

B-8 大気酸化能と温室効果ガスの消滅過程をコントロールする反応性
大気微量気体の大気質へのインパクトに関する研究

(1) NO_y化学種の生成・変質・除去過程の研究

③ 高級アルコキシラジカルとナイトレート生成に関する研究

独立行政法人産業技術総合研究所

エネルギー利用研究部門 燃焼反応制御研究グループ

大屋正明

土屋健太郎

椎名拓海

豊橋技術科学大学工学部

松為宏幸

平成11~13年度合計予算額 8,043千円
(うち、平成13年度予算額 2,681千円)

[要旨]

酸素および一酸化窒素共存条件下で、C₁-C₃活性化アルキルRIを248 nm (KrF excimer laser)を用いて光分解し、アルコキシラジカルROを発生させる。アルコキシラジカルの反応による生成速度、および一酸化窒素との反応による消費速度をレーザー誘起蛍光分光法(LIF)を用いて直接決定した。反応(3)は大気環境光化学サイクルの重要な反応過程のひとつであるがこれまでアルコキシラジカルの(2)-(4)の反応機構における生成・消費速度を直接LIFにより測定した報告は無い。本研究における反応((3),(4)の速度定数の測定結果は従来の測定結果とおおむね一致していることが確認された。最小のアルコキシラジカルであるCH₂Oについては、熱分解過程の測定を行い、低圧極限領域にある2次反応速度定数のアレニウス式として、希釈媒体が He, N₂それぞれの場合に対して

$$k_{t,He} = 2.8 \times 10^{-11} \exp(-84.3 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_{t,N_2} = 4.3 \times 10^{-11} \exp(-84.1 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

が得られた。さらに、アルコキシラジカル類似の構造を持ち、燃焼・大気化学的に重要な反応中間体であるピノキシラジカル(CH₂CHO)について、酸素分子との反応速度を測定し、生成物を定量した。反応速度定数は10-200Torrの範囲で圧力に依存し、fall-off領域にある。生成物としてヒドロキシラジカル(OH)が検出され、この定量を行った。OHの生成速度はCH₂CHOと酸素の反応速度とほぼ一致し、直接的生成物である事が示唆された。OH反応収率は10-40Torrで0.1-0.2程度と推定される。さらに、メチルピノキシラジカルと酸素分子との反応を直接的に測定し、CH₂CHOと酸素分子の反応速度定数に比較して、4-5倍程度速い事が明らかとなった。

本研究はこれまでの研究に比べてより高感度の計測手法に基づくものであり、信頼性が高いものと考えられるため、今後の大気光化学サイクル・燃焼化学の基礎過程の理解において重要な意義を持つと考えられる。

[キーワード] アルコキシラジカル, レーザー誘起蛍光分光法, 大気環境化学過程, 化学反応速度

1. はじめに

炭化水素の酸化過程において発生するアルコキシラジカル(RO)はアルデヒドの前駆体として極めて重要な反応中間体である。燃焼、大気環境化学などの機構を解明するためには、アルコキシラジカルの生成と消費に関する反応機構の理解が必要であるにも関わらず、殆ど総ての炭化水素ラジカルと同様、炭素数1, 2程度の低級炭化水素を除いて、これまで殆ど直接的な反応機構の検証は行われていなかった。極めて最近、欧州共同体(EC)における物理化学グループはアルコキシラジカルの環境問題における重要性を認識して、これまで直接研究されたことが無かった高級アルコキシラジカル(C3以上)の熱分解・酸化機構を重点研究項目として取り上げ多数の研究機関に所属する研究者が共同で反応機構の研究が推進された。[1-6]アルコキシラジカルはレーザー誘起蛍光分光法により高感度検出が可能である。[7, 8]従って、化学反応機構の研究において信頼性が高い情報を得やすいという特徴がある。表1に、最近報告された高級アルコキシラジカルのLIFスペクトルを示す。一方、アルコキシラジカルに類似する構造を持ち、燃焼・大気環境化学的にも重要と考えられるビノキシラジカルについては以前にLIFスペクトルが報告されていた[17]が、そのアルキル置換体に関するLIFスペクトルが最近報告[18, 19]され、ビノキシ型ラジカルについても広くLIF法が有効な高感度検出手段である事がわかった。ビノキシ型ラジカルは不飽和炭化水素の酸化反応過程で生成し、燃焼・大気環境化学的に重要な反応中間体と考えられているが、その反応性については未知な点が多い。ビノキシ型ラジカルには不飽和結合と酸素原子の結合との間に共鳴構造が存在し、ラジカルとしての性質がアルコキシラジカル類似であるか、アルキルラジカル類似であるかという点について特に興味を持たれるが、ビノキシラジカルの分子構造に関する検討[20]や近年行われた量子化学計算の結果[21]は、ラジカル中心が炭素原子側にあるアルキル型に近いことを支持している。

表1 最近報告された高級アルコキシラジカル

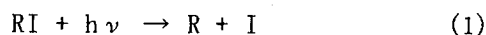
ラジカル	バンドヘッド(nm)	X状態CO伸縮 (cm ⁻¹)	励起状態CO伸縮 (cm ⁻¹)	文献
i-C ₃ H ₇ O	368.6	900	560	9
	368.1		560	10
	368.0		574	11
n-C ₃ H ₇ O	349.2	1065		10
	349.2		582	11
t-C ₄ H ₉ O	386.7		546	11
	386.6		521	12
			500	6
	387.1		515	4
1-C ₄ H ₉ O	349.1			11
2-C ₄ H ₉ O	373.7		559	11
	381.9		567	12
	373.6		559	15
t-C ₅ H ₁₁ O	392.3		551	16
3-C ₅ H ₁₁ O	378.2		573	16

2. 研究目的

本研究は、レーザー誘起蛍光分光法(LIF)を用いてC2-C3過酸化アルキルラジカル(RO₂)とNOの反応によるアルコキシラジカルへの変換速度および、アルコキシラジカルとNOの反応速度を中間体であるアルコキシラジカルの時間変化から直接決定することを目的とした。これらの反応過程については、他の手法を用いて既にいくつか報告例があるが速度定数は完全には確定していない。また、メトキシラジカルの熱分解過程およびビノキシおよびメチル置換ビノキシラジカルと酸素分子の反応について、LIF法によりラジカル濃度の時間変化を測定し、反応速度・機構の検討を試みた。これらの反応過程については、前者については他の手法を用いたいくつか報告例があるが速度定数は完全には確定しておらず、また後者についてはビノキシラジカルを除き速度定数に関する直接的な測定に関する報告は無い。大気中の炭化水素消費サイクルでの中心的な役割を果たすこれらの反応過程について測定精度が高いLIF法を用いて計測し、速度定数を正確に決定することは重要な意義を有する。

3. 研究方法

研究に用いた実験装置の概略を図1に示す。パイレックスガラス製反応セル中をHe大希釈されたC2-C3過酸化アルキル(RI)を流通させこれに248 nm (KrF excimer laser)を照射して光分解させると反応(1)によりアルキルラジカルRが発生する。



これに酸素および一酸化窒素を大過剰に添加し、反応(2), (3)によりRO₂, ROを生成させる。

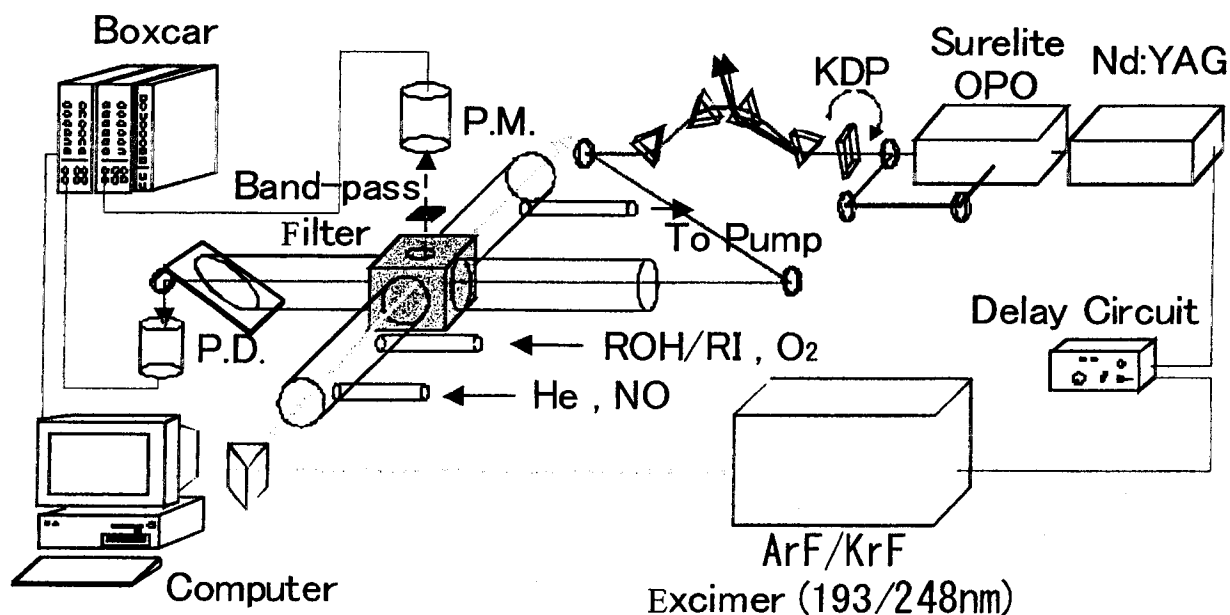
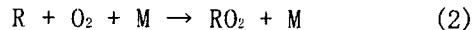
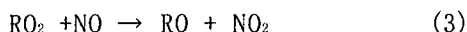
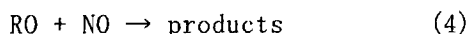


図1 実験装置の概略

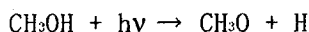


このとき、生成したROは引き続いてNOとの反応(4)により消滅する。



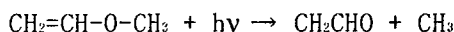
レーザー誘起蛍光分光法(LIF)を用いてまずROの励起スペクトルを測定した。実際に測定したROとしては CH_3O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 、 $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O}$ の3種で、図2、図3に測定例を示す。次に蛍光強度の大きな励起波長に固定してそれぞれのRO蛍光強度の増加・減少波形を測定し、蛍光強度の時間変化の O_2 、N $_2$ 濃度依存性を解析して反応(3)による生成速度、(4)による消費速度を直接決定した。

メトキシラジカルの熱分解速度測定においては、図1と同様の装置において反応セルを石英ガラス製に置き換え、ヒーターで囲み昇温型とした。Heで大希釈されたメタノール(CH_3OH)のガスを流通してこれに193 nm (ArF excimer laser)のレーザー光を照射して光分解させると以下の過程によりメトキシラジカルが発生する。



CH_2O ラジカルをLIF法によって直接的に検出し、分解による濃度変化を追跡した。

さらに、ビノキシ型ラジカルと酸素分子の反応速度測定においては、それぞれ試料気体としてメチルビニルエーテル($\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}-\text{CH}_3$)、エチル-1-プロペニルエーテル($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$)、メチル-イソプロペニルエーテル($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_3$)を用い、いずれも193 nmで光分解し生成した。

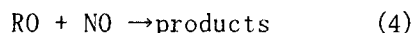
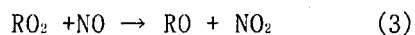


各ラジカルは、生成後酸素分子と反応し減少する。これを、LIF法によりモニターし、濃度変化を測定して速度定数を求めた。ビノキシラジカルについては、生成物の一つと考えられるOHラジカルについても同様にLIF法を用い、濃度変化を測定した。

4. 結果・考察

(1) アルキルラジカルからのアルコキシラジカル生成・消滅挙動

図4-aに*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ /NO/ O_2 /He混合気の248 nm光分解における*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ の時間変化の測定例を示す。NOが存在しないと*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ は検出されない。またNOが増加するに連れて



による立ち上がり速度、および減少速度はいずれも増大するが、 O_2 濃度が十分大きい限りピーク

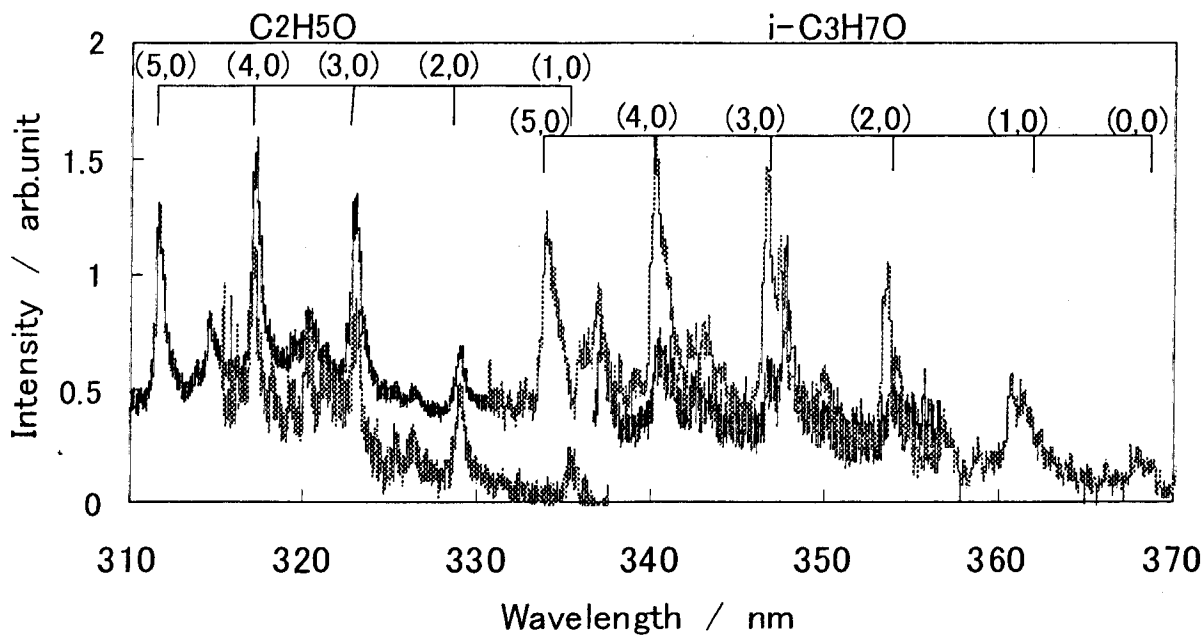


図2 測定されたC₂H₅O, i-C₃H₇Oのレーザー誘起蛍光励起スペクトル例

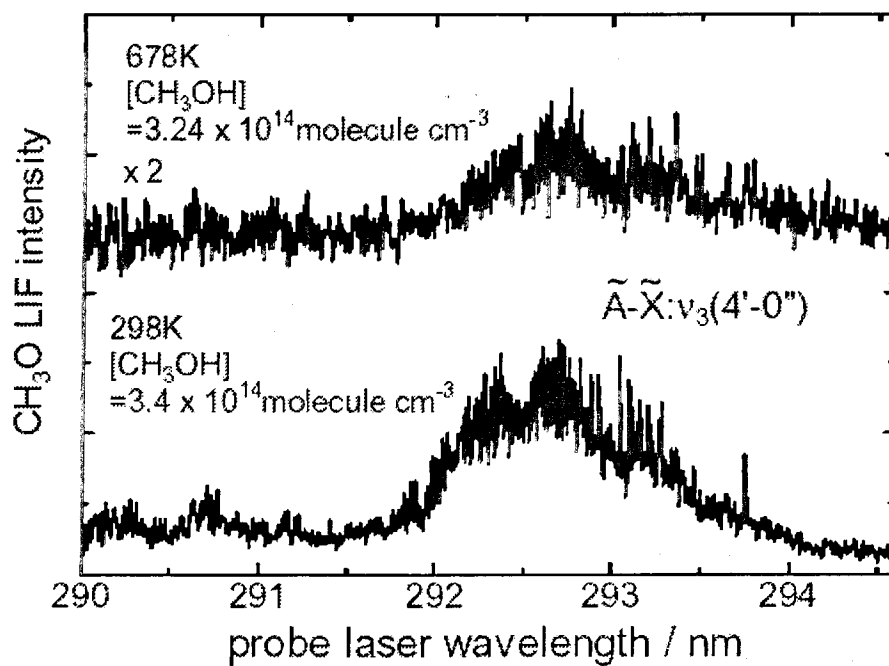


図3 測定されたCH₃Oラジカルのレーザー誘起蛍光励起スペクトル例

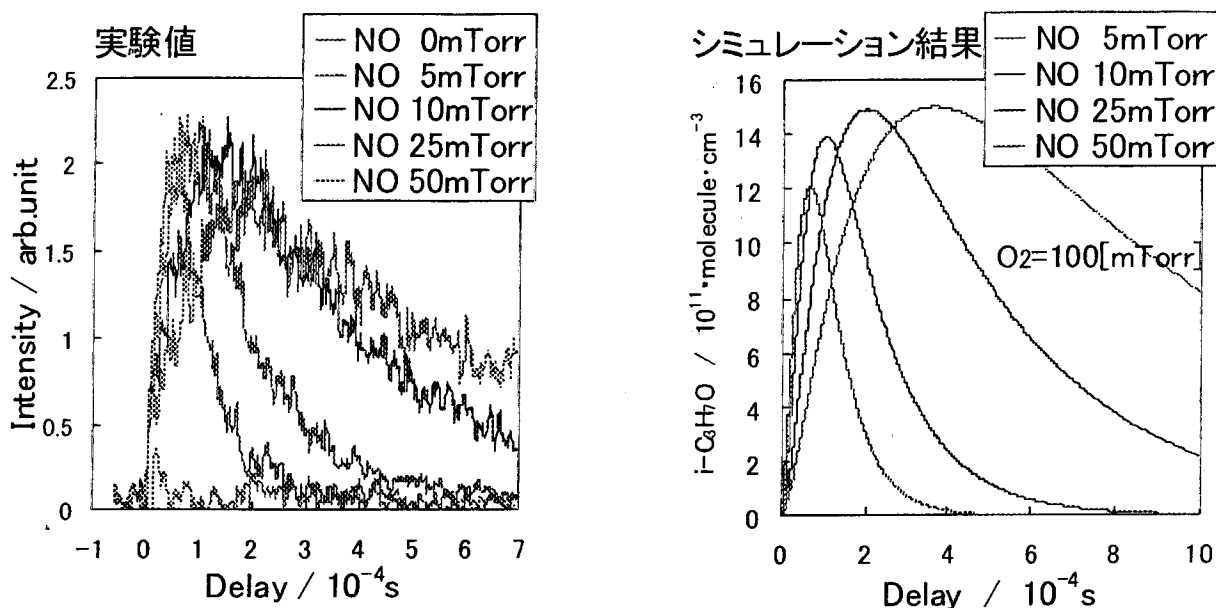


図4 i-C₄H₉Oの濃度の時間依存 a:実験結果、b: 解析解:(8)式

値は殆どNO濃度に依存しない。他のアルコキシラジカルについても殆ど同様の結果が得られている。このことは 定性的に(1)-(4)の反応スキームによって予想されるものであり、その他の障害となる副次反応機構は考慮しなくても良い。この点を定量的に確認するため数値解析を行い実験により得られた濃度変化と比較した。酸素大過剰条件下で反応(2)はいずれのアルキルラジカルでも充分速く、アルコキシラジカルの変化を論ずる時間スケールにおいてRO₂の生成は瞬間的に完了すると近似して良い。このときROの挙動に関しては反応(3),(4)のみを考えればよい。すなわち、ROの挙動は(5)式により表せる。

$$d[RO]/dt = k_1[RO_2][NO] - k_2[RO][NO] \quad (5)$$

一方、RO₂の時間依存に関しては

$$-d[RO_2]/dt = k_1[RO_2][NO] \quad (6)$$

で与えられる。ただし、 $[RO_2] \ll [NO]$ であるから、擬一次条件が成り立ち、(6)の解は

$$[RO_2] = [RO_2]_0 \exp(-k_1[NO]t) \quad (7)$$

と表すことができる。(5),(7)よりRO濃度の解析解は次式のように表せる。

$$[RO] = [RO_2]_0 k_2 / (k_1 - k_2) \{ \exp(-k_1[NO]t) - \exp(-k_2[NO]t) \} \quad (8)$$

$[RO_2]_0$ はRO₂の初期濃度で沃化アルキルの248 nm光吸収係数により求める。実験的に観測された[R

0]の時間依存をできるだけ良く再現するように(8)式における k_3 , および k_4 を定めた解析例を図4-bに示す。幅広いNO濃度の変化に対応して実験式より求められた[RO]の時間変化はほぼ完全に解析解により再現され、仮定された(1)-(4)の反応機構でこの反応系が十分に説明されることが確認された。R = C₂H₅, i-C₃H₇について(3), (4)の反応速度定数を求め表2に従来の測定結果と比較して示す。

表2 RO₂ + NO → RO + NO₂ (3)および RO + NO → products (4)の速度定数測定結果

反応	反応速度定数	反応速度定数
	/cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹ 本研究における測定値	/cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹ 文献値[22]
C ₂ H ₅ O ₂ +NO → C ₂ H ₅ O + NO ₂	(7.72 ± 0.75) × 10 ⁻¹²	8.9 × 10 ⁻¹² 9.0 × 10 ⁻¹²
C ₂ H ₅ O+NO → products	(1.91 ± 0.20) × 10 ⁻¹²	4.4 × 10 ⁻¹¹ 1.3 × 10 ⁻¹¹
i-C ₃ H ₇ O ₂ +NO → i-C ₃ H ₇ O + NO ₂	(7.33 ± 0.38) × 10 ⁻¹²	3.5 × 10 ⁻¹² 8.5 × 10 ⁻¹²
i-C ₃ H ₇ O+NO → products	(2.79 ± 0.28) × 10 ⁻¹¹	3.3 × 10 ⁻¹¹ 6.5 × 10 ⁻¹²

(2) メトキシラジカルの熱分解

メトキシラジカルが熱分解により減衰する様子の一例を図5に示す。CH₃Oの熱分解速度は実験の範囲内(100-400 Torr)で全圧にほぼ比例し、単分子反応の低圧極限領域にあることがわかった。原点を通過する直線に近似しその直線の傾きを2次反応速度定数とした。各温度・全圧毎に得られた熱分解速度定数からCH₃Oおよび希釈媒体の濃度に対する2次反応速度定数を得た。これを図6に示す。さらに、各温度において得られた速度定数に関してアレニウスプロットを行った。これを図7に示す。これによりアレニウス式として、希釈媒体が He, N₂それぞれの場合に対して

$$k_{0, \text{He}} = 2.8 \times 10^{-9} \exp(-84.3 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{0, \text{N}_2} = 4.3 \times 10^{-8} \exp(-84.1 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

が得られた。これらの値は過去に報告された値[23, 24]のいずれにも一致しない。RRKM理論に基づいて行った反応速度定数計算により本研究で得られた速度定数を再現すると、熱分解の反応障壁エネルギーは $E_0 = 101.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これは、過去の報告値[25]と非常に良く一致している。この計算にはトンネル効果を取りこんでいるが、この効果を取り込まない場合は過去の報告値とは一致しない結果を得ることになるため。この反応においてはトンネル効果の重要性が示唆される。

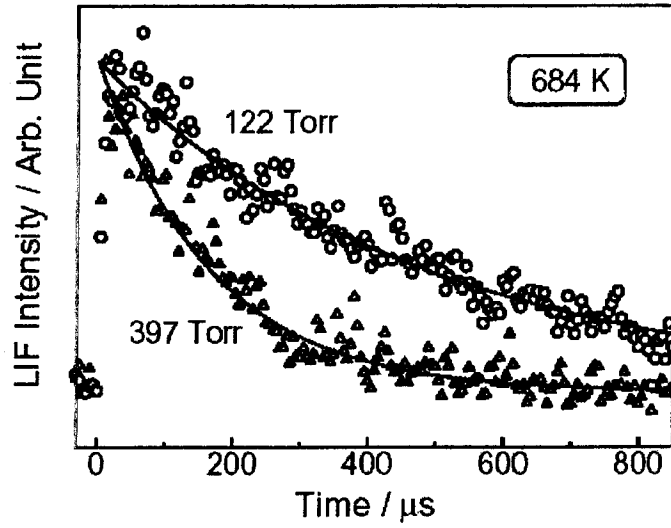


図5 メトキシラジカルの熱分解による減衰

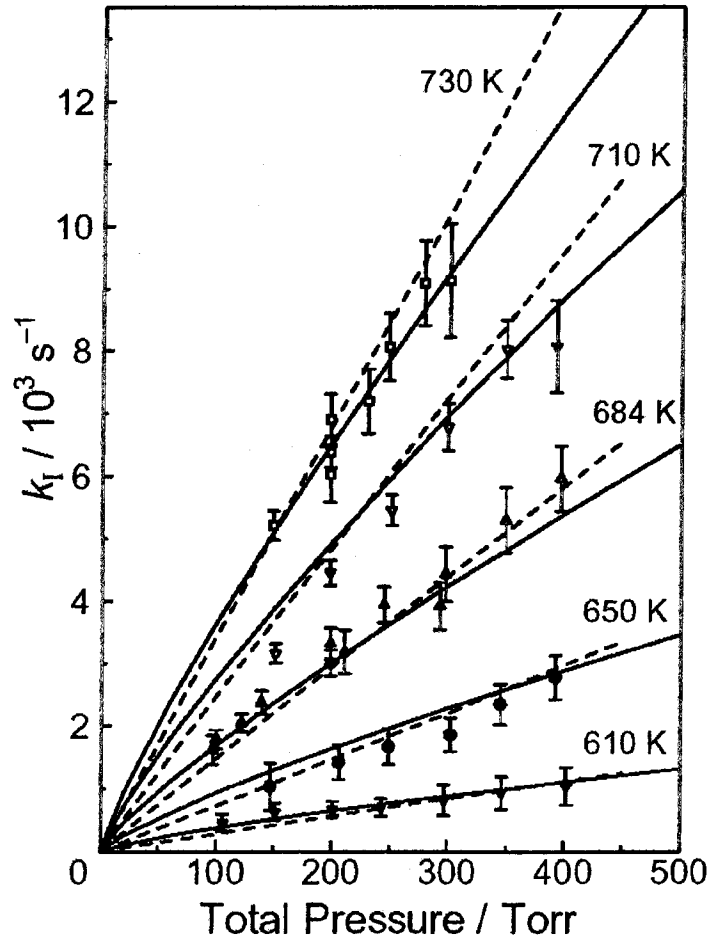


図6 CH_2O ラジカルの熱分解速度の圧力依存とその温度依存性

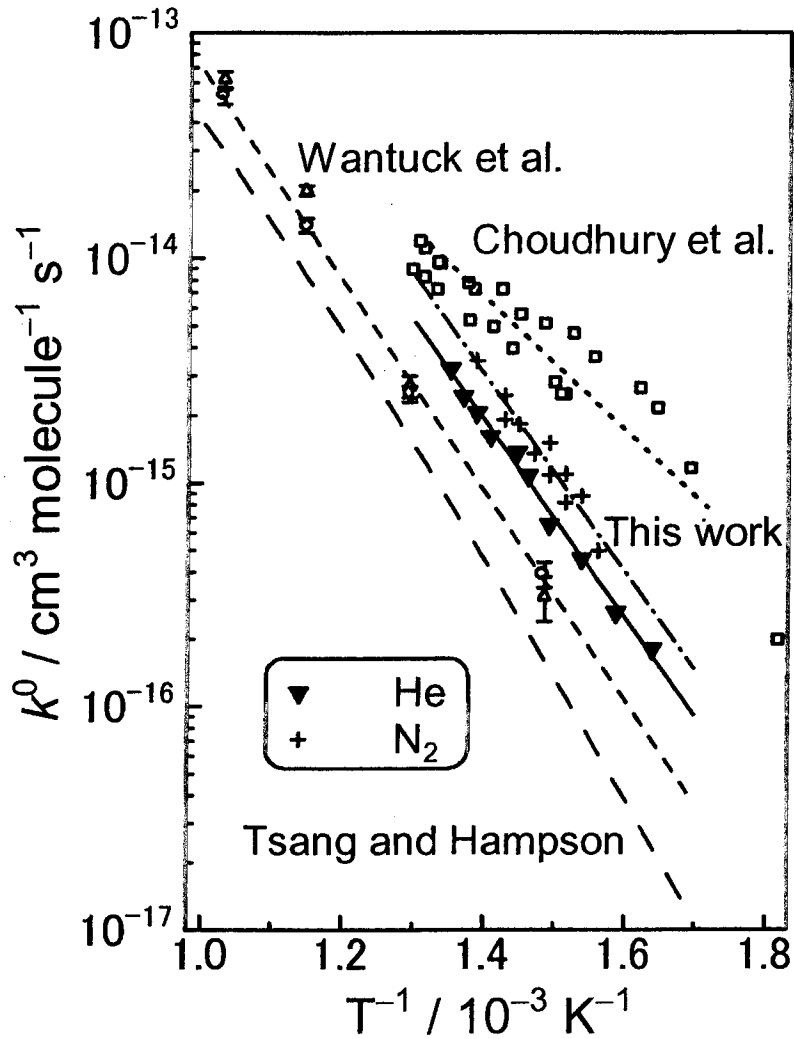


図7 CH₃O ラジカル熱分解の2次反応速度定数

(3) メチルビノキシラジカルと酸素分子の反応

メチルビノキシラジカルのLIF強度の時間変化を測定して擬1次解析を行い、酸素濃度依存性ならびに全圧依存性を観測した。図8に、メチルビノキシラジカルの減衰速度測定例を示す。酸素濃度に関してはいずれも直線的な依存性を示し、この傾きから2次反応速度定数が得られたが、速度定数は全圧に対して依存性を示した。これを図9に示す。既報のビノキシラジカルと酸素分子の反応速度定数[27-29]に比較して、メチルビノキシラジカルの場合には4-5倍程度速い事が明らかとなった。また、圧力依存性はビノキシラジカルと同様にFall-off が出現し、この反応過程の主要な過程が再結合過程であることを示唆している。ビノキシラジカルと酸素分子の反応速度定

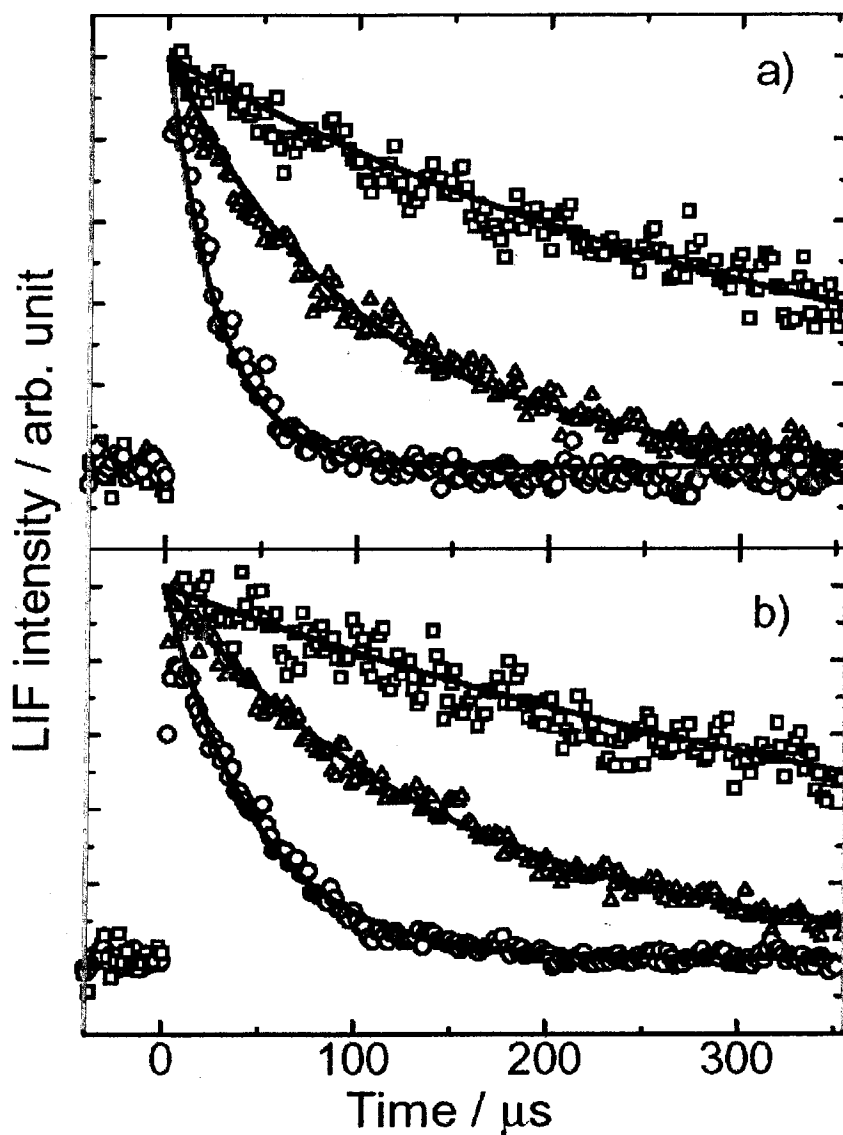


図8 メチルビノキシラジカルの減衰速度測定例
 a) 1-メチルビノキシラジカル、b) 2-メチルビノキシラジカル

数は、ほぼ高圧極限の領域ではアルキルラジカルと酸素分子の反応の場合における置換基効果と類似した傾向をもつことがわかる。すなわち、アルキルラジカルと酸素分子の反応においては分子の大きさと再結合エネルギーに対して反応速度定数やFalloff領域の出現の仕方に系統性がある事が知られているが、ビノキシ型ラジカルの場合にも同様の傾向が見られる。このことは、ビノキシ型ラジカルの反応性がアルキルラジカルに近いものであることを示唆している。

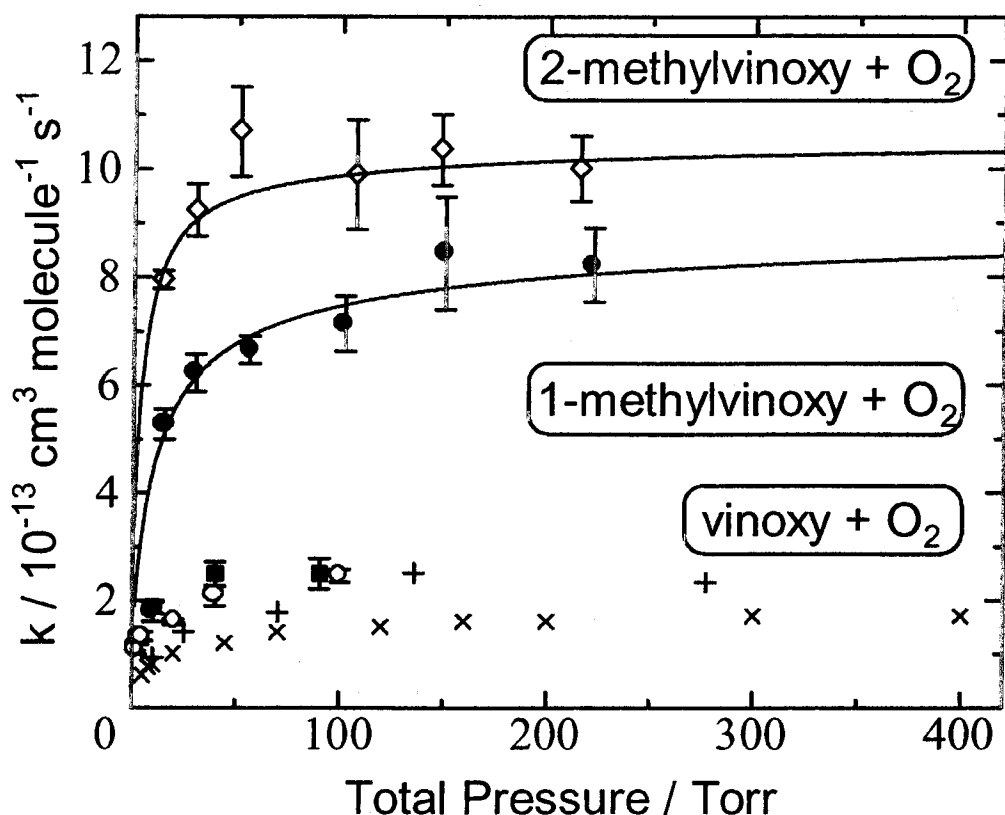


図9 メチルビノキシラジカルと酸素分子の反応速度定数と圧力依存性

(4) ビノキシラジカルと酸素分子の反応

① 反応速度定数の圧力依存性 測定された反応速度について擬1次解析を行い、酸素濃度依存性ならびに全圧依存性を観測した。図10に2次反応速度定数の圧力依存性を示す。既報の CH_2CHO と酸素分子の反応速度定数のうち、本研究と類似の手法により測定された例[28]とほぼ一致する結果を得た。図10に示される様に、圧力依存性は測定した領域でFall-offとなっており、この反応の主要な過程が再結合過程であることを示唆している。この速度定数は、同様に再結合反応が主過程である一般のアルキルラジカルと酸素分子の反応に比較して1桁以上遅く、またfall-off領域が高圧側にシフトしている。これは、ビノキシ型ラジカルに特有のラジカル中心が非局在化している効果を反映しているものと考えられる。一方、一般のアルコキシラジカルと酸素分子の反応は CH_2CHO と酸素分子の反応と比較して1桁以上遅いが、これはアルコキシラジカルのラジカル中心である末端酸素原子と酸素分子との反応がほとんど起こらず炭素基側の水素原子の引き抜き過程が主であるためであり、このことからビノキシラジカルと酸素分子の主な反応経路が水素引き抜きではなく再結合反応である事が支持され、ビノキシラジカルの酸素分子との反応性はアルコキシラジカルよりむしろアルキルラジカルに近いと言える。

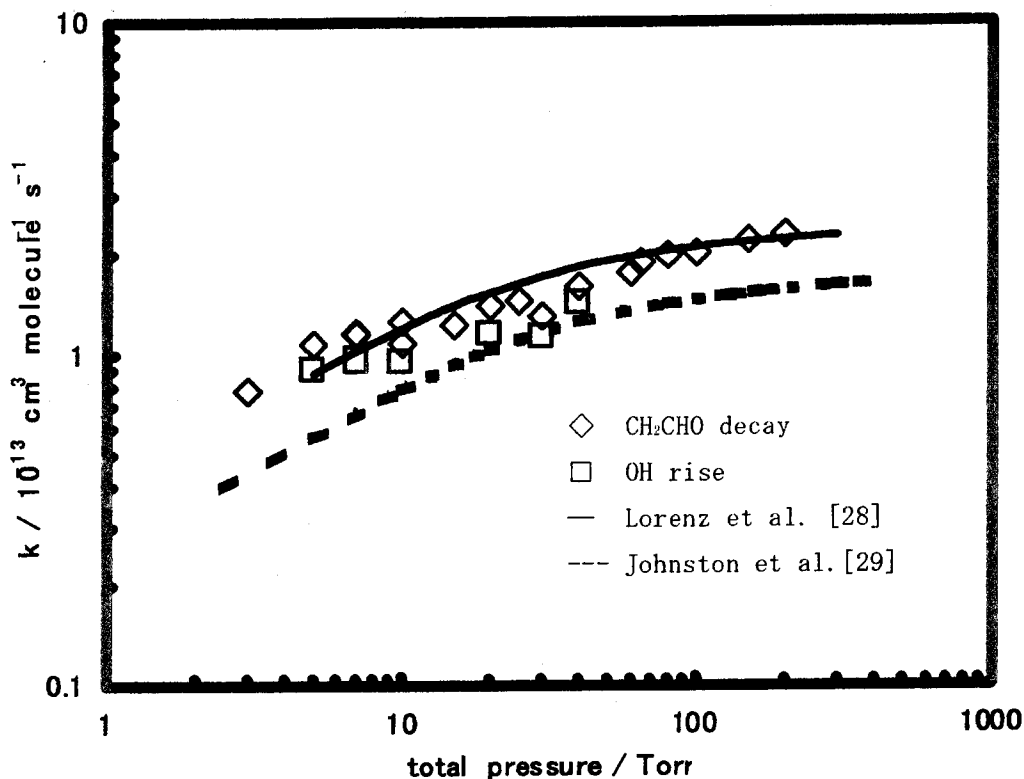
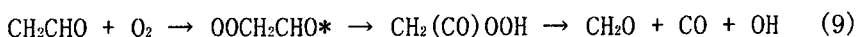


図10 ビノキシラジカルと酸素分子の反応速度定数と圧力依存性

②OHラジカルの定量 さらに、 $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$ 反応の生成物としてOHラジカルの検出・定量を行った。OHラジカルの生成経路については、ごく最近報告された量子化学計算に基づく反応経路の推定により、以下の経路の存在が予想される。



この経路は活性化された $\text{OOCH}_2\text{CHO}^*$ の第三体効果による安定化



と競合するため、OHラジカルの収率には圧力依存性が予想される。本研究では、まずOHラジカルの生成速度を測定し、 $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$ の反応速度定数と比較した。図10に示されるように、OHラジカル生成の速度定数は反応速度定数とほぼ一致し、OHは反応開始過程(9)より直接的に生成していることが示唆された。OHの定量では、既知の反応

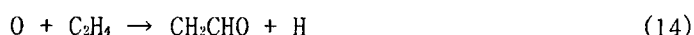
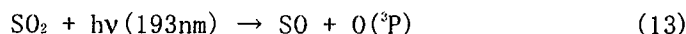


を基準として、各圧力条件ごとにOHの濃度に対するLIF信号強度を決定し、目的の反応におけるOH生成量の時間変化から速度論的解析により濃度変化量を得た上で、 CH_2CHO の初期生成量に対するOHの反応収率を直接的に求めた。図11にその圧力依存性を示す。高圧側で収率が減少する様子が示され、これは第三体効果により OOCH_2CHO のまま安定化する経路が優勢になる事を反映していると考えられる。比較のため、全圧40Torrの条件を基準として、圧力のみを変化させてOH生成量を測定し相対的に決定した反応収率も図11に合わせて示す。両者の結果はほぼ一致し、LIF信号強

度に対するOH濃度の推定に問題無い事が確認された。

得られた反応収率0.12-0.20 は、量子化学計算に基づくQRRK計算による速度定数から推定した1 atmでの予想値(0.003) [30]とは大きく異なっているが、本研究における実験条件が低圧(10-40 Torr)である事、および量子化学計算の精度とQRRK計算の精密さを考えると、必ずしも矛盾しない。

さらに、反応



により、 $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ を開始反応として O_2 を添加し測定した場合でもOHの生成が観測され、その生成量の時間変化が絶対濃度の変化として求められた。反応系の反応速度式から数値的に積分して得られるOHの生成・減衰プロファイルと実験結果を比較したところ、OHの生成は $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$ に由来していると考えられ、反応の分岐比として0.1-0.2の範囲となった。

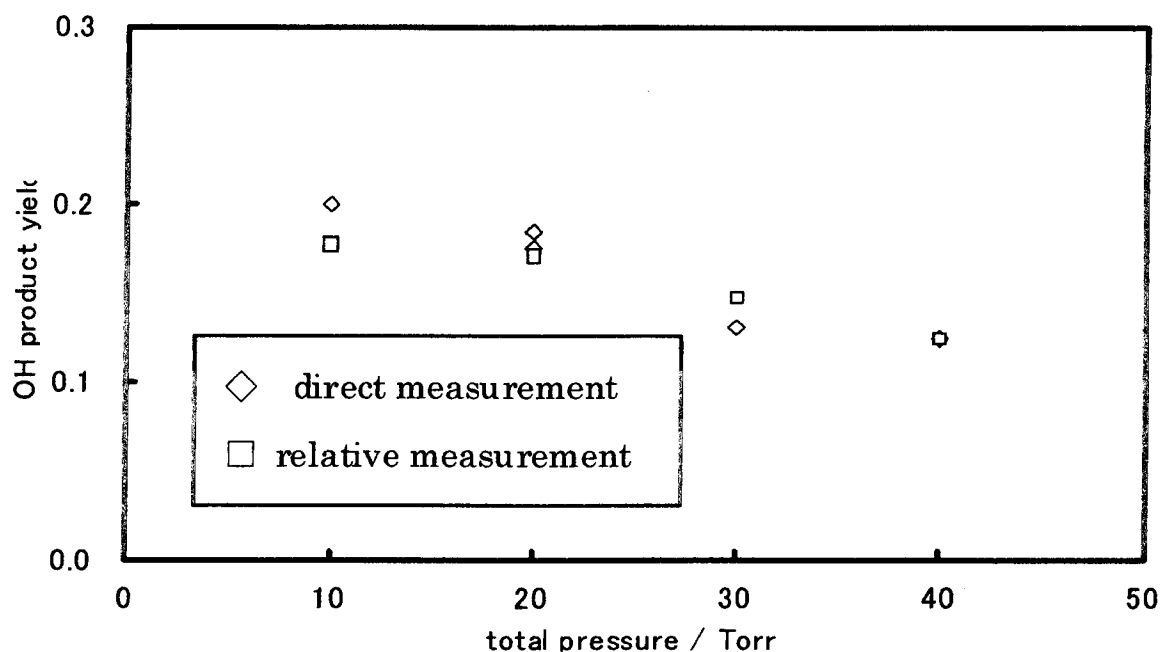


図10 OHの反応収率と圧力依存性

5. 本研究により得られた成果

反応(3)は大気環境光化学サイクルの重要な反応過程のひとつであるがこれまでアルコキシラジカルの生成速度を直接LIFにより測定した報告は無い。本研究において反応(3)、(4)の速度定数を測定し直した結果は従来の測定結果とおおむね一致していることが確認された。 CH_2O の低圧極限領域における熱分解速度の2次反応速度定数が得られ、従来報告されていた値は不適當であることが示された。また、室温においてメチルビノキシラジカルと酸素分子の反応速度の全圧依存性を観

測した結果、ピノキシラジカルと酸素分子の反応速度定数に比較して、4-5倍程度速い事が明らかとなった。これは従来考えられていた推奨値より1桁程度大きく、従来モデリング等で用いられていた値は適切ではないと考えられる。ピノキシラジカルと酸素分子の反応からは、OHラジカルが直接的に生成していることが示唆された。その割合は大きくはないが、活性なラジカル種の再生過程が存在することにより、大気光化学モデリングに影響を及ぼす可能性がある。

本研究は総じて、これまでの研究に比べてより高感度の計測手法に基づくものであり信頼性が高いものと考えられる。本研究において得られた新規の速度定数や反応経路、反応生成物に関する知見は、今後の大気光化学サイクルの評価に置いて重要な意義を持つと考えられる。

6. 引用文献

1. Carlap et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 2935 (1999)
2. Somnitz and Zellner, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1907 (2000)
3. Mereau et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1919 (2000)
4. Lotz and Zellner, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 2353 (2000)
5. Devolder, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 675 (1999)
6. Blitz, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 73 (1999)
7. Inoue, H. Akimoto, and M. Okuda, Chem. Phys. Lett., 63, 213 (1979)
8. Inoue, H. Akimoto, and M. Okuda, J. Chem. Phys., 72, 1769 (1980)
9. Balla et al., Chem. Phys. 99 (1985) 323.
10. Mund et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102 (1998) 709.
11. Carter et al., J. Phys. Chem. A 104 (2000) 9165
12. Wang et al., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 8207.
15. Lotz et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2607.
16. Wang et al, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 10368.
17. Inoue et al., J. Chem. Phys. 74 (1981) 425.
18. Williams et al., J. Phys. Chem. A 102 (1998) 2297.
19. Washida et al., J. Phys. Chem. A 102 (1998) 7924.
20. Endo et al., J. Chem. Phys. 83 (1985) 2026.
21. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 221(1994) 531.
22. Heicklen, Adv. Photochem. 14, 177 (1988).
23. Wantuck et al., 23rd Symp. (Int.) Comb. 973 (1988).
24. Chouduly et al., J. Phys. Chem. 94, 2394 (1990).
25. Tsang and Hampson, J. Phys. Chem. Ref. Data 15, 1087 (1986).
26. Dertinger et al., Faraday Discuss., 102 (1995) 31.
27. Gutman et al, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3902.
28. Lorenz et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89(1985)341.
29. Johnston et al, J. Phys. Chem. 99 (1995) 15114.
30. Lee et al., 5th Int. Conf. on Chem. Kinet., Session M2.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

- ① T. Oguchi, A. Miyoshi, M. Koshi, and H. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 53
"Direct Study on the Unimolecular decomposition of Methoxy Radicals: The Role of the Tunneling Effect"
- ② T. Oguchi, A. Miyoshi, M. Koshi, H. Matsui, and N. Wahshida, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 378
"Kinetic Study on Reactions of 1- and 2-Methylvinoxy Radicals with O₂"

(2) 口頭発表

- ① 鈴木隆央、手崎衆、松為宏幸 第15回化学反応討論会 (岡崎) 1999年
「アルキルパーオキシおよびアルコキシラジカルとNOの反応性の検討」
- ② 小口達夫、三好明、越光男、松為宏幸 第15回化学反応討論会 (岡崎) 1999年
「メトキシラジカルの熱分解とトンネル効果」
- ③ 小口達夫、三好明、越光男、松為宏幸、鷺田伸明、第16回反応討論会 (広島)、2000年
「メチル置換ビノキシラジカルと酸素分子の反応」
- ④ 松岡晋平、高橋紗都子、小口達夫、松為宏幸、日本化学会春期年会、2001年
「ビノキシラジカルと酸素分子の反応速度定数と反応機構」
- ⑤ 高橋紗都子、佐藤義久、小口達夫、松為宏幸、第18回反応討論会 (新潟)、2002年
「CH₂CHO+O₂からのOHラジカル生成経路」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

なし