

ビフェニルの放射線分解

1963年1月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

ビフェニルの放射線分解

要 旨

ポリフェニルは有機減速材としてもつとも有望な材料であるが、熱伝達上の妨害となる重合生成物の生成機構に関してはまだほとんど報告がない。本研究ではポリフェニルの最も簡単な化合物であるビフェニルの γ 線による重合生成物の G 値を測定した。

重合生成物の定量にはビフェニルの標識化合物と液体クロマトグラフィーを用いた逆同位体希釈法を応用した。ターフェニル、コーターフェニルの各種異性体の G 値よりビフェニルの γ 線による放射線分解の機構を研究した。

昭和37年9月4日

日本原子力研究所

放射線応用部 放射線利用研究室

団野 皓文, 土橋 源一, 神山 弘章

Radiolysis of Biphenyl

Abstract

Although polyphenyls are the most promising materials as organic moderators, no detailed report on the mechanism of formation of radiolytic products of high molecular weight which interfere with the heat transfer has yet been published. In the present work, biphenyl, the most simplest polyphenyl, was irradiated with gamma-rays, and the G -values of the polyphenyls produced by the irradiation were determined.

The reverse isotope dilution technique was applied to determine the G -values of the products, by using ^{14}C -labelled biphenyl and the liquid elution chromatography. Based on the G -values of all isomers of terphenyl and quaterphenyl, the mechanism of radiolysis of biphenyl is investigated.

4, Sep. 1967

AKIBUMI DANNO, GENICHI TSUCHIHASHI
and HIROAKI KOYAMA

Radiation Applications Division
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1	緒 論	1
1.1	本研究の目的	1
1.2	有機減速材の放射線分解研究の概要	1
1.3	本研究の特徴	2
1.4	文 献	2
2	標準ポリフェニルの調製および赤外吸収スペクトルの測定	4
2.1	はじめに	4
2.2	ターフェニル等の精製	4
2.3	コーターフェニルの合成	4
2.4	赤外吸収スペクトル	6
2.5	要 約	6
2.6	文 献	7
3	放射線分解生成物確認方法の検討	8
3.1	はじめに	8
3.2	実験方法	8
3.2.1	試料調製および照射	8
3.2.2	クロマトグラフィー	8
3.3	結果および検討	9
3.4	要 約	10
3.5	文 献	10
4	ビフェニル-(フェニル- ^{14}C) の合成	11
4.1	はじめに	11
4.2	ベンゼン- ^{14}C の希釈	11
4.3	ニトロベンゼン- ^{14}C の合成	12
4.4	アニリン- ^{14}C の合成	13
4.5	アセトアニリド-(フェニル- ^{14}C) の合成	13
4.6	N-ニトロソアセトアニリド-(フェニル- ^{14}C) の合成	14
4.7	ビフェニル-(フェニル- ^{14}C) の合成	14
4.8	収 率	15
4.9	要 約	15
4.10	文 献	16
5	低エネルギー β 線測定方法の比較	17
5.1	はじめに	17
5.2	$\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ にして Carbon Counter で測定する方法	17
5.3	液体シンチレーションスペクトロメーター法	18
5.4	電離箱-振動容量型電位計法	19
5.5	測定法の比較	20
5.6	要 約	21
5.7	文 献	21
6	逆同位体希釈法によるビフェニルの放射線重合生成物の定量	22
6.1	はじめに	22
6.2	逆同位体希釈法の原理	22
6.3	実験方法	24

6.3.1	前処理および照射	24
6.3.2	分離精製	24
6.4	結果および検討	26
6.5	要 約	28
6.6	文 献	28
7	結 論	29
謝 辞		29

付 録

付 録 1	線 源	30
付 録 2	アセトアニリド-(フェニル- ^{14}C) の比放射能測定 of 計算	30
付 録 3	液体シンチレーションスペクトロメーター法によるビフェニルの放射線分解生成物の G 値の計算	31
付 録 4	電離箱—振動容量型電位計法による m, p' -コターフェニル生成の G 値の計算	32

Contents

1.	General introduction	1
1.1	Purpose of this research	2
1.2	General view on the radiolytic research of the organic moderator	4
1.3	Characteristics of this research	6
1.4	Literature	8
2.	Preparation of standard polyphenyls and measurement of their infrared spectra	10
2.1	Introduction	11
2.2	Purification of terphenyls	12
2.3	Syntheses of quaterphenyls	13
2.4	Infrared spectra	14
2.5	Summary	15
2.6	Literature	16
3.	Consideration on the identification methods of the radiolytic products	17
3.1	Introduction	18
3.2	Experiments	19
3.2.1	Sample preparation and irradiation	20
3.2.2	Chromatography	21
3.3	Results and discussion	22
3.4	Summary	23
3.5	Literature	24
4.	Synthesis of biphenyl-(phenyl- ^{14}C)	25
4.1	Introduction	26
4.2	Dilution of benzene-1- ^{14}C	27
4.3	Synthesis of nitrobenzene- ^{14}C	28
4.4	Synthesis of aniline- ^{14}C	29
4.5	Synthesis of acetanilide-(phenyl- ^{14}C)	30
4.6	Synthesis of N-nitrosoacetanilide-(phenyl- ^{14}C)	31
4.7	Synthesis of biphenyl-(phenyl- ^{14}C)	32
4.8	Yield	33

4.9	Summary	34
4.10	Literature.....	35
5.	Comparison of radioactivity counting method for low energy β -rays	36
5.1	Introduction.....	37
5.2	Ba ¹⁴ CO ₃ -carbon counter method	38
5.3	Liquid scintillation spectrometer method.....	39
5.4	Ionization chamber-vibrating reed electrometer method	40
5.5	Comparison of radioactivity counting methods	41
5.6	Summary	42
5.7	Literature	43
6.	Determination of high molecular weight products form radiolysis of biphenyl by using reverse isotope dilution analysis	44
6.1	Introduction.....	45
6.2	Principle of reverse isotope dilution analysis	46
6.3	Experiments	47
6.3.1	Pretreatment and irradiation	48
6.3.2	Isolation and purification	49
6.4	Results and discussion	50
6.5	Summary	51
6.6	Literature	52
7.	Conclusion.....	53
	Acknowledgement	54

Appendix

Appendix 1.	⁶⁰ Co gamma irradiation facility.....	55
Appendix 2.	Calculation of specific activity of acetanilide-(phenyl- ¹⁴ C)	56
Appendix 3.	Calculation of <i>G</i> -values for radiolytic products of biphenyl by using liquid scintillation spectrometer.....	57
Appendix 4.	Calculation of <i>G</i> -values for <i>p, p'</i> -quaterphenyl from radiolysis of biphenyl by using ionization chamber-vibrating reed electrometer	58

1 緒 言

1.1 本研究の目的

有機減速材の1成分として用いられているビフェニルの放射線分解について解明することを目的とする。

有機減速炉は、①有機材の蒸気圧が低いので低圧で運転ができる、②腐食がほとんど問題とならないので炭素鋼を構造材料として使える、③有機材は誘導放射能を帯びないのでシャヘイが不要である、④高温においても金属ウランと激しい反応を起こさない、⑤炉は負の温度係数をもっている、等の特徴をもっている¹⁾ので、軽水型原子炉や黒鉛減速ガス冷却炉と並んで有望な動力炉の1つと考えられるようになった。しかし有機減速材の放射線分解に関してはまだ明らかでない面が多く、特に熱伝達上影響のある重合生成物の生成機構に関してはまだほとんど詳細な報告はない。このような見地からわれわれの研究室では標識化合物を用いた有機化合物の放射線分解機構解明の一環として、有機減速材として用いられているポリフェニル類の最も簡単な化合物であるビフェニルについてこの分解機構を解明することにした。そこで標識化合物としてビフェニル(フェニル-¹⁴C)を合成し、これを用いた逆同位体希釈法を応用して重合生成物を定量することを試み、その生成に関する推定をおこなった。

1.2 有機減速材の放射線分解研究の概要

有機減速材として用いるためには材料が次のような条件をそなえていることが望ましい。

1. 熱伝達係数が大きい。
2. 熱および放射線に対して安定である。
3. 蒸気圧が低く常温で液体である。
4. 構造材を腐食しない。
5. 中性子吸収断面積の大きい元素や中性子により強く放射化される元素を含まない。
6. 減速効果を大きくするためHの含有量の大きいこと。
7. 価格が安く入手しやすいこと。

このため 1953 年ごろより非常に多くの有機物質について特性が調べられ、特に放射線および熱に対する抵抗性が調べられた結果^{2,3,4,5,6)}縮合環式化合物およびポリフェニル類が最もよいことがわかった。しかし価格および熱劣化の点を考慮して現在はポリフェニルが最もこの目的に適したものとなった。そこでポリフェ

ニルの中でもビフェニルおよびターフェニル異性体の混合物が実際に用いられており、これらの材料について、アンプル照射あるいは Inpile Loope Test の結果についての報告がある。これらのうちより放射線化学的に要約すると次のようである。

① 温度の影響

ポリフェニルの熱のみによる分解は 450°C 付近より急激にはげしくなってくる。これ以下の温度ではほとんど熱分解は問題でない⁷⁾。側鎖のあるポリフェニルはこの温度が一般に下がってくる。ターフェニルよりビフェニルのほうが熱分解に対する抵抗性がやや高い。放射線の照射をうけるときはこの温度以上になると熱と放射線の両方の影響をうける。300~400°C の範囲での p-ターフェニルの電子線照射によると温度の上昇とともに重合生成物の量はあまり増加しないが水素は減少し C₂ 炭化水素はやや増加することを示している。ゆえに重合物の生成反応はあまり温度依存性がないが発生した水素は2次的な付加反応等を起こすので温度依存性がかなりあるようである⁸⁾。

② 吸収線量と G_{poly}

ポリフェニルの放射線分解の重合生成物は吸収線量と直線関係になく一般に吸収線量の増加とともに直線より下にずれてくる。したがって G_{poly} は吸収線量の増加とともに低下してくる^{9,9,10)}。M. BURTON らがベンゼンとシクロヘキサンの混合系について Energy Transfer によりこの系が安定になることを示しているが、まったく同様に生成した重合物のイオン化ポテンシャルないしは励起ポテンシャルが低いので最初の物質が保護効果をうけるためと推定されている⁸⁾。しかしこれに関する詳細な報告はない。

③ 放射線の種類による影響

液体に放射線が照射された場合、放射線の種類によって単位飛程あたりに失われるエネルギー、すなわち LET (Linear Energy Transfer) が異なるので、拡散その他の2次過程を経て生成物の収率は一般に異なる。事実、水の放射線分解^{11,12,13)}においてはこのことは明らかである。しかし有機物については2~3の研究はあるが、この点明確でない。電子線およびガンマ線による照射は、その効果はほぼ等しいようである。W. G. Burns らはビフェニル、ターフェニル、Santowax R について 80°C で原子炉照射をおこない、これより求めたガスおよびポリマーの G 値が、電子線照

射による場合よりそれぞれ4倍および1.7倍大きく、またホウ素を含む化合物を混ぜて原子炉で照射すると電子線照射の場合に比してそれぞれ11倍および2.5倍大きいことを示している¹⁴⁾。これに反して Atomic International のデータは電子線照射と原子炉照射の間にさほど大きな開きがなく⁹⁾、かつ高速中性子のG値が大きくてもH・B・R (High Boiler Residue) が30%になると G_{poly} が下がるので実用上問題でないとする立場をとっている¹⁵⁾。またp-ターフェニルを350~400°Cで電子線照射した G_{poly} の値もHarwellとAtomic Internationalでやや開きがある⁸⁾。

J. SCRIVINS は2種の放射線に同時に照射されたときの効果はおのおのの放射線に照射されたときの和として作用し放射線の相互作用はないものとして次のように示している。

$$G_R = G_n \cdot f_n + G_\gamma \cdot f_\gamma$$

G_R : 原子炉照射におけるG (-coolant)

G_n, G_γ : 中性子およびガンマ線によるG値

f_n, f_γ : 中性子およびガンマ線の占める割合

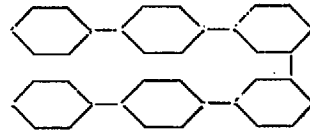
線量率依存性については明らかでないがp-ターフェニルのガンマ線による G_{H_2} (0.00768)¹⁷⁾と電子線照射による G_{H_2} (0.0098)¹⁸⁾がほぼ一致している。線量率はふつう後者のほうが前者よりはるかに大きいことより推定してかなり広い範囲で線量率依存性はほとんどないようである。

④ 放射線による重合生成物の確認

ポリフェニルの放射線分解機構を明らかにするためにまず重合生成物の成分を明確に定性ないし定量することが必要である。このため多くの研究者が各種の方法でこの解明に努力している。M. HELLMAN¹⁹⁾, W. W. WEST²⁰⁾は液体クロマトグラフィによりターフェニルおよびコーターフェニルの異性体の既知混合物の分離を試みており、R. A. BOXTER²¹⁾らは450°Cまでの高温で使用できるガスクロマトグラフィを開発して同様な目的で分離を目指している。しかしこれらはいずれの方法によるも個々のものを完全に分離することには成功していない。

ポリフェニルの紫外吸収スペクトルに関してはD. H. HEY²²⁾, G. F. WOODS²³⁾, L. SILVERMAN²⁴⁾, J. DALE²⁵⁾, D. DUTINA²⁶⁾らが、紫外吸収スペクトルに関してはJ. DALE²⁷⁾, J. E. STUART²⁸⁾らの報告がある。T. H. BATESら⁸⁾はp-ターフェニルの重合生成物をクロロホルムにとかし、その不溶解成分をさらにエーテルにとかしその可溶成分を質量分析にかけてその79.5%がセスキフェニルであることを確認し、一方、紫外吸収の結

果をも参照して次の構造のものを推定している



K. L. HALLらはビフェニルのガンマ線照射生成物を85°Cで質量分析にかけ生成量の比としてターフェニル、コーターフェニル、セスキフェニルが、それぞれ0.02:1:0.02であると報じている²⁹⁾。またOMREの運転中に生じた高沸点成分の赤外吸収スペクトルによる分析よりヘキサフェニル、キンキフェニル、コーターフェニル、トリフェニレンが存在することを示している。しかしこれらはいずれも定性だけで吸収エネルギーが明らかでないのでG値は示されていない³⁰⁾。

1.3 本研究の特徴

前述のようにポリフェニルの放射線分解の研究は、各研究者によって独自の方法でおこなわれているが、研究の対象物質としては、ターフェニルおよびSantowax Rが主となっている。また重合生成物の一部確認されたものもあるが、いずれも吸収エネルギーが明らかでないので、それぞれのG値を算出することは困難である。また質量分析による場合は生成物の異性体間のG値は測定不可能でこれら全体のG値としてあらわされる。そこでポリフェニルの放射線分解を明らかにするにはまず最も簡単な化合物についてその生成物異性体間の収率を求めることが最も基礎的かつ正統的な方法と考え、本研究は、この目標に沿って計画、立案、実施した。そして逆同位体希釈法を応用することによりほぼこの目的を達することができた。

1.4 文 献

- 1) C. A. TRILLING : "Proceedings of the second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy." 9, 468 (1958) (P/421)
- 2) R. L. LOFTNESS : TID-10041 (1953)
- 3) R. O. BOLT and J. G. CARROLL : "Proceedings of the first United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy." 7, 546 (1955) (P/742)
- 4) O. SISMAN and J. C. WILSON : *Nucleonics* 14, 9 (1956)
- 5) R. O. BOLT, J. G. CARROLL, R. HARRINGTON and R. C. GILBERSON : "Proceedings of the second

- Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy" 29, 276 (1958) (P/2384)
- 6) N. P. SMITH : *TID-7007* (1957)
 - 7) D. R. de HALAS : *HW-56769* (1958)
 - 8) T. H. BATES, W. G. BURRS, B. MORRIS, R. W. WILKINSON and T. F. WILLIAMS : *AERE C/R* 2121 (1957)
 - 9) C. A. TRILLING, D. W. BARREIS, J. G. BURR and R. H. GERCKE : "Proceedings of the second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy" 29, 292 (1958) (P/1779)
 - 10) E. L. COLICHMAN and R. F. FISH : *NAA-SR-1287* (1955) ; *Nucleonics* 15, No. 2, 72 (1957)
 - 11) J. A. LANE, H. G. MACPHERSON and F. MASLAN : "Fluid Fuel Reactor" Chapt. 3, Addison Wesley Publishing Co., (1958)
 - 12) A. O. ALLEN, T. W. DAVIS, G. V. ELMORE, J. A. GOHMLEY, B. M. HAIMES and HOCHANDEL : *ORNL-130* (1949)
 - 13) E. J. HART, M. R. McDONELL and S. GORDON : "Proceedings of the first United Nations International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy" 7, 593 (1955) (P/839)
 - 14) W. G. BURNS, W. WILD and T. F. WILLIAMS : "Proceedings of the second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy" 29, 266 (1958) (P/51)
 - 15) R. H. J. GERCKE and C. A. TRILLING : *NAA-SR-3855* (1959)
 - 16) J. SCRIVINS : *Nuclear Eng.* 5 No. 45, 61 (1960)
 - 17) J. G. BURR and J. M. SCARBOROUGH : *J. Phys. Chem.* 64, 1367 (1960)
 - 18) E. L. COLICHMAN and R. V. J. GERCKE : *NAA-SR-1288* (1955) ; *Nucleonics* 14, No. 7, 50 (1956)
 - 19) M. HELLMAN, R. L. ALEXANDER and C. F. COYLE : *Anal. Chem.* 30, 1206 (1958)
 - 20) W. W. WEST : *AECU-4699* (1960)
 - 21) R. A. BAXTER, R. T. KEEN : *NAA-SR-3154* (1959)
 - 22) A. E. GILLAM and D. H. HEY : *J. Chem. Soc.*, 1939, 1170 (1939)
 - 23) G. F. WOODS, A. L. V. ARTSDALE and F. T. REED : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3221 (1950)
 - 24) L. SILVERMAN and W. HOUK : *Anal. Chem.*, 27, 1956 (1955)
 - 25) J. DALE : *Act. Chem. Scand.* 11, 650 (1957)
 - 26) D. DUTINA and J. T. PORTER II : *KAPL-1768* (1957)
 - 27) J. DALE : *Act. Chem. Scand.* 11 640 (1957)
 - 28) J. E. STEWART and MAX HELLMANN : *J. Res. Natl. Bureau. Stand.* 60 2829 (1958)
 - 29) K. L. HALL and F. A. ELLEN : *J. Chem. phys.* 31, 1420 (1959)
 - 30) C. A. TRILLING : *Nucleonics*. 17, No. 11, 113 (1959)

2 標準ポリフェニルの調製および 赤外吸収スペクトルの測定

2.1 はじめに

第1章緒論でのべたような目的でビフェニルの放射線分解生成物を定量確認するために、生成ポリフェニルとして本研究では *o*-, *m*-, *p*-ターフェニルおよび *o*-, *o'*-, *m*-, *m'*-, *p*-, *p'*-コーターフェニルの六つをその対象とした。そこでこれらの純粋な試薬を市販のものより再結晶等による精製ないしは市販の試薬より合成した。

o-, *o'*-, *m*-, *m'*-コーターフェニルの合成は S. T. BOWDEN¹⁾ が簡単に報告しているのみでその後の報告は見当たらない。本合成では *p*-, *p'*-コーターフェニルの合成^{1,2)} その他³⁾ を参照して改良した方法でおこない高収率を得ることができた。

またこれらの物質について赤外吸収スペクトル等より相互の化合物の確認量の可能性を検討した。

2.2 ターフェニル等の精製

2.2.1 ビフェニル

東京化成工業KK試薬1級品を特級メタノールより3度再結晶をし、減圧デシケータ中で乾燥。

M. P. 70.5~71.0°C

2.2.2 *o*-ターフェニル

関東化学KK試薬特級品を特級メタノールで3度結晶を繰返し、減圧デシケータ中で乾燥。

M. P. 57.1~57.6°C

2.2.3 *m*-ターフェニル

関東化学KK試薬特級品を特級エタノールで3度再結晶を繰返し、減圧乾燥器で乾燥。

M. P. 87.9°C

2.2.4 *p*-ターフェニル

関東化学KK試薬特級品を特級ベンゼンで4度再結晶を繰返し、減圧乾燥器で乾燥。

M. P. 216.5°C

2.2.5 *p*-, *p'*-コーターフェニル

Pilot Chemical Co. の製品をアニソールで1度再結、ついでベンゼンで2度再結晶する。

M. P. 320°C

2.3 コーターフェニルの合成

2.3.1 *o*-, *o'*-コーターフェニル (2, 2'-ジフェニルビフェニル)

2-アミノビフェニルの精製：関東化学製 *o*-アミノビフェニル (50 g) をエタノール-水 (3:1) 溶媒で2度再結晶を繰返す。M. P. 48.0~49.5°C

2-ヨードビフェニルの合成：精製した *o*-アミノビフェニル (22 g) を5%の塩水溶液 (120 ml) にとかし、懸濁状態のままこれを氷 (200 g) と37%の塩酸 (50 ml) の混合物の中へかきまぜながらゆっくり注ぎ込む。これに亜硝酸ナトリウム (9 g) を少量の水にとかした溶液を徐々に加えると液は黄色となる。一方ヨウ化カリウム (50 g) を等量の水にとかした溶液を用意し、冷却しながら上の溶液に徐々に加える。温度は10°C以下にする。液は淡カッ色から、黒カッ色に変化してゆく。約5時間かきまぜを続け反応を完全に終結させた後エチルエーテル (150 ml) を加えて内容物を抽出する。水相はさらにエーテル (30 cc) で洗浄して先のエーテル抽出物に加える。エーテル相は水酸化ナトリウム溶液で中和し次いで10%亜硫酸水素ナトリウム溶液 (100 ml) で洗い、水で数度洗浄する。エーテル相に粒状塩化カルシウムを加え一夜放置後デカンテーションで塩化カルシウムを除き、エーテルを留去する。同一スケールで同じ操作をもう一度おこない生成物を一緒にして減圧蒸留をおこなう。177~178°C/18 mmHg を主留分とする。収量 46.0 g. 収率 63.1%。分析値 C: 51.35%, H: 3.53%, I: 45.34%。計算値 C: 51.45%, H: 3.24%, I: 45.31%。

ウルマン反応：この反応は発熱反応による過熱を防ぐために少量ずつ数度に分けておこなう。

外径 14 mm, 長さ約 25 cm の一方を閉じたガラス管を用意し、この中へ銅粉末 (3 g) をはかりとり、次いで精製した 2-ヨードビフェニル (4 g) を駒込ピペットで管の奥の方に入れてこの上にさらに銅粉末 (3 g) を入れ、できるだけ均一にするためかきまぜ、しばらく放置した後 260°C の油浴に入れる。数分の中に発熱反応が起こり内部の温度は 280~300°C に上昇する。発熱反応が終了してから 260°C の油浴中で約 10 分間加熱する。冷却後、管を砕いて内容物を取り出し乳鉢で砕いた後ベンゼン (100 ml) で抽出、熱口過する。後ベンゼンを留去する。この操作を 2-ヨードビ

フェニル 4g ずつ6回, 2g で1回おこなう。

o, o'-コーターフェニルの精製: ベンゼンを留去した生成物は石油エーテルにとかし, 石油エーテル中に調製した径 25 mm 長さ 25 cm の活性アルミナ (和光純薬クロマト用 200~300 mesh) のカラムを用い石油エーテル (40~60 °C の留分を使用) を溶出液とするクロマトグラフィにかけると 300 ml 目より *o, o'*-コーターフェニルが出る。溶媒を留去した後, 析出した生成物をエールで集める。収量 11.1 g。クロマトグラフィによる損失がないとすればウルマン反応の収率は 78.2%。これをエタノールから 3 度再結晶をおこなう。収量 3.93 g。精製の収率 35.4%。M.P. 119.1~119.6 °C。ゆえにアミノビフェニルからの収率は 17.5%。分析値 C: 93.96%, H: 5.89%, 計算値 C: 94.08%, H: 5.92%。

2.3.2 *m, m'*-コーターフェニル (3, 3'-ジフェニルビフェニル)

3-アミノビフェニルの精製: 千代田商店製 3-アミノビフェニルを減圧蒸留にかけ 193 °C /18 mmHg の留分をとり冷却する。結晶は白色。M.P. 約 30 °C

3-ヨードビフェニルの合成: 2-ヨードビフェニルの場合と同一のスケールおよび 1/2 のスケールで 2 度おこない, エーテルを留去した生成物は両者を合わせて, 減圧蒸留にかけると。190~192 °C/18 mmHg の留分をとる。残留分は 2-ヨードビフェニルの場合より多い。収量 28.0 g。収率 51.2%, 分析値 C: 51.54%, H: 3.36%, I: 45.27%。計算値 C: 51.45%, H: 3.24%, I: 45.31%

ウルマン反応: 2-ヨードビフェニルと同様な方法で縮合をおこなう。生成物は *o*-ヨードビフェニルの場合より軟かいので乳体で粉碎しない。生成物はベンゼンで抽出する。

m, m'-コーターフェニルの精製: *o, o'*-コーターフェニルの場合と同様なクロマトグラフィにかけて精製したもの 7.23 g を得た。クロマトグラフィによる損失がないものとすればウルマン反応の収率は 55.2%。これをエタノールおよびメタノールで各 1 回再結晶をおこなう。収量 4.29 g。精製の収率 59.4% M.P. 86.6~87.2 °C。ゆえに *m*-アミノビフェニルからの収率は 16.8%。分析値 C: 94.25%, H: 6.08%; 計算値 C: 94.08%, H: 5.92%

o, o'-コーターフェニルおよび *m, m'*-コーターフェニルの各工程における収率を比較すると Table 2.1 のようになる。

元素分析は東京工業試験所へ依頼した。

Table 2.1 Yields for Synthesis of *o, o'*- and *m, m'*-Quaterphenyl (%)

Process	<i>o, o'</i> -Quaterphenyl	<i>m, m'</i> -Quaterphenyl
Synthesis of Iodobiphenyl	63.1	51.2
Ullmann Condensation	78.2	55.2
Purification of Quaterphenyl	35.4	59.4
Total Yield from Aminobiphenyl	17.5	16.8

Fig. 2.1 (a) Intrared spectra of standard sample (Terphenyl)

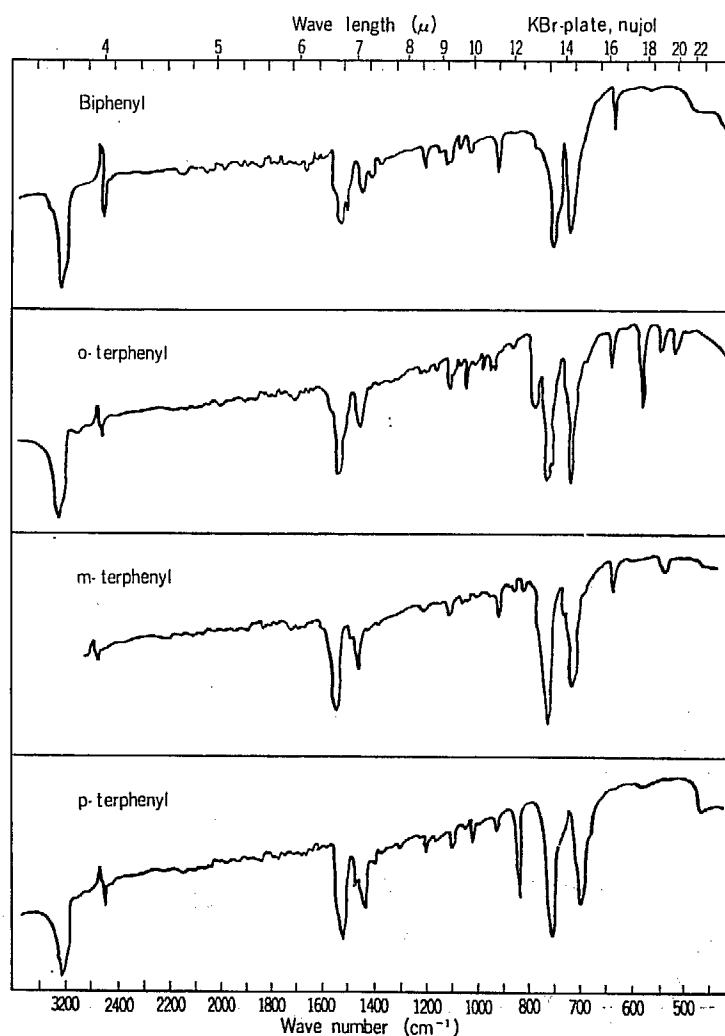


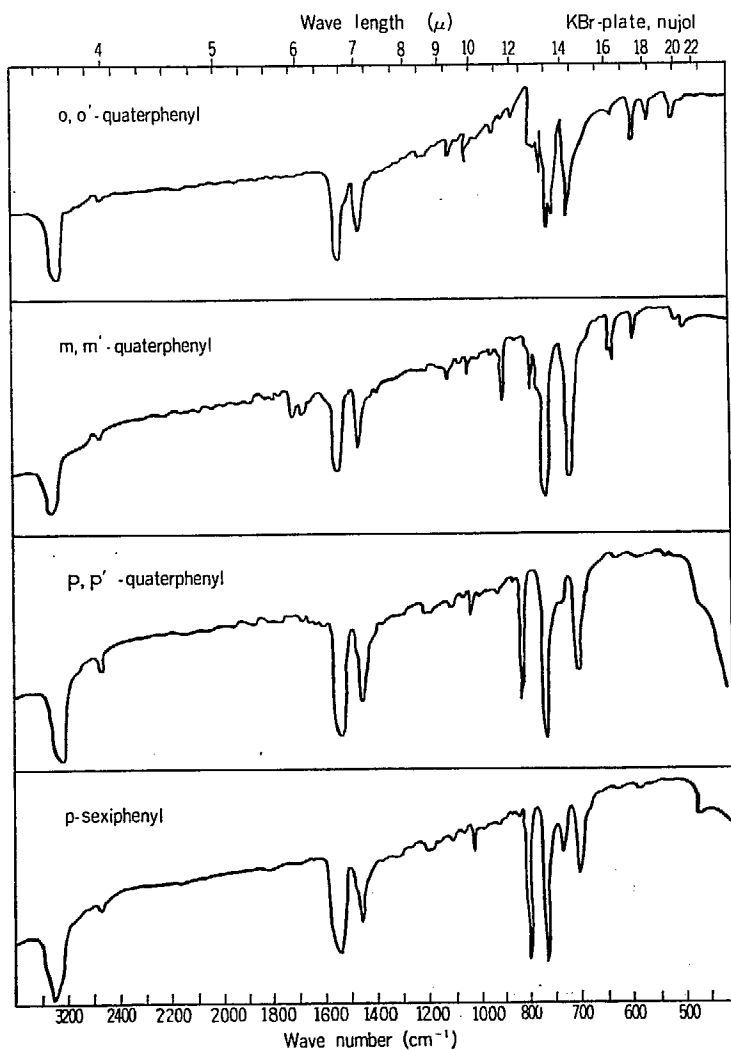
Table 2.2 Melting point and Boiling point of polyphenyls

Polyphenyls	Molecular weight	Melting Point (°C)		Boiling point ⁴⁾ (°C)
		obs	lit ⁴⁾	
Biphenyl	154.212	70.5~71.0	71	254~255
<i>o</i> -Terphenyl	230.310	57.1~57.6	58	332
<i>m</i> -Terphenyl	"	87.9	89	363
<i>p</i> -Terphenyl	"	216.3	213	250/45 mmHg
<i>o, o'</i> -Quaterphenyl	306.408	119.1~119.6	118~119	420
<i>m, m'</i> -Quaterphenyl	"	86.6~87.2	86	—
<i>p, p'</i> -Quaterphenyl	"	320	320	428/18 mmHg

2.4 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは、日本分光工業 KK 光研 DS 301 型を使用し、Nujol によるペースト法によって測

Fig. 2.1 (b) Infrared spectra of standard sample (Quaterphenyl)



定した。Fig. 2.1 に標準試料の赤外吸収スペクトルを示す。比較のため *p*-セスキフェニル ($p\text{-}\phi_6$) の吸収スペクトルを示す。これらの結果より知れることは、*o*-, *m*-, *p*-各化合物により特有の吸収スペクトルを示すが、その吸収の波長が、甚だ類似している。特に *o*-ターフェニルと *o, o'*-コーターフェニル等の場合はさらにその吸収の型が類似している。*p*-ターフェニルと *p, p'*-コーターフェニルの場合は純物質についてさえ相互の確認ははなはだ困難である。ビフェニルの分解生成物中にはこれら七つの化合物の他に非対称のコーターフェニルも含まれていると考えられるので、これらの混合物中より赤外吸収スペクトルによりそれぞれを確認することは不可能に近い。

2.5 要 約

1. *o, o'*-, *m, m'*-コーターフェニルの合成においてウルマン反応は発熱反応により収量および純度が低下するので、できるだけ少量ずつ注意深くおこなうことにより、また生成物の精製はクロマトグラフィを用いることにより Table 2.1 のような高収率で純粋な物質が得られた。再結晶だけではこのような純物質を高収率で得ることは困難である。
2. ビフェニルの放射線分解によって生成すると考えられるターフェニルの異性体は Table 2.2 のような融点および沸点を有している。
3. 赤外吸収スペクトルも非常に類似しているため、これら相互の混合物中の各成分を赤外吸収スペクトルにより定量することは

なはだ困難である。

ここに精製した標準物質は後述の第6章逆同位体希釈法を応用したビフェニルの放射線重合成物の定量において担体として用いる。

ケースキフェニルの試料をいただいた電々公社電気通信研究所野崎正氏に感謝する。

2.6 文 献

- 1) S. T. Bowden : *J. Chem. Soc.* 1931 1111
- 2) ULLMANN and MEYER : *Ann* 332 51 (1904)
- 3) T. NOZAKI, M. TAMURA, Y. HARADA and K. SAITO : *Bull. Chem. Soc. Japan* 33 1329 (1960)
- 4) HEILBRON and BUMBURY : "Dictionary of Organic Compounds"

3 放射線分解生成物確認方法の検討¹⁾

3.1 はじめに

前章で明らかなように、ターフェニル、コーターフェニル異性体の吸収スペクトルは非常に類似しておりかつ分解の G 値が小さいので、かなりの高線量照射しても未反応のビフェニルが大部分を占めるので、照射済の試料そのままの状態での分解生成物を確認することはほぼ困難である。ゆえに未反応のビフェニルを除去し、かつ分解生成物もいくつかの fraction に分ければこの確認が比較的容易になるものと考え、この分離方法に液体クロマトグラフィ^{2,3)}を応用した。この方法を用いることにより、分解生成物中のポリフェニルの存在を推定しえた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料調製および照射

精製したビフェニル(第2章参照) 4.9167 g を外径 20 mm, 長さ 20 cm の試験管状の容器にはかりとり酸素の影響を除くために⁴⁾ 真空系に接続し Diffusion Pump を働かして ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg) 常温で約 10 分間引いた後、試料の昇華を防ぐ目的で試料部分をドライアイス-エタノールで冷却しながらさらに約 3 時間脱ガスをおこなう。(Fig. 3.1, 3.2 参照) 脱ガスが終了したら減圧で溶封し、日本原子力研究所 10 KC

^{60}Co のガンマ線^{5,6)} で照射した。

照射条件は常温で線量率 6.9×10^5 r/h のところで 2000 時間。吸収線量は 1.38×10^9 r である。

3.2.2 クロマトグラフィ

ビフェニルおよび *o*-, *m*-, *p*-ターフェニルをほぼ等量含む混合物について予備実験をおこなった結果は Fig. 3.4 に示すように相互の化合物をほぼ分離する条件を見出したので次のような方法で照射後の試料を処

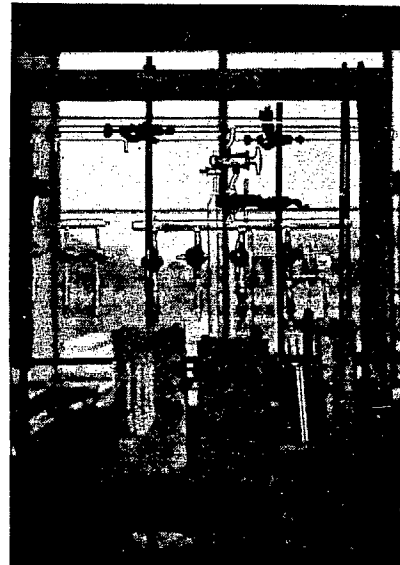


Fig. 3.2 Degassing

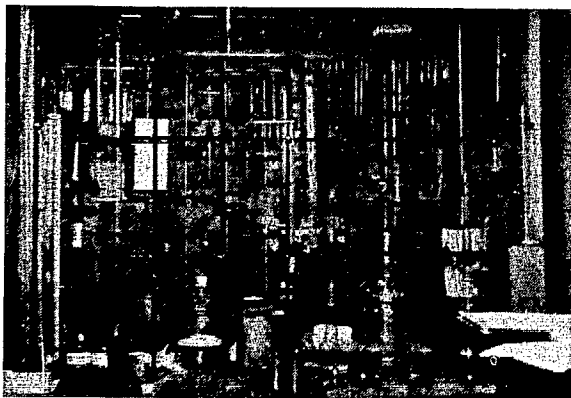


Fig. 3.1 Vacuum Line

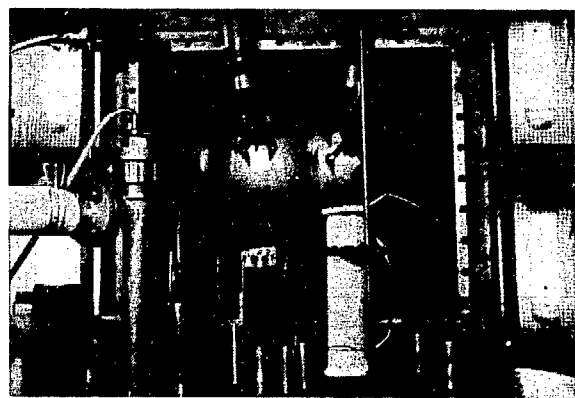


Fig. 3.3 Sample in Irradiation Cave

理した。

照射終了後減圧を破り内容物を石油エーテル (40~60 °C の留分) 中に調整した外径 20 mm, 長さ 25 cm の活性アルミナ (和光純薬, クロマト用 200~300 mesh) 柱に加え石油エーテルを溶出液とするクロマトグラフィにかけた。留出液は 100 ml ずつとり溶媒を留去する。tailing を除きかつ溶出されがたい成分を溶出させるため, 溶出力の大きい溶媒になるように段階的にベンゼンの含有量を多くしておこなった⁷⁾。溶出した各留分について融点を測定しかつその赤外吸収スペクトルを標準物質のそれと比較した。

3.3 結果および検討

Fig. 3.5 はクロマトグラフィによる各成分の分離状況を示す。Fig. 3.6 は液体クロマトグラフィで分離した各溶出部分の赤外吸収スペクトルを示す。

これらの結果よりビフェニルのガンマ線分解生成物の中には *o*-, *m*-, *p*-ターフェニル, *m*, *m'*-, *p*, *p'*-コーターフェニルが含まれていることが, ほぼ推定できる。しかし生成量ははなはだ少量のためにこのような方法によって各成分を確認定量することは困難であることが明らかとなった。

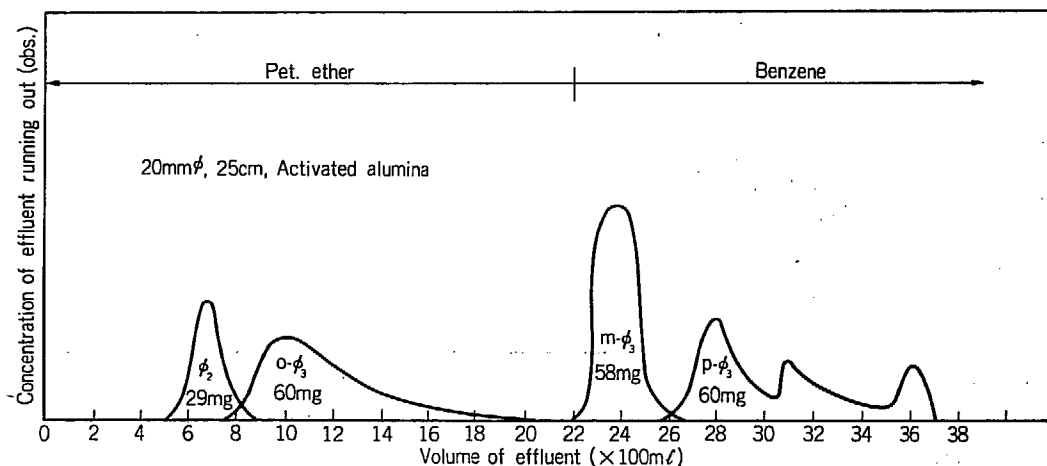


Fig. 3.4 Isolation of mixture of biphenyl and terphenyl by liquid chromatography

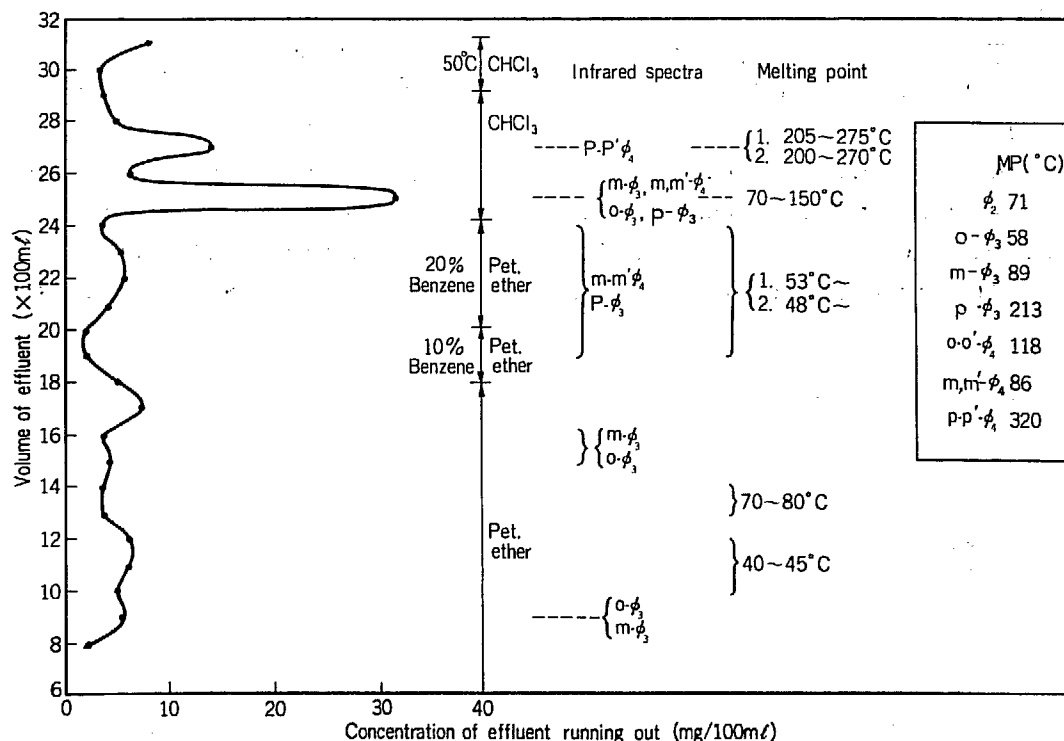


Fig. 3.5 Isolation of radiolytic products of biphenyl by liquid chromatography

3.4 要 約

1. 液体クロマトグラフィを応用して大部分の未反応ビフェニルを除くことにより分解生成物中には *o*-, *m*-, *p*-ターフェニル, *m*, *m'*-, *p*, *p'*-コーターフェニルが存在することをほぼ推定した。

2. この方法により各成分を分離定量するにはビフェニルのかなりの分解を必要とし, 10^{10} r 以上の照射をしてもあまり正確な *G* 値は期待しえないことが明らかである。ゆえに現在使用しうる ^{60}Co ガンマ線の線源の強さの点から考慮しても実際的でないことが明らかとなった。

3.5 文 献

- 1) 神山弘章, 土橋源一: 第3回放射化学討論会において発表 (1960)
- 2) 佐竹一夫: "クロマトグラフィ" p. 150 共立全書 12, 共立出版 KK (1958)
- 3) E. LEDERER and M. LEDERER: "Chromatography" p. 3, Elsevier Publishing Co., (1957)
- 4) A. J. SWALLOW: "Radiation Chemistry of Organic Compounds" p. 33 Pergamon Press (1960)
- 5) 日本原子力研究所放射線利用研究室: JAERI 6002 Co-60 放射線照射室の概要 (1960)
- 6) A. DANNO, M. OMURA, H. HOTTA, H. HIRAKAWA, G. TSUCHIHASHI and I. YAMAGUCHI: "The Design and the Construction of a 10,000 Curie Co-60 Gamma Radiation Facility" The 7

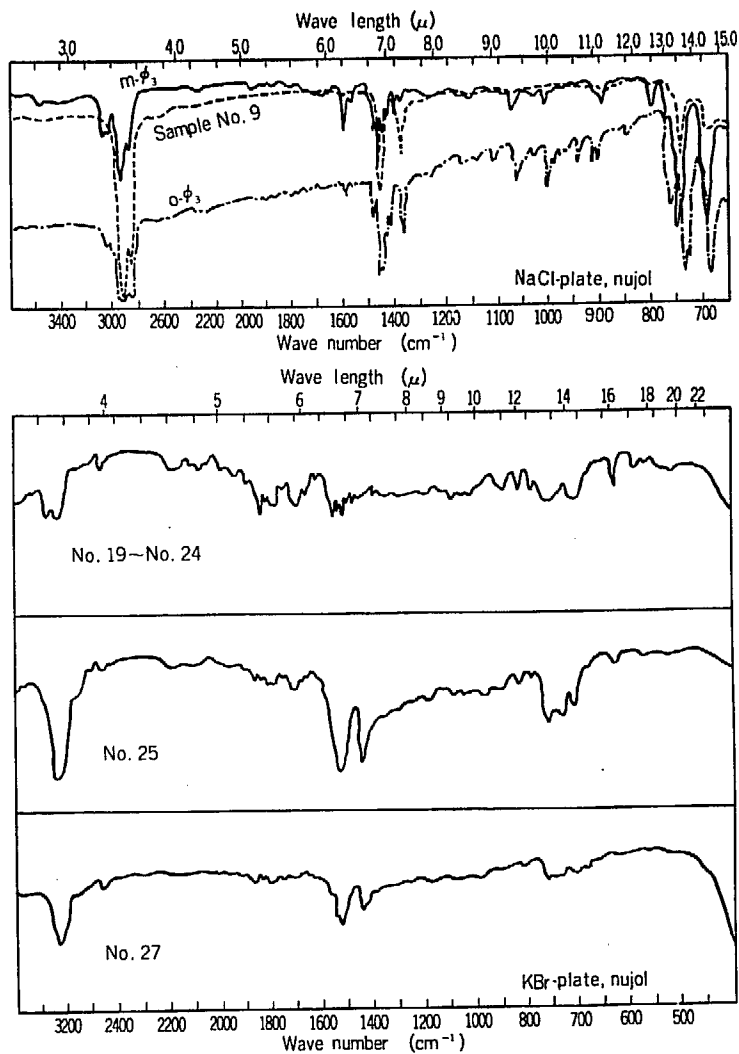


Fig. 3.6 Infrared spectra of Effluent fraction by liquid chromatography

- th Hot Laboratories and Equipment Conference, Cleveland p. 349 (1959)
- 7) E. LEDERER and M. LEDERER: "Chromatography" p. 41, Elsevier Publishing Co., (1957)

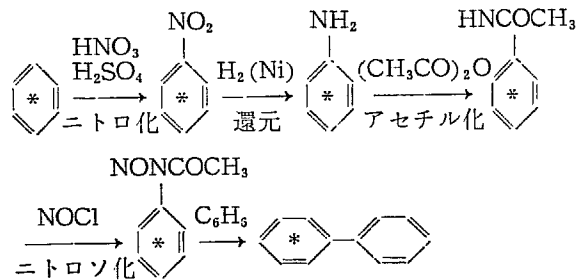
4 ビフェニル-(フェニル-¹⁴C) の合成¹⁾

4.1 はじめに

前章までの結果によって従来の方法を以てしては生成物の確認定量がはなはだ困難なことが明らかとなった。そこで ¹⁴C で標識したビフェニルを用いる同位体希釈法および逆同位体希釈法を応用する目的でビフェニル-(フェニル-¹⁴C) を合成した。

ビフェニルの合成法はベンゼンの熱分解²⁾、ウルマン反応³⁾、グリニヤール試薬とハロゲン化ベンゼンの反応⁴⁾、ゴンベルグの反応⁵⁾、フルオルベンゼンとフェニルリチウムとの反応⁶⁾ などがあるが収量のよいこと、合成のしやすいことなどの点を考慮してつぎの合成方法を採用した。

各段階はあらかじめ無標識化合物で同一規模の予備実験をおこなって反応条件、収率、純度などを確かめたのち本合成をおこなった。



前頁の工程による合成は 1.0 mc および 2.0 mc のベンゼン-1-¹⁴C を原料として 2 度おこなったが、第 1 回目は N-ニトロソアセトアニリドを結晶として取り出すことができなかったが、第 2 回目は方法を改良して⁷⁾ おこなったので、N-ニトロソアセトアニリドを結晶として取り出すことができ、かつ高収率でニトロソ化およびベンゼン中の分解をおこないえたので本報告では、アセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) 以後の合成は改良した方法条件についてのべる。

4.2 ベンゼン-1-¹⁴C の希釈

出発物資のベンゼン-1-¹⁴C は The Radiochemical

Centre Amersham, England のベンゼン-1-¹⁴C (C FA 58 Batch 10) 1.0 mc, 13.2 mg プレーカプルチューブ入りのものである。これを Fig. 4.1 の装置により希釈する。

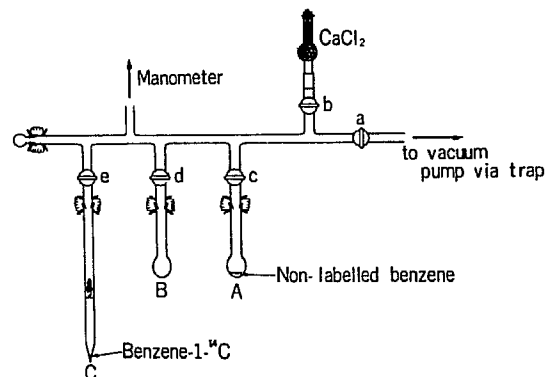


Fig. 4.1(a) Apparatus for dilution of benzene-1-¹⁴C

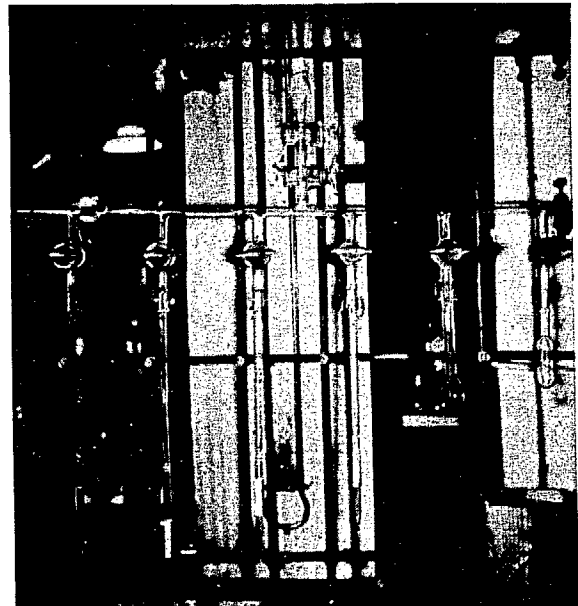


Fig. 4.1(b) Apparatus for dilution of benzene-1-¹⁴C

(A) : 共通すり合せの容量 320 ml のケルダールガラスコ, 無標識のベンゼン 378.5 mg (ベンゼン-1-¹⁴C

を含めて全量で 5 m mol になるようにする) をあらかじめ秤量して入れておく。

(B) : (A)と同じケルダールフラスコ, ここに希釈したベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ を集める。

(C) : ベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ のはいったブレイカブルチューブ. 中に釘を入れておく。

(M) : 開管圧力計

ポンプ前のトラップおよび (A)~(C) の冷却には液体酸素を用いる。

操 作

(1) 装置の破壊その他の事故を考慮して予め (C) の球部を冷却しておく。

なお球部を冷却しながら上部を加熱して上方に存在するガスを追い出す。

(2) (b), (c) のコックを閉じ (a) のコックを開けて管内を減圧にした後 (d), (e) を閉じ (A) の球部を冷却, 加熱を繰返すことにより, (3 回程度) ベンゼン中に溶けているガスを追い出し, 最後に (A) の球部を冷却しながらコック (c) を開けてガスを除く。ガスを除去した後以下の操作中コック (a) は閉じたままとする。

(3) (C) を冷却しながら外部から磁石を用いて釘で尖端を破る。コック (e) を開け, 次いでコック (c) を開けて (A) のベンゼンの 1/5 が気化したら再び両コックを閉じ (A) を冷却する。一度 (C) の球部をあたためてベンゼンを管の下に落着かせて均一とし再び冷却する。

(4) (B) の球部を冷却し (C) の冷却をはずし (e), (d) のコックを開けて (C) 中の希釈したベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ を (B) 中に移す。移し終わったら (e), (d) のコックを閉じ再び (C) を冷却する。

(5) 同様な操作を 5 回おこない, (C) 中のベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ を無標識のベンゼンで十分洗浄して (B) に移す。

(6) 最後に (b) のコックより空気を入れる。

ここに全放射能 1.0 mc のベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ を 5.00 m mol 391.7 mg を得たことになる。

比放射能は 200 mc/mol

4.3 ニトロベンゼン- ^{14}C の合成¹⁾

ニトロ化: ベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ のはいったケルダールフラスコ (B) を装置よりはずすと直ちにすり合わせの球入り還流冷却器 (15 cm) をつけ, 50 °C の水浴に球部を浸し 1 ml のメスピペットで次の混酸を滴下する (Fig. 4.2 参照)。

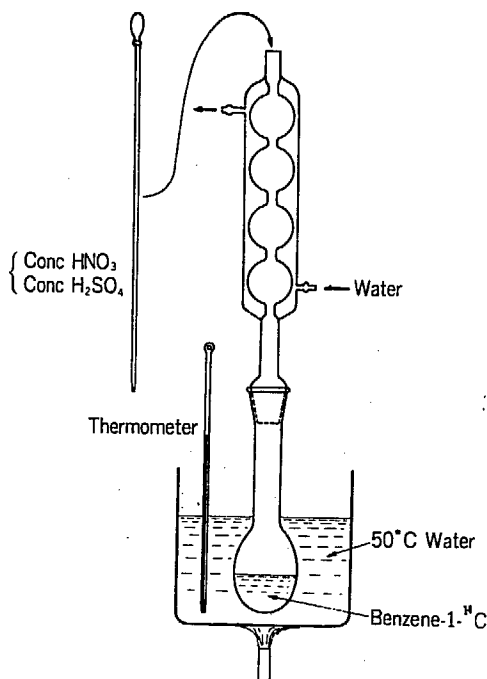


Fig. 4.2 Nitration of benzen- $1-^{14}\text{C}$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ (d=1.38) } 0.98 \text{ g } \text{ ベンゼン } 1 \text{ モル に対し} \\ \text{HNO}_3 \text{ } 1.91 \text{ モル} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (d=1.85) } 1.27 \text{ g } \text{ ベンゼン } 1 \text{ モル に対し} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 2.49 \text{ モル} \end{array} \right.$

約 2 分間で滴下の後, 50 °C で 10 分, 60 °C で 20 分, さらに 50 °C で 20 分保ち, この間たえず振りまぜる。

ニトロ化が終了したら球部を水に浸して冷却しながら 1 ml のメスピペットで 20% 炭酸ソーダ水溶液 9 g を徐々に滴下して中和する。このときはげしく発泡するので飛散せぬように一滴ずつ注意して加える。

水蒸気蒸留: 中和が終わったらコンデンサーを取りはずし Fig. 4.3 に示すような水蒸気吹込装置を付し窒素ガスを吹き込みながら水気蒸留をおこなう。窒素ガスを吹きこむことにより突沸や逆流を防止する。受器

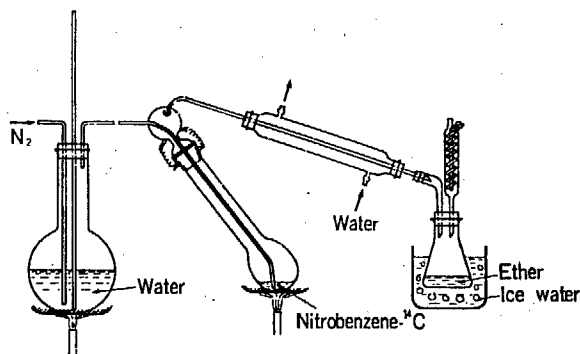


Fig. 4.3 Steam distillation of nitrobenzene- ^{14}C

にはあらかじめエーテル約 6 ml を入れておき水で冷却し、かつジムロートのコンデンサーを付して揮発散逸を防ぐ。約 20 分蒸留をおこなった後無標識ニトロベンゼン⁹¹ 5 m mol 616.0 mg を用いてケルダールフラスコに加え、再び水蒸気蒸留をおこなう。約 20 分おこなった後数 ml のエーテルをリービッヒのコンデンサーの上の口より流して途中についているかもしれぬニトロベンゼン-¹⁴C を洗い流す。

抽出：上の留出液を水およびエーテルを用いてソックスレーの液々抽出管に移し、エーテルで 8 時間抽出をおこなう。

(Fig. 4.4 参照)

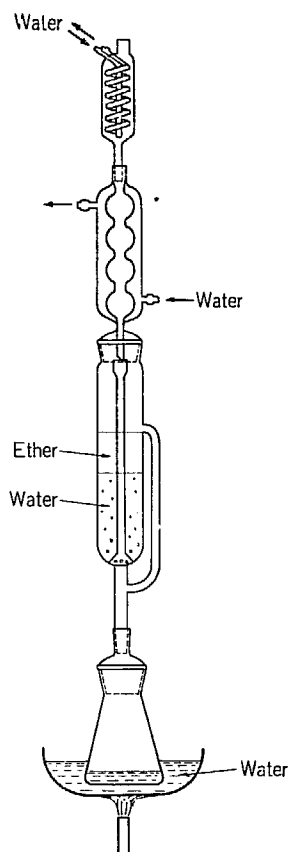


Fig. 4.4 Soxhlet's extraction apparatus

4.4 アニリン-¹⁴C の合成

還元：200 ml 共通すり合わせガラス容器に新たに調製したラネーニッケル⁹¹ 2 ml を入れ、さらにエタノール 20 ml を加え容器を洗う。これを Fig. 4.5 の常圧接触還元装置に接続し、容器中の空気を水素と置換する。つぎに水素気流中で電磁かきまぜ機を働かして触媒に水素を完全に吸収させる。水素の吸収がなくなったらエーテルを留去したニトロベンゼン-¹⁴C を 20 ml のエタノールを用いて還元容器に移す。再び容器中の空気を水素と置換してかきまぜながら水素を吸収させる。吸収が止ってからさらに約 10 分間かきまぜを続ける。還元が終了したら反応混合物はソックスレーの固体抽出装置の円筒口紙に移し、器壁をエタノールで十分洗浄してこれに加え、エタノールで 1 時間抽出する。

ニトロベンゼン-¹⁴C 収量の推定：

室温：24.3°C

気圧：757.6 mmHg

ニトロベンゼン-¹⁴C が 10 m mol できたとすると

* 水蒸気蒸留後減圧蒸留を 2 回おこない、凍結精留を 3 回おこなったもの。

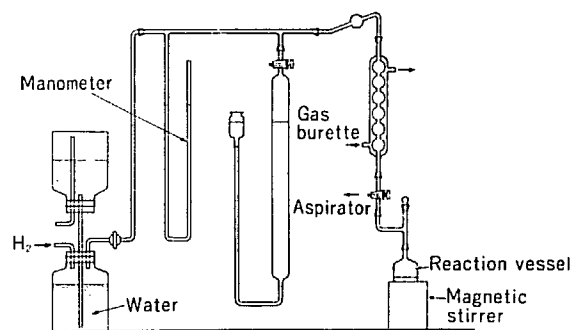


Fig. 4.5(a) Catalytic Reduction Apparatus

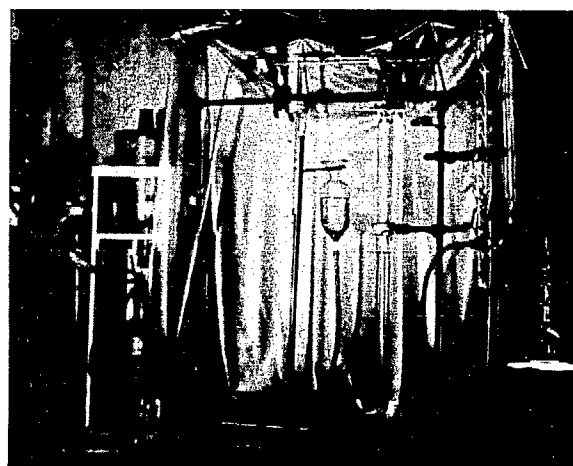


Fig. 4.5(b) Catalytic reduction of nitrobenzene-¹⁴C

吸収する水素は 30 m mol になる。ゆえに 30 m mol の水素が測定条件の下に示す体積を V ml とすれば、

$$V = 30 \times 22.4 \times \frac{273 + 24.3}{273} \times \frac{760}{757.6} = 734 \text{ (ml)}$$

ところがいま接触還元によって吸収した水素は 676 ml。ゆえに還元率を 100% とすればアニリンの収量は理論量の 92.1% すなわ 9.21 m mol 得られたことになる。

676 ml の水素の中 15 m mol に相当する 367 ml は水蒸気蒸留の際加えた無標識ニトロベンゼンの還元で使用されたはずであるから残りの 676 - 367 = 309 (ml) が生成したニトロベンゼン-¹⁴C を還元したことになる。ゆえにニトロ化の収率は、

$$\frac{309}{367} \times 100 = 84.2 \text{ (\%)}$$

(予備実験その他では 84, 86, 92, 100%)

4.5 アセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) の合成

アセチル化：4 で抽出を終った受器にエタノール共

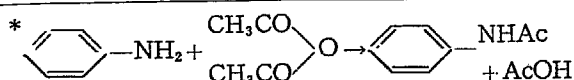
存のもとに無水酢酸 1.1 g^{*} を加え常温で一夜放置しアセチル化を十分おこなわせる。アセチル化が完了したら水浴上でエタノールを留去し、最後にフード中で塩化カルシウム管を付したスプレーでエタノールを完全に除く。

これをエーテル中に調製した 径 28 mm, 長さ 120 mm の活性アルミナ (和光純薬製クロマト用, 200 mesh) 柱を用い, エーテルを溶出液としたクロマトグラフィ法で精製する。溶出したアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) はその主溶出部を少量のエーテルで集め, No. 3 グラスフィルターで口過したのちエーテルを留去し, 一夜デシケーターの中に放置する。収量 1028.9 mg, 7.61 m mol. アセチル化の収率は 82.6% (予備実験では 93~96%)。

アセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) の比放射能の測定: 上に得た試料 2.180 mg に無標識アセトアニリド 996.8 mg を加え, 水で再結晶を繰返し, 再結晶 5 回目と 6 回目のものについて Van Slyke-Folch の湿式酸化法¹⁰ で酸化し, 無限厚さの炭酸バリウム-¹⁴C として Tracerlab 社製の Carbon Counter でその放射能を測定したとき両者の値は一致したので放射化学的に純粋になったものとする。比放射能は 87.7 ± 0.9 mc/mol, ベンゼンよりアセトアニリドまでの放射化学的収率は 66.7% (計算は付録 2 参照)。

4.6 N-ニトロソアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) の合成

比放射能 95.6 ± 2.1 mc/mol のアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) 1826.20 mg, 13.5 m mol を原料とする。これを次のような処法で 4 回に分けてニトロソ化をおこなった。すなわち, アセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) 約 450 mg を 30 ml の共通すり合わせ三角フラスコにはかりとり, これに酢酸-無水酢酸溶液 (容積比 4:1) 1 ml を加え水浴上で暖めた後, 融解粉碎した酢酸カリウム 1.2 g と五酸化燐を小スパーテルに 2 杯加え, 細いガラス棒で塊をできるだけ粉碎し, 酢酸-無水酢酸溶液 1~2 滴でガラス棒を洗いこむ。一方, ドライアイス中で冷却してある無水酢酸-塩化ニトロ



9.21 m mol, 9.21 m mol

MW 135

$$\therefore 9.21 \times \frac{1}{1,000} \times 1.1 \times 135 = 1.03 \text{ (g)}$$

ゆえに実際は上ザラ天ピンで 1.1 g を秤取した。

シル¹⁴ 溶液 (重量比 4:1^{*}) 約 1.7 ml を手早くビュレットに移し, 三角フラスコを氷水中でかきまぜながら約 20 分を要してこれに加える。滴下後氷水中に 30 分放置する。(Fig. 4.6) 反応液は細かくくぐらして氷 12 g 中にはげしくかきまぜながら内容物を 1 滴ずつ流し込む。折出した黄色の N-ニトロソアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) の結晶は No. 3 グラスフィルターで口過, 口液で容器を洗浄後少量の水で沈殿を洗う。

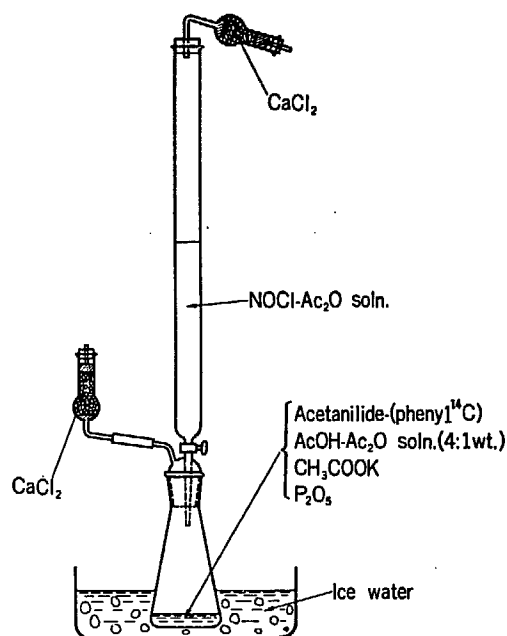


Fig. 4.6 Nitrosation of acetanilide-(phenyl-¹⁴C)

4.7 ビフェニル-(フェニル-¹⁴C) の合成

ベンゼン中の分解: 上に得た N-ニトロソアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) をベンゼン^{**} 150 ml 中に加え数日放置後, 溶媒を留去して, 黒カッ色の生成物を得る。水分の共存のため留出したと思われるビフェニル-(フェニル-¹⁴C) を回収するため, 無標識のビフェニル 107.27 mg を留出液に加え, 無水硫酸ナトリウムを少量加え数時間放置する。無水硫酸ナトリウムを口別して溶媒を留去したものは主生成物に加える。

ビフェニル-(フェニル-¹⁴C) の精製: 上に得たビフェニル-(フェニル-¹⁴C) は石油エーテル (40~60°C の留分) 中に調製した 径 25 mm, 長さ約 20 cm の活性アルミナ (和光純薬, クロマト用, 200~300 mesh)

* 無水酢酸を含む大型試験管をドライアイス-アルコール浴で冷却しながらこれに塩化ニトロシルを送入, 前後の重さの差より溶解した塩化ニトロシルの重量を知る。

** 特級ベンゼンをさらに蒸留精製したもの。

柱を用い、石油エーテルを溶出液とするクロマトグラフィで精製する。前後の不純部分を除き主溶出部分を少量のエーテルで集める。収量 930.09 mg. ベンゼンの留去の際に加えた無標識ビフェニルはクロマトグラフィの精製過程で損失がないとすればアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) よりビフェニルの第1回クロマトグラフィまでの収率は 39.6% となる(予備実験ではニトロソ化 84%, フェニル化 40%)。わずかに着色しているので少量のメタノールで2度再結晶をおこなう。収量 816.06 mg. 再結晶の収率は 87.7%。所要の比放射能に希釈するため、これに無標識ビフェニル 1392.63 mg を加え再び前回同様のクロマトグラフィにかける。主溶出部分をエーテルで集め Fig. 4.7 のような昇華容器に移し、容器の底部を液体窒素で冷却し、内部を減圧してから徐々に常温にもどすことによって溶媒を除く。溶媒がなくなったら減圧に保ちながら中管をドライアイス-エタノールで冷却し、底部を約 50°C の水浴で暖めて昇華を繰返す。放射能の測定はアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) の場合と同様である。昇華回数とビフェニル-(フェニル-¹⁴C) の比放射能の強さの関係を Fig. 4.8 に示す。昇華 4 回および

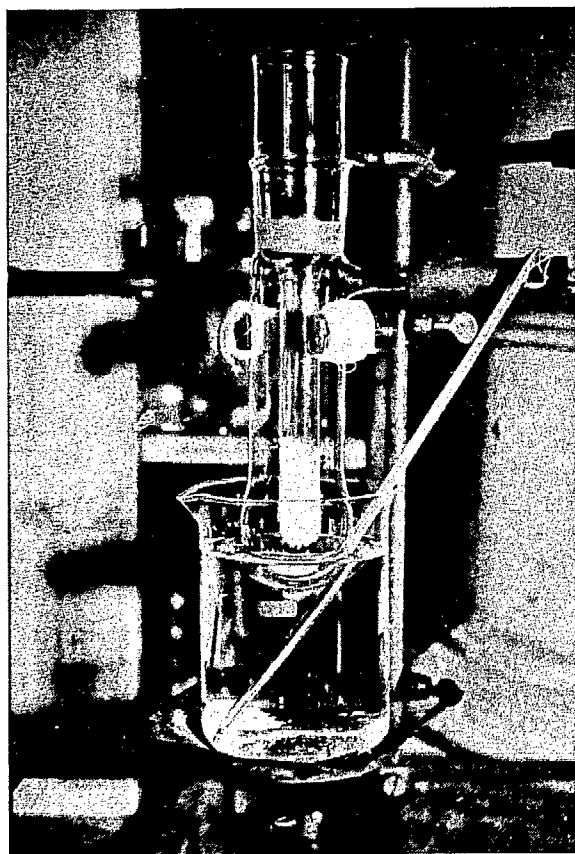


Fig. 4.7 Sublimation of biphenyl-(phenyl-¹⁴C)

び5回後の比放射能が一致していると考えられるので放射化学的に純粋になったことを示す。比放射能 32.2 ± 0.4 mc/mol. 収量 1702.94 mg. 11.03 m mol. のちに加えた無標識ビフェニルはクロマトグラフィの精製過程で損失がないと仮定すれば再結晶以後の収率は 77.1%。

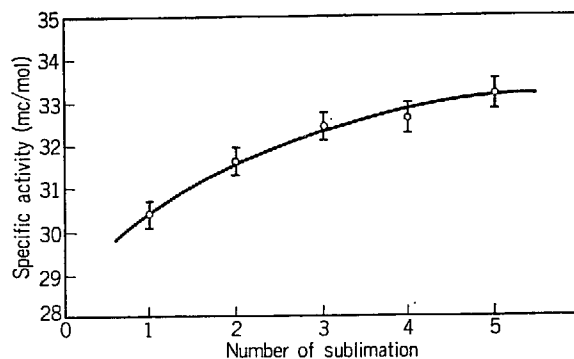


Fig. 4.8 Specific activity of biphenyl-(phenyl-¹⁴C) against number of sublimation

ビフェニル-(フェニル-¹⁴C) の回収: 2回のクロマトグラフィの主溶出部分の前後のもの、および昇華容器の洗液を集め、溶媒を留去したものに無標識ビフェニル 797.42 mg を加え、前回同様のクロマトグラフィにかけ、主溶出部分を集め、メタノールで3度再結晶を繰返した後昇華をおこなう。昇華4回および5回の比放射能が一致したと考えられるので放射化学的に純粋になったことを示す。比放射能 9.55 ± 0.13 mc/mol. 収量 621.92 mg. 4.03 m mol. 回収部分も含めてアセトアニリド-(フェニル-¹⁴C) よりビフェニル-(フェニル-¹⁴C) までの放射化学的収率は 31.3%。

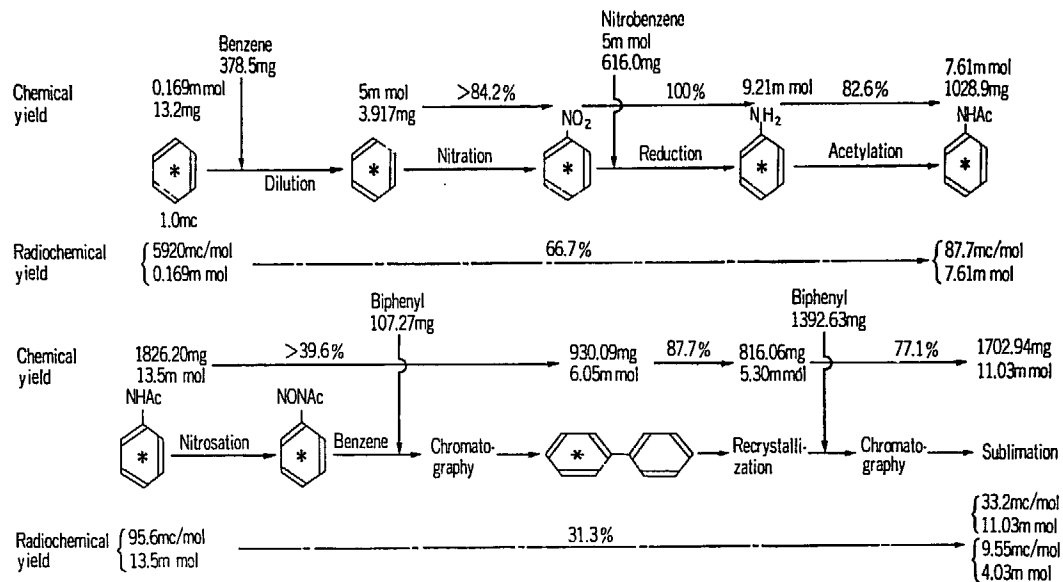
4.8 収 率

各工程の収率および放射化学的収率を示すと Fig. 4.9 のようになる。したがって全工程の収率および放射化学的収率はそれぞれ 18.6% 以上、および 20.9% となる。

4.9 要 約

複雑な工程を経て、ベンゼン-¹⁻¹⁴C より比放射能 33.2 ± 0.4 mc/mol のビフェニル-(フェニル-¹⁴C) 約 1.7 g (第1回目は 30.7 ± 0.3 mc/mol のもの約 3.6 g) を合成しえたので本合成の目的は達せられた。

本合成に際し、終始指導を賜わり、かつ第1回の合成には理学部化学教室の実験設備の使用をご許可くださった東京大学理学部教授島村修博士に深い感謝の意



Total chemical yield $\geq 0.842 \times 1.00 \times 0.826 \times 0.396 \times 0.877 \times 0.771 \times 100 = 18.6 (\%)$

Total radiochemical yield = $0.667 \times 0.313 \times 100 = 20.9 (\%)$

Fig. 4.9 Chemical and radiochemical yields for synthesis of biphenyl-(phenyl- ^{14}C)

をあらわす。また実験上の細部に関してまで懇切な御指導とご助言を賜った東京大学理学部右田俊彦博士、森川尚威博士、同伊藤良一氏に対し慎しんで感謝致します。

4.10 文 献

- 1) 神山弘章, 森川尚威, 右田俊彦, 伊藤良一, 土橋源一: 日本化学会第13年会において発表(1960); 神山弘章, 森川尚威, 右田俊彦, 伊藤良一, 土橋源一: *Radioisotopes*, **9** 113 (1960)
- 2) J. P. WIBAUT, H. M. ROMIJN and H. D. T. WILLINK: *Rec. trav. chim.*, **53** 584 (1934)
- 3) P. E. FANTA: *Chem. Rev.*, **38** 139 (1946)
- 4) M. S. KHARASCH and E. K. FIELDS: *J. Am. Chem. Soc.* **63** 2316 (1941)
- 5) M. GOMBERG and W. E. BOCHMANN: *J. Am. Chem. Soc.*, **46** 2339 (1924); J. ELKS, J. W. HAWORTH and D. H. HEY: *J. Chem. Soc.*, 1284

(1940)

- 6) E. F. JENNY and J. D. ROBERTS: *Helv. Chim. Acta.*, **38** 1248 (1955)
- 7) 神山弘章, 森川尚威, 土橋源一: *Radioisotopes* **11** 107 (1962)
- 8) 森川尚威, 伊藤良一, 右田俊彦, 丹野毅, 島村修: *Radioisotopes*, **8** 246 (1959)
- 9) 日本化学会編: 実験化学講座 **17**, 有機化学反応 I (下) p.307 丸善 KK (1956); H. ADKINS and H. R. BELLICA: *J. Am. Chem. Soc.*, **70** 695 (1948); "Organic Syntheses" Coll. vol. III. P 176 New York, John Wiley & Sons Inc., (1955)
- 10) D. D. VAN SLYKE and J. FOLCH: *J. Biol. Chem.*, **136** 509 (1940)
- 11) "Organic Reaction" Vol. II, P 251 New York, John Wiley & Sons Inc., (1949)

5 低エネルギー β 線測定方法の比較

5.1 はじめに

予備実験その他によって、生成物の G 値が非常に小さいことが推定された。一方、照射後の分離操作を容易にするためには、かなりの生成物を必要とする。このためには 10^9 r 以上の線量が必要となる。しかし現在の ^{60}Co の線源事情より高線量の位置を長期間にわたって独占することはできない。そのためには、原料の標識化合物を多く使用するか、微弱な放射線の測定を正確におこなう以外に方法がない。標識化合物の合成は困難であり、かつ高価である。また標識化合物を多く使用することは後の分離操作をさらに困難にする。これらの事情を考慮して現在まで普通におこなっていた $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ -carbon counter 法を再検討し、これより 1~2 桁感度を上げる必要が生じてきた。そこで低エネルギー β 線の測定方法として 3 つの方法をとりあげこれを比較検討することにした。

5.2 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ にして carbon counter で測定する方法^{1,2)}

(1) 原理

この方法は ^{14}C 標識化合物を適当な酸化剤で酸化して $^{14}\text{CO}_2$ とし、これを水酸化バリウムの溶液に吸収させて $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ とし、これを無限厚さにして GM 管または carbon counter で測定する方法である。

(2) 操作

酸化剤の調製、吸収剤の処法等には各種の方法が推せんされているが³⁾、本研究ではこれを改良し、次の方法によった。

酸化

6~7 mg の精密にはかった試料を薬包紙に包み、Van Slyke-Folch の酸化装置の酸化剤受器の底に、壁にふれぬように入れ、この上に固体酸化剤* 約 1 g を加え、よく混合し、側管に液体酸化剤** 約 5 ml を注意して入れる。一方、反対側の容器に吸収剤 NaOH 溶液*** を 10 ml 入れ、すり合わせ部分の下半分に真

空用グリースを塗って接続し吸収剤のはいったガラス容器を氷水で冷却する。約 5 分間アスピレーターで吸引して内部を減圧にした後、酸化剤受器を静かに回転して酸化剤と試料を混合し常温で反応させ攪拌して発泡がほとんど止んだら油浴で徐々に加熱し 150~160°C に約 1 時間保ち約 2 時間室温に放置する。(Fig. 5.1 参照) 250 ml の共栓ナス型フラスコにバリウム溶液**** 20 ml をとる。先の酸化装置にソーダラム管をつけて減圧をやぶり、アルカリ溶液をピペットでナス型フラスコに移す。沸騰蒸留水で 3 度洗浄し洗液もこれに加える。ナス型フラスコをアスピレーター

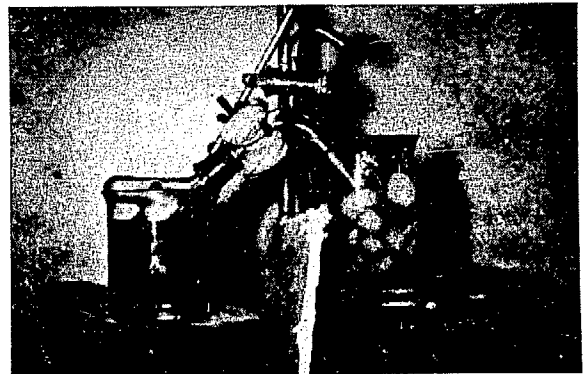


Fig. 5.1 Oxidation apparatus for Van Slyke-Folch method

* KIO_3 (2 容) と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 容) をよく乳鉢ですり粉末にする。

** 次の 3 つの試薬をよく混ぜ KIO_3 が溶解するまでふりまぜながら 160~190°C に加熱する。(この加熱はなるべく短時間におこなう)

発煙硫酸 (SO_3 20% 含有) 67 ml

H_3PO_4 (比重 1.70~1.72) 33 ml

KIO_3 1 g

*** 吸収剤は 0.75 N NaOH 溶液、水は CO_2 を含まぬものを使用する。

**** $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 88 g

NH_4Cl 12.5 g

上の試薬を 500 ml メスフラスコに入れ CO_2 を含まぬ水を標線まで入れて溶かし、定性口紙で口濁する。

で引きながら水浴上で徐々に加温して過剰のアンモニアガスを注意して追い出す。アンモニアのないことを確認したら、これを室温に放置し $Ba^{14}CO_3$ の結晶を析出させる。定量用東洋口紙 No. 7 を使用した口過筒で上澄液を口別し、結晶を沸騰蒸留水で3度洗浄した後口過する。容器は沸騰蒸留水で3度、メタノールで2度洗浄する。結晶は黄銅製の放射能測定用試料サラに移しメタノールで表面を均一にし赤外線ランプで乾燥する。乾燥後、秤量および計測をおこなう。(Fig. 5.2)

計算例は付録2のようである。

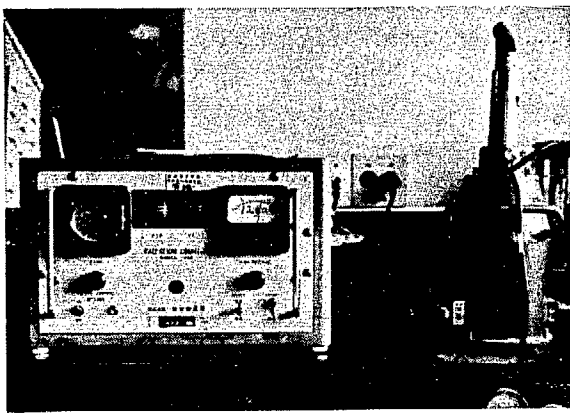


Fig. 5.2 Carbon counter

(3) 本法の得失

[長所]

1. 試料の化学構造による溶媒への溶解度, Quenching に関係なく, すべての試料を標準の $Ba^{14}CO_3$ と比較してその比放射能を測定できる。
2. 試薬, 装置は特殊のものを必要としない。

3. 装置の価格が比較的安い。

[欠点]

1. ^{14}C の β 線はエネルギーが弱く (0.155 MeV) GM 管の窓等で吸収されるので計数効率が悪い。
2. 測定試料の調製が複雑で習熟を要する。
3. 放射能測定用試料の調製にはかなりの時間がかかり平均1日1試料程度である。

5.3 液体シンチレーションスペクトロメーター法^{4),5)}

(1) 原理および操作

この方法は測定しようとする試料を直接溶媒にとかして測定する方法である。すなわち液体シンチレーターは第1溶質と第2溶質および溶媒から成り立っている。この中に放射性物質が溶解していると、これから出た放射線が第1溶質に達すると放射線のエネルギーが光に変わって発光する。この発光スペクトルの波長は比較的短いので第2溶質がこの波長を長波長側に移し光電管の感度スペクトルに一致させる。光電管はこれを電気的エネルギーにかえて適当な信号にかえる。多くの装置では熱ノイズを防止するために同時計数回路を用いている。また波高分析器により任意のエネルギースペクトル範囲を計数できるのでエネルギーの異なる2種のアイソトープをも同時に計数することができる。同時計数回路をもつ1例を Fig. 5.3 に示す。操作は非常に簡単で 15~50 ml の液体シンチレーター

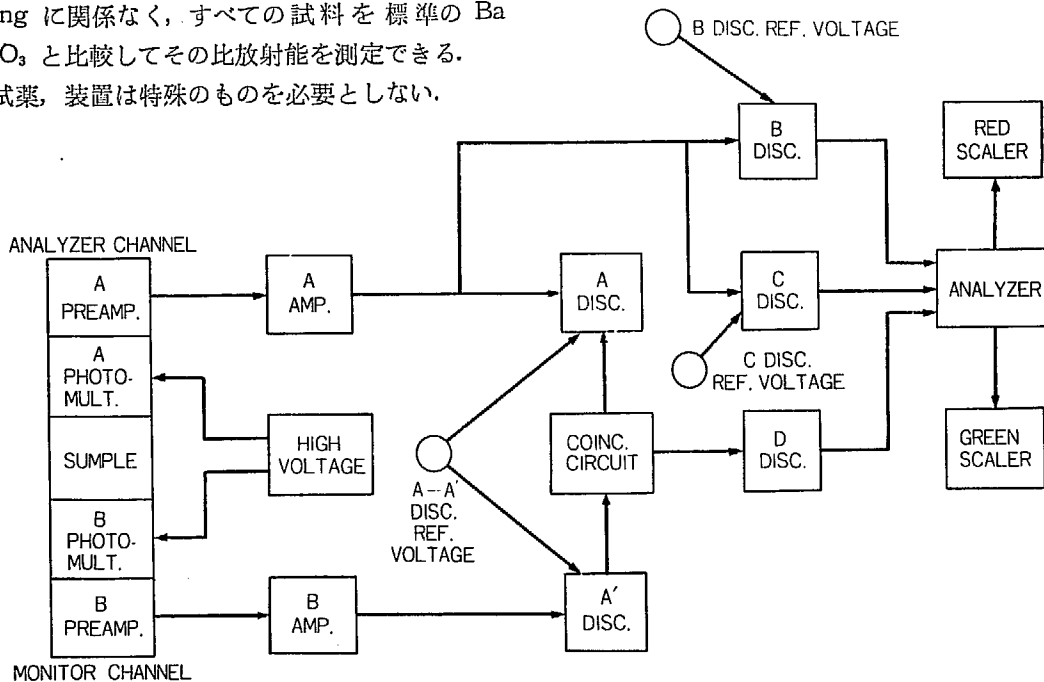


Fig. 5.3 Coincidence circuit of liquid scintillation spectrometer

に試料をとかして規定の容器に入れてそのまま測定すればよい。

計算例は付録 3 のようである。

(2) 本法の得失

[長 所]

1. 溶媒に試料をとかしているので放射線の幾何学的効率は 100% 利用できる。
2. 液体シンチレーターに直接とかしているので自己吸収による損失がない。
3. 1, 2 の理由より計数効率が非常に高く ^{14}C で 70%~である。
4. 操作が簡単であり、自動試料交換装置を備えているものは 1 日 100 試料程度計数できる。

[欠 点]

1. Quenching 作用のあるものは適当な補正をする必要がある。
2. 液体シンチレーターにとけないものは、懸濁法(計数効率が低下する)または他の方法によらねばならぬ。
3. 装置が高価である。

5.4 電離箱-振動容量型電位計法^{6,7,8)}

(1) 原 理

電離箱に放射能を含む気体をつめ一定の電圧をかけると、放射線量に比例してつめた気体に電離が起りこのため生じた飽和電流を振動容量型電位計で測定する。

(2) 操 作

放射線を測定しようとする試料を Van Slyke-Folch の方法等で $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ の形にかえ、この一定量を Fig. 5.4 の左のフラスコにはかりとり、少量の蒸留水でこれを潤す。フラスコの底をドライアイス-アルコールで冷却しながら系内の空気を十分除去した後コック 5 により真空ポンプへの経路を閉じ、A および B のトラップをそれぞれドライアイス-アルコールおよび液体窒素で冷却する。フラスコの底の冷却をはずし 3 のコックを徐々に開けて過塩素酸を滴下して $^{14}\text{CO}_2$ を発生させる。2 のコックを開けることにより、滴下速度を適当に調整する。 $^{14}\text{CO}_2$ の発生が完全に終了したら 2, 3, 4 のコックを閉じ 4 より右の系に漏れないことを確認して 6, 7 のコックを開けたまま B の液体窒素の冷却をはずすと $^{14}\text{CO}_2$ が電離箱にはいる。マンメーターを見ながら大気圧で 7 のコックを閉じ、このときの気温および大気圧を記録する。この電離箱は振動容量型電位計に接続し Rate of Charge Method で放射能を測定する。

(3) 本方法の得失

[長 所]

1. 最も微弱な放射能の測定が可能である。1 l の電離箱を用いると $1 \mu\text{C}/\text{ml}$ 程度まで測定可能である。
2. 化学構造による quenching, 溶解度等の影響をうけない。

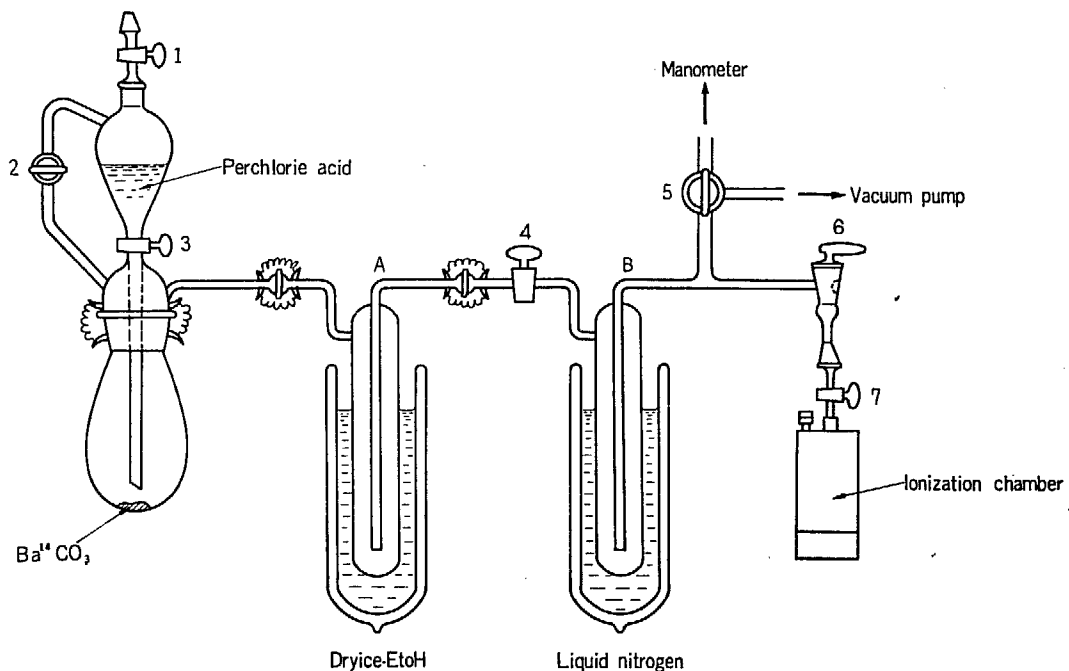


Fig. 5.4 $^{14}\text{CO}_2$ preparation

3. 液体シンチレーションスペクトロメーター法よりも装置の価格が安い。

〔欠点〕

1. 微弱な電流を測定するので温度の高いところ、温度変化のあるところは好ましくない。恒温、恒湿の部屋が必要である。
2. 液体シンチレーション法より操作がやや複雑で精度よく測定するには1日1試料程度である。

5.5 測定法の比較

測定計器の信頼性、性能を比較する目的で carbon counter 法と液体シンチレーションスペクトロメーター法について 2, 3 の検討をおこなった。

(1) 平均誤差と標準誤差の検討

同一試料を n 回測定してその計数率を N_1, N_2, \dots, N_n とするとき平均誤差と標準誤差は次のようである^{9,10}。

$$\text{平均値 } M = \frac{N_1 + N_2 + \dots + N_n}{n}$$

$$\text{平均誤差 } \epsilon = \frac{\sqrt{N_1 + N_2 + \dots + N_n}}{n}$$

$$\text{標準誤差 } \epsilon' =$$

$$\sqrt{\frac{(M - N_1)^2 + (M - N_2)^2 + \dots + (M - N_n)^2}{n(n-1)}}$$

測定器が正常に作動していれば ϵ と ϵ' の差はわずかであるが正常でなければこの差は大きくなる。そこで carbon counter 法と液体シンチレーションスペクトロメーター法について各々の計器ではほぼ等しい計数率を示す試料について1分間ずつ50回の測定を繰返し、 ϵ と ϵ' を求めた。これを Table 5.1 に示す。こ

Table 5.1 Comparison of difference from mean error and standard error for two counting Methods

Counting method	Carbon Counter method *	Liquid scintillation spectrometer method **
n	50	50
$\sum_{i=0}^{50} N_i$	101649	100986
Mean Value (cpm)	2033	2020
Mean Error ϵ	6.38	6.36
Standard Error ϵ'	6.64	6.02

* Standard Ba¹⁴CO₃ 0.120 mc/mol

** Biphenyl-(phenyl-¹⁴C) 7.70 μ c/mol

の結果より安定性については両方法とも同程度で信頼性が高いといえる。

(2) 計数効率の比較

本研究で扱うようなポリフェニルの弱い ¹⁴C 標識化合物の測定感度を比較する目的で、ビフェニル-(フェニル-¹⁴C) 7.70 μ c/mol の試料を両方法で測定した場合の時間および効率を検討する。

この試料を carbon counter で測定すると真の計数率はバックグラウンドと同程度であるから1%の誤差で計数するためには試料およびバックグラウンドはそれぞれ2000分(33.3時間)の計数時間が必要である。同一試料20mgをTri-Carb liquid scintillation spectrometer model 314 Xで15mlのシンチレーター溶液にとかして測定すると計数率は1815cpmとなり、両方法の所要時間および計数効率を比較すると Table 5.2 のようになる。したがってこの程度の弱い試料については圧倒的に液体シンチレーション法がすぐれていることが明らかである。強い試料については試料調製の問題を別にすればこれほどの相違はない。

Table 5.2 Comparison of counting efficiency for two counting methods of low energy β -rays

Counting method	Carbon Counter method	Liquid scintillation spectrometer method
Sample (mg)	7.74	20.71
Background (cpm)	9.86	22.4
Counting rate of sample (cpm)	10.54	1815
Count. Time for 1% Count. Error (min)	Backg-round	<1
	Sample	6
Counting efficiency (%)	1.17	71.9

Sample : Biphenyl-(phenyl-¹⁴C) 7.70 μ c/mol

(3) Quenching の検討

実際にポリフェニルの標識化合物を液体シンチレーションスペクトロメーター法で測定する場合、Quenching が著しいと計数効率の決定が不確かとなるので数種のポリフェニルについて quenching の作用を検討したのが Fig. 5.5 である。すなわち Packard 社製の vial に 15ml のシンチレーター溶液をとり、これに一定量(0.1ml)の internal standard 安息香酸-(フェニル-¹⁴C)を加え、これに溶質の量を順次加えて測定した。アセトアニリドは比較のためにおこな

った。o-ターフェニル, o, o'-コーターフェニルは溶質の量が増加すると quenching があらわれてくるようである。しかし 30 mg 以内の量であればいずれもほとんど quenching の影響がないことが知られる。

したがって本研究においては液体シンチレーションスペクトロメーター法を用いることにより、微弱な放

射能の測定が容易に精度よく測定できることが明らかとなった。このため照射条件等も改良し、実験を能率よく推進することができる。

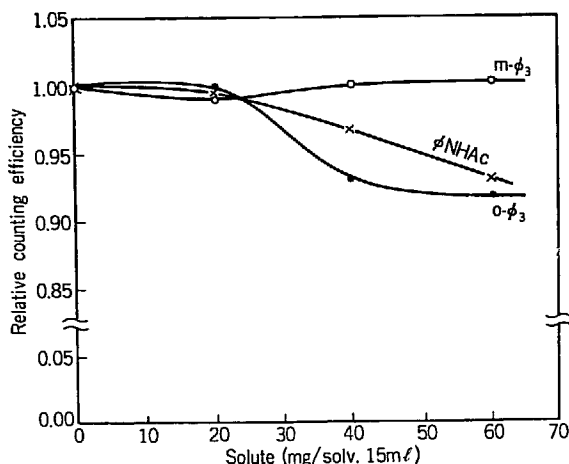
5.6 要 約

1. これらの方法の得失を比較すると Table 5.3 のようになる。

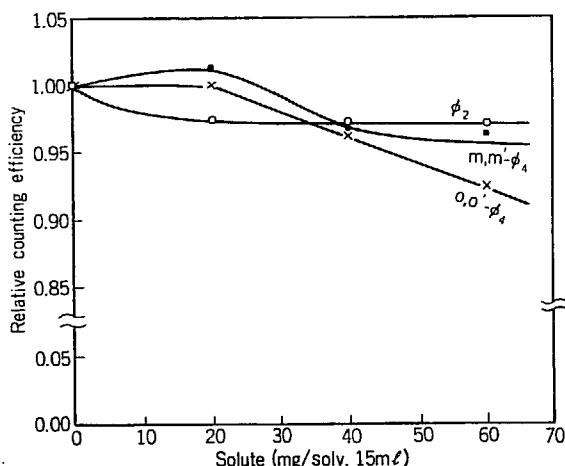
2. 本研究での対象とする試料は特殊の官能基を有してなく、quenching 等の影響はほとんどないので少量の微弱な試料を能率よく測定するには、液体シンチレーションスペクトロメーター法が最もすぐれていることが明らかとなった。しかし溶媒にとけない試料については電離箱-振動容量型電位計法が適している。

5.7 文 献

- 1) D. D. VAN SLYKE and FOLCH : *J. Biol. Chem.*, **136** 509 (1940)
- 2) 日本化学会編：実験化学講座 13 トレーサー技術 p.109, 丸善 KK (1957)
- 3) 化学の領域委員会編：アイソトープ実験技術, 第1集 基本操作編 p.95 KK 南江堂 (1959)
- 4) Packard Instrument. Company Inc., : Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer Operation Manual
- 5) 浜田達二 : *Radioisotopes*, **10** 8 (1961)
- 6) B. M. TOLBERT : UCRL-3499 (1956)
- 7) Applied Physics Corp., : Instrumentation Manual for Vibrating Reed Electrometer Model 31
- 8) 高橋亘 : *Radioisotopes*, **10** 42 (1961)
- 9) 化学の領域委員会編：アイソトープ実験技術, 第1集 トレーサーテクニクス p.50 KK 南江堂 (1955)
- 10) 日本化学会編：実験化学講座12 放射化学 p.178 丸善 KK (1956)



o-φ₃: o-terphenyl, m-φ₃: m-terphenyl
φNHAc: Acetanilide



φ₂: Biphenyl, o,o'-φ₄: o,o'-quaterphenyl
m,m'-φ₄: m,m'-quaterphenyl

Fig. 5.5 Quenching

Table 5.3 Comparison of counting methods of low energy β -rays

Counting method	Carbon counter method	Liquid scintillation spectrometer method	Ionization chamber-vibrating reed electrometer method
Sensitivity	3	2	1
Shortness of counting time	2'	1	2
Effect of chemical form	Non	Present	Non
Simplicity of operation	2	1	3
Low cost of apparatus	1	3	2
Necessity of air-conditioning	Non	Non	Yes

6 逆向位体希釈法によるビフェニルの放射線重合生成物の定量¹⁾

6.1 はじめに

ビフェニルの放射線分解生成物としては水素、メタン、エタン等の気体の他にベンゼン、ターフェニル、コーターフェニル等のポリフェニルおよび原物質を含む、これらポリフェニルのアルキル誘導体およびこれら誘導体の一部飽和した化合物等が生成されることがベンゼンの放射線分解その他から推定できる^{2,3,4,5,6)}。また、本研究の 3 においても数種のポリフェニルが生成していることをほぼ推定しえた。また前章においてはさらに弱い β 線が簡単に精度よく測定できることを確認した。よって、4 で合成したビフェニル(フェニル-¹⁴C) を用い、逆同位体希釈法を応用してビフェニルの放射線分解生成物中より *o*-, *m*-, *p*-ターフェニル、および *o*, *o'*-, *m*, *m'*-, *p*, *p'*-コーターフェニルを確認定量することを目的とした。ビフェニルの放射線分解機構を解明するためにはまず生成物を確認定量

することが第 1 に必要なことであり、また生成物の確認は有機減速材の劣化防止ないしは再生に対する解決法の端緒となるであろう。

なお本定量をおこなう前に、標識化合物を用いて 2 回、予備実験をおこなったが出発物質との分離精製が十分でなく、放射化学的に純粋にならなかったため、照射方法、照射線量、分離条件、精製法、放射能測定方法等について数度の改良をおこなった。

6.2 逆同位体希釈法の原理^{7,8)}

逆同位体希釈法は比放射能既知の標識化合物を用いて原物質より変化した数種の生成物を定量する方法である。操作は次のような順序でおこなう。

(1) 一定量の試料に定量しようとする化合物と化学的に同一な無標識化合物の一定量を加え、全体を均一にする。

(2) この試料より定量しようとする化合物を適当

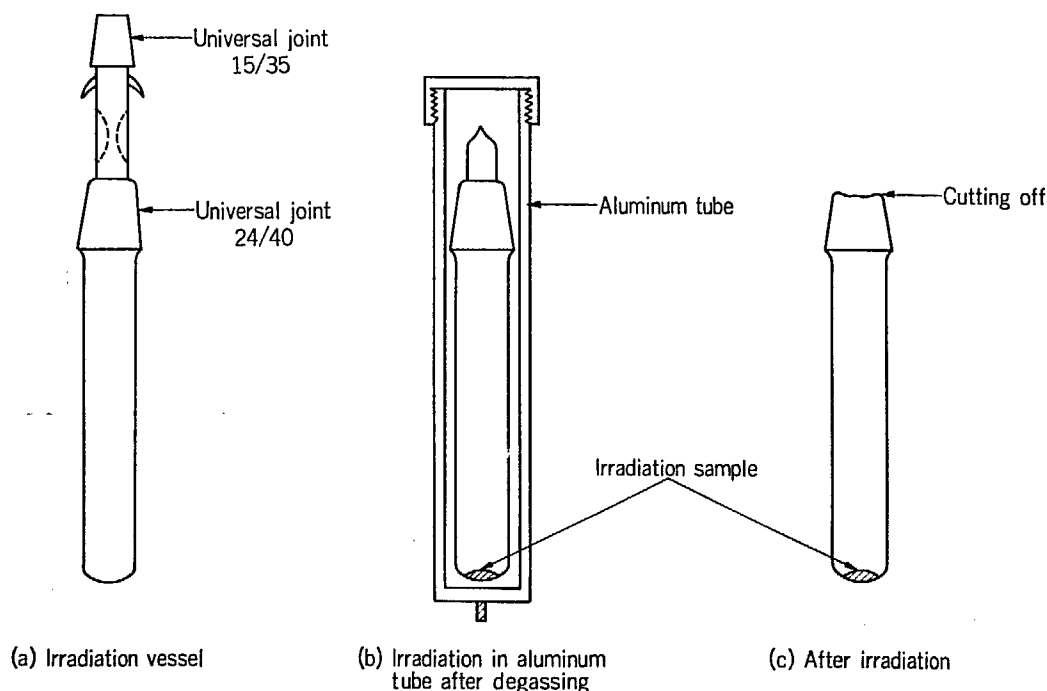
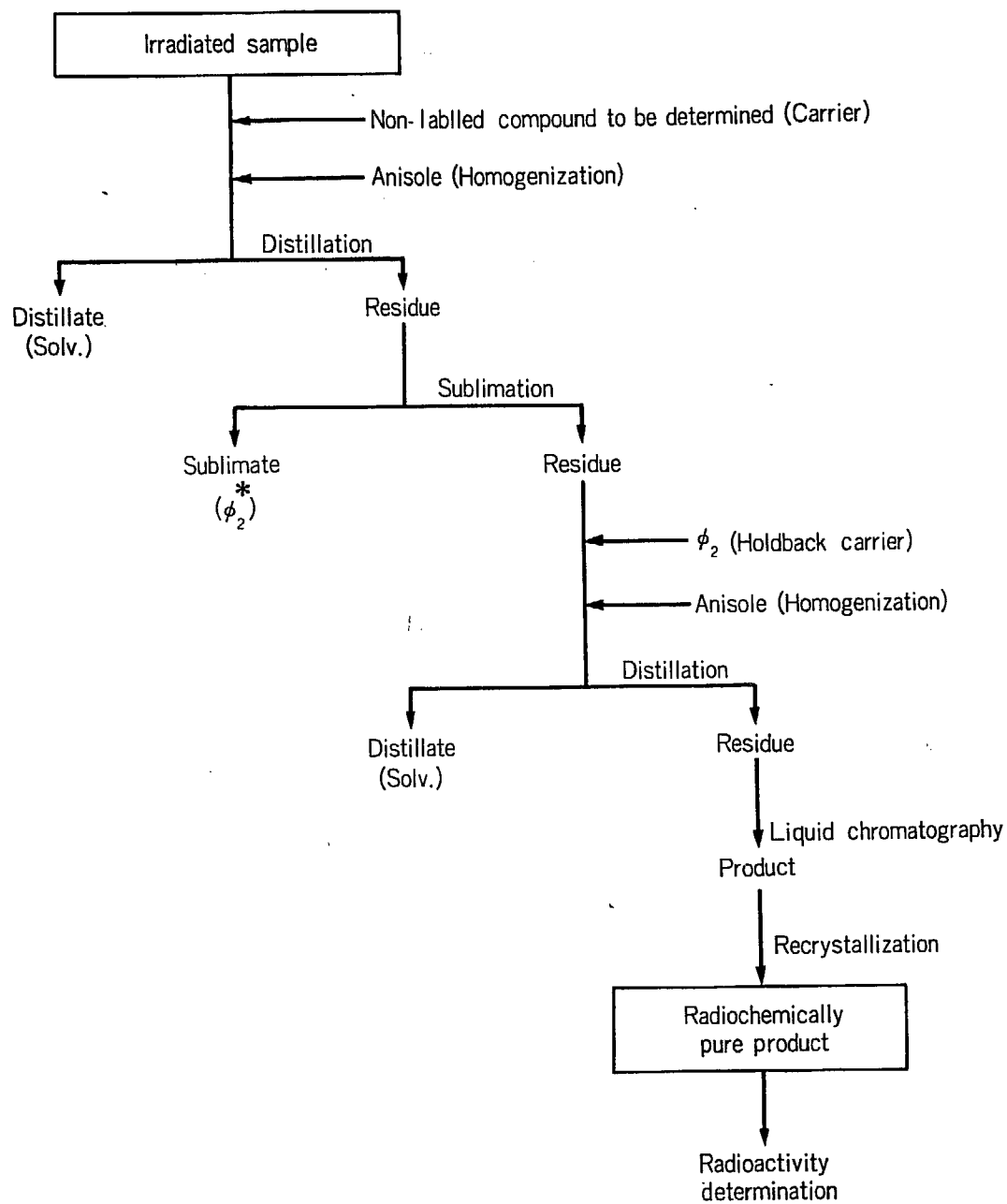


Fig. 6.1 Irradiation vessel



Fi. 6.2 Isolation scheme of radiolytic polyphenyls

な方法で純粋に分離する。この際定量的である必要はない。

(3) 純粋にとり出した化合物の比放射能を測定する。

いま試料中に含まれている定量しようとする化合物の量を W_x 、比放射能を S_0 とれば、

	重量	比放射能
未知量の放射性化合物	W_x	S_0
添加した無標識化合物	W_1	0
混合物	$W_x + W_1$	S_2

これらの間には次の関係がなりたつ。

$$S_0 W_x = S_2 (W_x + W_1)$$

$$\therefore W_x = W_1 \frac{S_2}{S_0 - S_2}$$

$S_2 \ll S_0$ の場合は

$$W_x \doteq W_1 \frac{S_2}{S_0}$$

すなわち放射化学的に純粋にとり出した化合物の比放射能 S_2 を測定すれば W_x を知りうる。

この場合も同位体直接希釈法と同様に分離は定量的である必要はないが、放射化学的に純粋な形でとり出

すことが本法の特徴である。

定量しようとするものが微量な場合、あるいは1つの物質から出発する2つ以上の物質について定量する場合には、直接希釈法よりこの逆同位体希釈法のほうがすぐれている。本研究のように化学的性質が非常に類似した物質が多く共存し(2参照)、かつおのおのが微量に存在しているような条件ではこの方法を応用することが最も効果的であり、かつ現在では唯一の方法と考える。

6.3 実験方法

6.3.1 前処理および照射

先に合成したビフェニル-(フェニル- ^{14}C) (33.2 mc/mol) 30~50 mg を精密にはかって Fig. 6.1(a) の照射容器に入れ真空系に接続し Hickmann 油拡散ポンプを働かせ 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg に引く。最初約10分間常温で引いた後、試料のはいた部分をドライアイスアルコール浴に没し、さらに4~5時間引いて減圧で溶封する。

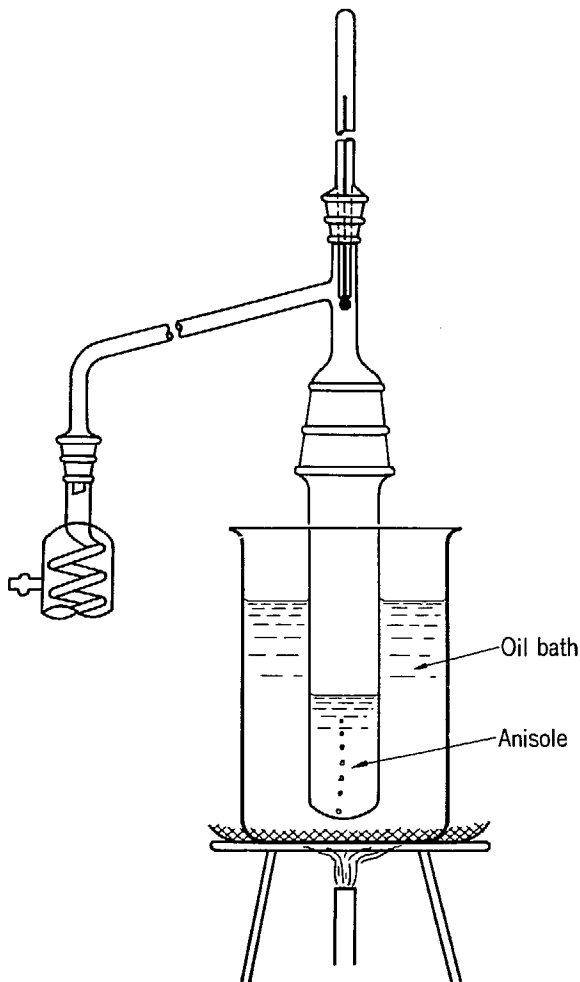


Fig. 6.3(a) Distilling out of anisole

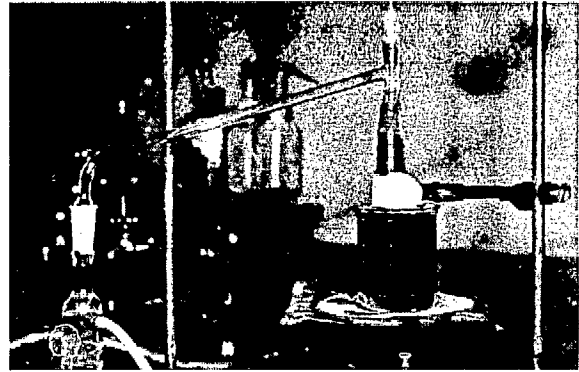


Fig. 6.3(b) Distilling out of anisole

溶封した容器を規定のアルミ管の内へ入れて密閉しこれを内径 45 mm ϕ , 外径 50 mm ϕ , 高さ 30 cm の電気炉の中へ入れ $100 \pm 5^\circ\text{C}$ に加熱して液状に保ちながら $10 \text{ KC}^{60} \text{ Co}$ ガンマ線で $2.60 \times 10^5 \text{ r/hr}$ の線量率で 150 hrs 照射する。(全吸収線量 $3.90 \times 10^7 \text{ r}$) 吸収線量は鉄線量計によって測定した^{9,10,11}。照射容器1コについて1成分を定量することにしたので試料容器の数は6コとなり、2本ずつ同時に電気炉内で照射した。

6.3.2 分離精製

Fig. 6.2 のような分離方法によって生成物を分離する。すなわち容器を開封後約 300~400 mg の担体を加え均一とする目的で数 ml のアニソールを加え加熱した後照射容器に Fig. 6.3 のような共通すり合わせ

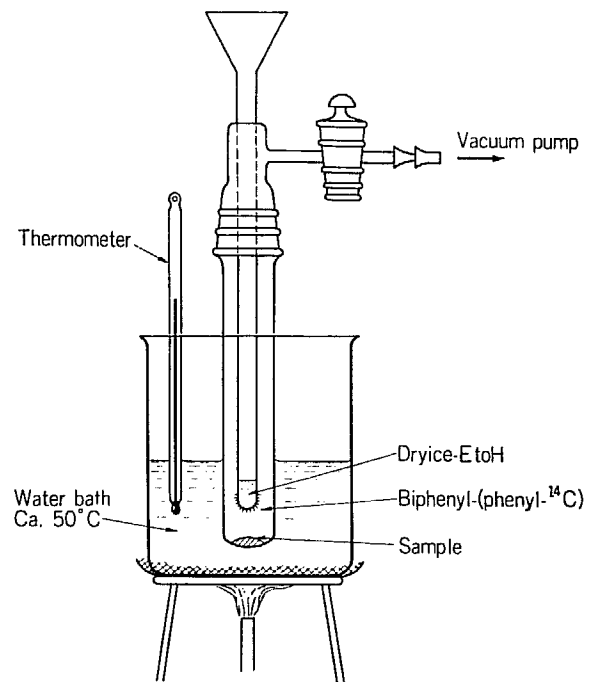


Fig. 6.4(a) Sublimating out of biphenyl-(phenyl- ^{14}C)

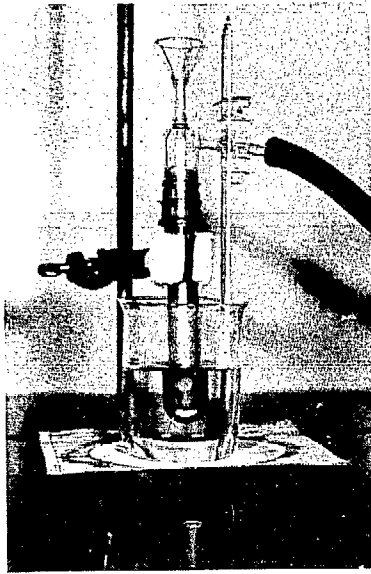


Fig. 6.4(b) Sublimating out of biphenyl-(phenyl-¹⁴C)

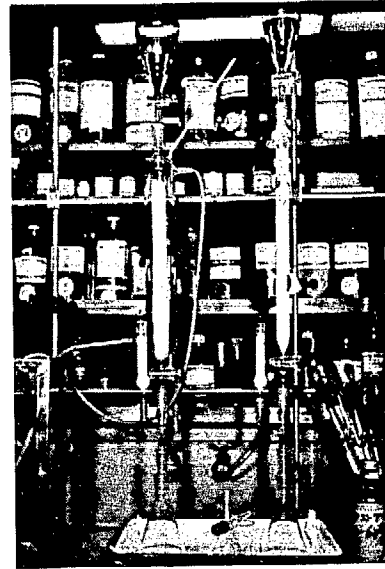


Fig. 6.5 Liquid chromatography
Left : High temperature chromatography

の分留頭をつけこの溶媒を留去する。次いでこの容器に Fig. 6.4 のような蓋をつけてドライアイスアルコールで冷却しながら、昇華により未反応のビフェニル-(フェニル-¹⁴C) を回収除去する。微量の残っているビフェニル-(フェニル-¹⁴C) を除くために Holdback Carrier として無標識のビフェニル約 100 mg を加え前回と同じ操作で均一とし溶媒を留去する。これを石油エーテル (40~60 °C の留分) 中に調製した、径 ϕ 20~25 mm、長さ約 25 cm の活性アルミナ (和光純薬クロマト用 200~300 mesh) 柱を用い、石油エーテルを溶出液とするクロマトグラフィにかけ、標識化したビフェニルと目的の生成物をできるだけ精密に分離することを目的とするため Table 6.1 のように対

象とする生成物により適当に条件を変えた。生成物の Peak があらわれたら適当に段階的に溶出力の大きい溶媒組成に変えてできるだけ tailing を少なくした。特に *p, p'*-クォーターフェニルの場合は最も溶出しがたいので Fig. 6.5 のような 2 重クロマト管を用意し、外套管に一定温度 (50 °C) に加熱した水を通してクロマトグラフィをおこなうことにより^{12,13)}、目的を達することができた。

他成分による汚染の恐れが少ないと考えられる主溶出部分をエーテルで集め溶媒を留去後、メタノール、エタノール、ベンゼン等の溶媒で再結晶を繰返し放射化学的に純粋な状態にまで精製する。(Fig. 6.5, Fig. 6.7) この試料について Tri-Carb Liquid Scintillation

Table 6.1 Chromatographic condition in isolation of radiolytic products of biphenyl

Product	Chromato. colum [*]		In maximum eluting power		Solvent for recryst.
	Diameter (mm)	Length (cm)	Solvent composition	Temp.	
<i>o</i> -terphenyl	25	25~26	Pet. ether-benzene (9 : 1)	Room temp.	Methanol
<i>m</i> -terphenyl	"	"	" (8 : 2)	"	Ethanol
<i>p</i> -terphenyl	20	"	" (1 : 9)	"	Benzene
<i>o, o'</i> -quaterphenyl	25	"	" (6 : 4)	"	Ethanol
<i>m, m'</i> -quaterphenyl	"	"	" (4 : 6)	"	"
<i>p, p'</i> -quaterphenyl	20	"	Chloroform	50 °C	Benzene

* 充填材は活性アルミナ 200~300 mesh

Spectrometer Model 314 X あるいは電離箱 (Applied Physics Co.) と振動容量型電位計 (Carry Model 31, Serial No. 394) を使用して放射能を測定した。

6.4 結果および検討

Table 6.2 にビフェニルの放射線分解により生成したポリフェニルの G 値を示す。詳細な計算は付録3および4に示す。

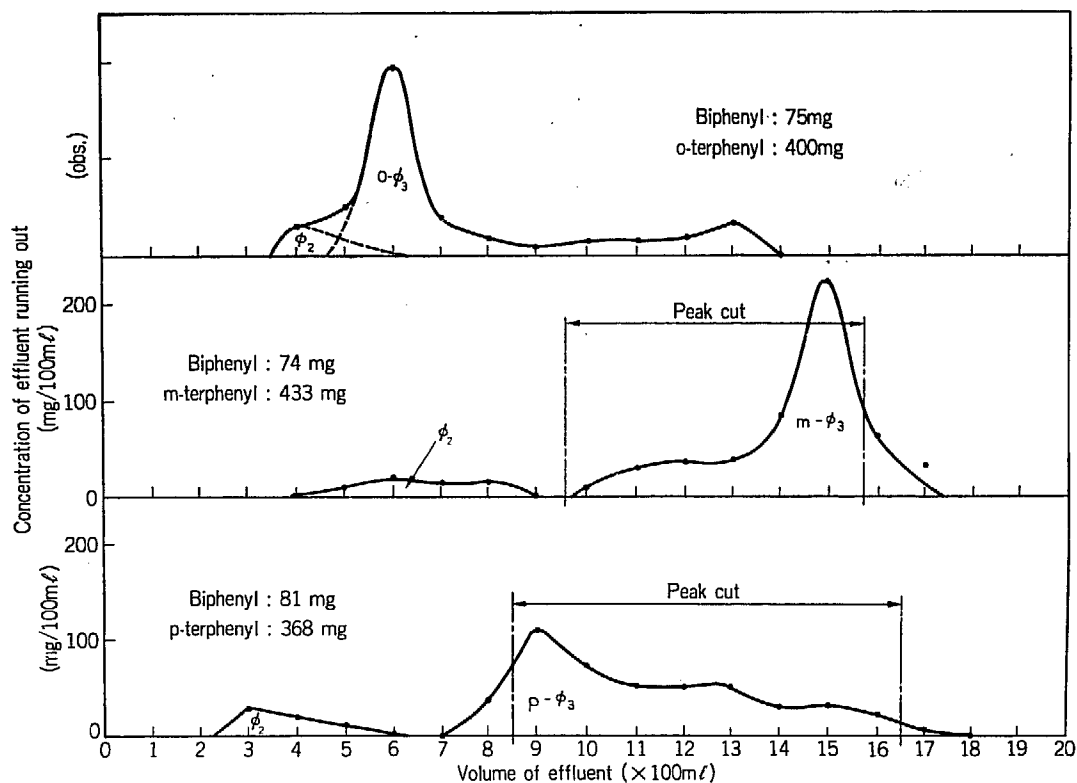


Fig. 6.6 Isolation of radiolytic terphenyls of biphenyl by liquid chromatography

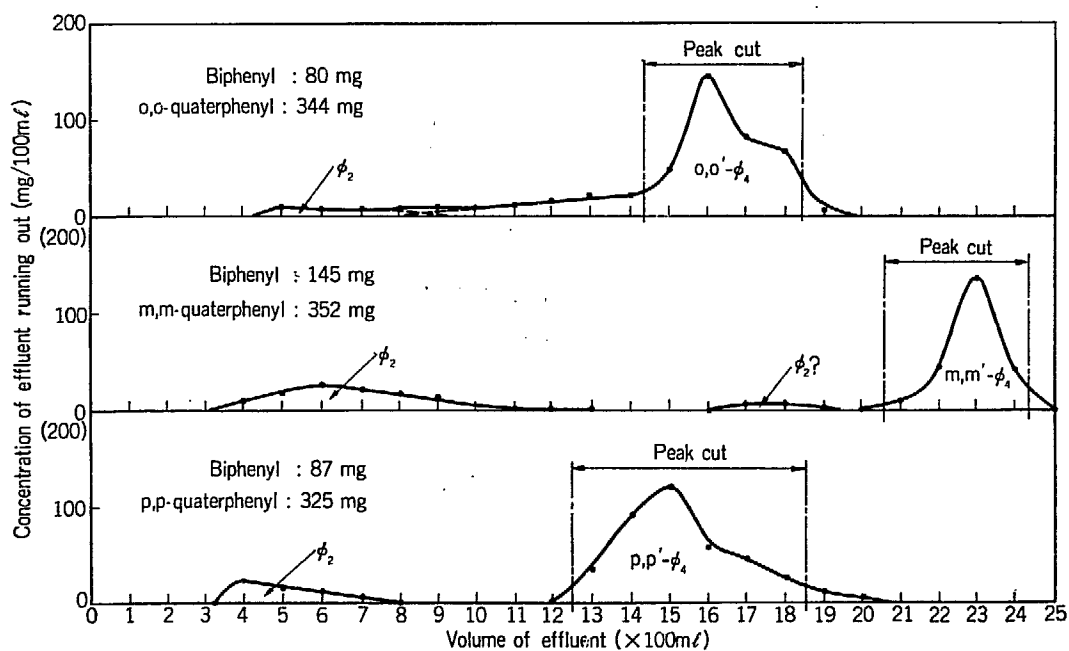
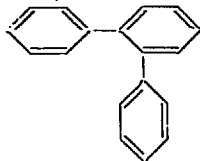
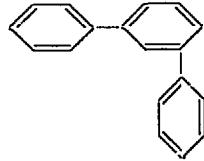
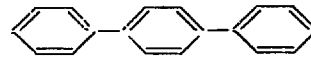
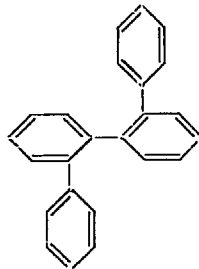
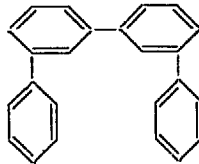
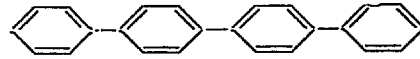


Fig. 6.7 Isolation of radiolytic quaterphenyls of biphenyl by liquid chromatography

Table 6.2 G-values for radiolytic polyphenyls of biphenyl

Product	Number of recryst.	Specific activity ($\mu\text{C}/\text{mol}$)	G-value	Ratio of G-value	Ratio in random substitution
<i>o</i> -Terphenyl	5 6	1.62 1.58	0.0063	7.6	2
<i>m</i> -Terphenyl	7 8	0.109 0.108	0.0012	1.4	2
<i>p</i> -Terphenyl	4 5	0.0194 0.0200	0.00083	1.0	1
<i>o, o'</i> -Quaterphenyl	4 5	0.348 0.350	0.0049	5.9	2
<i>m, m'</i> -Quaterphenyl	4 5	0.576 0.576	0.0051	6.1	4
<i>p, p'</i> -Quaterphenyl	4 5	1.30 1.60	0.0104	12.5	1

Dose rate : 2.60×10^5 r/hr, Irradiation time : 150 hrs, total absorbed dose : 3.90×10^7 r

*o*-ターフェニル*m*-ターフェニル*p*-ターフェニル*o, o'*-コーターフェニル*m, m'*-コーターフェニル*p, p'*-コーターフェニル

① 測定値に関する吟味

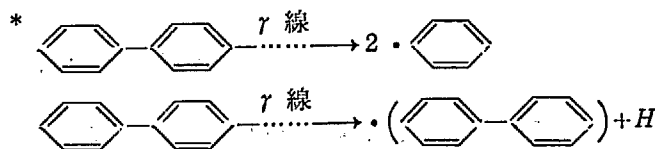
o-ターフェニルの放射能測定は付録4に示すように2週間照射後の試料, この試料の再結晶口液を回収した試料を希釈したもの, および1週間照射の試料の3つについて測定をおこなった. 最初のもは十分な放射化学的純度に達していないようであるが, あとの2つは放射化学的に純粋になったものと認めうる.

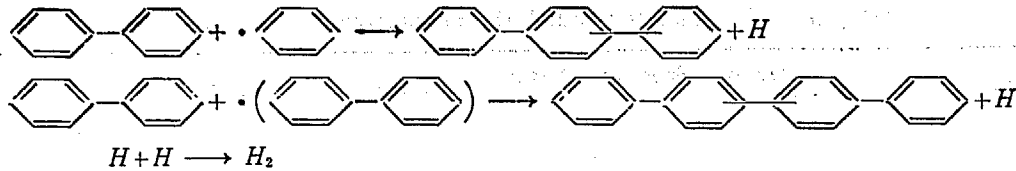
ビフェニル中に存在する微量の *o*-ターフェニルの分離ははなはだ困難であるので先に合成したビフェニル (フェニル- ^{14}C) 中に存在しているかも知れない

o-ターフェニル (フェニル- ^{14}C) の量を逆同位体希釈法で定量したところ 0.0392% の *o*-ターフェニル (フェニル- ^{14}C) を含んでいることを確認した¹⁴⁾. Table 6.2 の *o*-ターフェニルの G 値は付録3の *o*-ターフェニルの第3番目の試料のデータを用い, 上の補正をして求めた値である. したがって他の化合物の G 値より測定の誤差は大きい.

② 原子間結合の切断の比較

ビフェニルのガンマ線による放射線分解が次のような過程で起こるとすれば,*





ここに生成したターフェニル、コーターフェニルの各1分子はガンマ線の照射による1次過程で生成したフェニルラジカル、ビフェニルラジカルそれぞれ1コとビフェニルとの反応によって生成したと考えられる。本実験では非対称性コーターフェニルの G 値は測定しなかったが、それぞれ対称性のものの平均値に等しいと考え、ターフェニルおよびコーターフェニルの各異性体の G 値の和を求めると、それぞれ 0.0083 および 0.0409 となる。この比を求めると 1:4.9 となるからターフェニル1分子生成に対してコーターフェニルは5分子生成されることになる。このような状態のもとにおけるこの反応系全体の1次過程における C-H 結合および C-C (フェニル-フェニル) 結合の切断数の比は 1:10 となり、これはビフェニル1分子中に存在するおのおのの原子間結合の存在比に等しい。すなわちビフェニルのガンマ線照射の1次過程で起こる C-H 結合と C-C (フェニル-フェニル) 結合の切断の割合は同程度であると考えられる。

③ 配向性の検討

ガンマ線照射による1次過程でのラジカルの生成およびその後の置換反応が完全にランダムに起こるとすれば各生成物の生成割合はおのおのの置換位置の存在数に関係するはずである。また o, o' -コーターフェニルはその立体構造より大部分が *trans* 型であることを考慮に入れると o, m, p -ターフェニル, o, o', m, m', p, p' -コーターフェニルの生成比は 2:2:1 および 2:4:1 にならねばならぬ。しかし Table 6.2 の G 値の比はこのようになっていない。したがってガンマ線によって直接生じたラジカルがエネルギーを徐々に失って2次過程として起きる置換反応には従来の熱的反応と同様な芳香族置換反応における配向性が存在することが推定できる。

6.5 要 約

1. 本実験のような分離精製の条件で放射化学的に純粋な状態にすることができた。
2. 100 °C におけるビフェニルのガンマ線による放射線分解において生じた各ポリフェニルを初めて正確に定量した。ターフェニル、コーターフェニルの各異性体の G 値の和はそれぞれ 0.0083 および 0.0409

となった。

3. ガンマ線照射の1次過程で起こる C-H 結合と C-C 結合(フェニル-フェニル)の切断の割合は同程度である。
4. 2次過程として起こる置換反応には熱的反応と同様な芳香族置換反応における配向性が存在するようである。

放射能測定に際して Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer の使用について特別の御配慮を賜わりまたご指導をいただいた放射線医学総合研究所樫田義彦博士、同岩倉哲男氏ならびに日本原子力研究所アイソトープ研究所村上悠紀雄博士、同石川寛昭氏、鈴木佳枝氏に厚く感謝の意をあらわす。

6.6 文 献

- 1) 神山弘章, 土橋源一, 団野皓文: 第4回日本アイソトープ会議報文集 p. 337 (1961)
- 2) W. N. PATRICK and M. BURTON: *J. Am. Chem. Soc.* **76** 2626 (1954)
- 3) S. GORDON, A. R. VAN. DYKEN and T. F. DOUMAN: *J. Phys. Chem.* **62** 20 (1958)
- 4) C. A. TRILLING: *Nucleonics* **17** 113 (1959)
- 5) T. H. BATES, W. G. BURNS, B. MORRIS, R. W. WILKINSON and T. F. WILLIAMS: *A. E. R. E. C/R* 2121 (1957)
- 6) K. L. HALL and F. A. ELDER: *J. Chem. Phys.* **31** 1420 (1959)
- 7) 日本化学会編: 実験化学講座 13, トレーサー技術 p. 421, 丸善 KK (1957)
- 8) C. ROSENBLUM: *Anal. Chem.*, **29** 1740 (1957)
- 9) J. WEISS: *Nucleonics* **10** No. 7 28 (1952)
- 10) 日本分析化学会編: 放射化学分析法 p. 227, 共立出版 KK (1959)
- 11) A. DANNO, H. HOTTA, A. TERAKAWA, K. SHIMADA and S. ONO: *Isotope and Radiation* **3** 488 (1960)
- 12) R. MEIER and J. FLETSCHINGER: *Angew. Chem.* **68** 373 (1956)
- 13) 加藤信八郎, 橋本春吉: 工化 **61** 1265 (1958)
- 14) 神山弘章, 森川尚威, 土橋源一: *Radioisotopes* **11** No. 1 107 (1962)

7 結 論

本研究はビフェニルの放射線分解を明らかにするため、放射線による重合生成物の確認定量を目的とした一貫した研究であるが、本研究の結果を要約すると次のようである。

1. o, o' -, m, m' -, コーターフェニルはそれぞれアミノビフェニルより出発してウルマン反応によって合成したが、改良した方法で注意深くおこなうことにより、高収率で純粋なものを得た。
2. ターフェニル、および対称性コーターフェニル異性体の赤外吸収スペクトルは非常に類似しており、混合物中より赤外吸収スペクトルだけによって定量することは困難である。
3. 液体クロマトグラフィによりビフェニルの分解生成物はある程度グループ分けすることができるが、この方法のみで各成分を純粋な形に分離するにはかなりの分解生成物を必要とする。
4. ベンゼン- $1-^{14}\text{C}$ より出発して比放射能約 33.2 mc/mol のビフェニル-(フェニル- ^{14}C) を収率および放射化学的収率それぞれ 18.6% および 20.9% で合成した。
5. 低エネルギー β 線の測定法としては Quenching の影響の少ないものでかつ溶媒にとけやすいものは液

体シンチレーションスペクトロメーター法が最も簡便でかつ感度がよい。溶媒にとけがたいものには、操作はやや複雑であるが電離箱-振動容量型電位計法がすぐれている。

6. ビフェニルの放射線による重合生成物中にはターフェニル、コーターフェニルの各異性体が存在することを確認し、その G 値を初めて測定した。各異性体の G 値の和はそれぞれ 0.0083 および 0.0409 である。

7. ガンマ線照射による1次過程で起る C-H 結合と C-C (フェニル-フェニル) 結合の切断割合は同程度であるが、2次過程として起る置換反応では配向性が存在するようである。

謝 辞

本研究に対しては、日本原子力研究所理事木村健二郎博士より終始ご激励とご懇切なる指導を賜った。また、日本原子力研究所放射線利用研究室の方々より討論に際し多大の助言と示唆を賜った。

以上の方々に対しここに謹んで心からお礼を申し上げる次第である。

付録 1

線源

線源は日本原子力研究所 ^{60}Co 放射線照射室の 10 KC ^{60}Co - γ 線を用いた。このケーブは 3 室よりなり中央の室が線源貯蔵室で両側の部屋が照射室になっている。

10 KC の ^{60}Co は、直径 3 mm、長さ 12.5 cm の

^{60}Co の棒 110 本からなり、その比放射能は約 10 c/g である。各棒はステンレスで包み汚染しないようにしてある。これらの棒は 55 本のステンレス製のペンシルに各 2 本ずつ縦に入れられ、直径 10 cm と 11.8 cm の 2 コの同心円上の円筒に配列されている。円筒には等間隔に 30 本のペンシルが配列され、外筒には 25 本のペンシルが 5 本に 1 本の割合で空孔を残し配列されている。

付録 2

アセトアニリド-(フェニル- ^{14}C)の比放射能測定の計算

試料	採取量 (mg)	Ba $^{14}\text{CO}_3$ (mg)		収率 (%)
		理論量	実測値	
再結 5 回 のもの	7.1	82.9	66.1	79.8
“ 6 回 “	8.2	95.8	59.8	62.5

Ba $^{14}\text{CO}_3$ の放射能の測定

酸化の収率*

試料	BG (4分)	No 5 (10分)	No 6 (10分)	Stand. (1分)
測定回数				
1	78	2968	2943	2302
2	78	2981	2842	2284
3	74	2837	3053	2271
4	81	2983	3021	2356
5	81	2897	2942	2328
6	78	2803	2747	2298
全 計 数	470	17469	17548	13839
全計数時間 t (分)	24	72	72	6
計数率 R (cpm)	19.6	242.6	243.7	2306.5
R/t	0.817	3.37	3.38	384.41

BG : バックグラウンド

No 5 : 再結晶 5 回後の試料を酸化して得た Ba $^{14}\text{CO}_3$

No 6 : 再結晶 6 回後の試料を酸化して得た Ba $^{14}\text{CO}_3$

Stand. : 標準 Ba $^{14}\text{CO}_3$ 0.244 mc/mol

$$\text{No 5} = 242.6 - 19.6 \pm \sqrt{3.37 + 0.817} = 223.0 \pm 2.05 \quad (\text{cpm})$$

$$\text{No 6} = 243.7 - 19.6 \pm \sqrt{3.38 + 0.817} = 224.1 \pm 2.05 \quad (\text{cpm})$$

$$\text{Stand.} = 2306.5 - 19.6 \pm \sqrt{384.41 + 0.817} = 2286.9 \pm 19.6 \quad (\text{cpm})$$

$$\text{No 5 と No 6 の平均} = 223.6 \pm 1.45 \quad (\text{cpm})$$

$$\text{Ba}^{14}\text{CO}_3 \text{ の比放射能} = 0.244 \times \frac{223.6 \pm 1.45}{2286.9 \pm 19.6} = 0.0239 \pm 0.000256 \quad (\text{mc/mol})$$

$$\text{希釈した Ph}^* \text{NHAc} = (0.0239 \pm 0.000256) \times 8 = 0.191 \pm 0.00205 \quad (\text{mc/mol})$$

$$\text{出発した Ph}^* \text{NHAc} = (0.191 \pm 0.00205) \times \frac{999.98}{2.180} = 87.7 \pm 0.9 \quad (\text{mc/mol})$$

付 録 3 液体シンチレーションスペクトロメーターによるビフェニルの放射線分解生成物の G 値の計算

試 料	$o-\phi_3$ 再3	$o-\phi_3$ 再4	$o-\phi_3$ 再4	$o-\phi_3$ 再5	$o-\phi_3$ 再4	$o-\phi_3$ 再5	$m-\phi_3$ 再7	$m-\phi_3$ 再8	$p-\phi_3$ 再4	$p-\phi_3$ 再5	$o, o'-\phi_4$ 再4	$o, o'-\phi_4$ 再5	$m, m'-\phi_4$ 再4	$m, m'-\phi_4$ 再5
	230. 310													
採 取 量 (mg)	17.77	18.16	43.31	22.88	35.72	24.57	50.24	34.08	23.13	30.75	28.47	30.38	30.73	38.03
LSS の Window	10-50	10-50	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100	10-100
N	3057	3234	15682	9492	21714	15469	3646	2906	3833	4033	4377	4608	8209	10178
t (min)	20	20	100	100	50	50	60	60	150	150	60	60	60	60
R (cpm)	152.9	161.7	156.8	94.9	434.3	309.4	60.8	48.4	25.55	26.89	73.0	76.8	136.8	169.6
R-R ₀ (cpm)	122.0	130.8	132.1	70.2	409.5	284.7	38.4	26.0	3.27	4.61	50.4	54.2	94.1	116.7
Int. Std. 添加後														
Int. Std. (dpm)	2260	2260	2055	2055	2055	2055	2003	2003	2055	2055	2003	2003	2003	2003
N'	25460	24909	16116	15980	18845	18164	15231	15128	7905	8093	14804	14859	15988	16472
t' (min)	20	20	10	10	10	10	10	10	5	5	10	10	10	10
R' (cpm)	1273.0	1245.5	1611.6	1598.0	1884.5	1816.4	1523.1	1512.8	1581.0	1618.6	1480.4	1485.9	1598.8	1647.2
R'-R (cpm)	1120.1	1083.8	1454.8	1503.1	1450.2	1507.0	1462.3	1464.4	1555.4	1591.7	1407.4	1409.1	1462.0	1477.6
計数効率 (%)	49.6	48.0	70.79	73.14	70.57	73.33	73.02	73.12	75.69	77.45	70.28	70.36	73.01	73.78
Net Act (dpm)	246	272	186.6	96.0	580.4	388.2	52.6	35.6	4.32	5.95	71.8	77.1	128.2	159.0
比放射能 (μc/mol)	1.44	1.55	0.448	0.435	16.8	1.64	0.109	0.108	0.0194	0.0200	0.348	0.350	0.576	0.576
希 釈 率	1.00	1.00	3.615	3.615	1.68	1.68	1.00	1.00	1.59	1.59	1.00	1.00	1.00	1.00
原物質の比放射能(μc/mol)	Av=1.50		Av=1.60		Av=2.79		Av=0.109		0.0313		Av=0.349		Av=0.576	
全吸収線量 (r)	7.85 × 10 ⁷		3.90 × 10 ⁷		7.85 × 10 ⁷		3.90 × 10 ⁷		3.90 × 10 ⁷		3.90 × 10 ⁷		3.92 × 10 ⁷	
φ ₂ * の量 (mg)	31.625		67.880		32.889		32.021		31.873		31.873		51.725	
担 体 (mg)	425.83		383.51		322.36		368.24		344.13		344.13		351.51	
G 値	0.023		0.036		0.0012		0.000826		0.0049		0.0049		0.0051	

φ₃: ターフェニル
 φ₄: コーターフェニル
 再n: 再結晶 n 回後の試料
 ロ: ロ液より回収した試料

付 録 4

電離箱-振動容量型電位計法による p, p'-コ-
ターフェニル生成の G 値の計算

ベンゼンで再結晶した試料を Van Slyke-Folch の方法で酸化して Ba¹⁴CO₃ とし、これを適当量の無標識 BaCO₃ で希釈し、発生した ¹⁴CO₂ を電離箱につめて振動容量型電位計で Rate of Charge Method で測定する。

	Ba ¹⁴ CO ₃	希釈に使用した BaCO ₃	Ba ¹⁴ CO ₃ + BaCO ₃
再結 4 回のもの	182.30 mg	1.91987 g	2.10217 g
再結 5 回のもの	165.29 "	1.88542 "	2.05071 "
標準 Ba ¹⁴ CO ₃	1.076 "	2.03345 "	2.03453 "

* 比放射能は 0.120 mc/mol

	測定時間 分	全計数 div	平均値 div/10分	真の計数 div/10分
バックグラウンド	580	412.5	7.11	—
再結 4 回のもの	290	269.6	9.30	2.19 ± 0.0198
再結 5 回のもの	410	394.4	9.62	2.51 ± 0.0135
標準 Ba ¹⁴ CO ₃	160	1158.0	72.38	65.27 ± 0.0342

希釈した標準 Ba¹⁴CO₃ の比放射能は

$$0.120 \times \frac{1.076}{2034.53} = 6.35 \times 10^{-2} \text{ } (\mu\text{c/mol})$$

再結 4 回のもの Ba¹⁴CO₃ の比放射能は

$$\frac{6.35 \times 10^{-2} \times (2.19 \pm 0.0198)}{65.27 \pm 0.0342}$$

$$= (2.13 \pm 0.0193) \times 10^{-3} \text{ } (\mu\text{c/mol})$$

出発物質の比放射能は

$$(2.13 \pm 0.0193) \times 10^{-3} \times 24 \times \frac{2102.17}{182.30}$$

$$\times \frac{150.12}{68.34} = 1.30 \pm 0.012 \text{ } (\mu\text{c/mol})$$

再結 5 回のもの Ba¹⁴CO₃ の比放射能は

$$\frac{6.35 \times 10^{-2} \times (2.51 \pm 0.0135)}{65.27 \pm 0.0342}$$

$$= (2.44 \pm 0.0183) \times 10^{-3} \text{ } (\mu\text{c/mol})$$

出発物質の比放射能は

$$(2.44 \pm 0.0183) \times 10^{-3} \times 24 \times \frac{2050.71}{165.29}$$

$$\times \frac{150.12}{68.24} = 1.60 \pm 0.012 \text{ } (\mu\text{c/mol})$$

$$\frac{150.12}{68.34} \text{ は再結晶以前の試料の希釈率}$$