

ジアセチレン単分子吸着層における光誘起連鎖重合の付加反応および停止反応の活性化エネルギー

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, 前項レポート参照) 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活性化エネルギーについて、STM を用いて調べました。

温度制御されたサンプル表面への紫外線照射後に得られた STM 像を Fig. 1 に示します。温度の上昇とともに、ポリジアセチレン (PDA) 数密度および鎖長が増加していることがわかります。PDA 数密度の統計解析を行った結果、Fig. 2 に示したように P 配列についての活性化エネルギーが 8 kcal/mol と見積もられました。Fig. 3 では、温度上昇とともに平均重合度が増加することが明確に示されています。これらは何らかの熱励起プロセスが重合反応機構に含まれていることを意味しています。この熱励起プロセスの詳細について調べるために、重合度分布の実測値と前項レポートのドミノ倒しモデルの予測値を比較しました。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、いずれの温度でも前項に示したように、PDA 末端の両側二方向に DA モノマーの付加反応が繰り返されることがわかりました。ドミノ倒しモデルに基づいて、平均鎖長 E と付加反応確率 p の間に次の関係式が成り立ちます。

$$E(N) = \frac{2}{1-p}$$

この式を用いて、Fig. 3 における平均重合度の実測値から付加反応確率を求めた結果を Fig. 5 に示します。温度の上昇とともに、付加反応確率が大きくなっていることがわかります。このことから、重合反応に寄与する熱励起プロセスは DA モノマーの熱振動であることが考えられます。例えば、Fig. 6 に示したような分子振動を介して、隣接する DA 基同士が接近し、結合を形成することが予想されます。したがって、Fig. 2 の P 配列についての活性化エネルギー 8 kcal/mol は、付加反応に必要なモノマー熱励起に対応していることが推察されます。

さらに、Fig. 5 の温度依存性から停止反応の活性化エネルギーを見積もることとします。ドミノ倒しモデルにおいて、PDA 末端では、モノマー付加反応またはラジカル失活のいずれかが起きることを仮定しました。この場合、付加反応確率と反応速度定数の間に以下の関係式が成り立ちます。

$$p = \frac{k_a}{k_a + k_d}$$

ここで、 k_a および k_d は、それぞれ付加反応および停止反応の速度定数としました。これらにアレニウスの式を適用しますと、

$$p = \frac{1}{1 + \frac{\nu_d}{\nu_a} \exp\left(\frac{E_a - E_d}{RT}\right)}$$

が得られます。ここで、 E_a および E_d は、それぞれ付加反応および停止反応の活性化エネルギーとしました。Fig. 5 に示したように、STM により見積もられた付加反応確率の温度依存性は、この式から導かれた曲線によく一致しており、P および H 配列において、ともに $E_a - E_d = 7$ kcal/mol と見

積もられました。P 配列について、Fig. 2 から付加反応の活性化エネルギー E_a は 8 kcal/mol と見積もられましたので、停止反応の活性化エネルギー E_d は 1 kcal/mol と算出されます。

本研究で得られた DA 単分子層における活性化エネルギー ($E_a = 8$ kcal/mol および $E_d = 1$ kcal/mol) は、バルクのもの ($E_a \approx 3$ kcal/mol および $E_d \approx 20$ kcal/mol) に対して、付加反応については数倍大きく、停止反応については一桁小さいことがわかりました。前者の原因として、単分子層においては、アルキル鎖とグラファイト表面の間の強力な相互作用によって、Fig. 6 に示した DA 基の熱振動が抑制されていることが考えられます。後者の著しい活性化エネルギーの低下については、単分子層におけるラジカルの酸化によって説明できます。単分子層は大気と接しているため、酸素分子が中間体であるラジカルと結合し、重合反応を停止させることが考えられます。一般に、ラジカルの酸化反応はスピン許容であるため、急速に起こります。このことは、バルクでの平均重合度が 1000 ~ 2000 におよぶことに対し、単分子層では、Fig. 3 のように 100 以下にとどまることと一貫しています。

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)

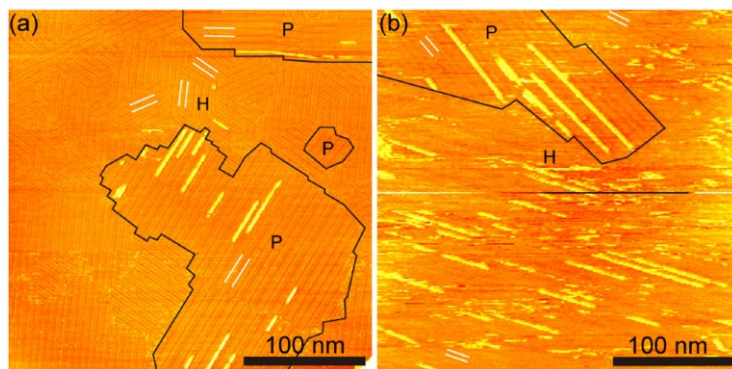


Fig. 1. STM images of PDA chains obtained after UV-irradiation of the PCDYol layers (a) at 20 °C for 50 min and (b) at 26 °C for 50 min. The number density and average length of the PDA increase with temperature in both the P- and H-arrangements.

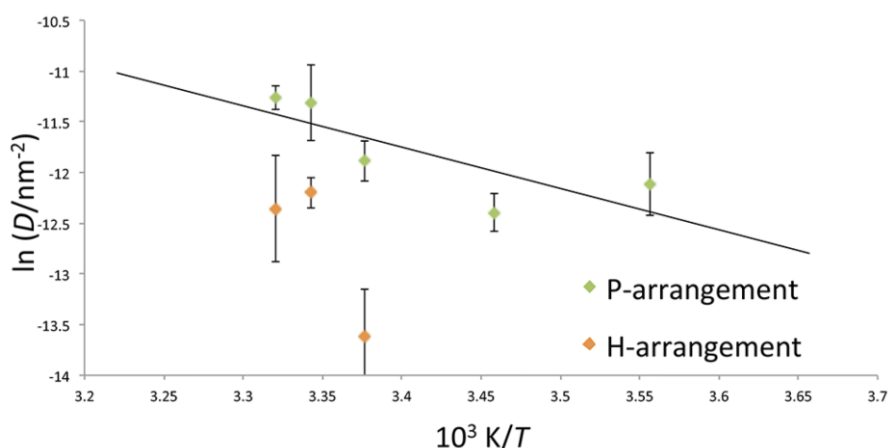


Fig. 2. Arrhenius plot of the number density D of the PDA formed in the P- and H-arrangements per minute. The slope of the approximate straight line shows that the activation energy E_a of the addition reaction is estimated to be 8 kcal/mol for the P-arrangement.

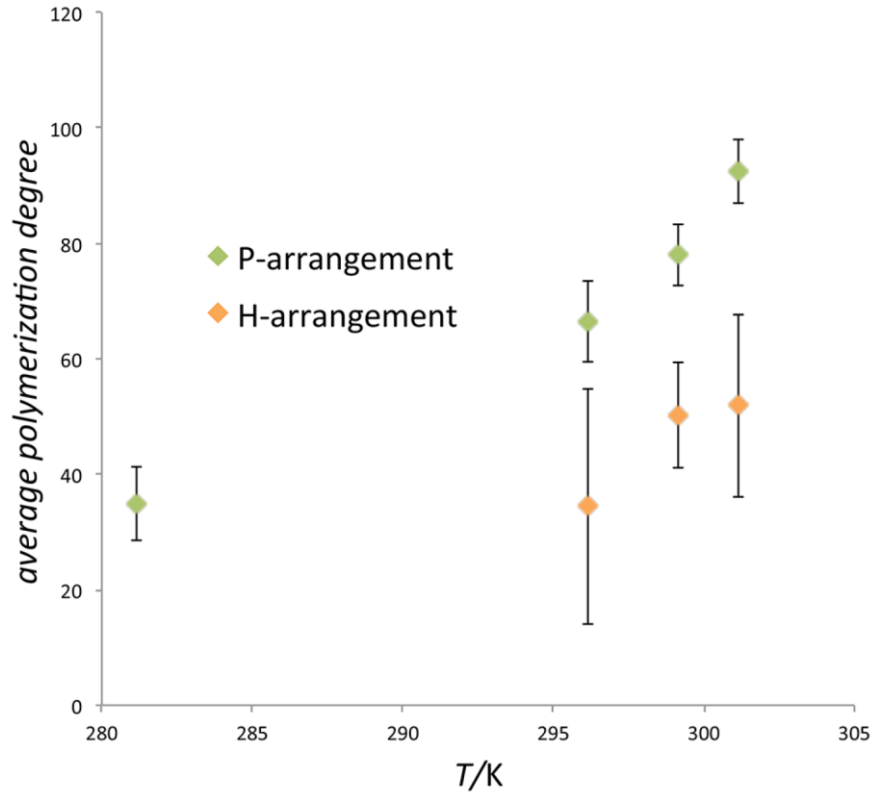


Fig. 3. Temperature dependence of the average polymerization degree of the PDA chains. The length of the chain tends to be longer with temperature in both arrangements.

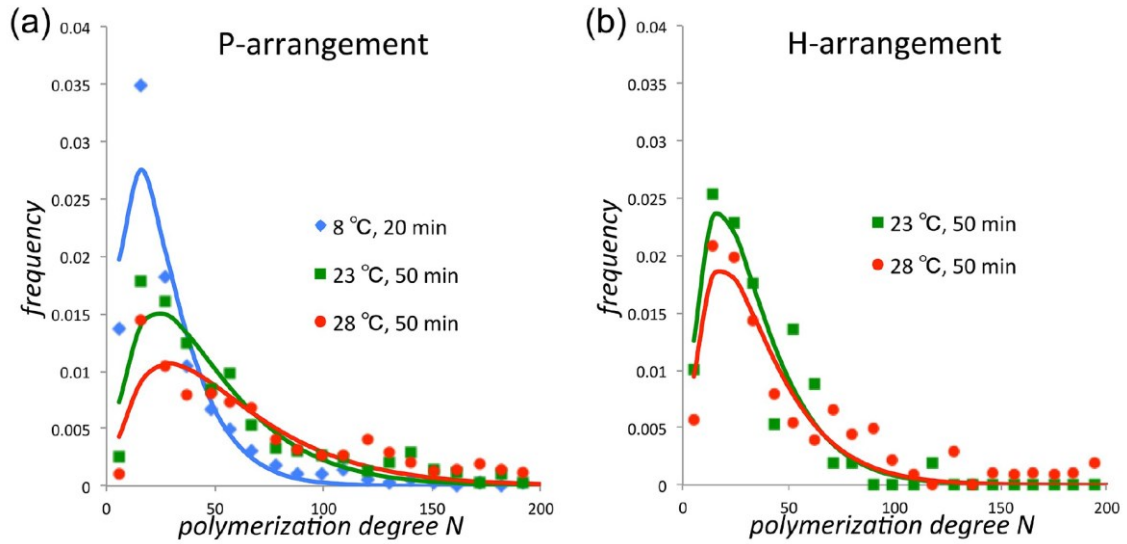


Fig. 4. Frequency distributions of the polymerization degree N for the PDA chains formed in (a) the P- and (b) H-arrangements extracted from STM images. The values of the frequency are normalized so that its sum is equal to unity. The solid lines represent the fitted curves with the formula $(N-1)p^{N-2}(1-p)^2$, which is introduced by the simple probabilistic model in the previous section (p ; the probability that the addition reaction will occur). The specific temperatures and duration times applied for UV-irradiation are given in the legends.

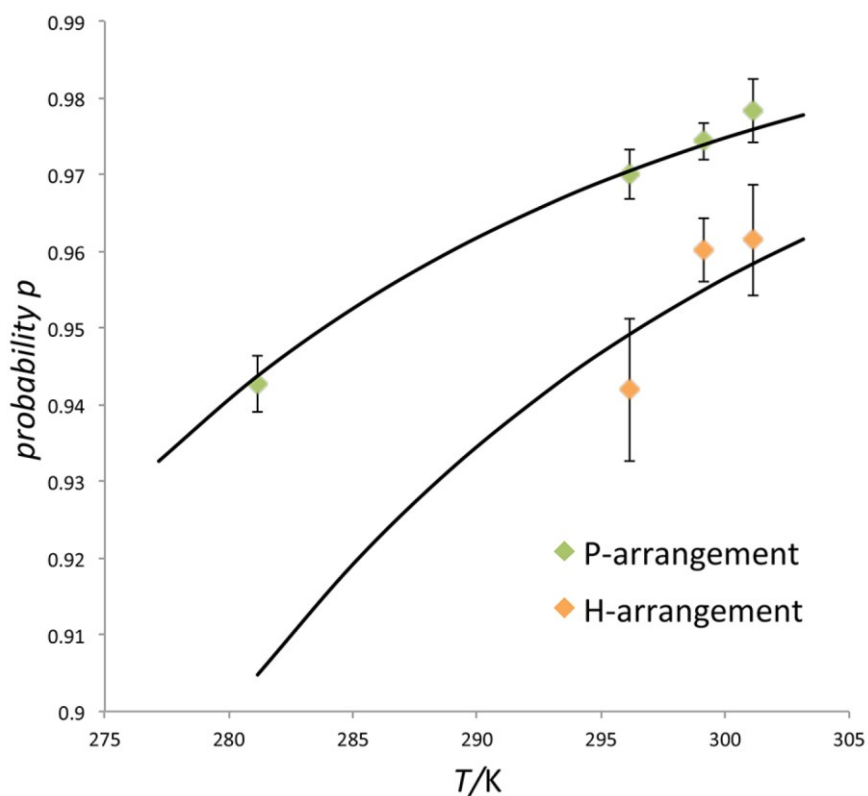


Fig. 5. Temperature dependence of the addition reaction probability p . The solid lines represent the fitted curves with the formula $\left(1 + \frac{\nu_d}{\nu_a} \exp\left(\frac{E_a - E_d}{RT}\right)\right)^{-1}$. The difference $E_a - E_d$ of the activation energy between the addition reaction and deactivation is estimated to be 7 kcal/mol in both the P- and H-arrangements.

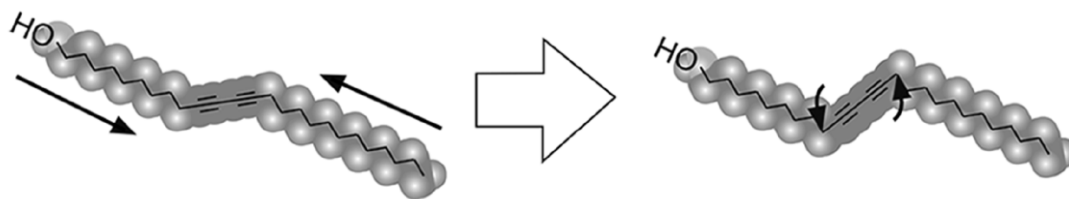


Fig. 6. Schematic representation of the rotational diffusion of the DA rod part induced by the oppositely oriented longitudinal motions of the alkyl chains of the DA molecule along their main axes as indicated by the black arrows.