

令和 4 年 6 月 30 日現在

機関番号：82659

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K12818

研究課題名（和文）オゾン - アルケン反応の大気質への影響を評価するための新たな化学反応スキームの構築

研究課題名（英文）Development of a new chemical reaction scheme for ozone-alkene reactions to assess air quality impacts

研究代表者

内田 里沙 (Uchida, Risa)

一般財団法人日本自動車研究所・環境研究部・研究員

研究者番号：10772725

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、アルケン - オゾン反応で生成するクリーギー中間体 (CI) が、大気質に及ぼす影響を評価する際に必要となるCIの生成収率の推定を試みた。対称アルケン（例：2 - ブテン）のオゾン反応では、syn-CIとanti-CIの2つの幾何異性体が生成する。既往の量子化学計算に基づき、syn-CIならびにanti-CIからの特徴的な単分子分解生成物がそれぞれOHラジカルならびにアルカンであると仮定した反応スキームを構築した。syn/anti体の生成分岐比推定のために構築したスキームの妥当性について、OHおよびアルカンの生成収率の圧力依存性やCI捕獲剤添加効果を測定し、反応スキームの妥当性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で構築したCIの幾何異性体に関する化学反応スキームを用いることで、これまで情報が不足していたCIの生成分岐比を推定することが可能となった。また、CIの単分子分解（OHラジカル生成経路）に関する反応スキームを実験的に検証できたことで、CIを含むオゾン - アルケン反応スキームの精緻化が可能になりつつある。これらの研究成果により、化学反応モデルの精度向上が期待でき、CI反応の大気質（OHラジカルや粒子状物質の生成）への影響評価を可能にするなど社会的意義があるといえる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we estimated the yield of Criegee intermediates (CIs) produced in the alkene-ozone reaction, which is necessary to assess the impact of the reaction on air quality. Ozone-alkene reactions are known to produce CIs and their co-products following the prompt dissociation of energized primary ozonides. In the case of symmetric alkene reactions (e.g. 2-butene and 3-hexene), two types of CIs, i.e., syn-CI and anti-CI, are produced. We developed a reaction scheme assuming that the characteristic unimolecularly decomposed products from syn-CI and anti-CI are OH radical and alkane, respectively, based on quantum chemical calculations. In the ozonolysis of symmetric alkene experiments, the validity of the scheme was confirmed by measuring the pressure dependence of the yields of OH radical and alkane formation and the effect of the addition of CI scavenger.

研究分野：大気化学

キーワード：オゾン反応 クリーギー中間体 OHラジカル アルカン 大気化学 化学反応論

### 1. 研究開始当初の背景

大気中のガス状の有機化合物 (**VOC**) は、大気汚染物質であるオゾンやエアロゾル (粒子状物質) の生成に深く関与している。**VOC** の中でもアルケンは、光化学反応によりオゾンを効率よく生成する。さらに、大気中に放出されたアルケンはオゾンと反応して、二次有機エアロゾル (**SOA**) や大気中で強い酸化力を持つ **OH** ラジカルを生成することが知られている。よって、都市域などのオゾン濃度が高い条件下では、アルケンのオゾン反応による大気質への影響は無視できないと報告されている。**VOC** が大気質に与える影響は、化学輸送モデルのサブモデルである化学反応モデルを用いて評価される。アルケンの光化学反応 (**OH** ラジカル反応) によるオゾン生成に関しては、多くの実験データに基づき、化学反応モデルで表現されている。しかし、アルケンの暗反応 (オゾン反応) による大気質への影響は、最新のモデルでも十分に考慮されていない。これは、この反応の中でも初期過程で生成されるクリーギー中間体 (**CI**) に関する化学反応スキームには未解明な部分が多く、各種パラメータ情報 (**CI** の生成量や反応速度など) も不足しているためである。よって、オゾン - アルケン反応の大気質への影響をモデルで正しく評価するためにも、オゾン - アルケン反応 (特に **CI** に関する) の化学反応スキームの構築が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、オゾン - アルケン反応の中でも **OH** ラジカル生成や **SOA** 生成に対して重要な役割をもつ **CI** に着目し、**CI** の反応分岐比や後続反応過程に関する科学的知見を得ることを目指した。特に基本の反応系である、**C=C** 二重結合間で対称性を持つアルケン (対称アルケン、**RCH=CHR**) のオゾン反応について調べた。オゾン - アルケン反応からは、**primary ozonide** を経由して、**CI** が生成する。この反応は発熱量の大きな反応であり、生成した **CI** は大きな内部エネルギーを持つため、異性化や単分子分解反応が進むほか、衝突緩和により熱的に安定な状態のクリーギー中間体 (**SCI**) に変換されたりするなどの反応経路が考えられている。対称アルケンのオゾン反応の場合、生成される **CI** には 2 つの異性体、**syn-CI** と **anti-CI** が存在するが、異性体間で後続反応過程 (2 分子反応速度や **OH** ラジカルの生成効率など) に違いがあることが報告されている。**CI** の大気質への影響を評価するためには、**syn / anti** 体の生成比の情報が不可欠であるが、**CI** の直接観測による定量は困難とされている。そこで、本研究期間では、**CI** の 2 つの異性体の反応性が異なる点に着目し、**CI** 生成を経由した生成物 (単分子分解生成物) の生成収率から、**CI** の異性体生成比を見積もることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、**CI** の幾何異性体を識別するために、**syn-CI** および **anti-CI** の単分子分解生成物に着目した。量子化学計算によると、**syn-CI** の代表的な単分子分解生成物としては **OH** ラジカル、**anti-CI** からはアルカンが生成することが報告されている (図 1)。一方で、**CI** の単分子分解経路は、**CI** が空気分子などとの衝突緩和によって安定化する経路 (**SCI** 生成経路) と競争するため、アルカンや **OH** ラジカルの生成収率は反応系の圧力に依存することが予想される。既往研究

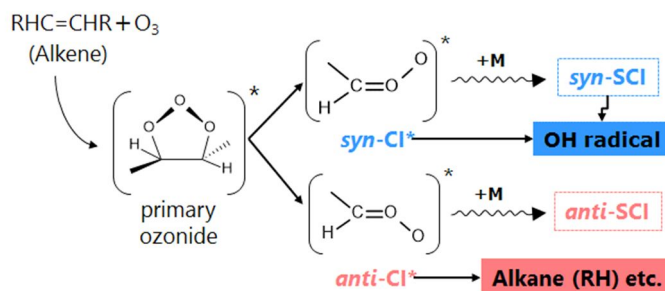


図 1 RHC=CHR のオゾン酸化反応の初期反応過程

(Uchida et al., Chem. Lett., 44, 457-458, 2015) において、1 気圧条件下のオゾン - アルケン反応におけるアルカンの生成収率から **anti-CI** の生成分岐比を推計する手法を提案してきた。2017 年度、2019 年度 (2 ヶ年) は、提案手法が反応系の圧力によらず適用可能か、その妥当性を評価した。2020 年度以降は、**CI** (および **SCI**) からのアルカンおよび **OH** ラジカルの生成経路を実験的に評価した。

実験は、国立環境研究所の圧力制御可能な真空排気型スモッグチャンバー (容積 6m<sup>3</sup>) を用いて、**RHC=CHR** 型アルケンのオゾン反応からの **OH** ラジカルおよびアルカンの生成収率を大気圧条件および低圧条件で測定した。また、**CI** の単分子分解経路を検証するために、**SCI** 捕獲剤として酢酸を添加した。アルケンには、**cis-2-butene**, **trans-2-butene** (分子式は C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 示性式は CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>)、**cis-3-hexene**, **trans-3-hexene** (分子式は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 示性式は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH=CHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) の 4 種類を用いた。**OH** ラジカルは **OH** トレーサー法 (Rickard et al., J. Phys. Chem. A 1999, 103, 7656-7664) を用いて計測した。**OH** トレーサーとして、トリメチルベンゼンを用いた。反応物および生成物の濃度は、長光路 FT-IR (測定範囲: 650~4000 cm<sup>-1</sup>) で測定した。

#### 4. 研究成果

**2-butene** のオゾン酸化反応からはアルカンとして **CH<sub>4</sub>** の生成を、**3-hexene** からは **C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** の生成を確認した。低圧条件下でのアルカンの生成収率測定は、本研究によって初めて取得したデータであり、**2-butene**、**3-hexene** のいずれの反応系においても、**0.1** 気圧条件下で得られたアルカンの生成収率が、**1** 気圧条件下のものと比べて高い値を示した（図2）。これは、低圧条件下では衝突緩和の影響が小さくなったことで、単分子分解の経路が競争的に優位になったためであり、量子化学計算結果と整合的であった。一方、**1** 気圧条件下と **0.1** 気圧条件下で測定された **2-butene** および **3-hexene** のオゾン反応からのアルカンの生成収率の **cis/trans** 比は、いずれの反応系においても誤差範囲内で一致し、圧力に依存しないことがわかった。この結果から、本研究で提案する分岐比推定手法は、衝突緩和の影響を受ける前の初期 **CI** の分岐比情報を与えるものであり、圧力条件に関わらず適用可能であることが示された。また、図2に示すように **SCI** 捕獲剤を添加した系において、アルカンの生成収率に変化がなかったことから、アルカンが衝突緩和を受ける前の **anti-CI** から生成していることを確証づけた。

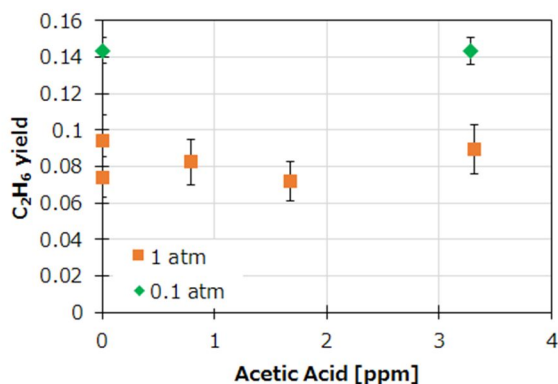


図2 **trans-3-hexene** のオゾン反応実験での **C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** 生成収率の結果

**OH** ラジカルの生成収率の測定結果を図3に示す。**SCI** 捕獲剤（酢酸）を添加していない反応系では、**1** 気圧条件下に比べて **0.1** 気圧条件下の方が、わずかに **OH** ラジカル収率が大きくなったものの、測定誤差の範囲内であり、本研究では明瞭な違いは見られなかった。一方、**SCI** 捕獲剤を添加した反応系において、**1** 気圧条件では、**SCI** 捕獲剤の添加量の増加に伴い、**OH** ラジカルの生成収率の低下を確認した。このことは、**OH** ラジカルが **CI** のみならず **SCI** から生成していることを示しており、**Hakara and Donahue (J. Phys. Chem. A 2018, 122, 9426 - 9434)** の唱える "**prompt pathway**" と "**thermal pathway**" からの **OH** ラジカル生成スキームと矛盾しない結果を得た。また、**SCI** 捕獲剤である酢酸 **3.3 ppm** 存在下の **OH** ラジカル収率と、捕獲剤非存在下の収率と比べると、**0.1** 気圧条件下よりも **1** 気圧条件下でより顕著な低下が認められた。これは捕獲剤の影響を受ける **SCI** からの **OH** ラジカル生成の寄与が、**0.1** 気圧条件下に比べて **1** 気圧条件下でより大きいと考えられることと矛盾しない結果であった。

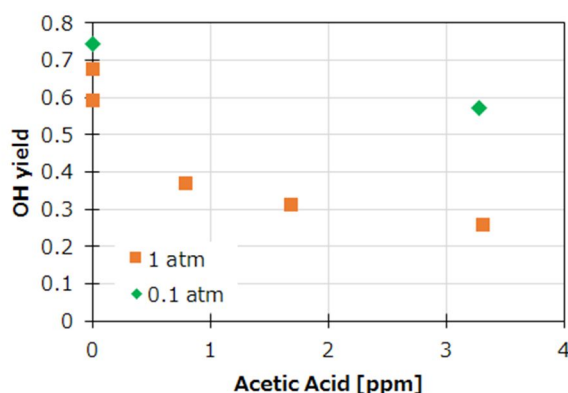


図3 **trans-3-hexene** のオゾン反応実験での **OH** ラジカル生成収率の結果

以上の結果から、本研究では、**RHC=CHR** 型アルケンのオゾン反応における **OH** ラジカルおよびアルカンの生成収率が、反応の初期過程で生成する衝突緩和を受ける前の **syn-CI** と **anti-CI** の分岐比推定に有用な指標であることを示すとともに、**CI**（および **SCI**）の単分子分解の反応経路（アルカンおよび **OH** ラジカルの生成経路）の特性を実験的に示すことができた。今後は、生成収率測定の精度を向上させるとともに、様々なアルケンに本提案手法を適用することにより、分岐比および単分子分解経路（生成効率など）の定量的なデータを蓄積し、化学反応モデル計算への適用を目指したい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Itahashi Syuichi, Uchida Risa, Yamaji Kazuyo, Chatani Satoru	4. 巻 12
2. 論文標題 Year-round modeling of sulfate aerosol over Asia through updates of aqueous-phase oxidation and gas-phase reactions with stabilized Criegee intermediates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment: X	6. 最初と最後の頁 100123 ~ 100123
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.aeaoa.2021.100123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 内田里沙, 今村隆史
2. 発表標題 cis/trans-2-buteneおよび3-hexeneのオゾン反応からのアルカン生成 -低圧での測定結果-
3. 学会等名 第24回大気化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内田里沙, 佐藤圭, 今村隆史
2. 発表標題 直鎖アルケンのオゾン反応におけるsyn/anti-Criegee中間体の分岐比推定
3. 学会等名 第23回大気化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

## 6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究協力者	今村 隆史  (Imamura Takashi)		

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------