



Title	NHラジカルの気相反応に関する研究
Author(s)	近藤, 治
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33237
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	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 寺西土一郎

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、O₂、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(X³Σ⁻)及び第一励起状態(a¹Δ)の反応の実験的研究、並びにNH(³Σ⁻)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、イソシアノ酸(HNCO)の衝撃波による熱分解を取り扱った。Arに稀釈したHNCOを入射衝撃波で分解させ、HNCO及び生成するNH(³Σ⁻)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(³Σ⁻)を生成する“スピニ禁制反応”，HNCO+Ar→NH(³Σ⁻)+CO+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105kcal/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(³Σ⁻)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(³Σ⁻)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(³Σ⁻)発生源としている所が特徴である。NH(³Σ⁻)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(³Σ⁻)吸収強度が減少する。既に確立しているHN₃熱分解機構に、NH(³Σ⁻)+M→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(³Σ⁻)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、NH($^1\Delta$)とプロパンの反応を static photolysis system を用いて研究した。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。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、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。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 8.1 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CH₃CN 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、アルゴン中のイソシアニ酸(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、その初期過程がもっぱら 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、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、NH($a^1\Delta$)のC-H結合への挿入ならびにH原子引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、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 分子軌道計算によつて追跡し、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。