

放射線応用合成と基礎研究

桜井 洸*

今日の文明社会の繁栄を支える基盤となった莫大なエネルギー消費は貴重な化石資源を使い果しかねない状況にあり、エネルギーおよび資源の問題は緊急に対策を迫られている。また、これらは常に公害とも関連をもち、重要な社会問題として総括的に対処する必要がある。

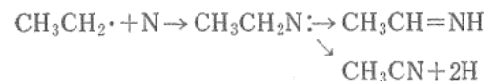
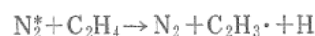
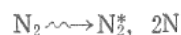
これらの問題に対して放射線化学はどのような観点から寄与しうるかについて考えることは、研究に従事している者として重要な課題であり、また責務でもあろう。著者らは放射線のもつエネルギーを合成反応に応用しようという観点から研究を進めているが、その場合、放射線を用いる利点、特質が十分に生かされることが必要である。そこで放射線の特徴を考えてみるに、(1) 極めて高いエネルギーが得られる、

(2) 物質に対する貫通力がよいので固体の内部においても反応を開始することができる、(3) 反応を無触媒で行なえる、(4) 低温でも活性化が可能である、ことなどがあげられる。高エネルギーの面からは従来化学的に安定とされている化合物の活性化による新資源の開発につながるであろう。窒素、炭酸ガス、水など地球上に普遍的に存在する基本物質を用いてアルコール、有機酸、アミノ酸などの合成が可能性としてあげられよう。炭酸ガスは光合成により有機化合物の重要な炭素源となっているが、実験室的に炭酸ガスから C-C 結合をもつ有機化合物を効率よく合成することも合成化学者の大きな目標となっている。一方、放射線の高エネルギーはプラスチック廃棄物や PCB などの分解にも役立ち、最近これらの研究も活発に進められている。

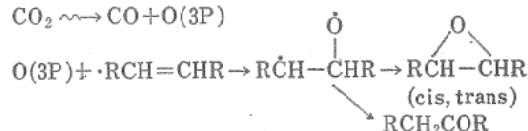
従来の化学工業プロセスでは大量の触媒、反

応開始剤、溶媒、試薬などを用い、最終製品に対して大量の廃棄物を伴う場合が多いが、放射線は触媒を加える必要がなく、また反応のコントロールが可能なので溶媒などでもできるだけ少なくすることが期待できる。重金属触媒の使用を免れるだけでも放射線はクリーンプロセスとして検討の余地はあるように思われる。

まず、資源との関連で窒素についても研究が行われているが、最近の研究によると液体窒素中にエチレンなどの炭化水素を溶解して γ 線を照射すると活性窒素原子の反応により HCN, CH_3CN および種々の塩基性化合物が生成する。



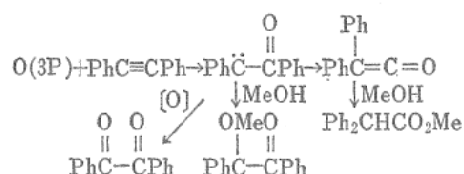
著者らは最近 CO_2 を合成反応に利用する目的でその放射線化学反応を行なっているが、液化 CO_2 中に種々の炭化水素を溶存させて γ 線照射すると、反応は CO_2 からの活性種 $\text{O}(3\text{P})$ 原子により開始され、オレフィンを用いた場合次に示すようにオキシランの生成が主反応となった。



目的とする CO_2 の固定には至っていないが、1, 1-ジフェニルエチレンでは $\text{O}(3\text{P})$ 原子との反応により生成する活性中間体がさらに CO_2 と反応したと思われる白色粉末のオリゴマーが好収率で生成していることを見出してお

* 桜井洸 (Hiroshi SAKURAI), 大阪大学産業科学研究所, 教授, 産業科学研究所長, 同附属放射線実験所長, 工学博士, 応用化学

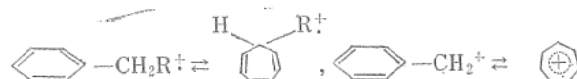
り、 CO_2 固定の可能性も充分期待できる。また、アセチレン系ではケトカルベンやケテン中間体が容易に生成することも明らかとなった。



液相における O(3P) 原子の化学反応性については未知の点が多く、これは初期の目的からははずれるが、この方法は興味ある活性中間体の研究手段を提供することになる。

そのほか、水系の反応や NH_3 飽和溶液での照射によるアミン誘導体はアミノ酸合成は放射線化学が脚光を浴びてスタートした10数年前には研究も多く行われたが、その後ほとんど顧られていない。その後の放射線化学の成果や新しい手法を用いて再検討する必要があるように思われる。

気相における放射線反応も興味ある研究分野で、従来有機イオンの研究は専ら質量スペクトルに頼っていたが、反応生成物の検索からイオンの構造や化学反応性が議論できるようになった。これは有機合成の点からは基本的に重要なことで、また気相ではイオンは溶媒や対イオンとの相互作用をほとんどうけずフリーイオンとして存在するのでその反応性は非常に興味もたれる。すでに著者らの研究によっても CH_5^+ , C_2H_5^+ , C_3H_7^+ あるいは $\text{t-C}_4\text{H}_9^+$ イオンが炭化水素を変えることによって好収率で発生することが明らかとなり、これらのイオンと芳香族化合物との気相における親電子置換反応が詳細に検討された。液相における類似反応として Friedel-Crafts 反応があげられるが、この反応には多量の塩化アルミニウム触媒を必要とするが放射線では無触媒で同じ生成物がえられる。また、イオン間の相互転換も研究が行われ、次のような反応が気相ではじめて起こることが生成物の検索より明らかとなった。



有機合成の観点からは反応効率を高めるため連鎖的に反応を進行させる必要があり、そのための工夫が要求される。最近、アルコールからイオン反応によるエーテル生成反応が、 γ 線照射中に熱を補助的に加えると収率が急激に増加し、反応が連鎖的に進むことが明らかにされている。

しかし、これら応用研究の進展状況は冒頭に述べたような諸問題の解決にはほど違い感がある。放射線の特長を生かした工業利用を成功させるためには、応用研究に終始することなく、放射線と物質との相互作用とくに初期過程の解明などの基礎研究もより一層充実させ、基礎から応用にわたって一貫した研究体制を整えることが痛感される。幸にも当研究所には 45 Mev 強力超短時間パルス発生装置の設置が決まり、まだ世界的にも数少ないピコ秒 (10^{-12} 秒) 電子線パルスによる研究を鋭意計画中である。放射線のエネルギーが物質に吸収されると初期的には極めて活性なイオンや励起分子が生成し、それら活性種の超高速現象が起こるが、これらエネルギー的にもまた原子価状態も異常な状態におかれたときの挙動、化学反応性はこれまでほとんど研究がない。 10^{-12} 秒という時間分割で研究が可能となれば大きな成果が期待されよう。カチオンの生成過程、安定は構造への緩和過程、さらにはイオン分子反応の過程がスペクトル的に追跡されるようになることもあながち夢ではなくなるであろう。

また、本装置は化学のみならず、物理、生物、医学などの広範な研究にも利用しうるもので、ピコ秒チェレンコフ光の計測と応用、金属合金の放射線損傷、サブナノ秒領域のシンチレーション、エキゾ電子、放射線生物学など各分野での利用も検討されている。