

1P001

CoO と酸素、炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) ○高橋華子、鎌田真由子、山北奈美、今城尚志

[序]

遷移金属は配位子と錯体を形成し、有機合成等で触媒として有用なものが多い。d 電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。過去に気相における基底状態の遷移金属原子の 2 分子反応速度定数の研究が報告された¹。ホローカソード放電で原子を生成し、ファストフロー法と LIF 法を組み合わせた実験により反応速度定数が測定され、遷移金属原子のほとんどは炭化水素化合物との反応に対して不活性であることがわかった。不活性である理由は遷移金属原子が $4s^2$ 閉殻となりエネルギー障壁が高くなっているためと考えられている。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの 2 分子反応についての報告は数少ない。FeO ラジカルについては比較的遅い flow の中で光解離により FeO ラジカルを生成し、LIF で検出することにより、2 分子反応速度定数が報告された^{2,3}。TiO および NiO の反応速度定数は、当研究室においてレーザー蒸発とキャビティリングダウン分光法を用いた実験により測定し報告した^{4,5}。これらの研究により、Fe、Ti は酸素原子付加により反応性が增大することがわかった。また、NiO ラジカルの生成に酸化物固体のレーザー蒸発が有効であると報告したが、この方法が他の遷移金属を含む一酸化物ラジカル生成にも有効であることがわかってきた。

本研究室では、遷移金属原子に酸素原子を結合させ、電子軌道を変化させる事により反応性が高まると予測し、遷移金属一酸化ラジカルの反応性について研究を行っている。本研究では、Ar または N_2 バッファー下で CoO 固体をレーザー蒸発して得られた CoO ラジカルの反応速度定数について報告し、Co 原子との比較を行なう。

[実験]

酸素原子付加による反応性の増大を見るため、CoO ラジカルの生成に酸化物固体 Co_3O_4 のレーザー蒸発を用い、検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用いた。色素は Rhodamine101 を用いた。全圧測定にはバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。

実験装置を図 1 に示す。

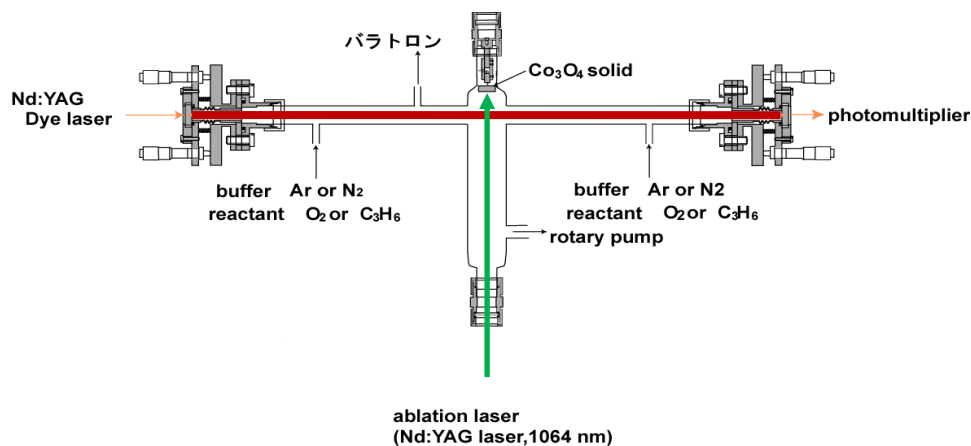


図 1 : 実験装置

[結果]

検出に用いた CoO ラジカルの遷移は $E^4 \Delta(v=1) \leftarrow X^4 \Delta(v=0)$, $\Omega=7/2(633.8 \text{ nm})$ である⁶。観測された吸収スペクトルを図 2 に示す。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス Γ の差 ($\Delta\Gamma$) をラジカルの吸収量とし、 $\ln \Delta\Gamma$ をレーザー蒸発と検出の時間差 (delay) に対してプロットしたグラフを図 3 に示す。CoO の減衰は単一指数関数的な減衰を示し、傾きから $k[C_3H_6]$ を算出した。 C_3H_6 の圧力を変えることで反応速度定数 k を決定した。同様の操作を O_2 、 C_3H_6 それぞれ 3 データについて行い平均値を求めた。CoO と O_2 の反応速度定数は全圧 0.5 Torr のとき $(1.87 \pm 0.94) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torr のとき $(6.73 \pm 4.64) \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、CoO と C_3H_6 の反応速度定数は全圧 0.5 Torr のとき $(3.79 \pm 1.08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torr のとき $(3.46 \pm 0.28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と決定した。Co 原子と O_2 は全圧 0.5 Torr ではほとんど反応せず、Co 原子と C_3H_6 は全圧 0.80 Torr で反応しないことが報告されている¹。これらの結果から、O 原子付加により Co の反応性が增大すると思われる。全圧依存性については、現在実験を継続中である。

[文献]

1. D.Ritter, John J. Carroll, and James C. Weisshaar, *J.Phys.Chem.*,96, 10636(1992).
2. R.J Rollason, J.M.C Plane *Phys.Chem.Chem.Phys.*,1,1843-1849(1999)
3. R.J Rollason, J.M.C Plane *Phys.Chem.Chem.Phys.*,2,2335-2343(2000)
4. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *CPL* 452, 245(2008)
5. 山北、杉原、竹上、諏佐、原、今城 分子科学討論会(2009)
6. M.Barnes, D.J Clouthier, P.G Hajigeorgiou, G.Huang *J.Mol.Spectrosc.*,186 374(1997)

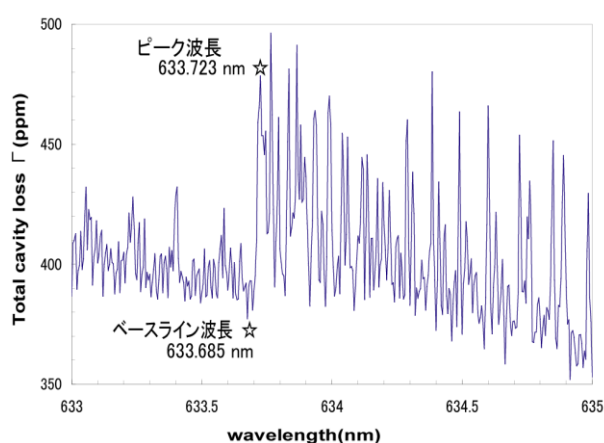


図 2 : CoO ラジカルの吸収スペクトル

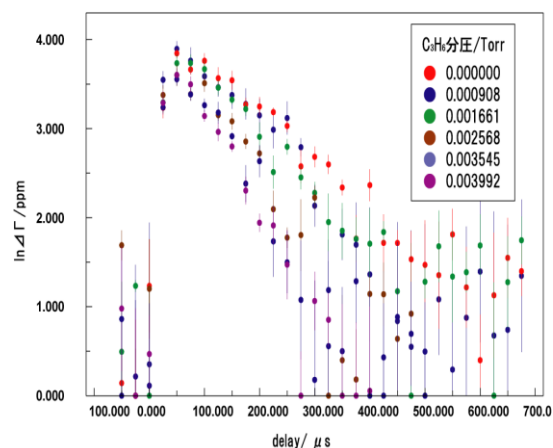


図 3 : 吸収量の時間変化の対数プロット