

1P018

フェニルペルオキシラジカルと NO の反応における反応機構の解明

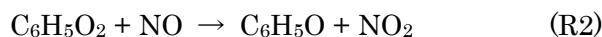
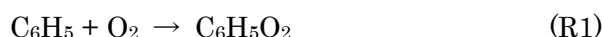
(東大院・新領域¹) ○南田真矢¹、任龍¹、戸野倉賢一¹

Kinetics of the phenylperoxy radical reaction with NO

(Univ. of Tokyo)¹ ○Maya Minamida¹, Ren Long¹, Kenichi Tonokura¹

【序】

フェニルペルオキシラジカル($C_6H_5O_2$)は、揮発性有機化合物(VOC)の一種であるベンゼンから水素引抜反応によって生成されるフェニルラジカル(C_6H_5)の O_2 付加体である。 C_6H_5 の O_2 付加体は大気中で NO と反応することで、 NO_2 を生成しオゾン生成に寄与する。



ベンゼンは大気中への排出量の最も多い VOC の一つであるため、その酸化物である $C_6H_5O_2$ と NO との反応機構の解明が求められている。またベンゼンは芳香族 VOC のなかで最も単純な構造を持つことから、他の芳香族 VOC の反応解明にも寄与することが期待される。しかしこれまでに $C_6H_5O_2$ の NO との反応速度係数を直接測定した例はない。

そこで本研究では、高感度吸収分光法の一つである Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) を用いて、298 K における $C_6H_5O_2$ の NO との反応速度係数, k_2 の決定を行った。

【実験】

図 1 に本実験装置の概略図を示す。 C_6H_5 は、前駆体に C_6H_5NO を用い、Nd:YAG レーザー第 4 高調波 (266 nm, $\phi = 6$ mm, (45 ± 5) mJ/pulse) による光分解によって生成させた。検出光には波長可変の OPO レーザーを用い、集光レンズ ($f = 500$ mm) によってキャビティの中心に集光させた。光分解光と検出光の重なり領域は 20 cm、ミラー間距離は 1 m である。反応時間は、検出光の光分解光に対する発振遅延時間として計測を行った。また温度は 298 K で一定とした。

【結果と考察】

図 2 に、 C_6H_5NO/N_2 および $C_6H_5NO/O_2/N_2$ 混合物をサンプルとしたときの、502 から 506 nm における吸収スペ

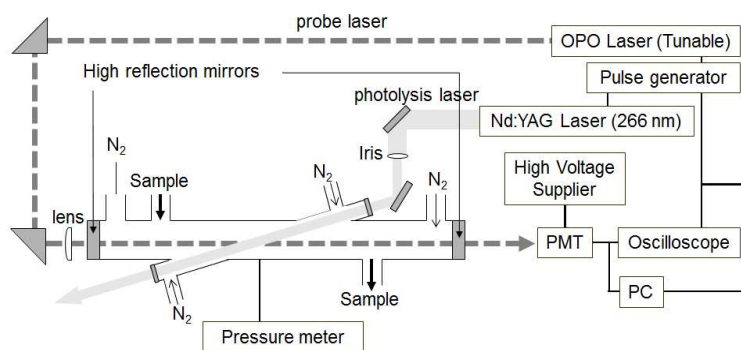


図 1 実験装置概略図

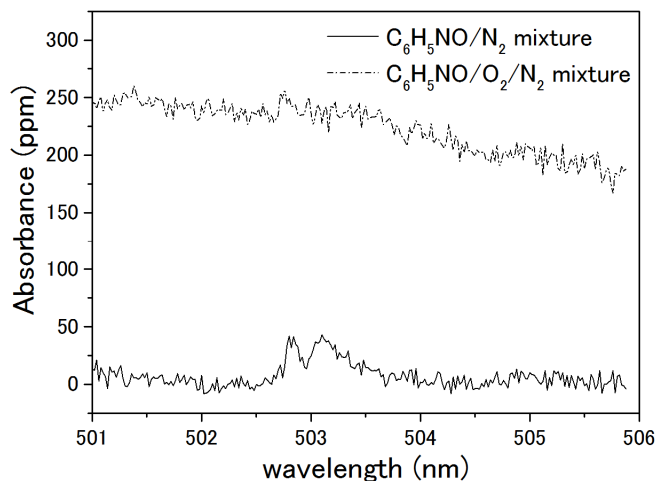


図 2 C_6H_5 および $C_6H_5O_2$ の吸収スペクトル

クトルを示す。それぞれの遅延時間は 30 μs および 350 μs 、全圧 (p_T) は 40 Torr である。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}/\text{N}_2$ 混合物を用いた吸収スペクトルでは $\lambda = 503 \text{ nm}$ 付近において吸収ピークが、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合物を用いた吸収スペクトルでは広い波長域でブロードな吸収が確認された。これらの吸収スペクトルより、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ の光分解により C_6H_5 が、さらに(R1)により $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ が生成されていることを確認した[1]。

図 3 は、サンプルガスとして $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合物 ($[\text{C}_6\text{H}_5] : [\text{O}_2] : [\text{NO}] = 1 : 117 : 1$) を用いたときの 500 nm における $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ の吸光度の時間変化である。 $t < 300 \mu\text{s}$ において 反応(R1)により $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ が生成されていることが確認された。また $t > 300 \mu\text{s}$ において吸光度がほぼ一定であることから、本実験条件では $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ の自己反応やその他の副反応による影響は小さいと考えられる。

図 4 に $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}/\text{O}_2/\text{NO}/\text{N}_2$ 混合物 ($[\text{C}_6\text{H}_5] : [\text{O}_2] : [\text{NO}] = 1 : 1170 : 25$) を用いたときの吸光度の時間変化を示す。 O_2 を C_6H_5 に対し大過剰に導入しているため反応(R1)が非常に速く進み、 $t = 40 \mu\text{s}$ においてほぼ全ての C_6H_5 が $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ に変換している。また本波長域には反応(R2)の生成物である NO_2 の吸収が存在している[2]。そのため反応シミュレーションによって $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ および NO_2 の吸光度、及び全吸光度を見積もった。その結果を図 4 に示す。この NO_2 による干渉影響を考慮した結果、室温における k_2 は $(1.2 - 2.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。

本研究では 反応(R2)が支配的な反応であると仮定できる濃度条件を用いて、室温における k_2 の決定を行った。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] K. Tanaka, M. Ando, Y. Sakamoto, K. Tonokura. Int J Chem Kinet. 44 (2012) 41.
 [2] A. Vandaele, C. Hermans, P. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M. Merienne, A. Jenouvrier, B. Coquart. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 59 (1998) 171.

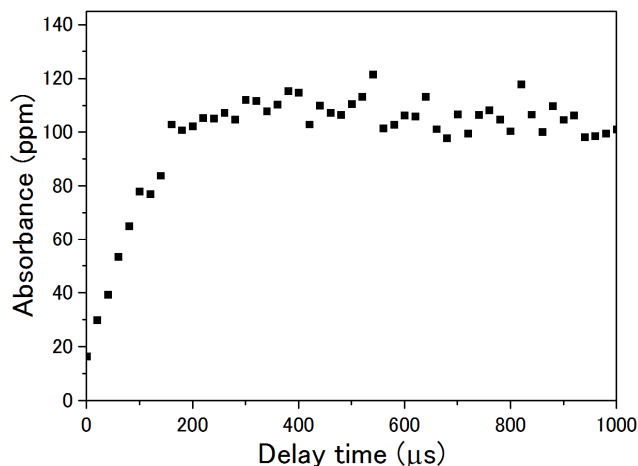


図 3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合物を用いた 500 nm における $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ の吸光度の時間変化 ($p_T = 40 \text{ Torr}$, $[\text{C}_6\text{H}_5] : [\text{O}_2] : [\text{NO}] = 1 : 117 : 1$)

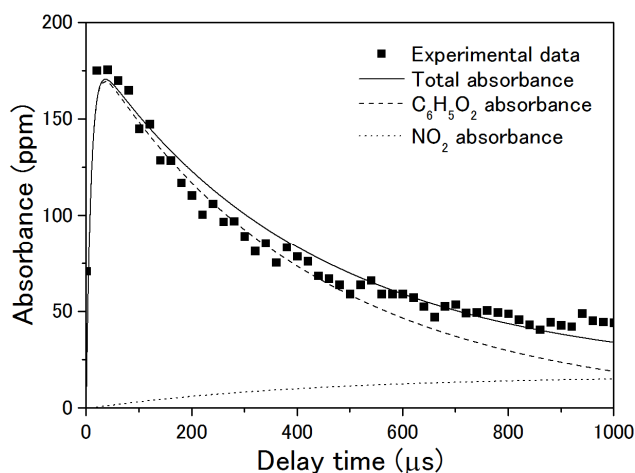


図 4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}/\text{O}_2/\text{NO}/\text{N}_2$ 混合物を用いた 500 nm における吸光度の時間変化 ($p_T = 40 \text{ Torr}$, $[\text{C}_6\text{H}_5] : [\text{O}_2] : [\text{NO}] = 1 : 1170 : 25$, $k_2 = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)