

# 白金(111)面および単層グラフェンにおけるスチレン誘導体の吸着構造 Structure of adsorbed styrene derivatives on Pt(111) and single layer graphene

遠藤 理<sup>1,3\*</sup>、今田 泰史<sup>2</sup>、千葉 一裕<sup>2</sup>、田 旺帝<sup>3</sup>、中村 将志<sup>4</sup>、雨宮 健太<sup>5</sup>、  
尾崎 弘行<sup>1</sup>

1. 東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16
2. 東京農工農、〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8
3. 国際基督教大学、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2
4. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
5. KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo<sup>1,3\*</sup>, Y. Imada<sup>2</sup>, K. Chiba<sup>2</sup>, W.-J. Chun<sup>3</sup>, M. Nakamura<sup>4</sup>, K. Amemiya<sup>5</sup>, H. Ozaki<sup>1</sup>

1. Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan
2. Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan
3. International Christian University, Tokyo 181-8585, Japan
4. Faculty of Engineering, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan
5. Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

## 1 はじめに

有機電界合成は電極との電子の授受による酸化還元反応を利用した合成法であり、酸化剤や還元剤などを用いず常温で進行することから簡便で環境汚染の少ない手法として再注目されている。近年 Imadaらはスチレン誘導体の電解酸化反応において、白金電極とグラファイト電極を用いた場合、それぞれカルボニル化合物とテトラヒドロフラン誘導体が選択的に生成できることを報告した [1]。本研究では反応経路の相違の原因として考えられる電極表面への反応物の吸着状態を明らかにするため、白金(111)面と単層グラフェンへの吸着構造を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法(C K NEXAFS)で解析した。

## 2 実験

C K NEXAFS 測定は KEK-PF の BL-7A において部分電子収量法で行った。超高真空中で清浄化した白金(111)面に室温で p-クロロ α-メチルスチレンを導入し吸着させた。単層グラフェンは白金基板を 1100 K に保った状態でベンゼンを導入し作製した。直線偏光した入射光を様々な角度で入射した。

## 3 結果および考察

図 1 に(a)白金(111)面、(b)単層グラフェン修飾白金(111)面、(c)酸素修飾白金(111)面に吸着した p-クロロ α-メチルスチレンの偏光依存 C K NEXAFS スペクトルを示す。285 eV 付近の吸収バンドは  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移に帰属され、3 つのピークはそれぞれスチレンの  $\text{CH}_2$  炭素(284.5 eV)、ベンゼン環の炭素(285.3 eV)、塩素と結合する炭素(286.5 eV)からの遷移に対応する。白金(111)面上のスペクトルの 288 eV 付近の吸収バンドは白金表面に吸着した残留 CO によるものと考えられる。図 1d に 55° 入射の強度で規格化した、グラフェン表面のスペクトルでグラフェンの  $\pi^*$  遷移の寄与を含まない 286.5 eV のピーク強度の入射角依存を示す。実線は分子の傾斜角  $\alpha$  ごとの入射角  $\theta$  依存

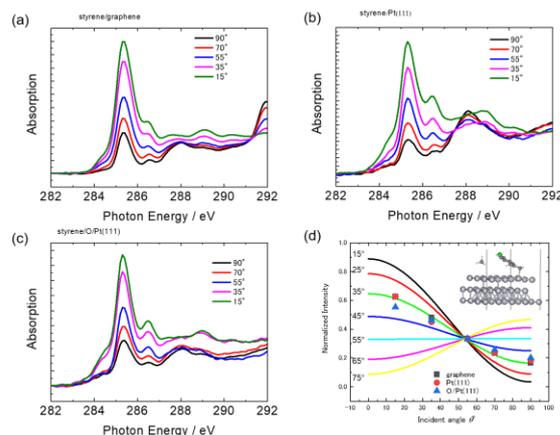


図 1. p-クロロ α-メチルスチレンの C K NEXAFS スペクトル。(a)グラフェン基板。(b)白金(111)基板(c)酸素修飾白金(111)基板。(d)  $\pi^*$ 遷移強度の偏光依存。内挿図:DFTによる白金(111)面上の安定化構造。

強度の理論値である。白金(111)面およびグラフェン上では  $\alpha \sim 35^\circ$ 、酸素修飾白金(111)面では  $\alpha \sim 40^\circ$  であることが分る。白金(111)表面では吸着初期には flat な配向で吸着していると示唆される結果も得られたが、安定構造では分子配向にはあまり基板依存が見られない。白金(111)面および酸素修飾白金(111)面では 284.5 eV 付近の吸収がややブロードになっており、これらの基板における基板と分子の電子状態の混合が示唆される。DFT 計算の結果から、白金(111)面では分子は  $\text{CH}_2$  炭素が白金原子と結合した吸着構造が安定であることが示された(図 1d 内挿図)。白金原子と結合し(一部)開裂した  $\pi$  軌道の反応性が選択性と関連していると考えられる。

## 参考文献

- [1] Imada et al., Angew Chem Int Ed Engl. 58(2019)125  
\* oendo@cc.tuat.ac.jp