

## 論文内容の要旨

論文題目 炭化水素の低温酸化反応過程に関する素反応のラジカル分光計測

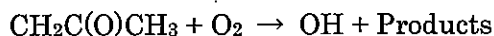
氏名 佐藤 義久

炭化水素ラジカルの素反応機構を理解することは、燃焼反応や大気化学反応に共通して重要な課題である。本研究では特に、HCCI機関の制御やエンジンのノッキングの抑制に重要と考えられている低温酸化反応に注目し、レーザー分光により未解明の反応素過程に対して反応速度の測定・生成物の検出と定量を試みた。これらのレーザー分光による素反応追跡により、低温酸化反応解明に対してのアプローチを行った。

反応素過程で注目した炭化水素ラジカル種は、ビノキシラジカル( $\text{CH}_2\text{CHO}$ )のメチル置換体である 1-メチルビノキシラジカル( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ )と 2-メチルビノキシラジカル( $\text{CH}_3\text{CHCHO}$ )、シクロヘキシルラジカル( $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ )である。これらの反応に関して、ラジカル、もしくは生成物をレーザー分光計測により観測し、反応速度と生成物の検出・定量を行った。

本論文では以下の3つのテーマに関して実験、及び計算結果を報告する。

- 1-メチルビノキシラジカルと酸素分子の反応速度と、生成する OH ラジカルの定量。



$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ は、塩素( $\text{Cl}_2$ )の光分解(355nm)で生成した Cl 原子とアセトン( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ )の反応により生成させ、 $\text{O}_2$ との反応により減少する  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ の反応速度定数測定と、生成する OH ラジカルの収率を、レーザー誘起蛍光法を用いて測定した。 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反応速度定数は室温における圧力依存性に関して二つの報告が対立している。測定した圧力範囲において、反応速度の圧力依存性がないとした Hassouna[1]らに対して Oguchi[2]らは同様の圧力領域において低圧で速度が減少する結果を報告した。本研究で測定した反応速度定数は Oguchi らよりも falloff 圧力が低圧側へシフトしており、Hassouna らの計測した圧力範囲においては一致する傾向が得られた(Fig.1)。本研究で更に低圧での測定を行った結果、30Torr 以下では明確な圧力依存性を示すことが明らかとなった。また、室温において生成物に含まれると考えられる OH は観測されず、700K においてもわずかに観測されたものの、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{O}_2$ からの直接的な生成物であるとは確認出来なかった。700K, 35Torr において OH 収率の上限値を求めたところ  $\phi < 0.02$  を得た。室温, 40Torr において

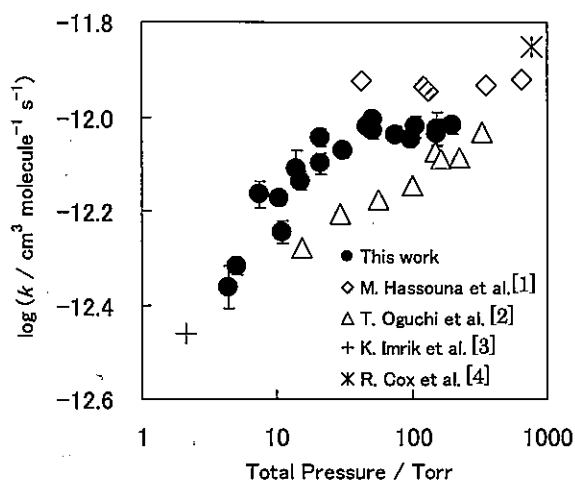


Fig.1 CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>の反応速度定数の圧力依存

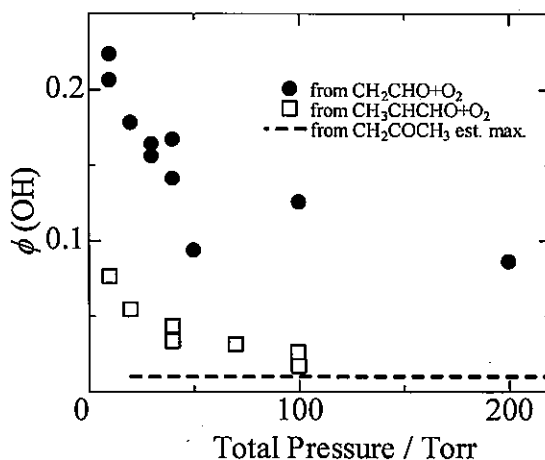
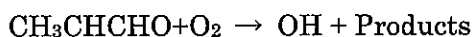


Fig.2 CH<sub>2</sub>CHO, CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHCHO +O<sub>2</sub>より生成するOHの収率

OHの収率が0.15のビノキシラジカル(CH<sub>2</sub>CHO)とは大きく異なり、CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>より生成するOHの収率は大きく減少する(Fig.2)。これより、CH<sub>2</sub>CHOに対してホルミル基(CHO)のHをメチル(CH<sub>3</sub>)置換することによりOHの収率は大きく減少すると考えられる。

○ 2-メチルビノキシラジカルと酸素分子の反応により生成するOHラジカルの定量



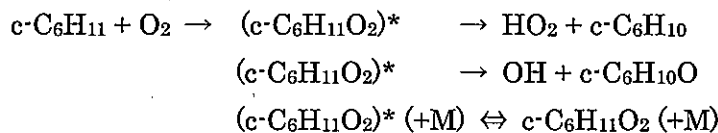
CH<sub>3</sub>CHCHOの生成には1-プロペニルメチルエーテル(CH<sub>3</sub>CHCHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)の光分解(193nm)を用い、O<sub>2</sub>との反応により生成したOHラジカルをLIF法により観測した。LIF強度の時間変化を測定し速度定数を求め、また、N<sub>2</sub>Oの光分解(193nm)により生成するO(<sup>1</sup>D)とH<sub>2</sub>の反応より生成するOHラジカルの蛍光強度を基準とし、CH<sub>3</sub>CHCHO + O<sub>2</sub>より生成するOHラジカルの定量を行なった。本実験は全て室温で行った。

CH<sub>3</sub>CHCHO + O<sub>2</sub>より生成するOHラジカルの生成速度はOguchi[2]らによって求められた反応速度と一致し、OHラジカルが直接的な生成物であると確認された。10-100Torrの範囲でOH収率を測定したところ、収率は圧力に対して依存し、およそ0.08-0.02となった(Fig.2)。OH収率の圧力依存に関して、CH<sub>2</sub>CHO + O<sub>2</sub>の場合と同様に、圧力の増加に伴い収率が減少し、再結合生成物への安定化と競合していると考えられる。OHの反応収率がCH<sub>2</sub>CHOに比べて半分以下に減少したことについては、CH<sub>3</sub>置換基の付加により分子内自由度が増加し、O<sub>2</sub>が付加して生成するCH<sub>3</sub>CH(O<sub>2</sub>)CHOの有するエネルギーがより多くの反応座標に分散されるため、OH生成へと進む反応座標にエネルギーが集中する確率が減少したと考えられる。

CH<sub>2</sub>CHO, CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHCHO のビノキシ型ラジカルの反応を比較すると, メチル置換基の付加位置により, 以下の影響が生じる.

- CH<sub>3</sub> 置換基が付加することにより, 反応速度が増加し, OH 収率が減少する.
- -CHO 基の H が CH<sub>3</sub> に置換されることで OH の収率は大きく減少する.
- ビノキシ型ラジカルが酸化反応において OH 生成には, -CHO 基を有していることが重要である.

○ シクロヘキシルラジカルと酸素分子の反応より生成する c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> の熱分解速度定数の測定, と HO<sub>2</sub>, OH の収率の測定, 及び低温酸化反応機構の検討



c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> は, Cl<sub>2</sub> の光分解(355nm)で生成した Cl 原子とシクロヘキサン(c-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)の反応により生成させた. 分子総密度 [M]=1.2 × 10<sup>18</sup> / molecule cm<sup>-3</sup> 一定の条件において, [O<sub>2</sub>] >> [c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>] とし, 平衡濃度が c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> に十分偏った条件において, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> を UV 吸収法により観測し, 熱分解速度定数を 550, 600, 650, 700K で測定した. 反応速度のアレニウスプロットより, 以下のアレニウス式を得た.

$$k = 1.10 \times 10^9 \exp(-19.7 \pm 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) / \text{s}^{-1}$$

また同実験条件において, OH と HO<sub>2</sub> を近赤外光周波数変調分光法により観測し, 収率の測定を行った. OH は 500-700K において本実験装置では検出されず, 収率の上限値を φ<sub>OH</sub> < 0.03-0.05 と求めた. HO<sub>2</sub> の収率を 298-750K の温度範囲で測定したところ, 500K 付近より増加し, 700K 付近において 1.0 に飽和する傾向が得られた(Fig.3). これは既に報告されている C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>+O<sub>2</sub> より生成する HO<sub>2</sub> の収率と類似しているが, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+O<sub>2</sub> は他の炭化水素ラジカルの反応と比べると, やや高温側にシフトする傾向が得られた. また, 625K において, 圧力を変化させ HO<sub>2</sub> のプロファイルを観測したところ, 反応開始直後に素早く立ち上がる成分と, その後緩やかに増加する HO<sub>2</sub> のプロファイルが観測された. これは, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> で一旦安定化せずに HO<sub>2</sub> を生成する Prompt な成分が, 観測した圧力範囲において圧力依存性を有しているためであると考えられる. また緩やかに生成する HO<sub>2</sub> は, 安定化した c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> の熱分解反応より生成したものであると考えられる. 本実験において観測された HO<sub>2</sub> のプロファイルを, 測定した c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> の熱分解速度, HO<sub>2</sub> の収率, 既に報告されている HO<sub>2</sub> の自己消費反応速度[8], HO<sub>2</sub>+c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> の反応速度[9]を

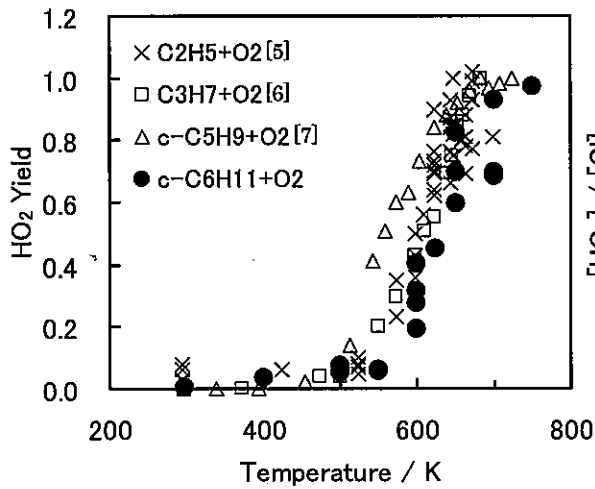


Fig.3 HO<sub>2</sub> 収率の温度依存性

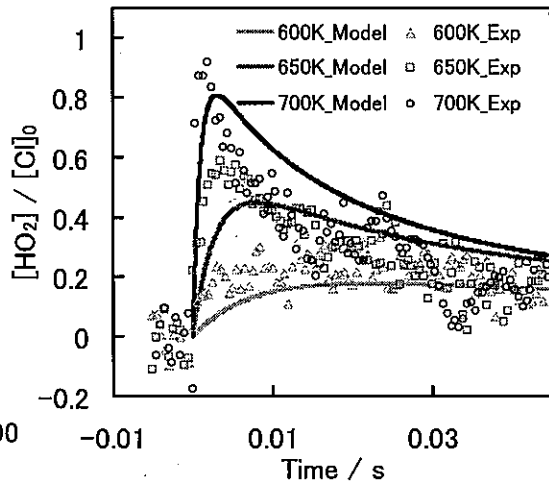


Fig.4 反応モデルにより再現された  
HO<sub>2</sub> プロファイル

用いて反応モデルを提案したが、HO<sub>2</sub> の立ち上がりと減衰プロファイルが一致しなかった (Fig.4). これらは、OH の連鎖反応、Prompt な HO<sub>2</sub> の生成、他の熱分解反応の影響によるものと考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Hassouna et al., *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6667, 2006
- [2] T. Oguchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 378, 2001
- [3] K. Imrik et al., *Phys. Chem. Chem. Phys*, **6**, 3958, 2004
- [4] R. Cox et al., *Chem. Phys. Lett*, **173**, 206, 1990
- [5] E. Clifford et al., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11549, 2000
- [6] J. DeSain et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3205, 2001
- [7] J. DeSain et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6646, 2001
- [8] H. Hippler et al., *J. Chem. Phys.*, **93**, 1755, 1990
- [9] D. Rowley et al., *J. Phys. Chem.*, **96**, 4889, 1992
- [10] H. Curran, et al., *Int. J. Chem. Kinet*, **32**, 741, 2000.