

Title	Effects of Molecular Orientation on the Rates of Formation of Excited CN Radicals in the Reactions of Ar (3P) with CX ₃ CN (X=H, D) and CF ₃ CN
Author(s)	Che, Dock-Chil
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3065766
DOI	10.11501/3065766
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	柴 徳 七
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 10595 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 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Effects of Molecular Orientation on the Rates of Formation of Excited CN Radicals in the Reactions of Ar (³P) with CX₃CN (X=H, D) and CF₃CN (CX ₃ CN (X=H, D) 及びCF ₃ CNとAr (³ P) 反応における励起CNラジカル生成速度に及ぼす分子配向依存性)
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敏治 (副査) 教授 馬場 宏 教授 山口 兆 講師 笠井 俊夫

論文内容の要旨

反応素課程を理解するためには、分子間の衝突における反応分子の相対配向と反応確率の関係についての研究が不可欠である。本研究では配向した CX₃CN (X=H,D) 及び CF₃CN と Ar (³P) (Ar*) 反応における励起 CN ラジカル生成に及ぼす分子配向依存性についての実験を行ない、励起 CN ラジカル生成の反応分岐と分子配向依存性について検討を行った。

六極不均一電場及び均一電場を用いて分子の配向状態を選択した。電子線衝撃法により準安定励起アルゴン原子を生成し分子と衝突させた。反応により生成した励起 CN ラジカルの発光を光子計数法により測定した。

Ar*とアセトニトリルの反応における CN (B) 生成は大きな分子配向依存性を示した。結果を剛体球モデルを用いて解析したところCN端からの衝突がメチル基端からの衝突に比べ約3倍反応性に富むことが明らかとなった。これはCN端に局在化している非共有電子対を持つ 7a₁軌道がこの反応に関与していることを強く示している。

多方、重水素化したアセトニトリルを用いて同様の実験を行なったところ CN (B) 生成の分子配向依存性は減少し、ラジカル生成の反応断面積は増大した。反応断面積の増大は水素原子生成の反応分岐が重水素化により減少し、これと競争する CN (B) 生成の反応分岐比が増大したためと説明した。また増大した部分は衝突角に無関係なことが解析結果から明らかとなり、等方的な分子軌道が重水素化により CN (B) 生成に関与したと推察した。また、その分子軌道は等方的な広がりを持つ 2e 軌道であると指摘した。

重原子置換による CN (B) 生成の反応分岐と分子配向依存性の関係を調べるため、CF₃CN + Ar* の反応の実験を行なった。この反応は CN (A) と CN (B) が二者択一的に生成するため、両ラジカル生成の反応分岐に及ぼす分子配向依存性の研究は興味深い。実験結果から CN (B) 生成の反応断面積はアセトニトリルの場合に比べ増大することがわかった。これは重原子置換により原子生成の反応速度が減少し、これと競争する CN (B) 生成の反応分岐が増大したためである。CN (B) ラジカル生成の衝突角に沿った反応確率関数、即ち配向オパシティー関数を求めたところ CN 端からの衝突が最も反応性に富み、また F 端及び CN 方向からの衝突が反応性に富むことが明らかとなった。このことを CF₃CN 分子の分子軌道の空間的広がりから推察すると、非共有電子対を持つ 7a₁軌道と F 端及び CN 結合部分に高い電子密度を持つ 2e 軌道が CN (B) 生成に関与していることが明らかとなった。即ち、この配向オパシティー関数は 7a₁ 及び 2e 軌道の形が反映されたものであると推察される。CN (A) 生成の配向オパシティー関数を求めたところ CN (B) の場合と等しい結果を与えた。これは両ラジカル生成がともに CF₃CN 分子の共通の励起状態を経

由して生成していることを示している。

論文審査の結果の要旨

蔡君は、配向分子線を用いた分子線化学発光法により、有機シアノ化合物と準安定励起アルゴン原子の解離性エネルギー移動反応による励起 CN (A), CN (B) ラジカルの生成過程に関する研究を行ない、反応分子の配向が反応速度に与える影響を決定した。これらの成果は、化学反応の動的立体化学に関する多くの新しい基礎的知見を含んでいる。よって本研究論文は博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。