

フッ化脂肪酸の動的分子挙動と液体物性

(北里大院理¹, 北里大理²)

○山本俊¹, 笠原康利², 南英之², 松沢英世², 岩橋槇夫², 石川春樹²

Dynamical molecular behavior and liquid property of fluorinated fatty acids

(Kitasato Univ.)

○Shun Yamamoto, Yasutoshi Kasahara, Hideyuki Minami, Hideyo Matsuzawa,
Makio Iwahashi, Haruki Ishikawa

【序論】

脂肪酸は融液中では大部分が水素結合したダイマーとして存在し、そのダイマーが指組構造的に会合してスメクチック結晶のようなクラスターを形成する。そのクラスターの存在が液体全体の物性を決定していると考えられている⁽¹⁾。炭化水素の水素をフッ素に置換した脂肪酸はフッ化炭素鎖同士の分子間力が弱く、分子間の摩擦が小さいため、分子間の運動性が通常の脂肪酸よりも大きく、粘性も小さくなるなどの溶液物性の変化が期待される。そこで、我々はフッ化脂肪酸の液体物性とその動的分子挙動の関係を検討してきた。これまでの研究では、炭化水素鎖の半分をフッ素化した脂肪酸(SF-脂肪酸)としてSF-オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸を用いて熱(DSC)測定や分光測定を行い、SF-脂肪酸の液体物性と対応する一般的な脂肪酸(オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)の物理化学的性質を比較した。その結果、SF-脂肪酸の水素結合性は通常の脂肪酸と同じで、SF-脂肪酸も融液中でダイマーで存在し、ダイマーが分子運動の単位であることが分かった。また、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸と比べて引力的相互作用は小さいが、フッ化炭素鎖が剛直なために分子の並進運動性や分子内回転運動性が低くなるということが明らかになった⁽²⁾。しかし、分子全体をフッ素化した脂肪酸(PF-脂肪酸)との比較はされておらず依然として興味を持たれる。そこで、本研究では炭素数6のヘキサン酸を対象として、その炭化水素鎖の全部をフッ素化したパーフルオロ体(PF-)と半分をフッ素化したセミフルオロ体(SF-)の液体物性を調べ、対応する通常の脂肪酸と比較することによりフッ素化の効果を検討した。各融液におけるNMRによる自己拡散係数測定や溶液におけるIR測定による二量体の解離平衡を中心にフッ化脂肪酸の液体物性について報告する。

【実験】

各融液について¹H NMRパルス磁場勾配法による自己拡散係数(D)測定を行い並進運動性を調べた。測定は温度範囲30~100°C(SF-ヘキサン酸のみ50~100°C)を10°C刻みで行った。さらに、ATR(減衰全反射)法によるIR測定を行い水素結合性を調べた。測定はプリズムにGeを用い、室温で行った。次に、溶液中で透過法によるIR測定を行った。測定は溶媒にCCl₄を用いて室温で行った。

【結果・考察】

Fig. 1に各融液の自己拡散係数(D)測定の結果を示す。自己拡散係数測定を行う前の予想では、フッ素原子は水素原子よりも大きく、重いため、自己拡散係数の値はヘキサン酸>SF-ヘキサン

酸>PF-ヘキサ酸の順になると考えていたが、実際の結果は、ヘキサ酸>PF-ヘキサ酸>SF-ヘキサ酸の順になった。この結果を融液中ではPF-ヘキサ酸はSF-ヘキサ酸よりもモノマーが多く存在しているためと考え、これを確認するために、ATR(減衰全反射)法を用いて、融液中でのIR測定を行った。

Fig. 2にPF-ヘキサ酸のC=O伸縮振動付近のATR法によるIRスペクトルを示す。その結果、 1770 cm^{-1} にダイマーのC=O伸縮のバンドしか見られず、モノマーのC=O伸縮のバンドは観測されなかった。つまり、PF-ヘキサ酸も融液中ではほとんどダイマーで存在していることが分かった。

次に、PF-ヘキサ酸の水素結合性を調べるために CCl_4 溶液中でのIR測定を行った。Fig. 3にPF-ヘキサ酸の CCl_4 溶液のC=O伸縮振動付近のIRスペクトルを示す。その結果、PF-ヘキサ酸は溶液中では濃度が薄くなると、ダイマーが解離してモノマーが増加することが分かった。ヘキサ酸やSF-ヘキサ酸の場合、同じ濃度ではモノマーのC=O伸縮のバンドは非常に弱いことから、全フッ素化により水素結合が解離しやすくなったことが明らかになった。

さらに、このIR測定の結果を用いてダイマーからモノマーへの解離の平衡定数 K を算出した。その結果、PF-ヘキサ酸の平衡定数 $K = 2.23 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。同様に算出したヘキサ酸とSF-ヘキサ酸の平衡定数 K はそれぞれ $2.01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $4.03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ であることから、PF-ヘキサ酸はヘキサ酸やSF-ヘキサ酸よりも平衡定数が50~100倍大きくなっていることが分かった。

講演では、融液中におけるヘキサ酸の自己拡散係数に対するフッ素化の影響の検討と溶液における二量体の解離平衡を中心にフッ化脂肪酸の液体物性について報告する。

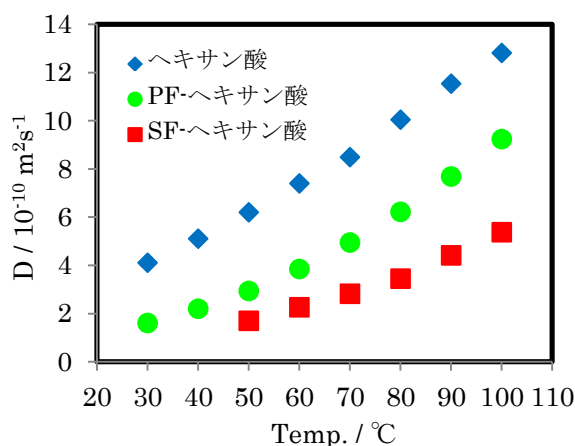


Fig. 1 各融液の自己拡散係数(D)

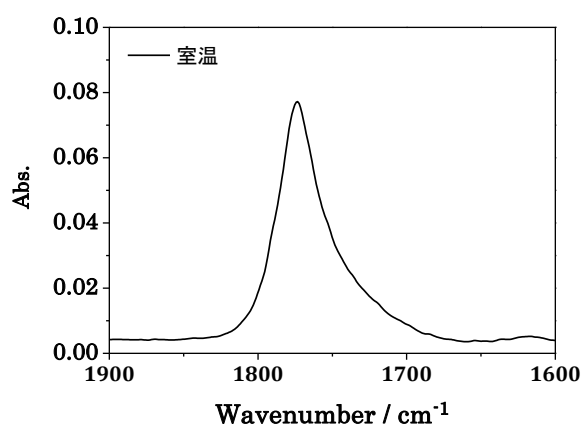


Fig. 2 PF-ヘキサ酸のATR法によるIRスペクトル

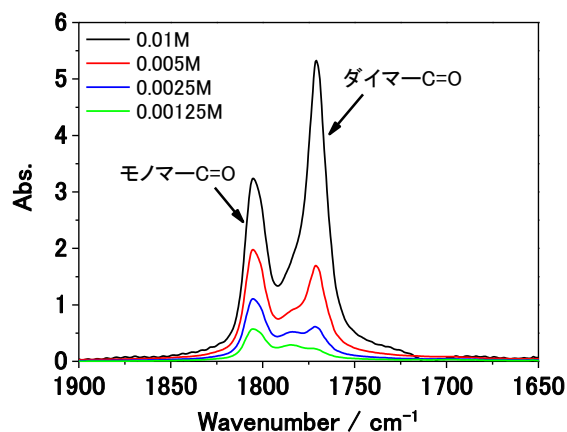


Fig. 3 PF-ヘキサ酸の CCl_4 溶液のIRスペクトル

(1) M.Iwahashi, M.Suzuki, M.A.Czarnecki, Y.Liu and Y.Ozaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 697 (1995)

(2) S.Yamamoto, H.Matsuda, Y.Kasahara, M.Iwahashi, T.Takagi, T.Baba, T.Kanamori, *J. Ole Sci.* 61, (11) 649-657 (2012)