

## 気相昇温脱離法を用いたセリウム酸化物クラスターと水素分子の反応研究

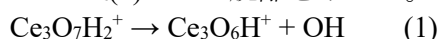
(東大院総合) ○永田 利明・宮島 謙・真船 文隆

Reactions of Cerium Oxide Clusters with Hydrogen Molecules Studied by Gas-Phase Thermal Desorption Spectrometry (*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Hydrogen atom transfer is a redox process and important in biochemistry and synthetic chemistry. We investigated hydrogen abstraction by cerium oxide clusters, which are known to oxidize CO and NO,<sup>1,2)</sup> by reacting  $Ce_nO_m^+$  clusters with  $H_2$ .  $Ce_nO_mH_k^+$  clusters were formed by the reaction at room temperature. After the following heating, for  $n = 3$ ,  $Ce_3O_7H_2^+$  released an OH radical to form  $Ce_3O_6H^+$  at  $\sim 600$  K, while the other species mainly released  $O_2$  and  $H_2O$  (Fig. 1).  $Ce_3O_6H^+$  is considered stable because of its closed-shell electron configuration. DFT calculations suggested that the OH release requires  $\Delta E = 1.60$  eV (Fig. 2). We will further investigate H atom abstraction from other molecules and reactivity of  $Ce_nO_{2n}H^+$  (e.g.,  $Ce_3O_6H^+$ ).  
*Keywords: Gas-Phase Clusters, Temperature Programmed Desorption, Ceria, Redox Reaction, Water*

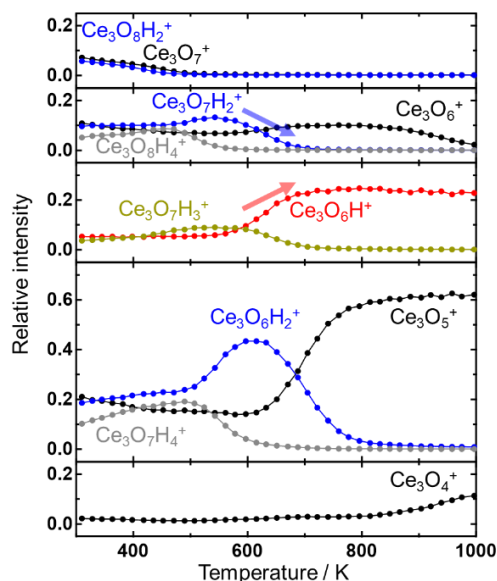
水素原子移動反応は生化学や合成化学で重要なプロセスであり、一般に酸化還元反応である。セリウム酸化物クラスター  $Ce_nO_{2n}^+$  は CO や NO に O 原子を 1 つ与える酸化剤として働く<sup>1,2)</sup>。本研究では  $Ce_nO_m^+$  に  $H_2$  を反応させ、H 原子を引き抜き保持する能力について検討した。

室温で  $Ce_nO_m^+$  に  $H_2$  が反応することで Ce, O, H からなる  $Ce_nO_mH_k^+$  が得られた。これを加熱すると、 $n=3$  について Fig. 1 に示すように、主に  $O_2$  や  $H_2O$  の脱離が見られ、約 600 K で式(1)の OH 脱離を示した。

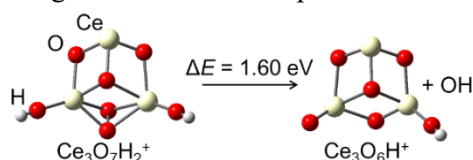


不安定であるはずの OH ラジカルが生成したのは、 $Ce_3O_6H^+$  が  $Ce^{4+}$ ,  $O^{2-}$ ,  $H^+$  からなる閉殻電子構造を持つことによる安定化のためと考えられる。量子化学計算(B3LYP/D95++(d,p), SDD)により、反応(1)は  $\Delta E = 1.60$  eV の吸熱過程と見積もられた(Fig. 2)。今後、他の分子からの H 原子の引き抜きや、H 原子を持つ  $Ce_3O_6H^+$  などの反応性について検討する。

- 1) T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1813.
- 2) T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10255.



**Fig. 1.** Relative intensities of  $Ce_3O_mH_k^+$  formed by reaction with  $H_2$  followed by heating as functions of temperature.



**Fig. 2.** Calculated structures and energetics.