

グラファイト表面上の 2 次元単分子吸着層におけるトポケミカル重合反応により生成するポリジアセチレンの構造についての AFM による研究

トポケミカル固相反応の最も顕著な特徴は「重合のプロセスがモノマーの結晶格子に支配され、生成するポリマーの結晶構造が初めのモノマーの結晶構造と一義的に関係づけられる」点です。本研究課題では、AFM 観察により、ジアセチレンの 2 次元吸着層においてもこれが適用されるのか検討を行いました。

No. 34 研究紹介 7 で記述しましたように、水上に展開したジアセチレンモノマー 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol; Fig. 1) を移し取る方法で、隣り合う分子鎖のなす角が 120° となる herringbone 配列 (H) (No. 34 研究紹介 7 の Fig. 3 (左)) と parallel 配列 (P) (No. 34 研究紹介 7 の Fig. 3 (右)) のドメインが共存する 2 次元吸着層がグラファイト表面上に得られます。これらに紫外線を照射したのち、生成したポリマーを STM 観察しました。その結果、STM 像の高さプロファイルにおいて、P から生成したポリジアセチレンの主鎖が H のものよりも高いことが分かりました。したがって、それぞれ異なる構造のポリジアセチレンが生成すると推察されます。

しかし、STM では、高さ情報が観察対象の凹凸と電子状態に依存するため、凹凸のみの情報を分離して取り出すことができません。一方、AFM では、チップと対象の間に働くファンデルワールス力を感知して走査するため、その高さプロファイルから対象の表面凹凸のみ、すなわちモノマー配列に依存した主鎖の持ち上がりの有無を検知することができます。そこで、本研究課題では、大阪大学産業科学研究所の須藤孝一准教授と共同で、AFM により上述のモノマー配列と生成するポリマー構造間の関係を明らかにしました。

AFM の結果を Fig. 2 (a) (b) に示します。STM と同様、P ドメインでは、紫外線照射により生じたポリジアセチレンが明線となって現れています。照射時間を 50 分間にのばすと、その明線の密度が増えていることが分かります。また、Fig. 2 (c) の AFM の高さプロファイルで、P におけるポリマーの主鎖が 0.13 nm もち上がるのが分かります。この値は、Fig. 2 (d) の lifted-up 構造モデルの主鎖の高さと誤差範囲内で一致します。したがって、

Fig. 2 (d) のように, P では主鎖がもち上がる **lifted-up** 構造のポリジアセチレンが生成されることが考えられます. ところが, STM と異なる点は, いくら紫外線を照射しても, H ドメインではポリジアセチレンが明線となって現れないことです. これは, H では主鎖の位置がそのままの **in-plane** 構造のポリジアセチレンが生成することを示すものです. 今回明らかとなった反応前後のモノマー配列とポリマー構造の対応関係を Fig. 3 にまとめます. この関係は, **principle of least motion** から支持されます. P では, カラム方向に対してアルキル鎖を垂直に向けてモノマーが配列しています. **lifted-up** 構造のポリジアセチレンでも, 主鎖方向に対してアルキル鎖を垂直に向けたままであり, 反応前後の原子位置の変化は最小となります (Fig. 3 (a)). H では, カラム方向に対してアルキル鎖を傾けてモノマーが配列しています. **in-plane** 構造のポリジアセチレンでも, 主鎖方向に対してアルキル鎖を傾けたままであり, やはり, 原子位置の変化は最小となります (Fig. 3 (b)). すなわち, 本研究課題では, ジアセチレンの 2 次元吸着層におけるトポケミカル固相反応機構を見出すことに成功しました.

(高城大輔, 須藤孝一)

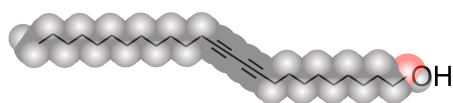


Fig. 1 Molecular structure of PCDYol.

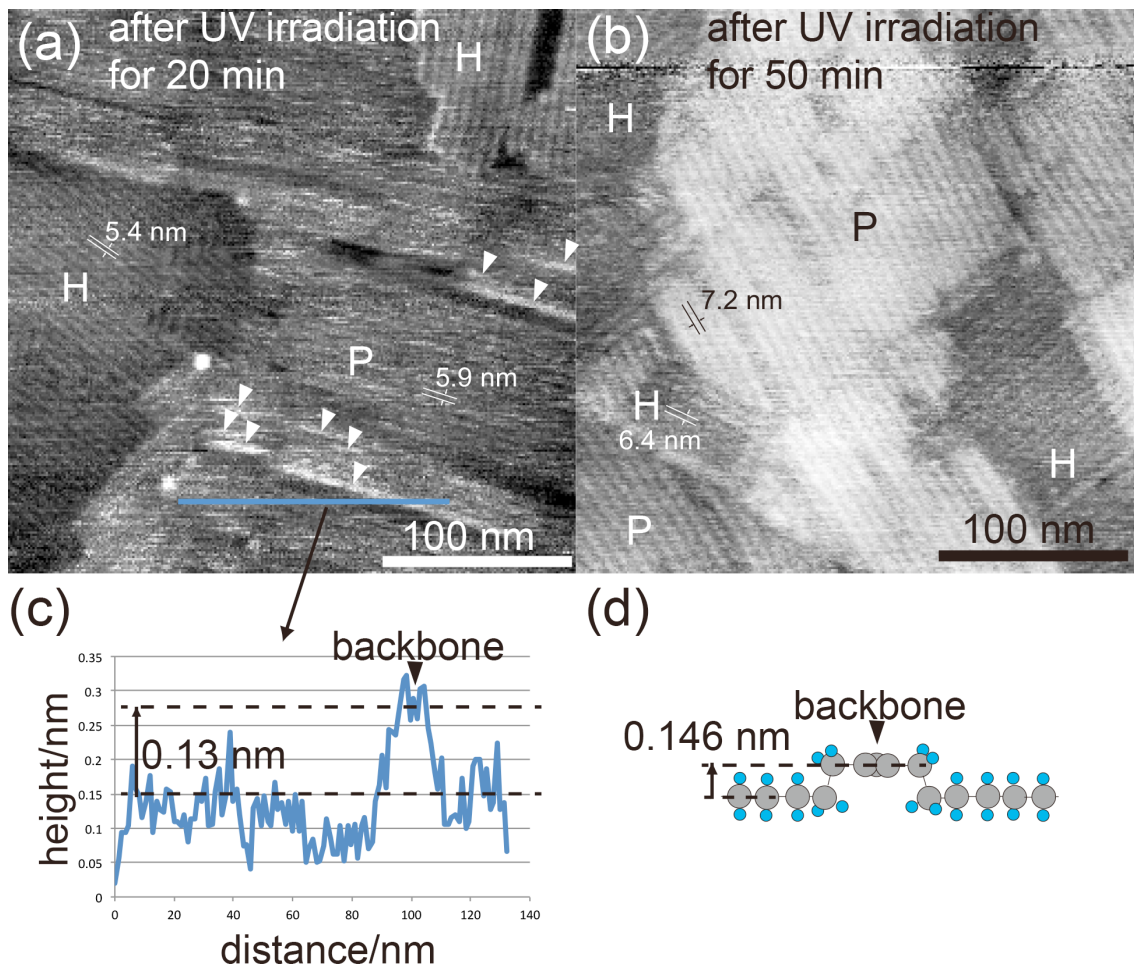


Fig. 2 AFM height image of partially polymerized PCDYol layer obtained after UV irradiation for 20 min. Very bright lines assigned to polydiacetylenes appeared in the monomer molecular stripes as suggested by white arrowheads in the P domains. (b) AFM height image of the PCDYol layer after additional irradiation with UV light for 30 min (total 50 min). The number density of the very bright lines (polymers) increased with increasing the duration of UV irradiation in the P domain. In contrast, the contrast of the H domains is still dark. (c) The cross-sectional profile across the polymer on the P arrangement along the blue line in (a). (d) The side view of the polydiacetylene model with the lifted-up conformation after the reaction.

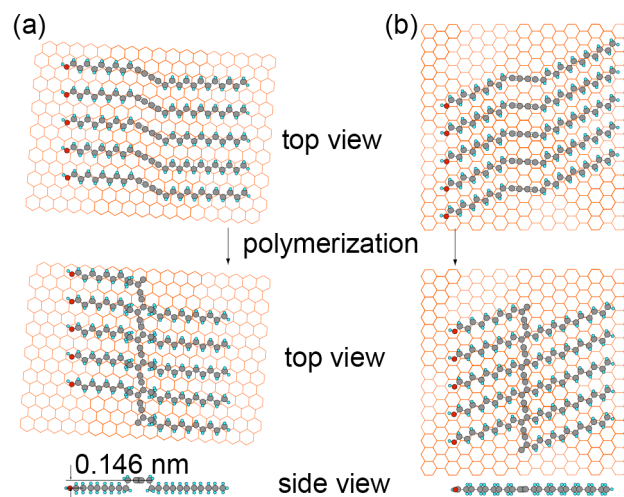


Fig. 3 (a) PCDYol molecular adsorption model for the P arrangement on the HOPG surface (top) and the lifted-up conformation model for the polydiacetylene formed after the polymerization (middle). The side view of the polydiacetylene indicates the backbone is lifted up after the reaction (bottom). (b) PCDYol adsorption model for the H arrangement (top) and the in-plane conformation model for the polydiacetylene (middle). The side view of the polydiacetylene shows the backbone is in plane with the side alkyl-chain after the reaction (bottom).