


平成 17 年 3 月 日

氏名 邢 嘉驊 

## 21 世紀 COE プログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

### 平成 16 年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏 名	しん じゃわ 邢 嘉驊	生 年 月 日
所 属 機 関 名	東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻	
所 在 地	東京都文京区本郷 7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程 3 年	
研 究 題 目	アルキルペルオキシラジカルと NO の反応素過程に関する研究	
指導教官の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 三好 明	

## I 研究の成果 (1000 字程度)

本研究では、対流圏化学で重要なアルキルペルオキシラジカルと NO の反応について、その反応速度定数を実測により求め、反応性について考察をおこなった。対象としたのは  $\text{CH}_3\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  の 4 種のアルキルペルオキシラジカルであり、酸素に結合する炭素の級数の違いが反応性にどのように影響するのかを調べた。

実験には本研究室で開発された負イオン化質量分析法を用いた。反応中のラジカル濃度を質量選択的に実時間で測定できるところが本実験法の特徴であり、アルキルペルオキシラジカルの速度測定には有利である。アルキルペルオキシラジカルの生成法には複数の前駆体を使用し、過剰の前駆体から生じる副反応による目的の反応への干渉に注意して解析をおこなうことができた。ラジカルの生成法では、ハロゲン化アルキルの光分解によってアルキルラジカルを生成し、続く酸素との反応によってアルキルペルオキシラジカルを生成した場合には、前駆体による副反応が小さいことがわかった。

本研究で得られたアルキルペルオキシラジカルと NO との反応速度は以下のとおりである；  
 $k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} = (9.9 \pm 1.5) \times 10^{-12}$ 、 $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2+\text{NO}} = (11.0 \pm 0.8) \times 10^{-12}$ 、 $k_{i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2+\text{NO}} = (8.0 \pm 1.3) \times 10^{-12}$ 、 $k_{t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2+\text{NO}} = (8.6 \pm 1.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。これらの測定値には、既往の研究でいわれるような炭素数の増大による速度定数の減少傾向ははっきり現れていない。本研究では、量子化学計算を行い、ラジカルの構造とエネルギー的な面から、速度定数との関連について検討をおこなった。アルキルペルオキシラジカル (ROO) と NO との反応では初めに不安定な中間体である ROONO が生成するが、まず、ROO と ROONO の構造変化率を調べたところ、 $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$  では反応による構造変化が大きいことがわかった。このことから  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$  には立体障害が大きいと推測された。これを定量的に議論するために反応エントロピー  $\Delta S$  を求めたところ、速度定数と  $\Delta S$  には図のようによい相関があることがわかった。以上から、アルキルペルオキシラジカルと NO との反応には立体障害、エントロピー的因子が大きく影響することが本研究から示唆された。

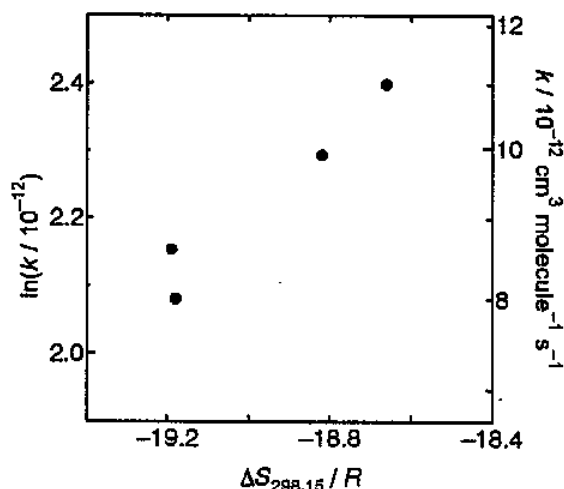


図 速度定数と反応エントロピーの関係

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

- Jia-Hua Xing and Akira Miyoshi, "Rate Constants for the Reactions of a Series of Alkyl Peroxy Radicals with NO", Journal of Physical Chemistry A, submitting.
- Jia-Hua Xing, Yoko Nagai, Masayuki Kusahara, and Akira Miyoshi, "Reactions of Methyl· and Ethylperoxy Radicals with NO Studied by Time-Resolved Negative Ionization Mass Spectrometry", Journal of Physical Chemistry A, vol. 108, issue 47 pp10458-10463 (2004 NOV).

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

- 第20回化学反応討論会(2004年6月23-25日、東京)  
「負イオン化質量分析法によるアルキルペルオキシラジカルと NO との反応速度定数の決定」, シンジャワ、永井陽子、楠原正之、三好明(東大院工)