & Francis, 1969) Chap. 16.
24) A.N.Gerritsen, *Physica*, **14**, 407 (1949).
25) 高橋，金野，宮島，浜田，窪田，道家，応用物理学会講演会（1971年秋，放射線分科）．
26) 高橋旦，第13回放射線化学討論会(1970年，要旨集P.18)．
27) J.Mathieu. D.Blanc, P.Caminade and J. P. Patan, *J.Chem.Phys.*, **64** 1679 (1967).
28) H.Ullmaier, *Zeit.für Physik*, **178**, **44**(1964).
29) W.F.Schmidt, *Rad. Res.*, **42**, 73(1970).
30) F.L.Mohler and L.S.Taylor, *J.Res.Nat.Bur. Stand.*, **13**, 659 (1934).
31) この値は化学的方法によって得られたG値より換算したものである；　J.M.Warman, K. D. Asmus and R.H.Schuler, J.*Phys.Chem*, **73**, 931 (1969).
32) 中山，川野氏の液体の測定値はMohler and Taylor のCS$_2$に対する24evを基準にとった相対値である．

19頁より続く

129) F. Szocs, J. Becht, H. Fischer, *Eurp. Polymer J.*, 7, 173(1971).
130) K. Toriyama, M. Iwasaki, *J. Phys. Chem.*, 73, 2919(1969).
131) S. Toriuchi, M. Nakamura, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, *Polymer*, 11, 630(1970).
132) S. Moriuchi, H. Kashiwabara, J. Shohma, N. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 51, 2981(1969).
133) N. Kusumoto, K. Matsumoto, M. Takayanagi, *J. Polymer Sci., A-1*, 7, 1773(1969).
134) T. Seguchi, N. Tamura, "*Large Radiation Sources for Industrial Processes*" P. 353(IAEA, 1969).
135) T. Seguchi, N. Tamura, *Repts, Prog. Polymer Phys. Japan*, 13, 479(1970).
136) D. Eda, K. Nunome, M. Iwasaki, *J. Polymer Sci., A-1*, 8, 1831(1970).
137) P. Hedvig, *J. Polymer Sci, A-1*, 7, 1145(1699).
138) N. R. Lerner, *J. Chem. Phys.*, 50, 2902(1969).
139) D. Campbell, *J. Polymer Sci., A-2*, 8, 2703(1970).
140) A. Bartl, *Macromol. Chem.*, 134, 169(1970).
141) K. Tsuji, K. Hayashi, S. Okamura, *J. Polymer Sci., A-1*, 8, 583(1970).
142) D. Campbell, *Macromol. Rev.*, 4, 91(1970).
145) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, "*Electron spin resonance spectra of radiation produced radicals*", *Adv. Rad. Chem.*, 2, 1(1970).



研究所紹介

電電公社茨城電気通信研究所

工　藤　　洌

沿革・組織

茨城電気通信研究所は電々公社の基本方針にしたがい，研究体制の抜本的強化を図るため，昭和46年4月1日，新しく発足した。研究所の組織はつぎに示すように，企画管理室，線路研究部，部品材料研究部，事務部から構成され，総員234名であり，通信線路および通信用部品材料の研究実用化を集中的に行なっている。

所長
- 企画管理室　12
- 線路研究部　65
  - 線路研究室（21）
  - 導波管線路研究室（14）
  - 線路施設研究室（12）
  - 通信土木研究室（16）
- 部品材料研究部　110
  - 高分子材料研究室（20）
  - 成形部品研究室（14）
  - 誘電材料研究室（16）
  - 金属材料研究室（21）
  - 光部品研究室（22）
  - 放射線応用研究室（15）
- 事務部　46
  - 計理課（11）
  - 労務厚生課（7）
  - 管理課（27）

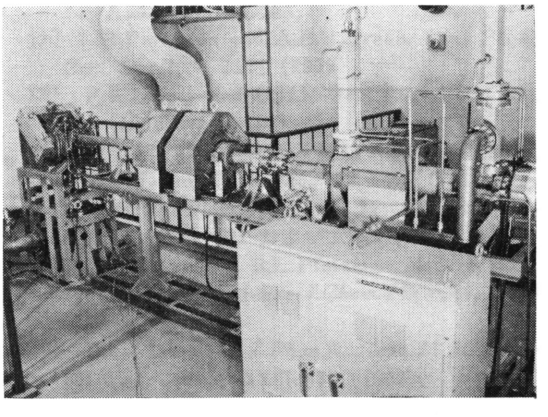
新研究所の前身である電気通信研究所茨城支所は昭和35年4月基礎研究部門の充実，放射線応用技術の導入を目的として，茨城県東海村に設置されたが，今回発展的に解消された。

当研究所は常盤線水戸，日立両駅の中間に位置する東海駅の東方約3kmの地点にあり，日本原子力研究所と国道249号をへだてて，向い合っている。土地，建物の面積はそれぞれ69,000m²，16,000m²である。全景写真（写真1）からもわかるように，静かな自然環境に囲まれており，都会の研究では味わえない良さをたたえている。

電気通信研究所において放射線関係の研究が始められたのは昭和26年頃からであるが，昭和28年放射性物質を取扱う実験施設を建設し[1]，ラジオアイソトープ（RI）によるトレーサー実験を本格的に開始した。昭和33年日本最初の原子炉JRR－1が完成するや，直ちにこれを利用し，ケイ素中の不純物の放射化分析，ポリフツ化エチレンの放射線照射による粘度変化に関する実験を行なった。これらの成果はその後，茨城支所のメンバーに引き継がれ，さらに発展され，今日に至っている。

施　　設

放射線に関係した施設としては^{60}Co 7000Ciの照射施設（日立製作所）[2][3]，線型電子線加速装置（三菱電機）[4]，RIを使用するためのトレーサー棟[5]などがあり，日本原子力研究所の原子炉JRR－2には中性子回折装置が設置されている[6]。^{60}Co照射施設は昭和35年に建設されたが，完全迷路方式が採用されており，照射セルに恒温槽



など，かなり大きな実験装置を持ち込めるのが特徴である。線型電子線加速装置（写真2）は昭和45年3月に完成したが，X線も取り出すことができ，電子線は被照射物を移動台車に乗せ，スキャニング照射ができるようになっている（写真3）。主な性能はつぎのとおりである。

電子線エネルギー　3.5—7 MeV
電子ビーム電流　200μA以上（4MeV のとき）
電子線エネルギー幅　10%以下
電子ビーム電流安定度　±5%/h
X線の出力　100R/min—m以上（4MeV のとき）
X線の平坦度　±7.5%（40 cm φ at 1 m）

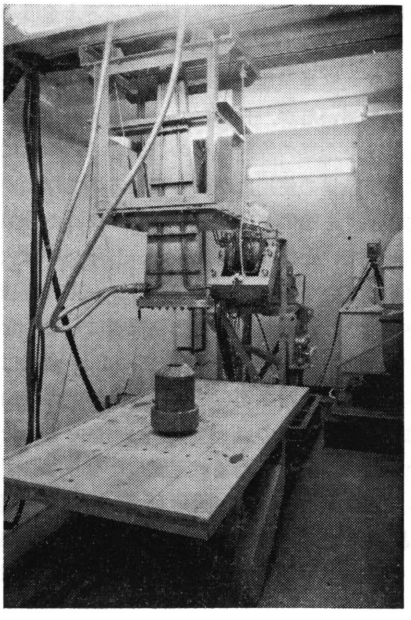
研　究

放射線関係の研究は主として，放射線応用研究室で行なわれているが，研究は放射線を線源として利用するものと，RIをトレーサーとして利用するものとに大別できる。なお，放射線管理に関しては労務厚生課の安全係3名が担当している。

(1) トレーサー法による部品材料の研究

ここでは放射化分析法，アクチバブルトレーサー法，いわゆるトレーサー法により，通信用部品材料中の微量成分の挙動に関する研究を行なっている。テーマとして，つぎの項目をとり上げている。

i) ^{73}Ni によるシリコン中のニッケルの挙動の解明
ii) 放射化した接点材料の移転の研究
iii) 放射化分析法による半導体材料へ拡散した各種成分の濃度分布の測定



iv) 高純度材料（ひ化ガリウム）中の不純物の放射化分析

(2) 放射線利用による物性の研究

シリコンプレーサー型トランジスタ，太陽電池などに γ 線，電子線を照射したときに生ずる損傷の解明，強磁性体への中性子照射による保磁力の変化について検討を進めている。

(3) 放射線利用による高分子材料の研究

このグループの研究は放射線化学を基礎とした高分子材料の研究であり，電気通信事業に役立つ，新しい材料を提供することを目的として，進められている。

ここでは放射線グラフト重合に着目し，ポリプロピレンへのスチレンのグラフト重合とグラフトポリマーの性質，含ハロゲンモノマーのグラフト重合，ポリエチレンへのブタジエンのグラフト重合などの研究が行なわれてきた。現在は主として，通信用ケーブルの接続を目的とした，ポリエチレンへの接着性付与に関する研究を行なっている。すなわち，

i) 放射線グラフト重合法によるポリエチレンへの接着性付与の研究

ポリエチレンにアクリル酸エステルをグラフト重合させ，通常のエポキシ樹脂で接着させた時の接着強度，接着機構，信頼性の検討を行なっている。

ii) 放射線変性法によりえられた熱収縮性チューブの改良

130°Cと低温で溶触接着する接着剤の探索，可逆性示温塗料の配合，これらと熱収縮チューブとの組合せによるポリエチレンとの接着強度，信頼性の検討を行なっている。

iii) 放射線変性材料のケーブル外被接続への応用に関する研究

ケーブル外被の接続モデルを考案し，モデルについての接続性，信頼性，作業性の検討を進めている。

さらに，被射線によるポリエチレン複合体の研究も試みている。

文　献

1) 柴田，Radioisotopes **3** No.2, 88 (1954)
2) 門永，第4回日本アイソトープ会議報文集 P. 657 (1931)
3) 門永，Radioisotopes **11** No. 2, 151 (1962)　2
4) 加藤，入江，金沢，町田，美濃和，大江，三菱電機技報**45** 221 (1971)
5) 永井，沖塩，村上，第5回日本アイソトープ会議報文集 No. P. 19 (1963)
6) S. Miyake, S. Hoshino, K. Suzuki, H. Katsunagi, S. Hagiwara, T. Yoshie, K. Miyashita, J. Phys. Soc. Japan **117** Suppl. BH, 38 182

会員の頁

放射線化学のメッカにて

昭和電工（原研出向）
泉　類　詩　郎

2年目の中研主催新年会の後で課長に呼ばれ，日本原子力研究所に転勤を命ぜられたときは内心非常に動揺したが，放射線化学をかじった者の一人として放射線化学の総合研究所としての原研高崎研究所に仕事の場が与えられることは大きな魅力であった。ちょうど仕事も最終段階のプラント建設にまで漕ぎつけたことだし，また新しい環境で研究できるのは楽しい。とはいっても高崎市がどんな所なのかさっぱり知らなかったので，早速旅行パンフレットを買い込み予備知識を入れることにした。

課長の話では，前任者はエチレンの放射線重合装置の建設と運転を行なっているが，詳細は不明とのことであった。高分子に関する知識といえば，学生時代に教育大学の小寺先生が出張講座を開らかれ，集中講義を4時間程聞いたのみで，接着剤のボンドのことが記憶に残っている程度であり，今にして思えば強心臓である。無機出の小生にはどうなることやら見当もつかず，当って砕けろというほかになかった。飯塚先生のエチレンの放射線重合に関する報文をみつけ，ざっと目を通し，なるほどこんなものかなあと思ったことを覚えている。高崎研には日本の放射線化学の頭脳が集まっているはずであるし，小生のような者でも，いろいろ教えてくれるだろうと大船に乗ったつもりで，辞令を手にした。

騒音と混雑の東京を離れた高崎の地に来て，まだ養蚕が盛んに行なわれているのが印象的だった。高崎研の正門を入ると建物が森の中に散在している感じで，多摩川のドブのような流れと悪臭に慣れた目には，さすが日本の放射線化学を背負って立つ研究所だけあると思えた。建物のゆったりした配置，食堂までの遠い道のり（後ではかったら5～6分程かかった）に今更ながら敷地の広さに驚ろいたりした。昼食後旧火薬廠の森を散歩し，会社の研究所もこんな環境にあったらもっと伸び伸び研究ができるのではないだろうかと思う。東京でのサラリーマン一年生は，必ず通勤の苦労にウンザリしたと思う。ところが，ここでは通勤ラッシュどこ吹く風，緑と野鳥（きじ，白鷺，山鳩など沢山いる）に囲まれた，恵まれすぎているほどの自然環境だ。

暗い水底に見えるチェレンコフ輻射はニンフの魂のようであり，すっかり心を捕われてしまった。エチレンはあの光に当って何を考えているのだろうか。

前任者との引きつぎも終り，パイプ型ミゼット反応器によるエチレンのスラリー重合を担当することになったが見るもの聞くもの全てがはじめてであり，圧力が400気圧と聞いて少々恐かった。スマートな小形のアンプルと真空ラインの組合せを予想してきたらとんでもないことだった。わが中研にもこんな大きな装置を持っているのはほんの一部であるし，学生時代には見たこともなかった。大きなコンプレッサーの振動にピクピクしながら，狭い（現在は慣れて十分余裕の感じられるスペースであるが）所をフローシート片手に歩く姿はきっとこっけいだったと想像する。パイプ型反応器はときどき生成ポリエチでつまり，90mもある反応器を切るわけにもゆかず，キシレンを圧入しスチームで加熱したりして非常に運転には苦労をした。タンク型パイロットも bulk 重合では，生成ポリエチの連続取出しができず結局スラリー重合へと移ってきた。t-BuOH～水の反応媒体は，生成スラリーの連続取出し，反応への影響など好結果を与え，同じような反応系への適用は以外に広いと思う。

自然環境とは裏腹に，今一歩というところで放射線化学の工業化が成功していない。民間会社でも有望な研究がいくつかなされてきたが，触媒に取って代られるかまたは研究そのものが中止されたと聞く。何故に放射線化学における企業化が遅れているのであろうか，放射線源が不要になったときに，それ以降のコストを考慮しなければならないため大きな設備投資となるためではないか。過日武久室長が放射線の Rental System を提案しているのを聞いたが，日本における放射線化学工業の成功と発展は，企業の放射線への認識と Rental による放射線および設備の使用にかかっているのではないかと思う。放射線，とくにγ線は厚い壁に囲まれた作業室をすぐ思い出していただけると思うが，しゃへいは大変であり，放置していても減衰してしまう。一方残留触媒除去が不要であり，温度制御をあまり厳密に行なわなくともよいという大きな merit を有している。会社に放射線を使った企業化を踏み切らせないのは前者の理由が大きいのではないか。この点 Rental System を当分の間国家ないしそれに準ずる機関が実施したならば必ず成功するであろう。原研にはない開発研究の力を，会社の need という強い back bone に支えられた企業内研究でカバーできるならばとパイロット運転で蚊に刺されながら夢を見ている次第です。

会員の頁

放射線化学10年目を4年後に控えて

東京工大・理学部
岡　武文

原稿の依頼を受けたとき，私ははたと考えた。「会員の頁」に何人かの先輩の名前を見てきた私でしたが，もう自分の番が回ってこようとは思っていなかった。それだけ自分が馬齢を重ねたということらしい。翻ってみれば，大学4年で放射線化学で卒業研究をし，同時に発足して間もない放射線化学会になんとはなく入会させられて以来6年間学生会費を支払ってきたわけである。同会と私との関係を考えてみても，6年間で1,800円の会費を払って10何冊かの会誌を受け取り，1,2度討論会で発表をしたこと，それから私の所属している東京工大に同会の事務局がここ何年間か居座っているため，会誌の発送の手伝や討論会の会場係を仰せつかったということだけである。学生々活の方を振返っても，やはり実に短く，平凡な6年間であったように感じられる。

その6年間を平凡ななりに振返ってみると，やはり，苦楽相伴っていたように思う。つまり，とくに悩むことも，また特別楽しいこともない毎日を6年間続けてきたわけではない。自分の研究に行き詰まり，自信を失い悩んだ日々もあったし，逆に実験がうまく行き大いに自分に自信を持ったときもあった。自分が苦しいときほど，他人が順調に，いや，好調にすらみえるものである。しかし，はた目には，どんな難関もエネルギッシュに突破し，それをむしろ楽しんでいるようにすらみえる人，いつも自分の道を失わずせっせと働いている人，そんな人達にも自信を失い，迷い，悩むときがある。ただし，そういう人々は他人にそういう面を見せないで頑張っているのだと思う。私は自信喪失状態になるといつでもそう考え，こういう状態を乗り越えなければ，前進はないのだと自分にいい聞かせてきた。人はよく，人に秀でるには人の何倍もの努力が必要だという。その人はおそらく「人並の努力で人並の成果」はあたりまえ，すなわちそれは最低限だと考えているのであろう。しかし，自分で人並の努力だと思っているのは実は人並以下のことが多い，だから私は最近では「人並以上の努力で人並の成果」を最低限に考えている。勿論それ以上の成果を歓迎しないわけではない。

私自身そういう意味で，自分の過去6年間に自信が持てないのは「人並の努力で人並以下の成果」という当然の結果だと今は考えている。全体として自信の持てない平凡な6年であったが，時には非常に研究に生がいを感じることもあった。それは自分の実験がうまく行ったときであり，またうまいアイディアが浮んだときである。そういうときは実に楽しくなる。われながら，単細胞だと思いながらも悦に入ってしまう。しかしこういう喜びこそ，われわれ研究者の正当なる楽しみではないだろうか。

これはよく感じることだが，私のアイディアが私にとって喜びである寿命は往々にして短い，それは実際に実験してみるとうまくゆかないからである。その反面，そのアィデアを試すための装置が使用できないとか，必要な物質が入手できないアイディアの寿命は長い。そういうわけか，実験不可能なアイディアばかり溜り，自分の仕事に直接関係のあるアイディアは少ない。時として私は思う，アイディアが泉のように限りなく湧き，アイディアだけで生きる男になれたらなあと。

私は最近になって，ある教授の言葉を思い出している。「君達は，ともかく，10年は何もいわずに，自分が始めた仕事に専念しなさい。10年たったら，仕事を変ええるのもよいでしょう」と。すでに反省すべき点の多い6年を過した私にとって，残り4年は貴重である。そんな私に昨年，オハイオ州立大学の研究員の席がころがり込んだ。新に4年間をやり直したいと考えていた私にとっては文字通り新天地である。大いに頑張ってきたいと思っている。

しかし，私は渡米にあたり，それとは別に，つぎのようなことも考えている。まず，米国での研究者の研究，生活態度を身をもって感じ，彼等の良い点は取り入れ（往々にして，悪い点までも取り入れがちだが），逆にこちらの良い点に自信を持てるようになりたいと思っている。

それから最後に，渡米にあたり，現地にいる日本人の方々から受けたご親切を非常にありがたく感じている私としては，同じ親切でこのご恩に報いたいと考えている。

本会記事

◇第14回理事会

春の理事会は昭和46年4月2日午後5時より大阪科学技術センターにおいて14名の役員が出席して開催された。

新入会員および退会希望会員の承認後，経過報告（事務局，編集委員会），昭和45年度決算報告および昭和46年度予算案，事業案を承認，次期役員候補の決定，第14回放射線化学討論会の件について協議した。

第14回理事会で入退会を承認された方はつぎのとおりです。

〔正会員　6名〕

トーマス・ジルブロー，平岡賢三，矢代竜一，田中義光，松山奉史，橋本慎平

〔学生会員　3名〕

堀内芳久，稲見満明，佐藤正文。

〔退会会員　4名〕

川井栄一，西沢美津保，中野創一，橋本直大。

〔会員訃報〕

正会員山沢雄三氏逝去の報に接しました。本会はここに謹んで哀悼の意を表します。

◇昭和45年度会計報告

＜収入の部＞

会費	正会員（301名）	150,500
	学生会員（26名）	7,800
	賛助会員（30口）	300,000
雑収入		86,897
繰越金		47,354
	合計	592,551

＜支出の部＞

事務費	10,535
通信費	18,330
会誌	259,000
謝金	96,000
討論会補助	30,000
研究会	0
会議費	1,440
繰越金	177,246
合計	592,551

◇第7回通常総会

昭和46年4月3日，日本化学会第24年会第11会場において午前の部終了後開催された。出席者（委任状を含めて）176名。

団野会長が議長となり昭和45年度経過報告および会計報告，昭和46年度役員選出，予算案を討議した結果，承認可決された。

◇昭和46年度役員

会長　岡村誠三

副会長　近藤正春，釼　実夫

理事　今村　昌，岩崎万千雄，片山明石，高椋節夫，後藤田正夫，武久正昭，山岡仁史，山本竜夫，横畑　明，渡部　力，佐藤　伸，籏野嘉彦

監事　松田竜夫，飯塚義助

◇昭和46年度予算

＜収入の部＞

会費	正会員（270名）	135,000
	学生会員（35名）	10,500
	賛助会員（55口）	550,000
雑収入		40,000
特別借入金		200,000
繰越金		177,246
	合計	1,112,746

＜支出の部＞

事務費	30,000
通信費	30,000
会誌（45年度分）	300,000
（46年度分）	600,000
謝金	96,000
討論会補助	30,000
会議費	5,000
予備金	21,746
合計	1,112,746

放射線化学　第6巻第12号
昭和46年10月10日　印刷
昭和46年10月20日　発行
発行所　日本放射線化学会
東京都目黒区大岡山2—12—1
東京工業大学・理学部化学科
志田研究室内
電（726）1111　内線　2234
振替口座東京　46664番
編集発行人　佐藤　伸
印刷所　株式会社大同アドセンター
東京都渋谷区千駄ケ谷4-20-1

本　会　会　員　名　簿

■賛　助　会　員

名　　称	所　　在　　地
旭化成工業株式会社	東京都千代田区有楽町1-12-1
倉敷レイヨン株式会社	大阪市北区梅田8　新阪急ビル内
昭和電工株式会社	東京都港区芝宮本町34
住友化学工業株式会社	大阪市東区北浜5—15
住友電気工業株式会社	大阪市此花区恩貴島南之町60
積水化学工業株式会社中央研究所	大阪府三島郡島本町大字広瀬
東レ株式会社	滋賀県大津市園山町3—2—1
東洋紡績株式会社繊維研究所	滋賀県滋賀郡堅田大字本堅田1300
日本原子力研究所	東京都港区新橋1—1—13
日本原子力事業株式会社 NAIG 総合研究所	川崎市末広町250
日本電信電話公社電気通信研究所茨城支所	茨城県那珂郡東海村
古河電工株式会社中央研究所	東京都品川区二葉2—9—15
三菱化成工業株式会社	東京都千代田区丸ノ内2—4
三井石油化学工業株式会社	東京都千代田区有楽町1—12—1
Radiation Chemistry Data Center, Radiation Laboratory, University of Notre Dame.	Notre Dame, Indiana 46556, U.S.A.
株式会社大同アドセンター	東京都渋谷区千駄ケ谷4—20—1
白洋舎洗濯科学研究所	東京都大田区下丸子町2—11
旭化成工業株式会社技術研究所	東京都板橋区中台3—27—36
日本ペイント株式会社	大阪市大淀区大淀町北2—1—1
関西ペイント株式会社	神奈川県平塚市八幡1200
電気化学工業株式会社中央研究所	東京都町田市旭町3—5—1
株式会社島津製作所	大阪市西区阿波堀通1—15
放射線照射振興協会	高崎市綿貫町1233
日立化成工業株式会社下館工場	茨城県下館市大字小川1500