

## メチルアミン類のオゾン反応からのOHラジカル生成

国立環境研究所

○今村隆史, 佐藤圭, 古濱彩子

## OH-radical formation from the reactions of methyl amines with ozone

○Takashi Imamura, Kei Sato, Ayako Furuhashi

National Institute for Environmental Studies Japan

**【Abstract】** Although alkyl amines do not contain a C=C double bond, they are known to react with O<sub>3</sub>. Our recent theoretical study using a single-component artificial force induced reaction method suggested that the reactions proceed the H-atom abstraction from amine as an initial step and intermediates with the O<sub>3</sub>H character are formed as post-reaction intermediates. In this study, we examined if OH radicals were formed from the reactions of O<sub>3</sub> with dimethyl amine (DMA) and trimethyl amine (TMA) by using three different methods, i.e., measurements of relative rate, amine decay, and OH-tracer loss. Relative rate and amine loss kinetics showed the enhancement of amine loss in the absence of excess amount of OH scavenger, CO, which suggests the OH production from O<sub>3</sub> + amine reaction. Furthermore, O<sub>3</sub> + amine reactions led to the change of OH-tracer (1,3,5-trimethyl benzene) concentration. OH tracer loss relative to O<sub>3</sub> consumption gives the OH yields for the O<sub>3</sub> + DMA and TMA to be ~0.5 and ~0.3, respectively.

**【序】** 有機アミン類は様々な自然ならびに人為的な発生源から多岐に放出される悪臭を伴う有害物質である。近年では、化学吸着法を用いた CO<sub>2</sub> の回収・分離・貯留技術において、有機アミンが CO<sub>2</sub> の吸収剤の候補物質として挙がっており、特に開放系での利用では、有機アミンならびにその劣化物質の大気への放出も懸念される。大気中に放出された有機アミンは大気中に存在する水滴やエアロゾルへの不均一除去ほか、OH ラジカルをはじめとする大気酸化剤との反応によっても消失する。アルキルアミンは分子内に C=C 二重結合を有しないものの、O<sub>3</sub> と反応することが知られている[1]。最近我々は O<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応について、人工力誘起反応法を用いた反応経路探索を行った結果、反応の初期過程は、O<sub>3</sub> による H 原子引き抜き反応が主であり、エネルギー障壁後の反応中間体には HOOO 型の構造を有する中間体が存在する結果を得た[2]。(反応の最終生成物の探索までは行っていないが) HOOO 型錯体生成の経路が予想されることから、O<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応からの OH ラジカル生成の可能性が示唆される。そこで、本研究では、O<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応からの OH ラジカル生成収率を実験的に決定することを目的とした。

**【実験】** 実験は全て内容積 6m<sup>3</sup> の大気反応チャンバーを用いて、1 気圧室温条件で行った。なお、一級アミンの CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の反応は遅く十分な精度での OH 収率測定が困難なため、今回の実験では DMA ならびに TMA と O<sub>3</sub> との反応を測定対象とした。OH ラジカルの生成収率の見積もりは、1) DMA-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>3</sub>、TMA-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>3</sub> 反応系でのアミンとオレフィンの相対的な減少速度測定； 2) DMA-O<sub>3</sub>、TMA-O<sub>3</sub> 反応

系での二次反応条件下 ( $[O_3] \geq [amine]$ ) での DMA ならびに TMA の消失速度測定 ;  
 3) DMA (or TMA)–1,3,5-Trimethyl benzene (OH トレーサー : TMB) – $O_3$  反応系での  $O_3$  消失量に対する TMB 消失量の測定、の 3 つの方法を用いた。

### 【結果・考察】

1) 相対速度法 : 過剰の OH 捕獲剤 (CO) が存在する条件下では、DMA と  $C_2H_4$  は  $O_3$  反応のみで消失する。一方、CO 非存在下では、DMA ならびに  $C_2H_4$  は、 $O_3$  反応に加え、 $O_3$  反応で生成される OH ラジカルとの反応によっても消失するため、CO の有無による相対速度が異なる。過剰の CO 存在の有無の下で観測された DMA ならびに  $C_2H_4$  の相対減少率の違いを化学反応モデルで解析した結果、相対減少率の違いは  $O_3 + C_2H_4$  反応に加え  $O_3 + DMA$  反応からも OH ラジカルが生成されるとすることで、説明できることが分かった。

2) アミン減衰測定法 :  $O_3 + DMA$  反応で OH が生成される場合、生成された OH ラジカルは DMA との反応によって直ちに消失されるため、OH ラジカルの定常濃度は、 $[O_3]$  ならびに  $O_3 + DMA$  反応からの OH 生成収率 ( $Y_{OH}$ ) に比例する。一方、過剰の OH 捕獲剤 (CO) 存在下では DMA は  $O_3$  との反応によってのみ消失する。よって、CO 存在/非存在下での DMA の減衰速度の比から、 $Y_{OH} = 0.6 \pm 0.2$ 、と求められた。

3) OH トレーサー法 :  $[O_3] \ll [DMA]$  条件下での  $O_3 + DMA$  反応系に OH ラジカルとのみ反応する OH トレーサー (TMB) を添加して、TMB の減少量を測定した。

$O_3$  反応によって生成する OH ラジカル濃度は、消失した  $O_3$  濃度と OH ラジカル生成収率  $Y_{OH}$  で与えられる ( $[OH]_{prod} = \Delta[O_3]_{reacted} \times Y_{OH}$ )。一方、生成した OH ラジカルは、反応系に存在する DMA ならびに TMB との反応によって消失するが、TMB の消失量は OH ラジカル濃度ならびに  $OH + DMA$  と  $OH + TMB$  の消失速度比の関数として与えられる ( $\Delta[TMB]_{reactd} = [OH]_{loss} \times k_{OH+TMB} \cdot [TMB] / (k_{OH+TMB} \cdot [TMB] + k_{OH+DMA} \cdot [DMA])$ )。  $[OH]_{prod} = [OH]_{loss}$  であることから、OH ラジカルの TMB との反応による消失の割合変化させて、 $\Delta[TMB]_{reacted} / \Delta[O_3]_{reacted}$  を測定した結果を図 1 に示す。プロットの傾きから、 $Y_{OH} = 0.49 \pm 0.08$ 、と決定された。

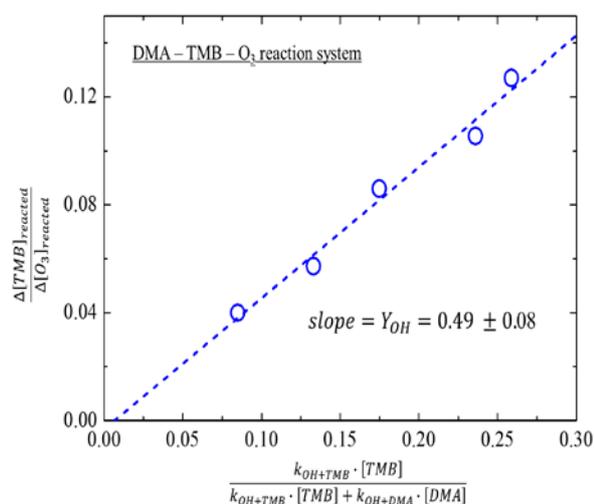


Fig. 1. Plot of  $\Delta[TMB]_{reacted}/\Delta[O_3]_{reacted}$  as a function of  $k_{OH+TMB} \cdot [TMB] / (k_{OH+TMB} \cdot [TMB] + k_{OH+DMA} \cdot [DMA])$ .

以上、3 つの異なる手法のいずれにおいても、 $O_3 + DMA$  反応からの OH ラジカル生成を支持する結果が得られ、OH 生成収率は  $Y_{OH} \sim 0.5$  と見積もられた。 $O_3 + TMA$  反応からの OH ラジカル生成も同様にして確かめられたが、 $Y_{OH}$  は  $O_3 + DMA$  反応に比べて小さい値 ( $Y_{OH} \sim 0.3$ ) と見積もられた。

### 【参考文献】

- [1] Tuazon et al., *Res. Chem. Intermediates*, **20**, 303 (1994)  
 [2] Furuhashi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **692**, 111 (2018)