

氏 名	伊 吹 紀 男
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 980 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on the Unimolecular Reactions of Chemically Activated Species (化学活性化分子種の単分子反応に関する研究)

論文調査委員	(主査) 教 授 竹 崎 嘉 真	教 授 岡 野 正 弥	教 授 福 井 謙 一
--------	---------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文の化学活性化の方法により生成する振動励起不飽和分子並びに振動励起不飽和ラジカルの単分子反応を反応速度論的、機構論的見地から研究したもので2編6章から成っている。

第I編第1章では、本論文で使用する単分子反応の Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論の概要を述べた。

第2章は最も簡単な不飽和ラジカルであるビニルラジカルの発生法とその消滅反応の速度論的研究で、本章においては水素原子のアセチレンへの付加反応によるビニルラジカルの生成方法は簡便であることを明らかにした。

第3章ではビニルとメトオキシメチルラジカルとの再結合反応により生ずる振動励起メチルアリルエーテル分子が六員環活性錯合体を経てプロピレンとホルムアルデヒドに単分子的に分解することを速度論的解析により明らかにし、ついでこの反応の RRKM 理論による解析では、活性錯合体は生成系よりも原系のメチルアリルエーテルに近い構造を有する rigid complex であることを結論づけている。

第4章では、ビニルとメチルラジカルとの再結合反応により生成するプロピレンは振動励起分子であり、これがアリルラジカルと水素原子とに単分子的に分解することを明らかにした。この分解反応の機構を RRKM 理論、絶対反応速度論および熱分解データを用いて検討した結果、活性錯合体の振動数および内部回転の自由度の数は、一義的ではないけれども、かなり限られた範囲内に決定されることを明らかにした。

第II編は振動励起不飽和ラジカルの単分子異性化反応に関する研究であり、第5章ではメチルラジカルのアセチレンへの付加により生成する振動励起プロベニルラジカルは四員環活性錯合体による分子内水素原子移動をしてアリルラジカルへ異性化することを速度論的解析により明らかにした。この反応の RRKM 理論による解析の結果、この反応の臨界エネルギーは36.7 kcal/molであることを明らかにした。ついで、環状活性錯合体を経る振動励起ラジカルの分子内水素原子移動の臨界エネルギー E。は環

状化合物の有するひずみエネルギー E_s と水素原子引抜反応の活性化エネルギー E_a との和, $E_o = E_s + E_a$, として見積りうることを提唱した。

第6章では、エチルラジカルのアセチレンへの付加により生成する振動励起1-ブテン-1-イルラジカルが五員環活性錯合体を経て1-ブテン-4-イルラジカルへ異性化すること、およびこの1-ブテン-4-イルラジカルは引続いて分子内1, 2-H原子移動によりメチルアリルラジカルへ異性化することを速度論的解析により明らかにした。ついで、これら二つの異性化反応の臨界エネルギーを RRKM 理論の計算により求め、それらの値は前章で提起した $E_o = E_s + E_a$ なる関係式に合致することを明らかにした。この関係式は今日までに見い出されている例も含めて三員環から七員環までの環状活性錯合体を経由する分子内水素原子移動による異性化反応について適合し、上に提唱した関係式により求められる値と異性化反応の RRKM 理論により求められる値とは±10% 程度の誤差で一致することを示した。

最後に第I編および第II編の単分子反応の結果の総括がなされている。

論文審査の結果の要旨

不飽和の分子又は遊離基がたとえば付加とか再結合のような大きな発熱反応の結果生成した場合、その過剰エネルギーを内部振動エネルギーとして保有し（これを化学活性化という）衝突によるエネルギーの補給を受けずに自ら分解とか異性化の単分子反応を行なうことが多い。しかしその反応のメカニズム特に活性錯合体の構造とそのたどるコースについては反応物（特に不飽和遊離基）の生成の困難、副反応が多岐にわたること、微量複雑な生成物の同定・定量がきわめて困難なことなど実験的手法上の障害のため、速度論的立場からの研究はほとんど行なわれていない。

この論文は二、三の化学活性化不飽和ラジカル又は分子について、反応速度の測定や生成物の分析にもとづき、Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus の単分子理論 (RRKM 理論) を適用し、更には絶対反応速度論の援用によりこれを解析し、活性錯合体の形状・構造（たとえば各々の振動数）、そのエネルギー状態を決定することに成功したものである。

以下に成果の主な特徴を挙げれば、

1. 水素原子のアセチレンへの付加により生じたビニルラジカルとメトオキシメチルラジカルとを再結合させて生じたメチルアリルエーテルはそのまま自らのエネルギーによりプロピレンとホルムアルデヒドとに分解するが、速度論的解析からこの途中経過は熱分解の場合と同じく六員環の環状活性錯合体を経て分子内水素原子移動が進行し、その活性錯合体の構造はプロピレンとホルムアルデヒドがゆるく結合したというよりもむしろメチルアリルエーテル分子に近いが内部回転が妨げられた **tight complex** であることを見出した。そしてその構造と振動数や臨界エネルギーより算出した速度定数は実験結果とよく一致する。
2. ビニルラジカルとメチルラジカルとの再結合により生じた化学活性化プロピレンはそのまま進行し得るいくつかの可能な単分子分解の道筋のうちで、アリルラジカルと水素原子とに分解することが明らかになった。ここにおいては絶対反応速度論による計算結果も併用して、活性錯合体の構造は内部回

転の自由度は含まないが、かなりゆるやかなC—H結合を有することが明らかになった。

3. メチルラジカルをアセチレンに付加して生じる振動励起プロペニルラジカルは四員環の活性錯合体を形成して分子内水素原子移動をおこしてアリルラジカルに異性化することが明らかになった。この1, 3—H原子移動なる現象は初めて証明されたもので、しかもその臨界エネルギーはこのリングのひずみエネルギーと水素原子引抜反応の活性化エネルギーとの和で表わされることを見出した。

4. 同様の取扱いによりエチルラジカルのアセチレンへの付加により生じる振動励起1—ブテン—1—イルラジカルは分子内1, 4—H原子移動により1—ブテン—4—イルラジカルへ単分子的に異性化することが明らかとなった。更に後者はその有する過剰エネルギーにより分子内1, 2—H原子移動をしてメチルアリルラジカルに異性化する。この結果と上記3およびその他の例と合わせて考察することにより、一般に3～7員環の活性錯合体を経由する分子内水素原子移動による異性化反応においては、その臨界エネルギーをリングのひずみエネルギーと二分子的な水素原子引抜反応の活性化エネルギーの和として算出しうることを実証した。

このように本論文は従来実験技術的に困難であった化学活性化不飽和分子種の行なう単分子分解又は異性化について解析に耐えるデータを得る手法を開発したのみならず、その解析にRRKM理論を適用して実験的には入手できない活性錯合体の形状・構造に関して詳細な知見を得ることに成功し、反応の諸元について定数を決定し、また環状錯合体を経由するときの臨界エネルギーの算出式を提唱するなど、この方面のdynamicsに一段の進歩を与えたものであって学術上實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。