

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Elucidating transformation products and its formation mechanism during advanced oxidation processes of organic compounds by in silico and experimental approaches
著者(和文)	DWINANDHADhimas
Author(English)	Dhimas Dwinandha
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12598号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:藤井 学,鼎 信次郎,吉村 千洋,内海 信幸,中村 隆志
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12598号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Dhimas Dwinandha	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	藤井 学	准教授	中村 隆志	准教授
	審査員	鼎 信次郎	教授		
		吉村 千洋	教授		
内海 信幸		准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Elucidating transformation products and its formation mechanism during advanced oxidation processes of organic compounds by in silico and experimental approaches (in silico および実験的アプローチによる有機化合物の促進酸化処理における変換生成物およびその生成機構の解明)」と題して、全5章から構成される。これまで、新興汚染物質のみならず水処理過程で発生・残存する変換生成物を検出・評価することの重要性について指摘されているが、有機化合物から種々の変換生成物が生成されることやその生成過程が複雑多岐にわたること、さらには網羅的に検出・評価する技術が未発達であることなどを理由に、変換生成物の種類やその生成機構については不明な点が多い。そこで、本研究では、高分解能質量分析を用いた非標的スクリーニング解析等の実験的アプローチに加え、量子化学計算や機械学習による in silico アプローチを駆使することで、促進酸化処理における変換生成物とその生成機構を明らかにすることを目的としている。

第1章「General Introduction (序論)」では、研究の背景・目的、論文構成・内容を述べている。

第2章「Theoretical Investigation of Reaction Mechanism for OH radical-mediated Phenol Oxidation using Quantum Chemical Calculation (量子化学計算による OH ラジカルを介したフェノール酸化反応機構の理論的研究)」では、OH ラジカル反応や求電子反応によりフェノールからヒドロキノンやカテコールなどの変換生成物が生成する酸化反応機構を対象として、異なる理論レベル (Hartree-Fock, B3LYP, M06-2X) を用いた量子化学計算を実施し、遷移状態理論や福井関数等も活用することで、ラジカル反応機構 (反応部位や反応速度) の予測精度を検討している。その結果、M06-2X を用いた計算において変換生成物反応機構の予測精度が最も高く、多環式反応系において有用であることが示されている。一方で、一部の反応経路において反応速度定数の理論値が低く算出されるケースが見られ、分散効果等が予測精度に及ぼす影響を含め詳細な検討が必要であることも明らかとなった。

第3章「Interpretable Machine Learning and Reactomics Assisted Isotopically Labelled FT-ICR-MS for Exploring Reactivity and Transformation of Natural Organic Matter During UV Photolysis (説明可能な機械学習とリアクトミクス支援型同位体標識 FT-ICR-MS による紫外線光分解における天然有機物の反応性と変換過程の解明)」では、同位体標識高分解能質量分析と説明可能な機械学習の活用により、紫外線照射下における天然有機物(NOM)の反応性に関する分子特性として、分子量や不飽和度、炭素酸化状態、ヘテロ原子の含有の有無 (N や S) が重要であることを示している。さらに、ネットワーク解析等を含む複数の反応解析を組み合わせることで、CHOS と CHO から構成される 11 の分子組成の光反応性が高く、紫外線照射下での種々の光化学反応に関与していることが示唆された。

第4章「Deciphering Lignin Reactivity and Transformations in UV Photolysis Studied by FT-ICR-MS and Interpretable Machine Learning (FT-ICR-MS と解釈可能な機械学習を活用した紫外線光分解におけるリグニンの反応性と変換過程の解明)」では、天然有機物の主要成分であるリグニンを対象に、紫外線照射下での反応性ならびに変換過程について調べている。その結果、天然有機物と同様に、リグニンの反応性において分子量や炭素酸化状態などが重要因子であることが明らかとなった。さらに、紫外線照射初期段階では、ヒドロキシル化やケトン化等の反応が主要である一方で、照射 72 時間以降では水酸基含有芳香族の脱アルキル化 (酸化・開裂) 反応等が支配的であることが示されている。以上のリグニンの反応機構に関する結果は、天然有機物の光分解挙動の把握においても重要な知見を提供する。

第5章「Conclusions and Recommendation (結論と今後の課題)」では、第2章から第4章までの結果をまとめるとともに、本研究結果を踏まえ、今後の課題や展望について言及している。

以上要するに、本研究は、高分解能質量分析や説明可能な機械学習等を用いて促進酸化処理での変換生成物の生成機構解明に取り組んでおり、有害な変換生成物の発生を未然に防止可能な水処理システムの構築に資する研究成果を提供しており、学術的に高く評価できる。よって、博士 (学術) 論文としての価値が十分であると認められる。