

審査の結果の要旨

氏名 邱 鈞霆

本論文は、アルケンのオゾン酸化反応により生成するクリーギー中間体の気相及び気液界面上での反応機構を明らかにすることを目的としている。赤外レーザー吸収分光法による気相におけるクリーギー中間体の検出方法を確立し、二酸化硫黄 (SO_2) および二酸化窒素 (NO_2) との反応速度定数を決定するとともに、エレクトロスプレー質量分析法を用いて気液界面におけるクリーギー中間体の反応性について議論している。

本論文は 5 章からなる。第 1 章は緒言であり、研究背景と目的について述べている。アルケンのオゾン酸化における気相でのクリーギー中間体の生成機構、検出方法及び反応過程について概説し、大気化学におけるクリーギー中間体の気相反応の重要性について述べるとともに、気液界面等の多相におけるクリーギー中間体の反応の重要性や研究目的について論じている。

第 2 章では、赤外レーザー吸収分光法を用いた最も小さいクリーギー中間体である CH_2OO の測定方法について述べている。連続発振量子カスケードレーザーを検出光源とした赤外レーザー吸収分光法を開発し、 CH_2OO の検出方法を確立するとともに、 CH_2OO の中赤外域の吸収スペクトルの測定並びにスペクトルシミュレーション解析を行っている。開発した手法は、FTIR を用いた従来の分光法に比べ、高感度・高精度に CH_2OO を検出可能であると論じている。

第 3 章では、第 2 章で開発した赤外レーザー吸収分光法を用いて、 CH_2OO と SO_2 および NO_2 の反応速度定数の測定を行っている。 CH_2OO と SO_2 の 295 K における反応速度定数は、 $(3.6 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると決定しており、既報値との整合性から開発した検出手法がクリーギー中間体の反応速度論研究を行う上で有用であると論じている。 CH_2OO と NO_2 の 295 K における反応速度定数は、 $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると決定しており、測定手法並びに解析手法の妥当性から測定値の正当性を論じている。

第 4 章では、クリーギー中間体の前駆物質を含む超純水とアセトニトリルのマイクロジェットに O_3/O_2 ガスを吹き付け、反応生成物をエレクトロスプレー質量分析計で測定することにより、気液界面におけるクリーギー中間体の反応性について論じている。気液界面では、テルペン類のオゾン酸化で生成するクリーギー中間体は気相とは異なり分解反応が抑制され安定化することを利用し、その反応性について検討している。セスキテルペン類である β -カリオフィレンのオゾン酸化で生成するクリーギー中間体の気液界面における反応性について、安息香酸とオクタン酸を対象に生成物の質量分析を行い、安息香酸に比べオクタン酸との反応性が高いことから、有機酸の気液界面での分子配向と

表面活性が反応性に影響を及ぼしていると結論している。気液界面における 5 種のモノテルペン類とオゾンとの酸化反応について分子構造の違いによる反応性をクリーギー中間体の生成量から検討したところ、気相における反応性とは異なることを明らかにしている。さらに、気液界面において 5 種のテルペン類のオゾン酸化により生成したクリーギー中間体とオクタン酸およびモノテルペン類の大気酸化の主生成物である *cis*-ピノン酸との反応性について検討している。 α -テルピネンのオゾン酸化で生成したクリーギー中間体はオクタン酸と *cis*-ピノン酸に対して反応性を示す一方で、他のモノテルペン類のオゾン酸化で生成したクリーギー中間体はオクタン酸と *cis*-ピノン酸との反応性をほとんど示さないことから、モノテルペン類由来のクリーギー中間体の反応性には共役二重結合の存在が重要であると論じている。

第 5 章では以上の結果を総括し、今後の展望について言及している。

なお、第 2 章、第 3 章、第 4 章の一部は、S. Enami, S. Ishizuka, A. J. Colussi, K. Tonokura との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析・考察を行ったものなので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は、気相におけるクリーギー中間体の反応性を研究するための赤外レーザー吸収分光法を開発した上で CH_2OO と SO_2 および NO_2 との反応速度定数を決定し、さらに、気液界面においてクリーギー中間体の反応性が気相反応とは異なることを明らかにしている。これらの成果は、クリーギー中間体の大気中での化学反応機構の解明に大きく貢献することが期待される。このように本論文の内容は環境システム学の進展に大きく貢献するものであり、博士論文としての質を十分に備えているものと評価する。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1976 字