

論 文

放射線照射による異性化の誘電率測定による検討

小倉 勲, 田中浩史, 中村勝一
池田安吉, 沖野昌雄, 木下商策*
山口正雄**

**Research through the Measurement of Dielectric Constant on
Isomerization resulting from Irradiation of Radiant Rays**

Isao OGURA, Hiroshi TANAKA, Katsuichi NAKAMURA,
Yasuyoshi IKEDA, Masao OKINO, Shohsaku KINOSHITA*
and Masao YAMAGUCHI**

(Received November 8, 1982)

In previous report, the degree of isomerization of *cis*- and *trans*-1, 2-dichloroethene by γ -ray irradiation were examined by gas chromatography for the reason that they have a dissimilar retention time with each other. The authors worked out the continuous measuring instrument of dielectric constant (DK) and the equipment has been used for studies on the state of the chemical reaction according to the variation of these values. Since the reagents has respective DK, the alteration of values on these reagents by isomerization resulting from the irradiation of radiant rays were measured through this instrument. The tendency of isomerization was analogous to the previous result, however, *cis*-form reagent pointed to the large DK than the beginning in the early stage of the ultraviolet ray irradiation, and after a while DK diminished suddenly to the pretty small values. This phenomenon appeared when the reagent was irradiation in a reactor, too. It was assumed that isomerization of *cis*-form reagent progressed rapidly after considerable energy accumulated on it.

KEYWORDS

cis- and *trans*-1, 2-Dichloroethene. Dielectric constant, Ultraviolet ray, γ -ray, Reactor, Isomerization

I 緒 言

シス-トランスの異性化反応は種々の化合物について試みられ、最近村田¹⁾は臭素置換アセトフェノンの光異性化反応で、C-Br結合が解離して臭素ラジカルが生成して異性化が進行すると考え、プロモトリク

ロメタンの光照射では臭素原子の生成を確認している。筆者らの一部もさきに1,2-ジクロロエテンの γ 線照射による異性化を行い²⁾、ガスクロマトグラフィー(GC)で異性化量を測定した。筆者らはまた以前より反応中の誘電率(DK)を連続的に測定し、反応の状況などの観察、追跡を行っている³⁾。DK測定に使用している装置のブロックダイアグラムをFig. 1に示した。

測定したDKは重合物や分解物の値を含むので、分離分析であるGCとは若干異なる結果(Table II 参

* 大阪府放射線中央研究所

** 和歌山県立医科大学

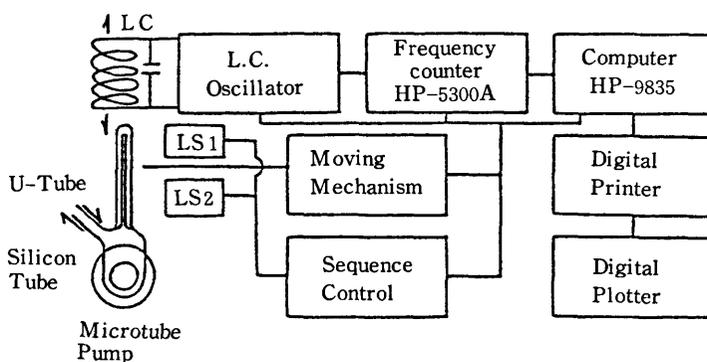


Fig. 1 Block Diagram of Equipment

照)が、またGCではその時点の反応の結果が得られるに過ぎないが、DKの連続測定では変化の途中の状況の把握も可能と考え、シスおよびトランス-1,2-ジクロロエテンのベンゼン溶液の紫外線、 r 線および原子炉内照射を行った。しかし、連続的に測定する程の変化がなかったため、紫外線照射では30分毎、 r 線は一定線量また原子炉内照射は一定時間毎にDKを測定して異性化を検討した。

II 実験の部

1 試料および試料溶液 市販の1,2-ジクロロエテンの特級試薬をそのまま光学測定用ベンゼンに溶かし、80, 50および20(v/v)%溶液で使用した。これらのDKはTable 1に示した。

2 放射線照射および測定 (1) 紫外線照射 温度

計、還流冷却器、攪拌器および測定用U字管へ試料を循環させるためのガラス管を装置したパイレックスガラス製100ml四口フラスコに試料溶液50ml入れ、東芝理化学用水銀ランプSHL-100を線源とし、フラスコ中央からランプまでの距離を55および100mmに保って照射した。U字管が中心に入るようにコイルを水平往復運動(7.5回/min)させて連続測定を試みたが、短時間では変化が認められなかったため、30分毎に測定した。測定前に光学測定用メタノール(DK: 32.63)⁴⁾で装置を検定し、若干の相違はこの値で補正した。予備試験で照射試料をGCで検討し、シスおよびトランス型両者のピークの存在で異性化を確認した(OV-17 Column 2m, He 0.7kg/cm², Temp 50°C, T_R cis: 1.03, trans: 1.40 min)。

(2) r 線照射 各試料溶液を前回同様の照射用共栓試験管²⁾に10mlずつ入れ、10,000 Ciの⁶⁰Coで10⁵、

Table I DK and Varied percent of *cis*- and *trans*-1, 2-Dichloroethene Solution by UV-Ray Irradiation

Type concn. DK	<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethene						<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethene							
	80		50		20%		80				50		20%	
	DK	v%	DK	v%	DK	v%	5cm		10cm		DK	v%	DK	v%
0	8.76		6.57		3.96		2.49		2.49		2.52		2.55	
4	8.01	22.5	6.92	—	4.17	—	2.64	4.0	2.54	2.5	2.60	1.5	2.60	1.5
8	7.48	31.6	7.23	—	4.56	—	2.80	11.5	2.60	3.3	2.78	5.0	2.65	3.0
12	7.37	32.5	7.28	—	4.83	—	3.05	15.5	2.65	4.7	2.94	7.7	2.93	5.7
16			6.04	24.0	5.26	—			2.69	4.7	3.01	9.0	2.81	5.0
20			5.47	38.5	3.84	32.5			2.73	5.8	3.27	14.0	3.15	8.5

v%; Varied percent, Solvent (Benzene); 2.32(2.28), Solute; *cis*- 9.01(9.20), *trans*- 2.47(2.14) (); Published Value⁽³⁾

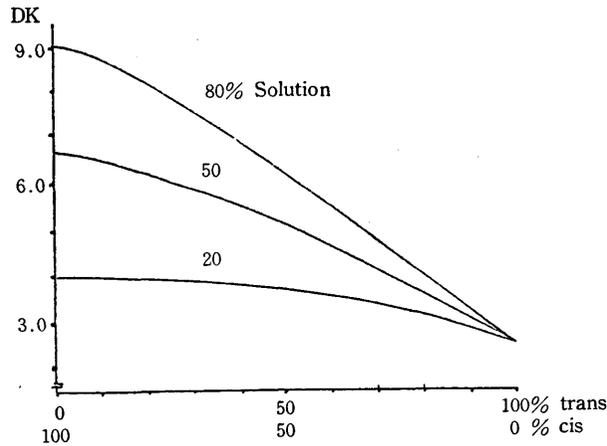


Fig. 2 Calibration Curve

10° および 10⁷R (線量率 6.4×10⁶R/hr), また 5 ml ずつ入れて 100, 200 および 300 R (1,000Ci ⁶⁰Co, 線量率 2.44×10⁴R/hr) 照射し, Qメータ (YHP4343 A) で DK を測定した。

(3) 原子炉内照射 スクリューキャップ付ポリエチレン容器 (φ=5, l=55 mm) に試料溶液 6 ml ずつ入れ, 容器をさらにポリエチレンの袋に詰めて UTR-Kinki の中央ストリンガーの下部に貼着し, 1 W の出力 (熱中性子束 8×10⁶n/cm².sec., γ 線量率 33R/hr) で照射の上, 3 時間毎に DK を測定した。

III 結果と考察

シスおよびトランス型試料を種々の割合に混合したベンゼン溶液で検量線 (Fig. 2) を作り, 測定した DK 値より異性化量を算出した。紫外線照射の結果を Table I に, その DK 曲線を Fig. 3 に示した。

Table I から紫外線照射ではシス型が低濃度, トランス型は高濃度試料が大きな異性化量を示した。シス型はトランス型より大きい DK を有し, 異性化すれば DK は小さい値にならなければならないのに, Fig. 3 のように濃度の高い試料溶液では短時間であったが, 試料より大きい DK を示したのち急激に低下した。実験を繰返したが同じ結果が得られた。この現象は原子炉内照射の 20% 溶液でもみられた。これは放射線のエネルギーで DK の大きい中間体を生じ, その濃度がある程度高くなると急速にトランス型へ異性化するためではないかと推測される。ランプからの距離および容積 (25 ml) の差も Fig. 3 および Table 1 に示した

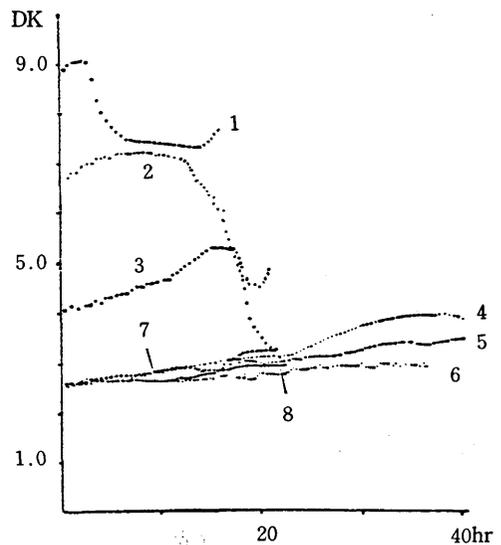


Fig. 3 DK Curve of the Reaction Mixture by UV-Irradiation

1: 80% Soln.	4: 20% Soln.
2: 50	5: 50
3: 20	6: 80
	7: 80 (25ml)
	8: 80 (50ml)

が, 前者ではほぼ距離の二乗に反比例した。

γ 線は紫外線照射と同様の結果を示し, 80% トランス型試料は GC でも測定し, DK の結果と比較してそれぞれ 10.0 : 14.0 (10°), 14.8 : 15.1 (10°) および 23.8 : 35.5 (10⁷R) の比となり, 10⁷R では DK 値の方がかなり大きな値を示した。これは照射で生成し

小倉他：放射線照射による異性化の誘電率測定による検討

た重合物、分解物などの影響と考えられる。 $G_{c \rightarrow t}/G_{t \rightarrow c}$ 値の前報 (GC) と今回 (DK) のを **Table II** に示したが、傾向は同じであった。

原子炉内照射は前報³⁾の結果からそれほどの変化は予測しなかったが、かなり大きい値が示された。これは照射場の γ 線の影響と、分子中の塩素原子の吸収断

面積の大きいことに起因すると考えられる。結果を **Table III** に示したが、前二者同様シス型の変化が大きく、20%溶液は12時間照射まで試料より大きい値を示した。異性化の定量を DK の測定より試みたが、その傾向は判定できるけれど重合物や分解物などの影響をさらに検討する必要性を認めた。

Table II $G_{c \rightarrow t}/G_{t \rightarrow c}$ Value of Isomerization by γ -Ray Irradiation

R conc. %	10 ⁵		10 ⁶		10 ⁷	
	10	3.28		2.19		3.54
20	2.55	3.11	1.95	2.63	1.34	1.72
40	1.55		1.47		1.24	
50		2.05		1.28		1.01
60			1.12		0.28	
80		1.49	0.36	0.73	0.27	0.58

left figure; last time, right; this time

Table III DK and Varied Quantities of *cis*- and *trans*-1, 2-Dichloroethene irradiated in UTR-Kinki and by γ -Ray

hr	Sample conc. DK	<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethene						<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethene					
		80		50		20%		80		50		20	
		DK	v%	DK	v%	DK	v%	DK	v%	DK	v%	DK	v%
0		8.78		6.56		3.99		2.52		2.54		2.53	
6				6.47	10.5	4.02	—			2.58	0.6	2.68	1.8
12				6.09	28.4	4.05	—			2.76	4.0	2.59	1.0
18		6.93	39.7	5.92	30.5	3.90	15.6	2.71	6.0			2.78	3.5
100R		8.51	14.3			4.03	—						
200								2.63	1.8	2.58	0.6	2.57	1.0
300		7.62	29.1			4.00	—	2.68	2.6	2.60	1.3	2.57	1.0

v%; Varied Percent

参 考 文 献

- 1) 村田淳雄, 長 哲郎, 上野昭彦, 斉藤順一: 日化 **1982**, 657
- 2) 田中浩史, 三浦康伸, 小倉 勲, 木下商策: 日本原子力学会誌, **16**, 541 (1974)
- 3) 小倉 勲, 田中浩史, 荻下昌良, 島木高平, 平井

朗, 小寄 誠, 山口正雄, 近畿大学原子力研究所年報, **19**, 9 (1982)

- 4) 化学便覧, 基礎編, p. 1167
- 5) 丹羽健夫, 小倉 勲, 日本原子力学会誌, **14**, 547 (1972)