

2P018

CoO ラジカルと炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) 山北奈美、鎌田真由子、高橋華子、今城尚志

Kinetics of the reaction of CoO radical with simple hydrocarbons

(Japan Women's Univ.) Nami Yamakita, Mayuko Kamada, Hanako Takahashi, Takashi Imajo

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、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。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、基底状態において $3d^n-24s^2$ 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ことが明らかになった¹。Sc、Ti、V、Ni は、炭素 - 炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない¹。基底状態の Co ($4F_{9/2}$) (電子配置: $3d^74s^2$) については 1-ブテンおよび 1,3-ブタジエンとの反応速度定数が報告されている¹。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、3d 遷移金属一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²⁻⁵。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^{2,3}。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⁴。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⁵。TiO ラジカルと O₂ の反応については、当研究室で本研究と同じ方法により測定し報告した⁶。

本研究では、Ar バッファー下で、Co の酸化物 (Co₃O₄) 固体をレーザー蒸発して得られた CoO ラジカルと炭素 - 炭素 2 重結合を持つ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。一昨年度および昨年度の分子科学討論会において、CoO ラジカルといくつかの反応物との反応速度定数を報告した⁷。反応物が O₂、および炭素 - 炭素 2 重結合を持たない CH₄、C₂H₆、C₃H₈ の時の反応速度定数はいずれも $< 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ で、全圧依存性の有無を議論できる精度の値は得られなかった。炭素 - 炭素 2 重結合を持つ C₂H₄ について、Ar バッファー 0.5 Torr および 1 Torr 中での反応速度定数を $(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ および $(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と決定し、全圧依存性は示さないと結論した。しかし、C₃H₆ については測定精度が十分ではなく、本研究で再度測定を行い、その結果について報告する。

[実験]

円盤状の Co₃O₄ 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、CoO 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 634 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には DCM を用いた。全圧測定にバロト

ロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。時間分解法とキャピティリングダウン分光法を組み合わせ、CoO ラジカルと C₃H₆ との反応速度定数を決定した。

[結果]

反応速度定数の決定に用いた CoO ラジカルの遷移は E⁴Δ - X⁴Δ (1-0) (633.8 nm) である⁸。反応速度定数を決定する方法は以前⁶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ピティロス(ΔΓ)をラジカルの吸収量とした。図1は Ar バッファー(0.5 Torr) 下で反応物 C₃H₆ を加えた時の CoO ラジカルの吸収量の対数値を、レーザー蒸発と検出の時間差に対してプロットしたものである。C₃H₆ の分圧を図中に示した。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。図2に、全圧 0.5 Torr と 1 Torr での測定結果を示す。横軸は C₃H₆ の分圧を示す。複数回の実験から決定された反応速度定数は、0.5 Torr で $(47 \pm 9) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で $(36 \pm 8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。これらの値は誤差範囲内で一致するので、CoO ラジカルと C₃H₆ との反応では C₂H₄ と同様に全圧依存性は見られないと考えられる。C₂H₆ よりも C₃H₈ の方が幾何学的断面積が大きく CoO との衝突頻度が大きくなるので、C₂H₄ よりも C₃H₆ との反応速度定数が大きいのは定性的に正しい結果である。またこれらの反応物について、反応機構は炭素 - 炭素 2 重結合が関与する機構であると予想されるが、討論会では CoO ラジカルとこれらの炭化水素との反応生成物および反応熱の計算結果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. 高橋、鎌田、山北、今城、第4回分子科学討論会(2010); 第5回分子科学討論会(2011).
8. M.Barnes, D.J.Clouthier, P.G.Hajigeorgiou, G.Huang, C.T.Kingston, A.J.Merer, G.F.Metha, J.R.D.Peers, and S.J.Rixon, *J.Mol.Spectrosc.*, **186**, 374(1997).

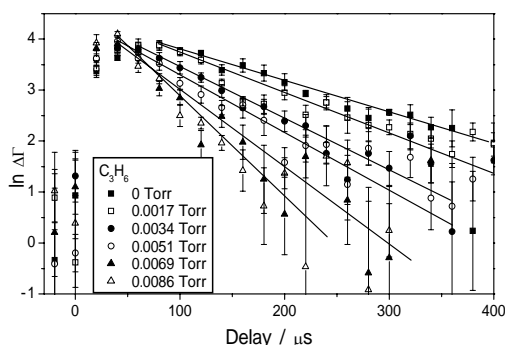


図1: 吸収量対数値の時間変化

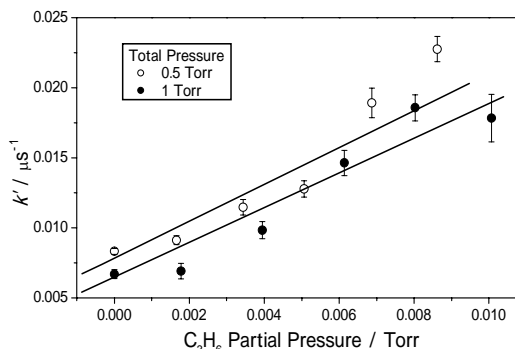


図2: 反応速度定数の決定