

グラファイト表面上に吸着した 10,12-pentacosadiyn-1-ol 単分子層において誘起される重合反応の温度依存性についての STM 解析

本研究では、グラファイト表面上に吸着した 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol; Fig. 1) 単分子層において、紫外線照射により誘起される重合反応の温度依存性について、走査トンネル顕微鏡 (STM) 構造解析に基づき明らかにすることとしました。

まず、PCDYol のクロロホルム溶液を水上に展開します。クロロホルムを蒸発させた後、グラファイト(0001)表面を水上の PCDYol に接触させます。このサンプルを大気中で STM 観察(室温)することにより、準安定構造である herringbone (H) 配列と安定構造である parallel (P) 配列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 (Fig. 2)。つづいて、サンプル表面への紫外線照射により、H 配列と P 配列のドメインにおいて、ともにポリマーが生成されます。ところで、H 配列では隣接するジアセチレン (DA) 基間の C1-C4 距離 R が 0.58 nm であり、3 次元における反応の基準 (0.4 nm 以下でなければ反応しません) に反して重合反応が誘起されることが確かめられています (No. 34 研究紹介 7)。

今回は、紫外線照射時のサンプル温度を制御して、生成されるポリマー数密度の温度依存性を STM により調べました。サンプル温度が 26 °C の場合に得られた STM 像を Fig. 3 に示します。このような STM 像の統計解析により、紫外線照射時間 1 分当たり生成するポリマーの数密度を算出し、温度に対してプロットした結果を Fig. 4 に示します。低温では、H 配列 ($R = 0.58$ nm) における数密度は、P 配列 ($R = 0.39$ nm) におけるものの約 40 分の 1 にとどまります。ところが、24 °C を超えると著しく上昇し、P 配列の値に匹敵するようになります。

今後は、Fig. 5 に模式的に示した重合反応に必要な DA 基間の接近を与える分子振動の活性化エネルギーを算出するとともに、ポリマー数密度の紫外線照射時間依存性の観察により、H 配列におけるポリマー生成の自己促進効果の検証を行う予定です。

なお、本研究は、大阪大学産業科学研究所の須藤孝一先生と共同で進められています。

(高城大輔, 須藤孝一)

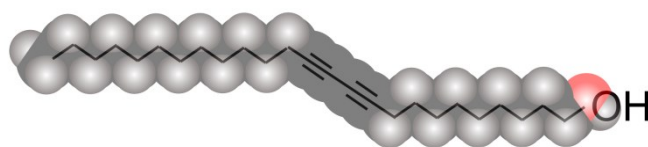


Fig. 1. Molecular structure of PCDYol.

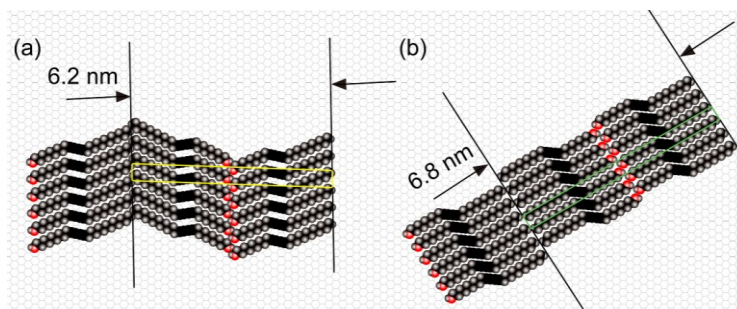


Fig. 2. Molecular adsorption models on the graphite surface for the (a) H and (b) P arrangements.

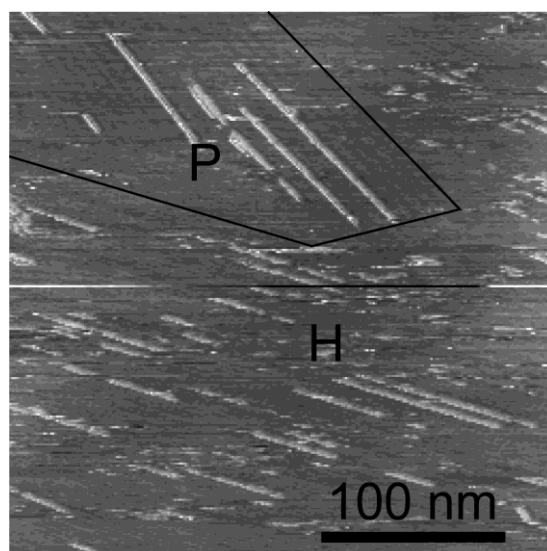


Fig. 3. STM image of the polydiacetylenes (bright lines) obtained after the UV irradiation at 26 °C. The polymers are generated in domains of both the P and H arrangements. The domain boundary is highlighted by black lines.

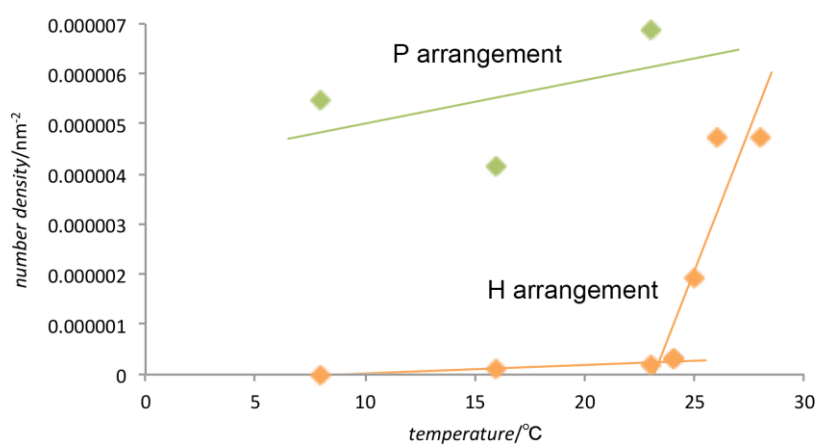


Fig. 4. Number density of the polymer produced per minute vs. the sample temperature during the UV irradiation plot obtained by STM analysis. The steep increase is observed in the H arrangement at 24 °C.

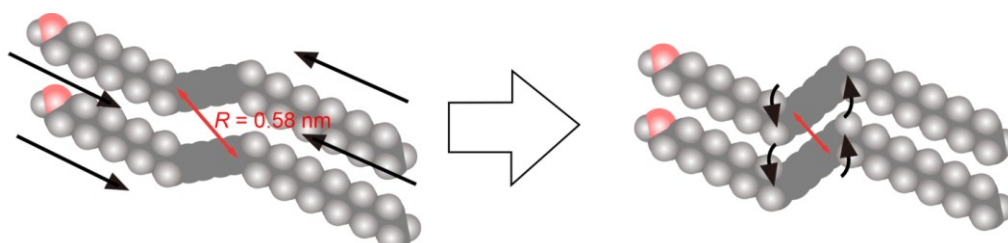


Fig. 5. Schematic representation of the rotation of the diacetylene (DA) rod induced by the opposite motions of the alkyl chains of the PCDYol along their main axes as indicated by the black arrows. The rotational fluctuation of the DA rod leads the approach of the reacting carbon atoms as suggested by red arrows.