

Title	Studies on Dynamical Mechanisms of the Reactions of Some Nitrogen-Containing Intermediates
Author(s)	横山, 啓一
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054395
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	よこ 横	やま 山	けい 啓	いち 一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9780	号	
学位授与の日付	平成3年3月26日			
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	Studies on Dynamical Mechanisms of the Reactions of Some Nitrogen-Containing Intermediates (含窒素中間体の反応動力学機構に関する研究)			
論文審査委員	(主査) 教授	笛野 高之		
	(副査) 教授	今中 利信	教授	駒沢 勲

論文内容の要旨

分子のポテンシャルエネルギー曲面上の極小点や鞍部点周辺の様子(幾何構造やエネルギー, 曲率等)を明らかにすることは, 化学反応性(反応速度や生成物分布, エネルギー分布)を理解するうえで必要不可欠である。分子の構造変化に着目した, 一連の素過程からなる反応のしくみの事を“反応動力学機構”あるいは“Dynamism”と呼んでいる。窒素を含むいくつかの反応系は上記の様な観点に立った研究対象として興味深いものがあり, なおかつ炭素や酸素に比べて未解明の部分が多く残されている。

本研究では, 気相および低温マトリックス中の反応を扱う実験ならびに量子化学計算による理論的研究を組み合わせて行なった。実験には衝撃波による熱分解および紫外光による閃光光分解等が用いられた。理論的研究には abinitio MO計算とMRDCI (Multi-Reference Single- and Double-excitation Configuration Interaction) 法等が組み合わされて用いられた。これら実験と計算の二つの連係が効果的な化学反応の研究手法となることが示された。本論文はその2つの応用例からなっている。

1. NHとXO (X=N, O, C)との反応, NOは1つの不対電子を持つ。MRDCI計算によるとNH($^3\Sigma^-$)と($^1\Delta$)どちらの反応においても反応の第一段階はエネルギー障壁のないラジカル-ラジカル会合反応である。付加体HNNOは過剰エネルギーによって分解し, 主に N_2O+H を, 副次的に N_2+OH を与える。NH($^1\Delta$)とNOとの反応の主経路を確かめるために, アジ化水素 HN_3 とNOの混合ガスを光分解し N_2O の量子収率を測定した。アルゴンマトリックス中での同一反応を調べた。マトリックス中では後続反応がほとんど起こらないため素反応の観測により適している。高温域(～3,500 K)でのNH($^3\Sigma^-$)とNOとの反応速度とOH生成分岐率を測定するために, イソシアン酸 $HNC O$ の衝撃波管熱分解実験を行った。これらの実験結果はすべて計算結果を支持するものであった。加えて,

OH の励起状態が生成する経路の存在が実験的に明らかになった。

O_2 は2つの不対電子を持つ。MRDCI計算によると第一段階はほとんどエネルギー障壁のない会合反応であるが付加体 HNOO は前例ほど安定化しない。そのため引き続く1, 3水素移動には活性化エネルギーを要する。異性化後の NOOH は容易に NO と OH に分解する。NH ($^3\Sigma^-$) との反応速度定数は正の温度依存性を持ち、その非アレニウス性は律速段階がトンネル効果を伴うような水素移動であることと一致する。

CO は不対電子を持たない。衝撃波管実験により HNCO 熱分解による CN 生成の速度定数が測定され、その温度依存性から HNCO-HOCN の異性化の障壁が反応 NH ($^3\Sigma^-$) + CO の Entrance Barrier よりも低いことが示唆された。MRDCI計算の結果は中間体 OCHN を経由する2段階1, 2水素移動の可能性を示した。

2. HNO と NO の反応機構。NO ガス中で水素原子が発生した時に起こる一連の反応について調べた。HNO と NO の反応生成物を、ホルムアルデヒド HCHO, 亜硝酸メチル CH_3ONO の光分解, およびアンモニア NH_3 の閃光光分解を用いて定量した。3種類の実験に共通して NO_2 の収率が1を大きく上回った。これらの実験結果を基にして水素原子を中間体とする NO 不均化の連鎖機構を提案した。エネルギー的に可能な反応経路を調べるために APUMP (Approximately Projected Unrestricted Moller Plesset perturbation theory) 法によりポテンシャルエネルギー側面図が計算され、水素原子再生の反応機構が得られた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、窒素原子を含む数種の反応中間体の化学挙動を実験ならびに理論の両面から解析し、反応力学機構の解明を行った結果をまとめたものである。実験には衝撃波による熱分解および紫外光による閃光光分解等を用い、理論的研究には *ab initio* 分子軌道法による SCF 計算と大規模配置間相互作用 (CI) 計算とを効果的に用いている。

本論文の内容は2部に大別される。第1部では1中心ラジカルとしてのNHの関与する中間体を詳細に検討している。まず、NO との反応では NH ($^3\Sigma^-$) と NH ($^1\Delta$) のいずれにおいても反応の第1段階はラジカル-ラジカル会合反応がある。付加体 HNNO は過剰エネルギーによって分解し、主に $N_2O + H$ を、副次的に $N_2 + OH$ を与えることが理論計算によって予測された。この予測を実証するために、アジ化水素 HN_3 と NO の混合ガスを光分解し NH ($^1\Delta$) からの N_2O の量子収率を測定した。また、アルゴンマトリックス中での収率を調べた。さらにイソシアン酸 HNCO の高温域 ($\sim 3,500$ K) 熱分解による NH ($^3\Sigma^-$) の反応による OH 生成分岐率を測定した。実験結果はすべて計算結果を支持するものであった。加えて、OH 化学発光を発見し、励起 OH の生成経路を実験的に明らかにした。次いで、 O_2 との反応を取り上げ、NH ($^3\Sigma^-$) と O_2 ($^3\Sigma_g^-$) の反応の場合には、第1段階はほとんどエネルギー障壁のない会合反応であるが、付加体 HNOO ($^1A'$) は HNNO ($^2A'$) の場合ほどには安定でないこと、

そのため引き続き分解反応は活性化エネルギーを要することを確かめた。HNOO は 1, 3 水素移動によって NOOH に異性化して、NO と OH に分解することを結論した。最後に、CO との反応を検討し、シアノラジカル CN の直接生成の可能性を指摘した。

第 2 部では、HNO と NO の反応機構について検討している。すなわち NO ガス中に所定量の水素原子が導入されたときに起こる一連の反応について調べ、NO₂ の収率が 1 を大きく上回ることを見いだした。この実験結果を基にして、水素原子を運搬体とする NO の不均化反応 $H + 4 NO \rightarrow H + 2 NO_2 + N_2$ の連鎖機構を提案した。加えて、理論的にポテンシャルエネルギー側面図を計算し、水素原子再生の機構の妥当性を確認した。

以上の結果は、現在なお未開拓の NH と HNO の化学を飛躍的に進展させるのみならず、反応動力学機構の研究における実験と理論の相乗効果を増大させるものとして、この分野において先導的寄与をなすものであると考えられる。学位論文としての価値が十分に認められる。