

# 先端追跡

## [R-119] Au-Pd表面でのアセチレンからのベンゼン合成—Auの役割の分光法的観察

アセチレンをベンゼンに変換するには、競合するブテンやヘキサン生成、および分解反応を抑制した上で、効率よく $C_2H_2M$  ( $M = \text{metal}$ ) サイクル生成からベンゼン脱離までを進行させなければならない。Leeら<sup>1)</sup>はAuコロイドに $H_2PdCl_4$ を加え処理することにより、50 Å程度のAu粒子をPd膜がカプセル状に取り囲んだと考えられるコロイドを段階的に熱処理し、そのアセチレン/ $H_2$ 反応を観測した。573K程度まで熱処理すると、ベンゼン活性、選択性(最高70%)とも著しく増加し、Pd K-edge付近に見られる $1s \rightarrow 4d$ 遷移の減少およびXRDから、熱処理によりPd膜表面が $Au_3Pd$ のような合金に転換したためと推測した。室温でこの触媒反応が進行することも特徴的である。

BaddeleyらはAuをPd(111)面に<sup>2a)</sup>、あるいはPdをAu(111)面に蒸着<sup>2b)</sup>した表面でこの触媒反応を行い、 $Pd_3Au$ が $Pd_7$ アンサンブルよりも、炭化水素の分解をAuが抑制する点で優れていることを示し、上記コロイドでの合金の優位性と関連づけた。 $C_2$ 対称の $Pd_3$ の中心PdがAuに入れ替わることにより、Auを取り囲んで3-foldサイト付近に吸着した3つのアセチレンが3量化する選択性が向上したというものであるが、著者らはPd(111)的表面よりAu-Pd合金の表面が質的にも高活性であるとしており、Auの電子的効果も今後興味深い検討要素であろう。なお、共吸着分子( $NO$ ,  $C_2D_2$ )の与える電子的効果については報告されている<sup>3)</sup>。

## 文 献

- 1) A.F. Lee, C.J. Baddeley, C. Hardacre, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, G. Schmid and H. West: *J. Phys. Chem.* **99**, 6096 (1995).
- 2) (a) C.J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre, J.R. Lomas and R.M. Lambert: *J. Phys. Chem.* **100**, 2189 (1996); (b) C.J. Baddeley, R.M. Ormerod, A.W. Stephenson and R.M. Lambert: *Phys. Chem.* **99**, 5146 (1995).
- 3) A.F. Lee, C.J. Baddeley, C. Hardacre and R.M. Lambert: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7719 (1995).

(東工大総理工 泉 康雄)

## [R-120] 金属微粒子の固体表面への固定—金コロイドの自己組織化膜

粒径が数nm～数十nmの金属微粒子は表面プラズモンと光の共鳴により可視光領域に特徴的な吸収を示すことから注目されているが、Natanらは、固体表面に金や銀の微粒子の単層膜を固定し、その性質を報告している<sup>1)</sup>。

固定法は、(1)基板表面をシラン結合剤で処理、(2)金属コロイド溶液に基板を浸漬、(3)水で洗浄、という3段階である。用いられる結合剤分子には、基板上の水酸基と結合するアルコキシ基と、微粒子と結合するアミノ、メルカプト、あるいはシアノ基の両者が含まれており、石英やNESAガラス上に金属微粒子の単層自己組織化膜を形成させることができる。金の場合、水中で数か月以上放置しても変化せず<sup>2)</sup>、きわめて安定な膜が形成される。また、透過型電子顕微鏡のマイクログリッド上に形成させると、もとのコロイド溶液中と同様の大きさの金微粒子がまったく凝集することなく分散しているのが観察された<sup>2)</sup>。これは、微粒子表面が、基板上にあってもコロイド中の場合と同じく負に帯電しており、他の粒子と反発しあうためと考えられる。このため、一旦調整した膜を再びコロイド溶液に浸漬させても粒子の量は増えないが、負電荷を中和する分子を添加すれば析出の密度を増大させることができる<sup>3)</sup>。さらに、金の自己組織化膜を調整したうえで、粒子表面に銀を析出させてSERS(表面増強ラマン分光法)活性を増強、改善することも試みられている<sup>4)</sup>。従来とはまったく異なる新しい表面修飾法として、今後の発展が大いに期待される。

## 文 献

- 1) R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter and M.J. Natan: *Science* **267**, 1629 (1995).
- 2) K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer and M.J. Natan: *Anal. Chem.* **67**, 735 (1995).
- 3) K.C. Grabar, P.C. Smith, M.D. Musick, J.A. Davis, D.G. Walter, M.A. Jackson, A.P. Guthrie and M.J. Natan: *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1148 (1996).
- 4) R.M. Bright, D.G. Walter, M.D. Musick, M.A. Jackson, K.J. Allison and M.J. Natan: *Langmuir* **12**, 810 (1996).

(北大院理 中西卓也, 大谷文章)

## [R-121] 光励起によるスピנקロスオーバー錯体のスピン状態の転移

遷移金属錯体の金属イオンのd電子数が4~7である場合、エネルギー状態の異なる2つの軌道( $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道)へのd電子の入り方によって2つのスピン状態が存在する。すなわち、配位子場が弱いとフント則に従って低スピン状態をとるが、配位子場が強いと高スピン状態をとる。温度や圧力などが変化して、低スピン状態と高スピン状態との間で転移する錯体をスピנקロスオーバー錯体と呼ぶ。この錯体として、鉄錯体やコバルト錯体が主に発見されている。

1-プロピルテトラゾール(ptz)を配位子として持つ鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ に関しては、10 Kで $\text{Ar}^+$ レーザーを照射すると、低スピン状態から高スピン状態へ転移し、濃赤色から無色透明に変化する。一方、高スピン状態の結晶にKrレーザーを照射すると低スピン状態に戻る<sup>1)</sup>。この現象は、光励起によって電子が別のスピン状態にトラップされることからLIESST(Light-Induced Excited Spin State Trapping)と呼ばれる。可逆的な色の変化を利用すると光記録材料へ応用できることから、スピנקロスオーバー錯体は注目されるようになった<sup>2,3)</sup>。LIESST現象は錯体分子を分散したポリマーマトリックス中でも観察されることから、この現象は分子間の協同過程ではなく分子固有の性質から引き起こされることが示された。今後は、低スピン⇌高スピン転移に伴う磁気的特性を増大して光磁気記録材料へ応用することが期待される<sup>3)</sup>。

## 文 献

- 1) A. Hauser: Chem. Phys. Lett. **124**, 543 (1986).
- 2) 原田和正, 福田 豊: 資源と素材 **111**, 523 (1995).
- 3) 小島憲道: 応用物理 **63**, 277 (1994).

(慶大理工 磯部徹彦)

## [R-122] グラフト重合による無機粉体の機能化

グラフトポリマーは幹となるポリマーに枝となるポリマーが接ぎ木されたような構造をとり、ポリマーの改質に広く用いられている。このグラフト重合法を無機粉体に応用し、グラフトするポリマーを適当に選ぶことで無機微粒子を改質するとともに新しい機能を付与する研究<sup>1~4)</sup>が最近行われている。

無機粉体の分散性を向上させるために粉体表面にポリマーをグラフトする方法が知られている。グラフトするポリマーの溶解性がpHや温度で変化する場合は、pH<sup>5)</sup>や温度<sup>6,7)</sup>で分散性を可逆的に制御することができる。例えばポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)をグラフトしたシリカはポリマーの下限臨界相溶温度以下で水に分散し、それ以上の温度では凝集する。また、このグラフトしたシリカは分散性の温度特性以外に吸着の温度特性を有する。すなわち、37℃で蛋白を吸着するが、24℃に温度を下げると容易に蛋白を脱着する<sup>8)</sup>。

カーボンブラックにポリエチレングリコールをグラフトし、グラフトしたポリマーの融点を利用してカーボンブラックの抵抗を制御した例<sup>9)</sup>がある。室温からポリマーの融点までの温度域では抵抗はほぼ一定であるが、融点近傍で急激に増大し、室温における抵抗値の一万倍に達することが報告されている。

上記以外にも無機微粒子とポリマーを上手に組み合わせ両者の特性を生かした新しい機能材料が報告されており今後の展開が期待される。

## 文 献

- 1) 坪川紀夫, 遠藤 剛: 炭素, No.140, 322 (1989).
- 2) 坪川紀夫: 表面 **28**, 286 (1990), **30**, 303 (1992).
- 3) 坪川紀夫: 色材 **65**, 72 (1992).
- 4) N. Tsubokawa: Prog. Polym. Sci. **17**, 417 (1992).
- 5) 坪川紀夫, 藤木一浩, 佐々木亮: 高分子論文集 **50**, 235 (1993).
- 6) 笹尾義郎, 末石一雄, 岩崎正寛, 辛川弘行, 吉永耕三: 高分子学会予稿集 **44**, 797 (1995).
- 7) 坪川紀夫, 西田 幹, 川連一恵, 金丸哲也, 福井 寛: 色材研究発表会講演要旨集(1995) p.58.
- 8) H. Yoshikawa, M. Mikami, T. Nakai and Y. Mori: Polym. Adv. Technol. **6**, 418 (1995).
- 9) 上野 彰, 菅谷昭一: 第3回インテリジェント材料シンポジウム講演要旨集(1994) p.107.

(都立大工 伊藤栄子)