



Title	Computational Studies on the Dynamism of Chemical Reactions of Some Nitrogen-and Sulfur-Containing Molecules
Author(s)	高根, 慎也
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065960
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	高根慎也
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第10788号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Computational Studies on the Dynamism of Chemical Reactions of Some Nitrogen-and Sulfur-Containing Molecules (理論計算による含窒素および含硫黄分子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 中戸義禮

論文内容の要旨

化学反応を理解するためには、そこに含まれる素反応の詳細な機構（動力学機構）を知ることが必要である。本研究では、含窒素および含硫黄分子のいくつかの興味ある反応について、その動力学機構を理論計算により明らかにすることを目的とした。

本論文は大きく分けて、二つの部分で構成されている。第1部では含窒素化合物の反応について取り扱っており、次の4つの章から成っている。第1章では、気相反応 $\text{NH} ({}^3\Sigma^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ の二次速度定数を ab initio 分子軌道計算によって得られたポテンシャルエネルギーの情報をもとに算出した。一次元 Eckart ポテンシャルを用いたトンネル補正を考慮したところ、速度定数の非アレニウス性を 286–2000K の範囲にわたってうまく再現した。

第2章では、未知化合物 HNO_2 の電子状態、および亜硝酸 (HONO) への異性化反応の経路を解析した。第3章ではアジ化水素と水素原子の反応の解析を行っている。この反応は付加体 H_2N_3 を形成した後、すぐに結合開裂して NH_2 と N_2 を生ずる。律速段階は初期の水素付加の部分であり、第1章で述べたものと同様の手法でその2次速度定数を計算したところ実験結果とうまく一致した。第4章ではメタンおよびエタンと $\text{NH} ({}^1\Delta)$ の水素引き抜き反応の機構について述べている。 $\text{NH} ({}^1\Delta)$ は閉殻構造と開殻構造の二つの異なる特性を持つが、ここでは開殻構造の特性によって引き起こされる反応の機構について検討している。

第2部では、含硫黄分子の動力学機構について述べている。ここでは主に素反応としてのラジカル置換反応 ($\text{S}_{\text{H}} 2$, bimolecular homolytic substitution) について取り上げ、議論した。この部は次の2つの章より成り立っている。第1章では硫化水素といいくつかのラジカル、さらにメタンチオールと水素原子の反応に対し、水素引き抜きおよびラジカル置換反応の機構を比較した。特に置換反応における付加体の存在の可否、 $\text{S}_{\text{H}} 2$ の反応の機構の可能性について議論している。いずれの反応も置換反応には中間体は存在せず、直接的な $\text{S}_{\text{H}} 2$ 反応であることが判明した。特にメタンチオールの反応では $\text{S}_{\text{H}} 2$ 反応のエネルギー障壁が引き抜きよりもわずかに低くなり、実験結果をうまく説明できることがわかった。第2章では硫化水素と $\text{O} ({}^3\text{P})$ の反応の詳細を明らかにするために、そのすぐ上に存在する1重項状態のポテンシャル曲面の動力学機構についても調べ、 HSO を生成する経路についての考察を行った。

論文審査の結果の要旨

本論文は、いくつかの窒素化合物および硫黄化合物のラジカル反応について、動力学機構を *ab initio* 分子軌道計算によって解明することを主目的としたものである。

論文は二部に大別される。第1部は窒素化合物の反応に関するもので、 NH ($^3\Sigma$, $^1\Delta$) およびアジ化水素 HN_3 の気相反応を取扱っている。まず、 HN ($^3\Sigma$) と O_2 分子の反応に対して得られたポテンシャルエネルギーをもとにし、その2次速度定数を理論計算し、286–2000Kの範囲にわたって実験結果を見事に再現した。次いで、未知化合物としてのニトリル水素 HNO_2 の電子構造を解析するとともに、亜硝酸 HONO への異性化の経路を明らかにした。さらに、 HN_3 に対するH原子の反応は付加体 H_2N_3 の生成を律速段階とすることを結論とし、遷移状態理論に基づいてその2次速度定数を計算して実験と良く一致する結果を得た。最後に、 NH ($^1\Delta$) のメタンおよびエタンからの水素引き抜き反応を取扱い、この反応が NH の開殻電子構造のラジカル性に起因することを明らかにした。

第2部では硫黄化合物の反応を取扱っている。まず硫化水素と H, O, F 原子との反応について、水素引き抜きとラジカル置換の遷移状態構造を明らかにし、それらの相対安定性を検討した。加えて、置換反応は、いずれの場合も直接的な2分子機構ラジカル置換 (bimolecular homolytic substitution $\text{S}_{\text{H}}\text{2}$) 素反応であることを確認した。メタンチオールと H 原子との反応では、 $\text{S}_{\text{H}}\text{2}$ 反応によるメチル基の脱離が H 引き抜き反応よりもエネルギー的に有利であることを明らかにし、実験結果を理論的に検証した。さらに、硫化水素と O (^3P) の反応では1重項状態も関与する可能性があることを指摘した。

以上の成果は反応動力学機構の研究分野に寄与するところが大きく、博士論文としての価値あるものと認められる。