

論文の内容の要旨

論文題目： **Reactions of Unsaturated Hydrocarbon Radicals Relevant to Soot Formation**
(すす生成に関わる不飽和炭化水素ラジカルの反応に関する研究)

氏名： 松木 亮

1. はじめに

高効率かつ低公害な内燃機関を普及させるための基礎研究として、炭化水素燃料の燃焼過程におけるすす生成のメカニズムを解明することは、燃焼化学における大きな課題である。化学反応論の観点では、すすの前駆体である多環芳香族炭化水素(PAH)の生成・成長過程における化学反応機構の解明が研究の焦点となっている。現在までの燃焼反応モデリングの結果、PAH生成の律速過程は初期の芳香族環生成反応であると考えられており、不飽和炭化水素ラジカルの再結合反応がその主要な経路であるとされている。特に、非局在化した不対電子を持つプロパルギル、アリル及びベンジルラジカルなどの共鳴安定化ラジカルや、閉殻構造を持つにもかかわらず反応性に富むオルトベンザインは、酸化・熱分解反応が比較的遅いため、相対的に他のラジカルと反応し易く、芳香族環生成・成長過程へ大きな寄与を持つと考えられている。本研究では、これら芳香族環生成に関わる不飽和炭化水素ラジカルやベンザインを対象として、反応性や反応機構に関する実験的・理論的研究を行い、燃焼におけるPAH生成過程への寄与を検討した。

2. 実験手法

反応速度定数の測定は、パルスレーザー光分解/キャビティーリングダウン吸収分光(PLP/CRDS)法によって行った。流通式反応管に試料ガスを導入し、パルスエキシマーレーザー(ArF, 193nm; KrF, 248 nm)を照射し、光分解によってラジカルを生成した。各ラジカルによる近紫外/可視波長域における吸収を、パルス色素レーザーを用いたCRDS法によって観測した。光分解光と検出光の照射時間を、パルスジェネレータによって制御することにより、吸収量の時間変化を測定し、速度論的解析を行った。

3. 理論および計算手法

不飽和炭化水素ラジカルの再結合反応や、オルトベンザインの関わる反応に関して、反応機構を検討した。量子化学計算によって探索した反応経路を元に、遷移状態理論及びRRKM理論に基づくマスター方程式解析により速度定数と反応機構の解析を行った。

4. 共鳴安定化ラジカルの再結合反応速度定数の測定

プロパルギル、アリル、ベンジル及びオルトキシリルラジカルが関わる再結合反応に関して、PLP/CRDS法によって反応速度定数を測定した。アリル及びプロパルギルラジカルはそれぞれ1,5-ヘキサジエン及び塩化プロパルギルの光分解によって、ベンジル及びオルトキシリルラジカルは、トルエンまたはオルトキシレンとオキサリルクロリドとの混合物の光分解によって生成した。各ラジカルの反応による濃度変化を追跡することによって速度定数を決定した。また、個々の速度定数を比較することにより、再結合反応の系統的理解に有用ないくつかの法則を経験的に明らかにした。

5. 理論化学計算による共鳴安定化ラジカルの再結合反応機構の検討

計算化学的手法を用いて、反応アリル+プロパルギル及びベンジル+プロパルギルに関して反応機構を解析した。その結果、PAH生成で重要とされる温度域 (1300-1800 K) では環化反応が進行し、五員環を有する化合物が生成することが分かった。これらの五員環は、燃焼においては容易に芳香族環へと転化するため、これらの反応は、燃焼における重要な芳香族環生成反応であることが示唆された。

6. 理論化学計算によるオルトベンザインの燃焼反応の検討

オルトベンザインの熱分解反応、酸素分子との反応、及び共鳴安定化ラジカルとの反応に関して、計算化学的手法によって検討した。その結果、オルトベンザインの消費反応としては熱分解と酸化が競合して進行すること、また、オルトベンザインと共鳴安定化ラジカルとの反応が燃焼での環成長過程に貢献し得ることが示唆された。

7. トルエンの熱分解におけるPAH生成の反応モデリング

トルエンの熱分解からの環生成・成長過程に関して、特に二環及び三環化合物の生成過程に注目し、反応モデリングを行った。不飽和炭化水素ラジカルの関わる環化反応を含む反応モデルを構築し、既報のトルエン熱分解の質量分析法による実験結果のシミュレーションを行った結果、実験で観測されている環生成・成長過程を概ね再現することができた。反応経路の解析により、共鳴安定化ラジカルの関わる反応が多環芳香族化合物の生成過程に重要な貢献をしていることが示唆された。

8. 結論

共鳴安定化ラジカルやベンザインの関わる反応に関して、速度定数の実験的な測定と、理論化学計算による反応機構の解析を行った。また、トルエン熱分解の燃焼反応モデリングにより、それら不飽和炭化水素ラジカルの反応によるPAH生成過程への寄与を検討し、不飽和炭化水素ラジカルの関わる反応が、燃焼中での多環芳香族の生成過程に対して重要な役割を担っていることが明らかにした。