

加速器の反応化学への応用

—パルスラジオリシス法について—



技術解説

1. はじめに

加速器は素粒子や原子核の研究を中心に大型化の一途をたどり、そのエネルギーもTeVの加速器が計画されるに至っている。一方では診断薬に代表される短寿命の放射性同位体の製造やガン治療を目的とした小型加速器の開発も進められている。さらに固体表面やイオンビームによる材料改質など新材料の開発を目的とする研究が計画され、実行の段階にきている。さらに、加速粒子（電子、陽電子）から放射される極めて強度の高い硬X線から紫外光までの幅広いスペクトルを持つSOR光を工場単位で利用するために加速器の小型化（加速効率の向上）や超伝導マグネットを用いたSORリングの小型化の開発も進められている。ここでは、加速器のこれら広範な利用のうち、化学反応の機構的研究に加速器がどのように利用されているかについて、著者らの最近の研究を例にその一端を紹介する。

2. 電子線型加速器

パルスラジオリシスに使用されている加速器には線型加速器、バンデグラーフ、フェベトロンがある。しかし、最も多く使用されているのは線型加速器（通称ライナック）である。以下に阪大産研のライナックを例にそのしくみを述べる¹⁾。

電子の加速にはクライストロンによって増幅されたマイクロ波（周波数1.3GHz、電力25M

木村徳雄* 高椋節夫**

W) が用いられ、電子銃から入射された3ナノ秒～2.5マイクロ秒（パルス幅は任意に選択できる）の電子線パルス（～100kV）が加速管内を通過するとき、加速空洞内に発生するマイクロ波の加速電界の作用を受けて最高エネルギー38MeV、ビーム電流20Aのビームが得られる。

ピコ秒電子線パルスを発生させるには、加速マイクロ波の一周期内（770ピコ秒）に入射する必要がある。しかし、このような短かいパルス幅で大電流の電子線パルスを発生させることは非常に困難であるため、図1に示すようなサブハーモニックプリバンチャー（SHPB：108MHz 2台と216MHz 1台）が使用される。電子

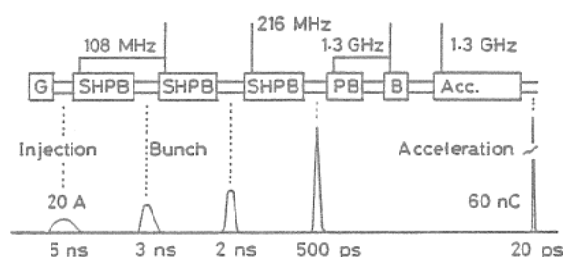


図1 加速器の構成

銃から入射された5ナノ秒の電子線パルスは3台のSHPBで速度変調を受け、プリバンチャー（PB）に到達した時には500ピコ秒以下に圧縮されている。さらにPBとバンチャー（B）を通過すると約20ピコ秒に圧縮され、主加速管（Acc.）で所定のエネルギーに加速され、トランスポート系を通過して各実験ポートに導かれる。

3. パルスラジオリシス法

パルスラジオリシス法とは、試料を電子線パルスによって照射し、生成した短寿命中間体を光吸収、発光、ESR、電導度等の測定を通して直接観測し、その動的挙動を明らかにする手法である。この方法は原理的にはレーザーホト

*木村徳雄(Norio KIMURA), 大阪大学産業科学研究所, 放射線実験所, 助手, 放射線化学

**高椋節夫(Setsuo TAKAMUKU), 大阪大学産業科学研究所, 放射線科学研究部, 教授, 工学博士, 放射線化学・光化学

リシスと同じであって、違うのは照射に電子線パルスを使う点である。

このパルスラジオリシス法はHartとBoagが水和電子の吸収スペクトルを記録した時から始まり、その後の加速器および測定機器の進展により、ナノ秒からサブナノ秒の分解能を持つシステムが比較的容易に利用できるようになり、寿命の短い反応中間体についても研究が行なえるようになってきた。この手法は高分子化学、物理有機化学、無機化学および生物化学の分野まで広く利用されるようになってきている。阪大産研のナノ秒パルスラジオリシスシステムを図2に示す。

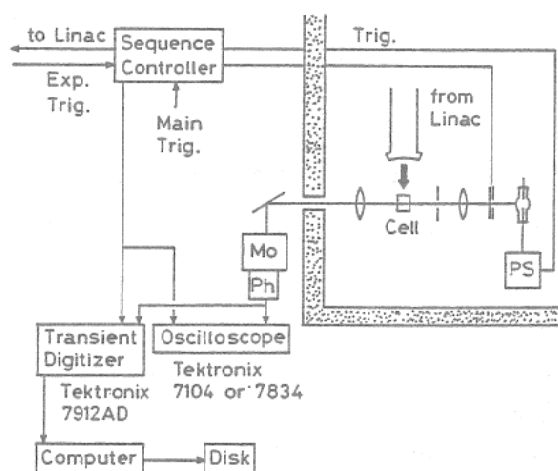


図2 ナノ秒パルスラジオリシスシステム Mo: モノクロメーター, Ph: 光電子増倍管, PS: Xeランプのパルス電源

このシステムは一般にパルスラジオリシス法で用いられているのと基本的には同じであるが、光電子増倍管の周辺回路を工夫することによって600ピコ秒の時間分解能(図3)で吸収測定が可能であり、ピコ秒電子線パルスと組合せて反応中間体の速い時間帯での実時測定が可能である。このシステム以外にもストロボ法やストリークカメラを用いたシステムが使用されているが紙面の都合上割愛した。

4. ラジカルイオンの反応

ラジカルイオンは合成化学的に有用な活性中間体であり、光反応や電極反応で生成するラジカルイオンを用いて付加、置換、還元、二量化

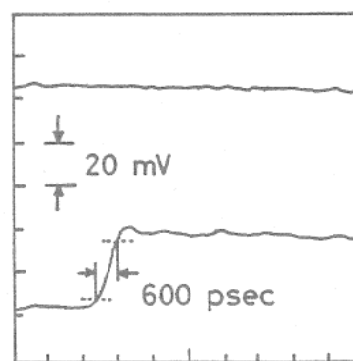


図3 ピコ秒パルスラジオリシスで生成する水和電子(600nm)に対する光電子増倍管の応答

など、合成化学的に重要な反応が数多く見出されている。

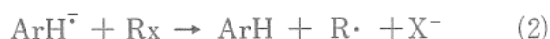
一方、放射線化学的手法を用い、溶媒の種類や反応条件などを選択すれば、溶質のラジカルイオンを選択的に生成させることが可能である。さらに、パルスラジオリシスの手法を用いることにより、これら活性種の動的な挙動やスペクトルを精度よく解析することができる。

1) ω -ハロケトンラジカルアニオンの分子内 S_N2 と電子移動反応²⁾

アニオンと極性分子の間で起る S_N2 反応のような、一見通常の極性機構で進行しているように見える反応でも、電子移動過程を伴う場合もあり、化学反応における電子移動過程の重要性が指摘されている。

一方、電子移動と S_N2 反応の識別方法が論じられているが、一般的な判定方法はまだ確立されていない。Scheme Iに示すように、電子移動でも S_N2 でも同一の生成物を与える場合が多いので、生成物は反応機構判定の根拠とはならない³⁾。

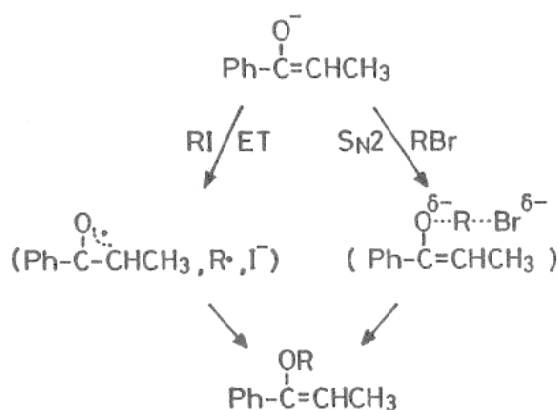
芳香族化合物(ArH)の一電子還元で生成するラジカルアニオンの代表的な反応にハロゲン化合物(RX)との反応があり、芳香族化合物の還元的アルキル化が起るので合成化学的にも有用である。反応機構は反応(1)~(4)のように電子移動を含む機構が推定されている⁴⁾。



しかし、電子移動機構よりも $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応(5)が支持される例も見出されている⁵⁾。この初期電子移動過程については直接的な実証が重要と考えられる。



そこで著者らは、電子補捉サイトと反応中心であるハライドをメチレン鎖で分離した化合物($\text{BZ}_{\text{X}}-n$)の分子内反応について検討した。



Scheme I

$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ ($\text{I}, \text{BZ}_{\text{X}}-n$)	X	n
	Cl	2, 3, 4
	Br	2, 3, 4, 5
	I	3, 4, 5

図4に $\text{BZ}_{\text{Br}}-n$ のヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)溶媒中、パルスラジオリシスで観測された過度吸収スペクトルを示す。パルス直後に観測された λ_{max} 330および490nmのケトンラジカルアニオン(2)の減衰は一次の動力学に従い、その速度が1の濃度に依存しないことから、一分子過程を示している。減衰の一次の速度定数(k, s^{-1})を γ ラジオリシスの結果と共に表1に示す。減衰の速度定数はメチレン鎖長 n が大きくなるほど遅くなり、同じメチレン鎖

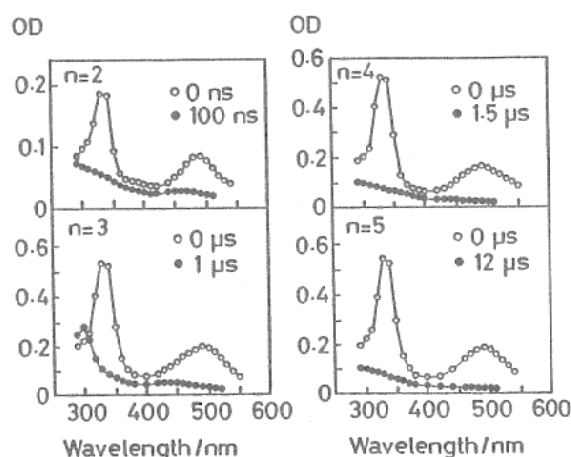


図4 $\text{BZ}_{\text{Br}}-n$ のパルスラジオリシスによる過度吸収スペクトル。3mM; 溶媒: HMPA; パルス幅: 8 ns; 線量: 0.7 kGy /pulse

表1 1 のパルスラジオリシスおよび γ -ラジオリシス^a

x	n	$\log k/\text{s}^{-1}$	G(5) ^b
Cl	2	6.9	2.0
Cl	3	5.5	0.1
Cl	4	5.4	0.1
Br	2	7.3	2.1
Br	3	6.5	0.1
Br	4	6.4	1.8
Br	5	5.4	1.8
I	3	7.9	1.9
I	4	7.8	2.0
I	5	7.0	1.8

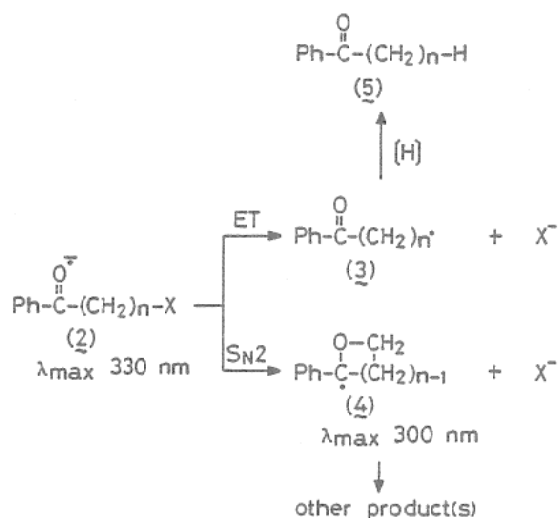
a 1 : 50mM, 溶媒: HMPA, 照射線量: 2.3kGy.

b 100eV 収率

長でもハロゲンの種類によって変化し、 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順で速度の増大が認められる。この傾向はアルキルハライドの還元電位の順に対応する。

一方、 $\text{BZ}_{\text{Cl}}-3$ 、 $\text{BZ}_{\text{Cl}}-4$ および $\text{BZ}_{\text{Br}}-3$ ではラジカルアニオン(2)の減衰の後に、300nm付近に吸収極大を持つ長寿命成分が観測された。このスペクトルは、 α -メトキシベンジルラジカル($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOMe}$, λ_{max} 300 nm)に類似することから、ラジカルアニオン(2)の一分子過程で生成したケチル型ラジカル(4)と同定

され、これは分子内S_N2反応の起っていることを示唆する。上記以外の化合物では300nmの吸収は弱く、HMPA溶媒中の溶媒和電子の生成量(吸収エネルギー100eV当りの生成量G=2.3)に近い値(G=1.8~2.1)でアルキルフェニルケトン(5)が生成していることから、これらの化合物では、分子内電子移動反応が優先して起っていることは明らかである。



Scheme II

しかし、300nmバンドが強く観測された化合物ではアルキルフェニルケトン(5)の生成のG値が0.1以下と非常に小さく、この結果からもS_N2反応が支持される。

以上の結果から、主反応が電子移動かS_N2かはC-X結合の還元的解離の容易さ、すなわちハライドの還元電位(E⁰, V: C-Cl > C-Br > C-I), C-X結合の解離エネルギー、およびS_N2遷移状態の環状構造による安定化、などの因子が影響を及ぼしていることが明らかとなった。

2) 反応速度に対する溶媒効果

BZx-n (x=Cl, Br, I; n=3, 4) のジメチルアセトアミド(DMA), ジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルスルホキシド(DMSO)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMePy)溶媒中でパルス直後に観測されたスペクトルはHMPA溶媒中のそれに類似することから、こ

れらの溶媒中でもラジカルアニオン(2)が生成していることは明らかである。しかし、その減衰速度は溶媒の種類によって大きく変化した。速度定数の対数(log k)を縦軸に、溶媒の求電子性の尺度として提案されているアクセプター数(AN)⁶⁾を横軸にとってプロットすると図5のような関係が得られた。

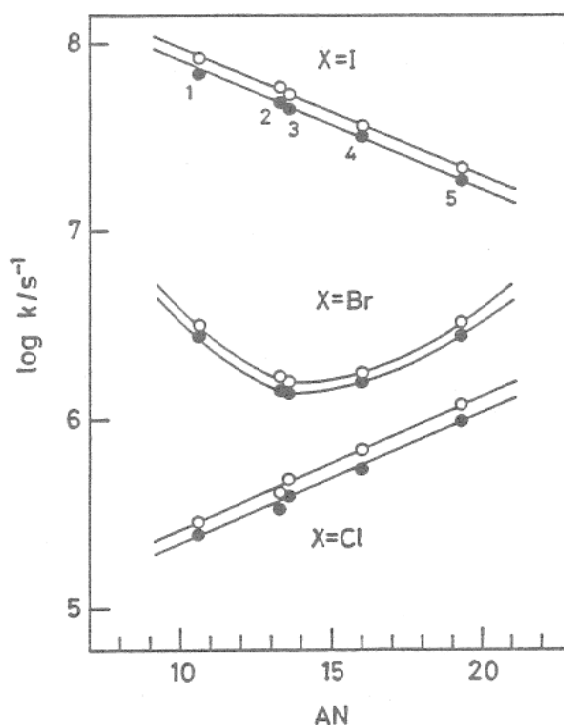
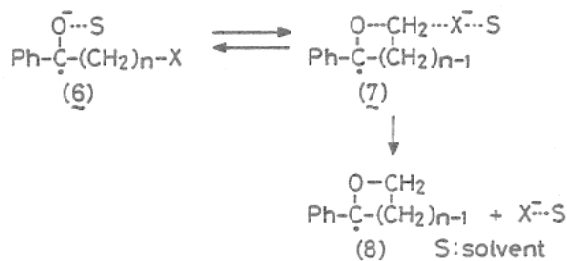


図5 BZx-3(○) およびBZx-4(●) の速度定数(log k) とアクセプター数(AN) の関係。溶媒: 1, HMPA; 2, NMePy; 3, DMA; 4, DMF; 5, DMSO。



Scheme III

溶媒効果について、S_N2反応を例に考えてみる。Scheme IIIに示すように、ラジカルアニオン(2)の負電荷はカルボニル酸素に局在化し、反応の進行に伴って負電荷はハロゲン(X)に移行し(7), C-X結合の解裂に至る。溶媒は

これら三つの段階に作用すると考えられる。6 に対する溶媒和エネルギーが7に対するそれに比べて大きい場合、溶媒の極性を増加すると反応速度の低下が見られる。クロル化合物の場合、ANの増加と共に速度が増大するという結果は、7の方が6よりもANの増加に対して溶媒和エネルギーの増加の割合が大きいことを示している。これとは逆に、ヨウ素化合物の場合は6に対して増加の割合がより大きく、また、ブロム化合物では直線関係は得られない。このように、ハロゲンの種類によって異なった溶媒効果が認められたが、これは脱離するハロゲンアニオンに対する溶媒和エネルギーがハロゲンの種類によって大きく異なるためと考えられる。1-(4-ピフェニル)- ω -ハロアルカンのラジカルアニオンでも、鎖長およびハロゲンの種類によって分子内電子移動とS_N2が起こり⁵⁾上に述べたケトンの場合と類似した溶媒効果が観測された。

3) ラジカルカチオンを経る芳香族シクロプロパン誘導体のシス-トランス異性化反応⁷⁾

アルキルハライドのような電子親和力の大きい溶媒に放射線を照射すると初期的にラジカルカチオンが生成し、溶質への電荷移動によって容易に溶質のラジカルカチオンを生成させることができる。

1,2-ジ(4-メトキシフェニル)シクロプロパンのシス(9)およびトランス(10)体の1,2-ジクロロエタン中でのパルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトルを図6に示す。シス

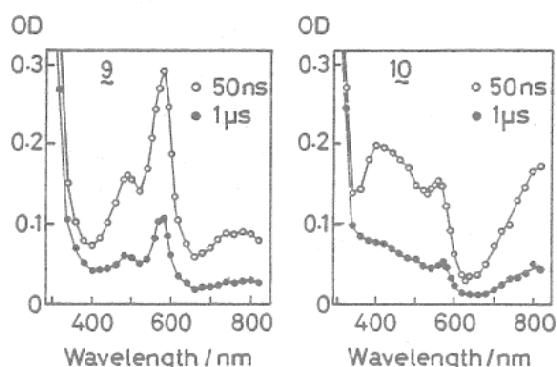
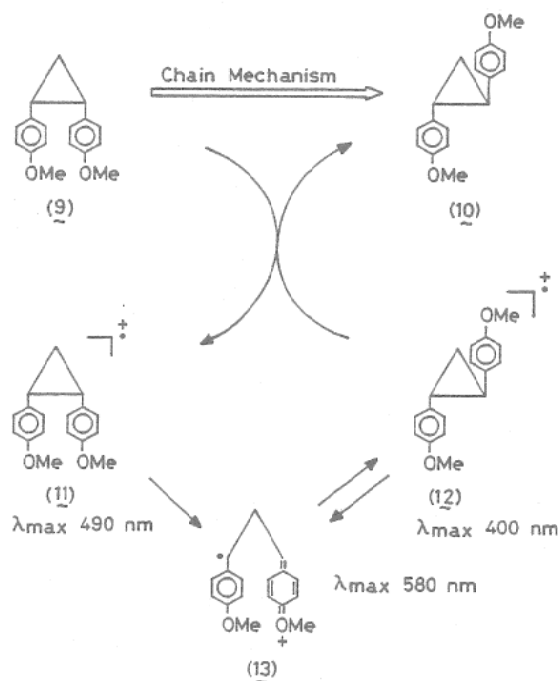


図6 9および10のパルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトル。
5mM; 溶媒: 1,2-ジクロロエタン; パルス幅: 8 ns; 線量: 0.7kGy/pulse.

体(9)では λ_{max} 580nmに鋭い吸収と400~500nm, 700nm以上に幅広い吸収が、トランス体(10)では400~600nmと700nm以上に幅広い吸収が得られ、それぞれ異なるスペクトルを与える。一方、9および10の塩化ブチル溶液を77 Kで γ 線照射し、昇温(~100K)しながら吸収スペクトルを測定したところ、9のパルスラジオリシスで観測された580nmに吸収極大を持つスペクトルの立上りが観測された。このスペクトルは両異性体で観測されることから、C-C結合が解裂したラジカルカチオン(13)と同定された。さらに γ 線照射による生成物分析をおこなったところ、シスからトランスへの異性化は非常に効率よく起り(G=80)、連鎖機構を含むことが示唆された。トランスからシスへの異性化は起こらないことから、次のカチオン機構が強く支持された。



Scheme IV

5. ラジカル反応

ラジカル種はハロゲン化合物の溶媒和電子によって直接または補足サイトからの電子移動によって容易に生成され、パルスラジオリシス法によって直接観測することができる。

2,3-ジフェニルシクロプロパン誘導体(14)を

HMPA 溶媒中でパルスラジオリシスを行ったところ、365nm 付近に吸収極大を持つスペクトルの立上りが観測された(図7)⁸⁾ このスペクトルの生成は一次の動力学に従い、その速度が14の濃度に影響されないことから、反応が一分子過程で進行していることを示している。また、このスペクトルが1,3-ジフェニルプロペニルラジカル (Ph-CH=CBr-CH-Ph) のそれに類似することから、アリル型ラジカル (16) と同定された。

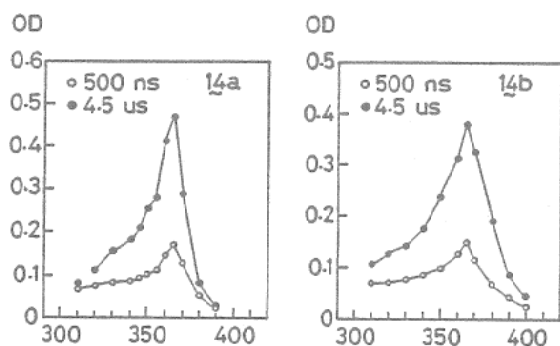
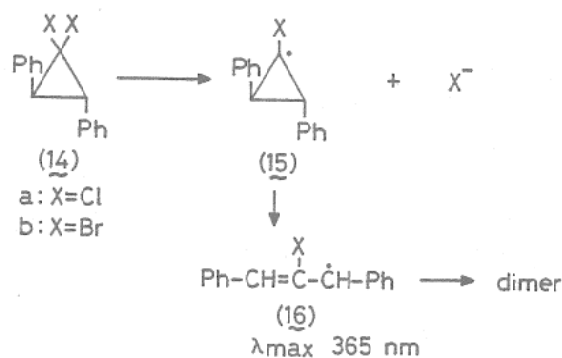


図7 14のパルスラジオリシスによる過度吸収スペクトル。3mM; 溶媒: HMPA; パルス幅: 8 ns; 線量: 0.7 kGy/pulse。



Scheme V

この開環の速度定数 (14a: $7.5 \times 10^5 \text{ S}^{-1}$; 14b: $7.8 \times 10^5 \text{ S}^{-1}$) は溶媒を変えたり、ベンゼン環のパラ位に置換基を導入してもほとんど影響されないことから、反応が溶媒の極性や置換基の電子的効果をあまり受けないラジカル反応であることを示している。14a の開環反応の活性化エネルギーは約 8 kcal/mol と求められた。無置換のシクロプロピルラジカルの開環の活性化エネルギー 35 kcal/mol よりもかなり小さ

な値を示し、開環の起り易いことがこの結果からもわかる。しかし、2,2-ジフェニル誘導体では新しい吸収の生成が認められず、開環の起っていないことを示唆した。事実、 γ ラジオリシスの結果、14からは対応するダイマーが生成するのに対し、2,2-ジフェニル誘導体では水素化生成物のみであった。

以上の結果から、シクロプロピルラジカルの開環は、生成するアリル型ラジカルの安定性が大きく寄与することが明らかとなった。

6. 励起三重項の生成と反応

励起種の反応は主に光化学的手法を用いて研究されているが、放射線化学的手法でも励起三重項状態を生成させることができる。すなわち、ベンゼンに放射線を照射すると初期的に生成するベンゼンラジカルカチオンと電子は速かに再結合してベンゼンの励起三重項を与え、これより溶質へのエネルギー移動が起こる。ベンゼンは三重項エネルギーが大きいので ($E_T=84\text{kcal/mol}$)、この方法は多くの有機分子に適用可能である⁹⁾

太陽光の化学エネルギーへの変換系として注目を集めているノルボルナジエン-クアドリシクラン系の異性化反応について、その活性種と反応効率の関連をエネルギー曲面を基にして論

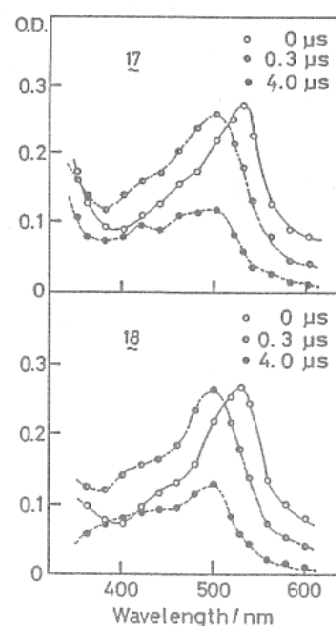
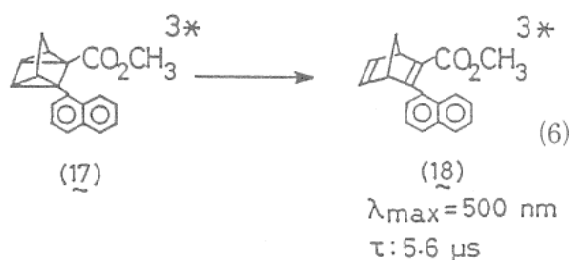


図8 17および18のパルスラジオリシスによる過度吸収スペクトル。1mM; ベリゾフェノン, 20mM; 溶媒: ベンゼン; パルス幅: 8 ns; 線量: 0.57 kGy/pulse。

じられた。

クアドリシクランのナフチル誘導体 (17) のベンゼン溶液を三重項増感剤であるベンゾフェノン (BP) 共存下に電子線パルスを照射するとBPの三重項が生成し、そのT-T吸収がパルス直後に観測される¹⁰⁾ この吸収の減衰にともなって λ_{\max} 500 nmに寿命5.9 μ sのバンドが新たに現れる(図8)。対応するノルボルナジエン誘導体 (18) を用いても17と全く同じスペクトルが得られ、寿命も実験誤差の範囲で一致し、17と18の両系で共通の中間体の生成が示唆される。



この過渡吸収は、i) 18の類似化合物であるノルボルネン誘導体および対応するオレフィン誘導体のT-T吸収が λ_{\max} 480 nmとやや短波長側に現れること、ii) ^{60}C γ 線照射により17 \rightarrow 18への異性化が効率よく起こること、iii) 17および18系で生成する500nmバンドは酸素および三重項エネルギーの低い消光剤(ペリレンE_T 35.1; アブレン39.8 kcal/mol)で効率よく消光されること、などの事実より18の三重項と結論づけられた。ただ、18の三重項増感には50kcal/mol以上のエネルギーが必要であることから18の三重項は基底状態とはやや異なるコンホメーションをとり安定化していることが推定された。これが無置換ノルボルナジエンクアドリシクラン系で生成するような1,3-ビラジカル中間体

でないことは、T-Sエネルギー差が約40kcal/molも存在することから明らかである。これらの事実は、17の三重項から断熱的に環開裂反応の起こることを示している。一方、ノルボルナジエンクアドリシクラン系の異性化反応は非断熱的にクアドリシクランに異性化すると報告されており、ここで得られた結果とは対照的である。

7. おわりに

最近の加速器や測定技術の進展が一体となって、パルスラジオリシスは高速反応の研究手段として重要な地位を占めるようになってきた。ここに述べた著者らの研究は、その応用の一例にすぎない。著者らの小文がパルスラジオリシス法の新しい研究分野の開拓に役立てば幸である。

参考文献

- 1) S.Takeda, K.Tsumori, N.Kimura, Y. Yamamoto, T.Hori, J.Ohkuma, S.Takamuku, T.Okada, K.Hayashi, M.Kawanishi, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-32, 3219(1985).
- 2) N.Kimura, S.Takamuku, J.Chem. Soc. Parkin Trans. 2 投稿中.
- 3) E.C.Ashby, J.N.Argyropoulos, J.Org. Chem., 50, 3274(1985).
- 4) W.H.Smith, Chem. Rev., 74, 243(1974).
- 5) H.Kigawa, S.Takamuku, S.Toki, N.Kimura, S.Takeda, K.Tsumori, H.Sakurai, J.Am. Chem. Soc. 103, 5176 (1981).
- 6) V.Gutmann, Electrochim. Acta, 21, 661 (1975).
- 7) S.Toki, S.Komitsu, S.Tojo, S.Takamuku, N.Ichinose, K.Mizuno, Y.Otsuji, Chem. Lett., 433 (1988).
- 8) 木村, 高棟, 日本化学会1986春季年会.
- 9) K.Nakabayashi, S.Toki, S.Takamuku, Chem. Lett., 1889 (1986).
- 10) H.Nishino, S.Toki, S.Takamuku, J. Am. Chem. Soc., 108, 5030 (1986).