

## 3.4 放射線化学反応

日本放射線高分子研究協会  
大阪研究所

大西 俊 一

## 3.4.1. はじめに

戦後コバルト60のようなアイソトープや、各種の粒子加速装置の利用が可能になったことや、原子力の平和利用という観点から放射線化学の研究は著しく盛んになった。それにつれて多くの報告や成書<sup>129)</sup>が出版された。たとえば Swallow の著者<sup>1)</sup>もその一つであるが、彼はその序文に毎年出版される放射線化学の論文数のグラフを載せている。それによると1945年附近から急速に増えていることがわかる。もちろん、これらの研究の多くは放射線による新しい反応、有利な反応を目指していたであろうし、実際工業的にも有望な反応がかなり見出されている。しかし最近の研究の趨勢はかなり落ち着いてきて、きわどい工業利用を狙うというよりはむしろ基礎から始めようという状態にあると著者は感じる。このような事情は、1959年ワルソーで開かれた国際会議“Large Radiation Sources in Industry”<sup>\*</sup> に出席された岡村教授の感想、——放射線の工業利用は“Luiet enthusiasts”でもつて見守られている、——によりよくいい表わされていると思う。この小篇では、このような事情もあるので、最近の基礎的研究の成果を紹介する方に力をそそいだ。<sup>\*\*</sup>

## 3.4.2. 放射線化学反応の二・三の例

ここでは工業的利用の観点からみた放射線反応の例を述べる。放射線による反応が有利であるためには、(1)反応が放射線によってのみ起る特有なものであるか、(2)G値<sup>\*\*\*</sup>が非常に大きいか、(3)反応の結果物性が著しく改善<sup>\*\*</sup>されるか、などが問題である。G値が大きいために連鎖反応が起ることが必要で、重合、塩素化、酸化、テロメリ化などの反応はこのような例である。重合反応では特に低温、固体で起る反応の場合に特徴的なことが見出されており注目されている。<sup>\*</sup>塩素化の例としてベンゼン場合をあげると、BHC生成のG値は室温で25万程度で、 $\gamma$ 異性体の生成率は全量の12%である。<sup>132)</sup>酸化反応についても多くの研究があるが、シクロヘキサノ

ラシクロヘキサノン、シクロヘキサノールの合成など興味あろう。室温でのG値は3程度であるが、加圧下高温照射では大きくなり130°CではG(アノン)=86, G(アノール)=173と報告されている。<sup>133)</sup>ベンゼンの酸化によりフェノールを合成する反応も研究されており、ソ連ではコバルトや鉄イオンを加えて室温常圧下でG=600を得ているそうである。<sup>134)</sup>わが国でもベンゼンの水相酸化で第二鉄塩を加え、180°C附近でG=1000を得たとの報告がある。<sup>135)</sup>テロメリ化の場合、例えばアセトアルデヒドとエチレンの系について、1:1生成物であるメチルエチルケトン生成のG値は、40°Cで2200を越える<sup>136)</sup>と報告されている。<sup>136)</sup>照射により物性が改善される例としてはポリエチレンがあげられる。このような高分子で架橋反応が起ると、一つの架橋で分子量が倍になることになり、たとえそのG値<sup>\*\*</sup>は小さくても著しい物性の変化が期待される。ポリエチレンの結晶の融点は115°C—135°Cであるが、架橋されたものは融点以上に加熱しても形が変らないし事実上融点がなくなり、高温側の電気的性質などが改良される。実際このようなポリエチレンは、米国G E社から Irrathene という商品名で被ふく用などに、grace社から Cryovac L film という名称で包装用に売り出されている。高分子のグラフト重合反応は、その大きいG値とともに、少量のグラフトにより親高分子の物性を改善し得る点で工業的に注目されている。例えばテフロンにスチレンなどをグラフトして、接着性や染色性を向上する狙いである。放射線グラフト重合を行なうには現在2種類の方法があり、その一つはポリマーとモノマーを共存して照射する同時照射法であり、今一つはあらかじめポリマーを照射してラジカルまたはパーオキシドなどを生成せしめておき、照射後モノマーと接触、加熱してグラフト重合せしめる方法で前照射法とよばれる。この方法では活性中心を捕捉しておき、随時グラフトを行なわしめることが可能で、活性点の保存という意味で興味深い。桜田教授らはセルロースにスチレンをグラフトして、これに熱セット性、防しわ性を与えることを試みている。この反応についてなされた原価計算を紹介し、放射線加工の経済的側面を示したいと思う。ファン・デ・グラフ加速機を用いる前照射法

<sup>\*</sup>“Conference on Application of Large Radiation Source in Industry and Especially to Chemical Processes” organized by the International Atomic Energy Agency, Warsaw,  $\alpha$  1959.

<sup>\*\*</sup>放射線化学についての2・3の総合報告を文献(2)(130)に集めた。

<sup>\*\*\*</sup>吸収された放射線エネルギー100eVあたりに生成する分子などの数  
<sup>\*</sup>連鎖反応のない場合、普通2前後である。

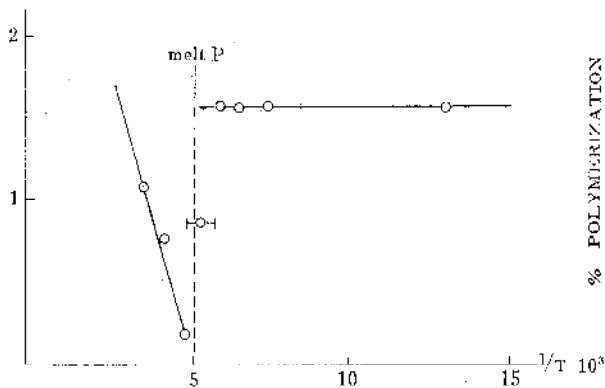
<sup>\*</sup>重合反応の詳細について割愛するが、たとえば文献(131)を参照して頂きたい。

<sup>\*\*</sup>ポリエチレン架橋のG値は室温で2.5~3.0である。

で、線量は  $10^6$  ラド、グラフト率は50%になるようにする。木綿の原価を 250円/kg とすると、グラフト物の原価は諸経費をふくめて 256円/kg となり、僅かに高くなるに過ぎないことがわかる。<sup>137)</sup>しかし実際に工業化された例が少ないのは、真に放射線を用いないと行えない反応が少なく、従来から知られている他の方法でも行なえる場合が多いことと、放射線を使って工業的に行なう設備の問題などがあるからであろう。しからば放射線でないで行なえない反応とはどのような反応であろうか。このことを考えるための資料として、次節に放射線化学反応機構について少し触れることにする。

### 3.4.3. 放射線化学反応機構

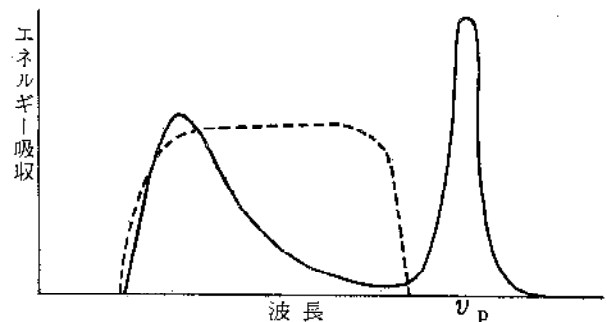
普通、放射線といわれるのは X線、ガンマ線、電子線などの電離放射線 (ionizing radiation) のことで、言葉通り系をイオン化することが特徴である。したがって通常の光化学反応ではラジカル、励起分子が中間体となるのに対して、イオンも関与することが想像される。簡単な原子、分子についての理論的計算の結果によると、照射により生じる励起原子 (分子) 数  $N_{ex}$  とイオン数  $N_i$  の比は、He, H<sub>2</sub>, Hでそれぞれ 0.55, 1.32, 2.53である。<sup>138)</sup>これらはそれぞれ一応不活性原子、安定分子、ラジカルを代表していると考えられるが、上記割合の程度でイオン化が起っていることがわかる。実際、放射線重合ではインプテレン、トリオキサンの場合、イオン機構で反応が進むとされている。またイオンが中性分子と反応するイオン分子反応も重要になる。このような反応は質量分析計を用いて数多く研究されており、エチレン、アセチレンが気相でイオン分子反応により次々に重合することが示されている。<sup>139)</sup>一方、液相および最近の気相の光化学反応の結果と比較してみると、その生成物および生成比とくに相違がみられない場合が多い。この事実の意味するところは、恐らく放射線反応ではたしかにイオンも生成するが、イオンの電子との再結合、イオンの分裂などにより生成するラジカル、励起分子などが結局反応の重要な中間体になっているものと考えら



第1図 固相重合の温度依存性

れる。

最近、放射線による固相反応が注目されている。その著しい例は重合反応で、たとえばアクリロニトリルとヘキサメチルシクロトリシロキサンの重合速度の温度依存性を第1図に示した。アクリロニトリルの場合<sup>140)</sup>は、固相で重合速度が温度に依存しない (見掛けの活性化エネルギーが零)、液相での重合速度よりも固相の方が大きい (融点の所で約25倍になる)、などの特徴を示している。ヘキサメチルシクロトリシロキサンの場合は、<sup>141)</sup>融点近傍で著しく重合が起るといふ別の特徴をもっている。このような固相反応の特徴はどのように説明されるだろうか。まだよくわかっていないけれども2・3の仮説を紹介しよう。まず Fano<sup>142)</sup>は固相では集団励起現象が起ることに注目している。放射線によって起る分子の励起は、気相の場合はほぼその分子の光吸収スペクトルに等しいエネルギー損失スペクトルで行なわれる。しかし固体の場合は、各分子の電子エネルギー準位の間にかかれ少なかれ相互作用があり集団励起準位が、エネルギー損失スペクトルには遠紫外部にかなり鋭い集団励起 (collective excitation) によるピークが現われることになる。(第2図参照) その励起の範囲は半径

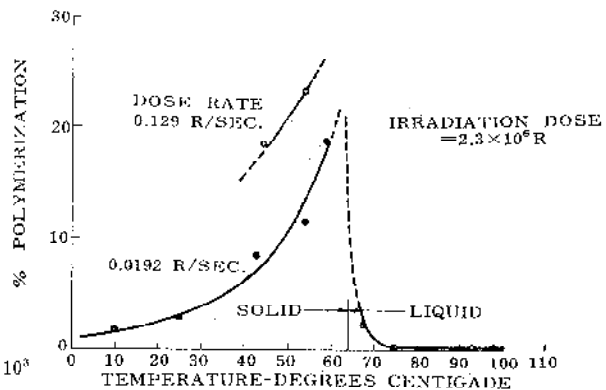


第2図 エネルギー損失スペクトル(Schematic)

点線：気体または weak coupling

実線：Tight coupling  $\lambda_p$ に相当するのが集団励起である

約 100Å 程度である。このような現象は、金属についてはかなり以前から実験的にもよく知られていたが、有



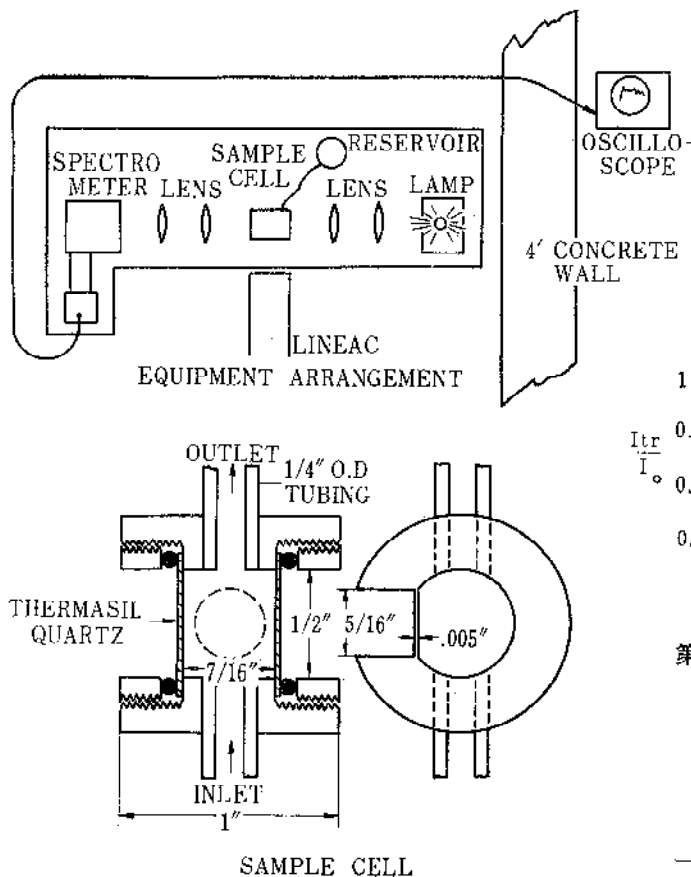
機物の場合にもあり得ることを指摘したわけである。集団励起エネルギーは、その後特定の原子または原子団に局在化するか、あるいは熱として失われる。したがって放射線化学的にどの程度重要な役割を果すのかまだわからない。励起エネルギー移動などはうまく説明されるものと思われる。Semenow<sup>143)</sup>は固相低温重合の特殊性を説明するために、同相での preorientation と energy chain の考え方を提案している。うまく priorientate している系では反応の頻度因子はかなり大きいので、どこかで重合が起り始めその末端に E + Q (E: 外部からの励起エネルギー, Q: 反応熱) なるエネルギーが集まるとそのエネルギーで容易に次の重合が起る。このような energy chain によって反応は次々に進む、このエネルギーは始め外部から照射によって貰うわけであるから、温度により反応速度は変わらない。したがってアクリロニトリルのような結果は説明される。

### 3.4.4. 放射線化学研究法の進歩と成果

イオン化室内の気体の圧を上げイオン分子反応の研究を容易ならしめた  $\alpha$  線を使った質量分析法、<sup>139)</sup> TOF (Time-of-Flight) 型質量分析計を使った速い反応中間体の研究、電子線パルス照射して  $\mu\text{sec}$  オーダーの短寿命中間体を研究する pulsed radiolysis study, ESR に

よる中間体の研究、などがあげられ、ここでは後二者について紹介する。

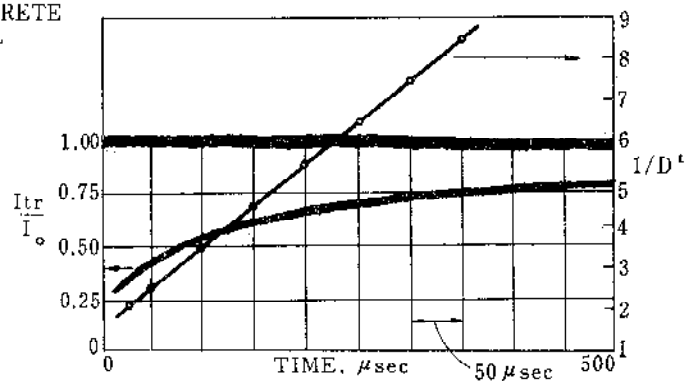
放射線化学反応機構の研究には、非常に短寿命の中間体を捕えて研究することが重要である。その一つの方法として、きわめて短時間放射線パルス照射し、その直後の中間体を光吸収スペクトルにより検知する方法、\* pulsed radiolysis study, が最近可能になった。このような方法が可能になったのは、強力な電子線を発生し、しかもいろいろな時間のパルスを出し出すことができる線型加速機(Lineac)が発達したためである。第3図に装置の概要を示す。<sup>144)</sup> Lineac からの電子線パルスは加速電圧 1~20Mev, 電流 100~240mA, パルス巾の 0.4 $\mu\text{sec}$  から 5.5 $\mu\text{sec}$ , パルス当り 10ジュールまでのエネルギーを照射することができる。パルス照射直後、パルスと同期して閃光紫外線ランプが点灯され、レンズで集光後試料を通り分光計に入り、その吸収スペクトルが写真感敏板に記録される。あるいは光電倍增管を用いて、特定の吸収の時間変化をオシロ上に描かし、それを写真にとることができる。このような方法による研究結果を2・3紹介する。



第3図 Pulsed Radiolysis Study 装置の概要

#### 3.4.4.1. ベンゼン水溶液<sup>145)</sup>

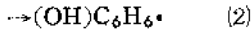
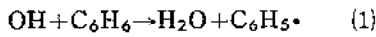
10<sup>-2</sup>から10<sup>-4</sup>Mのベンゼン水溶液を 5 $\mu\text{sec}$  のパルスで照射すると、313 $\mu\text{m}$ に吸収の柱大をもつ巾広い紫外吸収スペクトルをもつ中間体が観測された。この吸収の減衰の有様をオシロ上で観察し、第4図に示すようにそれが2次反応に従うこと、その半減期は約10 $\mu\text{sec}$ であることがわかった。この中間体は、水に生成するOHラジカルとベンゼンの反応により生成するもので、



第4図 Rate curve for the disappearance of the (OH)C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>• radical in deaerated solution and test of second-order rate law.

The upper trace defines 100% transmission. The ordinate on the right represents the reciprocal of the optical density at time  $t$ .

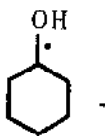
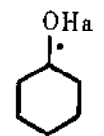
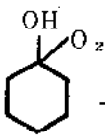
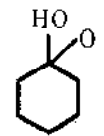
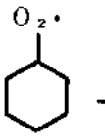
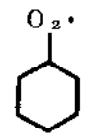
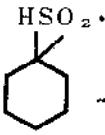
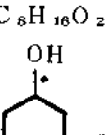
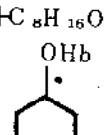
\*光化学の場合の閃光分解法と同質のものである。すなわち閃光ランプの代わりに放射線パルスを使う点異なる。



のどちらかによると考えられる。このいずれであるかを定めるには、もちろん分光学的に313m $\mu$ の吸収がフェニル基によるのかヒドロキシシクロヘキサジエニル基によるのかを定めればよいのであるが、Dorfman らはいろいろなベンゼン誘導体についての同様の実験結果から、中間体は(OH)C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>•であると結論した。この中間体の生成速度を求めるために、もっと巾の狭い0.4 $\mu$ secのパルスを用い、照射直後の吸収の増加する有様を調べて生成は見掛け上一次反応に従うことがわかった。その速度論的データから

$$d(\text{R}\cdot)/dt = k_2(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_6)$$

のk<sub>2</sub>を見積もることができ、(4.3 $\pm$ 0.9) $\times 10^9 \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  at 23°C が得られた。重ベンゼンについても同様の実験を行ない、中間体の生成速度定数(4.7 $\pm$ 0.9) $\times 10^9 \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ を待っている。もし(1)の反応が起っていると、OHがベンゼンから水素を引き抜くわけで、重ベンゼンの場合はC—Dの結合エネルギーが大きいので、kの値はもっと小さくあるべきであるが、同じ値が得られたことは反応(2)が起っていることを示している。従来、ベンゼンの放射線化学で、ピフェニルの生成を説明するために反応(1)がしばしば仮定されていたが、この研究はその可能性がないことを直接的に証明したことになる。ピフェニルは照射の後効果反応で生成することがわかった。

reaction	measured rate constant 1./mole sec k <sub>0</sub>	calc. diffusion-controlled rate constant 1./mole sec k <sub>D</sub>
 + 	3.4 $\times 10^8$	4.1 $\times 10^8$
 + 	1.8 $\times 10^7$	4.0 $\times 10^8$
 + 	2.8 $\times 10^6$	2.7 $\times 10^{10}$
 + OH SO <sub>2</sub> •	2.8 $\times 10^8$	6.0 $\times 10^8$
C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> • + C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> •	9.2 $\times 10^6$	2.1 $\times 10^{10}$
 + 	2.1 $\times 10^8$	4.1 $\times 10^8$

(b) in cyclohexanol+isobutylene solution.

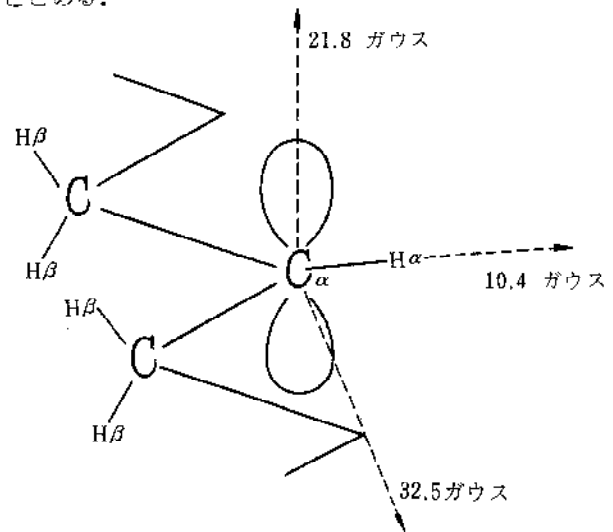
### 3.4.4.2. シクロヘキサンなど<sup>144)</sup>

Mccarthy らは多くの系について実験しているが、その結果をまとめたものが第1表である。速度定数の絶対値は、生成物のG値から初期ラジカル濃度を推定して求めている。もしこれらラジカルの減衰反応が拡散律速の二分子反応であるとすれば、Waite らの式を使ってその速度定数を計算することができ第1表に記された値になる。実測の速度定数と比べると、多くの場合よく合っていることがわかる。しかし、シクロヘキシルパーオキシラジカルの場合のようにかなり異なる場合も見出された。これはラジカルの反応に活性化エネルギーを要するためか、あるいは頻度因子が1より小さいためである。このいずれかを定めるためには温度変化の実験を行なう必要がある。シクロヘキシルパーオキシラジカルの反応(3)についての温度変化の実験から反応は温度依存性がないこと、すなわち活性化エネルギーは零(<1kcal/mole)であることがわかった。したがって速度定数が拡散律速の値より小さいことは、反応の頻度因子が小さいことを意味しており、1 $\times 10^{-4}$ と計算された。

ここに紹介したパルス照射法は、その第一報が1960年に出たばかりの新しい研究方法であり、もちろんその限界も存在するであろうが、今後多くの系につき研究され反応機構解明の上にユニークな役割を果たすものと思われる。

### 3.4.5. ESRによる研究

ESR (電子スピン共鳴)によるラジカルの研究はますます盛んに行なわれ、得られる結果はますます精密詳細になり、放射線化学にとっても重要な知見が得られつつある。この方面へのESRの応用については別に綜説<sup>146)</sup>もあるので、ここでは新しいトピックを紹介するとどめる。



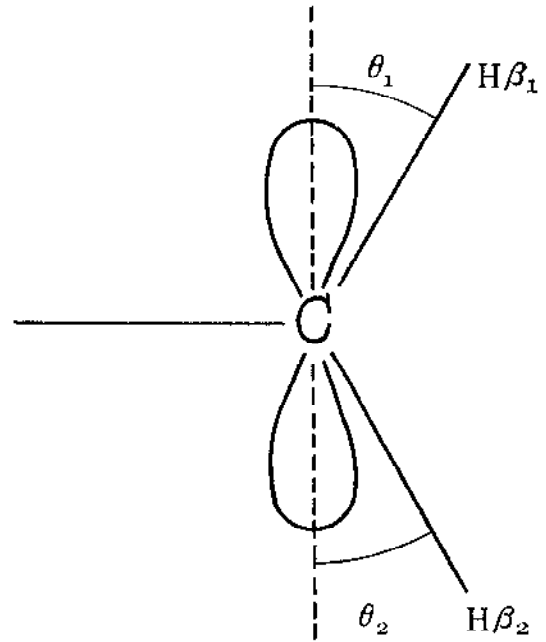
第5図 アルキルラジカルの構造および $\alpha$ プロトンの超微細結合デルソールの主体

3.4.5.1. ラジカルの形および固体内での配位

ESRの解析により、ラジカルの固体内での配位(orientation)を知ることができる原理を先ず述べる。例えば第5図に示すようなラジカルを考えると、不対電子は4コの $\beta$ プロトンと1コの $\alpha$ プロトンと相互作用して、いわゆる超微細構造(hyperfine structure, hfs)を示す。 $\alpha$ プロトンとの相互作用は、等方的な $\sigma$ - $\pi$ 相互作用と、不対電子磁気双柱子とプロトン磁気双柱子の相互作用との和である。後者は異方性を持っているので、相互作用の大きさ $A\alpha$ は外部磁場とラジカルのなす角により変り、例えば図に示すように $C\alpha-H\alpha$ 方向に磁場がかかると10.4ガウス、 $\pi$ 電子軸方向にかかると21.8ガウス、両者に直交の方向(ジグザグ鎖方向)にかかると32.5ガウスになる。この $A\alpha$ の異方性を利用してラジカルの配位を知るわけである。\* 例えば照射されたマロン酸のESRスペクトルの異方性を解析して、生成ラジカルは $HOOC-\dot{C}H-COOH$ であること、およびその結晶内の配位と親分子の結晶構造を比べることにより、ラジカルになってもその炭素骨格の配置は変わらないことが結論された。<sup>142)</sup>同様の研究は他にも数多くある。高分子中に生成したラジカルのESRの異方性の解析から、高分子の配向度を論じた報告もある。<sup>148)</sup>このような方法を利用すれば、ラジカルが固体内で反応して別のラジカルになった場合、その配位の変化を知ることができよう。アクリル酸<sup>149)</sup>を $-196^\circ C$ で照射しESRの異方性を解析すると、親分子に1コの水素の付加した $CH_3-\dot{C}H-COOH$ ラジカルが生成していること、その炭素骨格は親分子と同じ配位をしていることがわかる。昇温により、それを開始ラジカルとする重合の起ることが期待される。その際二量体、三量体などで配位にどのような変化があるかを調べてみた。結果は、 $-78^\circ C$ 附近から開始ラジカルのスペクトルは3重項スペクトル( $-CH_2-\dot{C}H(COOH)$  propagating radical に対応する)に変化し、このスペクトルは異方性を示さない。したがって、重合が始まるとラジカルの配位は at random になるものと思われる。

次にESRの解析によりラジカルの形を知る根拠を述べる。再び第5図のラジカルで、不対電子と $\beta$ プロトンとの相互作用は超共役(hyperconjugation)による等方的なもので、 $\alpha$ プロトンの場合のように双柱子相互作用は距離\* が大きいと重要でない。したがって異方性も小さい。しかしこの相互作用の大きさ $A\beta$ は、 $C^2-C$ に垂直な断面へ $\pi$ 電子、 $C-H\beta$ を投影したとき、 $\pi$ 電子軸と $C-H\beta$ のなす角 $\theta$ により変る(第6図参照)。 $C^2$ の隣りがメチル基の場合この角度依存性は、

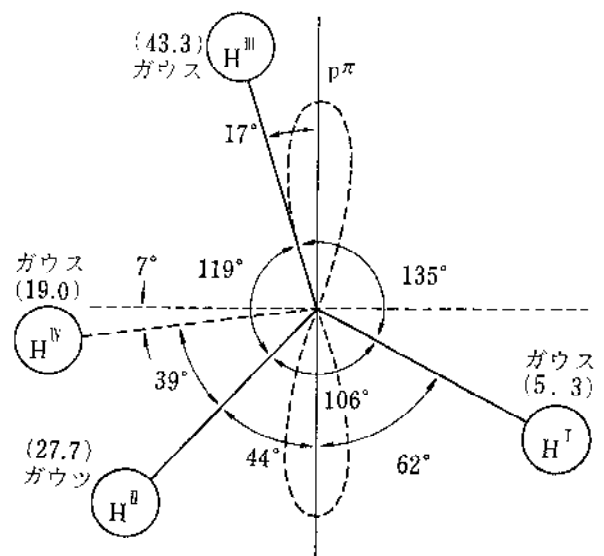
\*このような解析を行なうためには、単結晶あるいは配向試料を用いる必要がある。



第6図  $C^2-C\beta$  方向から眺めたアルキルラジカルの投影図

$$A\beta = K\cos^2\theta$$

なる式に従う。もしメチル基が自由廻転していると、明らかに3コの $\beta$ プロトンは等価で28ガウス(これは $K/2$ にあたる)の相互作用を示す。もし停止していると、それぞれの $\theta$ に対応した $A\beta$ を与える。このことを利用してラジカルの形を論じるわけである。たとえば、アラニンに生成する $CH_3-\dot{C}H-COO^-$ ラジカルのメチル基は、 $-196^\circ C$ では停止しており、その3コのプロトンの $A\beta$ はそれぞれ $A^I=5.3$ ガウス、 $A^{II}=27.7$ ガウス、 $A^{III}=43.3$ ガウス、



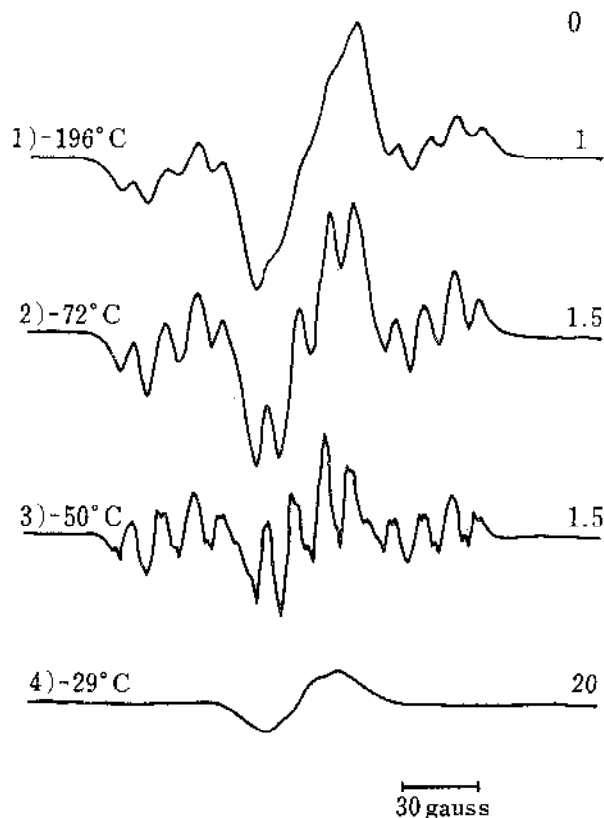
第7図 照射されたアラニンに生成する $CH_3-\dot{C}H-COO^-$ ラジカルの構造

\*双柱子相互作用は $1/r^3$ に比例する。

43.3II ガウスと求められる,<sup>150)</sup>上式を用いて $\theta$ が計算され, このラジカルのメチル基の位置は第7図に示すものになる. かなり“振れた”位置に停止していることがわかる. このようにして多くのラジカルの形が調べられたが, 多くの場合振れていることがわかった.  $C_2$  の隣りがメチレン基の場合,  $\theta=30^\circ$ が安定な形と考えられるが, コハク酸<sup>151)</sup>( $HOOC-\dot{C}H_2-CH_2-COOH$ )で $5^\circ$ , \* アジピン酸<sup>152)</sup>( $HOOC-(CH_2)_4-\dot{C}H-COOH$ )で $10^\circ$ 振れていることになる. アルキルハライドを照射し生成する末端ラジカル  $RCH_2\dot{C}H_2$  の場合でも,  $C-H\beta$  は  $\theta_1=15^\circ, \theta_2=45^\circ$ , すなわち $15^\circ$ 振れていることがわかった.<sup>153)</sup>このような固体内に生成するラジカルの振れた構造 (twisted structure) は何に起因するのか, またそのような振れが固体内のラジカル反応にどのような影響をもつものか, 今後の興味ある問題となろう.

### 3.4.5.2. ラジカルの運動

E S R スペクトルの線巾, 線間隔などから, ラジカルおよびその周囲の運動状態を知ることができる. 多結晶状態の固体に生成するラジカルは, その向きが at random であるため, 3.4.5.1. で述べた双柱状相互作用の大きさがまちまちで, 幅広いE S R スペクトルを与えることが多い. この時, ラジカルおよびその周囲が運動す



第8図 被照射ベンゼンE S R スペクトルの温度変化

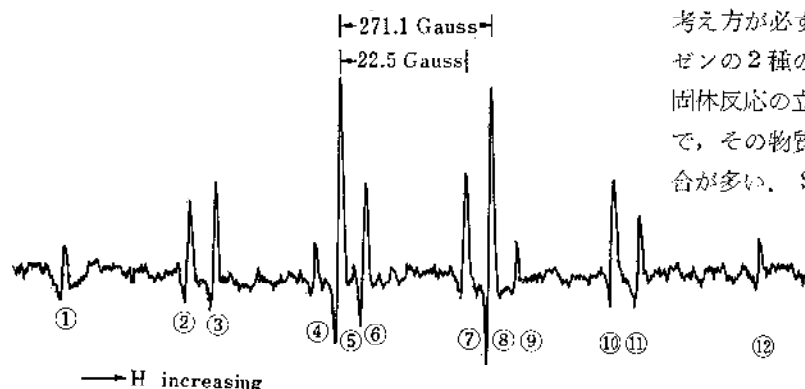
\*すなわち  $\theta_1=25^\circ, \theta_2=85^\circ$ .

ると, その速度が十分大きければ双柱状相互作用は平均化されて零になり, 等方的 hfs のみの残った鋭いピークのスペクトルになる (motional narrowing). 第8図にベンゼンについての結果<sup>154)</sup>を示す.  $-196^\circ C$  固体で照射すると同図(1)のスペクトル, すなわち主な3重項でその各ピークがさらに4重項にわかれたものが観測される. 温度を上げて測定すると, スペクトルの各線は $-173^\circ C$  付近から次第に鋭くなり 図(2)(3)に示すようになり, 再び冷却するともとの形にもどる. これは生成したラジカルの運動にもとづくスペクトルの motion narrowing である. それにともなってラジカル濃度も減少し始める. (3)のように鋭いスペクトルから, もとのスペクトルの各線はさらに細かい構造 (恐らく3重項) をもつことがわかる. 主な3重項, 4重項, および細かい3重項の分離巾はそれぞれ47.5ガウス, 10.4ガウス, および $\sim 2.5$ ガウスである. このスペクトルを与えるラジカルは理論的考察の結果, ベンゼンに水素の付加したシクロヘキサジェニルラジカル  $C_6H_7\cdot$  であることが明らかになった. このスペクトルの narrowing の始まる温度  $173^\circ C$  は, NMRの結果<sup>155)</sup>によるとベンゼン分子がその6回転軸のまわりに振動を始める温度で, 結局そのようないわばスケールの小さい運動で  $C_6H_7\cdot$  も運動を始め次第に減衰して行くことになる. なおこの  $C_6H_7\cdot$  は  $-32^\circ C$  で消滅し, 後に第8図(4)に示す1重項スペクトルが残る. これはフェニル基  $C_6H_5\cdot$  によるもので $0^\circ C$  まで生存し消滅する.

3.4.5.1. でアラニンに生成する  $CH_3-\dot{C}H-COO^-$  ラジカルのメチル基は,  $-196^\circ C$  で第7図に示すような位置に停止していることを述べたが, 温度が上るにつれて次第に廻転を始め室温では自由廻転に近くなる. 廻転につれてスペクトルの本数, 相対強度, 位置, 巾などが変化する.  $-196^\circ C$  では全部で $2^4=14$ 本 (実際には $2 \cdot 3$ の線は重なるので12本) であるが, 自由廻転状態では全部で5本 (強度比  $1:4:6:4:1$ ) になる.  $-15^\circ C$  付近から次第に廻転を始め (束縛廻転), 途中の温度ではスペクトルは複雑に変化する. この変化を解析して, 廻転の活性化エネルギーは  $3.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mole}$ , 頻度因子は  $(10 \pm 4) \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  と求められた.<sup>150)</sup>被照射ポリエチレンに生成するアリル型ラジカル  $-\dot{C}H_2-CH-CH=CH-CH_2-$  のメチレン基についても,  $-180^\circ C$  以下では  $\theta_1=27^\circ 30', \theta_2=41^\circ 49'$  と振れていること, 温度が上るにつれてスペクトルは複雑に変化し, それは上述の位置とそれの鏡映の位置 ( $\theta_1=41^\circ 49', \theta_2=27^\circ 30'$ ) の間でメチレン基が束縛振動をするというモデルで説明可能なことが示された.<sup>156)</sup>このようなラジカルの運動についての知見は, 固体内で起るラジカル反応の研究にも重要な知識を与え得るものであろう.

## 3.4.5.3. ラジカルの反応

E S Rでラジカルの反応を追跡することは可能であるが、実際に反応している状態で研究できれば、もっとも直接的な反応機構の研究手段になるに違いない。放射線化学の場合は、放射線を照射しながら測定することになるので、必ずしも容易でない。また、液体を照射しながら測定する場合を考えると、ラジカルの寿命は短かいので、その定常濃度をE S R装置の感度以上にするためには、かなり高い線量率で照射する必要がある。\* Fessendenらは、<sup>157)</sup>ファン・デ・グラーフ加速機の電子線を用いて液体エタン(-138°C)を照射しながらE S Rを測定し、定常的に生成するエチル基のスペクトルを得ることに成功した。第9図にそのようにして得られたスペク



第9図 EPR Spectrum of ethyl radicals observed during the radiolysis of liquid ethane at 135° K. Electron beam density was  $0.5\mu\text{a}/\text{cm}^2$  at 2.5 Mev corresponding to an absorbed dose rate of  $4 \times 10^8$  rad/hr.

トルを示す。液体であるために双核子相互作用による巾はなく、非常に鋭いスペクトルが得られている。これからエチル基の $\alpha$ プロトン、 $\beta$ プロトンの hf 結合定数を求めると、 $A_2 = 22.5 \pm 0.2$  Gauss  $A_1 = 27.1 \pm 0.2$  Gaussになる。ピーク⑤と⑥、および⑦と⑧の間に小さいピ

クが見られるが、これはメチル基によるもので、エチル基濃度の4%存在する。スペクトルの面積からエチル基濃度を求め、その生成量の線量率依存性を調べると0.47乗になり、ラジカルの減衰が2分子反応であることがわかる。適当な仮定をして、ラジカルの寿命は0.25m sec, 減衰の2次反応速度定数は  $4 \times 10^9 \text{ liters mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  と求められた。

このような研究は今後ますます盛んになり、反応機構解明のために直接的なまたしばしば結論的な結果が得られるであろう。いっぽう低温固体で照射して生成ラジカルを捕捉しておき、照射後E S Rを測定する研究は、反応の立場からは間接的であるには違いないが、やはり反応についてある知識を与えてくれるに違いない。例えば3.4.5.2.で、ベンゼンを-196°Cで照射すると  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$

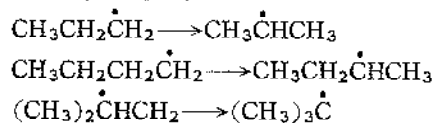
と  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  が生成すること、前者はベンゼン分子の6回転軸まわりの振動とともに運動し減衰し始めて-32°Cで消滅、後者は0°Cで消滅することを述べた。ラジカルが減衰することは何か反応が起ったことを示していよう。この場合、両者がお互いに再結合して  $2(\text{C}_6\text{H}_7\cdot)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\cdot$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ ,  $2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot)$ などを生成するものと考えられる。このような点を確かめるには、昇温後の生成物分析、減衰反応の速度論的研究をすることが有用であろう。ベンゼンについては液体照射での初期生成物がくわしく調べられており、ビフェニル、フェニルシクロヘキサジエン、ピシクロヘキシルジエニル、フェニルシクロヘキサンの生成が認められている。<sup>158)</sup>この結果をただちに上記固体照射の実験と比べるのは問題があるが、上記にのべた考え方が必ずしも無理でないことを示していよう。ベンゼンの2種のラジカルが異なる減衰の仕方をするのは、固体反応の立場から興味深い。固体に生成するラジカルで、その物質が転移点を持つときその温度で減衰する機会が多い。Semenovはこのような結果を表にまとめている。<sup>143)</sup>二・三の例を示すと、シクロヘキサ

ンに生成するシクロヘキシルラジカルは、-86°C結晶格子再配置の温度で減衰する。融点は7°Cである。硝酸アンモニウムは融点(170°C)までに4つの

結晶系変化の転移点を持っているが、生成したラジカルはもっとも低温の転移点(-16°C, tetragonal から rhombicへ)で消滅する。\*このような現象は固体反応の本質的な様相を示しているものと考えられる。

## 3.4.5.4. ラジカルの異性化

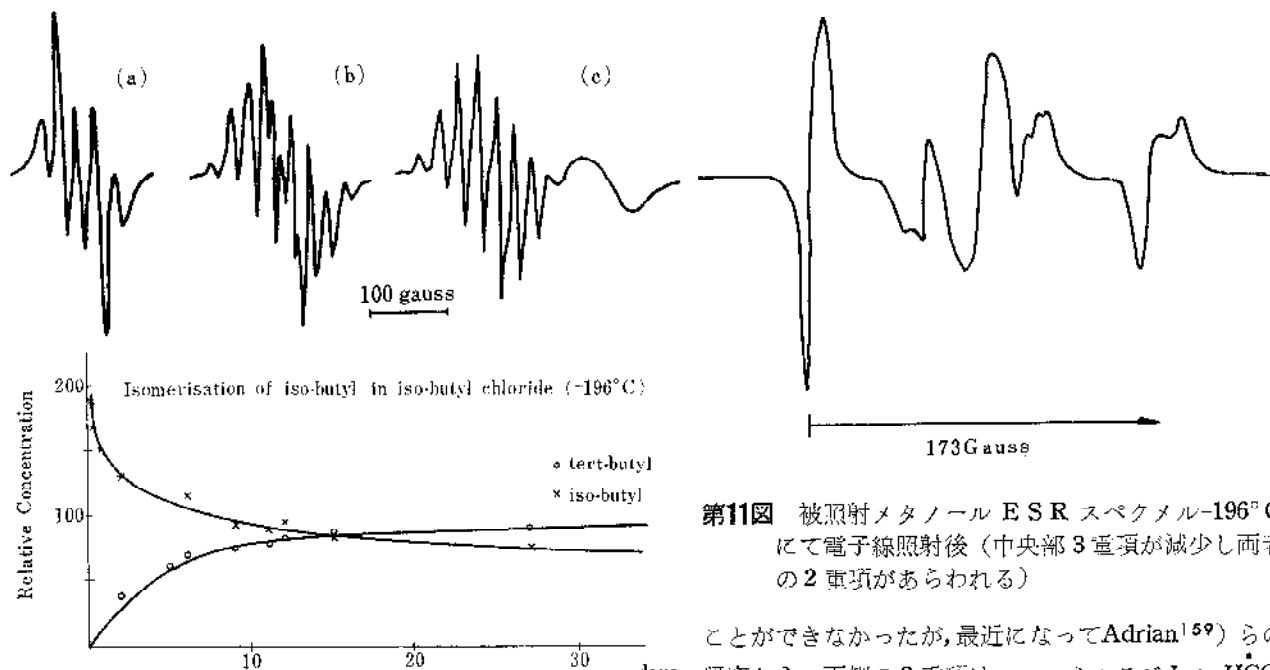
Ayscoughら<sup>153)</sup>はアルキルハライドを-196°Cで照射し、脱塩等により生成するアルキルラジカルをE S Rにより研究し、次のような異性化反応が-196°C固体で起ることを見出した。



このうちイソブチルラジカルの t-ブチルへの異性化の有様を第10図に示す。同図の結果は塩化物を照射した場合であるが、同様の結果は臭化物、ヨード化物についても得られた。照射直後のスペクトル(第10図a)は強度比1:2:2:2:1の5本であるので、イソブチルラジカル  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$  に同定される\*。41H後のスペク

\*ラジカルの2分子反応の減衰を考え、その速度定数の上限と考えられる。  $10^{11}(\text{R})^2 \text{ mole liter}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  を用いると、約  $10^8$  ラド/hrの線量率で照射することが必要になる。<sup>20)</sup>

\*\*なお、Semenov はいわゆる thermoluminescence (低温で照射された物質が昇温時に発する発光のこと)の glow curve のピーク温度と、ラジカル減衰温度なども比較している。



第10図 イソブチルラジカル  $(\dot{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{CHCH}_2$  の *t*-ブチルラジカル  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  への異性化. 塩化イソブチルを  $-196^\circ\text{C}$  で照射.  
(a) 照射直後 (b) 4日後 (c) 41日後

トルCは外見が10本で, 容易に *t*-ブチルラジカル  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  に同定される\*\*. 途中の4日後のスペクトルbは両成分の混じたものである. 結局, 照射直後に生成している  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$  は次第に  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  に異性化して行くことがわかる. この有様は濃度で示したものが同図のグラフである. このイソブチルラジカルの減少をプロットして, それが一次反応に従うこと, その速度定数は約  $0.1\text{day}^{-1}$  であることがわかった\*. おそらく分子内プロトン移動による異性化であり, もし頻度因子を  $10^{13}$  と仮定すると活性化エネルギーは  $7\text{kcal/mole}$  程度になる. *t*-ブチルハライドを照射して得られる *t*-ブチルラジカルは逆の異性化をしない.

3.4.5.5. ラジカルの変化

メタノールを  $-196^\circ\text{C}$  で照射すると3重項スペクトル(第11図の中央部)が得られ, これは  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  が生成していることを示している. 昇温してもこのスペクトルのままで減衰する. alger<sup>158)</sup> らはこのスペクトルを示す試料に  $-196^\circ\text{C}$  で紫外線を照射したところ, この3重項は減少し両側に基だ特徴的な2重項の出現することを見出した(第11図). 当時彼等はこの変化につき解釈する

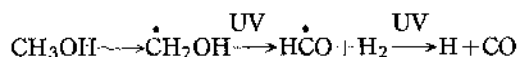
\*  $A\alpha = 21.5$  ガウス  $A\beta = 51$  ガウス

\*\* 実際, *t*-ブチルハライドを照射したときに得られるスペクトルと同じである.

\* 臭化物, ヨー化物の場合でも同じオーダーの値である.

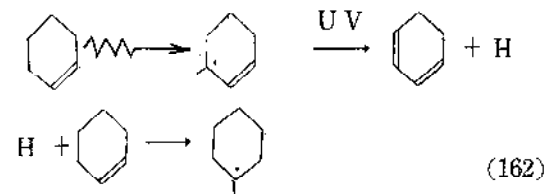
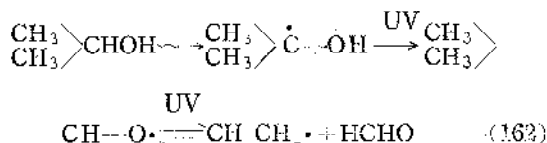
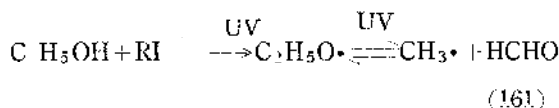
第11図 被照射メタノール ESR スペクトル  $-196^\circ\text{C}$  にて電子線照射後(中央部3重項が減少し両側の2重項があらわれる)

ことができなかったが, 最近になって Adrian<sup>159)</sup> らの研究から, 両側の2重項はフォルミルラジカル  $\dot{\text{H}}\text{C}\text{O}$  によることが明らかになった. したがって次の反応が起ることになる.



実際メタノールを放射線照射した後で紫外線を照射すると, 水素や一酸化炭素の収量が増すことも見出されている.<sup>160)</sup>

このようなラジカルの光化学反応については, 次のような数例の研究があるが, これらはまだ上例のように確実な結論でないものもあり, 今後の研究により確立されるものと思われる.



3.4.5.6. 新しい型のラジカル

普通の有機ラジカルでは, その不対電子の存在する炭素原子は  $\text{SP}^2$  混成で平面構造をとり, その面に垂直方向に  $\pi$  軌道があってそれに不対電子が局在化している. 照射により固体内に生成するラジカルの場合も同様で, たとえばメタンを  $4^\circ\text{K}$  で照射して生成するメチル基は,



平面構造 (SP<sup>2</sup> 混成) であるとして理論的に計算される hf splitting value を持つ。したがって、ラジカルになる時に SP<sup>3</sup> から SP<sup>2</sup> に混成が変わる。ところで、3.4.5.5. で述べたように、フォルミルラジカルのスペクトルは甚だ特徴的な 2 重項で、その分離巾は 137 ガウスである。もし不対電子が  $\pi$  軌道に入っていると分離巾はせいぜい 23 ガウス程度であり、上の値ははるかに大きい。いっぽう、このラジカルの構造については閃光分解法により研究されており、基底状態では bent ( $\angle \text{HCO} = 120^\circ$ ) した <sup>2</sup>A' 状態であることがわかっている。したがって不対電子は炭素の  $\pi$  軌道でなく  $\sigma$  軌道に局在していることになる。上記の ESR の著しく大きい分離巾もこの構造に基づいて説明できる。<sup>159)</sup> 逆に  $\alpha$  軌道に不対電子の存在するラジカルは、甚だ特徴的なスペクトルを表わし得るわけである。このようないわば従来の " $\pi$ " ラジカルに対し " $\sigma$ " ラジカルとでもいうべき型のラジカルは、どのような新しい性質や反応性をもつのか興味深い。

### 3 章 の 文 献

- 1) F.D. Greene : J. Am. Chem. Soc., 77, 4869 (1955).
- 2) J.H. Raley, F.F. Rust, W.E. Vaughan; J. Am. Chem. Soc., 70, 88 (1948).
- 3) Banes, Fitz Gerald, Nelson: U.S.P. 2,585,732 (1952).
- 4) J.C. Allen et al: Chem. & Ind., 1961, 830.
- 5) G.I. Nikishin, Yu. N. Ogibin, A.D. Petrov; Izvest Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk., 1961, 1487.
- 6) J.C. Allen, J.I.G. Cadogan, D.H. Hey : Chem & Ind., 1962, 1621.
- 7) M.S. Kharasch, P.S. Skell, P. Fisher : J. Am. Chem. Soc., 70, 1055 (1948).
- 8) A. Steitg, Jr., T.P. Moole, Jr. : Ind, Eng. Chem. Process Design and Development, 1962, 132.
- 9) G.I. Nikishin, Yu. N. Ogibin, A.D. Petrov : Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk., 1961, 1326.
- 10) G.I. Nikishin, G.V. Somov, Van. Shuni-Fu, A.D. Petrov, Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel Khim. Nauk., 1962, 146.
- 11) M.S. Kharasch, B.M. Kuderna, W. Nudenberg; J Org. Chem., 18, 1225 (1953).
- 12) A. Rieche, E. Gründemann, E. Schmitz : Angew Chem., 74, 182 (1962).
- 13) G.I. Nikishin, G.V. Somov, A.D. Petrov. Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Khim. Nauk., 1961, 2065.
- 14) C.E. Stoops, C.L. Furrow : J. Org. Chem., 26, 3264 (1961).
- 15) T.J. Wallance, R.J. Gritter : J. Org. Chem., 26, 5256 (1961).
- 16) T.J. Wallance, R.T. Gritter : J. Org. Chem., 27, 3067 (1962)
- 17) R.J. Gritter, T.J. Wallance : J. Org. Chem., 26, 282 (1961)
- 18) W.H. Urry, O.O. Juveland : J Am. Chem. Soc., 80, 3322 (1958)
- 19) H.B. Henbest, R. Patton : J. Chem. Soc., 1960, 3557.
- 20) A. Rieche, E. Schmitz, E. Gründemann, Angew. Chem., 73, 621 (1961).
- 21) D. Elad : Chem. & Ind., 1962, 362.
- 22) D. Elad: Proc. Chem. Soc., 1962 225.
- 23) D.D. Coffman, E.L. Jenner, R.D. Lipscomb : J. Am. Chem. Soc., 80, 2864, (1958).
- 24) D.D. Caffman, E.L. Jenner, R.D. Lipscomb : J. Am Chem, Soc., 80, 2872 (1958).
- 25) 庄野, 飯岡, 小田 : 日化, 81, 1344 (1960).
- 26) E.G.E. Hawkins : J. Chem. Soc., 3463 (1955).
- 27) N. Brown et al : J Am. Chem. Soc., 77, 1756 (1955).
- 28) M.S. Kharaseh, W. Nudenberg : J. Org Chem., 19, 1921 (1954).
- 29) G.B. Payne, C.W. Smith : J. Org. Chem., 23, 1066 (1958).
- 30) F. Minisci : Gazz. Chem. Ital., 89, 1910 (1959).
- 31) F. Minisci : Gazz. Chem. Ital., 89 1941 (1959); C.A., 55., 5375 (1961).
- 32) F. Minisci : Gazz Chem. Ital., 89., 2428 (1959); C.A., 55, 6405 (1961).
- 33) F. Minisci : Gazz. Chem. I tal, 89, 2438 (1959).
- 34) J.K. Kochi : J Am. Chem. Soc., 78 4815 (1956).
- 35) J.K. Kochi : J. Am Chem Soc., 79, 2942 (1957)
- 36) J. Kumamoto, H. De La Mare, F. Rust : 82, 1935 (1956).
- 37) F. Minisci, R. Galli, U. Pallini : Gazz. Chim. I. tal., 91, 1023 (1961).
- 38) F. Minisci, R. Galli : Tetrahedron Letters, 1962, 553.
- 39) G. Sosnovsky, N. C. Kang : Org. Chem., 25, 899 (1960)
- 40) J.K. Kochi : J. Am Chem. Soc., 83, 3162(1961).
- 41) J.K. Kochi : Tetrahedron, 18, 483 (1962).
- 42) M.S. Kharasch, G. Sosnovsky, N.C. Yang : J. Am. Chem. Soc., 81, 5819 (1959).
- 43) G. Sosnowsky : J. Org. Chem. 25, 874 (1960).
- 44) G. Sosnovsky : Tetrahedron, 13, 241(1961).
- 45) G. Sosnovsky : J. Org. Cham., 26, 282 (1961).
- 46) G. Sosnovsky ; N.C. Yang : J. Org. Chem., 25, 899 (1960).
- 47) M.S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 64, 329 (1942).
- 48) M. Wiznen, ibid., 83, 3014 (1961).
- 49) C. Walling, ibid., 82, 6108 (1960); 83., 3877 (1961) F. Greene, i bid., 84, 2463 (1962).
- 50) C. Walling, ibid., 84, 3326 (1962)
- 51) T. Cairus, J. Org.Chem., 21, 140 (1956).

- 52) E. Jenne, *ibid.*, 27, 1031 (1962).  
 53) F. Grene, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2463 (1962).  
 54) M. Naylor, *J. Org. Chem.*, 18, 115 (1953).  
 55) E. Müller, *Ber.*, 87, 1282, 1291 (1954). 90, 1188 (1957).  
 56) Kabasakalian, *J. Am-Chem. Soc.*, 84, 2711, 2716, 2718, 2723 (1962).  
 57) D. Barton, *ibid.*, 82, 2640 (1960). 83, 4076 (1961).  
 58) O. Jeger, *Experientia*, 16, 21 (1960). L. Vellnz, *Compt. rend.*, 725 (1960).  
 59) W. Dauben, *Tetrahedron*, 12, 186 (1961).  
 60) J. Rigaudy, *Tetrahedron Letters*, 95 (1961).  
 61) W. Dauben, *Tetrahechon*, 12, 186 (1961)  
 62) O. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6685 (1958)  
 63) G. Büchi, *ibid.*, 82, 4333 (1960) J. Hurst, *Proc edings*, 116 (1961)  
 64) O. Chapman, *J. Org. Chem.*, 26, 4185 (1961)  
 65) S. Chappell, *Chem & Ind.*, 1962 131 W. Dauben, *J. Org. Chem.*, 27, 1910 (1962).  
 66) A. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4867 (1952)  
 67) S. Cristol, *ibid.*, 80, 1950 (1958).  
 68) G. Gardner, *ibid.*, 79, 6334 (1957).  
 69) L. Horner, *Ber.*, 91, 430 (1958).  
 70) L. Horner, *ibid.*, 88, 934 (1955).  
 71) M. Cava, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2260 (1958).  
 72) M. Cava, *J. Org. Chem.*, 27, 1908 (1962).  
 73) J. Wilson, *J. Chem. Phys.* 11, 369 (1943). R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5891 (1959).  
 74) M. Cava, *ibid.*, 81, 4266 (1959).  
 75) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2126.  
 76) J. Fulton, *Brit. J. Pharmacol.*, 3, 75(1948).  
 77) G. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2841(1962).  
 78) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2126.  
 79) A. Schönberg, *ibid.*, 1951, 1368.  
 80) E. Zararin, *J. Org. Chem.*, 24, 49 (1958).  
 81) W. Davies, *J. Chem. Soc.*, 1955, 314.  
 82) A. Schönberg, *ibid.*, 1950, 374.  
 83) R. Anet, *Can. J. Soc.*, 40, 1249 (1962).  
 84) R. Cookson, *Proceedings*, 11 (1959).  
 85) P. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6150 (1958).  
 86) E. Taylor, *Tetrahedron Letters*, 1960, No. 25, 1  
 87) P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2344 (1962).  
 88) G. Becktenwald, *ibid.*, 75, 3028 (1953).  
 89) G. Griffin, *Tetrahedron Letters*, 1960, No. 3, 13  
 90) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5819 (1958). R.B. Woodward, *Tetra hedron*, 5, 70 (1959). J. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2198 (1961).  
 91) P. Eaton, *ibid.*, 84, 2344, 2454 (1962).  
 92) 水口純著“電解工業” P. 261, 日刊工業新聞社 (1960).  
 93) Weedon, “Advances in Organic Chemistry”  
 94) Lippincott and Wilson, *J.A.C.S* 78 4290 (1956).  
 95) T. Dickinson and W.F.K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.* 58 382~404 (1962)  
 96) M. Finkelstein and R.C. Peterson, *J. Org. Chem.* 25 136 (1960)  
 97) L. Ebersson, *J. Org. Chem.* 27 2329 (1962)  
 98) Fichter und. Stenzel, *Helv. Chim. Acta*, 22 971 (1939)  
 99) Fichter und Meyer, *ibid.*, 17, 535. (1934)  
 100) Breederveld and Kooyman *Rec. Trav. Chim* 76. 297 (1957)  
 101) P.J. Bunyan and D.H. Hey. *J. Chem. Soc.*, 324 (1962)  
 102) P.T. Bunyan and D.H. Hey. *ibid.*, 2771 (1962)  
 103) P.T. Bunyan and D.H. Hey. *ibid.*, 1360 (1962)  
 104) L. Fieser, R.C. Clapp and W.H. Daudt., *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2052 (1942)  
 105) Hayashi and Wilson. 未発表結果.  
 106) 小山, 大平, 堤, 大阪大学工学部報告. 12, 463(1962)  
 107) S. Goldschmidt und E. Stöckel., *Chem, Ber.* 85 630 (1952) S. Goldschmidt. *Angw Chem.* 69, 132 (1957)  
 108) Coffman and Jenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86. 2872, (1958)  
 109) R.V. Lindsey JR, and M.L. Peterson *J. Amer. Chem. Soc* 81 2073 (1959)  
 110) M. Ya. Fioshin *etal.*, *Chem. Abst.* 55 18586 (1961)  
 111) W.B. Smith, and H. G Gilde *J. Amer. Chem. Soc.* 81 5325 (1958)  
 112) W.B. Smith and H.G. Gilde *ibid.*, 83 1355 (1961)  
 113) W.B. Smith and H.G. Gilde *ibid.*, 82 659 (1960)  
 114) M.J. Allen “Organic Electrodc Processes” P.163 Chaman & Hall (1958)  
 115) M.J. Allen “Orgnic Electrodc Poresses” P. 117 Chapman & Hall (1958)  
 116) 井上, 松岡, 松岡, 小山, 堤, ラジカルを用いる合成反応討論会講演 (1962)  
 117) W.V. Evans, R. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 2865 (1942)  
 118) K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Z. anorg. u. allgem. Chim.* 283, 414, (1956), *Angew. Chem.*, 67, 424 (1955) K. Ziegler. H. Lehmkuhl, E. Lindner, *Chem, Ber.*, 92 2320 (1959)  
 119) K. Ziegler und. O.W. Steudel *Ann.*, 652 1 (1962)  
 120) A.H. Maki and D.H. Geske *J. Chem. Phys.* 30, 1356 (1959)  
 121) Tsu Tzu Tsai, W.E. McEwen and J. Kleinber, *J. org. Chem.* 26 318 (1961)  
 122) 文献 114) の P. 47.  
 123) B. Emmert, *Ber.* 42 1507 (1909), *ibid* 45, 430. (1912) *ibid* 42, 1997 (1909)  
 124) M. Finkelstein. R.C. Detersen, S.D. Ross. *J. Amer. Chem-Soc.* 81 2361 (1959) M. Finkelstein, R.C. Detersen, S.D. Ross. *ibid* 82 1582 (1960)  
 125) L.W. Marple *etal.*, *T. Electro Chem. Soc.*, 107, 437 (1960)  
 126) L. Rosenthal, R.J. Lacoste, *J. Amer. Chem. Soe.* 81, 3268 (1959)  
 127) P.T. Elving I. Rosenfhai, J.R. Hayes and A.J. Martin. *J. Anal. Chem.* 33 330 (1961)  
 128) S. Wawzonek and R.C. Duty, *J. Electro Chem. Soc.*, 1138 (1961)  
 129) M. Haissinsky (ed), *Action chimiques et biolo-*

- giques des radiations, Masson et Cie (1958) : H. Mohler, *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen*, Verlag H.R. Sauerländer & Co. (1958) : A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press (1960) : A.J. Swallow, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon Press (1960) : A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers (1962) : A.O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, D. Van Nostrand Co. Ltd. (1961) : 志田正二, 放射線化学, 日刊工業新聞社 (1960) : 雨宮綾夫編, 放射線化学入門, 上下, 丸善 (1962) .
- 130) 祖父江寛放射線化学とその化学工業への応用, 化学と工業, 13, 495(1960) : 岡野皓文, 放射線化学, 有機合成化学協会誌, 20, 127(1962) : 志田正二, 放射線化学の進歩, 化学と工業, 15, 806 (1962)
- 131) 岡村誠三, 化学と工業, 14, 782 (1961).
- 132) L.C. Anderson, C.G. Bray, and J.J. martin, *Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, 15, 2'15 (1956).
- ③ 鶴田高司, 志田正二, 九里善一郎, 放高協年報 2, 443 (1960).
- 134) 広田鋼蔵, 放高協定期講演会要旨 (1960).
- 135) 堀田寛, 寺川彰, 島田一夫, 鈴木伸武, 金沢伸江 第5回放射線化学討論会 (1962).
- 136) 広田鋼蔵, 越智博, 畑田元義, 放高協年報, 2, 173 (1960) .
- 137) 桜田一郎, 化学, 15, 828 (1960)
- 138) R.L. Platzman, *Int. J. Appl. Rad. and Isotopes*, 10, 116 (1961).
- 139) P.S. Rudolf and C.E. Melton, *J. Phys. Chem.* 63, 916 (1959), *J. Chem. Phys.* 32, 1128 (1960).
- 140) 内外の多くの報告があるが, このデータは Enikolopyan らの結果から採った. 文献 (15) に引用されている.
- 141) E.J. Lawton, W.T. Grubb, and J.S. Balwit, *J. Polymer Sci.*, 19, 455 (1956).
- 142) U. Fano, *Comparative Effects of Radiation*, Burton, Kirby-Smith, Magee 編, John Wiley & Sons, Inc. (1960), P.14.
- ③ N.N. Semenov, Plenary lecture at the 18th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Canada, 1961.
- 144) R.L. Mc Carthy and A. MacLachlan, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1187 (1960) : 57, 1107 (1961) : *The 5th Int. Symposium on Free Radicals*, Paper No. 43, Sweden, 1961.
- 145) L.M. Dorfman, I.A. Taub, and R.E. Bühler, *J. Chem. Phys.*, 36, 549, 3051 (1962).
- 146) 大西俊一, 最新の化学とその応用, 第12巻, P. 60 (1960).
- 147) H.M. Mc Connell, C. Heller, T. Cole and R.W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 766 (1960).
- 148) 枯木隆男, *J. Chem. Phys.* 36, 575 (1962). 大西俊一, 杉本俊一, 仁田勇, 第1回 ESR 討論会(1962).
- 149) 堀路佑治, 大西俊一, 仁田勇, *J. Polymer Sci.*, 印刷中.
- 150) 宮川一郎, 伊藤公一, *J. Chem. Phys.*, 36, 2157 (1962).
- 151) D. Pooley and D.H. Whiffen, *Mol Phys.*, 4, 81 (1961).
- 152) J.R. Morton and A. Horsfield, *Mol. Phys.*, 4, 219 (1961).
- 153) P.B. Ayscough and C. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1477 (1962), : *The 5th Int. Symposium on Free Radicals*, paper No.4, Sweden, 1961.
- 154) 大西俊一, 種井忠義, 仁田勇, *J. Chem. Phys.* 37, Nov (1962).
- 155) E.R. Andrew and R.G. Eades, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A218, 537 (1953).
- 156) 大西俊一, 杉本俊一, 仁田勇, *J. Chem. Phys.*, 37, 1283 (1962).
- 157) R.W. Fessenden and R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 33, 935 (1960).
- 158) R.S. Alger, T.H. Anderson, and L.A. Webb, *J. Chem. Phys.*, 30, 695 (1959)
- 159) F.J. Adrian, E.L. Cochran, and V.A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, 36, 1661 (1962).
- 160) R.H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, 65, 2144 (1961).
- 161) Boubnov, Fok, Shelémov, *The 4th Int. Symposium on Free Radicals*, Washington D.C., 1959, にて V.V. Voevodsky が引用
- 162) 大西俊一, 中島義玄, 畑田元義, 仁田勇, 第1回 ESR 討論会 (1962).