

## ■原著論文/ORIGINAL PAPER■

量子化学計算によるアルキルベンゼン低温酸化反応機構の検討  
—芳香環とアルキル側鎖の相互作用の役割—

## Quantum Chemical Study on the Mechanism for the Low-temperature Oxidation of Alkylbenzene – Roles of Interactions between the Aromatic Ring and the Alkyl Side Chain –

村上 能規<sup>1\*</sup>・小口 達夫<sup>2</sup>・橋本 公太郎<sup>3</sup>MURAKAMI, Yoshinori<sup>1\*</sup>, OGUCHI, Tatsuo<sup>2</sup>, and HASHIMOTO, Kohtarō<sup>3</sup><sup>1</sup> 長岡工業高等専門学校物質工学科 〒940-8531 新潟県長岡市西片貝町 888  
Nagaoka National College of Technology, 888 Nishikata-kai-machi, Nagaoka, Niigata 940-8531, Japan<sup>2</sup> 豊橋技術科学大学環境・生命工学系 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1  
Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi, Aichi, 441-8580, Japan<sup>3</sup> 本田技術研究所四輪 R&D センター 〒351-0193 埼玉県和光市中央 1-4-1  
Honda R&D Co. Ltd. Automobile R&D center, 1-4-1 Chuo, Wako-shi, Saitama, 351-0193, Japan

2010年12月7日受付; 2011年3月29日受理/Received 7 December, 2010; Accepted 29 March, 2011

**Abstract** : Quantum chemical calculations were performed to investigate the mechanism for the low-temperature oxidation of ethylbenzenes and propylbenzenes. The equilibrium constant for the reaction between  $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$  in the alkylbenzene system was found to be dependent on the position of  $O_2$  in  $RO_2$  relative to the aromatic ring. The activation energies and the pre-exponential factors for the isomerization reactions of  $RO_2$  were also calculated using the transition state theories based on the calculated structures predicted by the density functional theory. It was confirmed that (1, 3) H-atom migration in the alkyl side chain or  $O_2$ -adduct formation played the key roles on the isomerization reactions of  $RO_2$  at relatively lower temperature range. At higher temperature  $HO_2$  formation is dominant for all reaction systems. The subsequent reactions of  $O_2$ -adduct complex in the ethylbenzene system were also searched and the possible roles on the pathway of the benzene-ring cleavage reaction from the  $O_2$ -adduct complex were suggested.

**Key Words** : Ethylbenzene, Propylbenzene, Low-temperature Oxidation, Quantum Chemical Calculations

## 1. 緒言

アルキルベンゼンとは Fig.1 に示すような芳香環に直鎖の炭化水素が結合した化合物の構造の総称である。アルキルベンゼンの中で最も簡単な構造をもつトルエンはオクタン価を上げる目的でガソリン燃料中に添加される[1]。一方で、更に複雑な構造をしたアルキルベンゼンも軽油中に多量に含まれているため、その着火特性はディーゼル燃焼効率向上を考える上で非常に重要である[2]。しかし、直鎖型炭化水素の着火特性や燃焼反応機構に関する研究に比べ、アルキルベンゼンの着火特性および反応機構の研究は非常に少なく、未知の部分が多い。アルキルベンゼンはその分子構造の特徴から直鎖型炭化水素の水素原子の一つが芳香

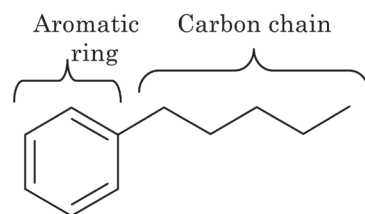


Fig.1 Schematic figure of the chemical structure of an alkylbenzene.

環に置換された化合物とも解釈できるため、直鎖型炭化水素の燃焼反応の延長線上で取り扱われることが多かった。その結果として、アルキルベンゼンの燃焼反応モデルも芳香環の関わる燃焼反応と側鎖の直鎖型炭化水素の燃焼反応との組み合わせで構築しているのが現状である[3]。

近年、Roubaud ら[4]は急速圧縮機を用いて 11 種類のア

\* 現所属：八戸工業高等専門学校

Corresponding author. E-mail: murakami-g@hachinohe-ct.ac.jp

ルキルベンゼンについて着火遅れの実験を行い、900 K、1.6 MPa 以上でないで着火しない化合物群と容易に着火する化合物群の2種類が存在することを実験的に示した。その後、我々[5]および Silva ら[6]の量子化学計算を用いた解析により、このようなアルキルベンゼンの着火特性がアルキルベンゼンの化学構造、つまり、アルキルベンゼンの側鎖の位置関係と密接に関連していることを明らかにしている。

このような分子の化学構造と着火特性の相関に関する研究は飽和炭化水素類であるアルカン類について、三好ら[7]、Pfaendtner ら[8]、Zhu ら[9]により精力的に検討されている。一方、アルキルベンゼンの着火特性を考える上において、アルキルベンゼンを炭化水素中の水素原子の一つが“芳香環に置換”された直鎖型炭化水素として扱ってよいのか、つまり、水素原子を芳香環に置換することで新たに生じる着火反応経路は存在するのか否かについて検討した例はない。本研究では、エチルベンゼン、プロピルベンゼンの低温酸化反応機構を量子化学計算により検討することで、直鎖型炭化水素の低温酸化反応には見られないアルキルベンゼンの低温酸化反応特有の反応経路を探索するとともに、これらの量子化学計算結果に基づきアルキルベンゼンの着火特性との関連性について再検討することを目的とした。

## 2. 計算方法

本研究における量子化学計算はすべて Gaussian03 を使用した[10]。安定構造および遷移状態の最適化構造は密度汎関数法の一つである B3LYP 法[11]を用いて決定した(基底関数は 6-311G(d,p) 基底関数)。さらに、遷移状態であることを確認するため、振動計算および IRC 計算(反応経路解析)をあわせて行った。最適化構造における分子のエネルギーについては高精度なエネルギー計算法として知られている CBS-QB3 法[12]により求めた。また、速度定数の算出には Gilbert の開発した Unimol コード[13]を用いた。

## 3. 低温酸化反応について

内燃機関のような比較的低温度域(500–900 K)の燃焼反応は炭化水素自身の熱分解の速度が遅く、以下に示す低温酸化反応と呼ばれる反応スキームで燃焼反応が進行することが知られている[14]。



ここで、RH (H は水素原子) は飽和炭化水素、Q は反応(5)により R から水素原子が引抜かれて生成した炭化水素構造である。この反応機構において、R と O<sub>2</sub> の反応で生じた RO<sub>2</sub> が(3)、(4)の反応経路を経由すると反応が停止、つまり着火に至るような連鎖反応は進行しない。一方、RO<sub>2</sub> から分子内で水素を引き抜き QOOH になる反応経路(5)を経由すると、反応(6)により1個の OH ラジカルを生成、または、反応(7)でさらに酸素分子と反応し、反応(8)が進行すると2個の OH ラジカルが生成し、着火に到る。ここで、反応(2)の反応物 R + O<sub>2</sub> と生成物 RO<sub>2</sub> においては部分平衡が成り立っているため、低温度領域では R + O<sub>2</sub> の反応で RO<sub>2</sub> が生成するが、高温になると RO<sub>2</sub> より R + O<sub>2</sub> に平衡が移動して RO<sub>2</sub> の相対濃度が低下する。つまり、温度上昇とともに RO<sub>2</sub> 由来の着火を促進する反応(5)が抑制され、着火遅れが長くなる「負の温度係数域」が存在する[15]。つまり、低温酸化における「負の温度係数域」の説明には R と RO<sub>2</sub> の部分平衡の評価が重要となる。一般に、R と RO<sub>2</sub> の濃度が等しくなる温度を天井温度(ceiling temperature)と呼び、負の温度係数域の目安として使われる[16]。アルキルベンゼンにおいては Roubaud らによる急速圧縮機による着火測定の実験[4,17]があり、*o*-キシレン、*o*-エチルトルエンおよび *n*-ブチルベンゼンの着火特性に「負の温度係数域」が存在することを確認している。

## 4. 結果および考察

### 4.1. 各種アルキルベンゼン系における R+O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub> の反応熱および平衡定数の決定

3節で説明したように、R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub> の反応熱および平衡定数はアルキルベンゼンの低温酸化反応における負の温度係数域を説明する上で重要である。そこで、各種アルキルベンゼン系における R + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub> の反応熱および平衡定数を量子化学計算により決定することを試みた。Fig.2 に

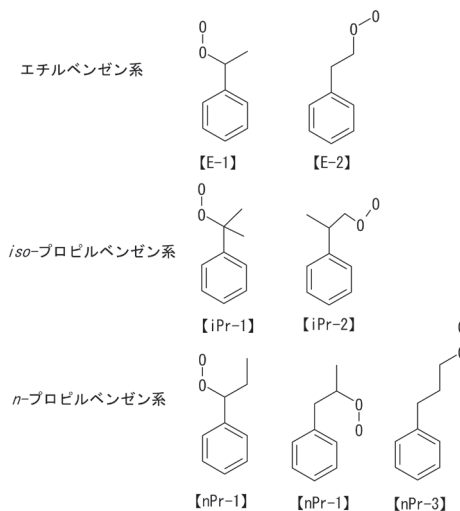


Fig.2 Molecular structures for phenylalkylperoxy radicals.

本研究で検討した RO<sub>2</sub> ラジカルの分子構造を示す。Fig.2 に示すようにエチルベンゼン系, *iso*-プロピルベンゼン系, *n*-プロピルベンゼン系の RO<sub>2</sub> ラジカルにおいて酸素が付加する位置が複数存在する。そこで, これらの RO<sub>2</sub> ラジカルすべてにおける反応熱, 圧平衡定数を求めた。ここで結合エネルギーは CBS-QB3 法により求め, 圧平衡定数は量子化学計算により求めた R および RO<sub>2</sub> の分子構造から分子分配関数を計算し, 決定した。

その結果を Table 1 に示す。Table 1 にはこれまでの量子化学計算[5]により計算されたトルエン系 (以下, 【T-1】), *o*-, *m*-, *p*-キシレン系 (以下, 【oX-1】、【mX-1】、【pX-1】) の解析結果についても示した。Table 1 に示すように, R + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub> の反応熱 Δ*H* (kJ mol<sup>-1</sup>) の値が -140 ~ -150 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲にあるものと -90 ~ -110 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲にあるものの2種類存在し, その差異に対応して, 酸素分圧が 0.1 MPa の時の R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub> の天井温度も, 600 K 近傍のものとは 800 K 近傍のものとの2種類に分かれた。

さらに, 圧平衡定数  $K_p = [p(\text{RO}_2)/p_{\text{ref}}] / \{ [p(\text{R})/p_{\text{ref}}] \cdot [p(\text{O}_2)/p_{\text{ref}}] \}$  の温度依存性に対する詳細な考察を加えるため, これまでの過去に決定された直鎖型炭化水素の R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub> に関する圧平衡定数  $K_p$  の文献値[18]の結果を加え, 圧平衡定数  $K_p$  の温度依存性をプロットした。ただし,  $p(\text{X})$  は X の分圧,  $p_{\text{ref}}$  は基準圧力, つまり, 0.1 MPa である。Fig.4 において, 点線, 破線, 一点鎖線がそれぞれメタン系 (R = CH<sub>3</sub>), エタン系 (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), *iso*-プロパン系 (R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) の圧平衡定数  $K_p$  の文献値をプロットした結果である。Fig.4 に示すようにメタン系, エタン系, *iso*-プロパン系と分子サイズが大きくなるとともに圧平衡定数  $K_p$  は小さくなり, 逆反応 RO<sub>2</sub> → R + O<sub>2</sub> に平衡が傾く様子が分かる。本研究で求めたアルキルベンゼンの圧平衡定数  $K_p$  の温度依存性は2つのグループに分かれているが, 圧平衡定数  $K_p$  の大きいグループは直鎖型炭化水素の *iso*-プロパン系とほぼ一致していることがわかる。

このように, アルキルベンゼン系の圧平衡定数  $K_p$  の温度依存性が2つのグループに分かれる理由として, ベンジルラジカルの共鳴安定化構造がある。つまり, 芳香環に隣接する炭素原子にラジカル中心を持つ場合においては芳香

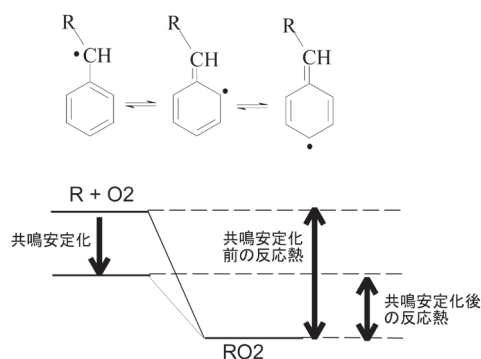


Fig.3 Resonant structure of phenylalkyl radicals and the reduction of Δ*H* in the R + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub> reaction.

Table 1 量子化学計算に基づく各種アルキルベンゼンにおける R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub> の反応熱 Δ*H* (kJ mol<sup>-1</sup>), 平衡定数  $K_p$  および天井温度 (K) の計算結果.

Species	Δ <i>H</i> / kJ mol <sup>-1</sup>	log( $K_p$ )				Ceiling Temp / K [R] = [RO <sub>2</sub> ] at O <sub>2</sub> = 0.1 MPa
		500K	750K	1000K	1250K	
T-1	-92.9	2.5	-0.9	-2.5	-3.5	600
oX-1	-93.7	2.1	-1.3	-3.0	-4.0	570
mX-1	-94.1	2.7	-0.7	-2.3	-3.3	610
pX-1	-93.3	2.7	-0.6	-2.3	-3.2	610
E-1	-102.5	2.6	-1.1	-2.9	-4.0	590
E-2	-147.3	7.1	1.8	-0.8	-2.4	810
nPr-1	-102.9	2.7	-0.9	-2.8	-3.8	600
nPr-2	-153.3	7.2	1.7	-1.0	-2.6	800
nPr-3	-143.5	6.9	1.7	-0.9	-2.4	800
iPr-1	-110.5	2.4	-1.6	-3.6	-4.7	570
iPr-2	-143.9	7.1	1.9	-0.7	-2.2	830

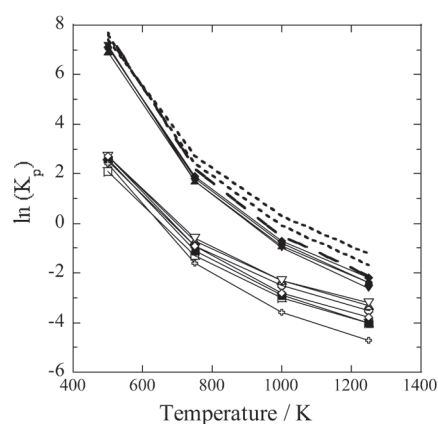


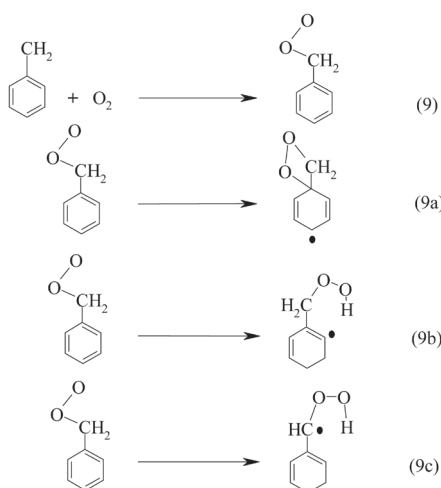
Fig.4 Temperature dependence of the logarithm of the equilibrium constant  $K$  for the reaction of R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub>. The dotted, dashed and chain lines are those for R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. (○);T-1, (□);oX-1, (△);mX-1, (▽);pX-1, (△);E-1, (◇);nPr-1, (田);iPr-1, (●);E-2, (▲);nPr-2, (▼);nPr-3, (◆);iPr-2).

環との共鳴安定化構造をとる結果, ラジカル中心の非局在化が起こり安定化する。逆に, R に酸素が付加した RO<sub>2</sub> においては隣接する芳香環による共鳴安定化を起こさないため, 結果として R + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub> の反応熱 Δ*H* は共鳴安定化分, 小さくなる (Fig.3 参照)。実際, Table 1 において -90 ~ -110 kJ mol<sup>-1</sup> と反応熱が小さい化学種群 T-1, oX-1, mX-1, pX-1, E-1, nPr-1, iPr-1 はラジカル中心が芳香環に隣接する炭素原子に位置にあり, 一方, 反応熱が -140 ~ -150 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲にある化学種群 (E-2, nPr-2, nPr-3, iPr-2) ではラジカル中心が芳香環に隣接する炭素原子になく, 共鳴安定化も生じない。つまり, ラジカル R の芳香環による安定化の影響はなく, 圧平衡定数  $K_p$  の温度依存性も直鎖型炭化水素類である *iso*-プロパン系とほぼ同じ傾向となる。実際, *tert*-ブチル (*tert*-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) ラジカルにおける R + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub> の反応熱 Δ*H* は CBS-Q 法による量子化学計算によると -159.8 kJ mol<sup>-1</sup> であり[19], 圧平衡定数  $K$  が大きい化学種群 (E-2, nPr-2, nPr-3, iPr-2) の反応熱 Δ*H* (-140 ~ -150 kJ mol<sup>-1</sup>) とほぼ等しい。

#### 4.2. 各種アルキルベンゼン系における RO<sub>2</sub> の分子内水素異性化反応

前節で、各種アルキルベンゼン系における R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub> の平衡反応について検討した。次に、このような反応で生成したアルキルベンゼン系の RO<sub>2</sub> 水素異性化の反応経路について量子化学計算を行った。

これまで、我々はベンジル (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) ラジカルにおいて、RO<sub>2</sub> 水素異性化反応の経路として以下の反応経路について反応障壁の大きさおよび速度定数の評価を行った[20]。



その結果、従来、重要であると考えられてきた 4 中心型の遷移状態を経由して H 原子を引き抜く反応経路 (9c) よりも、芳香環に O<sub>2</sub> が付加して環化する経路 (9a) の反応経路の方がその反応障壁も低く、進行しやすいことが分かった[20]。

本研究ではさらに長い側鎖を持つアルキルベンゼン系まで研究対象を広げ、エチルベンゼン系、*iso*-プロピルベンゼン系、*n*-プロピルベンゼン系における RO<sub>2</sub> ラジカルの水素異性化および酸素付加反応経路の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* および前指数因子 *A* を量子化学計算の結果から求めた。ただし、4.1 節でも説明したように、これらアルキルベンゼン系において生じる RO<sub>2</sub> ラジカルは酸素が結合する位置が複数存在するため、その水素異性化の反応経路の数が極めて多くなる (Fig.2 参照)。そこで、これら RO<sub>2</sub> ラジカルの水素異性化反応に関して系統的な傾向を調べるため、Fig.5 に示すように、反応 (9a) のような酸素付加型の経路 (Fig.5a)、反応 (9b) に示すような芳香環の水素を引き抜く経路 (Fig.5b)、反応 (9c) のような 4 中心型遷移状態を経由する反応経路 (Fig.5c)、そして、側鎖内水素引き抜き反応 (Fig.5d, Fig.5e) と HO<sub>2</sub> 脱離反応の計 6 種類の反応経路に分類して整理した (ただし、Fig.5 において HO<sub>2</sub> 脱離の経路は省略)。

Table 2 にその結果を示す。Table 2 に示すように、本研究で検討したアルキルベンゼン系の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* および前指数因子 *A* の大きさは Fig.5 に示した反応経路の

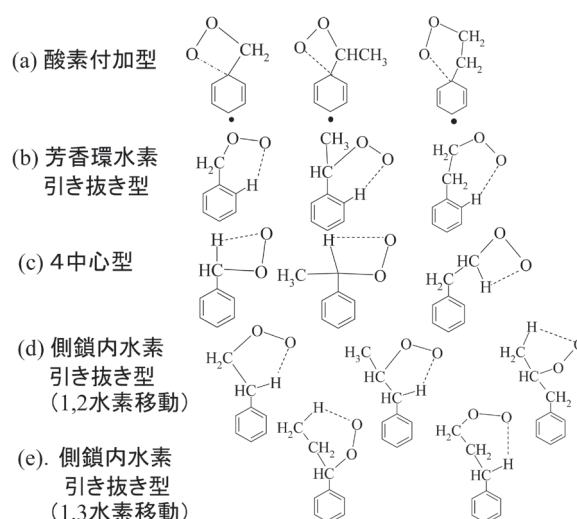


Fig.5 Classifications of the transition state structures for the H-atom transfer isomerization reactions of phenylalkylperoxy radicals.

種類でおおよそ分類できている。つまり、4 中心型 (Fig.5a)、芳香環水素引き抜き型 (Fig.5b)、および HO<sub>2</sub> 脱離型の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は RO<sub>2</sub> 分子の種類に関係なく、それぞれ 155-175 kJ mol<sup>-1</sup>, 130-148 kJ mol<sup>-1</sup>, 115-132 kJ mol<sup>-1</sup> と 20 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲内でほぼ一致している。

一方、酸素付加型反応経路 (Fig.5a) についてはその活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は約 120 kJ mol<sup>-1</sup> と約 70 kJ mol<sup>-1</sup> の 2 種類存在した。これは芳香族引き抜き型、4 中心型、および HO<sub>2</sub> 脱離型の反応障壁の大きさが酸素分子の結合位置に大きな影響を受けにくいのに対し、酸素付加型の反応経路は酸素分子の結合位置による構造的な歪みの影響を受けやすいからである。

また、側鎖内の水素移動について Table 2a の結果を見ると、(1,2) 水素移動 (Fig.5d) の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は 114 ~ 145 kJ mol<sup>-1</sup> であるのに対し、(1,3) 水素移動 (Fig.5e) の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は 75 ~ 95 kJ mol<sup>-1</sup> と (1,2) 水素移動の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* に比べ、約 20 ~ 70 kJ mol<sup>-1</sup> も小さくなっている。Merle ら[21]の CBS-QB3 法の量子化学計算によると *n*-プロピル (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) ラジカル (1,2) 水素移動および (1,3) 水素移動の各反応経路の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* はそれぞれ 132.6 kJ mol<sup>-1</sup> と 97.1 kJ mol<sup>-1</sup> であり、本研究のアルキルベンゼン系の側鎖内水素移動と同様、(1,2) 水素移動よりも (1,3) 水素移動の方が活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は小さい。これは Fig.5d, Fig.5e からわかるように (1,2) 水素移動反応で形成される 5 員環構造より (1,3) 水素移動反応で形成される 6 員環構造の方が水素移動に際して形成される遷移状態が安定であることが原因である。一方、アルキルベンゼン系の (1,2) 水素移動の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* の絶対値自体は Table 2a にあるように、*n*-プロピル (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) ラジカル系における水素異性化の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* の大きさとほぼ等しいもの (約 125 kJ mol<sup>-1</sup>) とさらに大きいもの (約 145 kJ mol<sup>-1</sup>) の 2 種類に分かれた。

Table 2 量子化学計算 (CBS-QB3 法) による各種アルキルベンゼン系 RO<sub>2</sub> ラジカルの水素異性化および酸素付加反応の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* (kJ mol<sup>-1</sup>) および前指数因子 *A* (s<sup>-1</sup>).

(a) 活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* の値 (単位: kJ mol<sup>-1</sup>)

Species	酸素付加型	芳香族水素引き抜き型	4中心型	HO <sub>2</sub> 脱離型	側鎖(1,2)水素移動	側鎖(1,3)水素移動
E-1	122.6	148.1	159.8	118.8	120.1	—
E-2	72.0	135.1	175.7	117.2	144.8	—
iPr-1	121.3	130.1	—	115.1	145.2	—
iPr-2	71.5	132.2	174.1	118.8	114.2	95.0
nPr-1	121.8	134.3	156.1	124.3	128.4	95.4
nPr-2	76.1	135.6	167.4	118.0, 131.8	121.8, 148.1	—
nPr-3	72.4	138.9	165.3	122.2	127.2	75.7

(b) 前指数因子 *A* について log(*A* / s<sup>-1</sup>) の値(単位: s<sup>-1</sup>).

Species	酸素付加型	芳香族水素引き抜き型	4中心型	HO <sub>2</sub> 脱離型	側鎖(1,2)水素移動	側鎖(1,3)水素移動
E-1	13.2	13.3	14.1	14.5	13.6	-
E-2	12.1	12.6	13.8	13.6	12.7	-
iPr-1	14	14.2	-	15.1	14.2	-
iPr-2	12.7	13.7	14.3	14.1	13.2	13.2
nPr-1	13.6	13.6	14.3	14.3	13.9	13.5
nPr-2	12.8	13.5	14.7	14.5, 14.9	13.4, 14.3	-
nPr-3	12.3	12.7	15.0	14.9	13.7	13.1

前指数因子 *A* (以下, *A* 係数) の大きさは反応素過程のエントロピー項と言われ, 反応進行のための立体的な制限があると *A* 係数は小さく, 立体的な制限が少ないと *A* 係数は大きくなる事が知られている[22]. Table 2b の *A* 係数の値をみると, 酸素付加型 (Fig.5a) および芳香環水素引き抜き型 (Fig.5b) において *A* 係数は小さく, 4中心型 (Fig.5c) や HO<sub>2</sub> 脱離型では *A* 係数が大きい. 酸素付加型および芳香環水素引き抜き型反応素過程は遷移状態に到るまでの立体的な束縛が強く, 4中心型や HO<sub>2</sub> 脱離型反応素過程では逆に遷移状態に到るまでの立体的な束縛が弱いことを意味しており, *A* 係数の定義どおり, 計算で得られた *A* 係数の大小は遷移状態構造の立体的な束縛の度合いと対応していることがわかる.

### 4.3. アルキルベンゼン系における RO<sub>2</sub> の分子内水素異性化反応の分岐率計算

4.2 節において, 活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* および前指数因子 *A* をそれぞれ反応障壁の大きさ, 量子化学計算で得られた反応系と遷移状態の分子分配関数に基づき計算した. これらの値は反応の速度定数 *k* と

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

の関係があることから, Table 1 で計算された前指数因子 *A* と活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* から各反応経路の速度定数 *k* を求めることができる. つまり, この値を用いて, 複数ある RO<sub>2</sub> ラジカルの水素異性化の反応経路において, どの経路が主要であるかを推測できることを意味する. そこで, 各温度においてすべての水素異性化反応経路の速度定数 *k* を計算して, 各分子内水素異性化反応の分岐率の計算を行った. ただし, ここでは 4.1 節で議論した実際の燃焼過程で重要な役割を果たす RO<sub>2</sub> → R + O<sub>2</sub> の逆反応についてはこの分岐率計算には考慮せず, 逆反応を除いた R + O<sub>2</sub> すべての水素異性化経路の総和を 1 とし, 結果をまとめた.

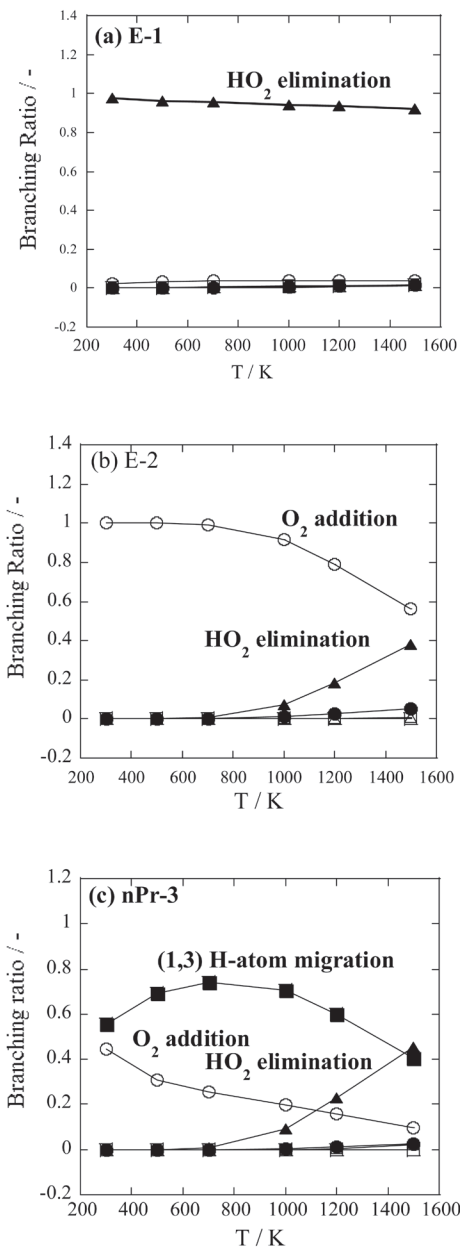


Fig.6 Temperature dependence of the product branching ratios for the isomerization reactions of RO<sub>2</sub> in the alkylbenzene system. (a) E-1, (b) E-2, (c) nPr-3. (○; O<sub>2</sub> addition. (Fig.5a) □; H abstraction from aromatics (Fig.5b), △; 4-center (Fig.5c), ● (1,2) H-atom migration in side chain (Fig.5d), ■ (1,3) H-atom migration in side chain (Fig.5e), ▲ HO<sub>2</sub> elimination).

Fig.6(a), Fig.6(b), Fig.6(c) にそれぞれ [E-1], [E-2], [nPr-3] についての各分子内水素異性化反応の分岐率に関する計算結果を示す. [E-1] においては各分子内水素異性化の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は約 120 kJ mol<sup>-1</sup> とほぼ等しい値であり, その結果, 前指数因子 (*A* 係数) の大きい HO<sub>2</sub> 脱離の経路が全温度範囲において主要となる (Fig.6a).

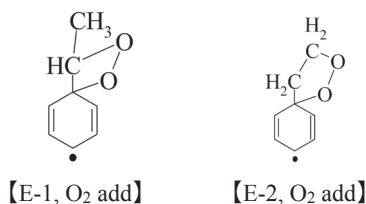
一方, [E-2] においては酸素付加型の活性化エネルギー *E<sub>a</sub>* は酸素の結合する位置の違いより [E-1] の時の約 120 kJ mol<sup>-1</sup> から約 70 kJ mol<sup>-1</sup> へと低下する. そのため, [E-2]

については Fig.6b に示すように低温域 ( $T < 800$  K) においては活性化エネルギー  $E_a$  が最も小さい酸素付加型 (Fig.5a) の経路がほぼ 100% の割合で進行する。ところが、高温 ( $T > 800$  K) になるに従い、前指数因子 ( $A$  係数) の小さい酸素付加型経路に代わって前指数因子 ( $A$  係数) の大きい  $\text{HO}_2$  脱離型の反応経路が主要になってくる。

【nPr-3】においては【E-1】、【E-2】において存在しない (1,3) 水素移動 (Fig.5e) が進行可能となる。この (1,3) 水素移動反応は酸素付加型 (Fig.5a) と同様、活性化エネルギー  $E_a$  が  $75 \sim 95 \text{ kJ mol}^{-1}$  と小さく、低温域 ( $T < 800$  K) において酸素付加型 (Fig.5a) と競合する。しかし、酸素付加型の反応経路は前指数因子 ( $A$  係数) が小さいため温度上昇とともに減少し、逆に、前指数因子 ( $A$  係数) の大きな  $\text{HO}_2$  脱離型経路が主要な経路として増大する。(1,3) 水素移動の反応経路の前指数因子 ( $A$  係数) は中程度であるが、 $\text{HO}_2$  脱離の前指数因子 ( $A$  係数) が (1,3) 水素移動より 1 桁ほど大きいことにより、高温域 ( $T > 800$  K) では  $\text{HO}_2$  脱離が主要となり、(1,3) 水素移動の反応経路の寄与は減少する。このように、本計算結果においてはすべての系で温度上昇とともに  $\text{HO}_2$  の収率が増大する。これまで、Taatjes ら[23]は Herriott 型多重反射による周波数変調赤外吸収分光法を用いた実験によりアルキル ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) ラジカル +  $\text{O}_2$  の反応系で温度上昇とともに  $\text{HO}_2$  収率が増大する実験事実を確認しており、本計算結果はこのような過去の実験事実とも対応している。このように、Table 2 で示された各反応経路の活性化エネルギー  $E_a$ 、前指数因子  $A$  の値に  $\text{RO}_2$  ラジカルの分子構造の特徴を考慮することで、 $\text{RO}_2$  水素異性化反応の分岐率を予測することが可能である。低温酸化における  $\text{HO}_2$  の生成と  $\text{RO}_2$  ラジカルの水素異性化反応による  $\text{QOOH}$  の生成の割合は 3 節で示した低温酸化反応における連鎖停止と連鎖分岐の比率を支配する重要な因子であるため、より詳細かつ定量的な検討が今後重要になると思われる。

#### 4.4. アルキルベンゼン系における酸素付加型反応の後続反応過程

前節の計算結果によると酸素付加型の反応経路が低温域 ( $T < 800$  K) において重要であることが示唆された。このように生成した酸素付加型生成物【E-1,  $\text{O}_2$  add】、【E-2,  $\text{O}_2$  add】(以下に構造を図示)



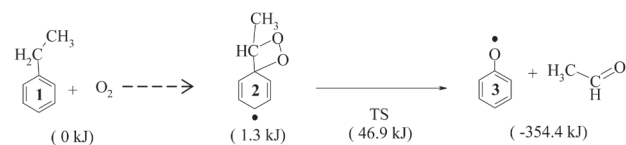
が後続反応過程を経ることなく逆反応により  $\text{RO}_2$  に戻るのか、それとも、さらなる後続反応を経由して分解するのかがアルキルベンゼン系の着火機構を考える上で重要であると思われる。そこで、【E-1】、【E-2】の酸素付加によりに

おいて生成する【E-1,  $\text{O}_2$  add】、【E-2,  $\text{O}_2$  add】の後続反応について量子化学計算による経路探索を行った。

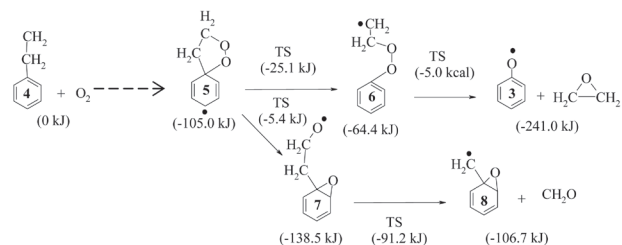
Fig.7a, Fig.7b がその後続反応過程の各経路を示した概略図である。図には CBS-QB3 法により計算された遷移状態および中間体の全エネルギーを反応系【E-1】+  $\text{O}_2$  または【E-2】+  $\text{O}_2$  を基準にして括弧内に示してある。

Fig.7a に示すように、【E-1,  $\text{O}_2$  add】の後続反応の反応経路は過去の研究成果であるベンジル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) ラジカルの酸素付加体の後続反応過程[20]と類似した経路により進行する。今回の計算で得られた酸素付加体からアセトアルデヒド ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) とフェノキシ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ) ラジカルを生成する経路の反応障壁の大きさは  $45.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、ベンジル ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) ラジカルの酸素付加体からフェノキシ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ) ラジカルとホルムアルデヒド ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) を生成する時の反応障壁の大きさ  $52.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  とほぼ等しい[20]。しかし、この後続反応の反応障壁は反応始原系 (【E-1】と酸素分子) の全エネルギーより  $46.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比較的高く、高温領域にならないとこのような分解経路は進行しないこともわかる。

##### (a) 【E-1, $\text{O}_2$ add】



##### (b) 【E-1, $\text{O}_2$ add】



##### (c) 【E-2, epoxide】(ring cleavage)

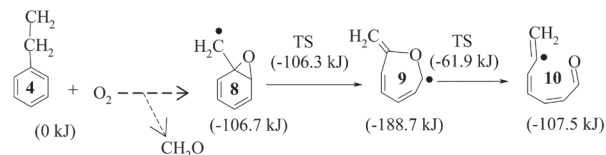


Fig.7 Schematic figures for the subsequent reactions of (a) 【E-1  $\text{O}_2$  add】、(b) 【E-2  $\text{O}_2$  add】 and (c) 【E-2 epoxide】.

一方、【E-2,  $\text{O}_2$  add】の後続過程は Fig.7b に示すように、酸素付加体の O-O 結合が切断されるか、C-C 結合が切断されるかで 2 通りの分解経路が存在する。いずれの経路も反応始原系 (【E-2】と酸素分子) の全エネルギーに対して発熱であり、大きな障壁がない。また、O-O 結合を切断して生成した化合物 (【E-2 epoxide】、Fig.7 の化合物 8 はさらに 7 員環構造を経由してベンゼン環を開裂する経路が発熱経路として存在することも量子化学計算による後続反応経路の

探索で明らかになった (Fig. 7c).

ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) の水素引き抜きで生成するフェニル (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ラジカルが酸素分子と反応して環構造が開裂する経路が存在することはこれまでも Tokmakov ら[24]の量子化学計算により示されていたが, 本計算によりアルキルベンゼン系の低温酸化においてもベンゼン環の開裂を伴う反応が存在することがわかった. 芳香環はその共鳴安定化構造より反応性が低い一方, 環が開裂するとその酸素分子に対する反応性は大きく変化すると考えられ, 着火特性にも影響すると考えられる. 実際の燃焼系においては窒素やアルゴン等の不活性ガスと C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ([E-2]) と酸素分子の反応で生成する中間体とが衝突することで内部エネルギーを失い, 失活する過程[25]がある. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ([E-2]) と酸素分子とが反応して衝突失活を受けずにベンゼン環の開裂反応が進行するかどうかは RRKM 計算に基づくマイクロカノニカルな速度定数と分子間衝突過程によるエネルギー移動過程との競合過程を考慮する必要がある. 今後, この反応経路に関して更なる検討を加え, 酸素付加体の後続反応過程およびベンゼン環開裂過程の有無について検討を加えて行く予定である[26].

## 6. まとめ

アルキルベンゼンの着火反応機構について量子化学計算による検討を加えた. 低温酸化における負の温度係数域に関連する R + O<sub>2</sub> ⇌ RO<sub>2</sub> の平衡定数の計算, RO<sub>2</sub> の各種水素異性化反応経路の遷移状態の探索とその構造およびエネルギーに基づく活性化エネルギーと前指数因子の決定を行った. その結果, アルキルベンゼン系分子自身の特徴よりもアルキルベンゼンへの酸素分子の結合位置が反応性および反応経路に大きく影響を与えることが示唆された. また, アルキルベンゼンの低温酸化反応で重要な反応経路として示唆された酸素付加体の後続反応の経路探索を行った結果, アルキルベンゼンの低温酸化反応によるベンゼン環開裂に到る発熱経路の存在が示唆された. 最後に, このようなベンゼン環開裂反応のアルキルベンゼン着火機構への影響についても議論した.

## 謝辞

本研究を実施するにあたって, 福井大学 酒井康行博士, 安東弘光教授, 東京大学 三好明准教授, 越光男教授のご助言を頂いた. 本研究の一部は科研費 B (23360091) の助成を受けたものである. ここに記して謝意を表す.

## References

- Diehl, J.W., Finkbeiner, J. W., and DiSanzo, F.P., *Anal. Chem.* 67: 2015-2019 (1995).
- Barbella, R., Ciajolo, A., D'Anna, A.D., Bertoli, C., *Combust. Flame*. 77: 267-277 (1989).
- Brezinsky, K., Linteris, G.T., Litzinger, T.A., and Glassman, I., *21th Symposium (International) on Combustion*, 833-840 (1986).
- Roubaud, A., Minetti, R., Sochet, L.R. *Combust. Flame*. 121: 535-541 (2000).
- Murakami, Y., Oguchi, T., Hashimoto, K., Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. A*. 113: 10652-10666 (2009).
- Silva, G., Bozzelli, J.W., *Comb. Flame*. 157: 2175-2183 (2010).
- 三好明, 日本燃焼学会誌, 51: 175-181 (2009).
- Pfaendtner, J., Yu, X., Broadbelt, L.J., *J. Phys. Chem. A*. 110: 10863-10871 (2006).
- Zhu, L., Bozzelli, J.W., Kardos, L.M., *J. Phys. Chem. A*. 111: 6361-6377 (2007).
- Frisch, M. J. Et al. *Gaussian 03*, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Becke, A.D., *J. Chem. Phys.* 98: 5648-5652 (1993).
- Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A. *J. Chem. Phys.* 110: 2822-2827 (1999).
- Gilbert, R. G.; Smith, S. C.; Jordan, M. J. T. *UNIMOL Program Suite*, 1993 (calculation of falloff curves for unimolecular and recombination reactions). Available from the authors at School of Chemistry, Sydney University, NSW 2006, Australia or by e-mail to gilbert@chem.usyd.edu.au.
- Miller, J.A.; Pilling, M.J.; Troe, J. *30th Symposium (International) on Combustion*, 43-88 (2005).
- Westbrook, C.K. *28th Symposium (International) on Combustion*, 1563-1577 (2000).
- Benson, S.W., *J. Am. Chem. Soc.* 87: 912-179 (1965).
- Roubaud, A.; Lemaire, O.; Minetti, R.; Sochet, L.R. *Comb. Flame*. 123: 561-571 (2000).
- Pilling, M.J., *Low Temperature Combustion and Autoignition*, vol. 35 (Comprehensive Chemical Kinetics), Elsevier (1997).
- H.Sun.; Bozzeli, J.W. *J. Phys. Chem. A*. 108: 1694-1711 (2004).
- Murakami, Y., Oguchi, T., Hashimoto, K., Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. A*. 111: 13200-13208 (2007).
- Merle, J.K.; Hayes, C.J.; Zalyubovskiy, S.J.; Glover, B.G., Miller, T.A., Hadad, C.M., *J. Phys. Chem. A*. 109: 3637-3646 (2005).
- Benson, S.W., *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. (2nd Edition), John Wiley & Sons Inc. (1976).
- Taatjes, C.A., *J. Phys. Chem. A*. 110: 4299-4312 (2006).
- Tokmakov, I.V.; Kim, G-S.; Kisov, V.V.; Mebel, A.M.; Lin, M.C., *J. Phys. Chem. A*. 109: 6114-6127 (2005).
- Grigoleit, U., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3: 2191-2202 (2001).
- Murakami Y. et al., *Int. J. Quant. Chem.*, accepted for publication (2011).