

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小山 貴裕

一酸化炭素 (CO) が OH ラジカルによって酸化されて二酸化炭素になる反応は、炭化水素の酸化反応の最終ステップとなる反応であり、燃焼化学で極めて重要な反応である。また、この反応は大気化学でも重要である。大気化学では、大気中の様々な微量成分が OH ラジカルにより酸化される反応が鍵となっているが、大気中の OH ラジカルの存在量を規定しているのが、この OH と CO との反応であるとされている。この反応は、複雑なステップを経て進行すると考えられているが、その中で重要な役割を果たしているのが HOCO ラジカルである。このラジカルは、非直線な平面構造をとり、*trans*-型と *cis*-型の二つの異性体を持つ。反応はこの二つの異性体を経由して進むと考えられているが、これまで気相の分光では、*trans*-型のみが検出されていた。本研究では、*cis*-型の異性体のスペクトルを初めて観測し、その構造を精密に決定することに成功した。これまでの研究では、気相中で *cis*-型が検出されていなかったにもかかわらず、本研究で用いた超音速ビーム中では二つの異性体はほぼ同量生成していることも明らかにした。

更に本研究では、この HOCO ラジカル単体のみならず、このラジカルを含む分子錯体を 2 種類検出し、その構造を明らかにした。その一つは、上記の反応系の反応物である一酸化炭素と HOCO との錯体であり、もう一つの系は水分子と HOCO との錯体である。特に、一酸化炭素と OH ラジカルの反応に対して水分子の存在がその反応速度に大きな影響を与えていることが知られており、これには水分子と HOCO との錯体形成が寄与しているとされていた。そのため、その分光学的検出が期待されていたものであり、本研究で初めてその存在を確認することができたことの意義は大きい。いずれの錯体も閉殻分子同士が結合した類似錯体に比べ、分子間結合距離がかなり短くなっていることが見いだされ、このようなラジカル錯体の特異性の一端を明らかにしている。

論文は全体で 5 章からなり、第 1 章は一般的な導入にあてられている。ここ

では HOCO を含むフリーラジカル、更にフリーラジカルを含むラジカル錯体の分光学的な研究の意義が示され、その中で特に、OH+CO の反応の意義、その反応の理解に対して HOCO ラジカルの研究の重要性が位置づけられている。第 2 章は実験装置の説明に当てられており、純回転スペクトルの観測に用いたフーリエ変換マイクロ波分光法と、その分光法と組み合わせて使用する二重共鳴分光法の詳細が説明されている。また、研究対象となったラジカル、ラジカル錯体の生成・検出の鍵となった、パルス放電ノズルと、それを用いた不安定分子種の生成法の説明がなされている。

第 3 章以降は実際の結果が示されている。まず第 3 章は、*cis*-HOCO の実験、解析と得られた結果に基づく議論にあてられている。実験に先立って行われた高精度の分子軌道計算を援用し、*trans*-型も含め二つの異性体の構造を精密に決定している。また、決定した超微細相互作用定数から、二つの異性体間の不对電子軌道の違いを論じている。第 4 章は CO-HOCO 錯体の実験、解析と得られた結果に基づく議論にあてられている。この錯体では *trans*-HOCO の OH の先に CO 分子の炭素原子が OH 基の方向に向け結合していることを明らかにし、分子間の結合距離を決定した。さらに、第 5 章では H₂O-HOCO の実験、解析と得られた結果に基づく議論が示されている。この錯体も *trans*-HOCO の OH 基の先に水分子が、水の酸素原子の孤立電子対を向けた形で結合していることを明らかにした。この錯体の場合は、水分子が大振幅運動をしており、水分子の二つの水素原子が交換可能で等価な核として振る舞っていることを、観測したスペクトルから明らかにした。

このように、本研究は、大気化学や燃焼化学で重要と考えられているフリーラジカルと、それを含む分子錯体を取り上げ、その詳細を明らかにしたもので、その学術的な価値は極めて高いと評価できる。なお、これらの研究結果のうち、単体の HOCO の研究成果と HOCO と CO との錯体の研究成果は、すでにそれぞれ 1 報ずつの論文として印刷公表されている。引き続き HOCO と H₂O との錯体の研究結果を 1 報の論文として投稿準備中である。これらの結果は、遠藤泰樹、住吉吉英、船戸渉との共同研究であるが、ほとんどすべての内容は論文提出者が主体となり実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

よって審査委員会は、本論文を博士（学術）の学位請求論文として合格であると認定する。