


平成16年3月 16日

氏名 刑 嘉 驛 

21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	しん じゃん 刑 嘉 驛	生年月日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部5号館	
申請時点での 学年	博士課程 2年	
研究題目	ペルオキシラジカルの反応性に関する研究	
指導教官の所属・氏名	工学系研究科 化学システム工学専攻 三好 明	

I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

大氣中に放出された有機化合物は、その光分解過程においてペルオキシラジカル (RO₂) を生成することが知られている。大氣中における有機ペルオキシラジカルの主な消失過程は、NO との反応と他のペルオキシラジカル (主に HO₂) との反応であるが、汚染大氣中では NO との反応が専ら進行し、光化学スモッグの原因となるオゾンを生産する。RO₂ と NO の反応速度はオゾン濃度を決定する上で重要な要素になるが、大氣中には種々の有機化合物が放出されているのに対し、それらから派生する RO₂ の反応速度については信頼できる実測データが乏しい。本研究では、レーザー光分解と負イオン化質量分析法を合わせた新しい方法により、RO₂ を選択的に検出し、それらの主要な反応の速度定数を測定する。これまでにメチルペルオキシラジカル (CH₃O₂) と NO、エチルペルオキシラジカル (C₂H₅O₂) と NO との反応の速度定数を求めた。現在、投稿論文を準備中である。

ラジカルの存在する反応系では、目的の反応以外に様々な副反応や後続反応が起きるため、実験ではそれらの影響を考慮するために、同じ RO₂ の生成に 2 つ以上の前駆体を用いて検討を行った。また、測定結果の解析では、擬一次反応または 2 次反応と仮定した解析解を使ってフィッティングを行ったあと、反応モデルを使って副反応の影響を確かめた。CH₃O₂ と NO の反応に関する実験では、アセトンを用いた時に CH₃O₂ の再生反応が干渉していたが、ヨウ化メチルを前

駆体を用いた場合には副反応の干渉は見られなかった。ヨウ化メチルを前駆体にした実験で得られた速度定数を使って、アセトンを用いた実験結果を反応モデルによって再現することができた (図 1)。また、C₂H₅O₂ と NO の反応では、前駆体にヨウ化エチル、臭化エチルを用いた場合は副反応の干渉が無視でき、2 次反応解析でどちらも同じ速度定数が得られた。前駆体にエタン/四塩化炭素を用いた場合には副反応の大きな干渉が見られたが、ヨウ化エチルの系で得られた速度定数を使い、副反応考慮した反応モデルにより実験結果を再現することができた。(図 2)

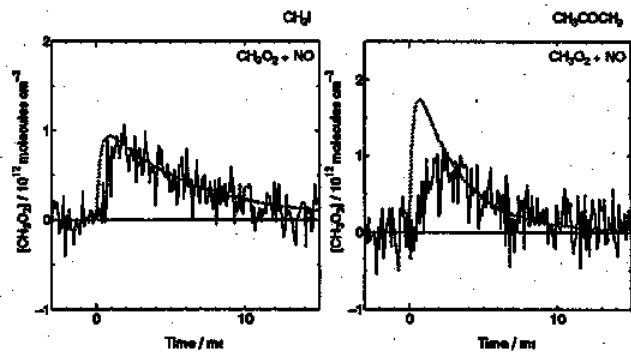


図 1 シミュレーションと実測の比較(CH₃O₂ + NO)

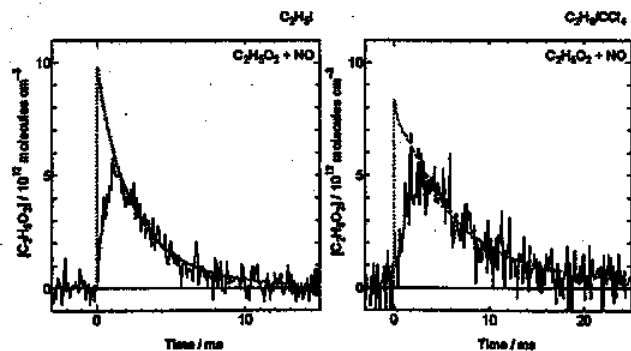


図 2 シミュレーションと実測の比較(C₂H₅O₂ + NO)

氏 名 邴嘉驊

II (1) 學術雜誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

なし (現在準備中)

氏 名 邢 嘉 驊

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

1. 第9回大気化学討論会(2003年5月28-30日、伊香保)

「負イオン化質量分析法によるRO₂とNOの反応速度の測定」

シンジャワ、永井陽子、楠原正之、三好明(東大院工)

2. Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium (Kyoto, Japan, July 24-25, 2008)

"Kinetic Studies on the Reactions of Alkyl Peroxy Radicals with NO"

Jia-Hua Xing, Yoko Nagai, Masayuki Kusuhara, Akira Miyoshi (The University of Tokyo)