

## 漸下領域におけるフッ化アルカンの単分子熱分解反応

(産総研) 松木 亮, 椎名 拓海

## Thermal unimolecular decomposition of fluoroalkanes in the falloff region

(AIST) Akira Matsugi, Hiroumi Shiina

単分子熱分解反応の漸下領域における速度定数の圧力依存性は、RRKM 理論に基づくマスター方程式によって解析にされる。その際、第三体との衝突によるエネルギー移動については、通常は経験的なパラメータである「平均下方エネルギー移動量  $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle$ 」を用いて記述される。しかし、高温の漸下領域におけるフッ化エタン類の熱分解反応において、速度定数が異常な圧力依存性を示すことが報告されている[1-4]。まず、1,1,1-三フッ化エタン( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ )の熱分解反応において、速度定数が標準的なマスター方程式解析では再現できない圧力依存性を示すことが明らかにされた[1,4]。また、フッ化エタン( $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ) [3] および 1,1-二フッ化エタン( $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ ) [2] の熱分解反応速度定数については、マスター方程式解析により圧力依存性は再現されているが、 $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle$  の値がエタン[5]等の炭化水素のものとは大きく異なることが示唆されている。特にフッ化エタン[3]の場合は、1500 K 付近において  $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = 280 \text{ cm}^{-1}$  と見積られており、これは同温度域における典型的な値(500–1200  $\text{cm}^{-1}$ )と比べ極端に小さな値となっている。そこで本研究では、フッ化水素の赤外吸収を利用し、漸下領域におけるフッ化エタン熱分解反応の速度定数の再測定を行った。

実験は無隔膜式衝撃波管を用いて行った。アルゴンで 50–1000 ppm に希釈したフッ化エタンを反射衝撃波背後で分解し、生成するフッ化水素を赤外レーザー吸収分光法によって検出した。検出には分布帰還型(DFB)半導体レーザーを用い、検出波長は 2476 nm 付近に存在する基音振動帯 R(1)遷移のピークに合わせた。反射衝撃波背後における、フッ化水素の生成挙動の例を Fig. 1 に示す。フッ化エタンの解離反応は四中心フッ化水素脱離によって進行するが、フッ化水素の大部分は振動励起された状態で生成することが知られている。従って、フッ化エタンの熱分解反応速度定数は、以下の反応を含む速度式を用いた解析によって求められる。



測定された速度定数を Fig. 2 に示す。実線で示す高圧極限に対し、およそ 1200 K を超えたあたりから漸下挙動が現れている。また、特に 1500 K 以上の領域では、圧力 100 から 290 kPa にかけて、小さいが明確な圧力依存性を示している。これらの速度定数は、 $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = 400 \text{ cm}^{-1}$  としたマスター方程式解析により良く再現されている。この値は、エタンの熱分解について報告されている値 (1500 K において  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  [5]) と近い。一方、既報の衝撃波管/質量分析法による速度定数[3]は、今回測定されたものより小さく、およそ 1/2 から 1/3 程度であった。本研究では高圧極限に近い低温領域から高温の漸下領域まで一貫した測定を行って

おり、速度定数の漸下挙動をより適切に測定できていると考えられる。討論会では他のフッ化アルカンの測定結果についても報告する予定である。

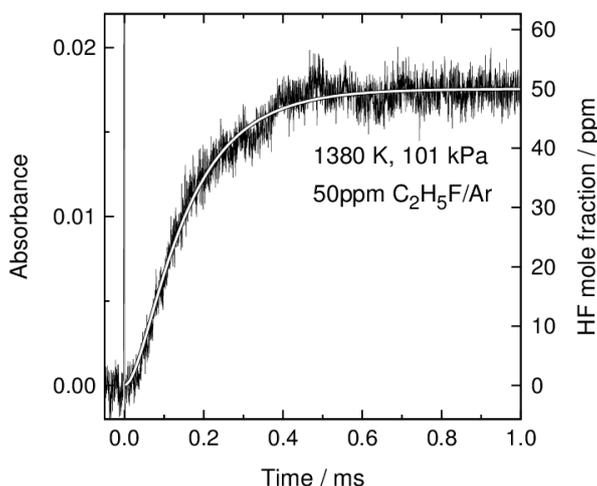


Figure 1. 反射衝撃波背後におけるフッ化エタン熱分解によるフッ化水素の生成挙動

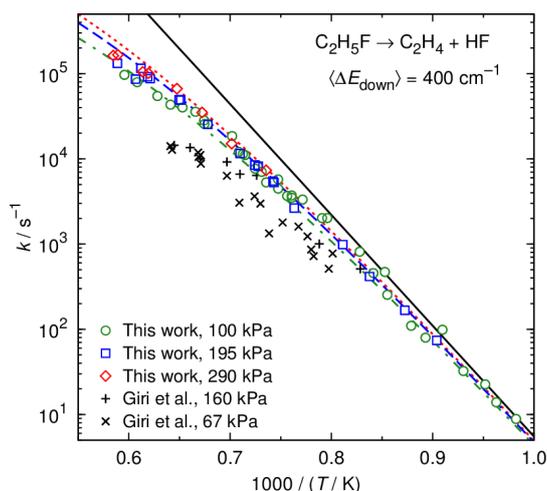


Figure 2. フッ化エタン熱分解反応速度定数のアレニウスプロット (シンボル: 実験値、実線: 遷移状態理論による高圧極限の計算値、点線・鎖線・一点鎖線: それぞれ 290, 195, 100 kPa におけるマスター方程式解析による値)

- [1] J.H. Kiefer et al. *J. Phys. Chem. A* 108(2004) 2443; B.R. Giri and R.S. Tranter *J. Phys. Chem. A* 111(2007) 1585.
- [2] H. Xu et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 4164.
- [3] B.R. Giri et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10(2008) 6266.
- [4] A. Matsugi and H. Shiina, *Thermal Unimolecular Decomposition of 1,1,1-Trifluoroethane*, presented at 30<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Himeji (June 2014).
- [5] J.H. Kiefer et al. *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 1129.