Osaka University Knowledge Archive

Title	蒸着ニッケル，パラジウム及び銅金属表面とニトリル類の反応
Author(s)	中山，敏郎
Citation	大阪大学，1988，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36381
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【3】

氏名・（本籍）	中山敏郎（なかやま　としろう）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第　8286　号
学位授与の日付	昭和63年6月15日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**蒸着ニッケル，パラジウム及び銅金属表面とニトリル類の反応**
論文審査委員	（主査） 教授　馬場　宏 （副査） 教授　河合　七雄　　教授　桑田　敬治

論文内容の要旨

＜序＞

固体表面における化学吸着は，触媒反応，腐食等の分野で重要な役割を果たしており数多くの研究がなされてきている。ニトリル類はC≡N基のπ電子と窒素原子の孤立電子対を持ち，表面との相互作用に対して非常に興味が持たれる化合物である。そこで蒸着金属表面とニトリル類の相互作用をＸＰＳを用いて研究した。

＜実　験＞

ＸＰＳ測定装置は，試料調整室を新たに自作して取り付けたＡＥＩ－ＥＳ200電子分光装置を用いて行なった。金属試料表面は試料調整室において多結晶銅板上に各種金属を抵抗加熱によって蒸着して調整した。

＜アセトニトリルの吸着＞

Ni表面に吸着したアセトニトリルのＸＰＳは，Cls，Nlsともに2本のピークを示し，2種類の吸着をする。1種類は170K付近でのみ存在し，窒素原子の孤立電子対で弱く吸着したＮ吸着種であり，もう1種類は，C≡Nが表面からの電子供与をうけ，$>C=N<$に再混成し強く吸着したものである。

Pd表面でも同様に，2種類の吸着種が見られたが，Ｎ吸着種が室温でも存在し，Niとの差が見い出された。

Cu表面では，上述の2種類の吸着に加えてC≡Nのπ電子の配位によるπ吸着が見られた。この結果は単結晶Cu(100)，(111)面での低温でのみＮ吸着種が存在するという結果と大きく異なり，蒸着膜表面の特異性が見い出された。

ベンゾニトリルや他のアルキルニトリルの吸着でも，アセトニトリル同様，N吸着と再混成吸着をする。

＜ジニトリルの吸着＞

一分子内にC≡N基を2個含むマロノニトリル（$NCCH_2CN$）のNi表面での吸着を研究した。清浄Ni表面上ではN吸着種，片方のCNのみ再混成した吸着種，両方のCNが再混成した吸着種の3種類の吸着をする。

前酸化したNi表面では，モノニトリルが全く吸着しなかったのに対し，マロノニトリルは表面酸素に水素原子を引き抜かれた形で吸着する。このことはマロノニトリルの酸強度がアセトニトリルよりはるかに大きいことによく対応している。

＜まとめ＞

ニトリルは金属表面上で少なくとも3種類の吸着状態をとり，今後吸着状態と表面状態の関係が明らかにされれば，表面状態を表わす指示薬となりうる。

蒸着膜表面上で単結晶表面では見られない反応が見い出され，表面反応における蒸着膜の特異性が示され，蒸着膜の表面反応，触媒反応へ応用の可能性が示された。

論文の審査結果の要旨

固体表面における分子，原子の化学吸着は，触媒反応，腐食，表面処理等の分野で重要な役割を果たしている。通常吸着現象の研究には単結晶表面が用いられるが，中山君は実際の表面により近い性質を持つ蒸着膜に着目し，単結晶とは異る活性点が存在する表面での吸着について研究を行った。そして吸着物質には孤立電子対とπ電子を有する系としてニトリル類を取上げ，X線光電子分光法による研究を行った。

最初に最も簡単なアセトニトリルについて種々の温度に保ったニッケル及びパラジウム蒸着面上への吸着を観測した結果，窒素原子の孤立電子対の配位結合による吸着と，三重結合から二重結合へと再混成したニトリル基の炭素原子と窒素原子が共に表面原子と結合する化学吸着が起ることを明かにした。さらに，電子供与性の小さい銅表面との間には，ニッケル，パラジウムに見られた2種類の吸着機構の他に，ニトリル基に局在するπ電子の配位結合による吸着が第3の吸着機構として観測された。

次に，置換基の影響を調べるために，種々のアルキルニトリル及びベンゾニトリルの吸着を調べた結果，吸着状態に対する置換基の影響は認められないこと，特にベンゾニトリルの場合はベンゼン環のπ電子はほとんど吸着に関与していないことが確かめられた。さらに，清浄な表面を酸素分子により前処理したニッケル表面における吸着を調べた結果，アセトニトリルをはじめとするモノニトリルは全く吸着されなかったのに対し，ジニトリルは強い吸着性を示し，酸強度と吸着強度の間に相関性が見出された。

以上のように，中山君は金属蒸着膜を用いることにより，単結晶面での反応と異なる新しい吸着反応

を見出し，新しい型の反応の研究に対する展望を与えると共に，清浄な表面への吸着強度と金属の電子供与性との間の相関性を明かにすることにより，金属の電子供与性に対する指示薬としての可能性を示唆した。理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。