

単分子吸着層における光誘起連鎖重合反応機構の解明 — 分子ドミノ倒しモデルによる重合度分布の解析 —

本研究では、グラファイト表面上に吸着したジアセチレン (DA) モノマー 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機構について、走査トンネル顕微鏡法 (STM) を用いて調べました。

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 に接触させることにより、herringbone (H) 配列および parallel (P) 配列のドメインが共存する単分子吸着層が、グラファイト表面上に形成されます (Fig. 2)。つづいて、サンプル表面への紫外線照射後に得られた STM 像を Fig. 3 に示します。H 配列および P 配列のドメインにおいて、ともに生成されたポリジアセチレン (PDA) の主鎖が明線となって観察されています。

STM により PDA 鎖長の統計解析を行った結果、Fig. 4 に示したような重合度分布が得られました。重合反応機構の詳細について調べるために、この重合度分布の実測値および Fig. 5 に示したドミノ倒しモデルの予測値を比較することとしました。このモデルにおける重合度分布の定式化は、以下の通りです。片側一方向のポリマー成長を連続したベルヌーイ試行に単純化します。PDA 末端では、DA モノマー付加またはラジカル失活のいずれかが起きることが考えられますので、これら二つのいずれかを試行の結果とします。最初の失活が n 回目の試行で起きる確率は、幾何分布 $P_g(n) = p^{n-1}(1-p)$ に従います。ここで、 p は DA モノマーの付加反応確率です。Fig. 5 に示したように、ポリマー成長は両側二方向で起きることが予想されますので、重合度 N は二方向の試行回数 n_+ および n_- の和で表されます。したがって、重合度 N の PDA が生成する確率 $P(N)$ は、

$\sum_{n_+ + n_- = N} P_g(n_+) P_g(n_-)$ となります。先述の幾何分布 P_g についての式を代入すると、

$$P(N) = (N-1)p^{N-2}(1-p)^2$$

が得られます。Fig. 4 に示したように、STM による実測値は、ドミノ倒しモデルの予測から導かれた曲線によく一致することがわかります。したがって、DA 単分子層の光誘起連鎖重合反応について、Photo 1 に模式的に示したドミノ倒しのよう、両側二方向に DA モノマーの付加反応が繰り返されることが示されました。

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)

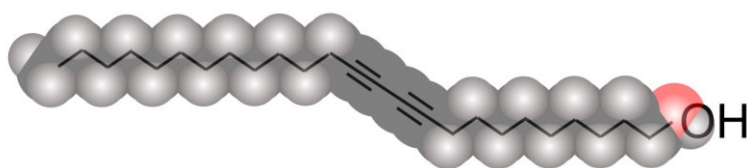


Fig. 1. Molecular structure of PCDYol.

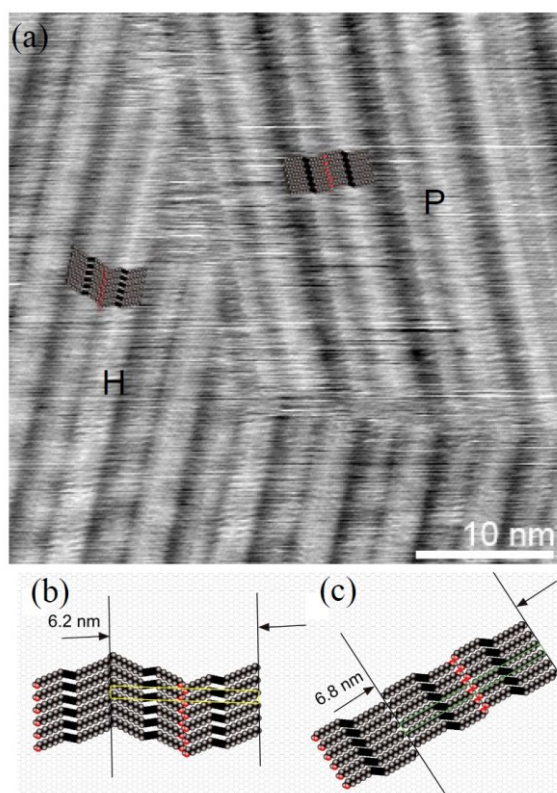


Fig. 2. (a) STM image of the adjacent herringbone (H) and parallel (P) arrangement domains that cover the left and right parts, respectively. The molecular adsorption models on the graphite surface for (b) H- and (c) P-arrangements are shown.

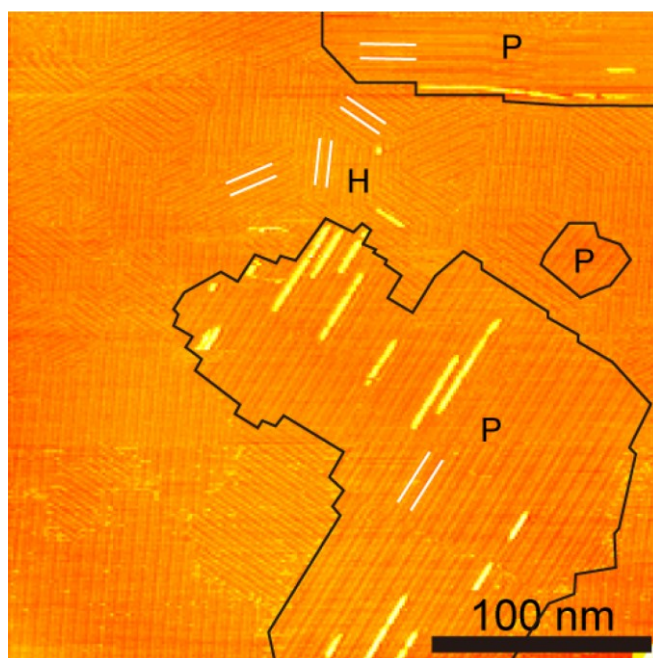


Fig. 3. STM image of the polydiacetylenes arising as bright lines obtained after the UV irradiation at 20 °C. The polydiacetylenes (PDA) are generated in domains of both P- and H-arrangements. The domain boundary is suggested by black lines. The intervals of the lamellar structures are indicated by pairs of white lines.

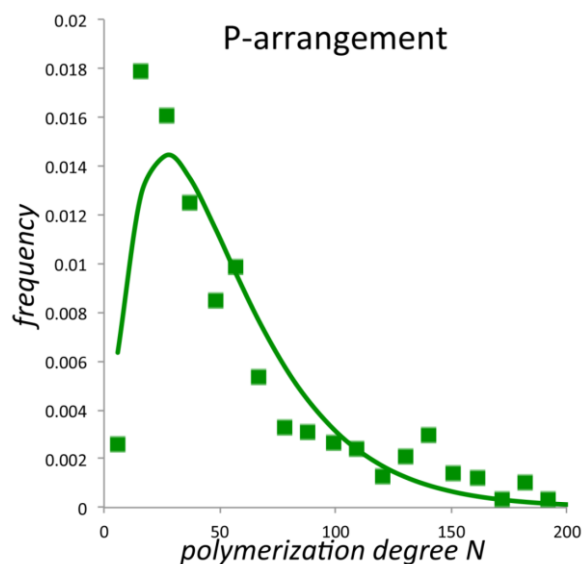


Fig. 4. Frequency distribution of the polymerization degree N for PDA chains formed at 23 °C in the P-arrangement extracted from STM images. The values of the frequency are normalized so that its sum is equal to unity. The solid line represents the fitted curve with the formula $P(N) = (N - 1)p^{N-2}(1 - p)^2$ (p ; the probability that the addition reaction will occur).

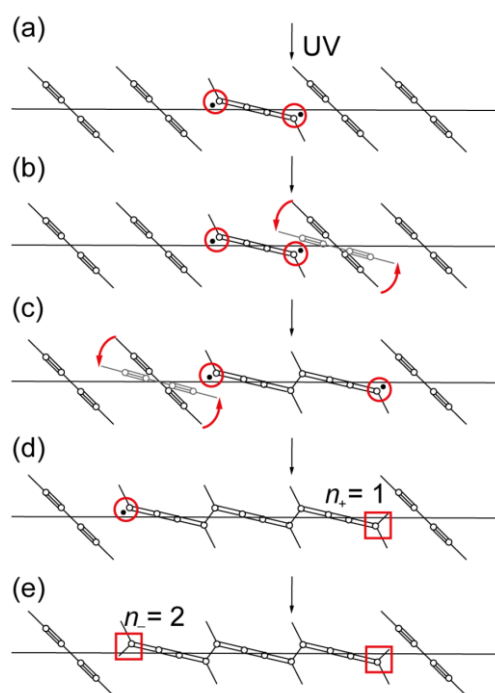


Fig. 5. Model for the conventional solid-state polymerization of DA crystals. The polymer chain grows in a domino-like fashion. (a) An array of DA molecules. The DA moiety of one of the monomers (M) is excited by UV-stimulation. Both ends of the DA group are activated as a diradical monomer (R_1) as indicated by red circles. (b) An addition reaction of the neighboring M can occur through the thermal process as suggested by red arrows. (c) The diradical dimer (R_2) is produced as the source of the PDA chain. The extended PDA chain grows through a chain propagation reaction towards the both sides. (d,e) Reactive species are deactivated as suggested by red squares.

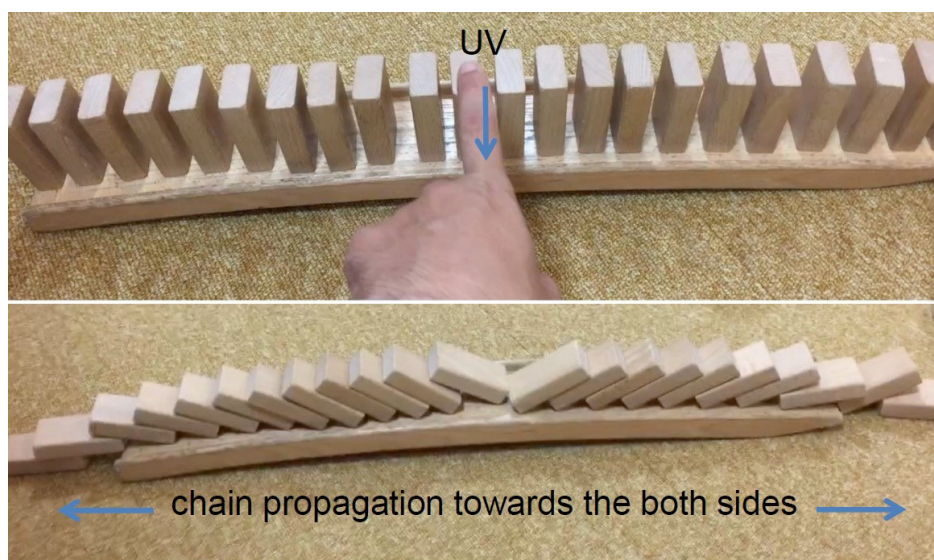


Photo 1. Schematic demonstration of DA molecular domino by using wooden blocks. The PDA chain propagates towards the both sides after UV-stimulation. The contact between blocks represents the chemical bond formation.