モノペンテン混合物（ただしペンテン-2 のシス、トランス分離を除く）が可能である。

なお C_4 および C_6 炭化水素が混在する場合について検討を行はなかったのはガスクロマトグラフ装置を用いれば C_5 のみを分離することが極めて容易なためである。

終りに質量分析およびガスクロマトグラフ分析の手引をして戴いた東京大学荒木助教授ならびに高橋品質管理部長はじめ御世話になった方に厚く御礼申上げ

ます。

文 献

- 1) Butadiene Committee, "Light Hydrocarbon Analysis," P. 174-181 (1951) New York.
- 2) E. M. Fredericks and F. R. Brooks, *Anal. Chem.*, **28**, 297 (1956).
- 3) H. S. Knight, *Anal. Chem.*, **30**, 9 (1958).
- 4) 荒木, 小鹿原, 山本, 本誌, 3号, 30 (1954).

蒸着金属膜上におけるシクロヘキサン、重水素間の同位体交換反応に関する研究

第1報. モリブデンおよびタングステン蒸着膜上の接触交換反応

Isotopic Exchange Reaction between Cyclohexane and Deuterium on Evaporated Metal Films Part I. Catalytic Exchange Reaction on Evaporated Molybdenum and Tungsten Films

早 川 晃 雄*・杉 浦 俊 男**

Teruo Hayakawa and Toshio Sugiura

(1958 年 9 月 17 日 受 理)

モリブデンおよびタングステン蒸着膜上におけるシクロヘキサン、重水素間の同位体交換反応を75~111°Cの温度域において研究した。反応初期における重シクロヘキサンの分布結果によれば、多重交換がかなり優勢に起っていると考えられる。しかし著者等の実験結果では、Kemballによって報告されたような交換生成物の濃度が $C_6H_5D_6$ を境として $C_6H_5D_7$ 以上が不連続的に減少する事実は認められない。この交換反応の圧力依存性をモリブデン蒸着膜についてくわしく検討した結果によれば、初期速度はシクロヘキサンの分圧のほぼ1乗に比例し重水素混合物の分圧のほぼ0.6乗に反比例する。簡単な動力学的考察結果からこの交換反応の律速段階は吸着シクロヘキシル基の脱離と推定され、本実験結果から得られた交換反応の見かけ上の活性化熱はシクロヘキサンの解離吸着の活性化熱を意味すると考えられる。また交換平衡時における気相の組成、排気後新たに触媒上から脱離した気体組成、の両者について質量分析を行った結果によれば、重水素の同位体効果の影響はほとんど認め難い。

1. 緒 言

1954年4月に総合研究「質量分析」(代表者, 京都大学佐々木申二教授)が発足するに当って, 幸にして著者等もこれに参加させていただき, 表記の研究を行う機会を得た。著者等が表記の研究を採りあげた理由の主なものを以下に列挙する。

* 大阪府立大学教養部 (堺市百舌鳥東之町)
College of General Education, Osaka Prefectural University (Mozu Higashino-cho, Sakai).

** 大阪府立大学工学部 (堺市百舌鳥東之町)
College of Engineering, Osaka Prefectural University (Mozu Higashino-cho, Sakai).

(1) 白金黒化した白金触媒上での 15~98°C の温度域におけるシクロヘキサン、重水素間の交換反応が A. Farkas および L. Farkas¹⁾ によって1939年に報告されているが, 交換反応生成物である重シクロヘキサンの組成分析は行われておらず, 反応の解析は定性的であり交換反応機構は明らかでない。

(2) 表記の反応を研究することによって, 従来問題とされていた Balandin の 'Sextet' 機構(シクロヘキサン分子が金属触媒表面上の6ヶの適当な位置にある金属原子上に解離もしくは強く引かれた状態で吸着することによってシクロヘキサンの

分解反応が起るとする仮説)の適否を直接に検討することができる。のちにくわしく述べる電子線回折によるシクロヘキサンの分子構造の研究結果²⁾はこのような‘Sextet’機構が不適当であることを暗示しているが、その適否を決定する直接のきめ手にはならない。Balandin の‘Sextet’機構を直接に検討する方法として、分解反応が起らない程度的高温域において金属触媒上でのシクロヘキサン、重水素間の交換反応を研究することが考えられる。吸着水素原子が触媒上で不規則分布をしていると仮定すれば*、‘Sextet’機構が正しいければ重水素原子率 100% の場合には反応初期の交換生成物は $C_6H_6D_6$ だけであり、また重水素原子率が $x\%$ であれば反応初期の交換生成物は $C_6H_{12-6x}/100D_{6x}/100$ に近い組成をもった重シクロヘキサンが圧倒的に多いはずである。

- (3) 金属触媒上における環状飽和炭化水素と重水素間の同位体交換反応を質量分析計を用いて直接に研究し、反応の全機構を追求するとともに重水素の同位体効果の程度を検討することは非常に興味がある。また金属触媒としては純度、触媒活性度などを考慮して、モリブデン線およびタングステン線を用いて得られる真空蒸着膜を選んだ。

総合研究「質量分析」の分担課題研究の第 1 年次(1954年)として著者等が「モリブデン蒸着膜上におけるシクロヘキサン、重水素間の交換反応」を研究し一部の結果を得ていた 1954 年 12 月に、Anderson および Kemball³⁾ によって「金属蒸着膜上の接触反応第 5 報 環状炭化水素、重水素間の交換反応」の研究結果が発表された。彼等はこれまでに金属蒸着膜によるパラフィン系炭化水素(メタン、エタン、プロパンおよびイソブタン)、重水素間の同位体交換反応について、興味深い幾多の実験結果および反応機構の理論的取扱いを報告しているが、さらに研究をひろげてこの報文では(a)パラジウムおよびロジウム蒸着膜上におけるシクロペンタンと重水素間の交換反応、(b)パラジウム、ロジウム、白金、タングステン、ニッケル配位膜、ロジウム配位膜の各蒸着膜上におけるシクロヘキサンと重水素間の交換反応、の両方について実験を行っている。彼等はシクロヘキサン、重水素間の交換反応機構についてエタンの場合と類似の機構すなわち、

- (i) 単一交換経路: シクロヘキサン(気相) → 吸着シクロヘキシル基(1点吸着) → 重シクロヘキサン(気相),

(ii) 多重交換経路: シクロヘキサン(気相) → 吸着シクロヘキシル基(1点吸着) → 吸着シクロヘキセン基(2点吸着) → 吸着重シクロヘキシル基(1点吸着) → 重シクロヘキサン(気相),
の両交換経路をあわせ考え、さらに反応初期における重シクロヘキサン $C_6H_{12-i}D_i$ ($i > 7$) の生成および濃度分布を説明するため、多重交換経路について吸着シクロヘキセン基(同一炭素原子による 2 点吸着)の触媒上での反転をも考慮に入れて行った近似理論計算の結果と比較することによって、初期生成物(重シクロヘキサン $C_6H_{12-i}D_i$ ($i > 1$) の初期生成速度分布)についての実験結果をかなり合理的に説明し得た。Kemball らの交換反応機構は優れた着想にもとづいた示唆に富んだものであるが、後にくわしく論議するようにその多重交換経路については再検討を要する因子が含まれており、著者等によって得られた比較的高温域での反応初期における重シクロヘキサンの生成速度分布の実験結果は Kemball の実験結果(比較的低温)と顕著に異なっている。また Kemball や著者等とほぼ同時期に行われた Burwell, Rowlinson および Tuxworth^{4,5)} のニッケル蒸着膜および還元ニッケル酸化物による高温域での同種交換反応の実験結果(反応初期における重シクロヘキサンの濃度分布)も傾向としては著者等の実験結果に類似している。

2. 実験方法

2.1 試 料

シクロヘキサン 和光純薬の試薬 1 級品を真空蒸留、排気しながら氷結、を 5 回くりかえして溶解している気体および低沸点不純物を除き、さらに五酸化燐上を通して水分を除いたものをガスだめに貯えた。このようにして精製したシクロヘキサンについて日立製改良 RMC 型質量分析計を用いて不純物の検出を行ったが、不純物はほとんど検出されなかった。

重 水 素 あらかじめ真空中で排気しながら蒸留して得た金属ナトリウムを用いて重水を分解し、得られた水素ガスをまず液体窒素で冷却したトラップを通し、さらにかねて真空中でガラス管に金属ナトリウムを蒸着させておいたゲッター管を通してからガスだめに貯えた。質量分析を行った結果によれば重水素原子率は 36.1% であった。

金属蒸着膜 エメリー紙でよくみがいた直径 0.07 mm、長さ約 50 cm の Toko エレクトロニクス製モリブデン線を内径 30 mm、長さ約 20 cm の反応管(第 1 図参照)内に張り、まずセットした状態で反応管を電気炉に入れて数時間約 300°C に加熱し 3×10^{-6} mmHg 程度の真空を保ってガス出しを行った。つい

* 最近における幾多の研究結果から明らかのように、この仮定は妥当と考えられる。

でモリブデン線に電流 (50V, 1A) を通じて暗赤色に熱してガス出しを行ったのち、反応管を氷水で約 0°C に冷却しながらモリブデン線に電流 (100V, 2.2A) を通じて所定時間 (30分以内) 白熱して管壁にモリブデン蒸着膜をつけた。また直径 0.1 mm, 長さ約 50 cm の神戸工業製タングステン線を用いて、モリブデンの場合と類似の方法で蒸着膜を得た。金属蒸着膜の重量は、(a) 蒸着前後における金属線の重量減少測定、(b) 反応完了後蒸着膜を適当な薬品に溶解して容量分析法で定量、の2方法によって求めた。この2方法による膜重量の値は測定誤差の範囲内において比較的良好一致を示した。

2・2 実験装置および実験操作

装置主要部の連結図を第1図に示した。

第1図 装置主要部の連結図

Aは精製したシクロヘキサンのガスだめ (内容積約 1 l) で、ナトリウムゲッター管 G および活栓を経て混合ガスだめ C (内容積約 1 l) に連絡している。Bは精製した重水素混合物のガスだめ (内容積 1 l) で活栓を経て混合ガスだめ C に連絡している。Tはシクロヘキサンと重水素を混合するに当たってまずシクロヘキサンを氷結してガス出しを行うための側管である。Vはすでに述べたように内径 30 mm, 長さ約 20 cm, 内容積約 150 cc の反応管で油恒温槽 D につけてあり、恒温槽 D の温度は電気リレー回路を用いて約 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の精度で所定温度に保たれている。反応管 V は活栓およびガスリーク L (孔直径は 0.01 mm より小さい) を経て質量分析計のイオン源 S に直結されている。I は反応管部の真空度を測るための電離真空計 (フォーゲル型に類似), M_1 , M_2 , M_3 および M_4 はすべて水銀を用いた U 字型圧力計で、シクロヘキサンと重水素混合物の各分圧は M_3 によって測定する。反応管 V からガスリーク L までの配管は内径 5 mm のモリブデンガラスで、またその他の部分の配管はすべて内径 10

mm のモリブデンガラスで、それぞれ行った。また質量分析計を除いた部分の排気には 4 段ヒックマン型油拡散ポンプおよび島津製 D 5 型油回転ポンプ (排気速度 80 l/min.) を使用した。各実験を行うに先だってまず反応管を数時間約 300°C に加熱しながら排気してガス出しを行い、次にすでに述べた順序および方法によって反応管の内壁に金属膜を真空蒸着させる。ついで反応管を油恒温槽につけて所定温度に熱し、反応管とガスリークの間にある活栓を開いた状態で混合ガス (シクロヘキサンおよび重水素混合物) を反応管に送り、その圧力を水銀圧力計 M_4 によって測定する。一定時間ごとに質量分析計によってシクロヘキサン (同位体混合物) の $m/e: 83\sim 96$ の質量スペクトルを撮影する。

この実験に使用した質量分析計は日立製改良 RMC 型で 90° 扇形磁場、分析管の曲率半径 135 mm, 常用分解能約 120, イオン源はすでに報告した型⁶⁾ のものを主に用いたが、日立製 RMU 5 型質量分析計と同種のブロック型イオン源を用いた結果も一部分含まれている。ただしいずれの場合も温度保償装置およびソースマグネットは使用していない。記録計には感度を異にする 4 本のオシログラフを使用しており、 $m/e: 83\sim 96$ の質量範囲の記録時間は約 1 分である。

シクロヘキサンの質量スペクトルの撮影はすべてイオン加速電圧 1000 V, 電子加速電圧 30 V, 全電子電流 $200\ \mu\text{A}$ において行った。軽シクロヘキサン (C_6H_{12}) についてこの条件で得られた質量スペクトルの解析結果*によると、フラグメントイオン $\text{C}_6\text{H}_{11}^{+}$ のピーク高は親イオン $\text{C}_6\text{H}_{12}^{+}$ のピーク高の 5.8% にすぎず、フラグメントイオン $\text{C}_6\text{H}_{10}^{+}$ および同位体親ピーク $^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}^{+}$ ($i \geq 2$) のピーク高は検出が不能なほど小である。反応生成物の質量スペクトルの解析に当たっては、バックグラウンドの補正のほかシクロヘキサン分子中の天然に存在する ^{13}C の寄与を補正した。ただしシクロヘキサン分子中の天然に存在する重水素の寄与は ^{13}C のそれにくらべて小さいので無視した。また同位体効果を無視し、シクロヘキサンの親イオン $\text{C}_6\text{H}_{12-i}\text{D}_i^{+}$ ($i=0\sim 12$) 生成のイオン化確率は相互に同一と仮定し、またフラグメントイオン $\text{C}_6\text{H}_{12-i}\text{D}_{i-1}^{+}$ ($i=1\sim 12$) 生成のイオン化確率も相互に同一と仮定

* 解析方法については APPENDIX を参照され度い。

して計算を行った。なお質量スペクトルの解析方法については APPENDIX を参照され度い。

3. 実験結果

この実験に用いたオリフィス型ガスリーク（孔直径は 0.01 mm より小）では、測定時間内における反応管部の圧力減小は無視できる程小さい。また反応管部におけるシクロヘキサンの分圧と m/e 84 のピーク高の直線性も成立している。

モリブデンおよびタングステン蒸着膜についての実験条件を第 1 表および第 2 表にそれぞれ示した。各表中の Run no. は実験の行われた時間的順番（バックグラウンドの測定を除いて）を示したものである。

第 1 表 モリブデン蒸着膜についての実験条件

Run no.	反応温度 (°C)	分圧 (mmHg)	
		シクロヘキサン	重水素混合物
6	111	5.2	5.3
7	111	15.4	15.4
8	75	15.5	15.5
9	97	19.6	19.6
11	56	11.4	11.4
12	102	10.1	10.1
13	86.5	14.8	14.8
14	75	6.8	6.8
15	106	9.0	9.0
16	102	6.9	6.9
17	87	6.7	6.7
18	86.5	6.8	6.8
21	75	20.4	5.1
22	94	3.0	2.0
23	102.5	1.5	1.0
24	97	7.5	7.5
25	102	3.9	3.2
28	97	6.5	6.5
29	97	12.8	6.4
30	97	18.9	6.3
31	97	24.3	6.1

第 2 表 タングステン蒸着膜についての実験条件

Run no.	反応温度 (°C)	分圧 (mmHg)	
		シクロヘキサン	重水素混合物
2	94	2.0	2.0
5	111	2.0	2.0
6	98.5	2.2	2.2
8	80	2.7	2.7
9	86	1.9	1.9
10	102	2.1	2.1
12	79	1.5	1.5
14	84	1.8	1.9
15	84	2.2	2.2

モリブデン蒸着膜について得られたシクロヘキサンの同位体組成の反応時間* による変化の主な実験結果

* 正しくは測定時間、両者の間には 1 分以内の時間的ズレがある。

を第 2 図～第 6 図に、またタングステン蒸着膜について得られた同種の実験結果を第 7 図～第 9 図に、それぞれ示した。なおこれらの諸図ではシクロヘキサノン d_i ($C_6H_{12-i}D_i$) を便宜上 d_i と略記している。

第 2 図 モリブデン蒸着膜上の交換反応
(75°C, 膜重量 6.8 mg, run 14)

第 3 図 モリブデン蒸着膜上の交換反応
(85°C, 膜重量 6.7 mg, run 18)

第 4 図 モリブデン蒸着膜上の交換反応
(102°C, 膜重量 8.1 mg, run 16)

第5図 モリブデン蒸着膜上の交換反応
(97°C, 膜重量 9.9 mg, run 29) 第6図 モリブデン蒸着膜上の交換反応
(97°C, 膜重量 9.4 mg, run 30) 第7図 (a) タングステン蒸着膜上の交換反応
(84°C, 膜重量 12.4 mg, run 15) 第7図 (b) タングステン蒸着膜上の交換反応
(84°C, 膜重量 12.4 mg, run 15) 第8図 (a) タングステン蒸着膜上の交換反応
(94°C, 膜重量 16.4 mg, run 2) 第8図 (b) タングステン蒸着膜上の交換反応
(94°C, 膜重量 16.4 mg, run 2) 第9図 (a) タングステン蒸着膜上の交換反応
(102°C, 膜重量 9.9 mg, run 10)

第9図 (b) タングステン蒸着膜上の交換反応
(102°C, 膜重量 9.9 mg, run 10)

第2図～第9図に示した各曲線の初期傾度を測って得られた各交換生成物の初期生成速度* 分布の実験値の主な結果を第3表および第4表に示した。

第3表 初期生成速度分布
(モリブデン蒸着膜, 等モル混合物)

初期速度	反応温度 (°C)			
	75 (run 14)	86.5 (run 18)	97 (run 28)	102 (run 16)
$d(C_6H_{11}D)/dt$	41.0	32.4	30.4	26.2
$d(C_6H_{10}D_2)/dt$	26.4	24.8	24.1	22.2
$d(C_6H_9D_3)/dt$	15.8	20.2	17.4	20.2
$d(C_6H_8D_4)/dt$	10.5	12.1	12.5	15.7
$d(C_6H_7D_5)/dt$	4.2	6.5	7.9	7.0
$d(C_6H_6D_6)/dt$	2.1	4.0	5.3	4.9
$d(C_6H_5D_7)/dt$	—	—	2.4	3.8

第4表 初期生成速度分布
(タングステン蒸着膜, 等モル混合物)

初期速度	反応温度 (°C)			
	84	94	102	111
$d(C_6H_{11}D_1)/dt$	57.2	51.7	40.6	36.3
$d(C_6H_{10}D_2)/dt$	25.3	27.0	26.0	26.9
$d(C_6H_9D_3)/dt$	9.2	11.9	19.6	18.2
$d(C_6H_8D_4)/dt$	5.8	6.0	7.8	11.8
$d(C_6H_7D_5)/dt$	1.9	2.4	4.5	5.1
$d(C_6H_6D_6)/dt$	0.6	1.0	1.2	1.3
$d(C_6H_5D_7)/dt$	—	—	0.3	0.4

Anderson および Kemball の報文³⁾に示されているように, 交換反応速度が比較的小さい場合には, 軽シクロヘキサン (d_0, C_6H_{12}) の初期減少速度は次の(1)式で表わされる。*

$$-\log(n-n_\infty) = \frac{kH \cdot t}{2.303(100-n_\infty)} + \text{const.}, \quad (1)$$

ただし n および n_∞ はそれぞれ反応時間 t および交

* 初期生成速度は初期生成濃度に比例し, 比例定数はすべて同一と通常仮定している。

* 以下には10を底とする常用対数をすべて $\log$ と略記する。

換平衡時におけるシクロヘキサン中の軽シクロヘキサンの百分率, kH は軽シクロヘキサンの初期減少速度 (単位は各膜重量に対して%/min.) である。

また交換反応速度が比較的小さい場合には, 重シクロヘキサンの初期生成速度を次の(2)および(3)式で表わすことができる。

$$-\log(\phi_\infty - \phi) = \frac{2.303\phi_\infty}{kD \cdot t} + \text{const.}, \quad (2)$$

$$\phi = \sum_i i \cdot N_i, \quad (3)$$

ただし N_i は反応時間 t におけるシクロヘキサン中のシクロヘキサン- $d_i(C_6H_{12-i}D_i, i=1\sim 12)$ の百分率, ϕ_∞ は交換平衡時における ϕ の値, kD はシクロヘキサン分子 100 個当りに入っている重水素原子数で表わした重シクロヘキサンの初期生成速度 (単位は各膜重量に対して%/min.) である。

交換平衡時における諸量, n_∞ および ϕ_∞ の測定は反応開始後約24時間に行い, ほぼ交換平衡に達してこれ以上反応時間を大にしてもシクロヘキサンの同位体組成がほとんど変化しないことを確めた。第10図～第12図はモリブデン蒸着膜について得られた実験結果の主なものについて, $\log(n-n_\infty)$ および $\log(\phi_\infty - \phi)$ を時間 t に対してプロットしたものである。また第13図～第15図はタングステン蒸着膜について得られた実験結果の主なものについて, 同種のプロットを行ったものである。これらの諸図から明らかなように, 筆者等の実験結果についても(1)および(2)式の関係が成立している。

第10図 速度式のプロット (モリブデン蒸着膜)

○, ●……75°C, 膜重量 6.8 mg, run 14
△, ▲……97°C, 膜重量 5.7 mg, run 28

第11図 速度式のプロット (モリブデン蒸着膜)

○, ●.....86.5°C, 膜重量 6.7 mg, run 18

△, ▲.....102°C, 膜重量 8.1 mg, run 16

第12図 速度式のプロット

(モリブデン蒸着膜, 97°C, 膜重量 9.4 mg, run 30)

第13図 タングステン蒸着膜についての速度式のプロット (84°C, 膜重量 12.4 mg, run 15)

第14図 タングステン蒸着膜についての速度式のプロット (94°C, 膜重量 16.4 mg, run 2)

第15図 タングステン蒸着膜についての速度式のプロット (102°C, 膜重量 9.9 mg, run 10)

このようにして求めた種々の反応温度における初期反応速度 k_H および k_D の値を第5表および第6表に要約した。これらの表の k_H および k_D は蒸着膜重量 10 mg に換算した値である*

第5表 初期交換速度
(モリブデン蒸着膜, 等モル混合物)

	反応温度 (°C)			
	75 (run 14)	86.5 (run 18)	97 (run 28)	102 (run 16)
k (%/min. 10 mg)	0.705	1.077	1.545	1.922
k_H (%/min. 10 mg)	0.309	0.387	0.501	0.556
k_D/k_H	2.28	2.78	3.17	3.46

* たとえば Beeck 等 (Proc. Roy. Soc., A117, 62 (1940); Disc. Faraday Soc., 8, 159 (1950)) や Tompkins 等 (Proc. Roy. Soc., A217, 544 (1953)) の研究によつて、遷移元素や高沸点金属では蒸着膜重量 (数十 mg 以下) が吸着表面積に比例することが確かめられている。

第6表 初期交換速度
(タングステン蒸着膜, 等モル混合物)

	反応温度 (°C)			
	84	94	102	111
k_D (%/min. 10mg)	1.175	1.682	2.281	3.116
k_H (%/min. 10mg)	0.742	1.006	1.208	1.611
k_D/k_H	1.58	1.68	1.89	1.93

また第5表および第6表に示した k_H および k_D のアーレニウスプロットを第16図および第17図に, これらのアーレニウスプロットから得られた交換反応の見かけ上の活性化熱および頻度係数の値を第7表および第8表にそれぞれ示した。

第16図 モリブデン蒸着膜上の交換反応のアーレニウスプロット (k_D および k_H の単位は%/min. 10mg)

第17図 タングステン蒸着膜上の交換反応のアーレニウスプロット (k_D および k_H の単位は%/min. 10mg)

第7表 モリブデン蒸着膜についての見かけ上の活性化熱 (E) および頻度係数 (A)

	E (kcal/mole)	A (mole/min. 10mg)	温度域 (°C)
k_D プロット	9.8	7.05×10^{10}	75~102
(k_H プロット)	(6.2)	(1.10×10^8)	(75~102)

第8表 タングステン蒸着膜についての見かけ上の活性化熱 (E) および頻度係数 (A)

	E (kcal/mole)	A (mole/min. 10mg)	温度域 (°C)
k_D プロット	10.3	7.43×10^{11}	84~111
(k_H プロット)	(7.9)	(8.80×10^9)	(84~111)
Anderson および Kemball (k_H プロット*)	11	4.76×10^{28}	-69~-48

* 水素の重水素原子率は99.7%

第9表 交換平衡混合物の組成 (モリブデン蒸着膜)

反応温度 (°C)	試料	C_6H_{12}	$C_6H_{11}D$	$C_6H_{10}D_2$	$C_6H_9D_3$	$C_6H_8D_4$	$C_6H_7D_5$	$C_6H_6D_6$
94	{ 気相	60.9	28.7	7.5	1.7	0.8	0.4	—
(run 22)	{ 脱離気体	61.3	28.8	7.2	1.5	0.9	0.3	—
102	{ 気相	58.1	26.1	9.9	3.6	1.5	0.6	0.2
(run 25)	{ 脱離気体	57.4	26.4	9.8	3.8	1.7	0.6	0.3
111	{ 気相	54.7	22.9	12.2	6.1	2.7	0.9	0.5
(run 6)	{ 脱離気体	55.1	21.8	12.7	6.5	2.4	1.1	0.4

第10表 交換平衡混合物の組成 (タングステン蒸着膜)

反応温度 (°C)	試料	C_6H_{12}	$C_6H_{11}D$	$C_6H_{10}D_2$	$C_6H_9D_3$	$C_6H_8D_4$	$C_6H_7D_5$
84	{ 気相	60.1	29.6	8.2	1.8	0.3	—
(run 14)	{ 脱離気体	60.7	29.4	7.9	1.5	0.5	—
94	{ 気相	56.9	30.9	8.7	2.7	0.8	—
(run 2)	{ 脱離気体	57.4	30.6	8.2	2.8	1.0	—
102	{ 気相	58.1	25.8	10.9	3.5	1.3	0.4
(run 10)	{ 脱離気体	56.2	26.7	10.9	4.1	1.5	0.6

金属蒸着膜上におけるシクロヘキサン、重水素間の交換反応における重水素の同位体効果を検討する手がかりとして、交換平衡時における気相中のシクロヘキサンの同位体組成を測定したのち、速かにこれを排気し、排気後反応管を約 150~160°C に加熱して新に脱離してきたシクロヘキサンの同位体組成を測定した。これらの実験結果を第9表および第10表に示した。

4. 実験結果の考察

4.1 交換生成物の分布

本実験に用いた重水素は低濃度（重水素原子率は 36.1%）である。しかるに第2図~第9図に示された交換生成物の組成分布から明かなように、蒸着膜の種類と反応温度によって程度の差はあるにしても、反応初期においてすでに種類の同位体組成の重シクロヘキサンがかなり多量に生成されている。また蒸着膜上では軽水素原子の濃度が重水素原子の濃度の約2倍と考えられるにもかかわらず、第5表および第6表に示された kd/ku の値からわかるように、約70~80°Cでの反応初期における平均的な意味での重水素交換数はモリブデン蒸着膜で約2.2、タングステン蒸着膜では約1.6である。そしてこの kd/ku の値はいずれの蒸着膜でも反応温度の上昇につれて増大する。単一交換機構たとえば、

(a) 金属蒸着膜上に解離吸着している重水素原子に気相中のシクロヘキサン分子が衝突して交換反応を起す、

(b) 金属蒸着膜上にシクロヘキサンが分子吸着もしくは解離吸着し、これに解離吸着している重水素原子が衝突して重水素原子の附加結合もしくは交換反応を起したのちに気相中へ脱離する、

のみによって上記の実験結果を説明することは困難である。また筆者等の実験条件では気相中での交換反応は測定にかかる程は進行しないことが確かめられている。従って筆者等の実験結果を説明するには、上記の(a)

または(b)の単一交換機構に加えて、何等かの合理的な多重交換機構をあわせ考える必要がある。また kd/ku の値は大まかな意味での多重交換の程度を示すものと考えられるから、第5表と第6表を比較すればモリブデン蒸着膜のほうがタングステン蒸着膜より多重交換を起しやすいことがわかる。

金属蒸着膜上に分子吸着したシクロヘキサンもしくは解離吸着したシクロヘキシル基は、どのような経路によって蒸着膜上を移動しながら多重交換を行うであろうか？ Hassel²⁾によって報告せられている電子線回折による分子構造の研究結果によれば、シクロヘキサン分子は気体および液体のいずれの状態においても第18図に示されたようなイス型分子で、1つおきの各

第18図 シクロヘキサンのイス型分子構造

3個の炭素原子によって決定される2つの炭素平面は互に平行である。また12個の C-H 結合は図に見るように各6個が axial (図では a と略記) および equatorial (図では e と略記) の幾何学的に異なる2つのグループに分れ、同一炭素原子についている2個の C-H 結合 (a および e) はその炭素原子の属している炭素平面に対して互に反対側に向っている。さらにシクロヘキサン分子のイス型構造は屈曲自在で、第18図に示したように1つおきの各3個の炭素原子によって決定される2つの炭素平面は相互にその位置を交換し、以前に axial であった C-H 結合は新たに equatorial となり、また以前に equatorial であった C-H 結合は新たに axial となる⁷⁾。従ってこのような構造であるかぎり、解離吸着したシクロヘキシル基 (1点吸着) もしくはシクロヘキセン基 (2点吸着) が長時間脱離

第11表 初期生成速度分布 (Anderson および Kemball)

蒸着膜	反応温度 (°C)	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	d_{11}	d_{12}
ロジウム	-48	16.7	7.9	9.3	11.6	11.1	30.3	2.9	2.2	2.0	1.9	1.9	2.2
	-28	21.4	12.3	10.0	9.3	9.3	19.2	3.4	3.2	2.9	2.4	2.7	3.9
パラジウム	18.5	12.4	4.0	3.4	3.6	5.2	27.7	3.1	4.3	4.2	9.4	7.1	15.4
	44	3.4	1.9	0.9	1.5	3.3	11.8	2.8	2.9	4.2	10.2	13.6	43.5
白金	0	57.0	15.0	10.0	7.0	4.0	4.0	1.6	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4
タングステン	-69	61.0	17.0	6.0	4.0	3.0	4.0	2.0	0.9	0.8	0.3	0.3	0.3
ニッケル	-34.5	88.1	6.7	2.6	1.8	0.8	0	0	0	0	0	0	0
配位ニッケル	-34	76.5	19.0	4.0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
配位ロジウム	0	10.1	6.0	7.0	7.6	10.6	37.0	3.8	3.3	3.0	3.0	3.6	5.0

せずに触媒上を移動しながら重水素原子を附加して行く経路だけを考えた場合には、 $C_6H_5D_7$ 以上の重水素をもった重シクロヘキサンの生成は考えられない。

筆者等の実験結果と比較するために、Anderson および Kemball³⁾による交換生成物(シクロヘキサン)の組成分布についての実験結果を第11表に示した。彼等の実験に用いられた水素の重水素原子率は99.7%であり、また第11表に示してある d_i は交換生成物の初期生成速度、 $d(C_6H_{12-i}D_i)/dt$ 、である。

第11表に示された Anderson および Kemball の実験結果によれば、ロジウム(−48および−28°C)、配位ロジウム(0°C)、パラジウム(18.5°C)の各蒸着膜上の交換反応では重シクロヘキサンの初期生成速度の分布が $C_6H_5D_6$ を境として不連続的に変化し、 $C_6H_5D_7$ 以上の交換生成物については分布が著しく小さい。しかし白金(°C)、タングステン(−69°C)、ニッケル(−34.5°C)および配位ニッケル(−34°C)の各蒸着膜では、このように初期生成速度の分布が $C_6H_5D_6$ と $C_6H_5D_7$ の間で不連続的に変化する事実は存在しない。

Anderson および Kemball は Hassel によって明らかにされたシクロヘキサンの分子構造をそのまま取り入れて、重水素交換数7以上の重シクロヘキサンが生成されるためには解離吸着しているシクロヘキシル基が触媒上を移動(彼等はこれを‘trip’と呼んでいる)*しながら重水素を附加して行く間に、同一炭素原子によって2点吸着しているシクロヘキセン基が触媒上で反転してさらに移動を行い重水素を附加することが必要と考えている。しかし彼等の実験結果だけについても、ロジウム(−49および−28°C)およびパラジウム(18.5および44°C)蒸着膜についてはこのような考えで説明できるが、白金、タングステン、ニッケルおよび配位ニッケルの各蒸着膜についての実験結果はおそらくこのような考えでは説明が困難と思われる。

筆者等のモリブデン(75~102°C)およびタングステン(84~111°C)蒸着膜についての実験結果では、水素の重水素原子率が小さいので判定に苦しみ場合があるにしても、第4図~第6図、第9図、第3表および第4表の諸結果からわかるように初期生成濃度および初期生成速度のいずれの分布についても $C_6H_5D_6$ と $C_6H_5D_7$ の間に不連続的な変化は認められない。また、Tuxworth 等^{4,5)}によって行われた同種の交換反応の実験結果でも、ニッケル蒸着膜および酸化ニッケルの

還元物での 160~200°C の温度域における初期生成物の分布については $C_6H_5D_6$ と $C_6H_5D_7$ の間に不連続的な変化は認められない。従って筆者等や Tuxworth 等の実験結果を Kemball 等の主張するような‘吸着シクロヘキセン基の触媒上における反転’によって説明することは困難である。

蒸着膜表面が分子の尺度で測って平面であり、加えてシクロヘキシル基およびシクロヘキセン基の表面移動速度が脱離速度に比べてはるかに大である場合には、触媒表面上での吸着基の反転を考えない限り反応初期(厳密な意味での)における $C_6H_5D_7$ 以上の重シクロヘキサンの生成を説明することは困難と思われる。

しかし蒸着膜表面は分子の尺度で測れば恐らく著しく起伏に富んだものであろうから、このような触媒面について吸着基の表面移動と反転を本質的に区別することが果して重大な意味をもつであろうか。また反応初期の生成物濃度もしくは生成速度といっても、実験によって(もしくは実験結果を解析して)得られるのは反応時間 $t \approx 0$ における諸量ではなくて反応時間の経過の影響をうけた諸量である。従って触媒表面から脱離生成した気相分子 $C_6H_{12-i}D_i$ ($i \leq 6$) の再吸着による影響を無視できない。気相分子 $C_6H_{12-i}D_i$ ($i \leq 6$) が蒸着膜上にシクロヘキシル基として再吸着する場合には、未交換の $(12-i)$ 個の C-H 結合については炭素環の上下いずれの側の C-H 結合が切れる確率も等しい。従って吸着基の脱離速度が表面移動速度に比べて無視できるほど小さくない場合には、再吸着による $C_6H_5D_7$ 以上の重シクロヘキサンの生成を無視することはできない。なおこの交換反応の機構については次報においてくわしく論議する。

4・2 初期反応速度の圧力依存性

筆者等の実験結果を総合すると、モリブデン蒸着膜についてはこの交換反応の初期速度と各成分気体の分圧の間には次の(4)式の関係が成立する。

$$k_D(\text{および } k_{II}) \propto p(C_6H_{12})^{1.0} \times p(\text{重水素混合物})^{-0.6}, \quad (4)$$

ただし(4)式で表わされた各成分気体の分圧の指数にはいずれも ± 0.1 程度の不確かさがある。

水素が金属蒸着膜上に不活性吸着(吸着の活性化熱が吸着熱に比較して極めて小さい)することはすでに幾多の研究結果⁶⁾から明らかにされている。また水素のほうがシクロヘキサンよりもはるかに速かつ多量に蒸着膜上に解離吸着すると考えられる。従ってこの交換反応の速度を支配するのは水素の解離吸着や脱離でないと考えて差支えない。いま蒸着膜上に解離吸着したシクロヘキシル基(易動膜と考える)の被覆率が解離吸着している水素原子の被覆率に比べてはるかに

* 単なる移動でなく彼等は次のような経路を考えている。
 C_6H_{12} (気相) $\rightarrow C_6H_{11}$ (1点吸着) $\rightarrow C_6H_{10}$ (2点吸着) $\rightarrow C_6H_{10}D$ (1点吸着) $\rightarrow C_6H_9D_2$ (2点吸着) $\rightarrow C_6H_8D_3$ (1点吸着) $\rightarrow \dots \rightarrow C_6H_{12-i}D_{i-1}$ (1点吸着) $\rightarrow C_6H_{12-i}D_i$ ($i < 7$, 気相)。

小さいと仮定し、さらにこの交換反応の初期速度 (k) がシクロヘキシル基の吸着量に比例すると仮定すれば、容易に次の(5)式の関係を導き出すことができる。

$$k \propto \frac{p(\text{C}_6\text{H}_{12})}{\sqrt{b} \cdot p(\text{水素})^{0.5} + b \cdot p(\text{水素})^{1.0}}, \quad (5)$$

ただし b は水素の解離吸着 (および脱離) の強さの程度によってきまる定数である。

(5)式によって表わされた関係によれば、この交換反応の初期速度はシクロヘキサンの分圧の1乗に比例するとともに水素の分圧の(0.5~1.0)乗に反比例することとなり、(4)式によって表わされたモリブデン蒸着膜についての筆者等の実験結果は(5)式に示された動力学的関係と事実上一致する。タングステン蒸着膜については、筆者等の実験条件では成分気体の各分圧がいずれもほぼ等しいために、初期速度の圧力依存性を検出することができない。また Kemball 等の実験結果によれば、パラジウム蒸着膜上の交換反応については k_H はシクロヘキサンの分圧のほぼ0.9乗に比例するとともに重水素の分圧のほぼ1乗に反比例しており、この実験結果もまた(5)式によって表わされた動力学的関係と事実上一致している。

しかし(5)式に示された動力学的関係はこの交換反応の全機構を明らかにするものではない。この交換反応の機構を明らかにするには、交換反応の全経路を包含する適切妥当なモデルを仮定してこのモデルによる理論計算を行い、理論計算によって導き出された重シクロヘキサンの初期生成速度分布がすべての実験結果とよく一致するかどうかを検討しなければならない。ただし実験結果の解析によって求められたこの交換反応の見かけ上の活性化熱の物理化学的意味を(5)式に示された動力学的関係から推定することは可能である。(5)式の関係はこの交換反応の律速段階が、(a) 蒸着膜上でのシクロヘキシル基の移動、(b) シクロヘキシル基の気相中への脱離 (シクロヘキサン分子としての)、のいずれであっても近似的に導き出される。しかし反応初期においてすでに種種の重水素交換数をもった重シクロヘキサンがかなり多量に生成される実験事実を考えると、解離吸着したシクロヘキシル基の表面移動を律速段階と考えることは困難である。しかもわれわれが直接に観測している量が気相中のシクロヘキサンの同位体組成の時間的変化であることもあわせ考えると、この交換反応の律速段階を吸着シクロヘキシル基の脱離 (シクロヘキサン分子としての) と考えるのが妥当であろう。しかしシクロヘキサンの解離吸着と吸着シクロヘキシル基の脱離が部分平衡を保っていることを考慮に入れると、第7表および第8表に示したこの交換反応の見かけ上の活性化熱 (モリブデン蒸着膜では

9.8 Kcal/mole, タングステン蒸着膜では 10.3 Kcal/mole) はその大きさの程度から考えてもいずれもシクロヘキサンの解離吸着の活性化熱と考えるのが比較の妥当であろう。

4・3 重水素の同位体効果

この交換反応についての重水素の同位体効果を検討する方法として、著者等は交換平衡時における (a) 気相中におけるシクロヘキサンの同位体組成、(b) 気相を速かに排気し反応管を加熱して新たに脱離してきたシクロヘキサンの同位体組成の両者を比較検討した。しかし排気後に脱離生成するシクロヘキサンの量が極めて少量であるため上記 (b) の質量分析の測定精度が劣ることを考慮に入れると、第9表および第10表からわかるようにいずれの蒸着膜についても交換平衡時においては上記の (a) と (b) の間に顕著な差異を認め難い。従って第9表および第10表の結果だけから論議すれば、筆者等の実験条件では overall の反応に関するかぎり重水素の同位体効果はほとんどはつきりした影響を与えないと考えられる。しかし次報でくわしく検討するように、この交換反応は多数の素反応の組合わせと考えられるうえに、C-H 結合および C-D 結合の各零点エネルギーの差はあまり大きくないから、overall の結果について重水素の同位体効果を論議することは相当困難である。

本研究結果は1954年度から1956年度にわたって京都大学佐々木申二教授を代表者として行われた総合研究「質量分析」のうちの一分担課題研究の一部で、研究費の一部は文部省よりこの総合研究に対して交付された科学研究費のうちから支出された。また本研究結果は各年度の総合研究「質量分析」発表会および日本化学会第11年会 (1956年4月、京都大学) において講演発表を行い、また主な結果を Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 180; 186 (1958) に発表した。

本研究に対し終始御懇切な御指導を賜った京都大学佐々木申二教授に衷心より厚く御礼を申げるとともに、御親切な御討議と御激励を賜った東京都立大学千谷利三教授ならびに大阪府立大学外山修教授に厚く御礼を申上げる。

文 献

- 1) A. Farkas and L. Farkas, Trans. Faraday Soc., **35**, 917 (1939).
- 2) O. Hassel, Quart. Rev. Chem. Soc., **7**, 221 (1953).
- 3) J. R. Anderson and C. Kemball, Proc. Roy. Soc. (London), **A226**, 472 (1954).

- 4) H. C. Rowlinson, R. L. Burwell, Jr. and R. H. Tuxworth, J. Phys. Chem., 59, 225 (1955).
 5) R. L. Burwell, Jr. and R. H. Tuxworth., *ibid.*, 60, 1043 (1956).
 6) 早川晃雄・杉浦俊男, 質量分析, 5号, 35 (1955).
 7) W. G. Dauben and K. S. Pitzer, "Steric Effects in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York (1956), p. 17.
 8) M. W. Trapnell, "Chemisorption", Butterworths Scientific Publications, London (1955), p. 60.

APPENDIX 質量スペクトルの解析方法

1. 試料シクロヘキサンの質量スペクトルの解析

天然に存在する ^{13}C および D の寄与をも考慮に入れると, シクロヘキサンの質量スペクトルの $m/e: 81 \sim 96$ の各ピークに関係するシクロヘキサンの親イオンおよびフラグメントイオンはそれぞれ多数であり, 一般的解析はかなり複雑である。しかし筆者等の質量スペクトル撮影の条件は電子加速電圧 30 V, 全電子電流 200 μA , イオン加速電圧 1000 V で, この条件下では $m/e 84$ のピークを記録紙上で約 100 mm 振らせ

た場合でも同一感度のガルベの振れについては $m/e: 81, 82, 86, 87$ 等の各ピーク高は測定できないほど小である。 ^{13}C の天然存在比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を n_0 , 質量スペクトルの $m/e=i$ のピーク高を l_i , この質量スペクトルについての $^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}+$ および $^{12}\text{C}_6\text{H}_{11}+$ のピーク高をそれぞれ x および y とし, 天然に存在する D の寄与は ^{13}C のそれに比べて非常に小さいので無視すれば, 近似的に次の(1)~(3)式の関係が成立する。

$$x + 6n_0y = l_{84} \quad (1)$$

$$y = l_{83} \quad (2)$$

$$6n_0x + 15n_0^2y \approx 6n_0x = l_{85} \quad (3)$$

n_0 の値に 0.0110 を採用*して(3)式はチェックに用い, (1)および(2)式から $a=y/x=0.058$ を得た。

2. 交換生成物(シクロヘキサン)の質量スペクトルの解析方法

上記の結果を考慮に入れるとともに, イオン化の同位体効果は無視して親イオン $\text{C}_6\text{H}_{12-i}\text{D}_i+$ ($i=0 \sim 12$) 生成のイオン化確率は互に同一と仮定し, またフラグメントイオン $\text{C}_6\text{H}_{12-i}\text{D}_{i-1}+$ ($i=1 \sim 12$) 生成のイオン化確率も互に同一と仮定して, 質量スペクトルの各ピークに寄与している附表 1 に示したイオンについて解析を行う。

附 表 1

m/e	イ オ ン			
84	$^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_{11}+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{D}+$	
85	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_{10}\text{D}+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_9\text{D}_2+$
86	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_{11}\text{D}+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{D}_2+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_9\text{D}_2+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_8\text{D}_3+$
87	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_{10}\text{D}_2+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_9\text{D}_3+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_8\text{D}_3+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_7\text{D}_4+$
88	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_9\text{D}_3+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_8\text{D}_4+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_7\text{D}_4+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_6\text{D}_5+$
89	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_8\text{D}_4+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_7\text{D}_5+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_6\text{D}_5+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_6+$
90	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_7\text{D}_5+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_6\text{D}_6+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_5\text{D}_6+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_7+$
91	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_6\text{D}_6+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_7+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_4\text{D}_7+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_8+$
92	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_5\text{D}_7+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_8+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_3\text{D}_8+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_9+$
93	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_4\text{D}_8+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_9+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_2\text{D}_9+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_1\text{D}_{10}+$
94	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_3\text{D}_9+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_{10}+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_1\text{D}_{10}+$	$^{12}\text{C}_6\text{D}_{11}+$
95	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_2\text{D}_{10}+$	$^{12}\text{C}_6\text{H}_1\text{D}_{11}+$	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{D}_{11}+$	
96	$^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{H}_1\text{D}_{11}+$	$^{12}\text{C}_6\text{D}_{12}+$		

^{13}C の天然存在比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を n_0 , 質量スペクトルについての $^{12}\text{C}_6\text{H}_{12-i}\text{D}_i+$ ($i=0 \sim 12$) のピーク高を d_i , ピーク高の比 $^{12}\text{CH}_{11}+/^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}+$ を a , $m/e=j$ のピーク高を l_j とし, 天然に存在する D の寄与を無視すれば, 次の(4)~(16)式が成立する。

$$(1+6n_0a)d_0 + ad_1 + ad_2 = l_{84} \quad (4)$$

$$6n_0d_0 + (1+6n_0a)d_1 + (1+6n_0a)d_2 + ad_3 = l_{85} \quad (5)$$

$$6n_0d_1 + (1+6n_0a)d_2 + (1+6n_0a)d_3 + ad_4 = l_{86} \quad (6)$$

$$6n_0d_2 + (1+6n_0a)d_3 + (1+6n_0a)d_4 + ad_5 = l_{87} \quad (7)$$

$$6n_0d_3 + (1+6n_0a)d_4 + (1+6n_0a)d_5 + ad_6 = l_{88} \quad (8)$$

$$6n_0d_4 + (1+6n_0a)d_5 + (1+6n_0a)d_6 + ad_7 = l_{89} \quad (9)$$

$$6n_0d_5 + (1+6n_0a)d_6 + (1+6n_0a)d_7 + ad_8 = l_{90} \quad (10)$$

$$6n_0d_6 + (1+6n_0a)d_7 + (1+6n_0a)d_8 + ad_9 = l_{91} \quad (11)$$

$$6n_0d_7 + (1+6n_0a)d_8 + (1+6n_0a)d_9 + ad_{10} = l_{92} \quad (12)$$

$$6n_0d_8 + (1+6n_0a)d_9 + (1+6n_0a)d_{10} + ad_{11} = l_{93} \quad (13)$$

$$6n_0d_9 + (1+6n_0a)d_{10} + (1+6n_0a)d_{11} + ad_{12} = l_{94} \quad (14)$$

* A. O. Nier 等による天然物中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の分布測定結果は 0.0106~0.0114 であり, 著者の一人(早川)の測定結果(日本化学会雑誌, 72, 187 (1951))では炭酸マグネシウムで 0.0111, 蟻酸で 0.0110 である。

$$6n_c d_{10} + (1 + 6n_a) d_{11} + 6n_c a d_{12} = I_{98} \quad (15)$$

$$6n_c d_{11} + d_{12} = I_{98} \quad (16)$$

従って (4)~(16) の連立方程式を解いて $d_i (i=0\sim 12)$

を求めることができる。また $d_i = C \cdot (C_6H_{12-i}D_i)$ で C

は同位体組成に無関係に一定と仮定しているから、シクロヘキサンの同位体組成を求めることができる。

蒸着金属膜上におけるシクロヘキサン、重水素間の同位体交換反応に関する研究

第2報 交換反応機構

Isotopic Exchange Reaction between Cyclohexane and Deuterium on Evaporated Metal Films

Part II. The Mechanism of the Exchange Reaction

早川 晃雄*・杉浦 俊男**

Teruo Hayakawa and Toshio Sugiura

(1958年9月17日受理)

Kemball 等と類似の多重交換経路（ただし触媒上における吸着基の移動については吸着基の反転を特に他と区別しない）をとり入れた交換反応機構を設定し、定常状態の諸条件を考慮して近似理論計算を行い、実験結果との比較検討を行った。モリブデンおよびタングステン蒸着膜について比較的高温域で得られた実験結果と近似理論計算結果は比較的良好に一致する。著者等の交換反応機構による近似計算の結果によれば、吸着基の表面移動（多重交換）の活性化熱と脱離の活性化熱の差はモリブデン蒸着膜については 6.8 Kcal/mole、またタングステン蒸着膜では 9.7 Kcal/mole である。著者等の設定した交換反応機構は、吸着基の表面移動速度と脱離速度の比が著しく大であるような場合を除けば、金属蒸着膜上でのこの交換反応の実験結果をほぼ満足に説明することができる。

1. 反応機構の設定

前報に示したように、モリブデン蒸着膜 (75~102°C) およびタングステン蒸着膜 (84~111°C) のいずれについても、実験に用いた重水素原子率が 36.1% の低濃度であるにもかかわらず、反応初期においてすでに種の同位体組成をもった重シクロヘキサンが相当多量に生成している。筆者等の実験結果では反応初期における平均的な意味での重水素交換数はモリブデン蒸着膜では 75°C で約 2.2、またタングステン蒸着膜では 84°C で約 1.6 である。Anderson および Kemball の結果¹⁾ によると、水素の重水素原子率が 99.7% の場合に平均的な意味での重水素交換数はロジウム蒸着膜では 20°C で約 5.6、またパラジウム蒸着膜では -10°C で約 4 である。このような諸実験結果を通常の単一交換機構、すなわち

の経路のくりかえしによって説明することは不可能である*。どうしても、蒸着膜上に解離吸着したシクロヘキシル基が蒸着膜上に解離吸着している重水素と結合して気相中へ脱離する以前の経路として、シクロヘキシル基が何等かの経路によって解離膜上を移動しながら順次重水素原子を交換もしくは附加して行く多重交換経路をあわせ考えねばならない。

Anderson および Kemball²⁾ によって設定された多重交換経路は次の 2 種類である。

(1) 吸着基の触媒上での 'trip':

* 大阪府立大学教養部 (堺市百舌鳥東之町)
College of General Education, Osaka Prefectural University (Mozu Higashino-cho, Sakai).

** 大阪府立大学工学部 (堺市百舌鳥東之町)
College of Engineering, Osaka Prefectural University (Mozu Higashino-cho, Sakai).

* 他の単一交換機構、すなわち気相中のシクロヘキサン分子が金属蒸着膜上に解離吸着している重水素原子に衝突して交換反応を起す Rideal 機構、は前報に示した初期速度と各成分分圧との関係についての実験結果と合致しない。また筆者等の実験条件下では均一気相交換反応は起らない。