

## 3P006

### CrO ラジカルと炭化水素の反応速度定数測定

(日女大理) 山北奈美、嶋田有美子、島中理紗、今城尚志

#### [序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などで重要であり、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。最近、気相において、基底状態における遷移金属原子の 2 分子反応速度定数が報告され<sup>1</sup>、基底状態において  $3d^{n-2}4s^2$  の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であるということが明らかになった。その理由は、電子が  $4s^2$  閉殻構造を形成して 3d 電子を遮蔽し、反応物に対してポテンシャル障壁を作るためであると説明された。しかし基底状態の  $\text{Cr}(^7\text{S}_3)$  は電子配置が  $3d^5 4s^1$  で、 $4s$  軌道が閉殻構造を持たないにも関わらず比較的の不活性であり、1,3 - ブタジエンとの小さな反応速度定数 ( $(0.15 \pm 0.02) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ) が報告されているのみである<sup>1</sup>。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加した場合の反応速度定数の変化の傾向を見るために、3d 遷移金属酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。

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それほど多くはない<sup>2-5</sup>。FeO ラジカルは、比較的遅い flow の中で光解離により生成して 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<sup>2,3</sup>。同様の手法により、VO ラジカルの 2 分子反応速度定数が測定された<sup>4</sup>。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成して LIF で検出し、NO との反応速度定数が報告された<sup>5</sup>。TiO ラジカルと  $\text{O}_2$  の反応については、当研究室で測定し報告した<sup>6</sup>。

本研究では、Ar バッファ下で、Cr の酸化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 固体をレーザー蒸発して得られた CrO ラジカルと比較的小さい炭化水素との反応速度定数について報告する。以前当研究室で、レーザー蒸発させた Cr 金属と  $\text{O}_2$  を反応させて生成した CrO ラジカルを用いて反応速度定数を測定した時には、 $\text{O}_2$  との反応速度定数に全圧依存性が見られなかった<sup>7</sup>。しかし酸化物固体をレーザー蒸発させる現行のラジカル生成法に変えてから、Ar バッファ 2 Torr および 0.5 Torr 中での CrO ラジカルと  $\text{O}_2$  との反応速度定数を  $(6.49 \pm 0.46) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  および  $(1.36 \pm 0.30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と決定し、反応速度定数が全圧依存性を示すこと、会合反応が示唆されることを報告した<sup>8</sup>。以前のラジカル生成法では、注入する  $\text{O}_2$  がラジカル生成とラジカルとの反応の両方に使われていたため、現行の生成法のほうがより明確な結果が得られたと解釈できる。そこで今回は酸化物固体を用いたラジカル生成法を用いて炭化水素との反応速度定数を再測定し、結果について再検討する。

#### [実験]

円盤状の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、CrO ラジカルを生成した。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、既知の 605 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素は Rhodamine B 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。時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせ、CrO ラジカルと炭化水素との反応速度定数を再決定し、以前のデータとの比較検討を行う。

### [結果]

反応速度定数の決定に用いた CrO ラジカルの遷移は  $B^5\Pi - X^5\Pi$  (0-0) (605.1 nm) である<sup>9</sup>。反応速度定数を決定する方法は以前<sup>6</sup>と同様である。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 ( $\Delta\Gamma$ ) をラジカルの吸収量とし、レーザー蒸発と検出の時間差に対するラジカル吸収量の変化を測定した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。測定は現在継続中であり、参考のため以前のラジカル生成法で得られた反応速度定数を載せる。Ar バッファ-1 Torr 中で、 $C_3H_6$  との反応速度定数は  $(1.24 \pm 0.12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  であった<sup>7</sup>。

これまでに He バッファ-0.7 Torr 中で、励起状態の Cr とアルカンとの相互作用において、 $Cr(^5S_2, ^5D_J)$  は増加し、より高い励起状態の  $Cr(^5G_J)$  は減少し、その相関から  $Cr(^5G_J)$  から  $Cr(^5S_2, ^5D_J)$  への衝突緩和が示唆された<sup>10</sup>。また  $Cr(^5G_J)$  ではアルケン・アセチレンとの反応性がアルカンとの反応性よりも高く、安定な  $\pi$ -錯体を形成することが示唆された<sup>10</sup>。討論会では、CrO ラジカルと  $C_2H_4$  や二重結合を持たない炭化水素化合物 ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ) との反応速度定数も報告し、既報の基底状態および励起状態の Cr の反応速度定数との比較を行う。また全圧依存性に注目し、反応機構についても報告する予定である。

### [参考文献]

1. D.Ritter J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
3. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
4. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
5. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
6. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
7. 山北、石原、佐藤、遠藤、須藤、樋口、今城、第 2 回分子科学討論会(2008).
8. 今城、山北、高橋、丹保、第 11 回分子分光研究会(2011).
9. M.Ninomiya, *J.Phys.Soc.Jpn*, **10**, 829(1955).
10. K.Honma, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 3235(1999).