

ラジカル開始剤である過酸化ベンゾイルによる 水素化ダイヤモンド表面の水素引き抜き反応

坪田敏樹・平林 修*・伊田進太郎*

永岡昭二・永田正典・松本泰道*

熊本県工業技術センター材料開発部 ☎ 862 0901 熊本県熊本市東町 3 11 38

*熊本大学工学部物質生命化学科 ☎ 860 8555 熊本県熊本市黒髪二丁目 2 39 1

(2001年6月1日受付; 2001年7月17日掲載決定)

Abstraction Reaction of Hydrogenated Diamond Surface with Benzoyl Peroxide as a Radical Initiator

Toshiki TSUBOTA, Osamu HIRABAYASHI*, Shintaro IDA*,
Shoji NAGAOKA, Masanori NAGATA and Yasumichi MATSUMOTO*

Material Development Department, Kumamoto Industrial Research Institute, 3 11 38 Higashimachi, Kumamoto 862 0901

*Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University,
2 39 1 Kurokami, Kumamoto 860 8555

(Received June 1, 2001; Accepted July 17, 2001)

Abstraction reaction of hydrogen atoms on a hydrogenated diamond surface was performed with benzoyl peroxide. In this study, we used the various solvents, such as toluene, acetonitrile, tetrahydrofuran (THF), *N,N*-dimethylformamide (DMF), cyclohexane, and *n*-hexane, and confirmed that 1 the radical species generated from the benzoyl peroxide extract the hydrogen atoms on the diamond surface, 2 the reaction rate for the abstraction of the hydrogen atoms from the diamond surface depends on the kinds of solvents, 3 the species of the functional groups produced in the radical reaction is independent of the solvents except for acetonitrile. In order to investigate the abstraction reaction of the hydrogen atoms on the diamond surface with benzoyl peroxide, experiments to determine the dependences of the hydrogen abstraction on the amount of added benzoyl peroxide and on the reaction time were conducted in toluene. The intensity ratio of the peak assigned to the C-H bond to that assigned to the two-phonon peak ($I_{C-H}/I_{two-phonon}$) was calculated to discuss the abstraction reaction quantitatively. The reaction rate was estimated from the $I_{C-H}/I_{two-phonon}$ values.

1. イントロダクション

ダイヤモンドは、物質中最高の硬度、高い化学的安定性、大きな熱伝導率、大きなバンドギャップ、広い波長領域での透明性、などの特異な物性を有するため、工業用材料として広く使用されることが期待されている物質である。ダイヤモンドは、 sp^3 結合によって炭素原子のみが結合した、ダイヤモンド型結晶構造を有する無機化合物である。しかし、ダイヤモンドの表面は、炭素で終端することができず、異種元素で終端していることが知られている。市販のダイヤモンドの表面は、不純物を除去するために酸で処理されているので、酸化された状態である。一方、CVD法で合成されたダイヤモンドの表

面は、水素で終端していることが知られている。酸化されたダイヤモンドの表面は、親水性で、電気的絶縁性である。一方、水素化されたダイヤモンドの表面は疎水性で、*p*型の伝導機構を有する導電体であることが知られている¹⁾。このように、ダイヤモンドの表面の特性は、化学修飾状態により大きく変化する。Andoら²⁻⁸⁾とMillerら⁹⁾は、 Cl_2 ガスを使用して、ラジカル反応により水素化ダイヤモンド表面を塩素化することを試みた。Ohtaniら¹⁰⁾は、ホウ素をドーブしたCVDダイヤモンド膜の表面に、官能基を導入した。 Cl_2 ガス中でCVDダイヤモンドに紫外線を照射し、引き続きピリジンで処理した。Kuoら¹¹⁾は、ホウ素をドーブしたダイヤモンドをカソードとして使用して、電気化学反応によりダイヤモンド表面を化学修飾することを試みた。Saitoら¹²⁻¹⁴⁾とTsubotaら^{15, 16)}は、液相中で水素化ダイヤモンド表面を

E-mail: Tsubota@kmt-iri.go.jp

塩素化することを試みた。最近、Fujishimaら¹⁷⁾は、ダイヤモンド電極に表面修飾を試みている。

ラジカル反応は有機反応の一種であり、高分子合成に使用される。水素化ダイヤモンド表面が、ラジカル種と反応することが報告されている²⁻⁸⁾ので、本研究では、高分子化学の分野で一般的なラジカル開始剤である、過酸化ベンゾイルを使用して、水素化ダイヤモンド表面の水素引き抜き化学反応について調査した。

2. 実験方法

本研究では、市販のダイヤモンド粉末（平均粒径 500 nm）を使用した。このダイヤモンド粉末を、フッ酸と硝酸の混酸で、室温×4時間の条件で処理した。蒸留水で洗浄し乾燥器で乾燥させたダイヤモンド粉末を、硫酸と硝酸の混酸で、80 ×4時間の条件で処理した。蒸留水で洗浄し乾燥器で乾燥させたダイヤモンド粉末を、水素気流下、900 ×5時間の条件で加熱処理を行った。この水素化表面ダイヤモンド粉末を、出発原料として使用した。

本研究で使用した反応装置の概略図を Fig. 1 に示す。水素化表面ダイヤモンド粉末と過酸化ベンゾイルを溶媒に加えた。本研究では、溶媒として、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン (THF)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンを使用した。水素化表面ダイヤモンド粉末と過酸化ベンゾイルを加えた溶媒を、Ar ガスでバブリングしながら、ラジカル開始剤を活性化するために、油浴で 75 に加熱した。

反応プロセス後、ダイヤモンド粉末をクロロホルムで数回洗浄した。洗浄後、そのダイヤモンド粉末を真空乾燥器で乾燥させた。

ダイヤモンドの表面状態は、拡散反射フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) で評価した。ダイヤモンド粉末の微細構造は電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した。ダイヤモンド粉末の比表面積は、BET 法で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 水素化表面ダイヤモンド

本研究では、水素化表面ダイヤモンド粉末を出発原料として使用した。水素化表面ダイヤモンド粉末の SEM 像を Fig. 2 に示す。このダイヤモンド粒子は、球形ではなく、凹凸のある形状を有することがわかった。BET 比表面積を測定した結果、このダイヤモンド粒子の比表面積は、 $9.94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。この値は、粒子が完全な球形である場合に得られる値 ($3.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) より大きい。

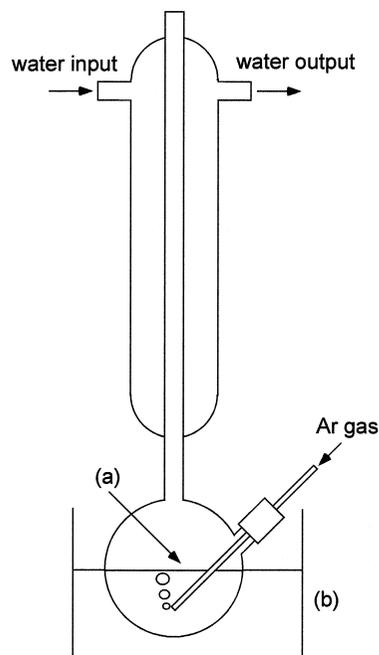


Fig. 1 Reaction apparatus used in this study. (a), toluene suspension; (b), oil bath.

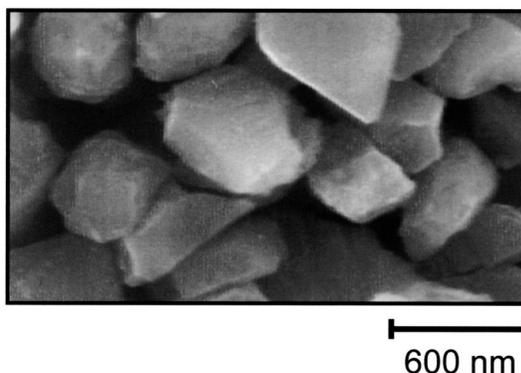


Fig. 2 SEM image of the hydrogenated diamond powder used in this study.

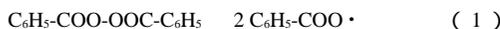
凹凸のある形状であることが、その原因であると考えられる。本研究で得られた比表面積の値は、報告されている値¹²⁻¹⁶⁾より小さい。その原因は、本研究で使用したダイヤモンド粉末の粒径分布がより小さいためと考えられる。

粒径が 500 nm 以下のダイヤモンド粉末では、拡散反射法により表面状態を測定できることが、報告されている⁸⁾。水素化表面ダイヤモンド粉末の IR スペクトルを Fig. 3 に示す。2800 2900 cm^{-1} に 2 つの大きなピークが

確認された。本研究で得られた水素化表面ダイヤモンドのIRスペクトルは、報告されている結果^{2-10, 12-16})と同じである。これらの報告では、この大きな2つのピークが、C-H結合に帰属されるとしている。Andoら⁸⁾は、より低波数のピークがC-H結合の対称伸縮振動、より高波数のピークがC-H結合の非対称伸縮振動に帰属されると報告している。

3.2 過酸化ベンゾイルによるラジカル反応の溶媒依存性

一般的なラジカル開始剤である過酸化ベンゾイルを使用して、水素化ダイヤモンド表面の水素を、ラジカル反応により引き抜くことを試みた。過酸化ベンゾイルを60-80℃に加熱したとき、過酸化ベンゾイルは式(1)に示す反応を起こす。



生成したラジカルは、ダイヤモンド表面の水素を攻撃して、ダイヤモンド表面から水素を引き抜くと考えられる。

反応実験後のダイヤモンド粉末のIRスペクトルをFig. 4に示す。C-H結合に帰属されるピークの強度は、過酸化ベンゾイルとの反応により減少した。したがって、ダイヤモンド表面の水素は、過酸化ベンゾイルから発生したラジカル種により引き抜かれていることがわかる。

反応後のダイヤモンド粉末のIRスペクトルには、アセトニトリルを除いて、溶媒を変化させても同じ波数の位置に、新しいピークが生成することがわかった。この結果から、ダイヤモンド表面はアセトニトリル以外の溶媒とは反応することなく、過酸化ベンゾイル由来の化合物と反応していることがわかる。アセトニトリルを溶媒

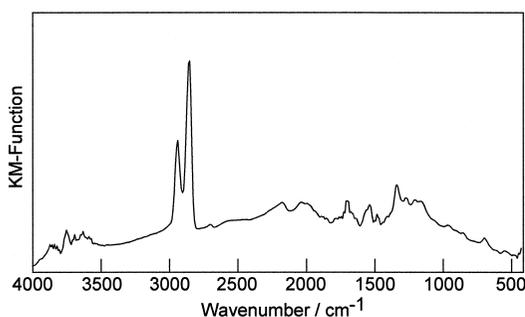


Fig. 3 IR spectrum for the hydrogenated diamond powder used in this study.

として使用した場合に現れる 2300 cm^{-1} 付近のピークは、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合に帰属されるピークと考えられる。反応後に、小さなピークが 3240 cm^{-1} 付近に現れた。このピークは、芳香族のC-H結合に帰属されるピークと考えられる。

反応実験後のC-H結合に帰属されるピークの強度は、Fig. 4に示すように、溶媒に依存した。定量的に水素の引き抜き反応の程度を評価するために、C-H結合に帰属されるピーク ($I_{\text{C-H}}$) と、two-phononに由来するピーク ($I_{\text{two-phonon}}$) の比 ($I_{\text{C-H}}/I_{\text{two-phonon}}$) を計算した。その結果をTable 1に示す。($I_{\text{C-H}}/I_{\text{two-phonon}}$) の値は、溶媒に依存することがわかる。

過酸化ベンゾイルから発生したラジカル種は、他の分子と反応しない場合、式(2)に示すように分解する。



式(2)で示される反応は、誘発分解と呼ばれる。誘発分解の反応速度は、溶媒に依存することが知られている。Table 1に示された、反応速度の溶媒依存性は、誘発分

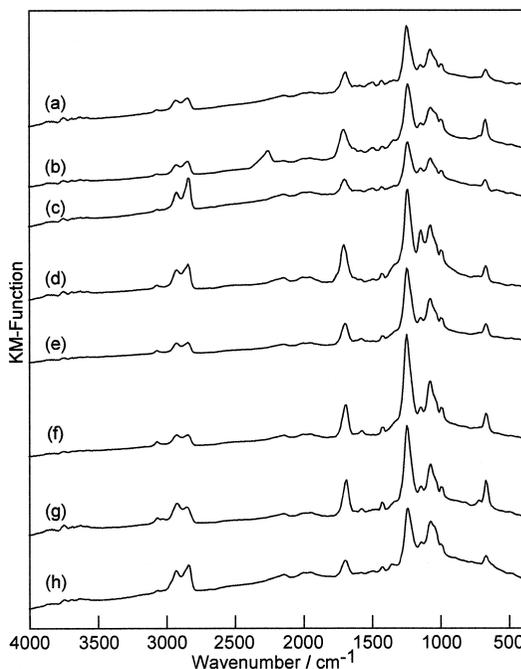


Fig. 4 IR spectra for the diamond powders treated with benzoyl peroxide in various solvents.

Table 1 The $I_{\text{C-H}}/I_{\text{two-phonon}}$ values of the IR spectra for the diamond powder treated in various solvents.

	Toluene	Acetonitrile	THF	DMF	Cyclohexane	<i>n</i> -hexane
$I_{\text{C-H}}/I_{\text{two-phonon}}$	4.8	5	14	7	4.3	3.2

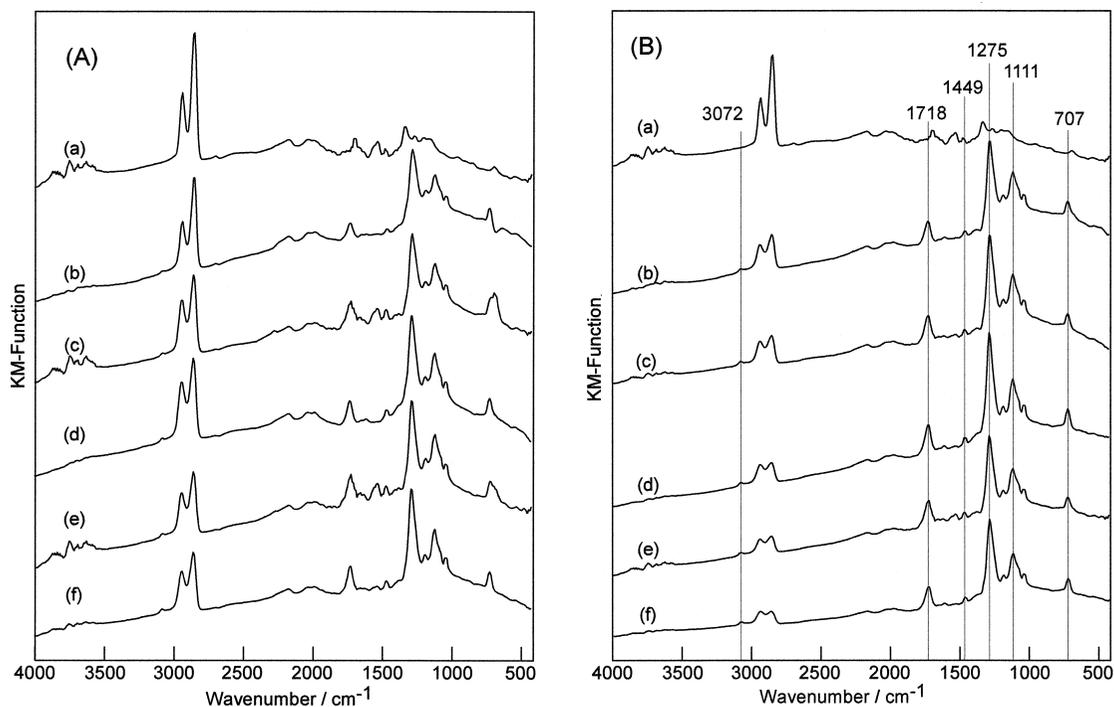


Fig. 5 IR spectra for the diamond powders treated with benzoyl peroxide in toluene. (A); the amount of the added benzoyl peroxide is 0.001 g. (B); the amount of the added benzoyl peroxide is 0.05 g. (a); reaction time = 0 min; (b); reaction time = 5 min; (c); reaction time = 15 min; (d); reaction time = 30 min; (e); reaction time = 45 min; (f); reaction time = 60 min.

解が原因と考えられる。

3.3 トルエン中のラジカル反応

過酸化ベンゾイルによる水素化ダイヤモンド表面のラジカル反応をより詳細に調べるために、溶媒をトルエンに固定して、さらに実験を行った。

過酸化ベンゾイルは反応させた水素化表面ダイヤモンドのIRスペクトルを Fig. 5 に示す。C-H 結合に帰属されるピークの強度は、反応時間の増大及び過酸化ベンゾイルの添加量の増大に伴い減少した。この反応により生成したピークの位置は、反応時間に依存しなかった。

水素引き抜き反応について、定量的に評価するために、C-H 結合に帰属されるピーク (I_{C-H}) と、two-phonon に由来するピーク ($I_{two-phonon}$) の比 ($I_{C-H}/I_{two-phonon}$) を計算した。 $(I_{C-H}/I_{two-phonon})$ の値の反応時間依存性を Fig. 6 に示す。 $(I_{C-H}/I_{two-phonon})$ の値は、反応時間の増大に伴い減少し、その減少速度は反応時間の増大に伴い減少することがわかる。

式 (3) で示される化学反応の場合、



ここで、A と B は反応物、C は生成物、C は反応速度に

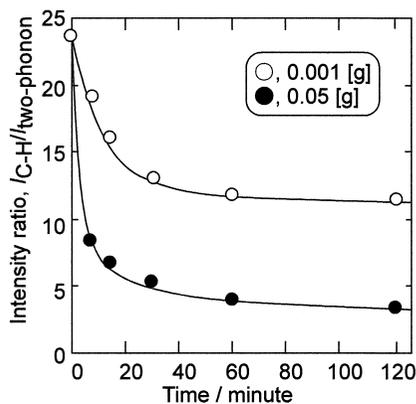


Fig. 6 Treatment time dependence of the $I_{C-H}/I_{two-phonon}$ value.

影響を及ぼさない、とする。この化学反応の反応速度は、式 (4) で表される。

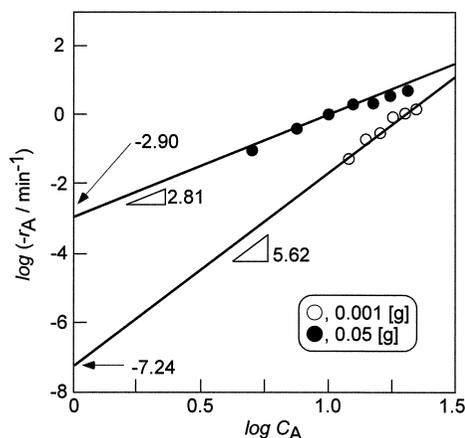
$$-r_A = k C_A^n C_B^m = k C_A^n \quad (4)$$

$$k = k C_B^m \quad (5)$$

ここで、 r_A は反応速度、 k と k は反応速度定数、 C_A と

Table 2 The values of the coefficients for the reaction in toluene.

The amount of the added benzoyl peroxide [g]	log k	k [min^{-1}]	n
0.001	-7.24	5.75×10^{-8}	5.62
0.05	-2.90	1.25×10^{-3}	2.81

**Fig. 7** The plots of $\log C_A$ vs. $\log(-r_A)$.

C_B は反応物の濃度である。

本研究では、 $(I_{C-H}/I_{\text{two-phonon}})$ の値を C_A 、Fig. 6 の曲線の傾きを $(-r_A)$ として計算した。

式 (4) を変形すると、

$$\log(-r_A) = n \log C_A^n + \log k \quad (6)$$

$\log C_A$ vs. $\log(-r_A)$ のグラフを Fig. 7 に示す。Fig. 7 の直線から、 k と n の値を求めた。その結果を、Table 2 に示す。

Table 2 の値から、反応速度式は、

$$r_A = (5.75 \times 10^{-8}) C_A^{5.62} \quad (7)$$

(過酸化ベンゾイルの添加量が 0.001 g の場合)

$$r_A = (1.25 \times 10^{-3}) C_A^{2.81} \quad (8)$$

(過酸化ベンゾイルの添加量が 0.05 g の場合)

となった。

k は、 k と C_B から構成されている。 C_B の値は過酸化ベンゾイルの値であり、添加した過酸化ベンゾイルの量と反応時間に依存する。したがって、上記の 2 つの式で k の値が異なると考えられる。 n の値も、2 つの式で異なる結果となった。ダイヤモンド表面のラジカル反応について、反応速度を評価した報告が、これまでにないため、この相違の原因は現時点では不明である。

4. 結 論

ラジカル開始剤である過酸化ベンゾイルを使用して、ダイヤモンド表面の化学反応を試みた。本研究により、

過酸化ベンゾイル由来のラジカル種が、水素化表面ダイヤモンドの水素を引き抜くことが明らかとなった。また、水素引き抜き反応の反応速度は、溶媒に依存することがわかった。水素引き抜きの程度を見積もるために、IR スペクトルの強度比を計算し、定量的な議論を行った。その結果を利用して反応速度を算出した。

文 献

- 1) S. Albin and L. Watkins: Appl. Phys. Lett. **56**, 1454 (1990).
- 2) T. Ando, K. Yamamoto, M. Matsuzawa, Y. Takamatsu, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, M. Kamo and Y. Sato: Diamond Relat. Mater. **5**, 1021 (1996).
- 3) T. Ando, M. Nishitani-Gamo, R. Rawles, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato: Diamond Relat. Mater. **5**, 1136 (1996).
- 4) M. Nishitani-Gamo, R.E. Rawles, K. Yamamoto, Y. Sato and T. Ando: Proc. 4th NIRIM Int. Symposium on Advances Materials (1997) p. 121.
- 5) T. Ando, K. Yamamoto, S. Suehara, M. Kamo, Y. Sato, S. Shimosaki and M. Nishitani-Gamo: J. Chinese Chem. Soc. **42**, 285 (1995).
- 6) T. Ando, K. Yamamoto and M. Kamo: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **91**, 3209 (1995).
- 7) T. Ando, K. Yamamoto and S. Suehara: J. Chinese Chem. Soc. **42**, 285 (1995).
- 8) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **89**, 1783 (1993).
- 9) J.B. Miller and D.W. Brown: Langmuir **12**, 5809 (1996).
- 10) B. Ohtani, Y. Kim, T. Yano, K. Hashimoto, A. Fujikawa and K. Uosaki: Chem. Lett. 953 (1998).
- 11) T.-C. Kuo, R.L. MacCreery and G.M. Swain: Electrochem. Solid State Lett. **2**, 288 (1999).
- 12) Y. Ikeda, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Taniguchi and Y. Fujiwara: Diamond Relat. Mater. **7**, 830 (1998).
- 13) Y. Ikeda, S. Egawa, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Taniguchi and Y. Fujiwara: Electrochemical Society Proceedings (1997) p. 390.
- 14) T. Saito, Y. Ikeda, S. Egawa, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Taniguchi and Y. Fujiwara: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **94**, 929 (1998).
- 15) T. Tsubota, K. Urabe, S. Egawa, H. Takagi, K. Kusakabe, S. Morooka and H. Maeda: Diamond Relat. Mater. **9**, 219 (2000).
- 16) T. Tsubota, K. Urabe, H. Takagi, K. Kusakabe and S. Morooka: Proc. 8th APCChE Congress (1999) p. 55.
- 17) M. Yanagisawa, L. Jiang, D.A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima: Diamond Relat. Mater. **8**, 2059 (1999).