

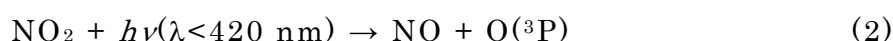
論文内容の要旨

論文題目 Chemical Kinetics Studies on the Reactions of
 Alkylperoxy Radicals with NO
(アルキルペルオキシラジカルと NO の反応素過程に関する研究)

氏 名 邢 嘉 驊

1 . はじめに

大気中に放出された有機化合物は、その光酸化分解過程においてアルキルペルオキシラジカル (RO_2) を生じる。 RO_2 は比較的安定な化学種であり、大気中の NO や HO_2 との反応により分解される。 RO_2 と NO の反応ではオゾンが生成されるため、 RO_2 は対流圏化学において重要な化学種とされている。



近年、都市域における環境問題で「光化学スモッグ」があるが、これには自動車などの排気ガス中に含まれる有機化合物から生じる種々の RO_2 が関係している。 NO_x 濃度の高い汚染大気中では RO_2 の反応相手は専ら NO であり、身体に有毒なオゾンなどの酸化剤が大量に生成される。したがって、個々の有機物から生じる RO_2 と NO との反応を理解し、排出規制などの対策を行う必要がある。また、対流圏全体のオゾン濃度を定める上でも RO_2 の反応は重要である。これには主に対流圏寿命の長いメタンから生成するメチルペルオキシラジカル (CH_3O_2) が関係しているが、NO、 HO_2 の濃度にそれほど差のない清浄大気では CH_3O_2 がどちらとより反応するかによって、オゾン生成量が左右される。つまり、 CH_3O_2 と NO の反応は汚染大気だけでなく、対流圏の大気化学全体を理解においても重要である。本研究は、対流圏で重要なこれら RO_2 と NO との反応について、新しい手法による反応速度測定を行い、 RO_2 の構造による反応性の違

いを系統的に理解することを目的とした。

2. 実験および解析

本実験では、レーザー光分解/負イオン化質量分析法を用いた。これはRO₂を選択的に検出して実時間測定するために新しく開発された手法である。また、イオン化法には高リユードベリ状態の希ガスからの電子移動による負イオン化の手法を用いた。この方法によるRO₂のイオン化は本研究で初めて行われたが、この方法では、通常陽イオン化による質量選別による検出が困難な炭素数の多いRO₂の検出も可能であった。本研究では、4種類のアシルペルオキシラジカル(CH₃O₂、C₂H₅O₂、*i*-C₃H₇O₂、*t*-C₄H₉O₂)とNOとの反応速度定数を決定した。また、ラジカル生成のための前駆体を複数検討することによって、見落とされがちな前駆体によって生じる副反応による目的反応への干渉を評価し、その影響を除去した速度定数を求めることができた。

3. CH₃O₂とNOとの反応速度定数



本実験における反応(4)の速度定数は、 $k_4 = (9.9 \pm 1.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。(本実験ではRO₂のシグナルの減衰速度から速度定数を求めた。) この反応は対流圏全体のオゾン生成に関係する重要な反応であるため、これまでに多くの研究がなされているが、報告されている速度定数にはばらつきがある。本研究の報告値は現在の国際的な推奨値¹よりも大きい値となったが、測定技術の向上した近年の既往の研究報告と合わせて考えると、やはり推奨値は実際より小さいと考えられる。推奨値の見直しにより、より正確な大気化学モデルの構築を期待する。

4. C₂H₅O₂、*i*-C₃H₇O₂、*t*-C₄H₉O₂とNOとの反応速度定数



これらの小さいRO₂は汚染大気中に多く存在する化学種であり、これらの反応は重要である。また、本研究では炭素級数と反応性の関連を比較するため、研究対象とした。実験・解析においては副反応による目的の反応への干渉に注意を払った。速度定数の導出では反応モデルを使い、以下の副反応を考慮する必要があった。

- (1) 既往の多くの研究では、ハロゲン原子を使ってアルカンからの水素を引抜くことによりアルキルラジカル (R) を生成し、酸素との反応によりアルキルペルオキシラジカル (RO₂) を生成している。RO₂とNOの反応の後続反応から生成するOHラジカルもアルカンから水素引抜くため、RO₂が再生する。前駆体のアルカンや酸素がRO₂に比べて過剰量存在するこのような実験系ではこの副反応を考慮しないと、速度定数を小さく見積もる可能性がある。
- (2) *i*-C₃H₇O₂や*t*-C₄H₉O₂とNOの反応系ではRO₂とNO₂との反応



が干渉が大きい。NO₂は目的反応の生成物であり、反応開始直後から濃度は急上昇する。RO₂に対してNOが大過剰量でない限り、NO₂との反応を無視すると、速度定数を大きく見積もる危険性がある。実際、NO₂との反応を考慮してない既往の研究は他より大きい値を報告している。

本研究における各反応の速度定数は以下ようになった。

$$k_5 = (11.0 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 = (8.0 \pm 1.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_7 = (8.6 \pm 1.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

5. RO₂の構造と速度定数の関係

本研究では酸素の結合する炭素の級数に注目し、RO₂の構造と反応性について考察した。測定結果から、級数の違いによって速度定数に差があることが示された。RO₂とNOとの反応は以下のような反応経路で進行すると考えられている。



この反応のポテンシャル面から考えると、本研究で測定した速度定数は入口反応であるRO₂ + NO ⇌ ROONOの再結合反応によって決定される。再結合エネルギーを比較したところ、炭素級数による結合エネルギーの差はほとんどなく、既往の研究²が主張するようなメチル基の電子的な効果が速度定数に影響するとは考えにくい。

RO₂、ROONOの構造の比較からは、R = *i*-C₃H₇、*t*-C₄H₉では、ROONO

に立体障害があることが示唆された。この立体障害の大きさをさらに定量的に示すために、反応エントロピーと速度定数の比較を行ったところ、良い相関が得られた。ROONOの立体障害が大きい、つまりエントロピーが小さいほど速度定数が小さいことがわかった。ROONO構造における立体障害の大きさと遷移状態構造の立体障害の大きさにはある程度相関があると考えられる。以上から、この系統の反応速度定数には立体障害、エントロピー的な因子が大きく影響していると示唆された。

¹ Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC, 2002. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.

² King, M. D.; Thompson, K. C. *Amos. Environ.* **2003**, *37*, 4517.