

B-8 有機エアロゾルの地域規模・地球規模の気候影響に関する研究

(2) 有機エアロゾルのキャラクタリゼーションに関する研究

③ 活性化学種との反応による不飽和炭化水素からのエアロゾル生成機構の研究

独立行政法人産業技術総合研究所

爆発安全研究センター 気相爆発研究チーム 椎名 拓海

豊橋技術科学大学工学部 エコロジー工学系 小口 達夫

平成14～16年度合計予算額 7, 180千円

(うち、平成16年度予算額 2, 280千円)

〔要旨〕大気中に放出された有機物が光化学変化を受けて生成すると考えられる、2次有機エアロゾルの生成機構を素反応過程の観点から検討し、活性なラジカル種が不飽和炭化水素と反応してエアロゾル前駆体を生成する過程を理解する事を目的として実験的検討を行った。水素、ヒドロキシラジカル、酸素原子と不飽和炭化水素の反応素過程により生成する直接的な生成物を検出し、定量を行った。また、不飽和炭化水素の酸化過程より再生される、不飽和結合をもつラジカル類の反応機構についての検討を行った。その結果、活性化学種と不飽和炭化水素の反応により多様なラジカル生成物が直接的に生成し、ラジカルが再生することによる連鎖反応が生じることが示された。特に、不飽和結合と酸素を含むラジカル生成物は、さらに大気中の酸化物(O_2 , HO_2 , RO_2 など)と反応してカルボン酸やアルデヒド類を生成すると考えられ、エアロゾル生成機構にも重要な役割を果たすことが示唆された。

〔キーワード〕有機エアロゾル、不飽和炭化水素、反応素過程、含酸素ラジカル、不均反応

1. はじめに

地球規模の環境問題を検討する上で、大気の動態解析やその物質組成・化学変化を追究することは重要である。近年、地球の放射や雲の生成等に大きな影響を与えると考えられる大気中のエアロゾルの挙動が注目され、その起源や組成の解析が進められている。なかでも有機エアロゾルの生成に関しては、生物的・人為的活動が地球環境に与える影響という観点から重視されている。しかし、有機エアロゾルが実際にどのような反応過程を経て生成するのか、特に、気相の分子からエアロゾルを生成する基本的過程は何であるのか、という点についてはいまだ曖昧であり、またどの程度の寄与があるかを見積もるにも、その基本的な過程の反応速度データすら数はごく少ないのが現状であり、早急に情報を蓄積していかなければならない。

有機エアロゾルが気相の分子から生成するには大きく分けて2つの経路が考えられる。1つは、大気中に放出された沸点の低い有機分子が反応経路上で大気中の微粒子に取り込まれ、不均一反応により粒子成長する経路であり、もう1つは、低沸点分子がラジカル反応過程を経て沸点の低い大きな分子、特に、炭素骨格が直鎖状のアルデヒド類やカルボン酸になっていく経路である。前者については、物理・化学吸着過程や液滴への分子取り込みといった不明確な要素が複雑に絡み合いその説明は容易ではないが、近年その過程の重要性が指摘されさまざまな研究が進められ

ている。一方後者についても、人為起源有機分子由来と考えられる大きな直鎖状ジカルボン酸類やアルデヒド類が都市大気中の有機エアロゾル粒子から検出されていることなどからその生成機構が議論されているが、いまだその生成経路は確証を得られていない。

有機エアロゾルの原因物質としてもっとも疑われているのは、不飽和炭化水素類である。これは、天然起源として森林から排出されるテルペン類がもっとも大きい割合を占めるが、都市部から排出される人為起源のオレフィン、アセチレン、芳香族を主とする不飽和環状化合物などの寄与も相当量あると考えられている。非メタン炭化水素(NMHC)は、大気中に放出されると大気中の活性種であるヒドロキシラジカル(OH)などと反応してアルキルラジカル(R)を生成するが、周囲の酸素分子と直ちに反応してペルオキシラジカル(RO₂)を生成する。RO₂は自己不均反応またはNOと反応してアルコキシラジカル(RO)を生成したのちアルデヒドとなるが、この過程で生じたNO₂を起源としてオゾンが発生し、光化学オキシダントとして人体に有害な影響を与えることはよく知られている。しかし、NMHCのなかでも飽和炭化水素類は大気中で一般に長寿命であり、それらのみではOHラジカルが容易に生成しないためラジカル連鎖過程は起こりにくい。ところが不飽和炭化水素類が共存すると、これらはオゾンや酸素原子との反応が比較的容易に起こりうるためにOHを容易に供給しうる状況となり、結果として飽和炭化水素の酸化が進行しオゾン濃度の増大を招く。生成されたオゾンはさらに不飽和炭化水素類と反応し、二次有機エアロゾル原因物質を形成していくと考えられる。従って、不飽和炭化水素類の大気中における酸化過程は非常に重要である。

大気中での不飽和炭化水素類の酸化過程は、それらが炭素—炭素二重結合を持つこと自体でその特徴を示す。即ち、二重結合へのラジカル付加反応が主な酸化過程である。オゾンは二重結合へ付加したのちに開環して一旦ビラジカルとなり、炭素骨格上の2箇所の炭素を酸化してカルボニル基を形成する。OHや酸素原子などのラジカル類も二重結合へ付加するが、OHラジカルの場合はアルキル型ラジカルを形成することになり飽和炭化水素由来のラジカルと同様の運命をたどることとなる一方、酸素原子は付加体がオゾンと同様ビラジカルとなり、その後いくつかの経路に分岐してラジカル—ラジカル分解またはカルボニル基をもつ安定化合物を形成する。しかし、それらの反応機構は定性的に理解されているのみである。よって、その定量的検討・未知の反応経路についての探索は、有機エアロゾル生成機構を理解しその気候影響を評価するために必要不可欠である。

2. 研究目的

1で述べたように、不飽和炭化水素の有機エアロゾル生成機構への影響は大きい。そこで本研究は、大気中に放出された有機物が光化学変化を受けて生成すると考えられる、2次有機エアロゾルの生成機構を素反応過程の観点から検討し、活性なラジカル種が不飽和炭化水素と反応してエアロゾル前駆体を生成する過程を理解する事を目的とした。特に本研究では、チャンバー実験による反応経路推定・生成物の同定といった大気化学的研究手法のサポート、および従来あまりよく理解されていなかったラジカル分岐反応の理解にターゲットを絞り、反応素過程の直接的追跡、および、生成物の同定と定量を行って、光化学的有機エアロゾル生成経路の解明に寄与することを目標とした。具体的には、1) OH, H, Oの各活性種と不飽和炭化水素との反応性・その生成物の同定と定量、2) 再生されるラジカル種の大気中での挙動、を実験的に検討した。

3. 研究方法

本研究では3つの実験方法を用いた。まず、光化学過程によるエアロゾル生成の基礎的理解のために、バッチ式反応器を製作した。低圧水銀ランプ(UV-22 フィルタ使用)を使用して、 400cm^3 の円筒型ガラス反応セル内に封入した試料気体に対し紫外線を照射して反応を開始した。反応セル内は、窒素希釈によりほぼ大気圧条件下とし、室温で行った。反応後の気体は、フーリエ変換赤外分光計に設置された測定セルに導入し赤外吸収スペクトルを測定した。試料気体の吸収スペクトル強度変化により反応の進行をモニターし、また、反応生成物の特性吸収スペクトルから、生成物の同定を試みた。

次に、ラジカル種と試料気体の反応を直接的に追跡する方法のひとつとして、レーザー光分解—光イオン化質量分析法による実験を行った。図1に装置の概略を示す。反応管内にはラジカル前駆体および反応気体をヘリウムで希釈したものを流し、全圧 5 Torr に保った。ArF エキシマレーザー光の照射によりラジカル前駆体が光分解して瞬時にラジカル種を生成し、試料気体と反応を開始した。反応生成物は、反応管(内径 1.6cm, 全長 70cm)中央部に空けられたピンホールからサンプリングされ、原子共鳴ランプ(H:イオン化エネルギー10.2eV, Cl:同 9.1-8.9eV)によりイオン化されたのち、四重極質量分析計により質量選別されてイオン信号を検出した。信号はパルスカウントし、3000-10000 回積算してコンピュータに記録した。本装置により、主としてアルキル型ラジカルの生成を直接的に検出する事が可能である。

さらに、不飽和炭化水素由来の酸化物として特徴的なビノキシ型ラジカル¹⁾の検出を行うために、レーザー光分解—レーザー誘起蛍光法を用いて実験を行った。装置の概略を図2に示す。反応セルに試料気体を流し、ArFエキシマレーザーを照射して光分解反応を起こし、前駆体からラジカルを生成した。プローブ光レーザー (341~347nm付近) を光分解レーザーと同軸上に照射してビノキシラジカル (CH_2CHO) あるいは2-メチルビノキシラジカル (CH_3CHCHO) を励起し、直ちに

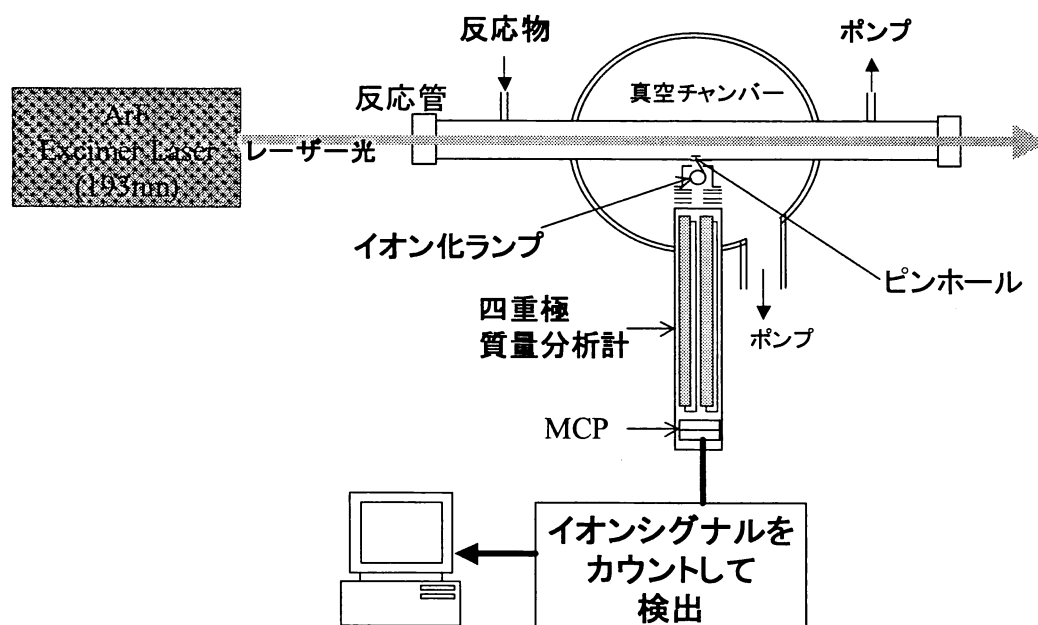


図1 レーザー光分解—光イオン化質量分析装置

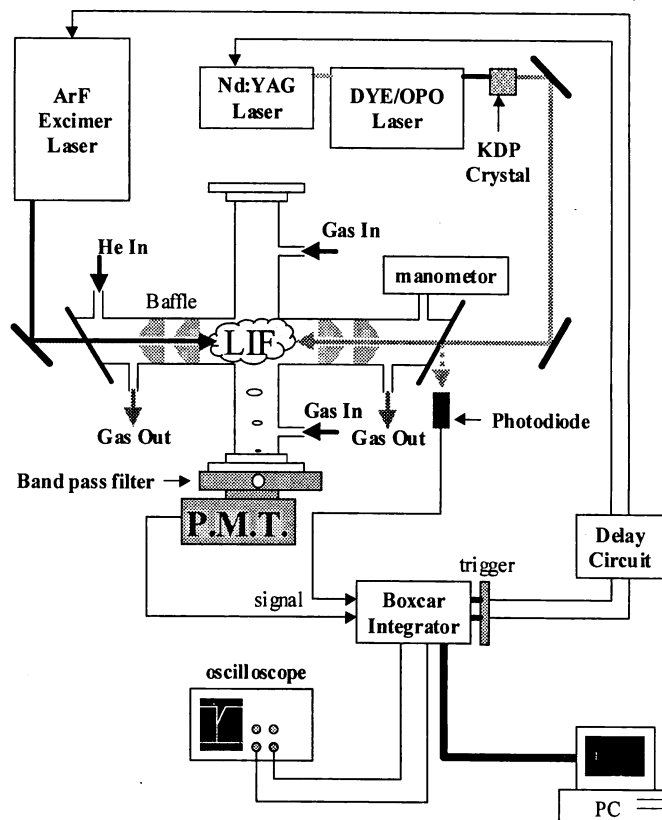


図2 レーザー光分解－レーザー誘起蛍光観測装置

放出される蛍光を光電子増倍管で観測した。プローブ光の波長スキャンよりレーザー励起蛍光スペクトルを得て、既知の参照スペクトルと比較して同定を行った。反応追跡は、蛍光強度がピークとなる波長にプローブ光波長を固定し、光分解後の時間経過に対してプローブ光をスキャンして行った。

これらの実験手法を用いて、対象とする素反応の反応経路の特定・生成物の検出と定量を行い、主として反応分岐率の決定・反応機構の検討を行った。

4. 結果・考察

(1) バッチ式反応器によるエアロゾル生成過程の観察

バッチ式反応器により、代表的な環状不飽和炭化水素であるシクロヘキセンの光化学反応による変換過程を観察した。シクロヘキセン($c\text{-C}_6\text{H}_{12}$)、酸素(O_2)、一酸化窒素(NO)、過酸化水素(H_2O_2)の混合気体を窒素(N_2)で希釈した試料気体に、一定時間の紫外線を照射した場合の赤外吸収スペクトル変化を図2に示す。 $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が照射時間と共に減衰し、逆にカルボニル基($>\text{C}=\text{O}$)をもつ物質が生成している様子が観測された。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ の非存在下、および、紫外光の非照射下においてはいずれもこのような現象は起こらず、 $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 自身の光分解や酸素との反応は進行しない事が確認された。 NO は反応器に封入後速やかに酸素と反応して NO_2 になるため、本実験条件下では NO_2 の光分解



による活性化学種生成が重要な役割を果たしていると考えられる。一方、 H_2O_2 の存在は本実験条

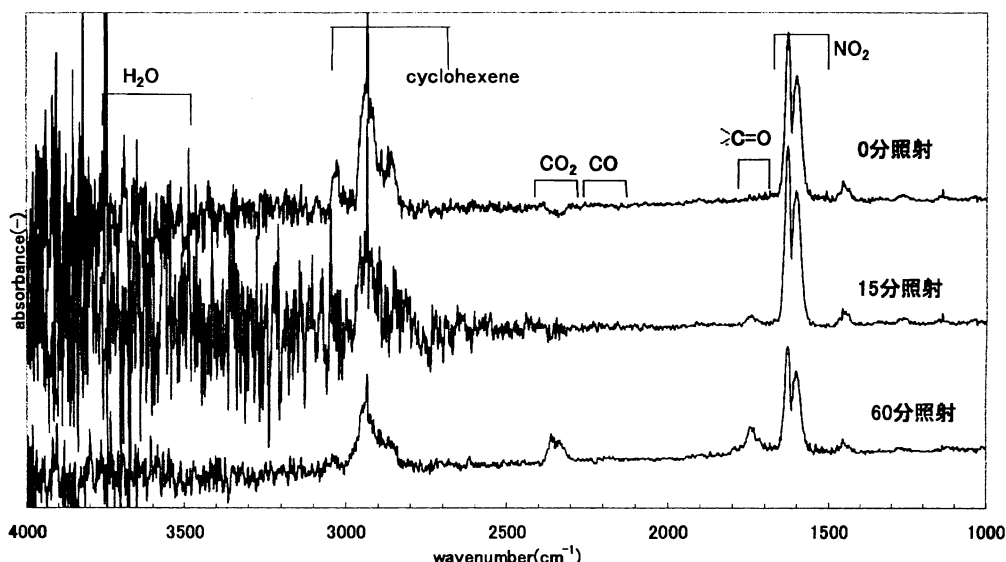


図3 バッチ式反応器への紫外線照射による反応物・生成物の赤外吸収スペクトル強度変化
 件下では反応の進行に影響を与えない事が判明した。NO₂の光分解では酸素原子(O)とNOが生成するため、本実験条件下では主としてこのOが反応開始を担っていると推定される。Oは不飽和炭化水素の2重結合部位に対して付加反応を起こすことが知られているが、本研究において観測されたNO₂の減衰はほぼ単調であるのに対して、カルボニル化合物の生成時間変化はNO₂の減衰より時間遅れがあり、このことからOの直接的な反応による生成ではなく、初期反応中間体が一定量溜まった後に、カルボニル化合物が生成するものと考えられる。

以上のことから、NO₂/c-C₆H₁₂/O₂系の光化学反応において、O原子を出発とする反応の進行が観測され、その生成物としてカルボニル化合物が得られることがわかった。カルボニル化合物は直接的な生成物とは考えられず、したがってO原子のc-C₆H₁₂への付加により直接生成される環状カルボニルではなく、後続の過程で生成するオゾンなどに起因して生成する化合物であると予想される。

(2) H, OH とアルケンの反応機構

光イオン化質量分析装置により、H, OHの各活性化学種と不飽和炭化水素の反応による生成物を直接的に追跡した。これらの化学種は、不飽和結合に対していずれも付加反応を起こしラジカル種を再生すると考えられ、その反応機構を理解するためには生成するラジカル種の検出が不可欠である。そこで、C3-C4の不飽和炭化水素であるプロペン(C₃H₆)、及びブテンの3種の幾何異性体(1-, 2-, iso-C₄H₈)を選択し、2重結合に対するアルキル置換基の反応性に与える効果を検討した。OH, Hラジカルについては付加生成する反応中間体はいずれもアルキル型のラジカルであると考えられるが、これらの生成物を直接的に検出した例は非常に少ない。本研究ではまず、H+C₃H₆反応により生成するC₃H₇ラジカルを検出を行った。HはH₂Sを前駆体として光分解により生成した。

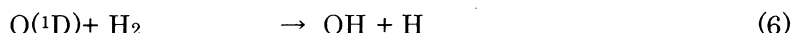
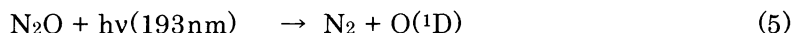


C₃H₆はHに対して大過剰な条件とし、H原子生成後直ちに反応が開始された。その結果、C₃H₇に対応する質量数43の信号が観測された。C₃H₇はO+C₃H₆の反応速度を反映して生成し、この反応

による直接生成物である事が確認された。一方 OH+C₃H₆ 反応では、直接的生成物の検出には至らなかった。OHの生成方法として、H₂O₂またはHNO₃の光分解



および N₂O/H₂混合系による以下の反応



をそれぞれ用いたが、いずれの方法によっても有意な信号は得られなかった。これは、ヒドロキシアルキルの検出感度が予想より低いことが原因と考えられる。

他のアルケンについても、H,OH いずれの場合も予想されたように付加生成物以外の生成物は観測されなかった。したがって、これらの反応は付加→アルキル型ラジカルの反応機構を考慮すればよいものと考えられる。

(3) O とアルケンの反応機構

一方 O+C₃H₆ の反応では、O原子を以下の光分解過程により生成し、光イオン化質量分析装置により生成物の分析を行った。



これにより生成したOは直ちに共存する不飽和炭化水素と反応して生成物が得られる。



直接的生成物としてCH₃, C₂H₅, HCO が観測された。H/OHの場合と異なりOは3重項状態であるため、その2重結合への付加中間体はビラジカル型となる。従って非常に大きな活性を持ち、安定な生成物への変換が直ちに起こると考えられる。既知のO+C₂H₄反応生成物の生成分岐率との比較により、O+C₃H₆からのCH₃生成経路分岐率は圧力5Torrにおいて0.53と求められた。また、基準となる反応



との比較によりC₂H₅の生成経路の分岐率は同様に0.34と求められた。しかし、圧力を増加させると分岐率はいずれも小さくなる傾向が見られ、大気圧程度の高圧下ではラジカル生成物の生成分岐率は小さくなり、付加中間体からの変換による安定生成物であるカルボニル型化合物の生成割合が増加することが示唆された。これは、置換基のないC₂H₄では大気圧程度でほとんど安定生成物を形成しない事と比較して、アルキル基置換によるサイズ効果として興味深い現象である。

3種のC₄H₈についても同様の測定を行い、それぞれCH₃,C₂H₅の収率を得た。全圧5Torrにおける収率を表1にまとめる。

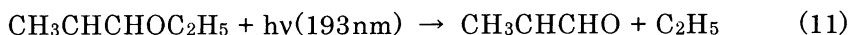
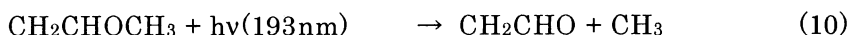
本研究ではアルキルラジカルのほか、ビノキシ型ラジカルの検出・定量も行った。実験はレーザー誘起蛍光測定装置を用い、反応管内に流した試料気体に対してArFエキシマーレーザーを照射

表1 O+アルケン反応によるアルキルラジカルの反応収率

ラジカル	C ₃ H ₆	1-C ₄ H ₈	trans-2-C ₄ H ₈	iso-C ₄ H ₈	C ₂ H ₄
CH ₃	0.53	0.05	0.52	0.24	0.53 ³⁾
C ₂ H ₅	0.34	0.29	0.29	-	-

し、光イオン化質量分析装置で用いたものと同様の方法により反応を開始した。ここでは、プロペン(C₃H₆)およびトランス-2-ブテン (trans-2-C₄H₈)から生成するビノキシラジカル(CH₂CHO)および2-メチルビノキシラジカル (CH₃CHCHO) を、341-347nm付近の励起波長で得られるレーザー誘起蛍光を利用して検出し、その生成量を測定することで反応分岐率を求めた。図4に、観測されたCH₃CHCHOのスペクトルの例を示す。これにより、340.66nmをプローブ波長と固定して測定することにした。但し、O+trans-2-C₄H₈反応ではCH₃CHCHOのスペクトルに、CH₂C(O)CH₃のスペクトルが重なるため、収率測定時に毎回スペクトルを観測し、得られたバックグラウンド成分を差し引いて補正した。

反応分岐率を求めるためにはその基準が必要である。本研究では、ビノキシラジカルの基準としてメチルビニルエーテル (CH₂CHOCH₃) および1-プロペニルエチルエーテル (CH₃CHCHOC₂H₅) の光分解過程



を利用するものとし、まずこの過程の光分解量子収率を実験的に求めた。(10)については、反応(7)および(8)によって生成するCH₂CHOの既知の反応分岐率⁴⁾

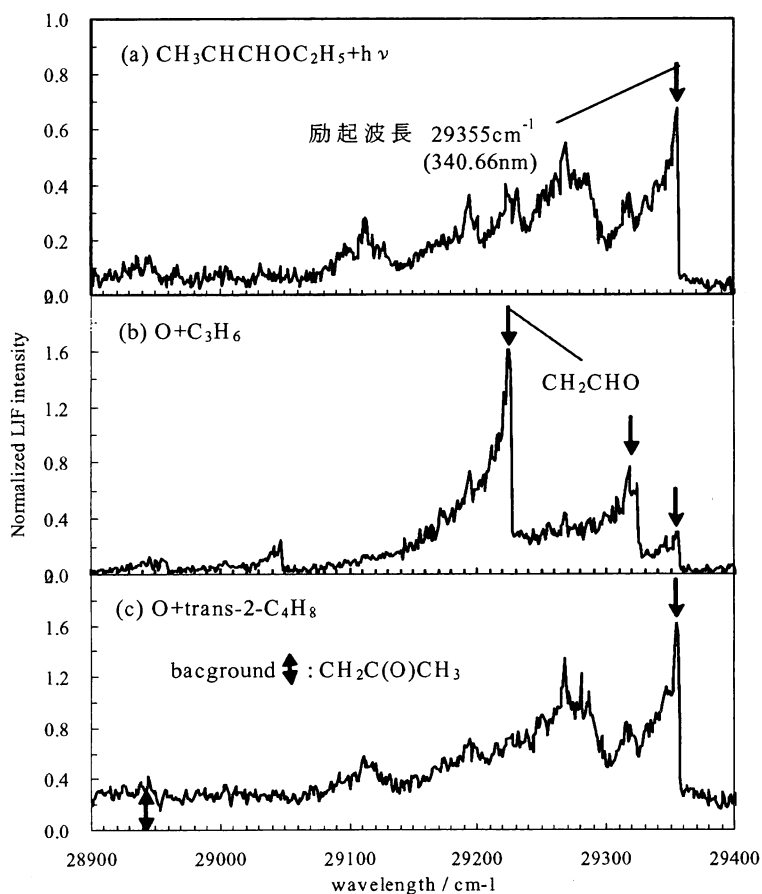
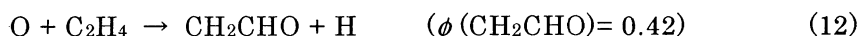
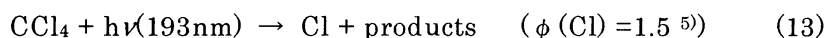
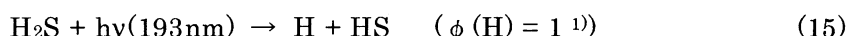


図4 観測されたCH₃CHCHOのレーザー励起蛍光スペクトル

との比較により、(10)の量子収率として $\phi = 0.86$ を得た。(11)については、以下の手順により行った。まず光分解—光イオン化質量分析法を用いて、塩素原子共鳴ランプによりイオン化された $C_2H_5(m/e=29)$ を選択的に検出し、基準となる反応として



を用い、(11)からの C_2H_5 の量子収率を求めたところ $\phi(C_2H_5)=1.0$ となった。従って、対応する生成物の CH_3CHCHO 生成の量子収率は1.0と期待できるが、反応(11)は光分解のエネルギーが大きいため余剰エネルギーによって CH_3CHCHO がさらに分解し、 $CH_3CHCO+H$ になる可能性がある。そこで、Hの量子収率も求めた。実験方法として真空紫外レーザー誘起蛍光法を用い、Krの二光子共鳴四波混合法によりH原子の共鳴線Lyman- α 波長のレーザー(121.56nm)を発生させてH原子のレーザー誘起蛍光スペクトルを測定した。H原子の基準として



によりH原子を発生させ、これと比較することで反応(3)由来のH原子生成量を求めたところ、 $\phi(H) = 0.25$ となった。従って、本研究においては、(11)による CH_3CHCHO の量子収率を0.75と推定し、解析を行った。

収率測定では、全圧およびArFレーザー強度を一定に保ち、 $[SO_2]$ 、 $[CH_2CHOCH_3]$ あるいは $[CH_3CHCHOC_2H_5]$ を変化させた時の信号強度の時間変化を取り、 CH_2CHO または CH_3CHCHO の生成量を測定した。まず、反応(10)または(11)から生成した CH_2CHO あるいは CH_3CHCHO の生成初期LIF信号強度を基準として検量線をプロットした。これを基準として、 $O+C_3H_6$, $O + trans\text{-}2\text{-}C_4H_8$ から生成する CH_2CHO あるいは CH_3CHCHO の反応収率を測定した。

この結果、まず $O+C_3H_6$ においては、 CH_2CHO には顕著な圧力依存が見られるのに対して、 CH_3CHCHO はほとんど依存しないことがわかった。光イオン化質量分析装置による結果と合わせて、各生成物の収率の圧力依存性を図5に示す。この反応の生成物の収率がこのような複雑な圧力依存性を示す理由は、その反応機構が非常に複雑であるからだと考えられる。予想される反

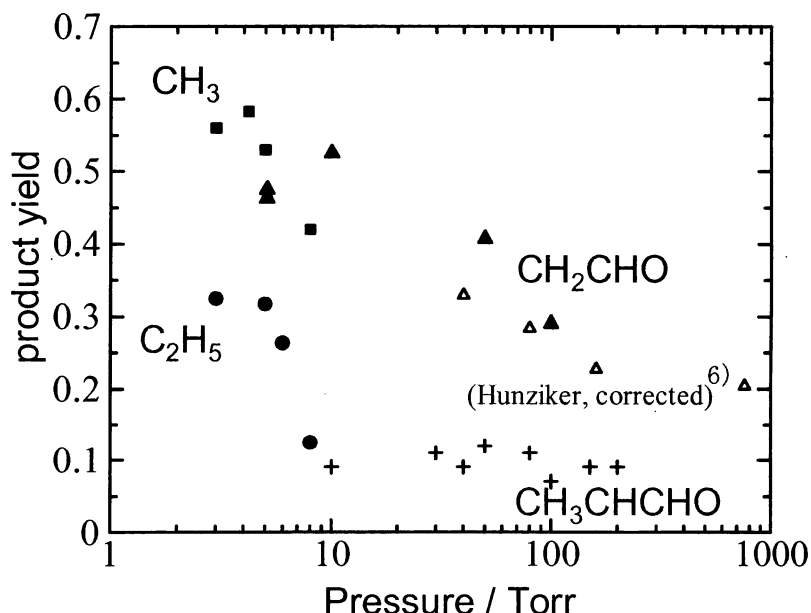


図5 $O+C_3H_6$ 反応で検出されたラジカル生成物の収率の圧力依存性

応機構を図6に示す。収率が圧力に依存する生成物は、Oが二重結合に付加した後分子内異性化・1重項への項間交差を経て安定なカルボニル化合物となり、それがさらに分解して生成すると考えられる。一方、圧力に依存しない生成物は、Oが付加したのち直接的にラジカルを放出する経路によるものと考え、うまく対応付けることができる。直接・間接の両方から生成する CH_2CHO についても圧力依存性がみられるが、高压側で0になるのではなく、有限の一定値に漸近しているように見え、これが直接経路に対応すると考えれば矛盾なく説明可能である。

$\text{O}+\text{C}_3\text{H}_6$ と同様に直接的経路で CH_3CHCHO を生成すると考えられる、 $\text{O}+\text{trans-2-C}_4\text{H}_8$ からの CH_3CHCHO の収率についても、図7に示すようにやはり圧力には依存しないことがわかった。一方、図8に示すように、同時に生成する CH_2COCH_3 の CH_3CHCHO に対する信号比は圧力の増加とともに減少した。これは、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ の収率が圧力に依存することを示唆する。図9に、

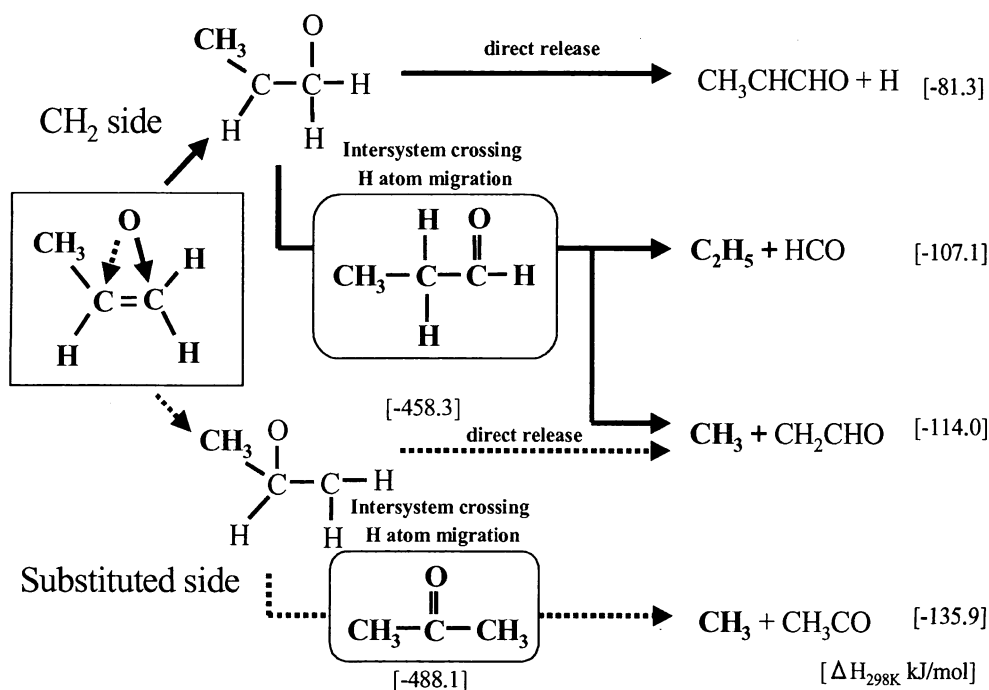


図6 $\text{O}+\text{C}_3\text{H}_6$ の反応機構

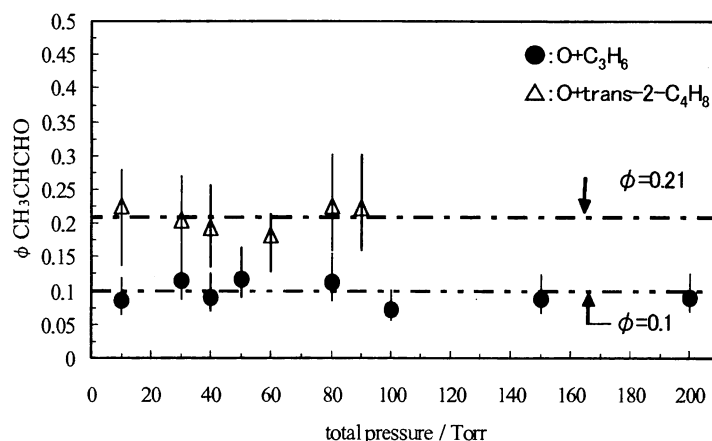


図7 $\text{O}+\text{C}_3\text{H}_6$, $\text{trans-2-C}_4\text{H}_8$ から生成する CH_3CHCHO 収率の圧力依存性

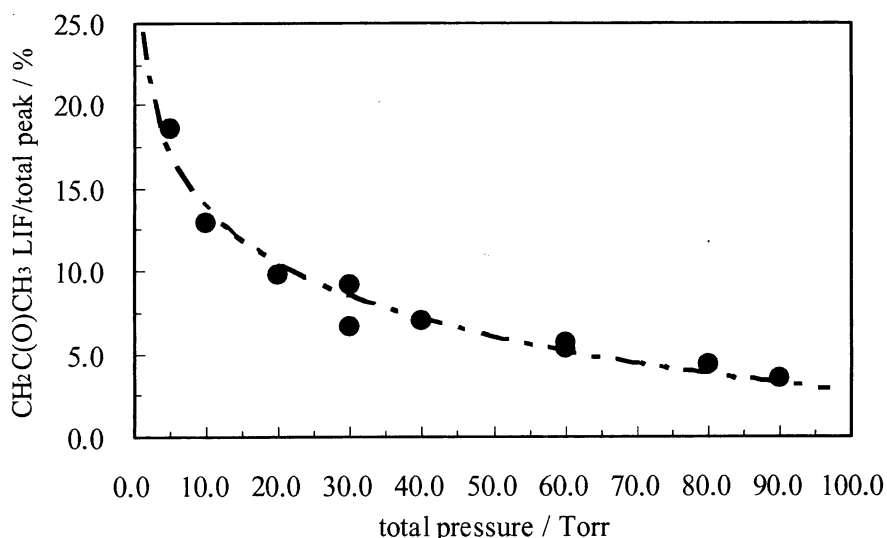


図 8 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ の信号比の圧力依存性

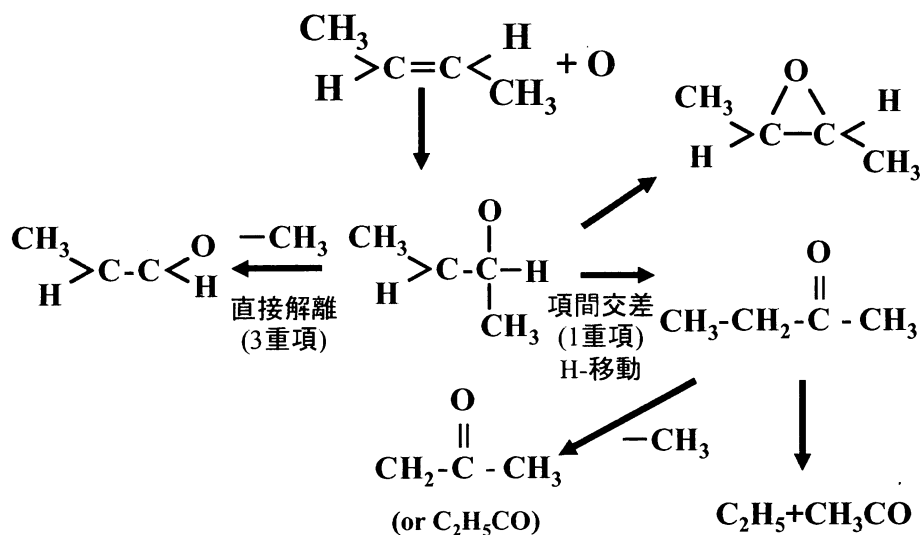


図 9 $\text{O} + \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$ 反応機構

$\text{O} + \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$ の反応機構を示す。 C_3H_6 の場合と異なり、 O の二重結合への付加部位による経路の複雑さはなく、直接解離経路はすべて CH_3CHCHO の生成で説明ができる。間接経路から生成すると考えられる $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ は圧力の増加とともにその収率が減少するものと対応付けられる。

直接解離経路と間接的な解離経路とは全体として競合しており、もしこの競合の分岐比自体に圧力依存性があるならば、直接解離による生成物の収率にも圧力依存性が見られるはずである。しかし、本研究の結果からは、直接解離の経路からのみ生成する化合物である CH_3CHCHO の収率には圧力依存性が認められず、その結果直接解離経路と間接解離経路の競合過程には圧力依存性がほとんどないと結論される。一方、間接解離経路から生成すると考えられる生成物の収率には、明らかに圧力依存性が認められる。このことは、間接解離経路のなかに圧力依存性があるという

ことを示している。これは、安定なカルボニル化合物が第三体と衝突失活し、安定化するためと考えることができる。実際、 $O+C_4H_8$ の場合は、表1に示されるように予想されるラジカル生成物のみでは反応全体の収率が1に満たないことから、安定化合物の生成が示唆される。特に大気圧に近い高压側においては、直接経路からのラジカル生成物の寄与は重要であるが、間接経路においては分解生成物より安定カルボニル化合物の寄与の方が重要になるであろう。

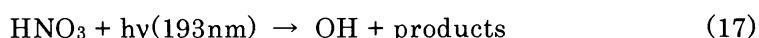
(4) OHとアセチレンの反応機構

三重結合をもつ不飽和炭化水素類の酸化過程の有機エアロゾル生成機構への寄与は、あまりよくわかっていない。そこで本研究では、その典型としてアセチレンを対象とし、OHラジカルとのラジカル反応素過程を検討した。この反応



については反応速度定数が過去に数多く測られているが、生成物を直接的に検出した例はほとんどなく、その反応機構を定量的に理解するための実験的情報はごく限られている。図10に示すように、量子化学計算によって予測された反応エネルギーダイヤグラム⁷⁾によれば、この反応は付加反応によって反応中間体(ヒドロキシビニル、 $CHCHOH$)を形成したのち、分子内異性化によってビノキシラジカル(CH_2CHO)に変化しさらに解離してケテン(CH_2CO) およびHを生成する経路が考えられる。しかし、このような複雑な経路を経由する付加反応機構は一般に強い圧力依存性が存在し、反応中間体 $CHCHOH$ や CH_2CHO で安定化する経路との競合が予測される。従って、アセチレン型不飽和炭化水素類が、大気中のような酸素大過剰の条件下で、どのような酸化過程を経たのちエアロゾル形成物質へつながるのかという点を明らかにするためには、これら中間体への反応分岐率およびその圧力依存性に関する定量的知見が不可欠である。そこで、 $OH+C_2H_2$ 反応によって生成する生成物を検出し、予測された反応生成物の検出を試みた。

実験は、光イオン化質量分析装置を用い、反応管内に流した試料気体に対してArFエキシマレーザーを照射し、以下の反応によるOHラジカルの生成法により反応を開始した。



OHラジカルは、生成後ただちにアセチレンと反応し、その反応速度に対応した速度で生成物が観測される。その結果、イオン化光源として水素原子共鳴ランプを用いた場合、質量数29,41,42に対

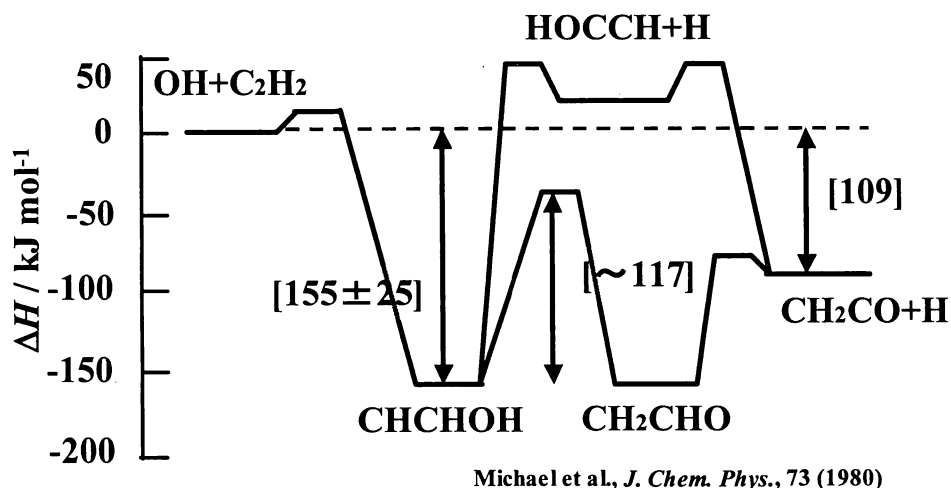
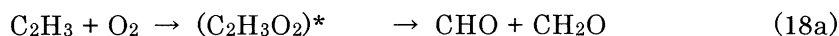


図10 OH + C₂H₂ 反応エネルギーダイヤグラム

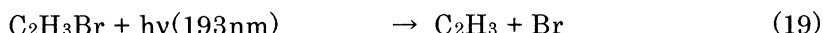
応する信号が検出された。これらはそれぞれ、HCO, HCCO, CH₂CO の各化学種に対応すると考えられる。このうち、反応エネルギーダイアグラムとの比較から直接的な生成物と推定されるのはCH₂COのみであり、他の2種はフラグメントイオンもしくは(2)で生成されるOH以外の活性化学種との副反応による生成物と思われる。(2)の反応では、OHラジカルの生成効率は高いものの、副生成物がかなり見込まれるため、この方法による生成物の分析には限界があるが、付加中間体CHCHOHが検出されないことは注目に値する。アルケンの場合と同様、ヒドロキシラジカルの付加ラジカルの検出感度が十分でない可能性は否定できないが、もし実際に生成していないものとする、本装置の実験条件圧(5Torr)においては付加体が安定化せず直ちに後続の過程へと進んでいることを示唆する。しかし、大気圧下まで圧力を増加させると、第三体効果により安定化が進み、付加ラジカルの酸化過程が重要となる可能性も否定できず、これらのことは他の方法による検討が必要である。

そこで本研究では、CHCHOH類似であり代表的な不飽和結合を持つラジカル種であるビニルラジカル(CH₂CH)の酸化過程について検討を行った。ビニルラジカルの酸化過程は、以下の反応がその初期過程である。



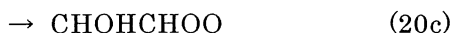
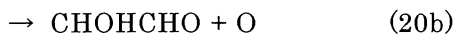
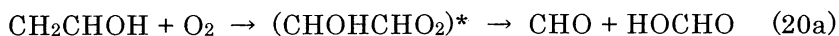
反応(18a)については過去にその存在が実験的に確認されており⁸⁾、この経路が主要な経路だと認識されていたが、反応(18b), (18c)の反応については近年行われた量子化学計算⁹⁾によってその存在が予測されているものの実験的な確認はされていない。そこで本研究では、ビノキシラジカルが生成する(18b)の経路に注目し、その検出と定量を試みた。

実験はレーザー光分解—レーザー誘起蛍光法(LIF)を用い、反応管内に流した試料ガス中の臭化ビニルの光分解



によりビニルラジカルを生成して反応を開始した。生成後、ビニルラジカルに対して大過剰に存在する酸素分子と反応し、ビノキシラジカル(C₂H₃O)が生成される。本研究ではこのビノキシラジカルを観測し、その収率は10-200Torrの範囲で0.2-0.1程度であることがわかった。図11に収率の圧力依存性を示す。高圧側では収率が減少する傾向がみられ、第三体との衝突による(18c)の割合の増加が示唆される⁹⁾。

以上をもとに、大気中のアセチレン酸化によるCHCHOHラジカルの寄与がある場合の反応を類推すれば、



などの経路が考えられ、これらの生成物はいずれも大気圧下において生成すると予想される。したがって、このような酸素を含むラジカル類の挙動が最終的なエアロゾル原因物質の生成に非常に重要な役割を果たすと考えられ、今後十分な検討が必要である。

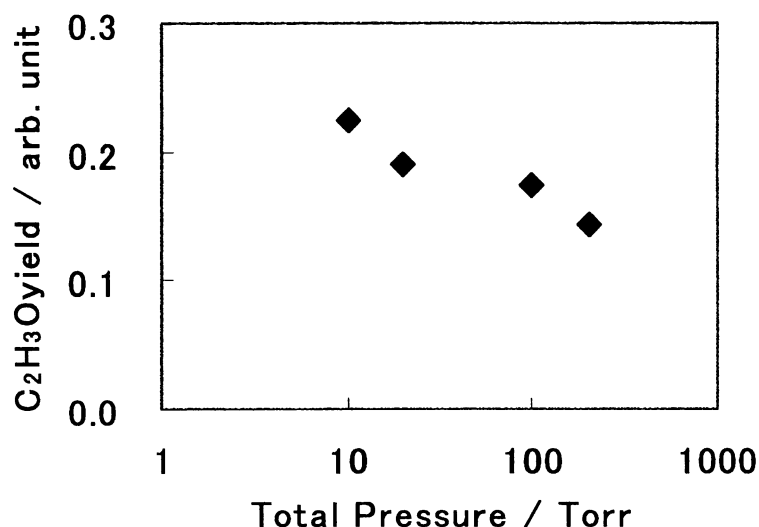


図 1 1 $C_2H_3+O_2$ 反応からの CH_2CHO 収率の圧力依存性

5. 本研究により得られた成果

本研究により、酸素含有不飽和結合型ラジカルが比較的単純な酸化ラジカルから“再生”されることが明らかとなった。このようなラジカルは従来の大気化学反応スキームにはあまり考慮されていないが、凝集しやすい低沸点高級カルボン酸類やアルデヒド類の生成に寄与する可能性があり、今後はこれらのラジカル類の滞留やラジカル再結合過程による酸化を含めた新しいエアロゾル生成機構を検討していく必要がある。

酸素原子と不飽和炭化水素の反応により、多様なラジカル生成物が直接的に生成し、重要な酸化過程であると同時にラジカル連鎖反応となっていることが示された。特に、酸素を含む不飽和結合を持つラジカル生成物は、さらに大気中の酸化物(O_2 , HO_2 , RO_2 など)と反応してカルボン酸やアルデヒド類を生成すると考えられ、これらが凝集して核形成しエアロゾルとなっていく可能性が示唆された。

以上のように、活性化学種と不飽和炭化水素によるエアロゾル生成機構に関して、本研究では光化学酸化過程による酸化生成物の検出、およびラジカル生成物の直接的な検出・同定と定量を行うことが出来た。本研究の成果により、活性化学種からエアロゾルを形成する過程における反応中間体の重要性が示唆され、今後はその反応性・後続過程における光との相互作用や活性種との反応による変換過程を理解することが課題と考えられる。

6. 引用文献

- 1) Washida et al., *J. Phys. Chem. A* 102, 7924 (1998)
- 2) Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley & Sons, New York (1978).
- 3) Miyoshi et al., *private comm.*
- 4) Koda et al., *J. Phys. Chem.* 95, 1241 (1991).
- 5) Atkinson et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 521 (1997).

- 6) Hunziker et al., *J. Photochem.* 17, 377 (1981).
- 7) Michael et al., *J. Chem. Phys.* 73, (1980).
- 8) Slagle et al., *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4356 (1984).
- 9) Mebel et al., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 9759 (1996).

7. 国際共同研究等の状況

特になし

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<学術誌（査読あり）>

- ① T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, and A. Miyoshi, "Mechanism of the reactions of butenes with $O(^3P)$: The yields of CH_3 and C_2H_5 ", *J. Phys. Chem. A*, 108, 1409 (2004).

<学術誌（査読なし）>

特になし

(2) 口頭発表（学会）

- ① 石崎昭、角田雪乃、小口達夫、松為宏幸：第17回化学反応討論会（2002）
「 $O(^3P)$ とAlleneの反応機構：Alkyl 置換効果」
- ② T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, 24th Int. Symp. Comb., Sapporo, Japan, 2002.
"Product yields for the reactions of $O(^3P)$ with 1-, 2-, and iso-butenes"
- ③ トックチャンニー、手崎衆、小口達夫、松為宏幸：平成14年度衝撃波シンポジウム、(2003)
「C3-C4アルケンと酸素原子の高温反応における生成物経路の検討」
- ④ 佐藤義久、小口達夫、松為弘幸：第19回化学反応討論会（2003）
「 $C_2H_3 + O_2$ より生成する CH_2CHO ラジカルの検出」
- ⑤ 小口達夫、角田雪乃、佐藤義久、松為弘幸、三好明：第19回化学反応討論会（2003）
「 $O(^3P) + C_3H_6$ の反応機構」
- ⑥ Y. Sato, T. Oguchi, and H. Matsui, Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, 2003.
"Branching Fraction CH_2CHO in the Reaction of $C_2H_3 + O_2$ "
- ⑦ T. Oguchi, T. Hattori, H. Matsui, 27th Int. Symp. in Free Radicals, Taiwan, 2004.
"The reaction mechanism of $O(^1D)$ with ethylene: the product yield measurements for OH, CH_2CHO and H atom"
- ⑧ T. Oguchi, Y. Sato, H. Matsui, 18th Int. Symp. on Gas Kinetics, UK, 2004.
"Examination of the OH formation mechanism in the reactions $CH_2CHO + O_2$ and $CH_3CHCHO + O_2$ "
- ⑨ 佐藤義久、小口達夫、松為宏幸：第20回化学反応討論会（2004）
「メチル置換ビノキシラジカルと酸素分子の反応によるOHラジカルの生成」

⑩ 服部琢磨，小口達夫，松為宏幸：第20回化学反応討論会（2004）.

「O(¹D)とエチレンの反応生成物の定量」

⑪ 小口達夫，長尾義教，菊池健太，松為宏幸：第42回燃焼シンポジウム（2004）.

「酸素原子とアルケンの反応機構－反応分岐比の圧力依存性－」

（3）出願特許

なし

（4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

なし

（5）マスコミ等への公表・報道等

なし

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

今後、米国NISTの素反応データベースへの掲載等を通じた成果の広報・普及に努める。