

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小 口 達 夫

本論文は「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」と題して、炭化水素燃料の燃焼過程や大気化学反応で重要な表題の酸素を含んだラジカル類に関する反応速度論的研究がまとめてあり、6章より構成されている。

第1章は序で、燃焼や大気の化学反応における素反応情報の重要性とその研究背景について述べている。そのなかで、酸素を含んだラジカル類が特に重要な反応中間体であるにも関わらず、そのような反応中間体の素反応情報が十分蓄積されている訳ではない事を指摘している。

第2章では研究手法について、実験で主として用いられたレーザー光分解によるラジカル生成手法、レーザー誘起蛍光法や光イオン化質量分析法によるラジカル検出手法について述べ、また実験の解析に用いられている理論を背景にした計算化学的手法についても解説している。

第3章ではメトキシラジカルの熱分解反応に関する実験的及び理論的研究について述べている。熱分解反応の速度定数についての過去の報告値は低温燃焼で重要な温度領域において約2桁のずれがあり、反応速度論的な解決を図る必要を指摘し、直接的な測定手法に依ってより正確な速度定数を決定している。すなわち、メトキシラジカルをレーザー誘起蛍光法により検出し、その減衰速度から速度定数を直接に求めた。また、近年報告されているこの反応へのトンネル効果の寄与について検証し、RRKM計算による実験値の解析結果はトンネル効果の寄与を考慮した方が妥当であると述べている。さらに熱分解反応に競合する可能性のある異性化反応についてその寄与を理論的計算によって考察し、測定した温度領域ではほとんど寄与がない事を確認している。

第4章では、メチル基で置換されたビノキシラジカル（メチルビノキシラジカル）と酸素分子の反応について述べている。実験は室温で行われ、過去に報告されたビノキシラジカルの場合と比較する事で、メチル基による置換基効果を議論している。測定された速度定数はビノキシラジカルの場合と同様に圧力依存性が観測され、典型的な漸下曲線を呈している事から酸素分子との反応は再結合反応である事を表していると述べている。実験値はRRKM計算によって解析が行われ、高圧極限および低圧極限の速度定数、反応障壁エネルギー、および希釈気体の衝突効果を表すパラメータが評価されている。これにより、ビノキシラジカルの場合より5-6倍大きい高圧極限速度定数が反応障壁エネルギーの相対的低下と相関がある事を指摘

し、メチル基による電子供与効果がラジカル中心の反応性を高める結果になるという従来からの定性的説明と一致していると述べている。さらにビノキシラジカルと酸素分子の反応機構を推定する目的で量子化学計算による反応経路予測を行い、その結果得られたエネルギーダイアグラムから反応系がもつエネルギーより低い反応障壁の後続過程が存在する事を示し、低温でも後続過程が重要となる可能性を示唆している。

第5章では、ブチルパーオキシラジカルの熱分解反応とその反応機構についての実験的測定と総合的考察を述べている。t-ブチルパーオキシラジカルの異性化反応における反応中間体と予想されているヒドロパーオキシブチルラジカルの直接的生成を試み、その分解速度は室温でも非常に速く、対応する生成物として2,2-ジメチルオキシランとOHラジカルが観測されたと述べている。i-ブチルラジカルと酸素分子の反応では高温においてOHラジカルが生成する事を見い出している。測定されたOHラジカル生成速度は酸素濃度無限大の極限において一定値に収束するがその値は初期反応の速度とは明らかに異なり、反応速度論的な考察とヒドロパーオキシブチルラジカルの分解速度に関する知見から、その値は反応中間体であるi-ブチルパーオキシラジカルの単分子反応速度に対応していると指摘している。過去に報告されたneo-ペンチルパーオキシラジカルの単分子反応速度定数と比較して測定された速度定数は2倍程度大きいのが、これはそれぞれの主要な反応経路が持つ反応障壁の大きさの違いを反映している結果であると推論し、近年報告された量子化学計算による結果から推定された反応障壁の大きさと対応づけても矛盾はないとしている。総じて、アルキルパーオキシラジカルの熱分解反応では主たる分解素反応過程における反応障壁の大きさが速度定数の大きさに重要な役割を果たしている事を指摘している。

第6章は総括であり、研究成果をまとめ、実際の燃焼化学・大気化学において新たに得られた反応速度定数が重要な意味を持つ事、特に、これまでほとんど議論されていない高温反応におけるトンネル効果の寄与や、反応性に与える置換基効果について今後より発展的な研究が必要である事、などを指摘している。

以上要するに、本論文は燃焼反応・大気化学反応において重要なアルコキシ、ビノキシ、アルキルパーオキシラジカルの熱分解・異性化反応に関して新たな反応速度論的知見を与えたものであり、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。