

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04318

研究課題名(和文)高温反応場における芳香族分子成長メカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidating the growth mechanism of aromatic hydrocarbons at high temperatures

研究代表者

松木 亮(Matsugi, Akira)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：90634668

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高温環境における炭化水素分子の成長メカニズムを解明するために、分子成長に寄与する化学反応機構の研究を実施した。実験的には、高繰り返し衝撃波管装置を用いて芳香族化合物の熱分解反応を進行させ、生成する中間体の反応挙動を過渡吸収分光法によって測定した。トルエン等のベンゼン誘導体の熱分解反応により生じるラジカル種の挙動について化学反応モデルを用いて解析し、反応機構を解明した。理論化学計算では、単分子反応論による反応機構の解析手法を芳香族分子成長反応に適用した。特に、炭化水素ラジカルの再結合反応に起因する反応経路から、三環の芳香族化合物が生成する反応機構を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭化水素化合物の燃焼および熱分解過程において進行する分子成長反応のメカニズムを解明することは、低環境負荷な燃焼技術の研究開発をはじめ多くの応用に資する重要な課題である。本研究では、芳香族化合物の熱分解に起因する様々な反応挙動を実験的に追跡するとともに、芳香族ラジカル種が関与するいくつかの分子成長反応の反応経路を明らかにしたことで、芳香族化合物およびラジカルの反応機構に関する新たな知見が得られた。これらは、燃焼における芳香族化合物の反応過程と多環芳香族炭化水素の生成に関する化学反応モデルの信頼性向上に貢献する成果である。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the reaction mechanisms for the hydrocarbon growth in high temperature environments, the experimental and theoretical studies have been conducted on the reaction mechanisms of some aromatic hydrocarbons. Experimentally, aromatic compounds were pyrolyzed using a high repetition rate shock tube, and the behavior of the intermediate species produced by the pyrolysis was probed by transient absorption spectroscopy. The results were analyzed with detailed kinetic models to elucidate the reaction mechanism. In the theoretical study, unimolecular reaction theory was applied to the reactions involved in the growth of aromatic compounds. In particular, the reaction mechanisms for the formation of tricyclic compounds from the recombination reactions of hydrocarbon radicals were elucidated.

研究分野：燃焼化学

キーワード：高温化学反応 衝撃波管 過渡吸収分光法 芳香族化合物 単分子反応論

## 1. 研究開始当初の背景

化学反応を伴う燃焼現象を定量的に予測する技術を開発するためには、燃焼において進行する反応過程を理解することが求められる。多数の反応過程を含む化学反応モデルを用いた数値シミュレーションにより、様々な条件下における燃料の燃焼特性を再現または予測することができるようになった。化学反応を含むシミュレーションの信頼性は、用いる化学反応モデルの精度に依存する。この分野の課題のひとつとして、芳香族化合物の反応過程について定量的に解明された反応機構が限られていることが挙げられる。特に、芳香族の分子成長過程ならびに多環芳香族炭化水素の生成過程については多くの化学反応モデルが提案されてきたが、汎用性と高い信頼性を両立するモデルは確立していない。これは主に実験の難しさと反応機構の複雑さによるものである。

高温環境下での気相化学反応の観測には一般的に衝撃波管装置が用いられる。衝撃波で加熱された試料気体中において反応中間体や生成物を検出することで反応挙動を解析するものである。しかし、衝撃波管では実験の繰り返し性や観測可能な時間に制限があり、ラジカルなど反応性の高い化学種に対しては高感度な検出手法が必要となる。また、芳香族の特に分子成長過程については、多数の反応中間体を經由する反応経路を辿ることが多く、実験のみで反応機構を明らかにすることは困難である。量子化学計算によって反応経路を探索し、速度論的解析から反応機構を予測することは燃焼化学の分野で定着した研究手法となっている。近年では三環程度の芳香族化合物についても高精度な計算手法を適用できるようになり、芳香族成長過程に関する様々な反応を定量的に予測できるようになった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、芳香族炭化水素化合物の熱分解に起因して生成するラジカルの反応を実験的に追跡しその反応機構を明らかにすること、ラジカル反応による芳香族の成長過程を理論化学的手法により解明することとした。

## 3. 研究の方法

実験研究には、高頻度で実験が可能な高繰り返し型衝撃波管装置を用いた。本装置は、内径 15 mm、長さ約 1850 mm の小型の衝撃波管であり、試料気体の導入から衝撃波の入射、計測、残留気体の排気といった一連の工程を自動化することにより、5 秒に 1 回の頻度で衝撃波実験が可能なものである。衝撃波管の末端で衝撃波を反射させて発生する反射衝撃波によって試料気体を加熱し、管末端の近くに設置した観測窓の位置において吸収分光法による計測を行った。光源として重水素ランプを用い、アレイ型の光電子増倍管を備えた分光器によって衝撃波管内を通過した光を検出し、過渡吸収スペクトルを取得した。高繰り返し型衝撃波管装置の繰り返し性能を活用することで、信号の積算によって微弱な吸収を精度良く観測することができる。測定対象としては、芳香族化合物としてトルエンとエチルベンゼン、芳香族ラジカルであるフェニルラジカルの前駆体としてヨードベンゼンとニトロソベンゼンを用いた。それぞれの試料は気化させた後にアルゴンで希釈して試料ガスとし、反射衝撃波通過後の圧力が 1-3 bar になるよう初期圧力を調整した。また、本研究の一部では、多環芳香族炭化水素等の蒸気圧の低い試料を対象とした実験を目指し装置全体を加熱することを試行したが、加熱条件下では実験の再現性に問題が生じることが判明した。この問題の解決には装置の吸排気機構部分の改善が必要であると考えられる。

理論計算では、主にラジカルの再結合反応による分子成長過程を対象とし、量子化学計算によって反応経路を探索し、主要な経路に対して単分子反応論に基づくマスター方程式解析によって反応速度定数を求めた。それらの結果から、分子成長に寄与する反応機構を抽出した。

## 4. 研究成果

まず、トルエンの熱分解において観測された過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。この実験では単分子反応過程に注目するため、副反応の影響を抑制する目的で初期濃度 25 ppm の希薄なトルエンを試料とした。図では吸収係数の時間変化を波長に対して表示しており、時間 0 が反射衝撃波の通過時点を表す。時間 0 と約 -0.05 ms 付近において、強度の一時的な増加が帯状に現れているが、これらはそれぞれ反射衝撃波および入射衝撃波の通過に伴う光の屈折に起因するものである。本実験条件では反射衝撃波の通過前には反応は進行しないため、負の時間で波長 220 nm 以下に観測された吸収はトルエンによるものである。反射衝撃波通過後、比較的低温の 1480 K ではトルエンの吸収がほぼ一定値で継続し、同時に波長 240-260 nm 付近に若干の吸収量の増加がみられた。これは主にトルエンの熱分解により生成するベンジルラジカルによる吸収である。次に、1640 K では熱分解速度が増加することによりベンジルラジカルの生成がより早期に現れた。より高温の 1800 K では反射衝撃波通過の直後にベンジルラジカルの生成が完了し、続いてベンジルラジカルが熱分解により消費されることによる吸収の減衰が見られた。また、短波長側の 200 nm 付近の吸収にも変化が見られており、高温ほど減衰挙動が顕著になった。ただし

その挙動は必ずしもトルエンの減衰速度と対応しておらず、短波長側の吸収には、トルエンに加えその熱分解の生成物であるベンジルラジカルやフェニルラジカルの寄与も含まれている。さらに、トルエンおよびベンジルラジカルの熱分解が完了した後も主に短波長領域に一定の吸収が残存しており、他の反応生成物による寄与が想定される。これら一連の挙動について、化学反応モデルを用いた反応シミュレーションを行い、各化学種濃度の時間変化と吸収量の変化挙動を照らし合わせて速度論的解析を行った。その結果として、トルエンとベンジルラジカルの熱分解反応の速度定数、トルエンの熱分解におけるベンジルラジカルの収率、および反応生成物の候補物質を得た。速度定数と収率は文献で報告されている情報と大きな矛盾は無かったことから、本実験はトルエンの熱分解から始まる一連の反応を適切に捉えていると考えられる。

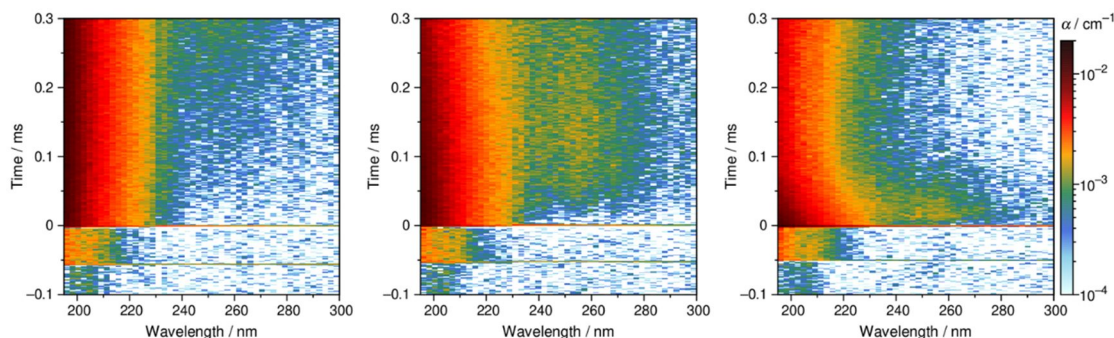


図1 .トルエンの熱分解において観測された過渡紫外吸収スペクトル(左:1480 K、中:1640 K、右:1800 K)

同様の測定と解析をエチルベンゼンについても実施した。25 ppmに希釈したエチルベンゼンの熱分解における過渡吸収スペクトルを図2に示す。エチルベンゼンの熱分解ではC-C結合解離が有利に進行し、ベンジルラジカルとメチルラジカルを主に生成することが予想される。本実験では、トルエンの熱分解の場合と同様に、波長240-260 nm付近にベンジルラジカルの吸収が観測された。また、図からは明確ではないが、波長210 nm付近にメチルラジカルの吸収に類似したスペクトルの兆候が見られた。参照として、ヨードメタンを試料とした実験を別途実施し、メチルラジカルの高温での吸収スペクトルを得た。化学反応モデルを用いた速度論的解析によって、熱分解の速度定数を得た。結果として、トルエンとエチルベンゼン両者の熱分解挙動を包括的に再現可能な反応機構を構築することができた。

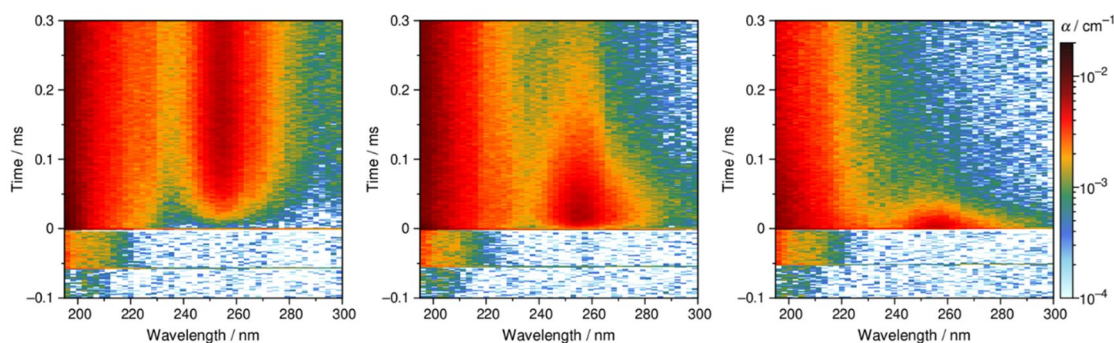


図2 .エチルベンゼンの熱分解において観測された過渡紫外吸収スペクトル(左:1400 K、中:1560 K、右:1720 K)

次に、フェニルラジカルの熱分解反応に関する実験では、フェニルラジカルの前駆体としてヨードベンゼンまたはニトロベンゼンを用いた。いずれも高温環境下では迅速に分解してフェニルラジカルをほぼ排他的に生成することが知られている。50 ppmに希釈したヨードベンゼンの熱分解において観測された過渡吸収スペクトルを図3に示す。衝撃波通過前に見られる波長230 nm以下の吸収はヨードベンゼンによるものであり、衝撃波の通過とともにフェニルラジカルの紫外吸収が観測されている。低温の1320 Kでは、初期にヨードベンゼンが熱分解で消費される挙動が230 nm以下の領域に現れている。生成したフェニルラジカルはさらに熱分解により消費されるが、他の化学種の寄与もあるためその挙動は明確ではない。波長250 nm付近において過渡的な吸収が現れており、その立ち上がり時間はフェニルラジカルの熱分解速度とほぼ対応しているため、フェニルラジカルの反応生成物による吸収であると考えられる。ニトロソベンゼンの熱分解においても同様の挙動が観測された。フェニルラジカルの熱分解の主生成物はオルトベンザインであると考えられており、オルトベンザインの吸収波長は250 nm付近であることが

報告されているため、観測された過渡吸収はオルトベンザインを捉えていると考えられる。

温度 1640 および 1800 K において過渡吸収が見られた波長 232-266 nm での吸収係数の平均値の時間変化を図 4 に示す。図中の破線は化学反応モデルによるシミュレーション結果である。フェニルラジカルの熱分解反応の速度定数は既知であるため、オルトベンザイン熱分解の速度定数のみをパラメータとして実験結果を再現するようフィッティングを行うことで、オルトベンザイン熱分解の速度定数を得た。また、オルトベンザインが熱分解により完全に消費された後にも僅かな吸収が残留しており、その成分の特定は課題として残されている。フェニルラジカルとオルトベンザインは芳香族炭化水素の成長過程に重要な貢献をする可能性が報告されており、それらの熱分解挙動を明らかにしたことは今後の反応研究の基礎となるものである。

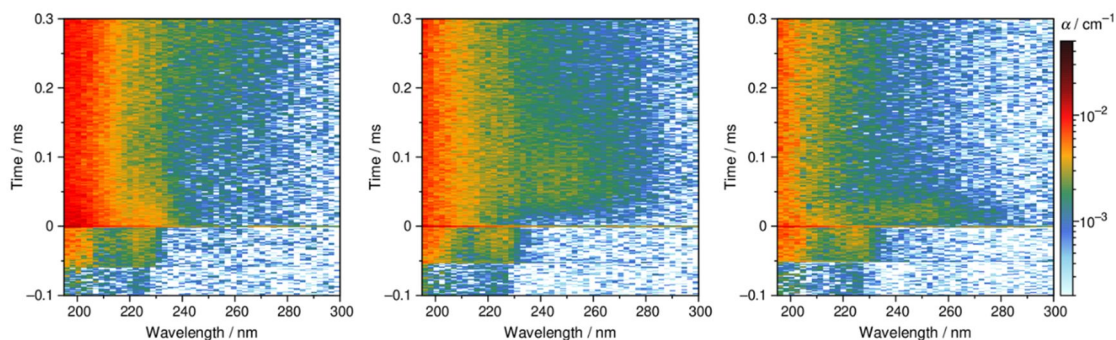


図 3 . ヨードベンゼンの熱分解において観測された過渡紫外吸収スペクトル (左 : 1320 K、中 : 1640 K、右 : 1800 K)

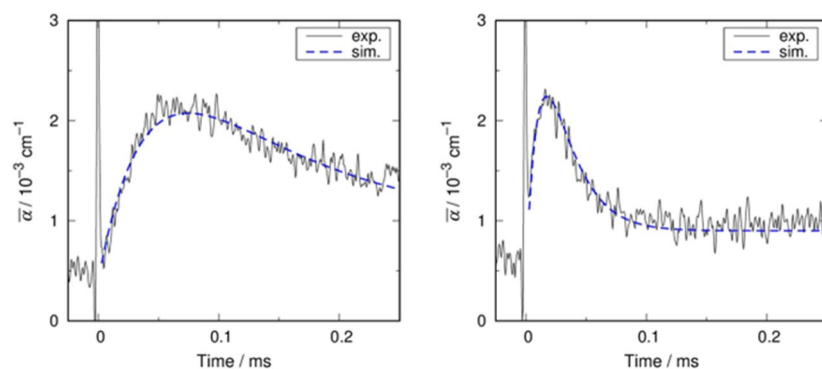


図 4 . ヨードベンゼン熱分解後の波長 232-266 nm における吸収係数の時間変化挙動 (左 : 1640 K、右 : 1800 K)

理論化学計算では、上記の熱分解反応によるラジカル生成過程に加え、芳香族ラジカルまたは芳香族に由来するラジカルの反応から多環状芳香族炭化水素化合物が生成するいくつかの過程を対象とした。これらの過程は複数のポテンシャル井戸を経由する多経路系における反応であったため、速度定数の算出には、多井戸と多経路を考慮したマスター方程式解析が必要であった。そこで、本研究の一環として、多経路系の反応に適したエネルギー移動過程のモデル化と検証を行うとともに、多井戸系の速度論を適切に記述できる現象論的速度定数の解析手法を構築し、研究対象の反応に適用した。トルエンの熱分解に起因する反応を主対象とし、トルエンから直接生成するベンジルラジカルのほか、それから副次的に生成するフルベナレニルラジカル、シクロペンタジエニル、インデニルラジカル、メチルフェニルラジカル等のラジカル種について、ラジカル同士の再結合により分子成長が進行する反応を探索した。その結果、インデニルラジカルとプロパルギルラジカルの反応およびフルベナレニルラジカルとシクロペンタジエニルの反応によってアセナフチレンが生成する過程や、ベンジルラジカルと 2-メチルフェニルラジカルの反応によってアントラセンが生成する過程が明らかとなった。これらの過程についてマスター方程式解析により速度定数を求め、それらを反応モデルに実装し、トルエンの熱分解とその後続過程のシミュレーションを行ったところ、今回探索された反応が三環の化合物であるアセナフチレンおよびアントラセンの主要な生成経路であることが予測された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsugi Akira, Suzuki Shunsuke	4. 巻 128
2. 論文標題 Ring Growth Mechanism in the Reaction between Fulvenallenyl and Cyclopentadienyl Radicals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1327-1338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.3c07441	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Matsugi, Shunsuke Suzuki	4. 巻 259
2. 論文標題 Multiple-well master equation study on the propargyl + indenyl recombination and subsequent reactions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Combustion and Flame	6. 最初と最後の頁 113143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.combustflame.2023.113143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 126
2. 論文標題 Potential Nonstatistical Effects on the Unimolecular Decomposition of H2O2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4482-4496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c03501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 124
2. 論文標題 Modeling Collisional Transitions in Thermal Unimolecular Reactions: Successive Trajectories and Two-Dimensional Master Equation for Trifluoromethane Decomposition in an Argon Bath	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6645-6659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c05906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 225
2. 論文標題 Modeling third-body effects in the thermal decomposition of H2O2	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Combustion and Flame	6. 最初と最後の頁 444-452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.combustflame.2020.11.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 125
2. 論文標題 Two-Dimensional Master Equation Modeling of Some Multichannel Unimolecular Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2532-2545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c00666	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	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 松木 亮
2. 発表標題 フェニルラジカルとオルトベンザインの熱分解反応
3. 学会等名 第60回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松木 亮
2. 発表標題 高繰り返し衝撃波管による高温化学反応の研究
3. 学会等名 2021年度衝撃波シンポジウム
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------