

Title	NHラジカルの気相反応に関する研究
Author(s)	近藤, 治
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/33237
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	近藤 治
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5693 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 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	NH ラジカルの気相反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 笛野 高之 (副査) 教授 大竹 伝雄 教授 寺西士一郎

論 文 内 容 の 要 旨

NH ラジカルは酸素原子やメチレンラジカルと等電子構造をもつ典型的なジラジカルであるが、その反応についての研究は、O, CH₂ に比べて遅れている。本論文は、NH ラジカルの気相反応、特に基底状態($X^3\Sigma^-$)及び第一励起状態($a^1\Delta$)の反応の実験的研究、並びにNH($^3\Sigma^-$)とエチレンの反応の理論的取り扱いを含む四つの章より成っている。

第 1 章では、イソシアン酸 (HNCO) の衝撃波による熱分解を取り扱った。Ar に希釈した HNCO を入射衝撃波で分解させ、HNCO 及び生成する NH($^3\Sigma^-$) の濃度変化を分光学的に追跡することにより、その熱分解初期過程は専ら基底状態の NH($^3\Sigma^-$) を生成する“スピン禁制反応”、 $\text{HNCO} + \text{Ar} \rightarrow \text{NH}(^3\Sigma^-) + \text{CO} + \text{Ar}$ であることを見出した。その低圧極限速度定数の活性化エネルギーより、1 重項-3 重項交叉点を RRKM 理論を用いて評価したところ、HNCO 振動基底状態より 105 kcal/mol 上であった。Overall な熱分解機構も議論している。

第 2 章では、NH($^3\Sigma^-$) といくつかの簡単な分子 (H₂, O₂, CO, NO, CH₄) との反応について述べている。NH($^3\Sigma^-$) の反応については、その良い発生源がないために、これまでほとんど研究されていないのが現状である。4 章と同様、衝撃波管を実験手段として用い、アジ化水素 (NH₃) の熱分解を NH($^3\Sigma^-$) 発生源としている所が特徴である。NH($^3\Sigma^-$) と反応する分子、M、を HN₃-Ar 系に添加すると、HN₃ だけを熱分解させた時に比べ、NH($^3\Sigma^-$) 吸収強度が減少する。既に確立している HN₃ 熱分解機構に、 $\text{NH}(^3\Sigma^-) + \text{M} \rightarrow \text{Products}$ を加えた素反応群を用い、電子計算機によるカーブ・フィット法で速度定数 k を評価した。一般的に NH($^3\Sigma^-$) は O(3P) に比べ反応性が非常に低い。NO との反応については、その機構、及び可能な生成物について MO 相関図を用いて考察した。

第3章では、 $\text{NH}(^1\Delta)$ とプロパンの反応を static photolysis system を用いて研究した。 $\text{NH}(^1\Delta)$ がプロパンのC-H結合に挿入して生成するn-, 及びi-プロピルアミン, 並びに引き抜き或いは, 拡動励起アミンのフラグメンテーションで生成するアルキルラジカル生成量の全圧依存性を調べることによって, 以下の知見を得た。挿入, 引き抜き, 電子失活の分率は, 各々, 0.60, 0.28, 0.05 である。さらに $\text{NH}(^1\Delta)$ は, 挿入, 引き抜き反応において regioselectivity を示し, C-H結合当りの選択性は, 挿入について1.5(secondary/primary), 引き抜きについて7.5(pri/sec)であった。 $\text{O}(^1D_2)$ はこれらの選択性を全く示さないことが知られており, 対照的である。

第4章では、 $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ とエチレンの反応を, ab initio MO法を用いて理論的に考察している。 $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ はエチレンの二重結合に付加して3重項ジラジカル中間体を経て反応が進むが, この過程の遷移状態並びにジラジカル中間体のエネルギーを分極関数を含めた4-31G基底関数を用いて ab initio 計算した。その結果, 反応障壁の高さは81 kcal/mol, 付加反応のエネルギー変化は-8.9 kcal/molであった。これらの結果と振動解析の結果を用いて付加反応の速度定数を遷移状態理論に基いて評価してさらに可能な生成物について, 各々のエネルギーを同様の手法で算出して, HCN及び CH_3CN が最も可能性が高いことを指摘した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、 NH ラジカルの基底状態($X^3\Sigma^-$)と第1励起状態($a^1\Delta$)の気相における反応を, 主として速度測定の手法によって研究した結果について述べたものである。

まず, アルゴン中でのイソシアン酸(HNCO)の衝撃波による熱分解過程を追跡し, 分解速度の解析結果にもとづいて, その初期過程がもつぱら $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ を発生するスピン禁制反応であることを明確に結論するとともに, 後続反応を含めた熱分解の全機構について綿密な考察を加えている。さらに, この $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ といくつかの代表的な単純分子との間の高温反応の速度を検討し, とくに酸化窒素(NO)との反応は高温で比較的高速に進行することを見出した。一方, $\text{NH}(a^1\Delta)$ について, 常温域におけるプロパンとの反応によって生成するn-およびi-プロピルアミンならびにアルキルラジカルの定量をとおして, $\text{NH}(a^1\Delta)$ のC-H結合への挿入ならびにH原子引き抜き反応の相対速度を決定した。また, いずれの場合も, 2級C-H結合のほうが1級C-H結合よりも反応性に富むことを確認した。最後に, $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ のエチレンへの付加反応の最低エネルギー経路を ab initio 分子軌道計算によって追跡し, 遷移状態の構造と基本振動数ならびに反応障壁の高さから, 付加反応の速度定数をも予見している。

これらの内容は, NH ラジカルの化学を飛躍的に進展させるものであり, この分野への寄与は大きく, 博士論文として十分に価値あるものであると認められる。