

# 燃焼の化学反応経路探索:アルキルベンゼンの着火特性と低温酸化反応機構

(八戸高専) 村上 能規

## 1. 緒言

アルキルベンゼンはガソリン中に多く含まれ、その着火反応機構は自動車エンジンの着火特性を制御する上で重要である。キシレンは芳香族化合物であるトルエンと類似構造を持ち、その着火特性はトルエンと類似していることが予想される。ところが、予想に反して急圧縮機等によるキシレン異性体の着火性においてはオルトキシレンがメタ、パラキシレンに比べ、着火時間が短く、反応性が極めて高い。このような着火特性の違いについて、非経験的分子軌道法による反応経路解析を用いることで検討を行った。

## 2. 計算方法

研究では Gaussian03 を使用し、各種安定分子及び遷移状態の構造を B3LYP/6-311G(d,p)で最適化した後、CBS-QB3 法によりエネルギーを算出した。遷移状態についてはその構造において振動計算および IRC 計算を行うことで確認を行った。

## 3. 結果および考察

キシレンの着火の初期反応過程について検討するため、*o*-xylyl, *m*-xylyl, *p*-xylyl ラジカルと酸素分子の各反応経路について、量子化学計算によりその反応熱の推定を行った。その結果、*o*-xylyl, *m*-xylyl, *p*-xylyl いずれにおいても各反応経路の反応熱はベンジルラジカルと酸素分子の各反応経路の反応熱と大きな違いがなく、熱化学的な平衡の違いが各キシレンの着火特性の差異の原因ではないことが示

唆された。そこで、さらに、*o*-キシレンの高い着火特性を示す理由を検討するため、*o*-キシレンの着火初期過程で重要な *o*-xylyl+O<sub>2</sub> の反応初期経路を探索した。その結果、*o*-xylyl ラジカルの場合においては、オルト構造特有の 7 員環構造をした遷移状態 TS1 を経由する水素移動反応経路が存在し、その反応障壁は 4 中心、6 中心の反応障壁の大きさ(各 16.7 kcal, 9.3 kcal)と比較しても約 0.6kcal と小さいことが分

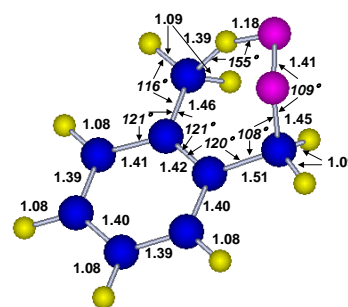


図 1. 遷移状態(TS1)の構造

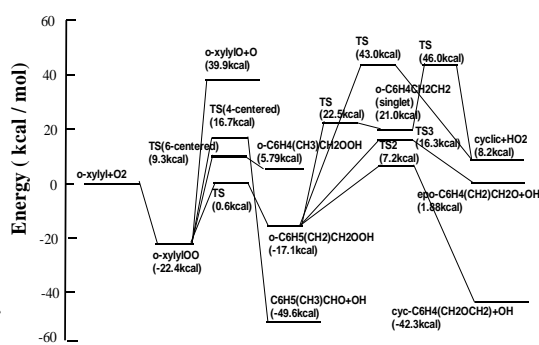


図 2. *o*-xylyl+O<sub>2</sub> のポテンシャルエネルギーダイアグラムである。つまり、低温酸化の条件においては TS1 を経由して *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OOH を生成、さらに分解して OH ラジカルを生成、このことが結果的に高い着火特性を持つ理由と考えている。

【参考文献】 Y.Murakami et al., *J.Phys.Chem. A*, 113, 10652; (2009); *J.Phys.Chem.A*, 111, 13200 (2007); *Int. J. Quant. Chem.* 112, 1968 (2012)