

RADIATION CHEMISTRY

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

Vol.8 No. 1972 **14**

目 次 〈券頭言〉

	放射線化学会の今後の課題	津	田	覚…1
	<解 説>			
	生体高分子の放射線化学	波	多野	博行…2
	放射線生物学の初期事象	·吉	#	義一
		桑	亰	幹典…21
	<展望>			
	1971年の放射線化学-基礎過程	.西	Ш	勝…36
/	<資料>	-	1.1	105 00
	電気絶縁材料としての電子線照射ポリオレフィン…	·袺	Ħ	去一
		山	1	書司…43
	く会員の百岁			
	国際放射線研究会議の日本開催について	社	之职	逋 行50
		WC 3	× ±1	1411 00
	第15回放射線化学計論合プログラム			
	日本化学入角96基本年入			
	山本化于云和20日子中云 故射線化学の講座されるわれて	414	++	T+
	取別旅化子の評価をかえりみし、	-14	+	止天…55
	Burton Conference に田府して	、志は	Ħ	忠止…56
	第3回日仏広射線化字討論会中止のお知らせ			
	A. Henglein 教授よりの本会への寄付について ··			58
	〈本 会記 事〉			Wards and a start
	奇贈論文, 凶書のおしらせ	•••••		59

<会員名簿>

1. 1.1

放射線化学会の今後の課題

0

要望事項を課題の形で述べさせていただきます。

〔課題1〕 多くの学問分野の現状がそうであるよう に, 放射線化学も厳しい曲りかどに立たされているよう にみえます。一人の天才, 一人の偉人の出現が局面を打 開する,いやその可能性を大いに期待するものですが, 反面、衆知を集めるということも大切でしょう。他の分 野での技術、成果を消化して、自己の分野を発展させて いく、この意味で比較的近い学問分野との joint meeting を、学会として、今後積極的に考えてゆくことを一 つの課題として提案したいと思います。従来も日本アイ ソトープ会議その他いろいろの会合でこの種の meeting は開催されていますが, 放射線化学会としては多くの場 合,従の立場をとっていたと思います。もちろん,学会 の規模,性格その他による制約もあることですし,また joint meeting といってもその形式, 内容が問題で, 先に従といった意味もはっきりさす必要があ りましょ う。とりあえず思いつくことを取りあげてみても、その 形式としては近接学会との連合討論会をというものか ら, 各学会内の分科会ともいうべきもの同志の, いわば 連合分科会などその他……を考えることができます。し かし、会員各位の価値判断の多様性、会の財政状況その 他多くの理由から、上述のような形での会合は、現状で は無理というべきでしょう。残された道としては、討論 会(年1回)で近接学会から4~5名のスピーカーを積 極的に招待して、話題提供を依頼するという方式があり ます。忙しいときに他分野の話しを聞く余裕をもたぬと か,応用分野には興味をもてぬとか,いや,むしろ応用 面を積極的に取り上げるべしとか,多くの考えの交錯す る中で,上記方式によるもの位は最大公約数的に実現可 能と思いますが、いかがでしょう。この会誌中にも紹介 があると思いますが、ICRR との関連で、形はともあれ joint meeting をもつ必要が近い中にも生ずるかも知 れません。

〔課題2〕 最近のニュースによりますと,ソ連では 発電中の原子炉を放射線化学に利用できるような新らし いシステムを開発したといわれています。詳細は分りか

津 田 覚

ねますが、照射ループは希金属元素のガリウムとインジ ウムの化合物を含む液体が循環する閉鎖された配管系回 路からなり、利用は比較的簡単ということです。即ち炉 内で放射化された上記金属原子を巧みに照射ループにサ ーキュレイトし、原子炉の照射ソースから安全な距離を へだてての大規模照射を可能にしたしので、放射線の強 度は濃度と循環速度の変化により、簡単に制御できるよ うです。マスコミ流にいえば「この照射ループにより、 原子力発電所は今後5年以内に複雑な化学工場となる可 能性が……云々」ということになります。技術評価、適 用分野を含め多くの問題を抱えているように思われます が、放射線化学会あるいは放射線化学関係者としては、 その今後を、課題の一つとして見逃す訳にはいかないで しょう。

〔課題3〕 最後に、多少問題は発散しますが、環境 問題、資源問題……等、最近厳しく問われているこれら の課題に、学会としてどの程度 contribute できるかと いう問題があります。化学関係者としては、広い分野か らの協力を必要とする環境問題、資源問題や化学内外の 境界領域の諸問題について、未来指向性を含む活動に無 関心ではおれません。放射線化学会として、従来の基礎 的成果が上記の課題に自ら連がるようなものありとすれ ば、またその分野で成果をあげておられる研究者ありと すれば(おられると思います)積極的に話題提供を依頼 する。または討論会の席で、特別講演を……というこ とも一つの課題になり得ると思います。アメリカでは Ballantine たちもかなり関心を払っているようです。

放射線○○化学の研究者というときは,放射線化学と ○○化学のいずれにおいても第一線研究者であることを 要求されます。進歩の激しいこれらの各分野で人に遅れ ないように勉強することはかなりの努力がいります。し かし,こういう厳しさの枠を乗りこえうる研究者にのみ 未来があり,放射線化学会もこういうグループの人にだ けその将来を託している訳です。とりわけ,放射線化学 は多くの他の分野でのピークを数多くもつ放射線化学研 究者を求めているように思われてなりません。これも課 題の一つにとりあげていただければ幸甚です。

〔解 説〕

生体高分子の放射線化学

ータンパク質と核酸とのラジカルー

- 2 -

波多野 博 行*

1. はじめに

生体高分子とは、すでに成書¹¹ に解説したように、生物体に含まれている天然高分子化合物をいう。たとえば、タンパク質は約20種の α -アミノ酸からなる分子量約1万以上の高分子縮重合体であり、糖質も単糖の重合体、脂質は高級脂肪酸のグリセライド、そして近年、生体高分子としてとくに重要視されている核酸もまた、プリンまたはピリミジン系の塩基とリボースと呼ぶ単糖とリン酸とよりなる高分子量の化合物である。

生体高分子が合成高分子と異なるもっとも大きな特徴 の一つは、これらの生体高分子はいずれも生体内にあっ て、それぞれ特異な生物的活性を担っているという点で ある。生物的活性とは生物が多数の有機物や無機物より 成る集合体でありながら、形態の上でも、また、機能の 上でも、一つの特異性のある系を構成していることによ り現われる性質である。例えばそのもっとも簡単でよく 知られている例の一つとして酵素がある。酵素は例外な くタンパク質の一種である。にもかかわらず、生体内の 化学反応がいずれも常温常圧の下で極めて速かに能率よ く進行しているのは、この酵素と呼ぶタンパク質の特異 性の高い触媒機能によるものであることがわかってい る。

したがって、生体高分子の放射線化学においては、天 然高分子化合物と放射線の高エネルギーとの相互作用と いう面からだけではなく、その天然高分子化合物の持つ 生物的活性に対する放射線の影響という面から考察しな ければならない。

放射線科学の知識の体系の中で,生体高分子の放射線 化学が放射線化学と放射線生物学との間に位置して,両 者を関係づける重要な役目を果しているゆえんである。 この分野はある場合には放射線生化学として取扱われる こともある。放射線科学の体系と観測される事象の特徴 を図1に示す。

本解説では、しかしながら、そのように体系づけられ

* 京都大学理学部

た生体高分子の放射線化学について述べうるわけではな い。この分野においては、生体に含まれる低分子、高分 子の化合物に関する放射線化学的初期過程についても、 また、生物的活性に対する放射線の影響の詳しい機構に ついても、ましてや、その両者の関連性についても、そ れらに関する知識は未だまったく体系づけられてはいな い。本稿ではそのうちで、断片的にでも比較的よくわか ってきたタンパク質と核酸およびそれらに関連した化合 物のラジカルの構造や反応性について述べる。これにつ いて筆者は、すでに二、三の総説を公けにしたので併せ て参照されたい¹¹。

2. タンパク質とその関連化合物のラジカル

タンパク質は約20種のアミノ酸の縮重合体で、一般に 次の構造をもっている。

 $\begin{array}{ccc} H_2N-CH-CO-NH-CH-CO-\cdots \\ R_1 & R_2 \\ & -NH-CH-CO-NH-CH-CO & OH \\ & R_m & R_n \end{array}$

ここに R₁……Rn はそのアミノ酸を特徴づける側鎖残基 で次の約20種がある。

グリシン	Gly	$-\mathbf{H}$
アラニン	Ala	-CH ₃
バリン	Val	$-CH{<}^{CH_8}_{CH_8}$
ロイシン	Leu	$-CH_2-CH < \stackrel{CH_3}{CH_3}$
イソロイシン	Ileu	$-CH < \stackrel{CH_3}{CH_2-CH_3}$
セリン	Ser	-CH2OH
スレオニン	Thr	$-CH < _{OH}^{CH_8}$
フェニルアラニン	Phe	-CH2-
チロシン	Туг	-CH2-OH
トリプトファン	Try	-CH2-
アスパラギン酸	Asp	-CH2-COOH

図1 放射線科学の体系と特徴



アスパラギン	$AspNH_2$	-CH2-CONH2
グルタミン酸	Glu	-CH2-CH2-COOH
グルタミン	GluNH ₂	-CH2-CH2-CONH2
リジン	Lys	-CH2-CH2-CH2-CH2-NH2
アルギニン	Arg	-CH2-CH2-CH2-NH- NH
ヒスチジン	His	CH-N -CH₂- ["] C CH N ∕ H
システイン	CySH	-CH2SH
シスチン	CySS	-CH2-S-S-CH2-
メチオニン	Met	-CH2-CH2-S-CH3

プロリン Pro CH₂-CH₂ CH₂ CH-COOH N H

(プロリンのみはイミノ酸で全構造を示す)

アミノ酸は1個の不斎炭素にアミノ基,カルボキシル 基,水素およびこのR基が結合したものである。

アミノ酸にはD型とL型との光学異性体があるが、タ ンパク質を構成しているアミノ酸はいずれもL型であ り、かつ、 α アミノ酸である。しかし、天然にはD型の アミノ酸を含むペプチドも、また β アミノ酸も存在し ないわけではない。

アミノ酸のアミノ基と他のアミノ酸のカルボキシル基

表1 アミノ酸とその関連化合物のラジカル

試 料	ラジカル	照 射·測定条件	文 献
グリシン単結晶	H ₃ ^Å —ĊH—COO [–]	150KV X線, 77°K	2)
グリシン多結晶	NH2	⁶⁰ Co γ線, 300°K	3)
グリシン水溶液	N ₃ ⁺ CH-COOH	70° K	4)
	ĊH ₂ COO		
グリシン単結晶	ĊH ₂ COO	X線, 300°K	5)
	NH4		16 ⁻¹ 1
グリシン ¹³ C置換単結晶	N ₃ Ń—ĊH—COO	⁶⁰ Co γ線, 77°K	6)
	CH ₂ COO		
グリシン重水素置換単結晶	H ₃ N-ČH ₂	X線, 77-300°K	35)
	N_3 N $-CH_2$ $-COO(H)$		
	CH ₂ COO(H)	 	8
	H ₃ N-CH-COO	Ϊ.,	
重水素化グリシン単結晶	CH2-CO0 ⁻	250KV X線, 77°K	7)
	CH ₂ COOD		
グリシン単結晶	H'2NCH2-[COOH]	X線, 4.2°K	8)
グ リ シ ン 塩 酸 塩 単 結 晶	H'2NCH2-[COOH] *	X線, 4.2°K	8)
アラニン単結晶	ĊH-COOH	⁶⁰ Co γ線, 300°K	9)
	CH3	·	19 C
アラニン塩酸塩単結晶	- //	50KV X線, 300°K	10)
L-ア ラ ニ ン 単 結 晶	H ₂ N-CH-[ĊOOH] *	室温, 80°K	11, 12)
	CH2		
	СН₃СНСООН	室温	
N ベンバイルマラーン単独目		Y線 安温	33)
N=ペンノイル/ ノーン 平柏間			
	CO-NH-C-COOH		
	$\rm CH_3$		
L-バ リ ン 単 結 晶	$H_2N-CH-COO$	50KV X線, 300°K	13, 59)
	C.		
x	CH ₂ CH ₂		
DL-バ リ ン 単 結 晶	0113 0113	⁶⁰ Co γ線, 77°K	14, 15)
	H ₂ N-Ċ-COOH ·CH-COOH	6.5MeV電子線	48)
		10.4Me V Heイオン	
		Ne "	53)
	$CH_3 CH_3 CH_3 CH_3$	A "	/
DL-ロ イ シ ン	H ₂ N-CH-COOH	50KV X線, 300°K	14, 16, 48)
	CH2		
	C.		
	CH ₂ CH ₂		
ザルコシン恒酸恒甾結県	CH_{2} $-\dot{C}H_{2}$ $-\dot{C}H_{2}$ $-\dot{C}H_{2}$ $-\dot{C}H_{2}$	X線 索温	32)
アスパラギン酸塩酸塩単結晶	ĊH—COOH	X線、300°K	17)
	СООН		

- 4 -

武料	ラジカル	照 射·測定条件	文 献
グルタミン酸塩酸塩単結晶	CIH ₃ N ⁺ -CH-COOH	50KV X線, 300°K	18)
	CH ₂		
	-CH		ý.
	СООН		i i
リジンモノ 塩酸 塩・2 H2C	ĊH-COOH	150KV X線, 300°K	19)
	$(C_{H_2})_4$		
	NH3C1		
α-アミノーn-酪酸	H₃Ň-CH-ĊOOH	⁶⁰ Co γ線, 77°K	54)
	CH2		
	CH3		
	H ₃ Ň-Ċ-COO	アルカリグラス	54)
	CH ₂		
	CH3		
α-アミノイソ酪酸単結晶	с-соон	1MeV γ線, 300°K	20)
エーインシューンの日本日	CH ₃ CH ₃	60 Co x 纳 200° K	21 44)
L-1 ソハリン 単 粕 餡	CHa CHa	5000 Y max, 300 K	21, 44)
	· < 0D		
重水素置換セリン単結晶	$D_2N-CH-C \langle OD \rangle$	⁶⁰ Co γ線, 300°K	22)
	CH ₂		
			20)
重水素 直換 DL - セリン 単結晶	$\begin{array}{c} HCOO H_3N-CH-COO \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	3MeV X線, 77 K	30)
	CH_2 CH_2		
トフチジン拒酸指甾結見	OH OH	Y娘 300°K	22)
こ ハ ノ ン ご 血 版 塩 手 和 間		Ange, 300 K	23)
	CH CH	×	
	H		
DL-イソロイシン単結晶	H ₂ N-CH-COOH	⁶⁰ Co γ線, 77°K	14)
	, C		
	CH3 CH2		
	CH ₃		
DL-ロ イ シ ン 単 結 晶	H₂N−CH−Ċ < OH	⁶⁰ Co γ線, 77°K	14)
	ĊH ₂		25,
	ĊH		
	CH ₃ CH ₃		

- 5 -

試	料	ラ	ジ	カ	N	照射	・測気	三条件	文	献
DL-ホ モ シ	スチン		H ₂ N-CH	н-соон		1.5MeV	電子線	l, 77°K	24)	
			Ċŀ	H_2						
1			Ċŀ	\mathbf{I}_2						
			s.							
S-ベンジル-L	ーシステイン		H ₂ N—CH	-СООН	7	1.5MeV	電子線	ł, 77.°K	21)	e e e e
			Ċŀ	H ₂	с					
			Ş		0					
			•CH	H						
L-シ ス ・	テイン		H ₂ N—CH	н—соон		60 C O	γ線,	77°K	14)	
		5	Ċŀ	H_2						
			 S							
システイン	酸単結晶	H ₃ NC	нсо_он	H ₃ ⁺ NC	снсоо	60 C o	γ線,	77° K	54)	
		Ċ	H ₂	Ç	CH ₂					
		Ś	O ₂		SO_2^-				1	
		0	Н		θH					
シスチンニ	塩酸塩単結晶		CĪH₃N—C	сн-соо	Н	60 C O	γ線,	300°K	25, 2	26)
				CH ₂						
				5.						
"		(-CH2-S	-S-CH ₂	—) ⁺	60 C O	γ線, V/的	77°K	25)	
"			—СH ₂ —	S = S = R S = S = R		60Co	A線, γ線	4.2 K 300°K	(20) (27)	
"		(CH2-S	- S-CH		1.5MeV	/電子編	泉,77°K	8, 20	6)
DL-メチオニ	ニン 単 結 晶		H ₃ N ⁺ -C	н-соо			X線,	77°K	49)	
			L C	CH ₂						
			ا بې	Н		1				
			. S	5						
			c	CH ₃		t.				
		H ₃ ⁺ M-0	сн-соо	H ₃ ⁺ M-Q	сн-соб					
			∣ CH₂		CH ₂	×				
			 CH2		CH_2					
			 S +		S •					
			 CH3							
N-アセチルメラ	トオニン単結晶	C	H₃CO—NF	I-СН-С	OOH	60C o	γ線,	77° K	28)	
				CH2						
				CH2						
				\mathbf{s} .						

- 6 -

試料	ラジカル	照 射·測定条件	文 献
N-アセチルメチオニン単結晶	CH ₃ CO—NH—CH—COOH	⁶⁰ Co γ線, 77°K	28)
	CH ₂	*	1.200
	CH_2		
	S ⊕z⊯⊖		
	CH ₃	, · · · · · · · ·	
	сн₃со—мн—сн—соон	⁶⁰ Co γ線, 77°K	28)
	CH2	⁶⁰ Co γ線, 300°K	16)
	CH2		
	Ś		100 - 102
	CH3		6
ジェンコール酢	NH2 NH2		
	CH-CH2-S-CH-S-CH2-CH		
	соон соон		
ペニシラミン塩酸塩単結晶	ClH ₃ N—CH—COOH	X線, 77°K, 4.2°K	36, 47)
	Ċ(CH ₃) ₂		
	Ś.		
	$C1H_3N - CH - COOH$		
	$C(CH_3)_2$		
	SH ĊH-COOH		
			* 5 st
タウリン単結晶、多結晶	$H_3 \overset{+}{\text{NCH}_2 CH_2} \ddagger \texttt{th}_3 \overset{+}{\text{NCH}_2 CHSO_3}$	600 ~ ~ 4 字祖	45)
	$SO_{3}^{-}, H_{3}\dot{N}CH_{2}CH_{2}SO_{2}$	00 / 脉,至值	45)
L-フェニルアラニン単結晶	•CH2-	⁶⁰ Co γ線, 室温	52)
L-チロシン塩酸塩単結晶	H ₂ N—CH—COOH	60Co γ線, 室温	46)
	ĊH ₂		3 - 18 ¹
			1.21.5.1
	0.		
			and the second
, e , e			

*同様なラジカルHOOC-CH-COOH, HOOC-CH2-CH2-[COOH] が見出されている。 29)

- 7 -

との間で脱水結合によって形成されている結合をペプチ ド結合といい、ペプチド結合を含む化合物をペプチドと 呼ぶが、とくに同じ種類のアミノ酸の重合体はポリアミ ノ酸と呼ばれる。

固体のアミノ酸,ペプチド,タンパク質に放射線を照 射すると,室温でも比較的安定なラジカルが検出され, 低温では種々の不安定なラジカルも観測されている。室 温で比較的安定に存在するラジカルは,一般にα炭素に 不対電子が局在する-NH-C-CO-型のラジカルであるが

イオウ原子を含むアミノ酸では、イオウに不対電子が局 在する-S・型のラジカルが見出される。低温では

(-NH-ĊH-CO-)⁺⁻ 型のイオン化ラジカルも,また残基 k

側鎖に不対電子が局在する-R・型のラジカルも実験条件 を選べば,種々の不安定なイオン化ラジカルが観測され る。

アミノ酸に生成するラジカルとペプチドやポリアミノ 酸に生成するラジカルとはかなり異なったもののあるこ とも知られており、タンパク質のラジカルは極めて複雑 なものであることが推察される。表1に従来からよく知 られているアミノ酸のラジカルを一括して示す。

室温あるいは低温で同定されていたアミノ酸のラジカ ルは、およそ表1にまとめてあるが、最近、光吸収スペ クトルと併せて解析する方法とか二重共鳴(ENDOR)法 を用いることによって、さらに詳しい構造や励起状態が 明らかにされている。ことに正孔の捕捉されている箇所 やその移動が明らかにされつつあり放射線化学的初期過 程の解明が進んでいることは最近の大きな特徴である。

L-アラニンの結晶, H^{*}N-CH-COO⁻,

CH3

D³⁺N-CH-COO⁻, H³⁺N-CD-COO⁻ および CH³ CH³

によって,従来明らかでなかった正孔の捕捉されている 箇所が α 炭素に結合しているメチル基の炭素との間の C-C 結合にあることが明らかにされた⁸¹⁾。一般に,77° Kと4.2°K との間で温度をいろいろ変えて測定すること によってラジカルの転換を測定するための装置が工夫さ れている⁸⁴⁾。これは放射線化学的作用機構の解明に大き く貢献することであろう。

有機化合物は4.2°Kに保っておけば、放射線照射によって生成する酸化および還元生成物を安定化し検出することができる。これを ESR で観測すると、その初期生成物を検出することができ、要すれば ENDOR 法を併用すればその構造を確定することが可能である。

放射線を照射された有機化合物は,電子がはじきとば

されるとカチオンラジカルとなり、とびだした電子が付加するとアニオンラジカルとなる。いずれも ESR で検出できるが、それらはきわめて不安定であるから、その測定は77°K で行なわれる。大抵の場合は、77°K でその不安定な中間体を捕捉することができるが、場合によっては4.2°K で測定した方がなお不安定な活性種を測定することができる。加うるに ENDOR 法を使えば、不明確なラジカルの構造もよくこれを確定することができる。このようにして Box らは多くの有機化合物の不安定ラジカルを同定した。表1にも ENDOR 法を併用して決定された二、三のラジカルの構造を示した⁸。

β-r = -r = -rロン酸 NH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-COOH との単 結晶について、4.2°K でX線を照射し、放射線による 酸化還元への過程で生成する常磁性活性種を ESR およ び ENDOR を用いて測定すると、 還元種としてはカル ボキシル基のカルボニル酸素に1個の電子が付加したラ ジカルが,酸化生成物としては CO2 の解離で酸化され たアミノ酸から牛成したラジカルが特に ENDOR法で確 認される60、両アミノ酸は大抵のアミノ酸と同様に両性 イオンの形 NH3⁺-(CH2)n-C をとって結晶化し ており,還元形としてカルボニル酸素に電子が付加する と、NH₃⁺-(CH₂)_n-C(・となり、これはおそらくプ ロトン移動で中和されて NH₃⁺-(CH₂)_n-C るであろう。 ENDOR 測定の結果は、 両アミノ酸に脱 炭酸が起こって

 $NH_{3}^{+} - (CH_{2})_{n-1} - CH_{2}$

のような酸化生成物を生ずることを示した。低温で照射 を続けるとカルボン酸基を含む種々の有機分子を生成す ることが多くの研究者によって指摘されてきたが、いず れもその根拠が物足らなかった^{61~64)}。 ENDOR 法によ る測定はこれに確実な根拠を与えるものである。-CH₂-CH₂ の -CH₂ の超微細結合定数は明らかに 異方性であ るし、-CH₂- のそれは等方性である。

グリシンに関する詳しい検討の結果,次のようなラジ $H_3\dot{N}-CH_2-COO$ — (H_3 $\dot{N}-CH_2-COO$)⁺+e⁻ $[H_3\dot{N}-CH_2-COO$]⁺ — (H_3 $\dot{N}-CH_2-COO$) $H_3\dot{N}-CH_2-COO$ — (H_3 $\dot{N}-CH_2-COO$ $H_3N-\dot{C}H_2+H_3\dot{N}-CH_2-COO$ — (H_3 \dot{N}) $-CH_3+\dot{H}_2\dot{N}-CH_2-COO$ $H_2\dot{N}-CH_2-COO$ — (H_3 \dot{N}) $-CH_2-COO$ — (H_2 \dot{N}) $H_3\dot{N}-\dot{C}H_2-COO$ — (H_3 \dot{N}) $-CH_3+\dot{H}_2\dot{N}-CH_2-COO$

 $\begin{array}{l} e^{-} + H_{3} \overset{\dagger}{N} - CH_{2} - COO^{-} \underbrace{77^{*} K \amalg^{F}}_{} H_{3} \overset{\dagger}{N} - CH_{2} - \dot{C}OO^{-}(H) \\ H_{3} \overset{\dagger}{N} - CH_{2} - \dot{C}OO^{-}(H) \underbrace{-}_{145^{*}K} H_{3} N + \dot{C}H_{2} - \underbrace{\dot{C}OO^{-}(H)}_{} \end{array}$



カルの転換が知られている85)。

また重水素置換グリシン多結晶についてのX線や 7線 の照射実験でも、はじめにできた CHCOO⁻ ラジカルが H₃N⁺-CH-COO⁻ ラジカルへ転換することが見出され、 単に CH₂COO⁻なるラジカルの 消滅だけ ではない こと も明らかにされている³⁸⁾。奥味深いことは重水素置換に アラニン単結晶を用いて二つのプロトンと重水素原子と の交換反応が報告された⁵⁰⁾。その一つはラジカルの α水 素と分子のメチル水素との交換反応で、もう一つはラジ カルのメチル水素と分子の α水素との交換反応である。 ラジカルの C-H 水素ともとの分子の N-H 水素との交 換反応はすでに知られていたが⁵¹⁾、これらの反応の速度 は、既知の反応のそれより大きく、活性化エネルギーも また大きいことが報告された。また、L-アラニンにつ いて興味深いことは80°K で観測されるラジカルは立体 特異性があってCH₃HC(N⁺H₈)-C^{O⁻}であって、

 $CH_{3}HC(N^{+}H_{3})-C$ H H CH3HC(N^{+}H_{3})-C H

イオウのラジカルについてもペニシラミン塩酸塩単結 晶に関する結果から,次のラジカル生成転換の過程が知 られている。



ESR で検出できない損傷でも、 光吸収の測定法で測 定することができるし、また両者を併用して新しい知見 をうることもできる。

グリシン, アラニン, アスパラギン酸, バリン, ロイシ ンについて ESR で検出されたラジカルが示す吸収を, 室温で測定した結果によれば⁵⁶⁾, R₁*CR₂COO⁻, R₁CR₂ COOH の型のラジカルの捕捉電子の吸収が測定され る。このような構造では α 炭素にある不対電子は R₁ および R₂ が含まれるカルボキシル基の属する面に垂直 なp-軌道にあって, カルボキシル炭素と酸素とは α 炭素 の不対電子と共軛して π 電子系を形成するために吸収 があらわれるものと解釈される。235nm のそれは, こ の π - π * 励起に対応し, 345nm のそれは n- π * に対応 する。この励起は-C=C-C=C-系の π - π * が240nm にあり、 $n-\pi$ * が320nm にある既知の結果から理解す ることができる^{57,58)}。 β 炭素にあるバリンとロイシンと は、この π 系が存在しないのでこの吸収はない。マロ ン酸、コハク酸では R_1R_2 CCOOH 型の ラジカルで、 いずれも250、350nm に吸収を示す。

ESR のスペクトルからみると Cl⁻H^{*}N-CH-COOH C(CH₈)2

ラジカルも Cl⁻Hs*N-CH-CO-OH ラジカルも, ともに Ċ(CHs)2 ŚĦ

コンホーメーションの異なるいくつかの励起状態にある ことが推定される⁸⁰⁾。このようなコンホーメーションの 異なるいくつかの 励起状態にあるラジカルは N-アセチ ルメチオニン単結晶を暗所77°K で Y線照射し, つづい て単波長の光を照射したときの光吸収スペクトルを併せ て測定することによって観測実証された⁸⁷⁾。



このようなラジカルが温度の上昇とともに破壊消滅し てゆく過程は、放射線化学的変化の機構を反映している ものとみなすことができる。低温における N-アセチル バリンに関する研究につづいて、ジェンコール酸では、 二つの一次反応の過程で崩壊してゆくことが定量的に測 定されている⁴⁰。

D, L-バリンでは、3種のラジカルがが観測されるが Kinetics の研究によってその転換が研究された⁵⁵⁾。77° K で生ずるラジカルは昇温によって

CH³ CH-C-COOH なるラジカルに転換する。これは CH³ H

9



図2 L-シスチン二塩酸塩単結晶に77°K, 暗所で 7線 を照射したとき観測される ESR スペクトル(1)と 光吸収スペクトル(2)⁴¹⁾

- a:77°K 暗所照射直後
- b:照射後可視光再照射
- c:照射後紫外光再照射
- d:ESR シグナル α, β の消滅のアクション スペクトル

110~125°K で見出され活性化エネルギーは, 7.6±0.2 Kcal/moleで1次反応で転換する。さらに昇温すると,

CHs NHs⁺ ・ C-C-COO- が見出されるが, この過程は二つあ CHs H

って200~260°K の範囲で6.6±0.3Kcal/mole と8.3± 0.5Kcal/mole の活性化エネルギーを必要とする。

室温でDL-バリン,L-バリン,L-イソロイシンなど の単結晶または多結晶について測定された研究では,そ れらの崩壊がラジカル濃度に関して二次反応に従うこと が明らかにされ,その反応の速度定数が決定された⁴²。

L-シスチン二塩酸塩単結晶に77°K 暗所で γ 線照射 して生成させたラジカルには電子や正孔が捕捉されてい るが、この場合、図2に示すように、ジスルフィドのア ニオンは400nm に吸収を示し、それに対応したカチオ ンの方は550nm に吸収を示す。これらのラジカルの ESR のシグナルは、いずれも光照射において波長に依 存し、両者の再結合がカチオン種の光励起によって起こ るものであることが示された⁴¹⁾。システイン塩酸塩一水 和物の光あるいは γ 線照射によって生成するイオウの ラジカルの再結合の過程は、二つの異なる過程があっ て、その一つは水和物にだけみられるもので、無水のシ ステイン塩酸塩では検出されないものであった⁴³⁾。

表2にペプチドやポリアミノ酸のラジカルを掲げる。 もっとも簡単なペプチドであるグリシルグリシンのラジ カルはカルボキシル末端側のα炭素のラジカルでこのも のはフリースピン付近の幅約20ガウスの等強度の2本線 よりなる超微細構造を示し, グリシンの室温のラジカル とは異なつている。 N-アセチルアラニンについても 同 様にα炭素のラジカルで、このようなα位の水素原子の 離脱した型のラジカル生成は、ポリアミノ酸やタンパク 管でも広くみられることである。β位の炭素から水素原 子の離脱した型のラジカルが見出され難い点は,水溶液 中でOHラジカルとの反応で水素原子が引抜かれる場合 に牛成するラジカルと異なっている。単量体では C-N 結合の切断が起こることが観測されるのに対して二量体 あるいはそれ以上の重合体では水素の引抜きが起って, なかなか C-N 結合の切断が起こり難いようにみえる点 は, 高分子化合物の特性を考える上に興味深い。

還元型 グルタチオンは γ-グルタミル システィニルグ リシンというトリペプチドであるが, 77°K でX線を照 射すると前述のペニシラミンの場合と同様, やはり α炭 素のラジカルが観測される⁴⁷⁾。グリシル-L-フェニルア ラニン, グリシル-L-チロシン, グリシル-L-トリプト ファン, L-フェニルアラニルグリシン, L-チロシルグ リシン, L-トリプトフィルグリシン, L-アラニル-L-



表2 ペプチドとポリアミノ酸のラジカル

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c c} CH_{3} \\ rdots red line (CH_{3}) \\$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
$ \begin{array}{c c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ N - \mathscr{T} T = \mathscr{V} / T \ni = \mathscr{V} & & \\ & & & \\ N + & \\ N +$
$ \begin{split} \mathbb{N}^{-\mathcal{T}}\mathcal{T} = \mathcal{V}^{-\mathcal{T}}\mathcal{T} = \mathcal{V}^{-\mathcal{T}} = \mathcal{V}^{-\mathcal{T}} = \mathbb{H}^{-\mathcal{L}} = \mathbb{H}^{-\mathcal$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} \overrightarrow{r} \ \vec{r} \ \overrightarrow{r} \\overrightarrow{r} \ \overrightarrow{r} \\overrightarrow{r} $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\vec{x} y \tau \overline{p} = \nu$ $\vec{x} y \tau \tau = \nu$ $\vec{x} y \tau \tau = \nu \nu$ $\vec{x} y \tau \tau = \nu \nu$ $\vec{x} y \tau = \nu \nu$ $\vec{x} y \tau = \tau \tau$ $\vec{x} y \tau = \tau \tau$ $\vec{x} y x x y x y x y x x$
ボリザルコシン CH ₃ CH ₃ -N-ĊH-CO- ボリーL-バリン パリーL-ロイシン パリーL-ロイシン ペロ CH CH ₃ CH CH ₃ CH CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH CH ₃ CH ₂ CH CH ₃ CH ₂ CH
ボリザルコシン CH ₃ -N-ĊH-CO- ボリーL-バリン パリーL-ロイシン パリーL-ロイシン パリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
ボリーLーバリン ボリーLーロイシン ボリーLーロイシン パリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 $-NH-\dot{C}-CO-$ CH CH_3 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3 COOH
ポリーLーバリン パリーLーロイシン パリーLーロイシン パリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 -NH-Ċ-CO- CH CH ₂ CH CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH CH ₂ CH CH ₂ CH CH ₂ CH
ボリーLー ロ イ シ ン ボリーLー ロ イ シ ン ボリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 CH CH ₃ CH CH ₃ CH CH CH ₃ CH CH ₃ CH CH ₃ CH CH ₃ CH CH ₃ CH CH ₃
ポリーLーロイシン ポリーLーロイシン ポリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 CH ₂ CH CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH CH ₂ CH CH ₃ CH ₃ CH ₃
ポリーLーロイシン ポリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 $-NH-\dot{C}-CO-$ CH_2 CH CH_3 CH_3 $-NH-\dot{C}-CO-$ CH_2 CH CH_3 CH_3
ポリアスパラギン酸 $-NH-\dot{C}-CO-$ CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3
ポリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸 $-NH-\dot{C}-CO-$ CH_2 CH_2 COOH
ポリアスパラギン酸 パリアスパラギン酸
ポリアスパラギン酸 $-NH-\dot{C}-CO-$ CH_2 COOH
ж у / Х Х У Ұ У № СН ₂ СОН
COOH
СООН
ポリグルタミン酸 $-NH-C-CO-$
ĊH ₂
CH ₂
СООН
ポリフェニルアラニン
CH,

- 11 -

フェニルアラニン、L-アラニル-L-チロシン、L-アラ ニル-L-トリプトファン、L-フェニルアラニル-L-ア ラニン、L-チロシル-L-アラニン、L-トリプトフィル -L-アラニンなどのペプチドで、⁶⁰Co γ 線を照射した ラジカルとして低温では -CH2 あるいは -CH型のラジ CH-

カルが,また,室温では -NH-CH-COO⁻あるいは -NH-C-COO⁻型ラジカルが見出された^{68,72,76)}。

CH₃

フラグメントラジカルとして CH₈CONHCHCOO⁻と CH₈CONHCHCOOH とが,またこの単結晶が結晶水を もっておれば H₈N⁺CH₂CONHCHCOOH と H₈N⁺CH₂ CONHCHCOO⁻とか報告された⁷⁵。

アミノ酸やペプチドを照射した際に見出される分解物 の赤外スペクトルとか、マススペクトルによる同定の結 果は、ラジカル以外に多くのフラグメントを検出してい る^{73,74}。

タンパク質における放射線の効果の現われ方は、およ そ二通りに分けて考えることができる。その一つはタン パク質のポリペプチド主鎖-N-C-C-N-C-C-・・・のい ずれかの原子の上に現われる場合と、もう一つは α炭素 に結合した残基側鎖-N-C-C-の-R に含まれる原子のい

ずれかに現われる場合とである。

室温における多くの研究の結果は前者の場合は,表2 にあるようなグリシン残基の α炭素上に不対電子が局在 したラジカルで、後者の場合はシスティン残基のイオ ウ、チロシン残基の酸素、リジン残基の *ϵ* 炭素などの上 に不対電子の局在するラジカルであることを示した。し かし、これらのラジカルにいたるまでの初期の過程でど のような損傷があらわれるのかということが, 最近, 暗 所低温で照射した後、光照射してその変化を解析する方 法を用いてイオン化, ラジカル化の状態が解明されてき た。低温において観測される結果は室温のそれに比べて 極めて複雑であって,その解析もまた容易でない。もっ とも簡単なグリシルグリシンの場合でさえ低温では3本 室温では2本の超微細構造をもつスペクトルが観測され 一般に室温では、低温の場合より1本少ない超微細構造 を示す。この過程は昇温に伴ない、相互作用を示す水素 原子が1個離脱する次のような過程を反映している。



天然のタンパク質で観測されるラジカルは極めて複雑 で、一見到底解析できそうもないようにみえる。しかし ながら、ヘモグロビンのような複雑な複合タンパク質で も、上述のペプチド主鎖のα炭素のラジカルが観測でき る⁶⁸¹。このようなグリシン残基ラジカルがタンパク質で 見出されることは複雑なタンパク質に対する放射線の作 用の初期過程における特徴ある変化の一つといえる。こ のような例はリボヌクレアーゼ⁶⁹¹やリゾチーム⁷⁰¹でも観 測されていることである。

主鎖に見出されるグリシン型ラジカルに対して,側鎖 ではイオウのラジカル,酸素のラジカル, e 炭素のラジ カルなどがよく知られている。これらはいずれも室温で は観測し難く,検出された例は,低温における測定によ る場合が多い。これは高分子化合物では分子内で電子や 正孔の移動が起こりやすく,より安定な部位への移動が 起こるためと考えられる。ポリ-L-トリプトファン,ポ リ-L-リジンなど種々のポリアミノ酸に関する実験は複 雑なタンパク質に関する多くの知見を与える^{76~80}。

シスチンを含まないタンパク質とかポリアラニンと木 素原子との反応で生成するラジカルを ESR の測定とか トリチウムで標識化する方法を用いた研究の結果,水素 原子との反応によって主鎖の炭素ラジカルの生成と同じ ように-N-C-の切断も起こることが明らかになった。ヒ ストンの場合には,炭素ラジカルの大部分がリジン残基 のラジカルであり,ナガーゼの場合もポリ-DL-アラニ ンの場合も,いずれも ⁶⁰Co 7線照射の場合とよく似た 結果を与えた⁸¹。

α炭素上のラジカルの二本線を示すスペクトルは温度 に依存して活性化エネルギー0.3eVで、一次反応に従っ て消滅する。これに対してイオウのラジカルはそれほど 簡単ではなく、また活性化エネルギーも測定できていな い82)。これらのラジカルの全収率は約3.0であるが、こ れと同じ収率で水素原子の転移が起こることも知られて いる88)リボヌクレアーゼ,リゾチーム,キモトリプシノ ゲン、ナガーゼなどをトリチウムの存在下で,195°Kで 照射して生成したラジカルヘトリチウムが分布している 様子をしらべることによって、低温から室温へ移る中途 の過程におけるラジカルの分布をしらべた結果によれ ば、195°K ではそれほど違った様子がないのに、295°K では特徴ある分布を示した。このことから天然のタンパ ク質における炭素ラジカルの生成の機構には二つあっ て, 一つは195°K 以下で生成するもので, この機構は アミノ酸の結合順序とか,高次構造,あるいは-S-S-結合 の存在などとはまったく関係がなく起こるものである。 もう一つは 195°K 以上で生成する過程で, これは天然 タンパク質独自の高次構造によるそれぞれ異なる特異な



表3 ペプチド タンパク質と水和電子との反応速度定数

試	料	k M ⁻¹ s	sec ⁻¹ 武	料	k M-	¹ sec ⁻¹
グリシルグリミ	17	2.5×1	108 1-ロイシル	-1-ロイシン	0.9×	108
グリシル-dl-7	アラニン	2.9	〃 グリシルー	-アスパラギン	5.4	"
dl-アラニルグ	リシン	2.1	〃 グリシルー	1-プロリン	11.0	//
グリシル-1-ロ	イシン	2.8	〃 グリシル-	l -チロシン	4.1	//
dl-ロイシルグ	リシン	1.1 /	〃 グリシル-	-トリプトファン	4.5	//
グリシル-d <i>l-</i> ノ	ミリン	2.6	<i>I</i> -フェニル フェニルフ	/アラニル- / - アラニン	4.5	//
dl-アラニル-d	1-ロイシン	1.3	11 ヒスチジノ	レヒスチジン	13.0	//
<i>l</i> -ロイシル- <i>l</i> -	アラニン	1.65 /	〃 トリグリシ	ノン	9.0	//
dl-アラニル-d	1-アラニン	1.3	<i>I</i> -ロイシル	グリシルグリシン	2.8	//
アセチルグリ	ソン	0.2	11 アセチル	dl アラニン	0.2	//
ゲラチン pH6	. 2	5 ×10)10 リゾチーム	pH6.2	7.5×	1010
リボヌクレア-	-ゼ pH6.8	1.3	〃 卵アルブ:	ミン pH11.5	1.3×	

ペプチドの pH はほぼ6近傍,濃度は2mM,タンパク質の水和電子濃度はほぼ1µM 程度,線量は約500rads

機構である84)。

照射したタンパク質に生じたラジカルとトリチウム化 した硫化水素とを反応させて、ラジカル部位で水素と三 重水素との置換反応を起させ,その後アミノ酸分析を行 なって三重水素化された構成アミノ酸をしらべると,も との照射タンパク質中のラジカルの分布がわかる。この やり方でみると一般にメチオニンとプロリンとが三重水 素化され易く,従ってラジカル化されやすいことを示 し,他のグリシン,アラニン,バリン,ロイシン,イソ ロイシンなどの残基は三重水素化され難く, ラジカル化 され難いようにみえた。しかしながら、リボヌクレアー ぜではリジンが,またリゾチームではリジンとメチオニ ンとが特異的に三重水素標識化され易く, これらのアミ ノ酸残基が活性中心に含まれ、酵素活性に不可欠である ことと対応していた。キモトリプシンとゲラチンでもメ チオニンはもっとも標識化され易く,インシュリンでは プロリン,ミヨグロビンではヒスチジンがもっとも三重 水素化され易かった。照射前に天然タンパク質の高次構 造を破壊しておくと、この標識化の様子はまったく天然 の場合と異なっていた。これらの実験は天然タンパク質 の照射によるラジカル生成において天然の高次構造は極 めて重要な関係があることを示している85)。

生物活性とラジカル生成との関連を考える上では,水 溶液中における水和電子,OH ラジカル,O2H ラジカ ルなどと生体分子との反応を考えなければならない。し かしながら,寿命が //sec からnsec 程度の活性種の反 応を捕捉することは実験的に容易なことではない。現在 のところこれらはほとんどパルス放射線分解の方法で測 定されている。流通法で測定する方法はいろいろな測定 装置における制約があり,2msec 程度の寿命のラジカル が捕捉される。流通法によるラジカルの測定は他稿にゆ ずるが、ここではパルス放射線分解法で測定された木和 電子とペプチドおよびタンパク質との反応の速度定数を 表3に掲げる¹¹⁰。アミノ酸との反応については文献¹¹¹ を参照されたい。

3. 核酸とその関連化合物のラジカル

核酸はプリンまたはピリミジン塩基と, リボース, ま たはデオキシリボースと, リン酸とからなる高分子化合 物である。リボースを含む核酸はリボ核酸 (RNA) と 呼ばれ,デオキシリボースを含む核酸はデオキシリボ核 酸(DNA) と呼ばれる。 プリン塩基とはアデニンとグ アニンとの二種の塩基をいい、ピリミジン塩基とはシト シン, ウラシル, チミンおよびメチルシトシンなどをい う。これらの塩基はリボースの1'位の炭素と結合して、 ヌクレオシドをつくり、そのリボースの5'位の炭素にリ ン酸が付加してヌクレオチドを構成する。ヌクレオチド のリボースの5'位と3'位とがリン酸とエステル結合して 高分子の重合体となった化合物を核酸という。核酸の分 子はそれ自身もヘリックス構造をとって1本 鎖を作る が、二分子がラセン状に複合して二本鎖を構成し、また タンパク質と結合して核タンパク質となり,種々の生物 的活性を発現するので, 生物にとって極めて重要な化合 物である。



プリン核





DNA を Y線照射した際,チミンのラジカルに基づく とみられる ESR シグナルが観測されたのはもう10年も 前の古いことである¹⁰¹⁾。以来,核酸の構成成分に生ず るラジカルの観測は多くの成果をえてきた。これらは表 4 に要約して掲げたが,これらの結果から核酸分子の種

々の放射線損傷はその構成成分,特に塩基に捕捉された 電子の分子内または分子間の移動に基づくものではない かという推定が容易に導かれる。

アデニン,チミン,ウラシル,およびアデニンとチミンとの複合体,アデニンとウラシルとの複合体などの放



- 15 -



C



射線照射効果が77°K あるいは室温で測定されているがいずれも損傷の転移が認められる。しかし、その転移の 仕方は複合体とその成分とによって著しく異なっている¹⁰²。



糖成分の損傷についての報告は少ない。核酸の場合は リボースとデオキシリボースの二種のペントースに限ら れるのであるが、デオキシアデノシン一水和物単結晶に X線照射した結果によれば、リボースの4'あるいは5'の 炭素に不対電子の局在したラジカルが検出された¹⁰³⁾。

このようにして生成したラジカルに局在する不対電子 は核酸の水素結合を通じて水平に移動するよりは,むし ろ塩基対を通じて垂直に移動することが,プリン塩素基 とピリミジン塩基の等モルよりなるヌクレオチドの複合 体を用いて証明された。放射線損傷もまた,カチオン的 でもアニオン的でも、このようにして分子内あるいは分 子間で移動してエネルギー的にもっとも安定な状態に落 着くのであろうと考えられる¹⁰⁴¹。

さて,照射した DNA にチミンラジカルが検出される ことは既に述べたし,また,これはチミン二量体の生成 として生物的活性の損傷と密接な関係があることが喧伝 されてきた。チミン二量体の生成は,もともと紫外線照 射によってチミンの凍結溶液において見出されたこと で¹⁰⁵⁾,DNA から直接証明された例はなかった。しかし ながら,紫外線照射したバクテリアから抽出された¹⁰⁶⁾ ことから生体内での生成はほぼ確からしいと考えられて きた。

DNA, チミン, チミジル酸などを低温で照射した実験 によると, いずれもアニオン性のラジカルが生成して, これが室温でよく知られたチミンラジカルに変ることが 証明された¹⁰⁷⁾。加うるに, これにシスタミンを加えた 系ではチミンラジカルが減少することから, この照射 DNA におけるチミンラジカルの生成は, チミン環に水 素原子が直接付加するのではなくて, 先に証明されたチ ミンのアニオンにプロトンが転移して, 生成するもので あることも明らかになった。

生物活性との関連を考えるために,いろいろな意味で

DNA と他の化合物との複合体への照射効果が検討され ている。例えば銅イオン(Cu⁺⁺)であるが, これは DNA との複合体を安定化する効果がある。しかし, 照 射効果に関しては安定化作用はみられず, DNA-Cu⁺⁺ 複合体でもまた DNA だけでもあまり差はみられなかっ た¹⁰⁸⁾。

DNA と色素との複合体も色素ラジカルが核酸塩基の 間に挿入され(inutercalate) て安定化されることが見 出されているので,それに対する照射効果は極めて興味 深い。ことに照射により生成したラジカルが核酸分子を 攻撃する挙動を知る上に手掛りとなるであろう。 DNA あるいはそのヌクレオチドとプロフラビンとの複合体に 対する照射効果を検討した結果¹⁰⁹⁾によれば,損傷は色 素分子に落着くことが見出された。このことは予想され た通り色素分子の挿入の結果,電子の移動はかなり遠く まで達しうることを示すものである。

4. あとがき

はじめに述べたように, 生体に関連ある物質に現れる 放射線の効果は, 生物に対する放射線の影響を解明する 基礎をなすものである。しかしながら、生体高分子の複 雑さと生物的特異性とのために,その解明は至難の事に 属する。本稿では比較的研究の精力が集中され、その 成果の目覚ましい ESR によるラジカルの研究に限って のみ述べざるをえなかった。これは方法論的にもこの分 野にのみ許された特徴である。ここにのべたような研究 が,励起分子についてもイオンについても,一般にこの 種の励起活性種について積重ねられることが 必要 であ る。残念なことに、ちょうどこの励起状態を解明するに 関連ある程度のエネルギーに対応する極端紫外部の分光 学的方法は、目下のところ気体についてしか許されてい ない。固体については、わずか単分子膜による特殊技術 が開発されつつある程度で、ましてや水溶液については 極端紫外部の分光学的方法は絶望的である。励起イオン については可視紫外部の測定が可能であり、 また END OR のような二重共鳴法やイオンサイクロト ロン 共鳴 (ICR) 法などの分光学的方法がその応用を待ってい る。高速反応についてはパルス放射線分解法が nsec の 壁を破って psec の領域に突入したが、このような方法 も生体に関する系となるといろいろな困難がつきまと う。とくに生体に関する系では、いくつかの分子の間の 相互作用を取扱うことが多いので、分子間相互作用の研 究が必要となろう。このような研究ではプロトンや¹³C の NMR, とくにフーリエトランスフォーム (FT) 法を 生体系に応用する方法が重要となってくる。このような きざしはすでにみえているので, これらが放射線の影響 の機構解明に役立つ日もそう遠いことではないであろ

う。

- 波多野博行,放射線化学(化学增刊24) p219,(1966) 化学同人,京都;生化学講座 15,165(1962) 共立出版 東京;実験化学講座 続 13,345(1967) 丸善,東京; 高分子,16,723(1967);生物物理 6,197(1967).
- M. A. Collins, D. H. Whiffen, Mol. Phys., 10 317 (1966).
- D. K. Ghosh, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1869 (1960).
- 4) T. Henriksen, Rad. Res., 17, 158 (1962).
- R. F. Weiner, W. S. Koshi, J. Am. Chem. Soc., 85, 873 (1963).
- 6) J. R. Morton, J. Am. Chem. Soc., 86, 2325 (1964).
- H. C. Box, H. G. Freund, E. E. Budzinski, J. Am. Chem, Soc., 88, 658 (1966).
- H. C. Box, H. G. Freund, K. T. Lilga, E. E. Budzinski, J. Chem. Phys., 74, 40 (1970).
- I. Miyagawa, W. Gordy, J. Chem. Phys., 32, 255 (1960).
- W. C. Lin, C. A. McDowell, Can. J. Chem., 40, 1060 (1962).
- A. Minegishi, Y. Shinozaki, Y. Meshitsuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1271; 1549 (1967).
- 12) J. W. Sinclair, M. W. Hanna, J. Phys. Chem., 71, 84 (1967).
- C. A. McDowell, W. C. Lin, Intern. Symp. Mol. Spectr., D-201 (1962) Tokyo.
- 14) F. Patten, W. Gordy, Rad. Res., 14, 573 (1961).
- 15) H. C. Box, H. G. Freund, E. E. Budzinski, J. Chem. Phys., 46, 4470 (1967).
- 16) H. Shields, W. Gordy, J. Phys. Chem., 62, 789(1958).
- 17) J. R. Rowlands, J. Chem. Soc., 4264 (1961).
- 18) W. C. Lin, C. A. McDowell, J. R. Rowlands, J. Chem. Phys., 35, 757 (1961).
- 19) Y. D. Tsvetkov, R. J. Cook, J. R. Rowlands, D. H. Whiffen, *Trans. Farad. Soc.*, **59**, 2213 (1963).
- 20) A. Horsfield, J. R. Morton, D. H. Whiffen, Trans. Farad. Soc., 57, 1657 (1961).
- 21) T. S. Jaseja, R. S. Anderson, J. Chem. Phys., 36, 1098 (1962).
- 22) D. U. G. L. N. Rao, W. Gordy, J. Chem. Phys., 35, 764 (1961).
- 23) R. E. Drews, J. R. Rowlands, J. Chem. Soc., 13, 296 (1966).
- 24) 赤坂一之,大西俊一,波多野博行,工化誌,68,1548 (1965).
- 25) Y. Kurita, W. Gordy, J. Chem. Phys, 34, 282(1961).
- 26) K. Akasaka, S. Ohnishi, T. Suita, I. Nitta, J. Chem. Phys., 40, 3110 (1964).
- 27) E. Cippollini, W. Gordy, J. Chem. Phys., 37, 13(1962),
- 38) S. Kominami, K. Akasaka, H. Umegaki, H. Hatano, Chem. Phys. Letters, 9, 510 (1971).
- 29) V. L. Glayoler, V. D. Shatrov, Khim. Vys. Energ.,

1, 213 (1965).

- B. W. Castleman, G. C. Moulton, J. Chem. Phys., 55, 2598 (1971).
- 31) E. A. Friday, I. Miyagawa, J. Chem. Phys., 55, 35
 89 (1971).
- 32) G. Lassmann, W. Damerau, Mol. Phys., 21, 555 (1971).
- 33) G. Lassmann, W. Damerau, Mol. Phys., 21, 551 (1971).
- 34) M. Iwasaki, K. Nunome, T. Ichikawa, K. Toriyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1522 (1971).
- 35) J. Sinclair, J. Chem. Phys., 54 245 (1971).
- 36) E. E. Budzinski, H. C. Box, J. Chem. Phys., 75, 2564 (1971).
- S. Kominami, K. Akasaka, H. Hatano, to be published.
- 38) M. J. A. de Bie, R. Braams, Chem. Phys. Letters, 8, 208 (1971).
- 39) I. Miyagawa, N. Tamura, J. W. Cook, Jr., J. Chem. Phys., 51, 3520 (1969).
- 40) T. Henriksen, Int. J. Rad. Biol., 19, 301 (1971).
- 41) K. Akasaka, S. Kominami, H. Hatano, J. Phys. Chem., 75, 3746 (1971).
- 42) F. B. Stentz, E. D. Taylor, R. H. Johnsen, *Rad. Res.*,
 49, 124 (1972).
- 43) J. V. Ramsbottom, M. M. Pintar, W. F. Forbes, *Rad. Res.*, 48, 454 (1971).
- 44) D. G. Cadena, Jr., R. E. Linder, J. R. Rowlands, Can.
 J. Chem., 47, 3429 (1969).
- 45) G. Lind, R. Kewley, Rad. Res., 50, 43 (1972).
- 46) E. L. Fasanella, W. Gordy, Proc. Natl. Acad. Sci.,
 62, 299 (1969).
- 47) E. S. Copeland, Int. J. Rad. Riol., 16, 299 (1969).
- 48) G. H. Schnepel, Z. Naturforschg, 236, 1335 (1968).
- 49) D. G. Cadena, Jr., J. R. Rowlands, J. Chem. Soc., (B), 488 (1968).
- 50) K. Itoh, I. Miyagawa, C. S. Chen., J. Chem. Phys., 52, 1822 (1970).
- 51) K. Itoh, I. Miyagawa, J. Chem. Phys., 40, 3328 (1964).
- 52) E. L. Fasanella, W. Gordy, Proc. Natl. Acad. Sci.,
 64, 1 (1969).
- 53) T. Henriksen, P. K. Horan, W. Snipes, *Rad. Res.*,
 43, 1 (1970).
- 54) P. B. Ayscough, A. K. Poy, Trans. Farad. Soc., 64, 582 (1968).
- 55) P. K. Horan, T. Henriksen, W. Snipes, J. Chem. Phys., 52, 4324 (1970).
- 56) H.W. Shields, W. Marsh, P.J. Hamrick, Jr., W. Chem. Phys., 52, 6437 (1970).
- 57) T. Cole, H. C. Heller, J. Chem. Phys., 24, 1085 (1961).
- 58) C. Heller, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960),
- 59) H. Shields, P. Hamrick D. DeLaigle, J. Chem. Phys.,

46, 3649 (1967).

- 60) H. C. Box, E. E. Budzinski, J. Chem. Phys., 55, 2446 (1971).
- 61) H. C. Box, H. G. Freund, K. T. Lilga, J. Chem. Phys., 42, 1471 (1965).
- 62) J. W. Sinclair, M. W. Hanna, J. Chem. Phys., 50, 2125 (1969).
- 63) M. Iwasaki, B. Eda, K. Toriyama, J. Am. Chem Soc.,
 92, 3211 (1970).
- 64) H. C. Box, H. G. Freund, J. Chem. Phys., 44, 2345 (1966).
- 65) W. Gordy, H. Schields, Rad. Res., 9, 611 (1958).
- 66) R. C. Drew, W. Gordy, Rad. Res., 14, 573 (1961).
- 67) H. Hatano, K. Akasaka, H. Morishima, S. Ohnishi, Intern. Symp. Macromol. Chem., IX-26(1966) Tokyo
- 68) H. Morishima, Rad. Res., 44, 605 (1970).
- 69) V. I. Maksimov, et al., Biochimia, 32, (2)403(1967).
- 70) F. Blasi, et al., Biophisik, 3, (4), 335 (1967).
- 71) T. Henriksen, T. Sanner, A. Phil, Rad. Res., 18, 147 (1963).
- 72) A. Meybeck, J. J. Windle, Rad. Res., 40, 263(1969).
- 73) A. P. Kushelevsky, M. A. Slifkin, *Radiation*. *Effects*, **11**, 29 (1971).
- 74) A. P. Kushelevsky, M. A. Slifkin, *Radiation*. *Effects*, **11**, 91 (1971).
- 75) T. B. Melø, Int. J. Rad. Biol., 20, 557 (1971).
- 76) R. S. Mangiaracina, Rad. Res., 32, 27 (1967).
- 77) T. Henriksen, T. Sannner, Rad. Res., 32, 167(1967).
- 78) E. S. Copeland, et al, Eur. J. Biochem., 1. 312 (1967).
- 79) F. Patten, W. Gordy, Rad. Res., 14, 573 (1961).
- 80) B. B. Singh, M. G. Ormerod, Biochim. Biophys. Acta., 109, 204 (1965).
- 81) R. Halroyd, J. Glass, P. Riesz, Rad. Res., 44, 59 (1970).
- 82) H. Shields, P. J. Hamrick, Jr., Rad. Res., 41, 259 (1970).
- 83) P. Riesz, T. C. Smitherman, C. D. Scher., Int. J. Rad. Biol., 17, 389 (1970).
- 84) P. Riesz, F. H. White, Jr., Rad. Res., 44, 24 (1970).
- 85) F. H. White, Jr., P. Riesz, H. Kon, Rad. Res., 32, 744 (1967).
- 86) T. Henriksen, W. Snipes, J. Chem. Phys., 52, 1997 (1970).
- 87) J. N. Herak, V. Galogaza, J. Chem. Phys., 50, 3101 (1969).
- 88) T. Henriksen, Rad. Res., 40, 11 (1969).
- 89) P. K. Horan, W. Snipes, Rad. Res., 41, 24 (1970).
- 90) T. Henriksen, W. Snipes, Rad. Res., 42, 255 (1970).
- 91) B. Benson, W. Snipes, Mol. Phys., 20, 357 (1971).
- 92) J. Schmidt, D. C. Borg, Rad. Res., 46, 36 (1971).
- 93) J. N. Herak, J. Chem. Phys., 56, 576 (1970).
- 94) J. Hüttermann, J. F. Ward, L. S. Myers, Jr., Int. J. Rad. Phys. Chem., 3, 117 (1971).



- 95) R. Bergene, T, Henriksen, Int. J. Rad. Biol., 20, 201 (1971).
- 96) J. Hüttermann, Int. J. Rad. Biol., 17, 249 (1970).
- 97) J. H. Herak, M. Hudomalj, Chem. Phys. Letters., 12, 460 (1972).
- 98) A. Dulcic, J. N. Herak, Rad. Res., 47, 573 (1971).
- 99) G. Hartig, H. Dertinger, Int. J. Rad. Biol., 20, 577 (1971).
- 100) J. N. Herak, G. Schoffa, Mol. Phys., 22, 379 (1971).
- 101) A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Löfroth, Nature.,
 200, 376 (1963).
- 102) V. G. Tatake, A. R. Gopal-Ayenger, Int. J. Rad. Biol., 18, 485 (1971).
- 103) C. Alexander, Jr., C. E. Flanklin, J. Chem. Phys., 54, 1909 (1971)

- 104) S. Gregoli, M. Olast, A. Bertinchamps, Int. J. Rad. Biol., 17, 39 (1970).
- 105) R. Benkers, W. Berends, Biochim. Biophys. Acta., 41, 550 (1960).
- 106) A. Wacker, H. Dellweg, D. Weinblum, *Naturwiss.*, 47, 477 (1960).
- 107) A. D. Lenherr, M. G. Ormerod, Biochim. Biophys. Acta., 166, 298 (1668).
- 108) H. Hofer, H. Alfmannn, Int. J. Rad. Biol., 19, 459 (1971).
- 109) S. Gregoli, C. Taverna, A. Bertinchamps, Int. J. Rad. Biol., 18, 577 (1970).
- 110) R. Braams, Rad. Res., 31, 464 (1968).
- 111) R. Braams, Rad. Res., 27, 319 (1966).

〔解 説〕

放射線生物学の初期事象

吉 井

義

1. 放射線生物学とは

生命の発生以来,生物は太陽や大地から絶えず放射線 の洗礼を受けてきたが,放射線が人の生活に大きな意味 をもつようになったのは,Röntgen (1895)のX線, Becquerel (1896)のUranの放射能の発見である。そ して Hahn と Strassmann (1935)の核エネルギー解 放によって,放射線は生物と人類全体に新しい意味を与 えた。

放射線の生体におよぼす作用の研究をする放射線生物 学は,純粋に生物科学の問題であるとしても,このよう な歴史的過程のなかで成立してきたので,その背景には 大きな社会性をもっている。これが他の生物科学の中で 異例の位置を占めるにいたったゆえんである。

一方, 放射線生物学は, 過去20年間の生物科学の驚く べき発展とあいまって, 放射線という独自の方法を用い て生物科学に大いに貢献してきた。たとえば, 細胞のガ ン化, 突然変異誘発, 老化の促進, 細胞の修 複 機 構 な ど, いずれも生物科学に重要な問題を投げかけ, それに よって生命現象の解明に役立ってきている。

放射線生物学の特徴は、生物が放射線に対し驚くほど 敏感なことである。たとえば、ヒトの半致死線量(LD50) は300~500rads といわれるが、これはエネルギー量と しては温度を10^{-3°}C上昇させるにすぎない。高分子に 500rads 照射しても致死作用に見られる著しい変化はな い。この特異性は、ひとつには放射線の物理的特性、他 のひとつは生物の特性に基ずく。すなわち、放射線の物 理的特性としては、放射線は紫外線や他の化学物質と異 なって、放射線のエネルギーは中間の介在物に関係なく 原子や分子に直接無差別的に付与される(このような放 射線の物理的特性は、インプットを空間的時間的に任意 に制御できるから応答を求めることで、作用機構がよく わからない段階で、その輪郭を知るのに極めて威力を発 揮してきた)。

物質のエネルギー吸収に関しては高分子も生物巨大分 子も同じわけであるが、しかし生物の分子レベルの損傷 は放射線の物理的側面だけでは説明できない。そのわけ

*北海道大学, 獣医学部, 放射線学教室

は、生物巨大分子では無差別エネルギー付与であって も、巨大分子の構造的特異性より電離や励起で与えられ たエネルギーが、分子内を伝わって局所へ到達し結合の 切断がおこる。あるいは立体構造の破壊がおこるのであ ろう。その結果、高次の情報量の乱れが正常な生物情報 の維持と発現の阻害の引き金として潜在すると推論され る。

桑

原

幹

曲*

分子レベルの上述の損傷が起こったとしても、それが 細胞レベルの障害として発現するためには、生物の特質 が存在しなければならない。組織化された生体の代謝回 転、換言すれば、ある種の中間的状態に潜在していた損 傷が、生化学的反応連鎖の介在によって増幅されるとし なければならない。しかし、障害の種類と程度は"き ず"が修復されるか増幅されるかによっている。さら に、生化学的レベルの損傷が染色体異常、細胞死へと発 展するかは、細胞周期過程におけるその独自の存在様式 に依存すると考えられている。



模式図 The temporal stages of radiation action. (The reaction steps represented by broken lines are affected by metabolic processes.)

Ⅱ. 放射線生物学の初期事象

生物分子が放射線のエネルギーを吸収してから複雑な 継時的事象を経て,可視的な生物死や遺伝的効果の発現 までの道すじを模式図に示す⁽¹⁾。

第1の物理的過程はエネルギーが物質に吸収されて, 分子に無差別に電離と励起分子を生成する(10⁻¹³sec)。 第2の物理化学的過程は電離・励起に引き続く単一の または複雑な反応の継起事象から2次生成物が生じる (10⁻¹⁰sec)。第3の化学的過程は系に生成された準安 定イオン,ラジカルと最終生成物の間に熱的平衡が成立 つときにはじまる(10⁻⁶sec)。これらの三つの段階は放 射線物理や化学でとりあげられているところであるが, 放射線生物学は照射された生物分子一特に細胞内でかけ がえのない分子である核酸や酵素一の"きず"が以上の 過程を経て,究局には個体死や遺伝的効果を導く本質的 な分子の変化になるまでの機構を解明することである。 この初期過程の研究には放射線物理と放射線化学でえら れた成果と開発された方法と技術によって研究が進めら れる。

物理的過程の研究はモデル系に対して物理的手段,す なわち,低速電子やUVによる電離や励起エネルギーに 対する不活性化断面積,また核子による核弾性散乱の不 活性化断面積を求めることなどで解析を行なう。一方, 物理化学的過程では生物分子の量的および質的な結果を える方法が必要である。この意味では ESR 技術は有効 である。ESR では生物分子に特有の遊離基や拡散遊離 生物分子基(水素原子)が実証された。低温で行なうこ とにより内や分子間のエネルギー移行の現象を解明され ている。水系における生物分子と反応性の強い初期生成 物間(OH', H', e⁻aq)の反応動力学は pulse radiolysis が有力である。pulse radiolysis と ESR は後章で述べ られる。生物分子としての立体構造の変化は polarography,旋光分散(ORD),円偏光二色性(CD),超遠心 などによって対象と比較において解明される。

分子の変化以後に起こる生物学的連鎖においては、放 射線生物学の初期事象と新しい生物学の間に橋を必要と する。つまり、初期生成物(OH', H', e^-_{aq})、生物分子 ラジカルのG値と、さらに生物分子の生物活性、すなわ ち、primingactivity、transforming activity、transfectivity などの変化との比較や因果関係を知らねばな らない。

III. Pulse radiolysis

水の間接作用は放射線生物学で大きな位置を占めてい る。しかし,放射線化学では H2O の分解機構を理解す るため,一つ二つの溶質を含むモデル系を採用している のに反し,放射線生物学は多くパラメーターをもつ系で ある。従って,放射線生物学における初期事象の最終生 成物を単純なモデル系の出発点から帰納しようとする作 業仮説は任意的になる。

pulse radiolysis は単純な系から出発して,パラメー ターを増しながら中間生成物を反応動力学的に追求して いく方法である。それゆえこの方法と技術は放射線生物 学を物理化学の基盤にのせる有力な武器である。

1. 核酸構成分子と核酸

遺伝情報分子である DNA は放射線感受 性 が 高 い。 DNA 損傷の生物的意味を認識するために物理化学レベ ルの研究が重要である。従って,1960年代の 中 ご ろ か ら OH', H', e⁻aq と核酸構成分子の 初期反応の 研究が pulse radiolysis(電子線,数100 nsec) によって数多く 行なわれてきた^{(2) (3)}。

(1) Base

Greenstock ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾(1968)(1969)は OH[・]と 核酸構 成分子 (base) との反応定数をAdams ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾の競合法 (competition method) と直接吸収法から決定した. 系のOH[']は,

e⁻aq+H2O2→OH'+OH⁻ (またはN2O) (1) でえられる・

競合溶質(CNS⁻)はK₁の反応定数でOH・との反応 後,500nmに吸収をもつ長寿命生成物(P)を形成する。 溶質(S)はKonの反応定数でPの収量を減じながらOH・ に対しCNS⁻と競合する。溶質のない場合の吸収度を A₀,溶質の存在下での最終吸収度をAとすれば,

$$A_0/A = 1 + \frac{K_{OH}[S]}{K_1[CNS^-]}$$
(2)

Sが uracil の場合, K2 は CNS⁻ の単独 溶液から K1=7.5×10⁻⁹M⁻¹sec⁻¹, またKon[u]=5.0×10⁹M⁻¹sec⁻¹となる。

uracil と OH[・] が反応すると, uracil の259nm の吸 収極大から OH[・] と反応して úOH となると, その吸収 極大が385nm に移行する (図1). すなわち, 反応は,



-22 -



図1

Absorption spectrum of transient formed by •OH attack on uracil using either N2O or H2O2 to convert eag to •OH. Dose approximately 500 rad per pulse.

•, 0.5×10^{-4} M uracil + 10^{-2} M H₂O₂; \bigcirc , 0.5×10^{-4} M uracil, N₂O saturated.

また,この直接法による反応定数は,Kon[u]=6.5×10⁹ M⁻¹sec⁻¹ である。H'と uracilの pH2 で HCHOの 存在下で直接吸収法で求めた。系の H'は,

 $e^{-}aq + Hs^+O \longrightarrow H^+ + H_2O$ (3)

 $OH' + HCHO \longrightarrow \dot{C}HO + H_2O$ (4)product uH は 420nm に極大をもつ。 これは OH. と 同じく5または6の位置>C=C<へのH・の付加であり, 反応定数は K_H[u]=5.6×10⁹M⁻¹sec⁻¹で, Scholes と Simic⁽⁸⁾の競合溶質, 2-propanal を用いた3×10⁹M⁻¹ sec⁻¹とかなりの一致である。

e ag & uracil 12,

 $OH + BuOH \leftarrow BuOH + H_2O$

の系で, product は315nm に極大をもつ。 product は しばらくおき,反応定数 Ke-aq[u]は15×10⁹M-1sec-1を 示した。

e⁻ag と pyrimidine, purine との反応は, pyrimidine, purine base とも中性で, すべてひじょうに反応 性が高い(表1)。ここでいえるのは、4位置に amino 基をもつ cytosine は carbonyl 基をもつ thymine や uracil より反応性の低いことである。しかし, amino 基をもつ adenine では反応性は高い。これは荷電した imidazol 環をもつからであろう。uracil の場合, 5-6 位置がHによって飽和されると1%に減少する。uracil に とって C-5, または C-6 の二重結合は何らかの意味をも つのであろう。

(2) Nucleotide, Polynucleotide

Greenstockら⁽⁹⁾ (1969) によればnucleotide の反応



表

耒 2

Rate constants for the reaction OH' and e^{-ag} with nucleic acid derivatives

	k.	k.OH × 10-9 (M-1 sec-1)				
compound	CNS- competition	5,6-double bond absorbance loss	·OH-adduct build-up	(M-1 s-1)		
uracil	5.0 ± 0.6	6.0 ± 0.3	6.5 ± 0.7			
				14		
				15		
uridine	2.9 ± 0.4	6.5 ± 0.5	4.1 ± 0.2			
	3.1 ± 0.3			14		
2',3'-UMP (mixed)	3.5 ± 0.5	4.6 ± 0.3	4.0 ± 0.4			
				10		
UpU *	3.6 ± 0.4	3.8 ± 0.2				
				5.8		
oligo U *	2.7 ± 0.4	4.3 ± 0.2				
poly U *	1.0 ± 0.1		$<3.8\pm0.4$	2.5		
			14	0.5		
dihydrouracil	0.8 ± 0.1	-	<2.1 ±0.5 †			
		5		4.5		
thymine	5.2 ± 0.7	7.4 ± 0.5	4.6 ± 0.3			
			7.4			
	3.2 ± 0.3			18		
dihydrothymine			2.2 †			

*these reaction rates are calculated per nucleotide base.

†measured from rate of extraction of .H to form the absorption band at 420 nm.

に対する鎖の長さ効果は OH' に対して少ないが, e-ag に対してはかなり減少が見られる(表2)。 これは e-ag と OH'の攻撃のやり方に重要な差があることを示す。 e⁻aq に反応性の低い糖燐酸の主鎖が e⁻ag の攻撃を保護

- 23 -

(5)

3

(1) Measured rate constant $(\times 10^9 M^{-1} s^{-1})$	(2) Molecular weight	(3) Calculated collision frequency (×10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)	(4) Fraction of e_{ay} reacting per collision (f)	(5) Collision frequency X f (X10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)	(6) Structural factors
• 15*	112	21 ^b	0.71	15	
9	137	21 ^b	0.43	9	
0.75	2×10^{5}	1.0		.71°	Random coilno base stacking
0.25	2×10^{5}	1.0		. 43 ^d	2/3 of bases stacked at 20 C°
0.13	5×10^5 '	• 1.1		.63°	Complete base – stacking and Hbonding be-
					tween paired
0.14					Dases
	(1) Measured rate constant (×10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹) • • 0.75 0.25 0.13 0.14	$\begin{array}{cccc} (1) & (2) & \\ Measured rate & Molecular \\ (\times 10^9 M^{-1} s^{-1}) & \\ \end{array}$ $\begin{array}{cccc} & & 112 \\ 9 & & 137 \\ 0.75 & 2 \times 10^5 \\ 0.25 & 2 \times 10^5 \\ 0.13 & 5 \times 10^5 \end{array}$ $\begin{array}{cccc} & & 0.14 & - \end{array}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

MEASURED AND CALCULATED RATE CONSTANTS FOR THE ATTACK OF eag on POLYNUCLEOTIDES

しているといえる。あるいは逆に、OH・に対し長鎖の効 果がないことは、糖燐酸の主鎖の部位がOH・に反応性が 大きいともいえる。いずれの可能性も同じ線量でoligoU の5-6位置の結合切断がuracilの均にすぎないことから 支持される。

Shragge ら⁽¹⁰⁾ (1971) は、上述の結果の e^{-aq} につい てさらに詳しく実験を行なった。表3から解るように、 base に対する e^{-aq} の反応定数は およそ10¹⁰M⁻¹sec⁻¹ で, polynucleotide ではそのbase あたり1~8×10⁸M⁻¹ sec⁻¹である。polynucleotide の全般的に低い反応性は e^{-aq} の衝突回数が少ないことによる。すなわち、k^{-aq}と polynucleotide の間で base 当りの 衝突回数を 計算す ると約10⁹M⁻¹sec⁻¹ となる。 しかし、base 当りの測定 された反応定数はかなり異なっている。この差はある程 度までおのおのの base の反応性からくるが、大部分は polynuleotide の 特異的な 2次構造に 由来する。

stacking のないランダムコイル型の poly U の反応定 数は $0.95 \times 10^9 M^{-1} sec^{-1}$ であるのに反し, 2 重鎖構造を もつ poly(A+D) とDNA は $0.13 \sim 0.14 \times 10^9 M^{-1} sec^{-1}$ の値を示す。このことから巨大分子の反応常数に関して 鎖の長さの効果の他に立体的構造によると結論する。

(3) 防御作用

pulse radiolysis の特性の一つは反応のモデル系に化 学物質を与えて放射線防御および増感作用の機構を解明 できる点にある。

SH化合物の防御作用は水の初期生成物を scanvage することである。あるいは、放射線で生成した生物分子 遊離基はSH基からのH原子移行によって復元される。 すなわち、

 OH·+MH→M·+H₂O
 (6)

 OH·+RSH→H₂O+RS
 (7)

 あるいは、

 $M \rightarrow RSH \rightarrow MH + RS$

Loman ら⁽¹¹⁾(1970)は Adams ら⁽¹²⁾⁽¹³⁾の pulse radiolysis の実験値を知ってモデル実験を行なった。thymine, CH₄OH, cysteine の OH[・] との大体の反応定数 はおのおのの約10⁹M⁻¹sec⁻¹, 10⁸M⁻¹sec⁻¹ となる。もしCH₄OHが存在しないか, thymine と同程 度の濃度であれば OH[・]は大部分は thymine や cysteine と反応し, 回復されないラジカルを形成する。いまCH₃ OH濃度を多くする (10³倍) と反応定数が低くても CH₃ OHと反応し ĊH₂OH を形応する。

 $\dot{C}H_2OH + RSH \longrightarrow CH_3OH + RS'$

 $CH_{2}OH + thymine \rightarrow thymine ラジカル (10)$ $(9)の反応定数を10⁷, (10)のそれを10⁵とすれば, <math>OH \rightarrow CH_{2}OH \rightarrow RS$ の順で移動し thymine は間接的に防御 される。実験的には3つの混合系を照射し, thymineの 吸光度 G (-t) の観察から実証した。このような間接的 防御機構は細胞における放射線防御機構の説明に重要で ある。

Nucifora ら⁽¹⁴⁾ (1972) は pulse radiolysis 照射間 に生じた OH, e⁻aq と反応する pyrimidine, purine ラジカルを ESR 法で観測し, さらに SH 基化物と共 存する場合にそれぞれのラジカル滅衰から thiol の防御 作用を調べた。pyrimidine base としては uracil, thymine および dihydrothymine を用いた。ESR の微細 構造の解析から uracil と thymine は OH[•] の付加に より,前者はC-6, 後者は C-6 と C-5 にラジカルが存

(8)

(9)

耒

Radicals	Cysteamine	Cysteine	<i>O</i> ₂
Methanol	2.9×10^{7}	4.2×10^{7}	
Isopropanol	2.0×10^{8}		
Uracil	$\leq 3 \times 10^{5}$	$\leq 1 \times 10^6$	$2.9 imes 10^8$
Thymine	$\leq 1 \times 10^6$	$\leq 1 \times 10^6$	
Dihydrothymine	1.1×10^{7}	5.0×10^{7}	
Hydroxyl	1.0×10^{10c}	1.8×10^{10c}	
		2.3×10^{10d}	

RATE CONSTANTS OF REACTIONS OF RADICALS WITH THIOLS AND OXYGEN $(M^{-1} \text{ second}^{-1}; N_2 O \text{ Saturated Solutions}; pH 7)$

ラジカルがある。thiol 基との反応定数は表4からわか るように, uracil と thymine ラジカルは thiol と反応 しにくいが, dihydrothymine ラジカルの反応定数は決 定的に高い。dihydrothymine ラジカルと 6-thymylラ ジカルとの唯一の違いは C-5 のHのかわりに OH であ る。しかし, C-6 のスピン密度は等しいので uracil と hymine が反応性のな い理由は C-6に対する OH 基の 誘導効果には帰せられない。表4から dihydrothymine ラジカルと alcohols には thiol の SH 基からH-原子 移行はあるが, uracil と thymine ラジカルには 反応 定数がひくすぎる。これは, OH[・]に対する uracil およ び thymine と thiol の競合反応として説明は できる が, 生物分子と人工高分子の異質性を示す一つの例証と もなろう。

なお, e⁻aq と base の反応は pulse radiolysis と ESR 法によって次のように考えられる。



e⁻aq は carbonilyc 結合を攻撃するが、C-4の結合の場 合には不対電子の共軛がおこる。上図でRはH原子また は methyl 基を示す。

(4) 増感作用

* いずれも、常温で安定なラジカル

放射線増感作用は(6)式の OH·+MH→M·+H₂O の 過程で生じた損傷ラジカル M·が増感物質Sによって,

 $\mathbf{M}^{\mathbf{\cdot}} + \mathbf{S} \longrightarrow \mathbf{M} + \mathbf{S}^{\mathbf{\cdot}}$ (12)

M[·]+S→M−S (13) の反応により, たとえば RSH でM[·]+RSH→MH+ RS[·]と復元しないで, 損傷が固定するといわれる。Sと しては O₂ また NO が知られていた。

Roberts と Fielden (1971)⁽¹⁵⁾(16)は NO の誘導体, Nor-pseudopelletieren-N-oxyl (NPPN) が無酸素系 でE. Coli にきわめて増感作用のある⁽¹⁷⁾ことから, pulse radiolysis で NPPN および他の N-oxyl (TAN, TMPN)* と thymine, TMP および DNA ラジカルと の反応定数を求めた。これらの結果を表5に示した。

表 5

Bimolecular rate constants for the reaction between the nitroxyls and various hydroxy-radicals.

	Bimolecular rate constant $\times 10^{-8}$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)					
Hydroxy-radical	NPPN	TAN	TMPN			
Thymine-OH	6.2	3.5+±	2.6†			
TMP-OH	3.7	1.0§	0.72			
Denatured DNA-OH	2.0	0.82	0.59			
Native DNA-OH	0.31		Annual			

†Emmerson *et al.*(1971). ‡Emmerson and Willson (1968). §Willson and Emmerson(1970).

thymine>TMP>denatured DNA>native DNA の 順で反応速度が減少しているのは, nitroxyl の base 上 のラジカルへの接近性を表わす。逆に, denatured はnative より7倍も速度が速いことは, ラジカルの損傷は base 群に存在してることを示す。また反応速度は NP PN は TAN と TMPN にくらべて 2~4 倍に速い。 NPPN の速い反応は nitroxyl 基のまわりに立体的に妨 害するものがないことから説明される。

				in other	
Donor radical	PNAP pII 7	PNAP pH 12	Benzophenone pII 12	Orotic acid pH 7	Menadione pII 7
Thymine	4.8	5.0	3.75	1.5	4.0
Uracil	5.2	5.5	3.0	1.75	3.6
Cytosine	5.3	5.0	3.4	2.6	4.0
Adenine	5.5	4.2	2.7	3.5	4.2
Thymidine	3.7	4.1	2.6	0.9	3.2
Uridine	4.1	the second s		0.75	
Cytidine	4.0	· · · · ·		1.3	
Adenosine	5.4	· · · · · · · ·		2.8	3.4
5'-TMP	4.2	3.8	1.8	0.7	3.9 ± 1.0
5'-UMP	3.5			0.7	
5'-CMP	3.4			0.65	
5'-AMP	4.6			1.8	2.9
5'-dAMP	4.3			1.9	2.9

夷

6 RATE CONSTANTS FOR ELECTRON TRANSFER^a

^a Units: $10^9 M^{-1}$ seconds⁻¹. Error limits 10% except where stated. Temperature: 23° C.

(12)式か(13)式の電子移動過程で損傷が固定するが, 在する。dihydrothymine は H. の引抜きによりC-6に Adams ら⁽⁴³⁾ (1972) はthymine と増感剤 (電子受容 体) phenon, p-nitroacetophenon (PNAP), menadi-



図 2

Electron transfer to some radiosensitisers. Absorption spectra from the pulse radiolysis of oxygen-free solutions containing 10^{-4} M of the acceptor and 1 M t-butanol. Solid line-no thymine. • is 10^{-2} M thymine present. Dose: 1 krad. Spectra taken 10 µseconds after the pulsc.

one 間の電子移行について研究した。 1.0M BuOH と 10⁻⁴ M phenon 溶液で 1 krad 照射, 次に同じ溶液に 10⁻² M thymine を加えて照射した。その結果を図2に 示すように,同じスペクトラムである。これは明らかに

 T^- +phenon \longrightarrow T+phenon⁻ (14)phenon および menadione では、おのおの次の形をと 1),



これらは一次反応であり、反応定数を表6に示す。purine と pyrimidine の反応定数は何れも拡散反応定数に 近い。表中の orotic acid (6-carboxyuracil) は basebase の電子移行のために行なったものである。base ラ ジカルから orotic acid の pyrimidine ring の π 電子系 の共鳴の相互作用で電子が移行したことは明らかであ る。また, orotic acid では base は nucleoside, nucleotide より高く,特に purine (adonine) が pyrimi dine にくらべて 電子移行(電子供与)が高いことは注 目すべきである。

(5) 酵素活性

酵素不活性の初期過程について, Adams ら⁽¹⁸⁾(1969) と Aldrick ら⁽¹⁹⁾ (1969) は pulse radiolysis と酵素 化学を併用して実験を行なった。酵素としては lysozymeを用い,中性で酵素の不活性化は OH' と tryptophan 残基との反応により,不活性化のおこる部位は108 位置の tryptophan であることがわかった。さらに lysozyme のdouble helix の変化を ORD で観察した。こ れは lysozyme の active center である tryp-108 に OH[•] がはいり隣接する glu-35 の位置をずらすが, こ のずれが trigger になって helix 構造が転位するとい う見方をしている。

Masuda ら⁽²⁰⁾ (1971) は trypsin 溶液の pulse radiolysis で OH・ラジカルとH原子は try-残基に, e^{-aq}は cys-残基に付加されることを見出した。特に,最も速い 段階では OH・ラジカルはすべて KoH〔trypsin〕 =8.2 ×10¹⁹ M⁻¹sec⁻¹ の反応速度で tryptophan と反応する。 また Ke⁻aq〔trypsin〕 =3.5×10¹⁰ M⁻¹sec⁻¹ で, はじ めの e⁻aq の収量の60%が cys- 残基の-S-S-結合 へ付 加される。 trypophan 残基と S-H 基生成量の 測定か ら, O₂ の存在する場合以外は OH[・] ラジカルの攻撃は 部分的に可逆的であり, また cys-残基の永続的な減少 は初期収量にくらべて少ない。これは上述の lysoyme と初期過程は同じであるが,不活性化過程は異なってい る。これらの事実は 3 次元構造の点からみる不活性化機 構の解明が必要とされることを示している。

IV. ESR

物理化学的段階で,生物分子や水に生成したラジカル や励起分子は拡散や分子内,分子間のエネルギー移行に より生物分子ラジカルを形成する。

放射線生物学で重要なことは、生物分子ラジカルはす みやかに周囲分子と反応し固定してた損傷、すなわち生 物的不活性化に一義的に結びつくことである。 た と え



図 3

ESR spectra of irradiated purine and pyrimidine bases.

ば, trypsin の不活性の割合は生物分子ラジカルと同じ 温度効果を示す。増感作用をもつ BUdR は DNA にと りこまれた場合, native の DNA にくらべて生物分子 ラジカルの収量は大きい。

ESR 法は, 生物分子ラジカルの分子内の局在位置と 収量をそのまま同定できるので, きわめて有力な手段で ある。

1. dry 系のラジカル形成

DNA とその構成分子に関する ESR 研究成果は多い。ここでは代表的知見を述べるにとどめる。低温処理 はラジカル移動,エネルギー移行の研究に有効である。

(1) Base

図3に purine と pyrimidine の ESR スペクトルを 示す^{(21) (22)}。 これらは5~10mg に0.5~5 Mrads 照射 で得られる。この中で特徴的なのは thymine ラジカル である。8本の微細構造 (hfs) をもつスペクトルが得 られているが, Eisinger and Shulman (1963)⁽²³⁾ によ り次のような反応式が与えられた。



これによると, H ラジカルが thymineの C-6に付加し, C-5に不対電子が生ずる。吸収線は C-6のmethylene に より3重 (35~40 Oe 分離) さらに C-5 の methyl に より4重 (約20 Oe 分離)に,合計12重にスプリットし 中央で4本の吸収線が重なりあって,結局8本のスペク トルが観測されると解釈された。

(2) Nucleoside, Nucleotide

図4にthymine, thymidine および TMP のスペク トルを示す。この3者では,基本的にスペクトルに差の ない8本のスペクトル線がえられいる。しかし,ここで 注目すべきことは thymidine で最も分離の顕著なスペ クトルが得られたことである。thymime で8本のスペ クトルの分離がわるいのは, dihydrothymine が不純 物として混入していてパターンとラジカル収率に影響を 与えるためであり,また, thymidine の単結晶を用い ての pyrimidine 環の平面と磁場方向との相関関係の研

	Alexander et al. (1961)	Henriksen (1963)	Müller and Köhnlein (1964) ^a	Singh and Charlesby (1965)	Ormerod (1965)	Pihl and Sanner (1966)
D-Ribose β-2-Deoxy-D-ribose Ribose-5-phosphate		1.1(0.9)	4·0(2·4) 2·0(1·0)			2·3(2·0) 3·1(2·5) 9·4(7·1)
Cytosine 5-Methylcytosine 5-Hydroxymethyl-		0.7(0.2)	0.8(0.3) (0.002			0·9(0 ·05)
Thymine Uracil 5-Bromoutacil		0·1(0·1) 0·6(0·2)	1.0 1.5(0.7) 1.2(0.6)		0:47(0·20) 0·17(0·045)	0·13(0·11) 0·8(0·2) 0·3(0·1) 0·2(0·1)
Adenine Hypoxanthine Guanine Xanthine		0·3(0·1) 0·6(0·1)	0.14(0.03) 1.0(0.5) 1.3(0.3) 1.7(0.4)	0.1		0·2(0·1) 0·2(0·04) 0·6(0·2)
Cytidine Deoxycytidine Thymidine Uridine Deoxyuridine			1.0(0.4) 0.4(0.4) 0.9(0.4)	n n Na sta Na stan	0-17(0-085)	0.6(0.2) 1.2(0.5) 0.4(0.3) 0.6(0.3) 0.3(0.1
5-Bromouridine 5-Bromodeoxyuri- dine 5-Iododeoxyuridine Adenosine Deoxyadenosine Guanosine			0·2(0·2) 0·4(0·2) 1·0(0·5)	0.5	0.42(0.17)	3·4(2·6) 3·4(1·3) 1·2(0·4) 0·2(0·1) 0·8(0·04) 1·2(0·5)
Cytidylic acid Deoxycytidylic acid Thymidylic acid Uridylic acid Deoxyuridylic acid Adenylic acid Deoxyadenylic acid Guanylic acid Dcoxyguanylic acid	0·3(0·4) 0·4(0·3) 0·2(0·17) 0·3(0·15)		1.9(0.4)	0.4		$\begin{array}{c} 1 \cdot 2(0 \cdot 5) \\ 2 \cdot 1(0 \cdot 7) \\ 2 \cdot 1(0 \cdot 8) \\ 4 \cdot 3(2 \cdot 1) \\ 3 \cdot 4(0 \cdot 7) \\ 1 \cdot 7(0 \cdot 6) \\ 2 \cdot 7(0 \cdot 4) \\ 1 \cdot 3(0 \cdot 6) \\ 2 \cdot 1(0 \cdot 6) \\ 2 \cdot 0(1 \cdot 2) \end{array}$
Polyadenylic acid				1.3		

YIELDS (PER 100 eV) OF RADICALS IN POLYCRYSTALLINE NUCLEIC ACID CONSTITUENTS IRRADIATED AND MEASURED IN VACUO AT LOW TEMPERATURE (80-100°K). VALUES IN PAREN-THESES WERE OBTAINED AFTER WARMING TO ROOM TEMPERATURE

7

^a This column contains data published by Köhnlein and Müller (1964) and by Müller and Köhnlein (1964).

第⁽²⁴⁾から, TMP では, pyrimidine 環の構造にわずかの変化が与えられているからであると考えられる⁽²⁵⁾。
 purine の特性は図3からわかるように, 中心に強い
 1本の吸収線 (12 Oe の線幅) があり,その両側に弱い

2つのサテライトがみられることである。この3重のスペクトル線は上述の methylene と同じく分離が約35~40 Oe であり, purine の C-8にHラジカルが付加した形で, 次のようになる^{(25) (26)}。

表

thymine







図4

ESR spectra of irradiated thymine, thymidine, and thymidylic acid at 300°K (Ormerod, 1965).



base, nucleoside, nucleotide を通してのラジカル収 率を表7に示す。表7には77°K での測定とそれを室温 まで温度をあげた場合と2つのせてある。室温での測定 と低温で照射したのち室温で測定した場合,スペクトル パターンは同じであるが,ラジカル収率が異なり,後 者の方が小さい。またG値が観測者により異なるが,

Müller は^{(25 (26)} ラジカル収率の少ない値は, 照射線量 (~10⁷ rad) が多いので, ラジカル生成が飽和してい る状態にあるか, サンプルによるマイクロ波の吸収が飽 和していたかによると推測している。ラジカル収率は base→nucleoside→nucleotide の順で値を増している (表8). このことは, 糖あるいは糖一リン酸部分で吸収 されたエネルギーが base の方へ移動して base でのラ ジカル形成に役立っていると考えねばならない.⁽²⁵⁾ スペ クトルパターンを通して注目してみると, 図5にみられ るように, nucleoside, nucleotide においては糖, リン 酸があるにもかかわらず, base のシグナルがあらわれ ている。また糖, 糖一リン酸と結合するに従いパターン 表

Initial yield ratios between ribosides and ribotides (G(RN) and G(RNP)), deoxyribosides and deoxyribotides (G(DN) and G(DNP)) and their constituent bases (G(B)) at 100°K (Pihl and Sanner, 1966) and at 300°K (Müller, 1964)





図 5

First derivative spectra of the four freeze-dried DNA nucleotides irradiated and observed at 25° C. Dose 3 Mrads.

の分離がよくなっている。しかし,糖単独の場合でも微 細構造が現われているので,さらに解析がなされなけれ ばならない。

thymine における C-6への H付加については, Herak and Gordy⁽²⁷⁾, Heller and Cole⁽²⁸⁾が thymine の存 在下で H₂ ガスを放電させ,同じパターンを得ている。 また C-5 の methyl の proton を deutron に置換した 場合に,まったく異なった ESR シグナルを得たので, H原子の付加と その位置が C-6 であることを 確認 し た。purine base にも同じことがいえるので(16(17)の反応 式が正しいとされている。

(3) 核酸のラジカル形成

図6に DNA についての ESR スペクトルを示す⁽²⁹⁾ (30)。前述したように DNA に照射した場合, 8本の微 細構造が観測されるが,試料によっては鮮明でないこと がある。また, RNA ではこのような特徴あるパターン は得られない。従ってこの8本のスペクトル線は thymine によるものであると考えられた。この場合の(16)式 でみられたHラジカルの由来であるが, Pershan et al (1964)⁽³¹⁾は DNA を凍結乾燥した後, H2O ないしは D2O ですこし湿した状態では H2O では 8本の パター ン, D2O では異ったパターンが得られた。 このことか



図 6

ESR-spectra at 9 GHz of irradiated DNA, after various authors; (a)trout sperm DNA(Dorlet, van de Vorst and Bertinchamps, 1962); (b)calf-thymus DNA(Salovey, Shulman and Walsh, 1963); (c)calf thymus DNA(Ehrenberg, Ehrenberg and Löfroth, 1963); (d)T2-bacteriophage DNA(Müller, 1963). らH ラジカルは DNA 内にある木か他の DNA 内の交換可能なH原子がその起源であると結論した。Gordy et al (1965)⁽⁸²⁾も H₂ ガスの存在下で DNA を照射し 8本のパターンとラジカル収率の増加からこの考え方を 支持している。しかし, Ormerod⁽⁸²⁾ (1965)は DNA あるいは DNP に cysteamine などの電子 受容体 を加えたときに, 8本のパターンを得ていないことか ら thymine ラジカル形成に電子の関与した 2 段階プロ セスを提出した。

$RH \longrightarrow RH^+ + e^-$	(18)
$T + e^{-} \longrightarrow T^{-}$	(19)
$T^- + RH \longrightarrow TH + R^-$	(20)

(21)

or

 $T^- + RH^+ \longrightarrow TH + R$

すなわち, DNA 分子内で電子が移動して thymine へ の付着, さらにHラジカルの移動による thymine ラジ カルの形成である。電子の thymine への移動は thy mine の電子親和性が大きいこと⁽³³⁾, また電子親和 性 の大きいproflavin を DNA にとり込ませた場合のス ペクトルは完全に proflavin のそれを示した⁽³⁴⁾ こと, さらに cysteamine と DNA との間のラジカル移動が DNA の thymine 含量に依存している⁽³⁵⁾ことなどか ら, この考えが正しいといわれている。その後, Pers-

9

表

YIELDS (PER 100 eV) OF RADICALS IN VARIOUS DRY NUCLEIC ACIDS IRRADIATED AND MEASURED AT LOW TEMPERATURE. VALUES IN PARENTHESES WERE OBTAINED AFTER WARMING TO ROOM TEMPERATURE

Type nucleic	of acid	GC- con- tent ^a (%)	G- values	Temperature of irradiation	Authors
Unspecified Yeast	RNA RNA		1 3·3(1·5)	4·2°K 77 °K	Patten and Gordy (1964) Pihl and Sanner (1966)
Salmon sperm	DNA	42	0·3(0·2) 3·0	77 °K	Alexander <i>et al.</i> (1961) Henriksen (1963)
Bacteriophage T	2 DNA DNA	35	3-12(3-12)	77 °K 4·2°K	Müller (1963) Patten and Gordy (1964)
Salmon sperm	DNA	42	$1 \cdot 8 - 2 \cdot 4$ $1 \cdot 3 (0.8)$	150 °K	van de Vorst <i>et al.</i> (1965)
B. cereus T	DNA	34	4.1(2.4)	77 °K	Pihl and Sanner (1966)
Salmon sperm	DNA DNA	42 42	3.5(1.5) 3.2(1.6)	77 °K	1.c. 1.c.
B. subtilis 168 E. coli B	DNA DNA	42 52	$5 \cdot 1(3 \cdot 0)$ $4 \cdot 0(2 \cdot 5)$	77 °K 77 °K	1.c. 1.c.
Ps. aeruginosa	DNA	66	3.0(2.2)	77 °K	l.c.
Bacterial B	U- DNA		1.7(1.1)	77 °K	Ormerod (1965)

• After Sueoka (1961) except bacteriophage T2 for which content of guanine-hydroxymethylcytosine after Wyatt and Cohen (1953) is inserted.

— 30 —

表

Material	Nuclei con	c acid tent	G- value	Temper- ature	Authors
Thymus nucleohistone	50.5%	DNA	0.0012	290°K	Shen et al. (1959)
Nucleotropomyosin	14.7%		0.017	290°K	Shen et al. (1959)
RNA-serum albumin	38.3%	RNA	0.23	290°K	Shen et al. (1959)
RNA-egg albumin	54%	RNA	0.03	290°K	Shen et al. (1959)
Salmon sperm heads	65%	DNA	0.7(0.4)ª	77°K	Alexander et al. (1961)
Bacteriophage T2	45%	DNA	10	290°K	Müller(1963)
Bacteriophage T2	45%	DNA	1.0	120°K	Müller(1964a)
Bacteriophage T1	45%	DNA	15	290°K	Müller (1964a)
Bacteriophage T1	45%	DNA	12	120°K	Müller (1964a)
Calf thymus nucleohistone	43%	DNA	0.9	300°K	van de Vorst et al. (1965)
			1		

Yields (per 100 eV) of radicals in various protein complexes of dna and rna including bacteriophage

10

• Value obtained after irradiation at low temperature and subsequent warming to room temperature.

hanら⁽⁸¹⁾とGordy⁽⁸²⁾の考え方は, Herak and Galogaza (1969)⁽³⁶⁾により次式にまとめられた。

$RH\pm e \rightarrow RH^{\mp}$		(22)
$RH^{\mp} \rightarrow R^{\mp} + H$		(23)
$T + H \rightarrow TH$		(24)

この考えでは電子移動の過程は考えず,いきなりHラ ジカルの移動が tlymine ラジカル形成関係していると する。これが現在における DNA 内ラジカル形成 につ いての2つの考え方である。表9に DNA のラジカル収 率を示す。サンプルと測定者の違いでさまざまな値が得 られている。



図 7

ESR spectra of spermheads irradiated at 77° K. Dose=5Mr(A)Recorded at 77° K. (B) Warmed to room temperature for 5 min and re-recorded at 77° K at the same spectrometer sensitivity as(A). (C)Recorded at room temperature at a higher spectrometer sensitivity. (4) 核たんぱく質のラジカル形成

核たんぱく質については Alexander ら (1961)⁽³⁷⁾に より sperm head に Y線照射した場合, それらから得 れるスペクトルは DNA のそれに似ているらことから, たんぱく質から DNA へのエネルギー移行が起り, その ため, たんぱく質部分にラジカルが生じない とい う 分 子間エネルギー移行を考えてこれを 説 明 し た。図 7 に Ormerod⁽²²⁾ により 同じサンプルについて測定されたス ペクトルを示す。77°K では DNA ラジカル (thymine) が現われないが, 室温でははっきりと8本のスペクトル がみられる。表10にラジカル収率の値を示す。核たんぱ く質については分子間の結合様式などの関係からエネル ギー移行についての研究がなされるべきである。



図 8

Effect of warming on the ESR spectra of bases irradiated at $77^\circ\mathrm{K}$ in 2.0M NaOH.

— 31 —

2. 水溶液中のラジカルの形成

間接作用は e^{-aq} , H', OH' と標的の 生物分子との 反応であるが、これらの反応により生じたラジカルは短寿命なので、低温で測定するかあるいは特殊な方法を考慮しなければならない。 e^{-aq} と OH' について pulse radiolysisの章で、その反応動力学の機作を述べたが、Hについてはそれ自身単独での詳しい研究は少ない。

(1) e⁻ との反応によるラジカル

e⁻ と標的生物分子との反応は, 強アルカリ水溶液中 で77°K に凍結し照射を行なう⁽³⁸⁾。図8にいずれも含ま ない場合と DNA の base 分子を含んだ場合の結果を 示す。いずれも分子を含まない場合は77°K で O⁻, e⁻, OH のスペクトルが見出されるが, -160°C に3分間 加温したのち再び77°K で測定すると O⁻ と e⁻, が残 り OH は消失する。この e⁻, が base 分子と反応する のである。これら base で特徴的なのは thymine のス ペクトルで, -95°C まで加温したものは8本の微細構 造を示す。77°K での単ースペクトルは thymine に電 子が付加した thymine アニオンによるものであると考 えられる。従って, 次の反応式が提出された⁽³⁹⁾。





(25)

(2.6)



H₂O





図 9



この thymine アニオンは 320nm 光吸収を示し, そ の後スペクトルが変化する⁽⁴⁰⁾。nucleoside, nucleotide と電子との反応は図9に示す。ここで注意すべきことは 第一にこれらのスペクトルは基本的に base のそれを反 映しており,それにより電子の付加は, base 部分にお いて起っていることがわかる。第二に thymidine と TMP では 77°K でも微細構造があるのは糖や糖―リン 酸の存在により thymine アニオンが不安定化させられ ているためであると考えられる。その結果,いきなり微 細構造を有するスペクトルがあらわれると考えられる。

(2) OH ラジカルとの反応によるラジカル

OH ラジカルと分子との反応を調べるために, pulse radiolysis で既に述べたが, ESR の特性を生かして,

Fenton reagent $(Fe^{++}H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^++OH^-)$ Dixon and Normanreagent $(Ti^3+H_2O_2 \rightarrow Ti^{4+}+OH^++OH^-)$

により OH[•] を作り, 流通法によりこの OH[•] の反応を 知る⁽³⁹⁾。図10に OH 付加による uracil のラジカルの スペクトルを示す。このスペクトルは uracil の C-5に OH の付加があるとして理解される⁽⁴¹⁾。





ESR spectrum of the OH adduct with uracil at pH=2 (Nicolau, MaMillan and Norman, 1969).



(27)

3 重のスペクトルは C-5と C-6の Hによるものであるか ら, OH 付加の方向性が C-5部位に定められる。 図11 に thymine の OH 付加によりラジカル形成を示す⁽⁴¹⁾。 スペクトルは thymine の C-5と C-6への OH 付加に



図11

OH adduct of thymine(Nicolau, McMillan and Norman, 1969).



.

(28)

(radical 2)

(radical 1)

よるものが同時にあらわれている。

図11のスペクトルの下に書かれてある線は,そのスペク トルの起因を説明している。これによると OH は C-5 と C-6 のいずれにも 付加し uracil でみられたような OH 付加の選択性はない。表11に base に対する OH との反応によるラジカルの g 因子と分離定数を示す。 thymine と thymidine の場合の比較を図12に示す⁽⁴²⁾。 この中で実線で示したものは C-6の OH 付 加 によ り C-5 に生じたラジカルが methyl 基の proton と C-6 proton により分離したことをあらわし, 点線は C-5付 加による C-6 proton による分離をあらわ している。 thymine と thymidine ではスペクトルの形状はまった く同じであるが,実線で示した C-6 proton による分離 が thymine で 15.10e. thymidine で 10.80e と大き く異なる。これは糖により C-5での不対電子の π 軌道

-		4	
	1	1	
×			

3

ESR parameters for the radicals obtained by reaction of the hydroxyl radical with four pyrimidines (Nicolau, McMillan and Norman, 1969)

Pyrimidine		g-factor	Hyperfine splitting constants (gauss) (multiplicity in parenthesis)
Uracil		2.0029	$\begin{cases} a_{\rm H}^{(1)}, 21.2; & a_{\rm H}^{(1)}, 18.1 \\ a_{\rm H}^{(1)}, 0.8; & a_{\rm H}^{(2)}, 0.8 \\ a_{\rm H}^{(1)}, 17.8 \end{cases}$
Iso-orotic acid	(i)	2.0028	a. ⁽³⁾ 27.4. a. ⁽¹⁾ 15.1
Thymine	(i) (i)	2.0041	$a_{\rm H}^{(1)}, 18.7$ $a_{\rm L}^{(2)}, 18.3$
Cytosine	(11)	2.0029	an, 100

— 33 —



図12

OH adducts of (a) thymidlne; (b) thymine, at pH =2.0 (Dertinger and Nicolau, 1970).

と C-6 proton の立体的な関係が糖により変化させられ たためである。thymidine の場合でも糖への OH 付加 によるラジカルが検出されないのは注目すべきことであ る。



図13

Adducts of caffeine with OH (Dertinger and Nicolau, 1970).

purine base についての OH 付加ははっきりした結 果はえられていないが,ただ図13にみられるように caffeine についてはかなりはっきりしたスペクトルが得 られており⁽⁴²⁾, C-8への OH 付加により N-9にラジカ ルが生じた結果として解釈 される。 adenine や他の purine base は大体同じであろうと推論される。

OH の作用は base, nucleoside でみる限り, 2 重結 合への付加反応で,水素引き抜き反応はない。表 12 に OH と nucleoside との反応によるラジカルについての データを示しておく⁽¹²⁾。

表 12 Parameters of the ESR spectra of the OH adducts(Dertinger and Nicolau, 1970)

Compound	g-factor	OH' radical Hyperfine splitting (gauss)
Thymidine Cytidine Uridine Bromouracil Caffeine	$\begin{cases} 2.0029\\ 2.0032\\ 2.0027\\ 2.0029\\ 2.0029\\ 2.0066\\ 2.0028 \end{cases}$	$\begin{array}{l} a(\mathrm{H}) = 18.0 \\ a(\mathrm{Met}) = 23.6, a(\mathrm{H}) = 10.8 \\ a(\mathrm{H}_1) = a(\mathrm{H}_{11}) = 18.3 \\ a(\mathrm{H}_1) = 21.2, a(\mathrm{H}_{11}) = 18.1 \\ a(\mathrm{Br}) = 10 \ (7) \\ a(\mathrm{H}) = 28.3, a(\mathrm{N}) = 9.5 \end{array}$

V まとめ

pulse radiolysis でわかったことを述べる。

bsse では OH' とH' は5, または6の>C=C<に付加してラジカルを生成する。 $e^{-a_{q}}$ は carbonyl 結合に 共軛して付加されるが, poly U さらに stacking をも つ2重helix への攻撃は少ない。これは鎖の長さの他に base の電子構造の立体的配置による。

thymine ラジカルは thiols 基の存在でH-移行で直接 復元 (restitute) することはなく,もう一つの因子を介 して回復する。dihydrothymine は H'の引き抜きによ るラジカル形成で,これはH-移行で復元する。生物分 子と人工高分子の異質性の見出された例である。増感作 用の機構は復元が阻害され永続的な損傷となる。その反 応過程は一電子移行であり,その程度は base の電子密 度と電子配置で決定する。

酵素不活性は活性基に生物ラジカルを生成し、これが trigger となって立体構造のくずれになるが、立体構造 のあり方によっては、不活性化の割合がかなり異なる。

これまでの pulse radiolysis では #sec~nsec の order であったので, 生体に近い濃溶液では pulse 幅を psec の order にしなければならぬ (たとえば e⁻t との 反応) Ćerenkov 光を利用すると 30 psec の pulse 幅 で測定できる⁽⁴⁴⁾。

ESR について述べる。

直接作用と間接作用によるラジカル形成を みてきた が, 電離放射線の効果は分子内・分子間の電子移行・ラ ジカル移行、あるいはエネルギー移行などにより効果的 に,しかも特定の部位に起こることがわかる。直接作用 dry 系においての DNA 内ラジカル形成については, 電子移行のほかにHラジカルの移行によるという考え方 が示された。核たんぱく質については、たんぱく質部分 にラジカルができないことの本質的な理解がなされてい ない。また,間接作用については e^{-t} が base 分子と反 応し thymine アニオンを経て thymine ラジカルを形 成するが, thymidine や TMP では thymine アニオ ンは見られない。e⁻ との反応については DNA, 核た んぱくレベル, OH ラジカルとの反応では nucleotide, DNA, 核たんぱくでの研究が少なく, Hラジカルの作用 機作の研究はほとんどない。なおOH の反応は主として 流通法で行なわれているが,実際の電離放射線では OH は spur として生成されるので、かなり状況が異なる。

最後に, DNA で特に thymine ラジカルが主として 問題となり, しかも C-5(またはC-6) 部位のラジカルが 選択的にみられた。一方, 量子化学の理論的な方面から Ladik⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾らは DNA が右まきの二重 helix をとって いる場合、その立体配置から purine base に pyrimidine base がかさなったときが一番相互作用が大きく、 しか も pyrimidine base の C-5 が最も重要な位置にある ことを見出し、C-5 部位が生物活性に重要な意義をもつ のではないかと推論している。pulse radiolysis と ESR の知見と考えあわせてみると何か関連があるかもしれな い。

- H. Dertinger and H. Jung, "Moleculer radiation biology", Springer-Verlag, Heidelberg (1970).
- G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant and B. D. Michael, "Pulse Radiolysis", Academic Press, New York, N. Y. (1965).
- G. E. Adams, "Current Topics in Radiation Research", vol. III, North-Holland Pub. Comp. Amsterdam (1967).
- C.L. Greenstock, M. NG and J. W. Hunt, "Radiation Chemistry-I" in Advances in Chemistry Series, No. 81 (1968).
- C. L. Greenstock, J. W. Hunt and M. NG, Trans. Faraday. Soc., 65, 3279 (1969).
- 6) G. E. Adams et al, ibid(2) (1965).
- G. E. Adams, J. W. Boag and B. D. Michael, Trans. Faraday. Soc., 61, 1417 (1965).
- G. Scholes and M. Simic, J. Phys. Chem., 68, 1738 (1964).
- 9) C. L. Greenstock et al, ibid(5) (1969).
- P. C. Sharagge, H. B. Michaels and J. W. Hunt, *Radiat. Res.*, 47, 495 (1971).
- H. Loman, S. Voogd and Joh. Blok, *Radiat. Res.*, 42, 437 (1970).
- G. E. Adams, G. S. McNaughton and B. D. Michael, Trans. Faraday. Soc., 64, 902 (1968).
- G. E. Adams, R. C. Armstrong, A. Charesby, B. D. Michael and R. L. Willson, *Trans. Faraday. Soc.*, 55, 732 (1969).
- 14) G. Nucifora, B. Smaller, R. Remko and E. C. Avery, *Radiat. Res.*, 49, 96 (1972).
- E. M. Fielden and P. B. Roberts, Int. J. Radiat. Biol., 20, 355 (1971).
- 16) P. B. Roberts and E. M. Fielden, Int. J. Radiat. Biol., 20, 363 (1971).
- P. T. Emerson, F. M. Fielden and I. Johansen, Int. J. Radiat. Biol., 19, 229 (1971).
- G. E. Adams, R. L. Willson, J. E. Aldrich and R. B. Cundall, Int. J. Radiat. Biol., 16, 334 (1969).
- J. E. Aldrich and R. B. Cundall, Int. J. Radiat. Biol., 16, 343 (1969).
- T. Masuda, J. Ovadia and L. I. Grossweiner, Int. J. Radiat. Biol., 20, 447 (1971).
- W. Köhnlein and A. Müller, Int. J. Radiat. Biol., 8, 141 (1964).

- 22) M. G. Ormerod, Int. J. Radiat. Biol., 9, 291(1965).
- 23) J. Eisinger and R. G. Shullman, Proc. N. A. S., 50, 694 (1963).
- 24) B. Pruden, W. Snipes and W. Gordy, Proc. N. A. S.,
 53, 917 (1965).
- A. Müller, Progress in Biophysics and Molecular Biology., 23, 101 (1971).
- A. Müller and W. Köhnlein, Int. J. Radiat. Biol.,
 8, 121 (1964).
- 27) J. N. Herak and W. Gordy, Proc. N. A. S., 54, 1287 (1965).
- 28) H. C. Heller and T. Cole, Proc. N. A. S., 54, 1486 (1965).
- 29) C. Dorlet, E. van de Vorst and A. J. Bertinchamps, *Nature.*, **194**, 767 (1962).
- 30) A. Müller, Int. J. Radias. Biol., 6, 137 (1963).
- P. S. Pershan, R. G Shulman, B. J. Wyluda and J. Eisinger, *Physics.*, 1, 163 (1964).
- W. Gordy, B. Pruden and W. Snipes, Proc. N.A.S., 53, 751 (1965).
- B. Pullman and A. Pullman, *Quantum Biochemistry* (New York, Interscience Publishers) P 215 (1963).
- 34) S. Gregoli, C. Taverna and A. Bertinchamps, Int. J. Radiat. Biol., 18, 577 (1970).
- 35) P. Milvy and M. Francasiu, *Radiat. Res.*, 43, 320 (1970).
- 36) J. N. Herak and V. Galogaza, Proc. N. A. S., 64, 8 (1969).
- 37) P. Alexander, J. T. Lett and M. G. Ormerd, *Bio chim. Biophys. Acta.*, **51**, 207 (1961).
- 38) V. T. Srinvasan, B. B. Singh and Gopal-Ayengar, Int. J. Radiat. Biol., 15, 89 (1969).
- B. B. Singh and Cl. Nicolau, Progress in Biophysics and Molecular Biology., 23, 23 (1971).
- 40) A. D. Lenherr and M. G. Ormerod. Nature., 225, 546 (1970).
- Cl. Nicolau, M. McMillan and R. O. C. Norman, Biochim. Biophys. Acta., 174, 413 (1969).
- 42) H. Dertinger and Cl. Nicolau, *Biochim. Biophys.* Acta., 199, 316 (1970).
- 43) G. E. Adams, C. L. Greenstock, J. J. van Hemmen and R. C. Willson, *Radiat. Res.*, 49, 85 (1972).
- M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff and J. W. Hunt, *Rev. Sci. Inst.*, 41, 333 (1970).
- 45) T. A. Hoffmann and J. Ladik, Adv. Chem. Phys., 7, 84 (1964).
- J. Ladik and T. A. Hoffmann, *Biopolymer Symposia*, No. 1 (Stanford Univ. Calif. Interscience Publishers) P117 (1964).

〔展望〕

1971年の放射線化学

一基 礎 過 程一

1971年に発表された論文をざっと眺めてみると,ひき 続き荷電種の放射線化学を中心に研究がすすめられてい るように思われる。したがって前回の展望(Vol. 5, No. 9) の序言を,多少の語句の修正のみで用いることができそ うである。例えば日常茶飯的になったのは単にパルス法 でなく,ナノ秒パルス法であり,広範囲の圧力変化や温 度変化などの難しい条件下で駆使されて,荷電種に限ら ず短寿命種の挙動が追跡されている。測定技術の進歩と 相まって、例えば溶媒和電子の観測はますます広範囲の 溶媒に広がり、構造に関する貴重な情報が続々と得られ た。しかし10年ほど昔の水和電子の観測に匹敵するよう な,いわばセンセーショナルなトピックスというより も、むしろ従来からの研究方向が一段と深められ、質量 共に知見が拡大され充実されていく時期にあるようにみ える。71年度には J. J. Weiss と M. Burton という いわゆる放射線化学の "God father*" たちが隠退し, 彼らの業績を記念する特集号が Int. J. Radiat. Phys. Chem (Weiss), J. Phys. Chem. (Burton) に既刊あ るいは発行予定である。このような世代の交代の時期に もあたっているこることを意識しながら,以下で"放射 線化学の時間尺度"に大体沿って、初期過程について荷 電種に関する論文を中心に駆け足で展望を試みることに する。

もっとも初期の過程(物理過程)

もっとも初期に起る事象に関する研究,例えば光吸収 断面積の測定などは依然として比較的簡単な化合物に限 られている。昨年東京で開かれた真空紫外分光の国際会 議に二,三の発表があるが,いずれも化合物,波長範囲 ともに制限されている。Ausloos はかなり多数の化合物 についてイオン化効率を測定したが,波長は58.4および 73.6~74.4nm のみである¹⁰。 Schoen たちの水の光イ オン化断面積の1,000~200Å における測定によれば,閾

* 東京大学教養学部

*近ごろ,同名のマフィアに関する映画があるが,ここでも 大ボスまたは本来の名付け親 (Chem.Eng. News, Feb. 10, 1969) のどちらかに解釈されても差支えない。

西川 勝*

値から期待される 2ai すなわち酸素のの 2s電子にほぼ等 しいもののイオン化は観測されなかった²⁾。Kebarle た ちはメタノール、エタノールについて光イオン化の際の 光電子スペクトルを測定し、光イオン化断面積に見られ る構造はイオンの電子状態によるものではなく, Autoionization によるものと結論した⁸⁾。Person もアルコ ールと臭化メチル,エチルの光イオン化断面積における 同位体効果を測定し,一般に重水素化物のイオン化効率 が軽水素化物より大きく,かつイオン化電位の差による 平行移動のためではないこと,直接イオン化とともに Autoionization も起こっていること等を見出した4)。他 に Meisels たちも Kr の電子衝撃イオン化で Autoionization を観測している⁵)。⁶³Ni の β 線によるW値の 精密測定がメタン~ヘプタンと6 水銀7 についてなされ た。W値は温度 (25~200°C), 圧力(400~2700torr) に はよらない。Klots はアルゴン増感イオン化 について Platzman の仮定した直接光イオン化と Penning イオ ン化の効率が等しいことを実証したとしている⁸⁾。Arakawa たちは2.0~10.6eV の範囲で液体の環状炭化水素 の吸収スペクトルを測定し,屈折率の変化から,ベンゼ ンなどπ電子の多いものには集団励起による吸収がある と報告している (ベンゼンでは7.1eV 付近)⁹⁾。ただし ポリスチレン膜については集団励起ではないとする説が 数年前からあり,真空分光会議にも否定的な発表があ る。これ以外に物理過程に関するまとまったものとして は、第10回チェコ放射線化学会とブエノスアイレスの放 射線化学、生物における初期効果国際会議のプロシーデ ィングスにいくつかの総説がある¹⁰⁾。

"Dry electron, hole" と溶媒和過程

Hamill たちはひき続き dry electron モデルの立場 から,ハロゲンイオン水溶液のパルス放射線分解で dry hole (H₂O⁺) のG値がG(e⁻) と等しくほぼ4であると している¹¹⁾。一方, Schwarz は Bronskill たちのピコ 秒の実験結果¹²⁾が反応速度定数の時間依存性を仮定すれ ば, dry electron(e⁻) を持ち出さずに拡散モデルで説 明できることを示した¹³⁾。Czapski, Peled は高濃度の 溶質と e-ag の反応を調べ, kの時間依存性はたしかに 考慮する必要があるが, e-agと反応の遅いグリシン, ア ラニン等でもe au 量が減少することから e の存在を 結論した14)。Hunt たちもピコ秒パルス第3報で、酢酸, グリシンのG(e^{-ag}) におよぼす効果および Cd²⁺ とe^{-ag} との反応速度定数の濃度依存性から e⁻の存在を示し た¹⁵⁾。また, HaO⁺ 同様 Na⁺, ClO⁻4, Cl⁻ も G(e⁻aq) を変化させないことを見出した。 Hart たちも0.35ナノ 秒のパルスを用い, e⁻agとの反応の遅い DMSO がG(e⁻ ag)を減少させることから同様の結論を得ている16)。な おスパー内反応の始まる前の e-ag のG値を約5と求め た。Rabani たちは, Hamill によって e⁻ のよい捕捉 剤とされたフェノール,ベンゼンが直接パルス法で観測 するとあまり G(e-aq)あるいは G(e-ethanol) に影響を 与えないことから, Schwarz 説を支持しようとしてい る18)。これらの論文をまとめて得られる結論は、反応速 度定数の時間依存性は考慮する必要はあるが, dry electronの存在もまた明らかであるということになろう。

常温ではピコ秒パルス法をもってしても, 溶媒和の過程は観測にかからないが¹²⁾, Baxendale は低温で5~ 10ナノ秒パルスを用いて, 液体アルコール中の電子の溶 媒和を観測した¹⁹⁾。例えばn-プロパノールでは, 152°K でパルス直後の吸収スペクトルは長波長側に向って単調 に増加するだけの形であるが, 0.2マイクロ秒後には長 波長側の吸収は著るしく滅衰し, 600nmにピークをもつ 溶媒和電子のスペクトルに近いものになっている。さら に1マイクロ秒までの間に長波長側のスソが滅衰するが ピークは余り変化しない。この部分の電子を完全に溶媒 和していないものとして, Baxendale は "damp electron" と呼んでいる。

同様な観測は77°Kのアルコールガラス中ではすでに 報じられており²⁰⁾, TMPD の光イオン化で生ずる電子 の場合もまったく同じである21)。しかし3-メチルヘキサ ン・ガラス中で見られた >1600nm の吸収の遅い growin^{20,21)}は、Thomas たちの使用したダイオードの rise time によるもののようで, Walker たちによれば. 2200nmまで吸収は170μ秒以内でパルス直後と同じであ るという²²⁾。とすればこの現象に関する Hamill のい ささか苦しい解釈²⁸⁾は不必要ということになろう。捕捉 電子吸収スペクトルの μ 秒スケールでの著るしいブル ーシフトは, 77°K のアルコール・ガラスに一般に見ら れる現象で, Kevan はエタノールなど, エチレングリ コールー水などの系での観測から,電子のまわりの分子 の再配向 (dig-in) によるものとした24)。しかし, 77°K の水中でシフトが観測されないことを、より極性の強い 水では再配向が μ 秒より早いためと考えているが、 こ

れは Buxton 等²⁵⁾の観測と矛盾している。すなわち 184°K のアルカリ氷では0.2µ秒のパルス後,10µ秒で はっきりブルーシフトしており,100°K付近まで同様の 傾向が見られる。77°K では m 秒後でもシフトは見ら れず,全体の吸収強度が僅かに減少するのみである。従 って77°K の氷中ではむしろ固くて,双極子の配向が起 こらないとする方がよいように思われる。なお剛性溶媒 中のブルーシフトの機構のもう一つの可能性として,浅 い穴から深い穴への再分配が考えられるが, Kevan は 電子捕捉剤を添加しても,プロパノール・ガラス中で短 波長側の吸収の成長が~100µ秒にわたって観測される ことから,この機構を否定している²⁵⁾。

溶媒和電子と捕捉電子

Photodiode の使用により, 観測範囲が長波長側に伸 びたため, 続々と各種の液体中で溶媒和電子の吸収スペ クトルが観測された。 3-メチルヘキサン^{37,28)}, メチル シクロヘキサン, n-ヘキサン^{28,81)}, プロパン²⁹⁾, シクロ ヘキサン, イソペンタン⁸¹⁾, テトラヒドロフラン, ジェ チルアミン, ジメトキシエタン⁸⁰⁾などで, 極性の低い溶 媒では一般に -80°C 以下の低温で測定されているが, Baxendale によれば, メチルシクロヘキサン, n-ヘキ サン⁸¹⁾などでは, 20°C でもナノ秒オーダーの寿命を持 つ溶媒和電子 (e⁻。)が観測される。Richards, Thomas が常温では見えないとしているのは, 使用した diode の rise time の違いによるものであろうか。一方, 誘電率

(Ds) が大きく当然安定な e⁻。が生成することの期待 されるジメチルスルホキサイド (DMSO, Ds=48) では 半減期が約15n 秒,極大>1500nm の吸収が観測された のみで^{82,83}, さらに Ds の大きいホルムアミド (Ds= 108) では、10⁻¹¹秒以上の寿命をもつ e⁻s は生成しない とされている⁸⁴⁾。両者とも陰イオンの溶媒和が弱いこと で知られており,安定な e⁻s の生成には Ds で表わさ れるロングレンジの作用より,電子のすぐ近くでの作用 の方が重要であることを示している。

二成分系では、液相の場合は吸収ピークは一つで、 かつスムースなスペクトルが得られる。アンモニアー 木^{80,85)}やテトラヒドロフランーエチレンジアミン⁸⁰⁾のよ うに e⁻。の生成に関して、 おたがいに似ている 溶媒の 混合系では、吸収ピークは組成に応じて一方の純溶媒の ものから他方のものへと滑らかに変化する。一方のみが 安定な e⁻。を与える混合系、すなわち 3-メチルへキ サンーアルコールまたはエーテル²⁷⁾、水ーテトラヒドロ フラン⁸⁰⁾またはホルムアミド⁸⁴⁾の場合は、他方の溶媒の スペクトルに与える影響は小さい。 3-メチルへキサン ーアルコール中では、アルコール濃度とともに、ピーク はブルーシフトしG (e⁻) はアルコール10%程度で急激 に増大し、以後はゆるやかに増えるのみであるが、エー テルではシフトはほとんどなく、G値も単調に増加す る。Thomasはアルコールの場合のシフトとG値の増加 がアルコール・ポリマーの出現によるものと解釈してい る²⁷⁾。さらにエーテルの場合の直線関係と、アルコール ・モノマーのみ存在する低濃度領域でも吸収スペクトル の見られることから、e⁻、は本質的には電子と分子間の 1:1錯体であると主張する。Sangster たちは、エタ ノールー n-ヘキサン系で吸収極大の シフトはないとし ているが、アルコールの分子集合体が電子の安定化をも たらすという点では Thomas と一致している³⁶⁾。

溶媒和電子の吸収スペクトルにおよぼす温度, 圧力の 影響も広い範囲にわたって測定された。 Hart たちの -4~390°C の範囲の測定によれば, 水和電子の吸収極 大波長 (Amax) は-0.003~-0.0015eV/°C の割合で レッドシフトする⁸⁷⁾。 臨界温度 371°C より高温でも, 高エネルギー側がやや広い非対称型ではあるが、水和電 子が観測された。アルカリ性の氷でも同様な シフト が 150°K 以上では見られるが、それ以下ではシフトしな くなる25)。 Dainton たちはこれを cavity size の温度 変化と結びつけて解釈しているが25, Hentz たちは水 和電子の Cavity が非常に小さいため、その温度変化も 重要でなく、電子のまわりの誘電率の変化によるもの と,彼らの圧力効果の実験結果と合せて推論している88) すなわち Amax は4.88kbar までは、0.06eV/kbar の 割合でブルーシフトするが、それ以上ではシフトしな い。λmax は誘電率 (Ds)の圧力変化と直線関係のある ことが見出され、さらに温度変化による Amax の変化 も Ds と同じ直線関係にある。Hentz は直観的に Ds と 局所的誘電率が同様な変化を示すはずであるから,電子 のまわりの水分子の配置の変化によって Amax が決定 されると主張している。Freeman も25°C の水, メタノ ール,エタノールで同様なブルーシフトを観測してい る⁸⁹⁾。 ただし測定は 4kbar までしかなされていないの で,シフトしなくなる圧力値が存在するかどうかについ ては何もいっていない。150°Cの高圧アンモニア気体中 でも密度 0.1g/ml 以上で e-。の吸収スペクトルが観測 された40)。吸収強度は密度にほぼ比例しているが、密度 当りの吸収強度は 0.2g/ml 以上では一定, λmax は密 度によらず一定であるとしているが、実験結果はむしろ 密度とともにブルーシフトしているように見える。

液体アンモニア中の溶媒和電子の構造に関して,磁気 共鳴データから,一番内側の層のアンモニア分子数は7 ~8⁴¹⁾,溶媒和分子数は20~40⁴²⁾という値が得られてい る。アルカリ金属溶解の際の体積膨張は空孔体積が大き いためではなく,電子による液体構造の break down によること,スペクトルの形は空孔の大きさ(基底状態 のエネルギー)の分布によるとされた⁴¹⁾。アンモニア中 の溶媒和電子が,なぜ NH_3 -ではなくて空孔中にあるか に関して Symons⁴³⁾と Tuttle⁴⁴⁾のコメントのやり取り がある。

アルコールおよび水系の捕捉電子 (e-t)のスペクト ルは4°K では77°K° に比べて、かなりレッドシフトし ている47)。例えばエタノールでは Amax は1490nm (4° K), 540nm (77°K) である。77°K まで暖めるとブル ーシフトし,再び4°Kまで冷却してもスペクトルは変ら ない。分子の再配列が77°K で起り、4°K ではポテンシ *ルの"井戸"がほとんで緩和していないことを示す。 一方,メタノール中ではシフトはこれほど大きくなく4° Kでも緩和がなり進んでいるので,メタノール-エタノ ール混合系ではどのようなスペクトルになるか非常に興 味深い。Hase たちはひき続き4°K でこの系のスペクト ルを測定した46)。液相の場合と異なり、スペクトルは純 粋エタノールに近いもの, メタノールに近いものおよび その中間の3つのピークをもつ形になる。波長を変えて ブリーチすると電子が二種のトラップの間を往き来する ことがわかった。同様の観測がアルカリ性氷 (10M Na OH) でもなされている47,。ブリーチの波長によって lmax がシフトすることは基底状態のエネルギー準位に 分布のあることを意味し,従って e-t の構造のないブ ロードなスペクトルは狭い吸収帯の重なりからなる可能 性がある。Kevan は γ 線照射したアルカリ氷の ブリ ーチを等波長でレーザー光, モノクロメータ使用で行な い、いずれの場合も Amax がシフトするのみで、スペ クトルに構造が現われないので、ある特定の基底状態の エネルギー幅はモノクロメーターのバンドパスの29nm より広いことを見出した48)。一方,励起状態が束縛状態 であるか否かについて議論のある所であるが, Kevan は4~77°Kで光ブリーチの速度定数が温度によらないこ とから,遷移が連続状態へのものであることを結論した。 100~140°K では活性化エネルギーは-1.2kcal/mole で伝導帯の近くに浅いトラップがあるためと 解釈 され た49)。このような浅いトラップの存在は連続帯モデルで は説明がつかず,近距離の作用を入れたモデル(セミ連 続帯モデル等)を必要とする(後出)。常温の水和電子 の光励起もルビー・レーザーの694nm光を用いて試みら れた50)。水和電子の数に対してフォトンが圧倒的に多 い条件でブリーチしても, 吸収スペクトルはまったく同 一であることから, 励起状態の寿命は5.5×10-12秒以下 と定められた。このような短い寿命は,励起状態が束縛 状態ではなく, 吸収スペクトルが光イオン化効率のプロ フィルを表わしていると解釈される。ところが氷単結晶 中ではブリーチ光の波長を変えても、スペクトルは同じ で一様に減衰するのみであるが、ブリーチの量子収率は 著るしく波長に依存して、5000Åより短波長側で急激に 増加する。これはアルカリ性氷⁴⁷⁾の場合との大きな違い で、氷単結晶におけるスペクトルは単一の基底状態から 束縛された励起状態への遷移によるものと解釈された⁵¹⁾ 結晶状の H₂O および D₂O の氷の e⁻ の吸収は Nilsson 結などによっても観測され、温度の低下とともに λ max がブルーシフトし、G値は激しく減少することが見出さ れた⁵²⁾。また水と違って-10°C の氷には、水和エネル ギーを供給するトラップがないため、1600Åの閃光照射 では e⁻ag</sub> は生成しない⁵⁸⁾。

この他 hexamethyl phosphoric triamide 中の e⁻、 の光電子放出スペクトロスコピー (PEE) が試みられ, 光電子放出の閾値 1.4eV は e⁻s の基底状態のエネルギ ーと結び付けられている⁵⁴⁾。3-MP ガラス中の螢光の滅 衰と捕捉電子濃度間には平行関係がみられること,赤 外,紫外光のブリーチの効果から深,浅二種のトラップ があることが結論された⁵⁵⁾。一方3-MP 中のアルカリ金 属の光イオン化により生成する e⁻t の場合は,浅いトラ ップしか存在しない⁵⁵⁾。この場合,マトリックスは蒸気 の凝縮で作られているので,あるいはマトリックス生成 法が関係しているのかもしれないが,Funabashi⁵⁵⁾たち が深いトラップの可能性として γ線照射によって生成す るラジカルを挙げているのは興味深い。

常磁性緩和による e^-i の空間分布の研究はひき続き Kevan たちによって行なわれ, 光ブリーチの緩和時間 におよぼす影響⁵⁸⁾も含めて不均一分布(=スパーモデ ル)が確認された。同じ方法で4°Kのアルカリ氷, MT HF ガラス⁵⁹⁾や PMMA⁶⁰⁾などの γ線照射によって生ず るラジカルのスパーは e^-i の場合より小さいことが見 出された。77°Kの氷中の α 線および γ線照射による ラジカルの分布に関する Pikaev たちの論文もある⁶¹⁾。 e^-i の収量についてトラップの深さとの関係が77°K の アルキルアミンについて⁶²⁾,温度との関係がアルカリ氷 について^{25,63)}調べられた。アルカリ氷中の G(e^-i)の 最大値は 220°K で5となり,初期過程で生成した電子 すべてが溶媒和される可能性を示している。

溶媒和電子の構造に関して実験から得られた知見は, いずれも近距離作用の重要性を示しているが, e^- 、を記 述する理論的モデルにも当然これが取りこまれている。 連続媒体モデルに近距離作用を加えた semi-continuum model は Copelandの⁶⁴⁾ 液体アンモニアへの応用に続い て, 300°K の水, 77°K⁶⁵⁾, 300°K のメタノール⁶⁶⁾, 150°C のアンモニア⁴⁰⁾に適用され実験データとの一致の 精度は著るしく向上した。この取扱いにより最低エネル ギーを与える空孔半径が求められるようになったが,ア ンモニアの場合⁴⁰⁾,平衡半径と吸収極大波長の一致は余 りよくない。水和電子についてさらに近距離作用を重視 して,水4分子に囲まれた H2O⁻として記述する試み (structural model) もなされ,ある程度の成功をおさ めている⁶⁷⁾。理論値と熱力学的諸量の比較もされた⁶⁸⁾。 Funabashi たちは 3-MP ガラス中の捕捉電子のスペク トルを22分子の 直鎖について tight-binding 近似を用 いて計算し,光イオン化に対するものと伝導帯より上の 局在状態への遷移の二つの吸収帯があるという結果をえ ている⁶⁹⁾。Bunsenges' 75巻 7 号には溶媒和電子の理論 についての Jortner の総説⁷⁰⁾,溶媒和電子一般につい ての Dainton 他の総説がある^{71,72,78)}。

フリー・イオン収率と電子の易動度

液状炭化水素中のフリー・イオン収率 (Gri) と分子 の形の関係について Freeman たちが精力的に研究を 行なっている。まずメタン,エタン,プロパン^{74,75)},エ チレン,プロピレン,ブテン-1,シクロプロパン⁷⁵⁾に ついて, charge clearing 法と N2O の電子捕獲反応76) を調べた。予想通り球形に近いメタンで Gri=0.8と大 きな値で以下炭素数とともに減少し,オレフィンでは, 例えばエチレンで 0.017 と小さな値を得ている。さらに 液体アルゴン,液体酸素,プロパンのメチル置換体の Gfi を求め、球状に近いもの程大きいという結論を確か めている⁷⁷。Gii から電子の到達距離に当るものを推定 し、分子の永久双極子能率ではなく、分極率の異方性が 電子の減速に関係していることを推論した。また、エタ ノールーヘキサン 混合溶媒中の Gii は エタノールがク ラスターを作るので、ミクロな誘電率と関係し、むしろ 電子捕獲反応として取扱うべきであるとした78)。

エタノール中の Gn は電導度測定から~2⁷⁸, 1.8± 0.2⁸⁹, N₂O 添加の効果から1.7⁸¹とほぼ一致した値が得 られている。Baxendale はナノ秒パルス照射法により, フリーな e⁻。と親イオンと再結合する e⁻。の比が185° Kではメタノールからブタノールまで,約1で,生成す る全電子の~¹%は dry なまま中和するという結果をえ た⁸²⁾。アセトンの Gn は電導度から1.2⁸³⁾,パルス法に よる陰イオンの観測から1.1⁸⁴⁾,ジオキサンで0.19⁸⁵⁾, DMSO 中で1.8^{32b)} などの値が得られている。この他の 四塩化炭素,クロロホルムなどにおける芳香族アミン陽 イオン収率も測定された⁸⁶⁾。誘電率の大きいアミド類 (液状)でもかなり大きい Gn (例, N, N-ジメチルホ ルムアミド2.0, N, N-ジメチルアセトアミド, 1.7) が 求められた。なお例にあげた二つのアミドでは e⁻。によ ると思われる吸収が650nm 付近に観測されている⁸⁷⁰。

ピレン^{88,90)}, ナフタレン, ペリレン⁸⁹⁾などの dimer

cation がアセトン,ベンゾニトリル他の溶媒中で生成 することがパルス法で観測され,生成定数が求められ た。dimer cation の生成は芳香族炭化水素陽イオンの通 性であるらしい。電導度測定に関する論文に,パルス照 射後氷(結晶)の電流値は e⁻aq の吸収と共に減衰する が, e⁻aq の減衰後(~200m秒)に電流の増加を見たと いうものがある⁹¹⁾。条件もはっきり書いてないし,短い 論文なのではっきりしないが,水の励起状態の解離によ り荷電種が生成するためとしている。

Gri の測定に関連して、 電子の易動度の測定は以前か ら行なわれているが, 電子の輸送現象の機構そのものの 解明をめざす研究が Minday たちによって行なわれ た。 n-ヘキサン, ペンタン, ベンゼンなどの電子易動 度およびその温度依存性の測定から, 電子は頻繁にトラ ップに捕捉され、トラップ間では自由電子としてふるま い92), そのトラップは単独分子による陰イオン生成では なく、分子の集団の配列によるものとする説93)を唱え た。さらにヘキサンーネオペンタン系中の易動度を液相 と気相で測定し、気相では易動度にアルカン異性体間で 差のないこと,活性化工エネルギーのないこと(液相で は数 kcal) などからトラップは凝縮相にのみ 存在しう るとしている94)ことは、二次電子の減速過程との関連で 興味深い。Holroyd たちは液体中の 金属の 仕事関数 の 変化と易動度の関係をトラップ説で議論している95)。活 性化エネルギーの測定から水和電子の移動も存在するト ラップ間の移動であるとされた96)。 Kevan はアルカリ 氷中の移動は,易動度,Hall 効果の測定から100°~50° K では lattice phonon による散乱であると結論した。

荷電捕獲反応

荷電捕獲反応生成物の濃度依存性を表現するWarman たちの経験式99)がシクロヘキサン中の ND3 による正イ オン捕獲反応もきれいに記述することが、 Asmus によ って報告された100)。ただし、二種の溶質の荷電に対す る競合反応にこの考え方を適用する場合は荷電転移のよ うな二次的反応を考慮する必要があることは明らかであ る。シクロヘキサン中の SF6, N2O, CO2 と CH3Br, -Cl の競合の場合、この考慮を必要としないのは SF6-CH3Br の組合せだけであった101)。ネオペンタンも液体炭化水 素中で正荷電捕捉剤として働くが、その効率はイオン化 電位の差が大きいほどよい102)。荷電捕獲反応の効率に 対する圧力の影響が, Hentz によってシクロペンタ ンについて103), Freeman によって n-ヘキサンについ て104)調べられた。電子捕獲反応の効率は圧力に依存し ないが,正イオンの場合は圧力とともに増加する。荷電 捕獲反応の効率は反応半径,誘電率,荷電分布,拡散係 数などの関数で, 圧力変化による拡散係数の変化で上の 結果の説明が試みられている。一方剛性溶媒中では粘性 が低下すると, 電子 (e-m) 捕獲反応の効率が上昇する ことが,77°K のシクロペンタン-3-メチルペンタン系 の組成の変化と臭化ベンゼンの反応から見出された105)。 同様に拡散に対する粘性の影響で説明がなされている が, Hentz, Freeman の解釈と多少の食い違いがみられ る。Freeman は荷電捕獲反応の kinetics における荷 電分布の諸モデルの比較をシクロヘキサン中のN2O反応 について行ない,彼らが従来から用いている半経験的関 数と巾関数型のものが, ガウス型より実験との一致がよ いという106)。 しかしエタン, プロパンなどの場合は巾 関数型がよいということである76)。 Sato たちは荷電捕 獲反応の経験式から逆に荷電空間分布を求め、Warman の式99)からは近距離の分布確率が大きすぎる結果を得 た¹⁰⁷⁾。Yamazaki たちは荷電中和および捕獲反応の時間 依存性を Smoluchowski 式から 出発して 記述した¹⁰⁸⁾。 Mozumder も中和反応を同様な方法で、ただし正荷電 と電子間の引力の時間変化を表す項を Smoluchowski 式に組込んで球対称おおよび円筒対称分布について計算 した109)。さらに捕獲反応, 易動度, パルス実験の結果 が同じモデルでかつ一組の拡散係数,反応速度定数を用 いて説明できることを示した110)。

相変らず N2O は人気のある電子捕捉剤で、今までに ふれたものの他にも多くの報告がある。熱エネルギーの みをもつ電子は N2O 分子が直線から折れ線型に励起さ れたときに捕捉され, 活性化エネルギーは 10.4kcal で $N_2 \ge O^-$ に解離する¹¹¹⁾。 $G(N_2)/G(e^-) > 1$ についてプ ロパノール-水蒸気系で調べられ N2O⁻ または N2O2⁻ の N2O との反応のためとされた¹¹²⁾, このように N2 生 成の機構はいまだ十分明らかでないが, Shida たちは シクロヘキサン中でG(N2) が H2O とC6H11OH のG値 の和に等しいことを見出した¹¹³⁾。 さらに N2O (気相) の分解に対する炭化水素の影響114,115)。について報告し ている。 気相における 電子捕獲反応はいくつかの系で 調べられ、例えば HBr の γ線分解において SF6と CCl4 の電子捕捉反応速度定数の比は1.36であること116,四 塩化炭素、クロロホルムなどの解離的電子付着反応の温 度依存性など¹¹⁷⁾が明らかにされた。 Christophorou は 数多くの電子捕捉剤について,電子親和力,気相と水溶 液での電子捕捉反応速度定数の関係を整理した¹¹⁸⁾。水 和電子との反応速度定数も一々枚挙にいとまがないほど 種々な化合物について測定されたが、紙面の都合で省略 する。

荷電中和

荷電種はついには中和反応によって荷電を持たない生 成物に姿を変える。本年度もパルス法により,光学的 な観測手段とともに電導度測定も用いられ、いわゆる geminate recombination まで研究対象となってきた。 Baxendale は185°K まで温度を下げることにより、メ チル~ブチルアルコール中で溶媒和過程にひき続き, e's の geminate recombination の一部の観測に成功 した82)。電導度測定により常温のメタノール79)、エタノ ール^{79,80)}, プロパノール⁷⁹⁾中で e⁻s および RO⁻ と RO H2⁺との中和反応速度定数が測定された。両者ともそれ ぞれのアルコールでほぼ等しく,かつ Debye の式かい 計算される値とよく一致する。アセトン中の中和反応も いろいろな溶質を加えて調べられた。電導度測定により テトラニトロメタンを溶質としたときの陰イオン C (NO2)² の中和はアントラセン陰イオン (A-) や Cl-の中和反応に比べて非常に遅いことが見出された83)。ア セトン中で光学的観測により A+ と A- の中和反応定 数が求められ,生成物がAの一重項および三重項

糸態で あること, さらに delayed fluorescence をもたらす ことが明らかにされた¹¹⁹⁾。同様な delayed fluorescence は-120°C のイソペンタン中のビフェニルでも観測 され, ビフェニル正負イオンの中和で生成する excimer によると解釈された120,121)。しかし、ビフェニルの一重 項(モノマー)および三重項状態はビフェニル陰イオン と溶媒の正イオンの中和から生成するという。一方, 77°K のキュメン中では中和反応は励起状態の生成には 無関係である122)。気相において中和生成物の発光の観 測という巧みな方法で N4+ と電子, アルゴン中のアン トラセン,ナフタレン正負イオンの中和反応速度定数が 求められた¹²³⁾。アンモニア中の NH4⁺ と e⁻ の反応も 早く5×10⁻⁶ cm³·ion⁻¹·sec⁻¹ である¹²⁴⁾。しかし液体 アンモニア中で,両者が溶媒和していると非常に遅くな る125)。炭化水素気体等で中和反応により水素が生成す ることは周知の事実であるが, H2S では低線量率照射の 場合には, 水素収率に SF6 が効果なく, 一見中和は水 素生成と無関係のようである。 Febetron 照射による高 線量率では G (ion) にほぼ等しい量の 4G (H2) があ ることが見出され,低線量率の場合と合せて機構が議論 された¹²⁶⁾。同様な現象は CO2 でも見られ, 高線量率¹²⁴⁾ または高密度¹²⁸⁾で geminate recombination が早いと きは、中和により CO が生成する。 どちらも H2 ある いは CO 以外の分解生成物が中和を逃れた電子捕捉し, CO2 では逆反応, H2S ではイオンーイオン 中和になる ためと解釈された。

おわりに

以上,駆け足どころか大変な早さで1971年および72年 前半の一部の雑誌をパラパラとめくっただけで,何分に も著者の興味というフィルターがかかっており,多くの 重要な論文や要点を見落していることは疑いもない。紙面の都合で省略してしまったが,Ausloosたちの真空紫外光化学やイオン分子反応の研究,水溶液では初期収率に関するもの, e^{-ac} と生体に関係のある化合物の反応に関するいくつかの論文など目に付いたものの一部である。その他著者の能力の範囲外であるが,高分子・生物関係にも重要な発展があったに違いない。あとから眺めてみると,偶然ではあるがブェノスアイレスの初期過程シンポジウムのカバーした範囲とある程度一致しているということを唯一の言い訳として,この辺で終ることをお許しいただきたい。

文 献

雑誌名は前例にならい簡略化してある。

- Rebbert, Ausloos, J. N. B. S. Phys. Chem., 75A, 481 (1971).
- 2) Cairns, Harrison, Schoen, J. C. P. 55, 4886 (1971).
- Brehm, Fuchs, Kebarle, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 6, 279, (1971).
- 4) Person, Nicole, J. C. P., 55, 3390 (1971).
- Lossing, Emmel, Giessner, Meisels, J. C. P., 54, 5431 (1971).
- Stoneham, Ethridge, Meisels, J. C. P., 54, 4054 (1971).
- 7) Jesse, J. C. P., 55, 3603 (1971).
- 8) Klots, J. C. P., 56, 124 (1972).
- 9) Sowers, Arakawa, Birkoff, J. C. P., 54, 2319(1971).
- 10a) Proceedings of the Tenth Czechoslovak Annual Meeting on Radiation Chemistry, Teply Ed. Prague, 1971.
- 10b) Proceedings of the International Meeting on Primary Radiation Effects in Chemistry and Biology, Crespi Molinari ed. Buenos Aires 1971.
- 11) Khorana, Hamill, J. P. C., 75, 3081 (1971).
- 12) Bronskill. Wolff, Hunt, J. P. C., 53, 4201 (1970).
- 13) Schwarz, J. C. P., 55, 3647 (1971).
- 14) Peled, Cazpski, J. P. C., 75, 3626 (1971).
- Aldrich, Bronskill, Wolff, Hunt, J. C. P., 55, 530 (1971).
- 16) Koulkes-Pujo, Michael, Hart, I. J. R. P. C., 3, 333 (1971).
- 17) Khorana, Hamill, J. P. C., 74, 2885, 314 (1970).
- 18) Rabani, Steen, Bugge, Brustad, Chem. Comm., 21. 1353 (1971).
- 19) Baxendale, Wardman, Nature., 230, 449 (1971).
- 20) Richards, Thomas, J. C. P., 53, 218 (1970).
- 21) Richards, Thomas, Chem. Phys. Letters., 8, 13 (1971).
- 22) Klassen, Gillis, Walker, J. C. P., 55, 1979 (1971).
- 23) Hamill, J. C. P., 53, 473 (1970).
- 24) Kevan, J. C. P., 56, 838 (1972).
- 25) Buxton, Cattell, Dainton, T. Faraday. Soc., 67, 687 (1971).

- 26) Kevan, Chem. Phys. Lett., 11, 140 (1971).
- 27) Magnusson, Richards, Thomas, I. J. R. P. C., 3, 295 (1971).
- 28) Richards, Thomas, Chem. Phys. Lett., 10, 317 (1971).
- 29) Gillis, Klassen, Teather, Lokan, Chem. Phys. Lett.,
 10, 481 (1971).
- 30) Dorfman, Jou, Wageman, Ber. Bunsenges., 75, 681 (1971).
- Baxendale, Bell, Wardman, Chem. Phys. Lett., 12, 347 (1971).
- 32a) Walker, Gillis, Chem. Phys. Lett., 10. 636 (1971).
 b) Can. J. Chem., 49, 2248 (1971).
- 33) Koulkes-Pujo, Gilles, Lesigne, Sutton, Chem. Comm.,
 14, 749 (1971).
- 34) Walker, Wallace, Can. J. Chem., 49, 3398 (1971).
- 35) Olinger, Schindewolf, Ber. Bunsenges., 75, 693(1971).
- 36) Brown, Barker, Sangster, J. P. C., 75, 3639 (1971).
- 37) Michael, Hart, Schmidt, J. P. C., 75, 2798 (1971).
- 38) Hentz, Farhataziz, Hansen, J. P. C., 55, 4974 (1971).
- 39) Robinson, Jha, Freeman, J. C. P., 55, 4933 (1971).
- Olinger, Schindewolf, Gaathon, Jortner, Ber. Bunsenges., 75, 690 (1971).
- 41) Catterall, Nature. Phys. Sci., 229, 10 (1971).
- 42) Pinkowitz, Swift, J. C. P., 54, 2858 (1971).
- 43) Symons, J. P. C., 75, 3904 (1971).
- 44) Tuttle, Jr., Graceffa, J. P. C., 75, 3905 (1971).
- 45) Hase, Noda, Higashimura, J. C. P., 54, 2975 (1971).
- 46) Hase, Noda, Higashimura, Fueki, J. C. P., 55, 5411 (1971).
- 47) Hase, Kevan, J. C. P., 54, 908 (1971).
- 48) Ho, Kevan, I. J. R. P. C., 3, 193 (1971).
- 49) Hamlet, Kevan, J. A. C. S., 93, 1102 (1971).
- 50) Kenny-Wallace, Walker, J. C. P., 55, 447 (1971).
- 51) Kawabata, J. C. P., 55, 3673 (1971).
- 52) Nilsson, Christensen, Pagsberg, Nielsen, J. P. C., **76**, 1000 (1972).
- 53) Ghormley, Hochanadel, J. P. C., 75, 40 (1971).
- 54) Baron, Delahay, Lugo, J. C. P., 55, 4180 (1971).
- 55) Funabashi, Hebert, Magee, J. P. C., 75, 3221(1971).
- 56) Froben, Willard, J. P. C., 75, 36 (1971).
- 57) Lin, Kevan, J. C. P., 55, 2629 (1971).
- 58) Lin, Kevan, J. P. C., 76, 636 (1972).
- 59) Lin, Hamlet, Kevan, J. P. C., 76, 1226 (1972).
- 60) Kaul, Kevan, J. P. C., 75, 2443 (1971).
- 61) Chernova, Ershov, Vladimolova, Pikaev, *I.J.R.P.C.*,
 3, 85 (1971).
- 62) Nada, Fueki, Kuri, Chem. Phys. Lett., 8, 407(1971).
- 63) Buxton, Cattell, Dainton, Chem. Comm., 1, 23(1971).
- 64) Copeland, Kestner, Jortner, J. C. P., 53, 1189(1970).
- 65) Fueki, Feng, Kevan, Christoffersen, J. P. C., 75, 2297 (1971).
- 66) Fueki, Feng, Kevan, Chem. Phys. Lett., 10, 504 (1971).
- 67) Ray, Chem. Phys. Lett., 11, 573 (1971).
- 68) Lepouter, Jortner, J. P. C., 76, 683 (1972)
- 69) Funabashi, Maruyama, J. C. P., 55, 4494 (1971).
- 70) Jortner, Ber. Bunsenges., 75, 696 (1971).
- 71) Dainton, Ber. Bunsenges., 75, 608 (1971).
- 72) Magat, Ber. Bunsenges., 75, 666 (1971).
- 73) Weiss, Ber. Bunsenges., 75, 673 (1971).
- 74) Robinson, Fuochi, Freeman, Can. J. Chom., 49, 984 (1971).

- 75) Robinson, Fuochi, Freeman, Can. J. Chem., 49, 3657 (1971).
- 76) Robinson, Freeman, J. C. P., 55, 5644 (1971).
- 77) Fuochi, Freeman, J. C. P., 56, 2333 (1972).
- 78) Freeman, J. P. C., 76, 944 (1972).
- 79) Fowles, Trans. Faraday. Soc., 67, 428 (1971).
- 80) Rabani, Grätzel, Chaudri, J. P. C., 75, 3893 (1971).
- 81) Akhtar, Freeman, J. P. C., 75, 2756 (1971).
- 82) Baxendale, Wardman, Chem. Comm., 9, 429 (1971).
- 83) Chaudri, Asmus, J. P. C., 76, 26 (1972).
- 84) Rodgers, Trans. Faraday. Soc., 67, 1029 (1971).
- 85) Chaudri, J. P. C., 76, 1279 (1971).
- 86) Burrows, Greatorex, Kemp., J. P. C., 76, 20 (1971).
- 87) Hayashi, Hayon, Ibata, Lichtin, Matsumoto, J. P. C.,
 75, 2267 (1971).
- 88) Kira, Arai, Imamura, J. C. P., 54, 4890 (1971).
- 89) Kira, Arai, Imamura, J. P. C., 76, 1119 (1972).
- 90) Arai, Kira, Imamura, J. C. P., 56, 1777 (1972).
- 91) Sharanin, et al, Nature, Phys. Sci., 234, 14 (1971).
- 92) Minday, Schmidt, Davis, J. C. P., 54, 3112 (1971).
- 93) Minday, Schmidt, Davis, Phys. Rev. Lett. 26, 360 (1971).
- 94) Minday, Schmidt, Davis, J. P. C., 76, 442 (1971).
- 95) Holroyd, Allen, Mark, J. C. P., 54, 5014 (1971).
- 96) Cercek, Nature. Phys. Sci., 229, 11 (1971).
- 97) Eisele, Kevan, J. C. P., 55, 5407 (1971).
- 98) Eisele, Kevan, Huang, J. P. C., 76, 1509 (1972).
- 99) Warman, Asmus, Schuler, Advan. Chem. Ser., 82, 25 (1968).
- 100) Asmus, I. J. R. P. C., 3, 419 (1971).
- 101) Infelta, Schuler, J. P. C., 76, 987 (1972).
- 102) Stone, Matsushita, Can. J. Chem., 49, 3287 (1971).
- 103) Hentz, Brazier, J. C. P., 54, 554 (1971).
- 104) Jha, Freeman, Can. J. Chem., 49, 2651 (1971).
- 105) Kimura, Fueki, Kuri, B. C. S. J., 44, 2650 (1971).
- 106) Dodelet, Freeman, Can. J. Chem., 49, 2643 (1971).
- 107) Sato, Oka, B. C. S. J., 44, 856 (1971).
- 108) Yamazaki, Shinsaka, B. C. S. J., 44, 2611 (1971).
- 109) Mozumder, J. C. P., 55, 3020 (1971).
- 110) Mozumder, J. C. P., 55, 3026 (1971).
- 111) Wentworth, Chen, Freeman, J. C. P., 55, 2075 (1971).
- 112) Bailey, Dixon, Can. J. Chem., 49, 2909 (1971).
- 113) Takeuchi, Shinsaka, Takao, Hatano, Shida, B.C.S.J.,
 44, 2004 (1971).
- 114) Takao, Hatano, Shida, B. C. S. J., 44, 873 (1071),
- 115) Takao, Hatano, Shida, J. P. C., 75, 3178 (1971).
- 116) McCracken, Armstrong, J. C. P., 55, 982 (1971).
- 117) Warman, Sauer, I. J. R. P. C., 3, 273 (1971).
- 118) Christophorou, Blaunstein, Chem. Phys. Lett., 12, 173 (1971).
- 119) Arai, Kira, Imamura, J. C. P., 54, 5073 (1971).
- 120) Baxendale, Wardman, Chem. Comm., (4) 202 (1971).
- 121) Baxendale, Wardman, I. J. R. P. C., 3, 377 (1971).

Willis, Boyd, Miller, Can. J. Chem., 49, 1677(1971).

Wills, Boyd, Bindner, Can. J. Chem., 48, 1951(1970).

Yoshimura, Chosa, Soma, Nishikawa, Chem. Comm.,

- 122) Richards, Thomas, J. C. P., 55, 3636 (1971),
- 123) Sauer, Jr., Mulac., J. C. P., 55, 1982 (1971).
- 124) Wilson, Armstrong, J. P. C., 75, 444 (1971).
- 125) Brooks, Dewald, J. P. C., 75, 986 (1971).

126)

127)

128)

- 42 -

981 (1971).

〔資料〕

電気絶縁材料としての電子線照射ポリオレフィン



現在, 放射線の照射によって高分子材料の改質を行な ったり、あるいは新しい化合物の合成を試みたりする努 力は非常に幅広い分野にわたって行なわれている。また そのうちのいくつかは、すでに工業化に成功して製品を 市場に提供している。これらの技術のうち最も早くより 関係者によって開発され工業化に成功した例が、ポリエ チレンを中心にしたポリオレフィンの放射線、とくに電 子線による架橋反応の利用である。この技術によって得 られる製品は, 電子機器製品を中心にした数多くの機器 内の電気絶縁材料として使用されている。とくに米国に おいては古くよりG社によって電子線加速機の開発とポ リエチレンの照射研究が行なわれた。また加速機メーカ ーとして有名なH社においても電子線の利用技術の開発 が進められてきた。その後R社によってこの分野の技術 の開発が急速に進み、現在では量的にも質的にも相当な レベルに達している。国内においても同様技術の開発と 企業化は約10年前よりスタートし着々と実績を上げて現 在にいたっている。また照射のために使用される放射線 については,いろいろのものが使用されてきた。現在の 一般的な常識としてはこれら放射線の工業面での利用に おいては電子線加速機の方が Co⁶⁰ などのラジオアイソ トープより未だ総合的な面で優れているといえる。しか しながら, 電子線照射の共通の欠点としては, 物質に対 しての透過度の低いことがあげられ,このために加工上 の制限が一つの大きな障害といえる。一方, Co⁶⁰ その 他のラジオアイソトープによる γ射照射は透過度の点で は、電線線照射に勝っているが数メガラッドより数10メ ガラッドの大線量の照射が必要な現在の工業面での利用 には未だ適していないが,将来原子力発電の本格化にと もなって, ラジオアイソトープの価格の低下とラジオア イソトープ利用の照射工学の開発にともなって大いに期 待できるものと考える。また, 電子線加速機そのものに ついても,過去数多くの型式のものが開発され,加速電 圧, ビーム電流の面で相当に多種類の加速機が市販され ている。現在では300kv 程度の低加速電圧のものより

*住友電気工業株式会社

袴田孝一*

中島豊司*

3Mv 程度の高加速電圧のものまで,一方,電流におい ても10mA 程度のものより200mA 程度のものまで工業 用として利用されている。また,これらの電子線加速機 を使用するにあたり共通の問題として考えられる点とし ては,

① 加速機が高価でそのため初期投資額が大きい。

② 放射線使用にともなっての安全対策

③ 末経験技術が多い。(高電圧技術, 関連設備工業)

④ 加速機を中心にした設備の運転,保守への信頼性 があげられ総合的に相当の高度の技術と経験が必要と考 えられている。

つぎにわが国においても比較的古くより研究開発が着 手され、多くの企業において工業化が行なわれているポ レオレフィンの電子線照射につき、とくに電気絶縁線材 料として開発,製品化された材料につき説明をしたい。

1. 耐熱性

ポリエチレンは普通最も代表的な熱可塑性高分子の一 つであり,融点付近あるいは融点以上の高温度で常時使 用することはもちろん,一時的にせよこのような高温に なるところへ使用することは危険である。しかし,照射 により前述のごとく分子間架橋結合が生成し耐熱性が改 善される。

1-1 熱変形性

絶縁材料としての照射ポリエチレンの特長は耐熱性で あるが、その一つとして加圧下で加熱した場合、変形が 非常に少なくなり、かつ融点以上ではゴム状弾性を有す るため、力を除去すれば始めの形状に戻るという性質を 有している。第1図はポリエチレンに種々の照射線量を 与えたときの熱変形率を示したものである。熱変形はご く小線量の照射からその効果が急激に現われることがわ かる。低密度ポリエチレンに比し、高密度ポリエチレン の方が変形率が大きいのは、常温照射の場合、低密度ポ リエチレンの方が結晶化度が小さく、同一線量では高密 度ポリエチレンより良く架橋されるためと考えられる。 このように照射ポリエチレンは融点付近またはそれ以上



第1図 種々の照射線量での熱変形率



写真-1 ハンダ槽浸漬試験(250°C)未照射ポリエチレ ン絶縁電線(左)

の高温で熱変形率が小さくなるが、絶縁材料として電線 、チューブ、成型品など、種々の製品に用いるとき、加 工条件、使用条件によっては一時的に 200°C~350°C の



第2図 半田ゴテ試験

第1表 半田ゴテ試験結果

		ownau	12MI au	18Mrad	24Mrac
保持時間	2秒	72秒	440秒	>600秒	>700秒

試料……低密度ポリエチレン (M・Ⅰ…1.5) 半田ゴテ温度……350°C

ごとき高温にさらされる場合がある。一例として照射ポ リエチレンを電子機器内配線の絶縁材料として用いたと きのハンダ浴浸漬,半田ゴテ試験結果をそれぞれ写真-1,第一表に示す。

写真-1に見られるごとく,未照射ポリエチレンは 250°Cのハンダ浴槽中に導体を約30秒間浸漬するだけで 形状変化をきたしているのに対し,照射ポリエチレンの 方は,結晶が溶融して透明になっているが,元の形状を 保持している。また第2図および第一表は約350°Cの半 田ゴテを接触させて,90°という edge に照射ポリエチ レンシート(1mm 厚)をはさんで500grの荷重をかけ たときにポリエチレンシートが何秒間耐えうるかを試験 したものである。いずれの結果を見ても照射ポリエチレ ンは250°~300°Cという高温度でも短時間なら使用に供 し得ることがわかる。





- 44 -

1-2 熱老化性

普通、ポリエチレンは飽和炭化水素構造を有している ため、ゴムや他の樹脂に比し熱老化特性は比較的よい が, 照射ポリエチレンは, その耐熱性が特徴であるため 使用温度が高い領域に集中され易い。従って高温度での 熱劣化特性の測定が必要となる。従来ポリエチレンおよ び化学架橋ポリエチレンの熱老化特性は空気中の酸素に よるポリエチレン分子の酸化劣化過程によるという考え 方で整理され、いくつかの報告(1)(2)(3)がある。照射ポリ エチレンの場合も同様に考えてよいが、照射による添加 老化防止剤の消費や, 照射時のポチエチレンの酸化など の影響もあり複雑化してくる。ここでは測定結果につい て簡単に触れる。第3図は老化防止剤を添加した照射ポ リエチレンと, 添加していない照射ポリエチレンから作 製した厚さ1mmの試料を160°Cの空気恒温槽中で老化 し、引張試験で伸び変化を測定した結果である。グラフ から分る通り,老化防止剤の入っていない照射ポリエチ レンは短時間で伸びが減少し, 添加老防量によって伸び











の減少する期間が異なるのがよくわかる。同様にして 120°C, 140°C, 180°C で測定を行ない, 各温度での老化 特性より引張伸張率が100%を切る点を寿命とし、これ より求めたアレニウス・プロットの結果を示したのが第 4図である。4図に見られるごとく直線性が得られた が,この結果が低温側まで適用できるものとするなら ば、100°Cで約20~30年という数値が得られる。これは 現在照射ポリエチレンが絶縁材料として使用されている 機器内配線材料として実用上十分なものと考えられる。 また,この寿命は当然添加する老化防止剤量によって異 るから,適当な老防量を選定する必要がある。更に照射 ポリエチレンの熱老化性はポリエチレンの厚み, 照射線 量によっても実用上変化するし, 寿命限界も何を基準に 取るかにより異る。第5図は照射ポリエチレン絶縁電線 (イラックス電線)を各温度で老化後,自己径に巻きつ け亀裂の発生する時間をその温度における寿命として表 わしたものである。第6図は照射ポリエチレンを熱老化 (温度:120°C) したときの ε , tan δ の変化を示したも ので、 ϵ , tan δ , ともに大きな変化は認められない。

耐薬品性

2-1 耐亀裂性の向上

照射による分子間架橋結合生成により照射ポリエチレンの耐ストレスクラッキング性は、飛躍的に向上する。





- 45 -

第2表 照射ポリエチレンのストレスクラッキング性

Igepal CO 630 50% 50°C

ノイゲン 30% 70°C

線量 (Mrad)	f50	f100	f' 50	f′100	線量 (Mrad)	f50	f100	f′50	f′100	
未照射	20分	30分	105分	120分	未照射	15分	15分	90分	480分	
1	45分	90分	240分	300分	1	25分	30分	120分	600分	
2	4時間	7時間	10時間	24時間	2	4時間	8時間	10時間	24時間	
3	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	3	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	
5	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	5	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	
10	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	10	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	
20	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	20	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	>1,000時間	
(注) f50	(注) fso : 50%の試料(10個中5個)に傷が入るまでの時間									

f100 : 100%試料 (10個中10個) に傷が入るまでの時間 f'50 : 50%試料 (10個中 5 個) が割れるまでの時間

f'100:100%試料(10個中10個)が割れるまでの時間

試	険 溶 剤	膨 潤*	備	考
無機酸	硫 酸		25% 20°C : 3 カ月以内 25% 60°C : 1 カ月以内 98% 20°C : 3 カ月以内	品質不変 品質不変 品質不変
9711 1/34 FBC	硝 酸		25% 60°C : 1 カ月以内 50% 20°C : 1 カ月以内 50% 60°C : 使用不可	品質不変 品質不変
ア・ルカリ		_	強アルカリ,弱アルカリ;	共にきわめて安定である
出化水麦瓜	キシレン	軸方向伸び 105°C: 1分 120% 10分 135%	自己径巻きにて亀裂なし	
	ガソリン	重量変化 25°C: 115% 50°C: 127% 70°C: 203%	50°C 以上では膨潤に注	意のこと
パラフィン	流 動パラフィン	軸方向伸び 120°C:5分 120% 60分 134%	自己径巻きにて亀裂なし 半田付けした固定端より	チューブの突出,破れが起こる
N 9 9 1 9	ワックス	重量変化 130°C: 30分間 300%	膨潤が著しい。半田付け 破れが生じる 破壊電圧はオリジナルよ	した固定端からチューブの突出, り 30% 低下
トリクロ	ールエチレン	輔方向伸び 87°C: 1分 140% 5分 180% 15分 190%	自己径巻き亀裂発生, 導 れが生じる 蒸気中では 10分 以内	体両端半田付けでは絶縁体の破
7 - 7	ワニス (#1270:シンナー=1:1)	重量変化 130°C : 30分 133%	自己径巻き亀裂発生 自己径×10, 亀裂生ぜず 破壞電圧はオリジナルよ	り 60% 低下
	ワニスコンパウンド (JIS C 2383 K-43D)	重量変化 260°C より徐冷 : 132%	破壊電圧はオリジナルよ 絶縁抵抗はオリジナルの	り 80% 低下 10% に低下
*#	OF ケーブル油	重量変化 130°C, 30分 190%	自己径巻き亀裂発生 電気的性質の劣化は起ら	ない
絶縁油	JIS C 2320	軸方向伸び 110°C : 1分間 170%	膨潤ひどく使用不可 電気的性質の劣化は起ら	ない
炭化水素のハ	メタン系		No. 114, 112, 11 のフ 械的変化認められず No. 21, 22 は使用不可	レオンについては,著しい機
ロゲン誘導体	エタン系		安定で問題なし	

第3表 耐 油, 耐 溶 剂

* オリジナルを 100% とした。

ASTM D-1639-60T による試験結果を第2表に示す。

2-2 耐油性, 耐酸, 耐アルカリ性

未照射ポリエチレンは,脂肪族および芳香族系炭化水 素溶剤に膨潤または溶解するが,照射ポチエチレンは膨 潤または溶解を本質的になくすことなはできないが,そ の度合が小さくなる。従って使用条件によっては(例え ばワニス処理のあと,乾燥工程で加熱される)普通のポ リエチレンが使用不可の箇所でも使用できることがあ る。第3表は照射ポリエチレンの耐油,耐溶剤性を示し たものであり,第7図は照射線量により120°Cキシレン 液に対する膨油度の変化を示したものである。

3. 機械的性質

ポリエチレンを照射することにより,常温および融点 以上での拡張力や伸びがどのように変化するかについて は,すでにいくつかの報告および参考書物⁽⁴⁾が出され



(120°C)



第10図 照射PEの温度によるS-Sカーブの変化

ている。従ってここでは簡単に, 照射ポリエチレンの Stress-Strain Curve を用いて説明する。第8図は La wton などにより得られたもので、 照射ポリエチレンを 室温にて引張試験したときの Stress-Strain Curve で あり、第9図は120°Cで実測した結果である。いずれも 低密度ポリエチレンであり、第10図はこの Stress-Strain Curve の温度変化を表わしたものである。 グラフ からわかるように、 S-S曲線は照射線量の増加, すな わち架橋度の増大にともなって変化し降伏点の増大,切 断強度の増大,伸びの減少という点で機械的特性に変化 をもたらす。また,同時に通常低密度ポリエチレンは 100°C付近より急激に機械的強度を減少して、大体110° C~115℃付近で流動を起こし、それ以上の温度では固 体としてでなく粘性流体として挙動する。しかし照射ポ リエチレンは分子間に架橋結合をもっているため, 融点 付近においては、ミクロセグメントの熱運動は従来のポ リエチレンとまったく同様であるが、マクロの分子の熱 運動は抑えられ、いわゆるゴム状弾性体としての挙動を 示し,ある程度の機械的強度を保持している。このよう に照射ポリエチレンは照射によりゴム状弾性を示す温度 領域と普通のポリエチレンと同じ挙動を示す凍結温度領 域の二者の性質を有している。この二者を組合せて加工 することにより照射ポリエチレンは,記憶効果という興 味ある性質を示す。これは照射ポリエチレンをそのゴム 状弾性を示す温度領域で変形を与え,この状態で凍結温 度領域に戻し,変形形態を固定すれば,再びもとの構造 形態に 戻ろうとする内部応力が介在し, 融点以上に再加 熱することにより凍結されていた応力が除去され、原型 に戻る現象をいう。このように照射時の構造がそのまま 記憶されて熱変形後も再加熱により自動的に原型に復す

る性質から記憶効果と称しているが、この効果の大小は ポリエチレンの架橋密度(照射線量)により異なり、架 橋密度の大きいほど、記憶効果も大である。

4. 電気的性質

ポリエチレンは誘電率,誘電正接が小さく絶縁抵抗が

第4表

照射線量 (Mrad)	誘 電 率 (60Hz)	誘電正接 (×10 ⁻⁴) (ar60Hz)	破壞電圧(a) (KV) (at20°C)	破壞電圧C (KV) (at200°C)
0	2.26	2.2	44.5	
10	2.29	2.6	43.0	16.3
50	2.27	3.0	36.0	18.7
100	2.26	3.2	35.0	21.7





高いなど,秀れた電気的性質を有している。第4表は照 射ポリエチレンの電気的特性と照射線量との関係を示し たものである。室温での電気的特性は線量とともに誘電 特性が苦干低下するが,それほど大きな変化はみられな い。この低下原因として照射によるポリエチレンの酸化







第13図 破壊電圧の温 度変化インパ ルス破壊

第11図

第5表他品種との比較

上 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	塩化	耐熱塩化ビニル	ポリエ チレン	照射ポリ エチレン	ナイロン	シリコン ゴ ム	テフロン
体積固有抵抗 (2-cm 20°C)	$10^{12} \sim 10^{15}$	$10^{12} \sim 10^{15}$	1016 以上	1016 以上	$10^{12} \sim 10^{15}$	1018 以上	10 ¹⁶ 以上
絶縁抵抗温度特性	変化大	変化大	変化小	変化小	変化小	変化小	変化小
誘電体損(%)	8~15	8~15	0.05	0.05	1~6	0.06~1.95	0.03~0.05
誘 電 率 (20°C)	5~7	5~7	2.3	2.3	3.9~5.0	2.5~3.3	2.0
燃焼性	自消	自消	燃える	燃える	自消	自消	不燃
引 張 強 さ (kg/mm ²)	0.7~2.4	0.7~2.4	1.0 以上	1.0 以上	5.0	0.4~0.5	1.0~2.8
伸び(%)	200~500	200	300 以上	200 以上	25	90~280	100~350
半田付加工 (230°C1分間)	溶ける	溶ける	溶ける	不 溶	溶ける	不 溶	不溶
	×	×	X	0	0	0	0
	60~70	80~105	75	100~110	80~120	260	200~250
	1. 24~1. 45	1.24~1.45	0.91~0.93	0.92	1.08~1.14	1. 18~1. 37	2.1~2.2
耐酸性	0	0	0	0			0
耐アルカリ性	0	0	0	0	0		0
耐グリース、油性	0	0			0	0	0



第14図 照射ポリエチレンの温度と体積固有抵抗の関係

やポリエチレン中の残存ラジカルや捕獲電子の影響が考 えられている。第11図は照射線量一誘電正接一生成カル ボニルの関係を示したものである。照射によりポリエチ レンの電気的性能はあまり変化しないが,耐熱性向上の ため高温でも実用に供しうる。この誘電率,誘電正接お よび体積固有抵抗の温度変化を示したのが,それぞれ12 図,13図,14図である。

以上,照射ポリエチレンの諸特性について述べてきましたが,最後にこの照射ポリエチレンと他の熱可塑性樹脂を比較したのが第5表である。

5. 結 言

電子線照射ポリエチレンは分子間架橋結合の生成によ り常温でのポリエチレンの性質をほとんど変化させるこ となく融点近く,あるいは融点以上の高温度における性 質を改善したものである。この性質をまとめると下記の ごとくなる。

- (a) PE分子の融点以上になっても流れ出さず、一時的 に300°C位の高温でも形状を保持しゴム状弾性を示す。
- (b) 高温荷重下での変形率が未照射 P E に比し小さい。
- (c) 常温での電気的特性は実用上ほとんど変わらない。
- (d) 常温での機械的性質は抗張力が少し増し,伸びがい くぶん低下する。
- (e) 未照射 P E に比し耐亀裂性がよくなり,耐薬品性も 同等以上の性能を有する。

参考文献

- (1) P. R. Tully, Wire d Wire Products 40 976 (1965),
- (2) 渡辺,村上宮内,住友電気 91,34 (1966),
- (3) 宮内,松原,同上101,18 (1969),
- (4) A. Clarlesby, Atumi Radiatirn and Polymer,
- (5) Lawtrn et It, Ind. Eng. Chem., 46 (8), 1703 (1954),

〔会員の頁〕

国際放射線研究会議の日本開催について

(ICRR: International Congress on Radiation Research)

波多野 博 行

国際放射線研究会議の第6回は1978年に予定されてい るが、これを日本に招致するか否かについて、日本放射 線影響学会は昭和45年から46年にわたって、委員会を設 けて検討を重ね,46年11月の大会で委員会の答申に基づ き, 関連学協会, 特に日本放射線化学会との共催を前提 として、これを招致することを決定した。これより前, 放射線影響学会会長から放射線化学会会長宛に, この件 に関する協力の要請と意向の打診とがあり, 放射線化学 会では46年9月、札幌で理事会を開いて態度を審議した 結果,「原則的には賛成である。経費の面では応分の協 力をする」こととしたが、何ぶんにも7年も先のことで あったので,明確な態度をとることはできなかった。し かしながら,この会議は主として,放射線化学会と放射 線影響学会とがカバーする両分野からの協力によって成 立つものであるから,1974年にシアトルで開催される予 定の第5回の会議に,放射線影響学会が正式に態度を表 明する前に, 放射線化学会としても明確な態度を決定し ておく必要があるように思われる。すでに両学会の幹事 会や理事会では影響学会の大会と放射線化学討論会との 連合開催の可能性について,しばしば討議されており, 両学会とも関連領域に関する研究発表が目立って増加し ているので、国際会議の招致の基盤は整いつつあるよう に見受けられる。筆者はたまたまこの影響学会の ICRR 招致検討委員会の委員をつとめたので、委員会の影響学 会への答申をご紹介する。なお,影響学会では第4回の エビアンにおける会議の際の成功に基づいて,第5回の シアトルにおける会議にもチャーター機によるグループ 旅行の企画がなされているので, 放射線化学会々員も多 数参加されるよう希望する。

以下の資料は影響学会ニュース No.28, p2~4, June 1971より同学会の許可をえて転載したものである。答申 をまとめられた委員長田島弥太郎氏に深謝する。

ICRR 招致検討委員会答申

1971年5月4日

この委員会は日本放射線影響学会が1978年に予定される第6回国際放射線研究会議(ICRR と略称)を日本に招致することを決意するか否かの意志決定を行な

うにあたり、その判断に必要な資料をととのえること を目的に設置されたものである。委員会は昭和45年12 月5日、46年2月27日、および3月24日の3回にわた り、会議を開いて必要な資料の検討を行なったので、 以下にその結果を報告する。

- 2. この委員会は委員長田島弥太郎,委員波多野博行, 松沢大樹,菅原 努,鈴木孯之,田ノ岡 宏,塚本憲 市,山県登など8名によって構成され,これに庶務幹 事寺島東洋三が参加した。なお調査にあたっては吉井 義一氏の協力をえた。
- 3. ICRR の包含すべき学問分野 ICRR は IARR の主催する国際会議で, IARR に対 応する国内機関は,日本放射線影響学会であるが,第 1回から第4回までの会議の性格から判断すると, ICRR の包含すべき分野は日本放射線影響学会がカバ ーしている分野より広く,国際会議の組織にあたって は物理および化学の面をもっとひろげる必要がある。 準備を進めるにあたって呼びかけを行なうべき学会と

して次のものが考えられる。 放射線物理研究会 日本放射線化学会 保健物理協議会 日本医学放射線学会 4. 規 模

第1回から第IV回までの参加人員数の動き,地理的 関係などを考慮して次の様に推定した。(付表1参照)

正会員 1,500人±300人

内訳 日本人 400人±100人

5. 開催期日

参加者の大半が大学の関係者であること、従来の開 催期日などを考慮すると暑中休暇中、それもそのはじ めが望ましいと考えられる。(6月下旬-7月上旬) 止むをえない場合は8月下旬から9月上旬にするが、 この時期は台風シーズンにあたるので、できるだけさ けたい。

6. 性格など 日本学術会議主催とすることが適当と考えられる。 このためには開催の決意がきまり次第,準備委員会を



作って準備計画をねり、1975年(3年前)までに学術 会議に正式提案することが必要である。 公用語は英語とし,同時通訳はつけない方が望まし 620 7. 予 算 a) 収入 参加会費 50ドル×1500人=7.5万ドル=2,700万円 Ŧ 費 1,500 寄附金 3,500 計 7,700 b) 支 出 準備費(組織委発足まで) 500万円 人件費(臨時職員) 600 旅費等(委員会,ツアー等) 500 文具費,消耗品費(名札,カバン等) 200 印刷, 製本費 600 通信,運搬費 300 借料 (会場) 1,000 募金経費 100 会議費(レセプション2回分) 1,000 アルバイト謝金 250外国人旅費,滞在費(5万ドル) 1,800 バス借上料 350 予備費, 雑費 500 計 7,700

8. 会場について

高温多湿の時期を考慮すると,できるなら避暑地が 望ましいが,止むをえず東京・京都などに選定する場 合は空調設備のあることを絶対条件に考えたい。

1) 箱 根

仙石原の箱根観光ホテルを中心に検討した。宿舎 の点ではホテル,旅館を併用し,かつ箱根町,強 羅,宮ノ下,湯元などとの間に連絡バスを運転すれ ば解決されると考えられるが,会議場として利用で きるものがなく,ここでの開催は不可能に思われ る。芦ノ湖畔に国際会議場の設立計画はあるようで あるが,1978年までに利用できるようになるかどう か不明。

- 2) 札 幌
 - (a) ホテルの収容能力: 札幌市内の ホテルで 1,800 人収容可能
 - (b) 会場:総会場としては藤学園ホール(北大から徒歩5分)が1,800人収容可能,使用料1日3~5万円,パークホテルが1,500人収容可能で使用料1日50万円,中型シンポジウム会場としては北大のクラーク会館(600人収容),メーカー・銀行などの講堂があり近距離でまかなえる。各部会場は北大医学部などでまかなえる。事務室,レジ

ストレーションホールなども夏休み中ならクラ | ク会館が利用できる。

- (c)時期:6月下旬~7月上旬は札幌の観光シー ズンなので9月に入ってからの方がよい。
- 3) 上野公園附近
 - 東京文化会館 大ホール (2,300人), 小ホール (650 人), 会議室 (80人2室,40人2室,30人2室), 科学博物館講堂,学士院などの利用が考えられ る。
- 4) 東京プリンスホテル

1968年開催の第XI回国際遺伝学会議(参加者 1,720人)が規模の点でほぼICRRに匹敵すると思 われるので,そのときの使用計画通りここを利用す るとして現在の料金で見つもり積算を依頼した。そ の結果は付表2の通りで,17,283,500円ということ であった。

5) 国立京都国際会館

京都主池の国際会議場は中小会議室が少く分科会 的運営を主体とする国際会議の開催には適当してい なかった。ところがこの欠点を認識して目下拡張計 画があり、1972年度には完成の見込みということな ので,計画図を検討した結果,十分収容能力がある ものと判断されたので,完成後の料金を現時価で見 積ってもらった。その結果は付表3の通りである。 この見積り書ではA案(展示のない場合,付図A1 -5参照)およびB案(展示のある場合, 付図B1 -5参照)の2案に分けて積算が行なわれ,A案で は10,161,500円, B案では11,243,000円となってい る。このうちには看板表示作成料35万円が含まれて いるので,別項の予算支出額では会場費を1,000万 円としておいた。ただしこの場合は京都市内のホテ ルから会場までのトランスポーテーションを考慮す る必要があり、このためバス借上料350万円(1日 50万円×7)を計上したが、当然有料とすることも 考えられるで、この経費は節減できる見通しであ 3.

6) 京都会館中心

岡崎の京都会館を中心に近代美術館、勧業館など を利用すれば必要な会場が間に合うと思われる。京 都会館の収容力は第1ホール(2,392人)第2ホー ル(1,042人)中会議場(約400人)会議室(40人) 別館大集会室(400人)別館集会室(50人,3室) である。料金は安いが本館だけではまかなえず別 館,美術館、勧業館などに空調設備のない点が問題 である。

7) その他

東京赤坂プリンス附近,大手町附近などもいくつ かのビルディングを集めれば会場として利用可能で あるが,ビルからビルへの移動を考えると余り適当 とは思われないので,特に検討を加えなかった。 添付書類 付表1 国際放射線研究会議開催実績
 付表2 東京プリンスホテル見積り
 付表3 京都国際会館見積り
 付 図 A1-A5, B1-B5
 付表 2,3, 付図は省略

付表1

International Congress of Radiation Research

	Place	Data	Membership fee	Number of	Official
-	Flace	Date	Full Assoc.	participants	language
I	Barlington	Aug. 10-16 1958	\$ 12.00 April 2までの申込 \$ 20.00	490	No
П	Harrogate	Aug. 5-11, 1962	\$ 23.00 +30s	1300	E. F. R. S.
Ш	Cortina D'Ampezzo	June 26- July 2, 1966	<pre>\$ 25.00 Nov. 30 \$ 35.00 \$ 45.00 Late Reg. \$ 15.00 Ass \$ 15.00 St.</pre>	1173	English
IV	Evian	June 29- July 4, 1970	<pre>{\$ 40.00 Feb. 2 (+5.00) {\$ 50.00</pre>	1400- 1800	E. F.
V	Seatle	July 14-20,			

第5回国際放射線研究会議(ICRR)

への参加希望に関するアンケート

1974年7月14-20日

米国 シアトル市

往復運賃概算:

グループ旅行(70人以上)1人当り約15万円

以上について放医研内,学会庶務幹事,赤星三弥宛,

4月末日までに御返答下さい。

………きりとり線……

上記学会に出席する意志が

□ な い。

□ ある。 同伴者____人

氏 名:_____

- 52 -

ニュース

第15回放射線化学討論会開催

- 共催:日本化学会・日本放射線化学会
- **日時**:10月30日(月),31日(火)
- 会場:大阪大学産業科学研究所講堂

(阪急千里線 北千里駅下車)

プログラム

第1日 午前

- 1.1 化学用イオン衝撃反応装置の改良と Ar⁺ によ るメタノール衝撃反応 (東大教養)高橋 詢 ○新井栄一
- ICR によるベンゼンの分解反応の研究-C₈H₈+ の生成機構について (北大工) ○蓮田良紀,青柳勝行,入江正浩, 相馬純吉,林晃一郎
- 3 アルキルベンゼンの気相放射線化学反応 -CrHr⁺, CH₀CrH₀⁺ イオンについて (阪大産研)○鷺信雄, 佐川博敏, 高椋節夫, 桜井 洸
- 4 気相放射線分解による芳香族親電子置換反応の 研究一中間体コンプレックスの水素交換反応 (阪大産研)○山本幸男,高椋節夫,中村勝義 桜井 洗
- 5 C₂H₄-D₂O 系気相放射線分解における水素生成 (東工大理)○桑原謙一, 籏野嘉彦
- 6 気相炭化水素-N2O 系の G(N2) (東工大理)○岡崎清,引削田レイ,佐藤 伸
- 7 Xe-N₂O 系気相放射線分解における SF6 の電 子捕捉効果 (東工大理)○嶋森 洋, 高尾 哲, 籏野嘉彦, 志田正二
- 1.8 高密度プロパン中における電子捕捉反応 (東大教養)山口洋一,西川 勝
- 9 炭化水素の液相放射線分解における添加 N₂O の分解機構 (東工大理)○簱野嘉彦, J. T. Abboud, 竹内謙一,志田正二
- 1.10 1.4-Dioxane 液相放射線分解における電子に 対するハロゲン化ベンゼン誘導体の反応性 (都立大理)藤本郁夫,小林温子,増田高広, 近藤正春
- 第1日 午後
- 1.11 第2水銀水溶液のパルス放射線分解

(阪府放中研) 堀井英雄○藤田慎一, 谷口節男

1.12 水溶液における OH ラジカルの酵素蛋白質に おける反応性

(都立大理) ○増田高広,中野成美,近藤正春 1.13 水溶液における塩化白金酸の放射線分解

- (神奈川県工試・横浜市大*文理・東大教養**(○小野勇, 篠原信好* 八木 茂*, 川口洋一**
- 1.14 水溶液中におけるトリス(エチレンジアミン) コバルト(Ⅲ)錯塩の放射線分解 (横浜市大文理・京工大*・神工試**)○篠原信 好,高橋潤, 埜渡裕義*, 小野勇**
- 1.15 水溶液中におけるオクザラトビス(エチレンジ アミン)コバルト(重)錯塩の放射線分解 (横浜市大文理・京大理*・神工試**)
 ○篠原信好,長谷川晶子,山田篤子*,小野勇**
 - 1.16 4°K 有機ガラス中の捕捉電子 (V)3-MP, 3-M HX, MCH (電子スペクトル) (京大原子炉・北大工*) ○長谷博友, 東村武 信, 小笠原正明*
 - 1.17 4°K 有機ガラス中の捕捉電子 (VI) エタノール ー光ブリーチおよび電子捕捉剤の効果 (京大原子炉)○並木章,野田真人,長谷博友 東村武信
- 1.18 捕捉電子にはたらくポテーシャル
 (東大工)○立矢正典,田畑米穂,大島恵一
- 1.19 捕捉電子溶媒和電子の吸収スペクトル線形 (理研・東大工)○志田忠正,岩田末広,渡辺 力*
- モデルスパー内での溶媒和電子の熱減衰挙動 (北大工)○市川恒樹,林晃一郎
- 1.21 放射線光発光(RPL)の速度論的考察
 (東工大理)○山崎秀郎,岡宏一,志田正二
- 1.22 低温におけるアセトンのパリスラジオリシス (理研)○荒井重義, 今村昌
- クロロフィルαアニオンおよびカチオンの吸収 スペクトルとその反応性 (理研)○関博之,荒井重義,今村昌
- 1.24 有機固体中における 1.3 ジェン化合物のイオン 種の生成と反応
 (京大工) ○志賀哲雄,岡村誠三

1.25 被照射アルカンに捕捉されたテトラメチルエチ

— 53 —

レンラジカルカチオンとラジカルアニオンの線 量依存性 (広大工) 〇脇邦雄, 梶岡秀, 市川降久 1.26 パルス放射線分解法による 77°K 固相アルカン ートルエンからの発光 (名大工)○宮崎哲郎,藤谷善照,九里善一郎 1.27 77°k 固相2.3-ジメチルプタン-トルエンから の γ 線照射中の発光機構 (名工大)○宮崎哲郎, 斉竹善行, 九里善一郎 坂井茂徳 第2日 午前 2.1 放射線化学と放電化学との比較研究(17報)エ チレンの無声放電分解 (広大工) 横畑明, ○伊藤順一, 津田覚 2. 2 高 LET 領域における THF-ベンゼン混合系 の放射線分解 (理研)○松井正夫, 唐沢孝, 今村昌

- 2.3 LET による アイコサン単結晶中のラジカルの 空間分布の変化 (理研東大工*)○木村一宇, 菊地真理子*, 松 井正夫, 唐沢孝, 今村昌, 田畑米穂*, 大島恵
- 2.4 凍結硫酸溶液における電子の反応性一金属イオ ンおよび酸素酸イオンとの反応速度 (原研東海)○佐々木貞吉,大野新一
- 2.5 凍結硫酸水溶液に捕捉された水素原子の挙動 (北大工) 塩谷優 〇橋本信一, 相馬純吉
- 2.6 ニトロアルカンを含む凍結硫酸水溶液への γ線 照射により生成するラジカル (北大工・CEN de Saclay, FRANCE*) ○塩谷優, Claude CHACHATY*
- 2.7 電子線照射中の ESR の測定 Ⅲ水中でのH原子の挙動の測定 (東大工)○白石浩二,勝村庸介,門井一,田 畑米穂, 大島恵一
- 2.8 ドップラー幅測定による陽電子の反応性に関す る研究 (東大工)○伊藤泰男, 岡田漱平, 白井行雄, 田畑米穂
- 2.9 特別講演 お音波スペクトロスコピィによる緩和の研究 (阪大産研)田渕大作
- 第2日 午後 2.10 被照射ポリカーボネートの熱ルミネッセンスと その発光中心 (早大理工研) ○渡辺和夫, 西邦彦, 島影修二 浜義昌, 篠原健一
 - 2.11 ネオペンタンーシクロヘキサン固相放射線分解 における励起移動

- (名大工)○加藤正樹, 宮崎哲郎, 斉竹善行, 九里善一郎
- 2.12 アルカンの固相放射線分解における励起子の移 動
 - (名大工) 〇宮崎哲郎
- 2.13 低温で 7 照射したアントラセン単結晶の光吸収 (京大原子炉) 〇松川奉史, 山岡仁史, 岡村誠
- 2.14 N-アセチルメチオニンの 放射線損傷の 初期過 积 (京大理・原研東海研)小南思郎,赤坂一之, ○波多野博行,川面澄*

2.15 コハク酸単結晶の ESR と放射線損傷過程 (名工試・愛工大*) ○武藤三八,井上哲史* 岩崎万千雄

- 2.16 シリカゲル固体表面に対する放射線の作用 (都立大理・東子研*)小椋一, 鈴木康夫, 田 近良雄,中里千代子,〇近藤正春,沢井照子*, 沢井健*
- 2.17 水素化ケイ素による放射線環元反応(第5報) ーアセタール類のエーテルへの還元反応 (阪府放中研) 〇中尾廉, 福元次夫, 釼実夫
- 2.18 オクタンの放射線熱分解におけるイオン連鎖反 応 (古河電工*・東大工**・原研高崎***) ○松岡
- 伸吾*,田村孝章**,大島恵一**,大島裕之助*** 2.19 α-オレフィンと 亜硫酸水素 ナトリウムの 連鎖
- 的付加反応 (原研高崎) ○宮田定次郎, 鷲野正光
- 2.20 ビニルカルバソールの重合と二量化の反応機構 (理研・東大工)○田川精一*, 荒井重義, 今 村昌,田畑米穂*,大島恵一*
- 2.21 *α*-メチルスチレンの放射線重合反応機構-Hittorfの輸率測定法の応用 (北大工) 〇片山明石, 牛丸貞夫
- 2.22 気/水界面における単分子膜状モノマーの放射 線重合
- (原研大阪)○畑田元義,西井正信,広田鋼蔵
- 2.23 アクリロニトルー尿素包接化合物中に捕捉され た放射線誘起ラジカルの ESR そのⅡ* (原研高崎·東大工*) 木村良雄, 田村直幸, 田畑米穂*, 大島恵一*
- 2.24 放射線によるボリエチレン中の架橋生成の機構 に関する考察 (名工大)柏原久二,島田繁隆,伊藤次郎,竹 田秀男
- 2.25 照射した延伸ポリエチレンに生ずるラジカル対 の ESR (II) (原研高崎)○藤村卓,田村直幸

- 54 -

ニュース 🔤 🗆

日本化学会第26春季年会

放射線化学の講演をかえりみて

日本化学会の年会は、毎年のことながら、十分な討論 時間がないために、どの会場でももり上りはすくなく、 疲労感のみを強く感ずるのであるが、特に26年会は、3 月上旬の寒さの上に会場が比較的不便なところであった ので、この感じはひとしおであった。放射線化学関係の 研究報告は、最終日の4日に放射線重合関係が多少あっ たほかは、2日目に集中していた。例年よりは応用を目 的とした内容の研究が多い感じであった。

気相の放射線化学では、まず生田、吉原、塩川(東北 大)によってn-ブタンおよびn-ペンタンの荷電交換反 応と電子衝撃による励起機構の比較検討が行なわれ、原 研グループ(浜ノ上、岡本、団野)によって、NHsか らの水素生成機構と、これに関連してNHsと不飽和炭 化水素混合系からの炭化水素の生成過程が検討された。 放射線によりできるイオン対の中和過程と気体密度の関 係は、昆、岡本、西川(東大・教養)によりしらべられ 減速された電子の親イオンのまわりの分布が気体密度の 影響をうけることが示唆された。放射線化学と放電化学 の比較研究をつづけている横畑、斉木、津田(広島大・ 工)は、無声放電反応が主として低速電子による反応で あるという立場でメタンの無声放電分解を考察した。

放射による反応に関連したものとしては、CrHr⁺ とジ メチルアミン (DMA) との親電子反応でできる化合物 の分析,および CoHoCDo-DMA 系の放射線照射ででき る生成物のD分布の考察から、CrHr⁺の約30%はトロ ピリウムイオンであることを結論した鷺,長岡,高椋, 桜井(阪大産研)の研究,n-ブタンの電子線照射を加熱 下(548°C),流動系で行ない,熱分解ではできないイ ソブタンおよびイソブテンがイオン連鎖反応で生成する とした松岡(古河電工中研),田村(東大・工),大島 (原研高崎研)の研究および窒素-エチレン系の放射線 照射によるシアン化水素の生成反応に対する各種条件の 影響をしらべた原研グループ(池添,佐藤,団野,森 山,岡本,浜ノ上,徳永,清水,小林)の研究があっ た。

液相の放射線化学では、東工大のグループは、シクロ ヘキサン-N2O 系で N2O による 電子捕捉の機作の解明 につとめており、今回は細谷、佐藤によるシクロヘキサ ンーブロムベンゼン-N2O 系からの G(ベンゼン)、G

(N₂), G(H₂) 間の関係と, 竹内, 高尾, 籏野, 志田に よるシクロヘキサン-N2O 系での広い濃度範囲にわたる G(N2) と G(H2) の関係が報告され, その機作の本質 は次第に明らかになりつつある。パルス放射線分解に関 しては、ビニルカルバゾールの重合における活性種とし て陽イオン種を直接的にたしかめた田川,田畑,大島 (東大・工)荒井, 吉良, 今村(理研)とピレンダイマ ーカチオンの牛成反応 $(M^+ + M \rightleftharpoons M_2^+)$ に関する △HI および △S などの熱力学定数,および正反応と逆反 応の速度定数を求めた荒井, 吉良, 今村(理研)の2件 の報告があった。Febetron を用いた初の報告は、n-へ キサン-SF6 系について 電子-イオン再結合におよぼす 線量率効果をしらべた,山崎, Pichuzhkin, 志田(東 工大)によって行なわれた。 LET 効果については,理 研サイクロトロンで加速した重イオンを用い, 高 LET 領域におけるメタノール, THF, アセトン およびジェ チルケトンの G (H2) の LET 依存性から, Thermal Spike の寄与を考察した今村,松井,唐沢(理研)の研 究および有機酸-アンモニア(アミン)水溶液系の B¹⁰ (n, α) Li⁷ 反応によるアミノ酸の 生成反応を γ 線分 解でのそれと比較した安川(東北大・非水研)高田,小 林(京大・原子炉)の研究の2件が報告された。また, 放射線による反応としては内藤(東工試)は空気溶存プ ロパン水溶液からの Y 線照射でできる酸化生成物につ いて報告した。

低温ガラスに関する報告は今回はすくなかったが, 斉 竹, 宮崎, 若山, 深谷, 九里 (名大・工) は, 2,3-ジメ チルブタン-SFe 系の固相 γ 線照射 でできる 2,3-ジメ チルブテン-2の 陽イオンの前駆体として, 2,3-ジメチ ルブタン励起子を提案し, 市川, 林 (北大・工) は, 2 -MTHF ガラス中にできる捕捉電子 (e⁻¹)の種々の温度 での消滅反応を ESR 吸収により 追跡し, e⁻¹ の初期分 布はガウス分布であることを推論した。高分子の関係で は, 延伸ポリエレンに 77°K で電子線を照射した場合の ESR-スペクトルはラジカル対に基因することを解析し, さらに, その構造を考察した藤村, 田村 (原研高崎研) の研究, アクリロニリルー尿素包接化合物の固相重合の 機作解明のため, 77°K で γ 線を照射した場合の ESR スペクトルに対する照射後加温の影響から重合開始ラジ = 📕 ニュース 🕅 =

カルを考察した田村(原研・高崎研),木村,田畑,大 島(東大・工)の研究が挙げられる。シリカゲルに吸着 された,1,3-ブタジェンの γ線照射の実験は,志賀(京 大・工),Lund,Kincell(スェーデン国立研究所)によ って行なわれ,その中間体はブタジェンカチオンラジカ ル(1)であることを ESR-スペクトルからたしかめ,さら に(1)とブタジェンとの反応を考察した。また松浦,小 林,林(東大・教養)は、りん酸塩ガラス系の着色中心 の生成機作をしらべるために Mo⁵⁺-Mo⁶⁺ イオン含有の 系での同種金属イオン間の酸化還元および捕捉電子,捕 捉正孔の生成量の関係を ESR スペクトルをもとにして 考察した。

生物化学的研究は、矢野、田中(敏)、小林、田中 (進)、隈水、波多野(京大・理)によるものだけであっ たが、枯草菌液化型α-アミラーゼの結晶の水溶液に γ 線を照射すると、酵素のタンパクのもつ電荷が変化し、 酵素の基質に対する親和力の異った損傷酵素ができるこ とが報告された。

放射線重合関係は、小雨けたる4日(S)会場最後のセク ションで報告された。低分子の放射線化学をやっておら れる方はあまり出ておられなかったが、ここでは、飯 山,阿部,難波(東大・工)はアクリロニトリルの放射 線重合に対する脱水効果、和田、渡也、武久(原研・高 崎研)はアクリロニトリルの放射線塊状重合,山上,福 元釼(阪府放中研)は、ジアルキルビニルホスホネート とスチレンの γ 線共重合,八代,中村(東工試)は, ビニルアセチレンと無水亜硫酸との放射線共重合を,ま た石榑,吉田, Stannett (ノースカロライナ州大)は、 放射線エマルジョングラフト重合, 伊藤, 村松, 松田 (名工試) はペルフルオルシクロブテニルーエチレンの 放射線重合,嘉悦,大久保,伊藤,林(原研·高崎研) のヒドロキシルエチルメタクリレートおよび, グリシジ ルメタクリレートの重合をもとにしたガラス化性モノマ ーの放射線重合についてそれぞれ報告し4日間の全日程 を終えた。

(理研・松井正夫)

Burton Conference に出席して

1947年夏, ミルトン・バートンはハミル, マギーら他 の多くのシビリアンとともに米海軍の軍艦に乗り組み, ちょうど一年前におこなわれた原爆実験の調査にあたる ため, 西太平洋上にあった。

戦前すでにロルフソンとともに光化学の本格的教科書 を世に問い,光と物質の相互作用の研究に青春をかけた バートンにとって,放射線が物質にひきおこす化学変化 の研究, "放射線化学"はまさにこれからの半生を賭け るのにふさわしい,つぎの処女峰に思えたことであろ う。帰国した彼はこの年,ノートルダム大学で Radiation Research を発足させた。

それから正確に4半世紀の年月が流れ、いまバートン は彼の70歳の誕生パーティのひな段の上でアルバート・ ノイズ、ロバート・プラッツマン、ミシェル・マガー、 A.ピカエフ、F、Q. ライス、ジョン・マギーといった 旧師、旧友に囲まれて静かに冥想にふける風情であっ た。段の下では、ホールーぱいを埋めつくす数百人の参 会者がテーブルにつき、段上の人々の友情とユーモアに あふれた祝詞に拍手を送りつづけた。

今年4月ノートルダム大学で行なわれた放射線化学の 基礎過程に関する国際会議は別名 Burton conefrence と呼ばれるように、バートンの古稀の祝いが一つのハイ ライトであったが、それは同時に世界各国から集った 200人をこえる放射線化学者にとって自らのかかわり合 う学問分野の記念すべき節目でもあった。

筆者にとってノートルダム大学は一別以来6年目の再 遊の地であり、研究所の人々、町のたたずまい、さえず りだしたばかりのロビンやカージナルのつややかな鳴声 など、見るものすべてが一挙になつかしい昨日の世界へ とひきもどしてくれた。ただ過ぎ去ってしまったこの6 年間の時間の重みが心の片すみでかすかに気になるもの であった。

さて,会議の方は,前回の主要な国際会議であったエビ アン コンファレンス¹⁾ (1970年6月)に比べていくつか の特徴的なことが目についた。会議のスタイルそのもの は午前中2人の招待講演,午後はとび入り歓迎の討論会 形式で前回と似たりよったりであったが,まるでマラソ ンレースのスタート直後のようにパルスの話でにぎやか であった2年前に比べると,今回はパルスの話は落着く べきところに落着いたという感じが強かった。ピコ秒パ ルスの先駆者ジョン・ハントは濃厚水溶液系で溶質の還 元あるいは酸化反応の中間体の生成,たとえば Cd⁺⁺ $\stackrel{\Theta}{\longrightarrow}$ Cd⁺ (330nm に吸収)あるいはBr $\stackrel{\oplus}{\longrightarrow}$ Br₂ (360 nm 吸収)などを追跡し,これらの中間体が~100ps 以 ニュース 📰 💳

下の初期の段階では、通常の Cd⁺⁺+eag→や Br+OH→ の反応速度よりはるかに速く生成してくることを確かめ た。このことからいろいろな可能性とともに一つの考え 方として水和前のドライエレクトロン, ドライホールが 考えられるとしており, 前回のやや間接的なドライエレ クトロンの推論1を一歩進めたといえる仕事であった。 トーマスのグループもベックの協力を得てノートルダム でピコ秒台パルスの実験を進めており、炭化水素中での 電子と溶質の反応の速度や励起状態の生成速度、収率な ど地道にデータの集積を続けている。一つの新しい潮の 流れとしてはアレン,シュミットの注意深い実験に始ま る液体炭化水素中での電子に対する関心ということであ ろう2)。 アレン一派のほかにもホルロイドやミンディら も光電効果を利用した方法で過剰電子の移動度、その温 度依存性などを調べ, 非極性体中での電子の存在状態に 重要な手がかりを与える実験を行なっている。理論的に はいわゆる放射線化学屋ではなかったデービスなど新し い感覚の人たちが参加してこの問題にとり組んでおり、 とかく inbreeding の危険におちいりそうになる放射線 化学界に新しい空気がとり入れられたという感じを受け た。飽和炭化水素といえば同族列の代表のようなもの で,放射線照射に対する効果は大同小異であろうと受け とられがちであるが,最近の実験結果によるとフリーイ オンのG値,移動度,相対的仕事関数2) さらには光,放 射線照射の際のケイ光効率など³⁾において分子の種類, 形に応じて大きな差異がみられることがはっきりしてき

た。この事実を系統的に説明するためには個々の分子の 個性をいままで以上にきめこまかく理解する必要があ り,その意味で放射線化学がより分子科学的色彩を強く しつつあるものとみらることができよう。このことは炭 化水素の例にとどまらず,たとえばハミル,平岡のコン ビで進められている低分子化合物の凝縮系での低速電子 線エネルギー損失分光の実験などにもいえることで放射 線化学をより基礎的な立場から組立て直す試みは、今後 つぎつぎと出てくるものと思われた。放射線というかく れみのに拠っていささか秘教的な手法で実験し,出てき た結果をともかくも披露するといったスタイルは、いず れは消えていくはずであるが、そのことをわが旧師ハミ ルトンは "Radiation Chemistry has less and less to do with cooking" といい表わした。とまれ、今回 の集りは25歳を迎えた放射線化学がまた新たな脱皮を始 めたという感じを筆者に与えたのであった。

なお発表論文の詳細な内容については今季,本会議の ため J. Phys. Chem. がシンポジウム特集号を出すこ とになっているので,それを参照していただければと思 います。

文 献

- 1) 志田忠正「放射線化学」5(10) 319(1970)
- 2) 田川精一,志田忠正,今村昌「化学」27 (8) 796 (1972) (「71年の化学:非極性液体中の電子」)
- 3) 国分決「化学」25 1136 (1970) (「'69年の化学:有機飽和化合物のケイ光」) (理研・志田忠正)

第10回 理工学における 同位元素研究発表会

本学会との共同主催で,標記の研究発表会を開催いたします。この研究発表会の目的は,異なった専門分野の研究 者が一堂に会し,同位元素および放射線の利用の技術を中心とした研究,およびその技術の基礎となる研究の発表と 討論を行ない,各専門分野間の知識と技術の交流を図ろうとするものであります。会員各位におかれては奮ってご応 募,ご参加下さることを希望いたします。

会期昭和48年4月17日(火)~19日(木)
 会場国立教育会館(東京・虎の門)
 発表申込み所定の申込書(1件1通)によりお申込み下さい。なお発表時間は1件15分以内の予定です。
 所定の申込書は下記あて請求して下さい。

113 東京都文京区本駒込二丁目28番45号 日本アイソトープ協会内 理工学における同位元素研究発表会運営委員会 電話 東京(03)946-7111(代表)

発表申込み締切:昭和48年1月31日(水)必着

講 演 要 旨 講演要旨集を発行します。発表申込みがあ り次第,所定の原稿用紙(1,400字程度)をお送りし ます。

講演要旨原稿締切:昭和48年2月28日(水)必着

第3回日仏放射線化学討論会中止の お知らせ

先号でお知らせしました放射線化学に関する日仏協力 の一環として,日本原子力研究所主催で開催の予定の第 3回日仏放射線化学討論会は,都合で中止することにな りましたので,お知らせいたします。

A. Henglein 教授よりの本会への寄付

について

昭和47年1月20日より3カ月間,京都大学原子炉実験 所の客員教授として来日されていた,ベルリン工科大学 教授およびハーン・マイトナー原子力研究所放射線化学 部長 F. A. ヘングライン博士は,帰国に際して,本会 に,85,050円を寄付されましたので,お知らせいたしま す。

FUNDAMENTALS OF RADIATION CHEMISTRY BY A. R. DENARO and G. G. JAYSON A 5 判 204頁 定価 約 4,600円 昭和47年 BUTTERWORTHS 社刊

本書は大学の Undergraduate level で化学または生物学専攻の学生で,放射線化学を学ぶ学生のために書かれたものである。

最初の5章には,放射線化学の基礎として 重要 な 問 題,すなわち線源,物質と放射線の相互作用の諸過程, 中間体の反応,および線量測定の実際について述べられ ている。これらの章で述べられた基本的な概念が,第6 章で水および水溶液の放射線化学反応でどのように用い られているかを,本小冊子の中では最も重点をおいて解 説している。終りの数章を費やして,気体,固体および 生物系の照射効果について,簡単に述べている。入門用 の教科書として成功していると思われる。なお主要目次 は次のとおりである。

1 Introduction, 2 Sources of ionizing radiation, 3 The behavior of ions, excited states and free radicals, 5 Dosimetry, 6 Water and aqueous solution, 7 Gases and solids, 8 Organic systems, 9 Aspects of biological systems. 如田元義

L. G. Christophrou, Atomic and Molecular Radiation Physics

A5判,672頁,11,600円

Wiley-Interscience (1971) (Wiley Monographs in Chemical Physics)

著者の現職は Oak Ridge 国立研究所の Atomic and molecular Radiation Physics Group の長であり, Tennesee 大学の物理の教授を兼ねている。彼は1963年 ごろから Oak Ridge 国立研究所の Health Physics Division で発癌性物質等の低速電子捕獲の研究を research project として,多くの協同研究者とともに精 力的に行なってきた。彼らが駆使してきた装置は質量分 析計, T.O.F. 質量分析計, 電子スワーム装置等で, 物質 の低速電子の捕獲速度と負イオン生成断面積の電子エネ ルギー存在性、熱電子を非解離共鳴捕獲して生成した分 子負イオンの寿命の測定等で、彼らがえた負イオンに関 する知見は、この10年弱の間におおげさにいえば、全知 見の半分にもなろうというほどぼう大なもので,まさに 世界における負イオンの中心的研究所といってさしつか えない。したがって、本書は序文にあるように専門の研 究者を対象として書かれた。電離放射線の物質中でのエ ネルギー消費の基礎過程,特に光物理と低エネルギー電 子一原子,分子の相互作用についての総説であるが,一 方,著者等の十年間の仕事の集大成とそのデーター集で ある。これらの研究の歴史的記述も詳しく、文献集とし ても便利な本といえる。以下本書の各章の見出しと頁数 を書いておく。

Chapter 1. Slowing-down in matter of ionizing radiation (32頁)

- Chapter 2. Total ionization produced in gases by high-energy charged particles (30頁)
- Chapter 3. Photophysical processes (126頁)
- Chapter 4. Elastic scattering of low-energy electrons (132頁)
- Chapter 5. Inelastic electron scattering (88頁)
- Chapter 6. Negative ions (112頁)
- Chapter 7. Electron detachment negative ions and electron affinity of atoms and molecules (68頁)
- Chapter 8. Heavy neutral and charged particle interactons (16頁)
- Chapter 9. Biophotophysics and bioelectronics (20頁)

著者も書いているが、ここに論じられている過程も決 して完全に理解されているわけではなく、むしろさらに 進んだ理解が、放射線物理、化学の分野で要求されてい るわけで、本書が今後のさらに発展する研究者諸氏の研 究の一段階の足がかりになるであろうと考えられる。 杉浦俊男

寄贈論文および図書のおしらせ

下記の論文および図書が本会に寄贈されましたので, おしらせいたします。

○生物活性に対する放射線作用の初期過程と連鎖・増幅 機構との関連

文部省科学研究費による総合研究昭和46年度研究の概要と成果

研究代表 京都大学 波多野博行

B5判, 193頁, 昭和47年3月刊行

- ・疑縮相での放射線化学
 正負電荷の生成と消滅
 京都大学原子炉実験所専門研究会(相馬純吉他)
 B5判,105頁,昭和47年3月刊行
- 「重イオン科学研究会」報文集 加速器・物性・
 化学・生物・医学の部
 - **重イオン科学に関する研究会報告(第2巻)** 1971年11月29日-12月1日 於・東海研究所, 理化学研究所・日本原子力研究所共催
 - B 5 判, 185頁, 1972年刊行
- ○IPCR cyclotron Progress Report 1971 Vol. 5 RIKAGAKU KENKYUSHO

the Institute of Physical and Chemical Research Wako-shi, Saitama, 351 JAPAN A 4 判, 120頁, 昭和46年12月刊行

基礎放射線化学 ―― 演習と実験

 A. Henglein・W. Schnabel・J. Wendenburg 共著 相馬純吉・林晃一郎・柏原久二・片山明石・吉田 宏 共訳
 A 5 判, 371頁,定価 2,400円
 昭和47年 化学同人刊

類書の少なくない「放射線化学」の分野で,この訳本 をあえて推薦する理由は次の4点にある。まず第一に, この本が見事な均衡を保って放射線化学全体がまとめら れている点である。ほぼ25%ずつで,(1)基礎物理的知識 (エネルギー吸収など),(2)基礎化学的知識(水の分解 など),(3)化学的反応機構(動力学など),(4)応用化学 (ポリマー関係など),からなっている。その第二は, 各章の終わりに研究実験例に基ずく問題があり,巻末に 説明的な解答が出ている点,きわめてユニークである。 その第三は,基礎教育的な目的と先駆的な研究結果の紹 介という二つの目的が調和よく包括されていることで, 問題付記もこの目的によく合致している。その第四は, 大学の困難な時期であったにもかかわらず,訳者の方が たが見事な完訳を行なわれ,その上,著者の Henglein 教授と Schnabel 博士が来日されて,共どもに放射線化 学の日独交流に大きい貢献をされた点である。この本が 広く読まれることを心から祈りたい。

なお主要目次は次のごとくである。

1章 序論/2章 収率,吸収線量,化学的γ線線量測 定/3章 気体中のイオン化作用,放射線線量/4章 液体中のイオン化作用/5章 γ線およびX線吸収の素 過程/6章 荷電粒子の阻子能/7章 中性子による化 学反応/8章 励起原子の生成と反応/9章 正,負イ オンの生成と反応/10章 水の放射線化学Ⅱ/11章 水 の放射線化学Ⅱ/12章 水の放射線化学Ⅲ/13章 反応 動力学Ⅰ/14章 反応動力学Ⅱ/15章 化学的放射線生 物学/16章 炭化水素の放射線化学Ⅰ/17章 炭化水素 の放射線合成と放射線の応用/20章 高分子の放射線化学 Ⅱ/21章 高分子の放射線化学Ⅱ/22章 高分子の放射 線化学Ⅲ/復習問題の解答 岡村 該三



♦第16回理事会

例年のごとく春の理事会は,昭和47年4月1日,午後 5時より原研本部第1会議室にて多数役員出席のもとに 開催されました。

新入会員および退会希望会員の承認後,事業経過報告,昭和46年度決算報告および昭和47年度予算案,事業案を承認,次期役員候補および事務局の東京工業大学理学部志田研究室から原研大阪研究所への移転の決定,第15回放射線化学討論会の件について相談した。なお本理事会で承認された入退会者は次のとおりです。

〔正会員 22名〕

吉井義一, 南畑利男, 杉本俊一, 竹崎淳一, 梶加名子, 永井士郎, 大槻秀治, 嶋野泰尚, 中井洋太, 西井正信, 横山賢司, 能勢伸治, 山道克啓, 提 弘守, 松井悦造, 清水義弘,南方かよ子,武藤八三,鳥山和美,江田文三 布目華一, 早川浄 〔学生会員 6名〕 藤本郁夫, 吉成武久, 埜渡裕義, 山口洋一, 山田篤子, 坪井利夫 〔賛助会員 5件(9口)〕 中国塗料㈱滋賀工場 1 🗆 シンロイヒ株式会社 1 🗆 関西電力株式会社 5口 ヤンマーディーゼル(株) 1口 オーツタイヤ株式会社 1口 〔退会会員 15名〕

稻見満明, 滝田裕二, 藤井隆一, 朱力行 (L-Seu Chu) 小林敏男, 佐藤国芳, 村田守康, 山口道広, 大島裕之助 飯塚義助 (死亡), 浜田秀則, 【松岡温子, 谷本千秋, 丸 山 孜, 重名潔

〔退会賛助会員 2件 2口〕

東レ株式会社,東洋紡績株式会社繊維研究所

◇昭和46年度会計報告

<収入	の部>

会 費	(IE	会員	1 (3	02名)		151,000
	{学生	E	1 (3	0名)		9,000
	し賛明	加会員	1 (3	5口)		350,000
	雑	収り				51,808
	縔	越去	È			177, 246
	特別	り借フ	(金)			200,000
	É	計 言	t			939, 054
<支出の部)	>					
	事	務	費			39, 830
	通	信	費			32,030
	会		誌			650,000
	(]	No. 1	1 34	10,000.	No. 12	310,000)
	謝		金			96,000
	討論	会補	動			30,000
	会	議	費			5,600
	縔	越	金			85, 594
	É	子 言	ł			939, 054

◇第8回通常総会

昭和47年4月2日,日本化学会第25回年会会場(東海 大学湘南校舎)にて開催され,岡村会長司会のもとに昭 和46年度経過報告および会計報告,昭和47年度役員選出, 予算案を討議し,承認可決された。

◇昭和47年度役員

会	長	津田 覚		
副会	長	近藤正春,	波多野博行	ŕ
理	事	荒井重義,	江田文三,	岡田紀夫
		後藤田正夫	、佐藤 俳	,沢井 健,
		武久正昭,	谷口節男,	長谷博友,
		横畑 明,	吉井義一,	渡部 力,
監	事	今村 昌,	釼 実夫	

◇昭和47年度予算

<収入の部>

会		費	正会員	(310名)	155,000
			学生会員	(35名)	10,500
			賛助会員	(55口)	550,000
雑	収	入			140,000

特別借入金		330,000
繰越金		85, 594
合 計		1, 171, 094
<支出の部>		
事 務 費		30,000
通信費		35,000
会 誌	(46年度分)	300,000
	(47年度分)	660,000
謝 金		96,000
討論会補助		30,000
会 議 費		10,000
予備金		10,094
合 計		1, 171, 094

◇事務局移転

日本放射線化学会事務局は,昭和47年6月1日をもっ て東京工業大学理学部化学科,志田研究室内より下記に 移転しました。

日本原子力研究所大阪研究所内 大阪府寝屋川市三井508 (●572) 電話0720 (31) 0 6 8 5 振替口座 大阪 316558

放射線化学 第7巻第14号
昭和47年10月20日 印刷
昭和47年10月25日 発行
発行所日本放射線化学会
大阪府寝屋川市大字三井508
日本原子力研究所 大阪研究所内
電話 (0720) 31-0 6 8 5
振替口座 大阪 316558
編集発行人後藤田 正 夫
印刷所尼崎印刷株式会社
電話(06)481 — 0707(代)

本会会員名簿

■ 賛助 会員

名	称	所	在	地	
旭化成工業	专株式会社	東京都千代田	区有楽町1-12-	-1	
株式会社 久	· ラ レ	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	1.5	
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6	50	
積水化学工業株式会	社 中央研究所	大阪府三島郡	島本町大字広派	頼	
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	式会社 NAIG 総合研究所	川崎市末広町	250		
日本電信電話公社非	茨城電気通信研究所	茨城県那珂郡	東海村		
古河電工株式会	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	
株式会社 大同	アドセンター	東京都渋谷区	千駄谷4-20-1		
白洋社洗灌	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	▶ 株 式 会 社	大阪市大淀区	大淀町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	村 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		
中国塗料株式	会社滋賀工場	滋賀県野州郡	野州町三上		
シンロイリ	- 株式会社	鎌倉市台2-19	-12		
三菱電機株式会	会社中央研究所	尼崎市南清水	字中野80		
レンゴー	株 式 会 社	大阪市福島区	大開町4-43		
日新ハイボル	テージ株式会社	京都市右京区	梅津高畝町47		
ヤンマーディー	- ゼル株式会社	大阪市北区茶	屋町62		
オーツタイ	ヤ株式会社	大阪府泉大津	市河原町9番1	号	
関 西 電 力	株 式 会 社	大阪市北区中	之島3丁目5番	地	