

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 邢 嘉驊

本論文は「Chemical Kinetics Studies on the Reactions of Alkylperoxy Radicals with NO(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)」と題し、大気化学において重要な役割を果たす表題の反応について、反応速度定数を実験的に測定し、反応性を系統的に理解することを目的としたものである。論文は全 7 章から成り、第 1 章では研究の背景および目的、第 2 章では本研究におけるペルオキシラジカルの測定手法、第 3 章ではメチルペルオキシラジカルと一酸化窒素 (NO) の反応に関する測定について述べている。第 4 章では一連の炭素級数の異なるアルキルペルオキシラジカルに関する測定結果、第 5 章ではペルオキシラジカルの構造と反応性の関係についての考察を示し、第 6 章で研究成果をまとめている。続く第 7 章は付録であり、ヒドロペルオキシラジカル - 水錯体の検出を試みた実験について記したものであるが、成功には至らなかったもので、以下では省略する。

第 1 章は、研究の背景について述べたものであり、対流圏大気中でアルキルペルオキシラジカルを生成する有機化合物の光酸化過程、対流圏オゾン生成におけるペルオキシラジカルと NO の反応の重要性、そして、その反応速度定数を測定する意義について述べている。

第 2 章では、本研究の実験手法について述べている。第 1 節では、アルキルペルオキシラジカルの速度論的研究における既往の測定法と、新たに開発された本研究における手法の比較を行っている。測定手法であるレーザー光分解 / 負イオン化質量分析法では、ペルオキシラジカルを選択的に検出しながら実時間測定が可能であること、炭素数の多いアルキルペルオキシラジカルを親質量数で検出できることがこの手法の独自性であり、長所であるとしている。第 2 節以降は、実験装置、実験手法の詳細について述べている。

第 3 章は、メチルペルオキシラジカルと NO の反応の測定結果をまとめたものである。この反応については既に多くの速度定数の測定が行われているが、新たな手法による測定によって既往の研究結果に見られる不一致を解決することが重要であることを述べ、得られた速度定数の妥当性に関する考察が行われている。2 種類のラジカル前駆体を用

いた実験では、見かけ上異なった結果が得られたが、前駆体による副反応の影響の違いを適切に考慮した解析では、測定結果が一致することを示している。

第4章では、炭素級数の異なるアルキルペルオキシラジカル（エチル-、イソプロピル-、および *tert*-ブチルペルオキシラジカル）と NO との反応速度定数についての測定および解析結果について述べている。得られた速度定数と既往の研究結果との比較を行い、異なる種類のアルキルペルオキシラジカルでは、考慮すべき副反応にも違いがあることが指摘されている。

第5章では、反応速度定数を決定する物理化学的要因について考察している。本研究で測定された反応の速度定数を支配するのは、反応物のアルキルペルオキシラジカル (RO_2) と NO が再結合して、過酸化亜硝酸エステル中間体 (ROONO) を生成する反応の入口のポテンシャル面であるとし、量子化学計算を用いた解析では、この反応の反応物と中間体の構造およびエネルギーに関する議論を行っている。第3節では、反応物と中間体の構造の比較から、アルキルペルオキシラジカルの炭素級数の違いによる反応速度定数の違いと、立体因子の関係を定性的に示している。第4節では、速度定数と反応のエントロピー変化の関係から、立体因子の影響のより定量的な説明を試みている。反応物と中間体のエネルギー差には有意な変化は認められないのに対し、測定された速度定数と反応エントロピー変化の間にはよい相関関係が見いだされ、この反応の速度定数においては、エントロピー的要素が重要であることを述べている。

第6章は本論文のまとめであり、研究の成果として、(1) 新しい手法によって4種のアルキルペルオキシラジカルと NO との反応速度定数を測定したこと、(2) この反応の速度定数を決定している因子をある程度定量的に説明できたことを挙げている。また今後の展望として、類似の反応において、大気化学モデルで必要とする未知のアルキルペルオキシラジカルと NO との反応速度定数の予測の手段になる可能性を示している。

以上要するに、本論文は、アルキルペルオキシラジカルと NO との反応について、実験と考察により、その速度定数と反応性の系統的な理解に新しい知見を与えるものであり、大気化学および化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。

