

2P023

FeO 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、今堀文夏、高田華栄、今城尚志

Kinetics of the reaction of FeO radical with simple hydrocarbons

(Japan Women's Univ.) Nami Yamakita, Fumika Imahori, Hanae Takada, 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 $3d^{n-2}4s^2$ 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 Fe (5D_4) (電子配置: $3d^64s^2$) については、反応物として使用した 11 種類の炭化水素のすべてと反応しなかったことが報告されている¹。また O_2 との反応速度定数は $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 未満という報告がある²。

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³⁻⁶。VO ラジカルは slow flow 中で光解離により生成し LIF で検出することにより、 O_2 、NO、 CO_2 との 2 分子反応速度定数が報告された³。同様の手法により、FeO ($X^5\Delta$) ラジカルの NO_2 、 O_3 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O との 2 分子反応速度定数が報告された^{4,5}。つまり、Fe 原子は O_2 とほとんど反応しないが、FeO ラジカルは反応する。反応機構については、 NO_2 や O_3 との反応では O 原子が移動して FeO_2 が生成し、 O_2 、 CO_2 、 H_2O とは 3 分子反応により FeO と反応物が会合すると説明されている^{4,5}。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成し LIF で検出することにより、NO との反応速度定数が報告された⁶。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ており、TiO ラジカルと O_2 の反応については、当研究室において本研究と同じ方法により測定し報告した⁷。

本研究では、Ar バッファー中で、Fe の酸化物 (Fe_2O_3) 固体をレーザー蒸発して得られた FeO 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。

[実験]

円盤状の Fe_2O_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、FeO 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 579 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine 6G を用いた。全圧測定にバラトロンを用い、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、FeO ラジカルと C₂H₄ 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 FeO ラジカルの変移は、orange system と呼ばれる複雑な遷移構造の中に見られる 579 nm 付近のピークである⁸。反応速度定数を決定する方法は以前⁷と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロスの差 (ΔI) をラジカルの吸収量とした。図 1 は、Ar バッファー (0.5 Torr) 中で反応物 C₂H₄ を加えた時の FeO ラジカルの吸収量を、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。C₂H₄ 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するので、対数値を取ると直線的減少となる。その傾きから擬一次反応速度定数を決定し、図 2 に示した。横軸は C₂H₄ の分圧である。複数回の実験から決定された反応速度定数は、標準偏差を σ とした時の 1σ を誤差として、全圧 0.5 Torr で $(2.9 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1 Torr で $(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。これらの値は誤差範囲内で一致するので、FeO ラジカルと C₂H₄ との反応では全圧依存性は見られないと考えられる。しかし測定精度が十分ではないため再度測定を行っている。全圧を 2 Torr まで上げて測定する予定である。C₃H₆ についても、いくつかの全圧で同様の測定を行い、C₂H₄ の結果と比較し、全圧依存性について検討する。またこれらの反応物の反応機構には炭素 - 炭素 2 重結合が関与すると予想されるが、討論会では FeO 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.Carroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. S.A.Michell and P.A.Hackett, *J.Chem.Phys.*, **93**, 7822(1990).
3. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
4. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
5. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
6. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
7. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
8. A.S-C.Cheung, A.M.Lyyra, A.J.Merer, and A.W.Taylor *J.Molec.Spectrosc.*, **102**, 224(1983).

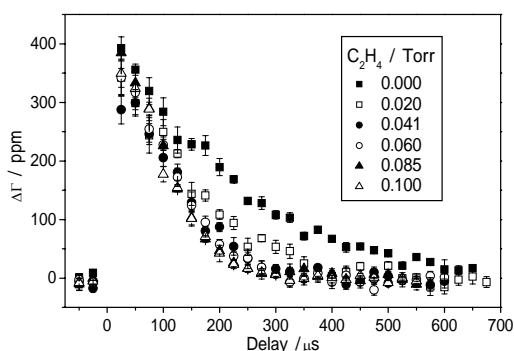


図 1: 吸収量の時間変化

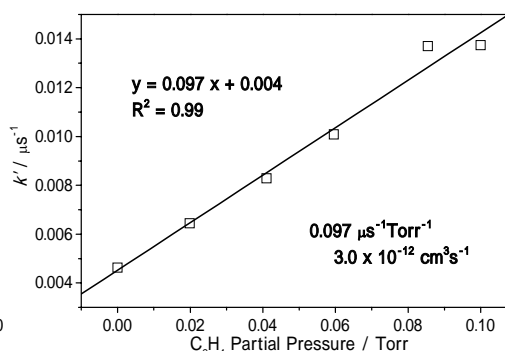


図 2: 反応速度定数の決定