

気相における MnO ラジカルと酸素、プロペンの反応速度定数測定

(日女大理) ○甲千幸、菊地舞華、山北奈美、今城尚志

Reaction rate constant measurement of MnO radicals in the gas phase, of propene
(Japan Women's Univ.) ○Chiyuki Kabuto, Maika Kikuchi, Nami Yamakita, Takashi Imajo

[序] 遷移金属は、様々な有機化合物や無機化合物と結合を形成して触媒の活性中心として重要な役割を果たしている。これは遷移金属原子が d 電子を持つためと考えられてきたが、最近の研究において基底状態で $3d^{n-2}4s^2$ の電子状態を持つ遷移金属原子は不活性であるということが明らかになった^{1,2}。不活性である理由は、 $4s^2$ となることで 3d 電子を遮蔽し、反応物に対してポテンシャル障壁をつくるからであると説明されている。一方、電子配置 $3d^{n-1}4s^1$ である基底状態の遷移金属原子は、 O_2 と会合体を生成する²。本研究では、遷移金属原子に酸素原子を付加すると 4s 電子が化学結合に使われ $4s^2$ ではなくなり、3d 電子の遮蔽効果が弱まるため反応性が增大すると予測し、遷移金属一酸化物ラジカルの反応性について調べてきた。

Mn の電子配置は $[Ar] 4s^2 3d^5$ であり、 $6S$ の項を持つ。d 軌道に 5 つの不対電子があり、反応性は高いと考えられるが、過去の研究によれば O_2 や炭化水素と反応せず、不活性な原子であることがわかっている^{1,2}。一方で、 O_3 とは反応し $MnO A^6\Sigma^+$ が発光することが報告された³。

今回は、Mn 原子に O 原子を結合させ電子軌道を変化させることで反応性が高まると予測し、MnO と O_2 または C_3H_6 (プロペン) との反応速度定数に関する実験を行ったので報告する。

[実験] 酸化マンガン (Mn_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、MnO 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を往復させるキャビティリングダウン分光法を用いることで、既知の 560 nm 付近の吸収スペクトル $A^6\Sigma^+ - X^6\Sigma^+$ を観測した。色素には rhodamine 6G を、全圧測定にはバラトロンを用いた。また、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ることで MnO ラジカルと O_2 、 C_3H_6 との反応速度を測定した。

[結果] 測定した吸収スペクトルを図 1 に示す。反応速度定数の測定には 560 nm 付近のピークを用いた。吸収の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 (ΔI) をラジカルの吸収量とした。図 2 より MnO ラジカルは酸素分圧を変化させても吸収量に変化がないことから酸素とは反応しないことが分かった。図 3 は、Ar バッファー (0.5 Torr) 中で、反応物 C_3H_6 を加えた時の MnO 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。 C_3H_6 の分圧は図中に示した通りである。吸収量の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測定し、プロットすることで反応速度定数を測定する。 C_3H_6 の分圧を上げると直線部分の傾きが増大し、 MnO が C_3H_6 と反応することが分かった。反応速度定数に関しては現在測定中であるため、全圧依存性も含めて、討論会にて報告する。

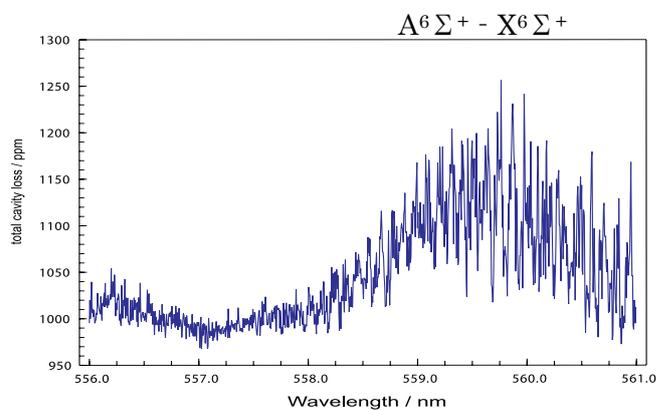


図1 MnO ラジカルの吸収スペクトル

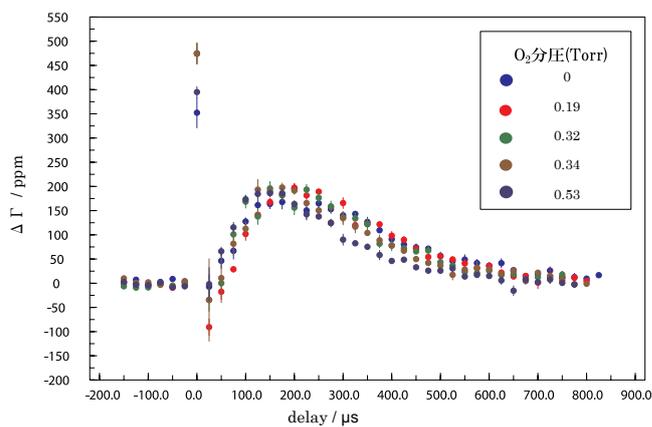


図2 異なる O_2 分圧での MnO ラジカルの吸収量の時間変化

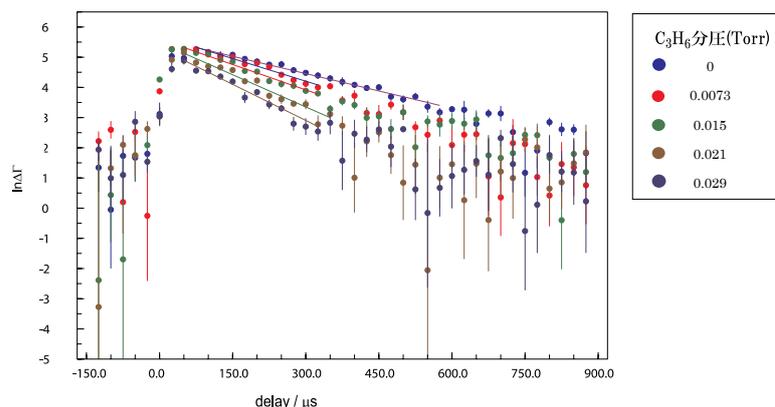


図3 異なる C_3H_6 分圧での MnO ラジカルの吸収量の時間変化

[参考文献]

- [1] D.Ritter, J.J.Carroll, and J.C.Weisshaar, J.Chem Phys, 96, 10638(1992)
- [2] C.E.Brown, S.A.Mitchell, and P.A.Hackett, J.Chem Phys, 95, 1062(1991)
- [3] K.M.Green, R.P.Kampf, and J.M.Parson, J.Chem Phys, 112, 1721(2000)