

論文内容の要旨

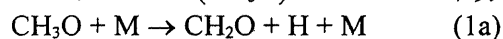
論文題目 「アルコキシ、ビノキシ、アルキルパーオキシラジカルの反応性に関する研究」

氏名 小口 達夫

大気化学や燃焼化学における化学反応を理解するためには、素反応の情報を得ることが必要である。素反応は反応機構を構築する基本的な単位であり、これまでも膨大な量の情報が蓄積されてきた。そうした中でも、現在に至るまで必ずしも十分な情報が得られていない例や、研究例が全くない未知の領域が存在している。本論文で取り上げた主題は、いずれも大気化学や燃焼化学では重要な反応中間体である、酸素原子を含むラジカルに関する素反応の研究であり、それらのラジカルは、濃度・温度・圧力等の条件により多様な反応経路を持つために、様々な条件・手法による十分な研究が必要である。本論文では、それらラジカルの反応性について、これまでに知られていなかった情報を明らかにした。

メトキシラジカルの熱分解反応

アルコキシラジカルは低温燃焼中の反応機構において重要な化学種である。そのうちメトキシラジカル (CH_3O) についての単分子反応では、水素原子が解離する熱分解反応、



が主であると考えられているが、その分解速度についての過去の報告には大きな開きがある。本研究では CH_3O をレーザー光分解-レーザー誘起蛍光 (LP-LIF) 法を用いて直接的に生成・観測し、その熱分解速度を測定した。実験の結果、 CH_3O の熱分解速度は実験の範囲内で全圧にほぼ比例し、単分子反応の低圧極限領域にあることがわかった。これを図 1 に示す。原点を通過する直線に近似しその直線の傾きを 2 次反応速度定数とした。各温度・全圧毎に得られた熱分解速度定数から CH_3O および希釈媒体の濃度に対する 2 次反応速度定数を得て、アレニウスプロットを行った。これを図 2 に示す。これによりアレニウス式として、希釈媒体が He, N_2 それぞれの場合に対して

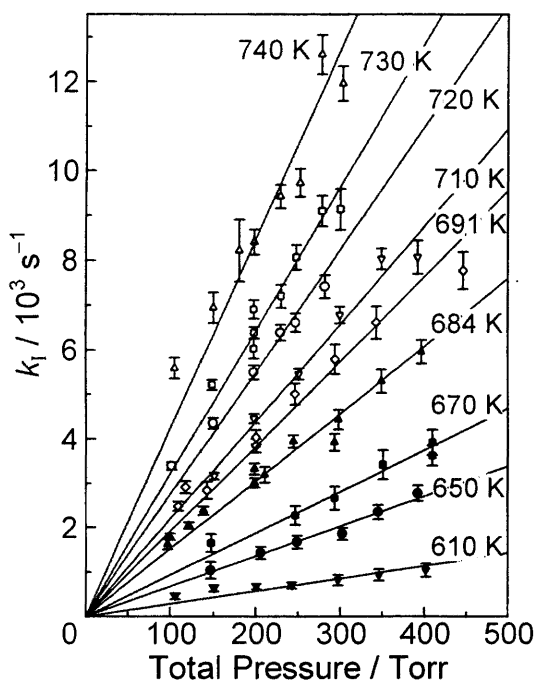


図1 各温度毎の反応速度圧力依存性

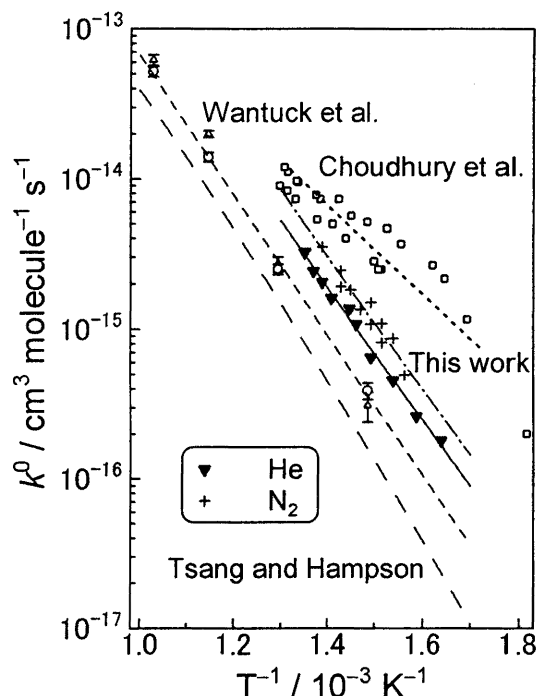


図2 反応速度定数のアレニウスプロット

$$k_{0,\text{He}} = 2.8 \times 10^{-9} \exp(-84.3 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{0,\text{N}_2} = 4.3 \times 10^{-8} \exp(-84.1 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

が得られた。これらの値は過去に報告された値のいずれにも一致しない。

次に、RRKM理論に基づいて微視的反応速度定数および総括反応速度定数を計算した。計算上のパラメータとして反応障壁エネルギー E_0 および平均衝突失活エネルギー $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle$ を選び、RRKM計算による結果が実験の結果を再現する値を決定することを試みた。また、水素原子の解離・異性化反応ではトンネル効果の寄与が大きいことが知られており、その寄与を確認する為にトンネル効果を取り込んだ場合とそうでない場合の双方について計算を行った。Heを第三体とした場合で、もっとも良く実験値を再現した結果を図3に示す。トンネル効果を考慮した場合（実線）に対して $E_0 = 101.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = 210 \text{ cm}^{-1}$ が得られ、考慮しない場合（点線）では $E_0 = 99.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = 358 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。第三体が N_2 の場合についてはトンネル効果を考慮した場合のみ計算を行い、Heの場合で得られた $E_0 = 101.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ をそのまま用いて $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = 290 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。

さらに反応(1b)の経路における反応障壁を既知の量子化学計算の結果から 133 kJ mol^{-1} と推定し、反応(1a), (1b)を考慮したRRKM計算により総括反応速度定数の反応(1b)の寄与率を求めた。その結果、実験条件における反応(1b)の寄与は1.4%以下であることがわかった。

トンネル効果を考慮すると、低圧極限領域にあっても反応速度が全圧に対して比例せず、上に凸の曲線状の変化になる（図3実線）ことがRRKM計算の結果より明らかとなった。すなわち、トンネル効果の寄与がある場合、従来考えられてきたような低圧極限領域での全圧に対する比例関係が成立しない。実験結果を再現するパラメータに関しては、 E_0 については過去の報告値と非常に良く一致し、また $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle$ については、トンネル効果を考慮した場合の結果の方が過去に報告された類似の単分子反応における値と良く一致しており、この反応においてトンネル効果を考慮する必要があることを間接的に示している。さらに図4に示すように、計算された微視的反応速度定数は既報の実験的に求められた値と非常に良く一致しており、RRKM計算で得られた総括反応速度定数は妥当なものと考えられる。

メチルビノキシラジカルと酸素分子の反応

ビノキシ型ラジカルは、不飽和炭化水素の酸化反応過程で重要な反応中間体の一つと考えられている。このラジカルには不飽和結合と酸素原子の結合との間に共鳴構造が存在し、ラ

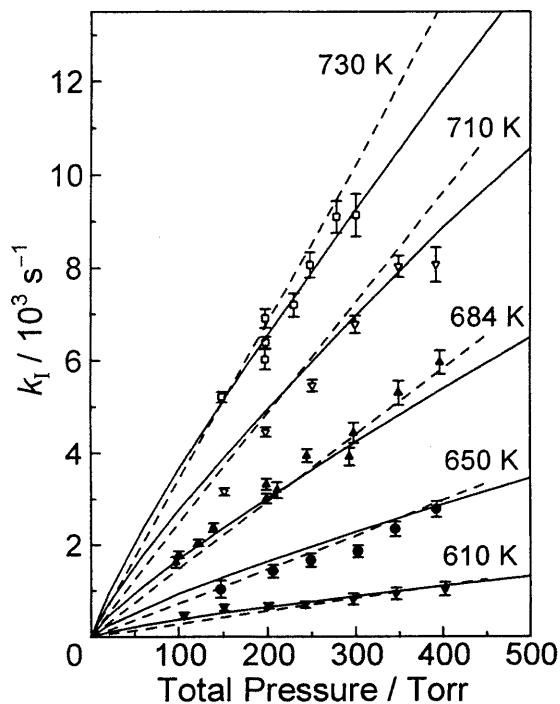


図3 RRKM 計算と実験値との比較

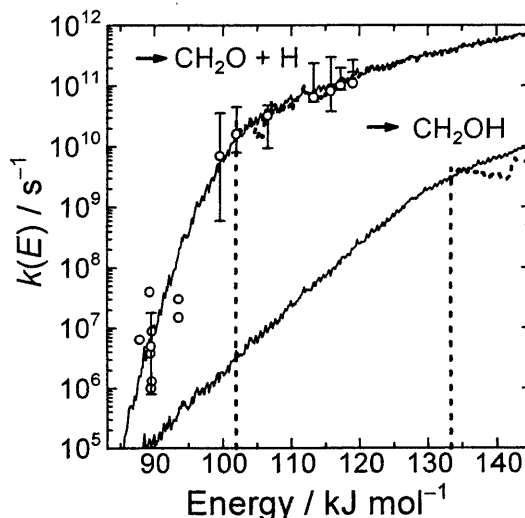


図4 計算された微視的反應速度定数 (○は S. Dertinger らによる実験値)

ジカルとしての性質がアルコキシラジカル類似であるか、アルキルラジカル類似であるかという点について特に興味を持たれるが、近年行われた量子化学計算の結果は、ラジカル中心が炭素原子側にある、アルキル型に近いことを支持している。本研究では、ビノキシラジカル(CH_2CHO)の水素原子がメチル基で置換されたメチルビノキシラジカルについて、酸素分子との反応を直接的に測定し、 CH_2CHO と比較してビノキシ型ラジカルの反応性に関する置換基効果を検討した。実験はLP-LIF法を用いて、メチルビノキシラジカルを直接的に生成・検出して行った。実験はすべて室温で行った。

測定された反応速度について擬1次解析を行い、酸素濃度依存性ならびに全圧依存性を観測した。図5に、1-メチルビノキシラジカルの場合の測定例を示す。酸素濃度に関してはいずれも直線的な依存性を示し、この傾きから2次反応速度定数が得られたが、速度定数は全圧に対して依存性を示した。これを図6に示す。既報の CH_2CHO と酸素分子の反応速度定数に比較して、メチルビノキシラジカルの場合は4-5倍程度速い事が明らかとなった。また、圧力依存性はビノキシラジカルと同様にFalloffが出現し、この反応過程が再結合過程である

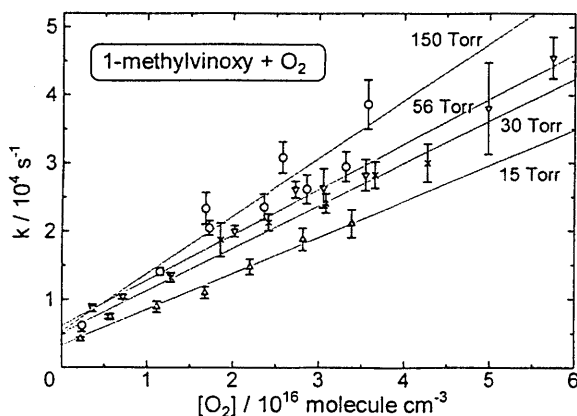


図5 1-メチルビノキシラジカルと酸素分子の反応速度

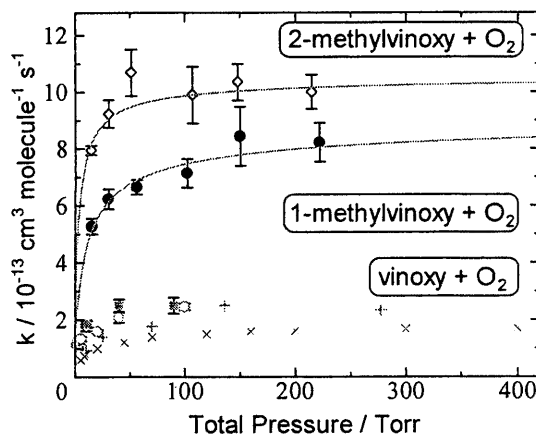


図6 2次反應速度定数の壓力依存性 (○, ●; 実験値、□, ■; Gutman ら、+; Lorenz ら、×; Zhu らによる)

ことを示唆している。

CH₂CHO と酸素分子の反応では、その生成物として (CHO)₂, CH₂O, CO, OH などが報告されているが、反応機構については明らかでない。そこで、量子化学計算により反応機構上の各反応経路を予測し検討を行った。その結果、パーオキシラジカルを生成した後に比較的低い反応障壁を経由して分解する経路 (1,4-H-Shift) の存在が推定された。このエネルギーダイヤグラムを図7に示す。この経路の反応障壁エネルギーは出発点より低く、低温でも反応が進行する可能性がある。

ビノキシラジカルと酸素分子の反応速度定数は、ほぼ高圧極限の領域ではアルキルラジカルと酸素分子の反応の場合における置換基効果と類似した傾向をもつことがわかる。すなわち、アルキルラジカルと酸素分子の反応においては分子の大きさと再結合エネルギーに対して反応速度定数やFalloff領域の出現の仕方が系統的になっている事が知られているが、ビノキシ型ラジカルの場合にも同様の傾向が見られる。このことは、ビノキシ型ラジカル反応性がアルキルラジカルに近いものであることを示唆している。

ブチルパーオキシラジカル熱分解反応機構

炭化水素の低温燃焼における酸化反応過程の反応機構は未だよく理解されていない。tert-ブチルラジカル (t-C₄H₉) と酸素分子の反応は、イソブタンの酸化初期過程の一つと考えられ、図1のような反応エネルギーダイヤグラムが推定されているが、その反応中間体の存在や反応論的挙動はほとんど未知である。本研究ではそのような反応中間体の素反応を直接的に測定することを試みた。

反応中間体 C₄H₉OOH の分解反応素過程の反応機構への寄与を検討するために、まず、新たな分解生成物の検出とそれらについての反応論的な情報を得ることを試みた。実験は、レーザー光分解-光イオン化質量分析 (PI-MS) 法および LP-LIF 法を用いて行った。ラジカル前駆体として Cl 原子を生成し、C₄H₉OOH と反応させて C₄H₉OOH の生成を試みた。実験は室温で行った。

PI-MS 法により C₄H₈O の生成がレーザー光照射直後から観測された。この生成物はレーザー照射によりほぼパルス的に生成し、生成後は安定して存在する事がわかった。従って、この信号安定生成物のものであると考えられる。反応中間体 C₄H₉OOH は観測されず、生成しているとしても観測感度限界以下か観測時間分解能以下で消滅していると考えられ、C₄H₉OOH 由来の分解生成物である C₄H₈O の生成速度と対応している。また、LIF 法により OH ラジカル生成が確認された。OH ラジカル LIF 信号は時間と共に増加した後、減少して行く様子が観測された。OH ラジカル生成量はラジカル前駆体の初期濃度にほぼ比例した。解析の結果、OH ラジカル生成と減衰は、C₄H₉OOH の生成・分解が律速ではなく、ラジカル前駆体および OH ラジカル C₄H₉OOH との反応に依存していることがわかった。これらの結果は PI-MS 法において C₄H₈O が直ちに生成していることと対応している。従って、C₄H₉OOH は室温程度でもほとんど安定には存在せず、単分子分解することを示唆している。

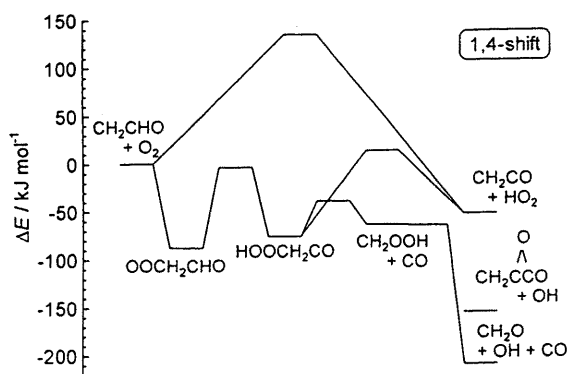


図7 低温でも進行が予想される反応機構

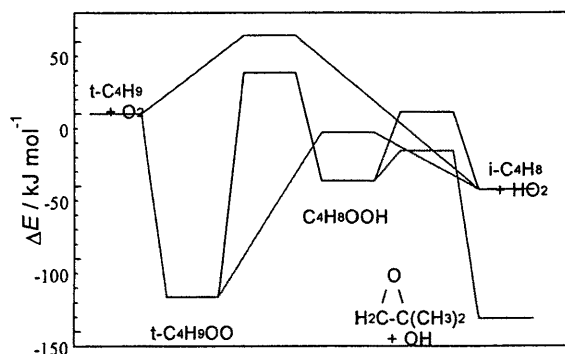


図8 予想される反応機構のエネルギーダイヤグラム