

氏名・(本籍)	さ えき まさ かつ 佐 伯 正 克
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 5 0 3 号
学位授与年月日	昭和 5 1 年 6 月 2 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学 歴	昭和 4 1 年 3 月 金沢大学理学部卒業
学位論文題目	Reactions of Pecoil Bromines from (n, γ) Reaction and Isomeric Transition with Simple Alkanes and Cyclopropanes. ((n, γ) 反応および核異性体転移で生ずる反 跳臭素と単純なアルカンおよびシクロプロパ ンの反応)
論文審査委員	(主査) 教 授 塩 川 孝 信 教 授 齋 藤 一 夫 教 授 鈴 木 信 男 助 教 授 八 木 益 男

論 文 目 次

Chapter I. Introduction

Chapter II. General Experimental Procedures

Chapter III. The Reactions of ^{80}Br Activated by the (n, γ)
Process with Methane

Chapter IV. An Additional Formation of $\text{CH}_2 \text{ } ^{80}\text{BrBr}$ via
a Kinetic-energy-independent Process in the Highly
Moderated $^{80\text{m}}\text{Br}-\text{CH}_4$ Systems

- Chapter V. Estimation of the Thermal Yields in the Reaction of ^{80}Br Activated by (n,γ) Process with Methanes, CH_4 and CD_4
- Chapter VI. A Qualitative Investigation of the Kinetic Spectra of Recoil Bromines from the Three Nuclear Transformations; $^{79}\text{Br}(n,\gamma)^{80}\text{Br}$, $^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ and $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$
- Chapter VII. Unimolecular Decomposition of Bromocyclopropane- ^{80}Br Formed by Reaction of Recoil Bromine Atoms with Cyclopropane or with Bromocyclopropane
- Chapter VIII. Summary and Conclusion
- Acknowledgments

論 文 内 容 要 旨

反跳臭素原子の化学反応性は、気相、液相および固相にわたって広く研究されている。しかし核反応、核壊変過程で生ずる反跳臭素の初期運動エネルギーや電荷が反応性におよぼす効果についての系統的研究は少ない。

本研究では反跳臭素原子の初期運動エネルギーや電荷がホットアトム反応において果たす役割、およびその反応エネルギー領域についての知見を得ることを目的として、反応物質の種類、雰囲気の状態などの外的要因を変えて実験した。すなわち三種の核反応 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 、 $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ および $^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ によって生ずる反跳臭素とメタンおよびエタンの反応を調べ、初期運動エネルギーと初期電荷の違いが反応性にどのように影響するかを調べた。さらに、 (n, γ) 反応で生ずる ^{80}Br とシクロプロパンおよびプロモシクロプロパンの反応を、一次励起生成物の分解過程を中心に研究し、反応のエネルギー領域についての検討を試みた。

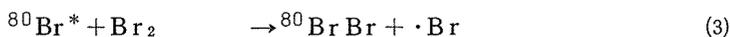
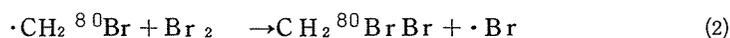
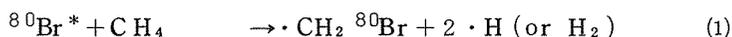
「初期運動エネルギーと反応性」

メタンを反応体とし、初期運動エネルギーの違いが反応性におよぼす影響を調べた。 (n, γ) 反応からの反跳 ^{80}Br とメタンの反応〔 (n, γ) 反応系〕で生ずるプロモメタン($\text{CH}_3^{80}\text{Br}$)の収率は、 $^{80\text{m}}\text{Br}$ の核異性体転移で生ずる ^{80}Br とメタンの反応〔 (I.T.) 反応系〕で生ずる $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の収率の約3倍である。さらに (n, γ) 反応系の $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の収率は反応系の圧力の増加に伴い増加するが、 (I.T.) 反応系の $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の収率の圧力依存性は小さく、前者は生成時には非常に励起していることを示す。これらの事実から、 (n, γ) 反応で生ずる ^{80}Br の初期運動エネルギーが、核異性体転移で生ずる ^{80}Br のそれより高エネルギー側にあることが明らかとなった。

上記の結果を実証するため、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 、 $^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ および $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ 反応から生ずる反跳臭素とエタンの反応を調べ、それぞれの過程で生ずる反跳臭素の生成時の運動エネルギースペクトルの評価を行なった。反跳臭素とエタンの反応で生ずる主生成物はプロモメタン、プロモエタンおよびプロモメチレンである。モデレータを加えない系でのこれらの生成物の、 $^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ 反応系における収率は $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 反応系における収率の約 $\frac{2}{3}$ であり、 $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ 反応系の収率はさらに低い。この結果は $^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ 反応で生ずる反跳 ^{82}Br の初期運動エネルギーが、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 反応で生ずる反跳 ^{80}Br のそれに比し低エネルギー側にあること、および $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ 反応で生ずる反跳 ^{80}Br の運動エネルギーはさらに低エネルギー側にあり、かなりの部分が反応領域内あるいはその近くの低いエネルギーを持って生ずることを示している。

「化学反応におよぼす電荷の影響」

臭素イオンが保護されやすいクリプトン濃度の高い反応系で、初期電荷の差が化学反応におよぼす影響を調べた。反跳臭素とメタンの高濃度クリプトンの反応系では、プロモメチレン ($\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$) の収率は著しい臭素濃度依存性を示す。すなわち臭素濃度の増加に伴い初め $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率は増加するが、さらに濃度を増すと逆に $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率は減少する。この現象は (I.T.) および (n, γ) 反応系においてともに観察されるが、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の最大収率を与える臭素濃度は (n, γ) 反応系の方が高い。これらのことから両反応系における、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の生成機構は次の反応式に従っていると考えられる。



臭素濃度の増加に伴う $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率の増加は反応(1)により生ずる $\cdot\text{CH}_2^{80}\text{Br}$ と臭素の反応〔反応(2)〕により説明される。臭素濃度が更に増すと逆に収率が減少する傾向は反応(1)と(3)の競争の結果反応(3)が顕著になることで説明できる。さらに最大収率を与える臭素濃度が (n, γ) 反応系の方が (I.T.) 反応系より高いのは、(n, γ) 反応系において反応(1)で生ずる $\cdot\text{CH}_2^{80}\text{Br}$ ラジカルが (I.T.) 反応系のそれより励起していることを示している。したがって後者の系で生ずる $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ は主に運動エネルギーに依存しない過程で生じていると結論した。

上記結論は次の事実によりさらに裏付けられる。(I.T.) 反応系における、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率のクリプトンモデレータ濃度依存性は (n, γ) 反応系の結果と著しく異なり、クリプトン濃度の増加と共に、初めわずかに減少するがさらに濃度を増すと逆に増加を示す。この結果は (I.T.) 反応系の高モデレータ系ではイオン分子反応による $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の付加的生成が起きているためである。

一方、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 又は $^{80m}\text{Br}(I.T.)^{80}\text{Br}$ 反応で生ずる反跳 ^{80}Br とエタンの反応においては、 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の生成のみがイオン分子反応の影響を受ける。核異性体転移で生ずる反跳原子はすべて電荷を持っていることおよび、両反応系におけるクリプトンモル分率 1.0 への $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の外挿収率の比較から、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 反応で生ずる ^{80}Br 原子が初期電荷を持つ割合を推定した。その結果、 ^{80}Br 原子の $33 \pm 8\%$ が生成時に電荷を持っていることが分った。

(n, γ) 反応で生ずる反跳臭素も、高モデレータ濃度反応系では、わずかながら付加的イオン分子反応を起こす。しかしイオン分子反応の寄与をモデレータ濃度と関連づけ定量的に扱った報告はない。本報では、この付加的反応を定量的に評価するため、メタン (CH_4 および CD_4) 系の実験結果を Estrup-Wolfgang の速度論により解析した。その結果 (n, γ) 反応系での $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ および $\text{CD}_3^{80}\text{Br}$ のイオン分子反応による収率はクリプトンモル分率 0 から 0.7 まではほとんど無視出来ることおよび、

モル分率0.7以上になると、クリプトン濃度の増加に伴い急激にイオン分子反応の寄与が大きくなることが判明した。一方、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ および $\text{CD}_2^{80}\text{BrBr}$ のイオン分子反応による収率はクリプトン濃度に無関係にほぼ一定の値であった。

「反応性同位体効果」

被反応物質の同位体組成の差が、反応収率にどのような効果を示すかを、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 反応で生ずる ^{80}Br と CH_4 および CD_4 の反応により調べた。 CH_4 系の $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の収率は $1.23 \pm 0.4\%$ であるが、 CD_4 系の $\text{CD}_3^{80}\text{Br}$ の収率は $4.6 \pm 0.4\%$ である。この収率比2.7はモデレータ濃度に影響されないので、反応性同位体効果によるものと結論した。エタン (C_2H_6 , C_2D_6) 系やプロパン (C_3H_8 , C_3D_8 etc.) 系では同位体組成の異なる生成物の収率比が、約1.3になることが報告されており、得た値、2.7、は一次と二次の反応性同位体効果が相乗的に働いた結果と考えた。 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ および $\text{CD}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率はともに約1.5%で、みかけ上同位体効果は認められない。プロモメタンと同様に大きな効果が存在すれば、低収率(1.5%)でも $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ と $\text{CD}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率の間に有意の差が認められるべきである。したがって、2つのC-HあるいはC-D結合を同時に切断する、この反応機構における同位体効果は小さいと結論した。

「反跳臭素の起こす反応のエネルギー領域」

$^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$, $^{80}\text{mBr}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ および $^{82}\text{mBr}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ 反応からの反跳臭素とエタンの反応で生ずるプロモメタンとプロモエタンおよびプロモメチレンの収率の反応系の圧力に対する依存性を比較し、これらの生成物を生ずる反応のエネルギー領域を検討した。 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ および $^{82}\text{mBr}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ 反応系においては、プロモメタンの収率がプロモエタンの収率に比して小さい。しかし、両反応系における反跳臭素より低エネルギー側に初期運動エネルギースペクトルを持つ $^{80}\text{mBr}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ 反応からの ^{80}Br との反応系では、プロモメタンの収率の方が大きい。さらに、3種の反応系に共通して、プロモメタンの収率の反応系圧力に対する依存性は、他の二種の生成物のそれに比し小さい。これらの実験結果に、3種の主生成物の生成および分解過程についての熱力学的考察を加えた後、プロモメタンおよびプロモメチレンの生成するエネルギー領域は、プロモメタンのそれより高エネルギー側にあると結論した。

さらに反応の起こるエネルギー領域についての定量的知見を得ることを目的とし、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 反応からの ^{80}Br とシクロプロパンおよびプロモシクロプロパンの反応を調べた。両反応物質の Br-for-H あるいは Br-for-Br 反応で生ずる一次生成物、 $\text{cyclo-C}_3\text{H}_5^{80}\text{Br}$ は非常に励起しており、プロモアリルへ異性化する。シクロプロパン系の一次生成物の分解で生じたプロモアリルはまだかなり励起しており、さらにプロモメチルラジカルを放出し安定化する。しかしプロモシクロプロパン系の分解生成物、プロモアリルの励起エネルギーは低いので、衝突またはC

—Br 結合の切断により脱励起することを確かめた。

一次生成物のこれらの分解過程のポテンシャルエネルギー図に基づき、Br-for-H 反応による平均励起エネルギーは 4 eV 以上であり、Br-for-Br 反応による平均励起エネルギーは 2～4 eV の間にあると結論した。得た結果と、今迄に報告されている結果を総合し、一次生成物の平均励起エネルギーと反応を起こす結合の結合エネルギーの間に、相関関係の存在することを明確にした。

以上述べたように、本研究では反跳臭素の運動エネルギーおよび電荷が化学反応に果たす役割を明確にし、付加的イオン分子反応の寄与を定量的に解析した。さらに、エタンとの反応において Br-for-CH₃ 反応が Br-for-H 反応より低エネルギー側で起こっていることを見だし、シクロプロパンおよびプロモシクロプロパンの反応を用いて、Br-for-H および Br-for-Br 反応のエネルギー領域を決定した。

論文審査の結果の要旨

佐伯正克提出の論文は (n, γ) 反応および核異性体転移で生ずる励起反跳臭素とメタンなどのアルカンおよびシクロプロパンとの反応を、常圧、常温、気相系で実験した特異な研究に関するものである。

初期運動エネルギーと反応性についてはメタンを反応体とし、初期運動エネルギーの違いが反応性におよぼす効果を調べ、 (n, γ) 反応からの ${}^{80}\text{Br}^*$ とメタンの反応で生ずるブロモメタン($\text{CH}_3 {}^{80}\text{Br}$)の収率は ${}^{80}\text{mBr (I.T.)} {}^{80}\text{Br}^*$ のそれより約3倍であり、反応系の圧力の増加に伴ない前者では増大するが後者ではそれ程でない。これらの事実から、 (n, γ) 反応で生ずる ${}^{80}\text{Br}$ の初期反跳運動エネルギーは(I.T.)の場合のそれより高いことを示しておることを見出した。また反跳臭素のもつ電荷と化学反応に及ぼす効果については臭素イオンが保護され易いクリプトンをモデレータとして添加し、その高い反応系で初期電荷の差が化学反応に及ぼす効果について調べている。すなわちメタンとの反応系ではブロモメチレン($\text{CH}_2 {}^{80}\text{BrBr}$)の収率は著しい臭素濃度依存性を示し、運動エネルギーに依存しない過程イオン、分子反応で生ずることを示している。

また反応性の同位体効果については、重水素標識メタン(CD_4)を用いるなどして ${}^{80}\text{mBr}$ と ${}^{82}\text{mBr}$ のI T転移の際のDecay Schemeの差に起因する生成物の差を明かにし、両者で明らかに同位体効果があることを明らかにしている。

また反応の起るエネルギー領域について定量的知見を得る目的で、単分子分解機構の明らかになっているシクロプロパンおよびブロモシクロプロパンとの反応について実験し、一次生成物のこれらの分解過程のポテンシャルエネルギー図に基づいて、前者の場合は平均励起エネルギーは4 eV以上であり後者の場合は2—4 eVの間にあると結論した。そして一次生成物の平均励起エネルギーと反応を起す結合の結合エネルギーの間に相関関係の存在することを明らかにしている。

以上本研究は従来実験的に明らかになっている反跳臭素の複雑な反応を、適切な系を選び詳細な解析から、よく系統立って理解することを可能にしており、この分野に寄与するところ誠に大である。また佐伯正克が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって佐伯正克提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。