

Title	Isotope Effects in Chemical Exchange Reaction Using Macrocyclic Polyethers
Author(s)	藤井, 俊行
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42051
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	藤 井 俊 行
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 8 7 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 11 年 6 月 30 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 原子力工学専攻
学 位 論 文 名	Isotope Effects in Chemical Exchange Reaction Using Macrocyclic Polyethers (大環状ポリエーテルを用いた化学交換反応における同位体効果)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 桂 正弘 (副査) 教 授 山 中 伸 介 助 教 授 西 澤 嘉 寿 成

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、大環状ポリエーテルを用いた化学交換法による同位体分離を目標としており、チタン、クロム、鉄、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、サマリウム、ガドリニウムの化学同位体効果について論じている。実験手法としては、クラウンエーテルやクリプタンドを用いた溶媒抽出法及び液体クロマトグラフィーを用いている。論文は以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、従来の化学同位体効果の理論式である Bigeleisen-Mayer 式を概説し、化学同位体効果が質量に依存するとされてきた研究背景を述べている。

第 2 章では、原子スペクトルにおけるアイソトープシフトを取り入れた近年の理論を詳説している。化学同位体効果が核の質量だけでなく、核の大きさや形及び核スピンの影響を受ける可能性について述べている。

第 3 章では、ニッケル同位体分離、サマリウム同位体分離を通して、奇数/偶数質量数同位体効果を観測し、さらに偶数質量数同位体にも起こる核の大きさや形による同位体効果（フィールドシフト効果）について議論している。

第 4 章では、クロム、鉄、亜鉛、ガドリニウムの同位体分離の研究を記述し、その化学同位体効果に寄与するフィールドシフト効果を議論している。実験条件により質量効果、フィールドシフト効果は様々に変化し、水相、有機相の条件によってフィールドシフト効果が支配的になる場合があることを明らかにしている。

第 5 章では、チタン、ジルコニウムの同位体分離結果を用いて最近の化学同位体効果の理論を検討し、改良している。フィールドシフト効果の理論式は、s 電子のフィールドシフトと d 電子のフィールドシフトを考慮することにより改善できると述べている。振動準位に起こる核スピンの効果を理論的に取り扱うことに成功し、核スピン効果は対象元素の配位数の非化学量論的なゆらぎと振動準位における超微細分裂の本数の関数であることを明らかにしている。また、核スピン効果は温度に依存しない同位体効果であることも明らかにしている。

第 6 章では、モリブデンの同位体分離の研究を記述し、フィールドシフト効果や核スピン効果とは異なる異常同位体効果を見いだしている。その異常は振動準位に起こっている特異的な同位体シフトが原因であるとし、最新の理論式に振動準位の特異的な同位体シフトに起因する化学同位体効果の項を加える必要性について検討している。

第7章では、得られた知見を総括し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

同位体化学の分野では、化学交換法による同位体効果は質量のみに依存すると固く信じられている。しかしながら、近年多くの特異的な化学同位体効果が報告されており、化学同位体効果が主として質量に依存すると主張する Bigeleisen-Mayer 理論は現在正当性が問われており、修正をせまられている。大環状ポリエーテルを用いた化学交換反応系における化学同位体効果は極めて大きく、それらを用いた同位体分離が有望視されている。このことから、大環状ポリエーテルを用いた同位体分離は特異的な同位体効果の原因究明に最も適した研究手法であると言える。本研究は、大環状ポリエーテルを用いた化学交換反応における同位体効果についての研究成果をまとめたものであり、チタン、クロム、鉄、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、サマリウム、ガドリニウムの同位体分離が行われている。主な成果は以下のように要約できる。

(1)化学同位体効果は核の質量が与える効果、核の大きさと形が与える効果及び核スピンの与える効果の和であることを実験から明らかにしている。同時に、軌道電子のエネルギーのアイソトープシフトを取り入れて理論的な裏付けを行っている。

(2)従来から信じられている質量効果よりも核の大きさと形が与える化学同位体効果（フィールドシフト効果）や核スピン効果の方が優位になることがあることを実証している。フィールドシフト効果は軌道電子のエネルギーのフィールドシフトに、核スピン効果は軌道電子のエネルギーの超微細分裂シフトに起因するものであることを見いだしている。

(3)核スピン効果は対象元素の配位数の非化学量論的なゆらぎと振動準位における超微細分裂の本数の関数であり、温度に依存しない化学同位体効果であることを明らかにしている。

(4)振動準位の特異的な同位体シフトと異常同位体効果の関連を見だし、化学同位体効果の特異的な挙動の原因が、ポテンシャルエネルギー曲線の最小値ではなく振動準位の同位体シフトにあることを明らかにしている。

以上のように、本論文は化学同位体効果が核の質量のみでなく核の大きさと形及び核スピンの起因していることを実験及び理論の改良によって数多く実証している。また、フィールドシフト効果と核スピン効果を有効に利用した化学同位体分離法の確立に成功している。本研究で得られた知見は、同位体化学、同位体工学の進展に重要な寄与をするものと評価され、加えて、原子力工学の発展に寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。