

[背景] 有機アミンは、化学吸収を利用した二酸化炭素の回収と貯蔵 (CCS) 技術で用いられる二酸化炭素吸着剤の有力な候補のひとつである。CCS 技術の実用化では、吸着剤やその劣化物としてアミン類が大気に放散される可能性がある。ガス状アミンおよびエアロゾルの健康への影響に加えて、大気中でのアミンの反応による分解生成物のうち毒性が高いニトロソアミンなどによる健康影響が懸念される。しかし、アミンが大気中で反応するきっかけは様々であり、どの様な反応経路で生成物が生じるのかは未解明である。本研究では、量子化学計算を用いてメチルアミンとオゾン O₃ との初期反応機構を理論的に解明し、反応速度定数を算出して実験の裏付けを行う。

[方法] 網羅的反応経路探索法である人工力誘起反応 SC-AFIR 法[1]を用いてメチルアミンと O₃ の反応経路を探索し、量子化学計算[M06-2X 法]により O₃ の結合形成解離を含む遷移状態(TS)と初期反応過程を決定した[2]。遷移状態理論による反応速度定数の算出に必要なエネルギー計算は CCSD 法および CCSD(T)法、分配関数は M06-2X/aug-cc-pVDZ 法での調和振動解析計算結果を用いた。ここでは得られた複数の素反応過程の速度定数の和から反応速度定数を決定した。なお、電子状態の多配置性を考慮した CASPT2 計算も実施した。基底関数には aug-cc-pVDZ を用いた。

[結果・考察] アミンと O₃ の初期反応過程は、i)炭素に結合した水素が O₃ により脱離、ii) 窒素に結合した水素が O₃ により脱離、iii) 窒素と O₃ 酸素の共有結合形成、に大別される。SC-AFIR 法で探索した範囲では、i)はモノ・ジ・トリメチルアミンで、ii)はモノ・ジメチルアミンで、iii)はジメチルアミンでのみ TS 構造が得られた[2]。反応速度定数 k は、Table 1 に示すように CCSD(T)法のレベルでのみ、実験と同じ $k[\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}_3] \ll k[(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{O}_3] < k[(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{O}_3]$ の速度定数の順番と桁数とを再現した。

Table 1. Kinetic rate constants k for amine and ozone reactions (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹).

	M06-2X	CCSD	CCSD(T)	Explt. [3]
CH ₃ NH ₂ + O ₃	4.70 × 10 ⁻¹⁷	1.44 × 10 ⁻²²	3.26 × 10 ⁻²¹	(7.4±2.4) × 10 ⁻²¹
(CH ₃) ₂ NH + O ₃	3.34 × 10 ⁻¹⁵	1.22 × 10 ⁻¹⁹	3.21 × 10 ⁻¹⁸	(1.67±0.20) × 10 ⁻¹⁸
(CH ₃) ₃ N + O ₃	1.70 × 10 ⁻¹⁵	6.47 × 10 ⁻²⁰	8.78 × 10 ⁻¹⁸	(7.84±0.87) × 10 ⁻¹⁸

モノメチルアミンでは、反応過程 i)における CCSD(T)法による相対エネルギーが低く、反応速度定数を決める主要な反応経路となった。ジメチルアミンでは、反応速度定数に主に寄与したのは反応過程 i)と ii)であった。また、反応過程 iii)と反応過程 ii)のうち後述する炭素を介する環状 TS 構造を経ない経路では相対エネルギーが高くなるか振動分配関数が他の TS 構造よりも減少し、反応速度定数への寄与が無視できる大きさになった。更に反応過程 i)– iii)に対応する主要な TS 構造および反応中間体・生成物の平衡構造 EQ を Figs. 1, 2 に示す。ここで、反応過程 iii)に相当する TS12/15 を経る反応速度定数の寄与は無視できた。一方、反応過程 ii)に相当する経路では、二つの炭素を介する環状の TS 構造(TS10/1、TS8/16)から得られた反応経路からの速度定数に対

する寄与が高くなった。加えて、更なる量子化学計算により EQ1、EQ16 から O₂ や HO₂...OH が形成する反応過程が初期反応よりも低い相対エネルギーで進むことが明らかになった。

なお、OH ラジカル構造を含む EQ13 生成には【窒素に結合した水素】と【二つの炭素を介する環状の TS 構造(TS8/16)】の両方の存在が必要である。従って、二つの炭素と環状構造を形成しない第 1 級アミンと窒素に結合した水素が存在しない第 3 級アミンでは OH ラジカル生成が進まないと考えられる。この様な第 2 級アミンにおいてのみ OH ラジカルが生成する理論的解釈は、実験での OH ラジカルの量子収率の測定結果[4]とも対応しており、実験結果を説明できる。

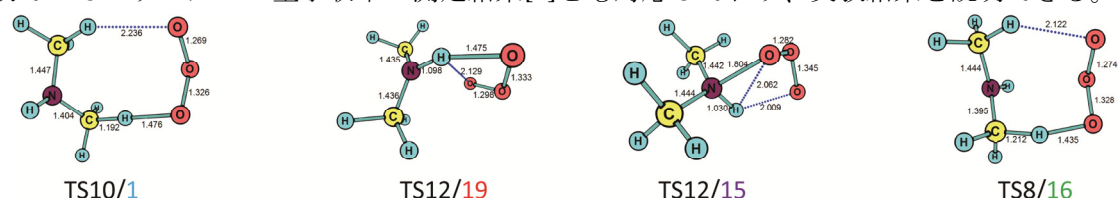


Fig. 1. TS structures between pre-reactant complexes (EQ10, EQ12, EQ8) and intermediates (EQ1, EQ19, EQ15, EQ16) for dimethylamine and ozone reactions.

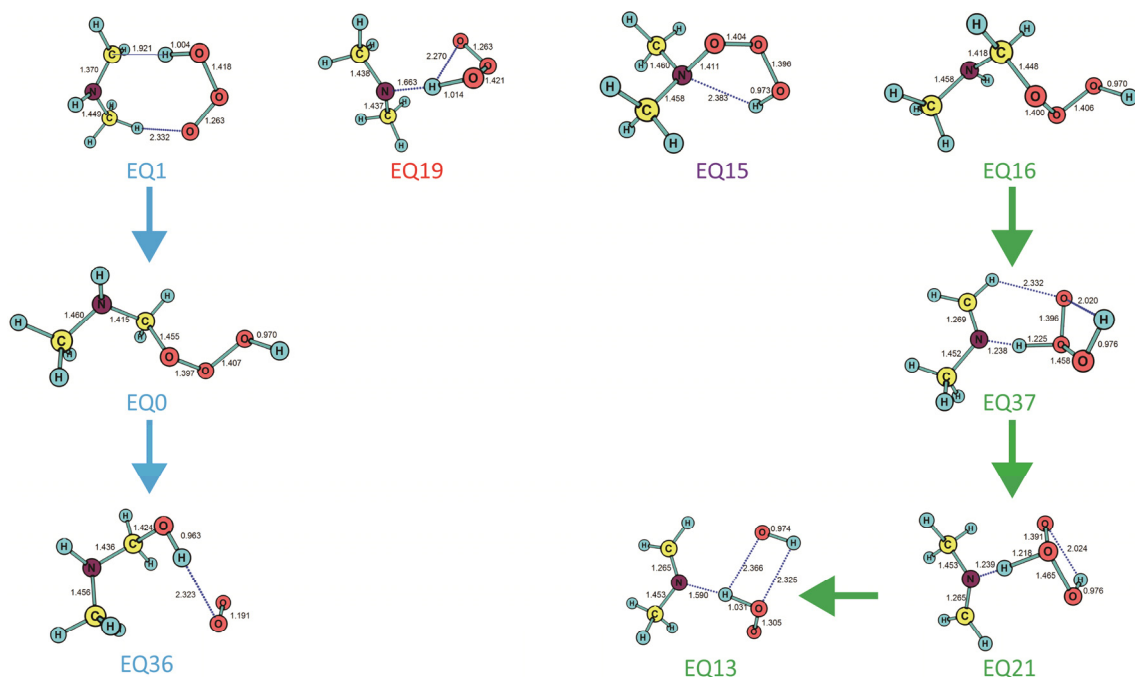


Fig. 2. EQ structures after initial reactions for dimethylamine and ozone.

[謝辞] 本研究は、主に国立環境研究所のコンピュータシステム(SGI UV 20)を用いて行なわれ、一部は自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの計算機を利用した。

[1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K., *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166–173. [2] 古濱; 今村; 前田; 武次, 第 31 回化学反応討論会, **2015**. [3] Tuazon E. C.; Atkinson R.; Aschmann S. M.; Arey J., *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 303–320. [4] Seta T.; Sato K.; Imamura T., 24th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, **2016**.