



| | |
|--------------|---|
| Title | カルボニル化合物のエネルギー移動と分子間相互作用 |
| Author(s) | 米沢, 義朗 |
| Citation | 大阪大学, 1973, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/30786 |
| 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。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 米 沢 義 朗 |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 2809 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和48年3月24日 |
| 学位授与の要件 | 基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当 |
| 学位論文題目 | カルボニル化合物のエネルギー移動と分子間相互作用 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 笛野 高之 (副査) 教 授 坪村 宏 教 授 又賀 昇 |

論 文 内 容 の 要 旨

気相反応速度論は19世紀以来、物理化学中中心的な主題の一つであったが、量子力学統計力学の成立と測定技術の発達に促がされて近年再び新たな進歩をみせつつある。

他方、COを出発物質とする極性置換カルボニル化合物はさまざまの特徴的な反応性を有し、工業原料として重要であるばかりでなく、構造が単純なために物理化学的な研究対象として適している。

本論文は、極性置換カルボニル化合物に特有の分子間相互作用とエネルギー移動過程に関して、気相において実験的に研究するとともに、現象に対する分子の電子状態の面からの裏づけを与えることを目的としている。

臭素原子とカルボニル化合物の相互作用を研究する目的から、最大1000ジュールの静電エネルギーを紫外、可視部にわたる半値巾30 μ secの光パルスとして放出する、閃光装置を製作し、これを用いて臭素分子を光分解して生成した臭素原子の種々のカルボニル化合物 (CO、CO₂、Br₂CO、BrCOCOCBr) を第三体とする再結合反応速度を光電的方法により測定した。室温での再結合速度定数は、第三体分子が、Ar、CO、CO₂、Br₂、Br₂CO、BrCOCOCBrの順序で大型になるに従って顕著に増大する。上述の序列は化合物の沸点の大小と一致し、臭素原子-カルボニル化合物分子間の相互作用が臭素原子の再結合過程にとって重要であることを明確に示している。

強い電子受容体である(CN)₂COが気相、22°C-82°Cで、エーテル類およびフランやそのイオウ類似体との間で、電荷移動錯体を形成することを見出し、電荷移動吸収帯の観測から、錯形成平衡の熱力学的諸量を定めた。生成エンタルピーと生成エントロピーの間にはすべての電子供与体分子を通じて単一の直線関係が成立する。

エーテル類とそのイオウ類似体を電子供与体とする錯体の熱化学的安定性の差の原因を明らかにする目的から、相互作用エネルギーをCNDO/2法にもとづいて摂動計算した。後者の電子供与体分子

の場合、3b軌道の寄与により最低空準位が低下し、 $(\text{CN})_2\text{CO}$ からの電荷の逆移動によって錯体が余分に安定化される。

カルボニル化合物の振動緩和、解離反応に関する実験例は数少ないが、理論面からこれらの過程の概要を知ることは興味深い。そこでまず、最も簡単な並進-振動エネルギー移動のモデルである、 H_2 -Heの共線衝突をとりあげた。 H_2 分子の振動の非調和性の効果を吟味するために、新たな近似計算法を提出した。その結果、 H_2 分子の場合、 01 振動遷移に対しても非調和性の影響があり、遷移確率の値を調和振動子近似の場合よりも大きくすることを見出した。

カルボニル化合物 X_2CO 分子は、6個の基準振動を持つ。Tahczos法を用いて $\text{X}_2\text{CO}-\text{Ar}$ の三元衝突にともなう並進-振動および、分子内振動-振動エネルギー移動の遷移確率を計算すると、分子の XCX 変角振動が最も励起され易いこと、そして $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動はたとえ振動-振動過程によっても非常に励起されにくいことが見出された。

最後に、 XYCO 分子の電子状態をINDO法で計算して、これらの分子に特有の構造と反応性について考察した。 XYCO 分子の性質(例えば電子スペクトル、電子親和力、イオン化電圧、双極子能率、光化学反応性等)の差異は、カルボニル結合、なかんずく最高被占準位である n -軌道と最低空準位の π^* -軌道に対する X 、 Y 置換基の電子効果として理解できる。 H 、 CH_3 の置換基効果が小さいのに対して、 F は σ -電子吸引性、 NH_2 は π -電子供与性、 CN 、 XCO は π -電子吸引性であると考えることにより、以上の性質を定性的にはあるが合理的に説明できることがわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は、従来反応性に関する知見の比較的乏しい極性置換カルボニル化合物、たとえば $(\text{CN})_2\text{CO}$ 、 Br_2CO 、 $(\text{BrCO})_2$ などの電子構造上の特性に着目し、それが分子間相互作用および振動エネルギー移動にどのように反映されるかを詳細に検討したものである。まず、 Br 原子の再結合反応速度に及ぼす第三体効果、ならびに各種エーテルおよびチオエーテル類との気相電荷移動錯体生成における反応熱の実測を通して、相互作用能力と機構とを明らかにしている。さらに、分子衝突における並進-振動($\text{T}-\text{V}$)および振動-振動($\text{V}-\text{V}$)エネルギー移動における振動遷移確率を理論計算し、振動自由度によっては $\text{V}-\text{V}$ 過程が $\text{T}-\text{V}$ 過程よりも低い遷移確率をとりうることを示している。また基底および励起電子状態における電子構造の計算結果に基づいて、これら分子の物理化学的性質を定量的に考察している。これらは、極性化合物の化学における基礎研究成果として有意義であり、博士論文に値するものであると考えられる。