

## 審査の結果の要旨

氏名 佐藤 義久

本論文は「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」と題し、HCCI 機関の制御やガソリン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、主にレーザ分光を用いて未解明、且つ、重要であると考えられる炭化水素ラジカルの反応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ものである。この論文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( $\text{CH}_3\text{CHCHO}$ )、環状炭化水素ラジカルの中で最も基本的な構造を持つシクロヘキシルラジカル( $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ )である。ビノキシ型ラジカルに関しては不飽和結合を持つ炭化水素の酸化反応において生成するラジカル種であり、炭化水素一般の酸化反応において重要なラジカル連鎖担体である HO が低圧、室温において生成する特徴を持つ。さらにそのメチル置換基の付加位置により OH 生成がどのような影響を受けるかに興味をもたれる。また、シクロヘキシルラジカルは最も単純な安定 6 員環構造を持つ環状炭化水素であるにも関わらず、素反応研究の解明が遅れている。本研究はこのような環状炭化水素の低温酸化反応機構に関して、新たな知見を与えたものである。

「序論」として、鎖状アルカンの反応機構を基に理解されてきた炭化水素燃焼の化学反応論を示し、多種の炭化水素を含むガソリンやディーゼル燃料に対して、オレフィンや環状炭化水素の反応機構解明の必要性を示した。また、現在報告されている代表的な炭化水素の詳細反応機構を示し、反応機構の精度向上のためには未解明、且つ、ラジカル連鎖反応に重要な炭化水素ラジカルの酸化反応に関して、素反応論的な解明を行う必要があることを述べている。

「メチルビノキシと酸素の反応」において、ビノキシ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ )と、そのメチル置換体である 1-メチルビノキシラジカル( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ )、2-メチルビノキシラジカル( $\text{CH}_3\text{CHCHO}$ )の既往の研究報告を示し、二つのメチルビノキシラジカルに関して主要な生成物であると考えられる OH の定量を報告した事例が無いことを示した。この研究により、室温においてレーザ誘起蛍光法を用いて測定された 1-メチルビノキシ、2-メチルビノキシと酸素分子

の反応より得られる生成物である OH の収率を定量した。その結果、1-メチルビノキシと酸素分子の反応では OH の収率はビノキシと酸素分子の反応の半分程度となり、1-メチルビノキシでは 298-700K まで温度を上昇させても OH の生成は観測されなかった。よって、ビノキシ型のラジカルにおいては、CH<sub>3</sub> 基が付加することによって OH の収率は減少し、更に、CHO 基の H 原子が CH<sub>3</sub> に置換されることにより OH 生成は更に不利な経路となると考えられる。また、ビノキシ、1-メチルビノキシ、2-メチルビノキシと O<sub>2</sub> の反応における量子化学計算の報告を用いて、メチル置換基の付加位置により変化する OH 収率の減少を、分子動力学的な背景より考察した。

「シクロヘキシルラジカルと酸素分子の反応」は、低温酸化反応の温度領域における素反応研究の報告が非常に少ないシクロヘキシルラジカルに対して、重要な中間生成物である OH、HO<sub>2</sub> を近赤外周波数変調分光法を用いて反応速度と収率を測定し、その低温酸化反応機構に関して検討を行った。c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+O<sub>2</sub> において、500-700K の温度範囲で OH の生成は検出されず、OH の収率の上限値を 0.03-0.05 と求めた。これより OH の生成は主要な経路ではないと考えられる。また、HO<sub>2</sub> に関しては 500K 付近より生成が観測され、温度の上昇と共に収率が増加し、700K 付近において 1.0 に飽和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> を観測したところ、圧力の減少に伴い c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+O<sub>2</sub> より生成すると考えられる Prompt な HO<sub>2</sub> の収率が増加する傾向が得られた。これら傾向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> と O<sub>2</sub> の反応と一致しており、これらのラジカルと c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> は類似した低温酸化反応機構を有していると考えられる。最後に実験結果と既知の反応速度定数を用いて HO<sub>2</sub> のプロファイルを再現する反応機構を構築し、実験的に観測された HO<sub>2</sub> のプロファイルと比較し、c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+O<sub>2</sub> の低温酸化反応機構に関して検討を行った。

以上、要するに低温燃焼機構を構成する炭化水素ラジカルの酸化反応の中でも、重要且つ未解明のビノキシ型ラジカルとシクロヘキシルラジカルに対して分光計測を行い、反応速度と生成物の定量を行い、その結果と理論計算とを比較して系統的な考察を行った。本論文は燃焼シミュレーションの根幹を築いている炭化水素ラジカルと酸素分子の素反応に関して、分光計測を用いて新たな知見を与えており、燃焼化学の理解と、燃焼シミュレーションの発展に寄与するものである。

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。