

大気が及ぼすジアセチレンの表面重合反応への影響

—STM による観察—

導電性高分子は、電気特性と柔軟性に優れた材料です。固体表面上に導電性高分子ネットワークを構築する手法として「表面重合反応」が精力的に研究されています。あらかじめ合成した導電性ポリマーを固体表面上に塗布する従来法に比べ、はるかに精巧な重合体構造を得られる例が報告されています。最も洗練された例の 1 つとして、Fasel および Müllen らによる原子レベルで制御されたグラフェンナノリボンの生成が挙げられます。本稿では、ジアセチレン (DA) PCDYol (Fig. 1) の表面重合反応について解説します。ここで得られるポリジアセチレン (PDA) の主鎖は π 共役系をもつため、導電性分子ワイヤーとしての応用が期待されています。大気雰囲気下および真空下で DA 化合物の表面重合反応が誘起された報告例が多数ありますが、これまでのところ、それらの違いについての知見は得られていません。そこで、我々は、大気が及ぼす影響に注目して研究を行いました。UV 照射によりグラファイト表面上の DA 基の 1 次元配列に沿った連鎖重合反応を開始させ、STM を用いて生成した PDA ワイヤーの数密度および重合度分布について調べました。その結果、衝突する酸素分子が光開始反応および停止反応に著しい影響を及ぼすことを見出しました。特に、PDA の量子収率については、高真空下での重合反応により、大気下のものに対して 3100 倍に向上させることに成功しました。

PCDYol モノマーは、DA 基の両側に導入されたアルキル基のうち一方の端にヒドロキシ基をもつため、両親媒性の分子です。したがって、このモノマーを含む溶液を水上に展開すると、水／空気界面で安定化し、ラングミュア膜を形成します。グラファイト表面を大気側から接触させて膜を転写すると、PCDYol モノマーは、アルキル基のジグザグ骨格をグラファイト表面の六角格子に対して整合させながら、重合反応に適した DA 基の 1 次元配列をもつ単分子膜を形成します。Fig. 2 に、この方法で得られたグラファイト表面上の PCDYol 単分子膜の STM 像を示します。高分解能像では、DA 基が探針のフェルミレベル付近で高い電子状態密度をもつため、明るいロッドとして観察されます。両側のアルキル基は伸張し、末端のヒドロキシ基により水素結合を介したダイマーを形成しています。Fig. 2(a)では、直線型のダイマーが分子軸に垂直に並んで幅 6.8 nm の分子配列を形成していることがわかります。一方、Fig. 2(b)では、V 字型のダイマーが並んで、幅 6.2 nm の分子配列を形成していることがわかります。ここでは、これらの分子配列をそれぞれ P 配列および H 配列と呼びます。どちらの分子配列においても、DA 基が 1 次元配列を形成し、明るい線として見えています。Fig. 2(c)の広域像に示したように、P 配列および H 配列をもつドメインでは、それぞれの分子配列の幅に帰属される 6.8 nm および 6.2 nm ピッチの縞模様が観察されます。

DA 基の 1 次元配列をもつ PCDYol 単分子膜を形成させたグラファイト表面に 23 °C 大気下または真空下で UV を照射し (波長 254 nm)、重合反応を誘起させました。Fig. 3(a)は大気中において、ドーズ量 3.3×10^3 mJ/cm² で UV 照射した結果得られた PDA 分子ワイヤーの STM 像です。主鎖に π 共役系をもつために、コントラストが著しく強調された線として画像化されています。また、P 配列および H 配列に沿って PDA 分子ワイヤーが形成されたことがわかります。STM 観察中に PDA ワイヤーの成長は起こらなかったため、観察された PDA ワイヤーの両端は失活していると考えられます。Fig. 3(b)は真空中においてドーズ量 93 mJ/cm² で UV 照射したときに生成された PDA ワイヤーの STM 像です。ドーズ量を大気下のものの 1/35 と小さくしたにもかかわらず、生成された

PDA ワイヤーの数密度は大きく増加しており、量子収率がはるかに向上したことがわかります。加えて、PDA ワイヤーの平均鎖長も増加しており、真空中で UV 照射を行うことで重合度についても改善されていることがわかります。

詳細は次項に譲りますが、生成した PDA ワイヤーの数密度および重合度分布について定量解析を行なった結果、高真空下での重合反応における PDA ワイヤーの量子収率は、大気下でのものに対し 3100 倍に向上することがわかりました。これは、大気下の光開始反応において、衝突する酸素分子によるラジカルモノマーのクエンチングが起きるためであると考えられます。また、真空下では平均重合度が 140 と見積もられ、大気下のもの 65 を大きく超えました。したがって、大気下の停止反応では、PDA ワイヤーのラジカル末端が酸素による酸化反応を起こし、速やかに失活すると結論されました。本研究では、衝突する酸素分子によって、生成する導電性高分子の数密度や鎖長の制御が可能であることが示されました。表面重合反応は、すべてのモノマーが直接に外部環境に接するという特徴をもつことから、衝突する粒子による反応制御の開発が今後盛んに行われることが望まれます。

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)

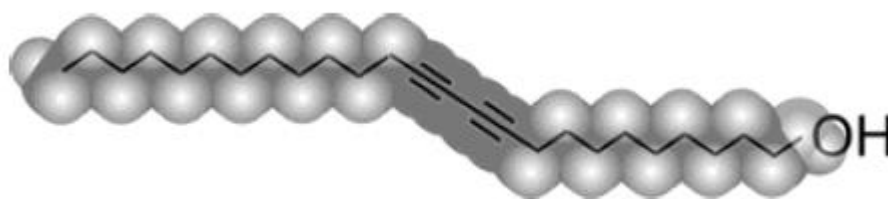


Fig. 1. 10,12-Pentacosadiynol (PCDYol).

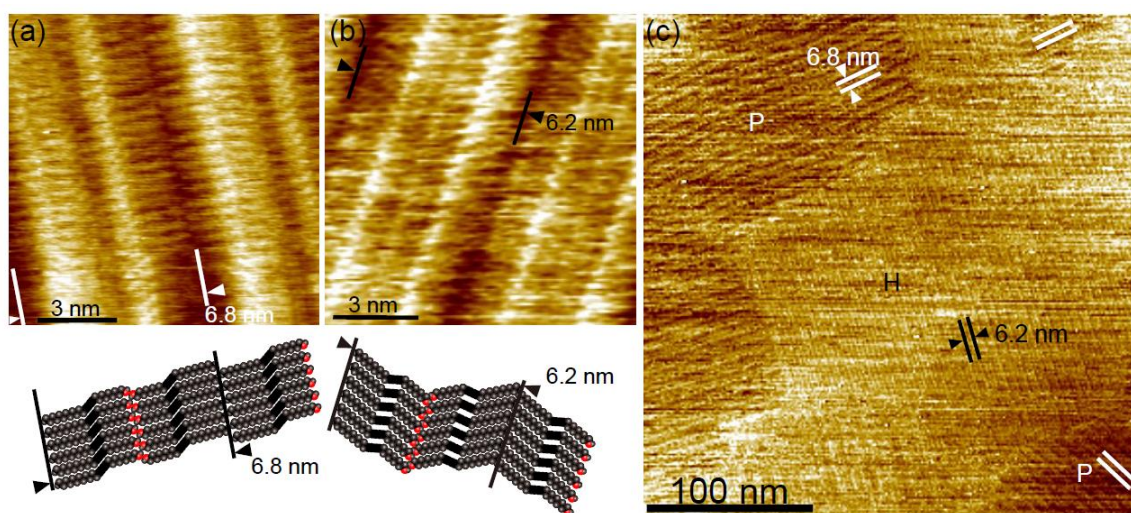


Fig. 2. High-resolution STM images for the (a) P and (b) H arrangements of the PC DYol monomers epitaxially grown on the graphite surface observed before UV-irradiation. The lamellar ordering models are shown at the bottom parts. (c) The STM image of the stripe domains of the P and H arrangements observed in the large-scan area. The domain boundaries between them are clearly visible. The stripe pitches of 6.8 nm and 6.2 nm assigned to the hydrogen-bonded dimer lengths for the P and H arrangements are suggested by pairs of white and black lines, respectively.

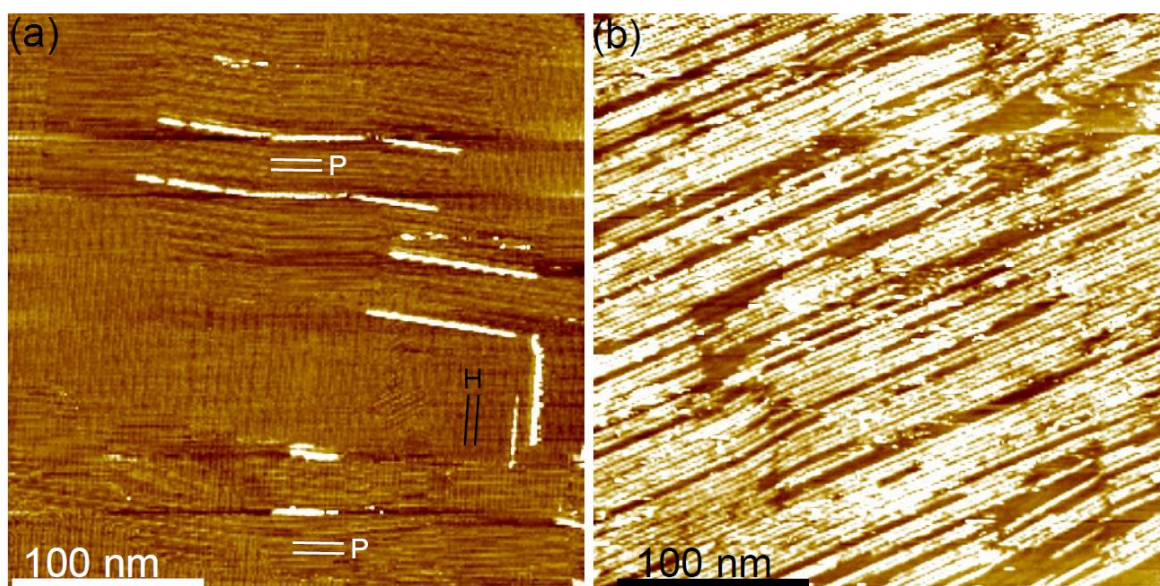


Fig. 3. (a) The STM image of the PDA wires observed in stripe domains of the P and H arrangements after UV-irradiation of the power density of 1.1 mW/cm^2 for the duration time of $3 \times 10^3 \text{ s}$ ($3.3 \times 10^3 \text{ mJ/cm}^2$) at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ in air. The contrast-enhanced bright line shows the PDA backbone extended along the lamella direction. (b) The STM image of the PDA chains observed in the P arrangement after UV-irradiations of 3.1 mW/cm^2 for 30 s (93 mJ/cm^2) at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ in vacuum.