

2B17

## パーフルオロアルキル化合物のバルク物性を説明するモデルの 界面化学・分光学的考察

(京大化研<sup>1</sup>, 群馬大院理工<sup>2</sup>, 産総研幹細胞工研セ<sup>3</sup>)

○田中悠基<sup>1</sup>, 下赤卓史<sup>1</sup>, 森田康平<sup>2</sup>, 園山正史<sup>2</sup>, 高木俊之<sup>3</sup>, 金森敏幸<sup>3</sup>, 長谷川健<sup>1</sup>

### Surface chemistry and spectroscopic studies on a chemical model accounting for material characteristics of perfluoroalkyl compounds

(ICR, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Gunma Univ.<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>)

○Yuki Tanaka<sup>1</sup>, Takafumi Shimoaka<sup>1</sup>, Kohei Morita<sup>2</sup>, Masashi Sonoyama<sup>2</sup>, Toshiyuki Takagi<sup>3</sup>,  
Toshiyuki Kanamori<sup>3</sup>, Takeshi Hasegawa<sup>1</sup>

【緒言】アルキル基の水素をすべてフッ素に置換したパーフルオロアルキル (Rf) 基は、単分子として大きな極性をもつにもかかわらず、疎水性・低誘電率を示す。このように、Rf 化合物は、その分子構造から予想される物性と、実際に現れる物性の間に、一見して矛盾がある。本研究グループは、これら現実の物性を合理的に説明する多層双極子アレー (Stratified Dipole-Arrays, SDA) モデルを提唱した<sup>[1]</sup>。

Rf 鎖は、分子内のフッ素同士の間働く静電斥力により、平面ジグザグ構造ではなく、ねじれたらせん構造をとることが知られている (図 1)。このため、C-F 結合による電気双極子モーメントの方向も、分子鎖軸に沿って螺旋状に向くこととなり、分子内の双極子が打ち消されない。すなわち、単分子の Rf 基は親水性を示すことが予想される。ここで、Rf 化合物が多数存在する分子集合系を考えると、双極子相互作用により、階層的な双極子アレーを作って凝集することが予想される (図 2)。その結果、Rf 化合物の親水的な分子面が隠れ、凝集系の表面は、疎水性などの性質を示すことが考えられる。このように、Rf 化合物単分子としての性質と、分子集合系としての性質を区別することで、Rf 化合物のバルク物性を説明するモデルを、SDA モデルとよぶ。本発表では、このモデルの妥当性を、界面化学および分光学的な実験によって検証した。

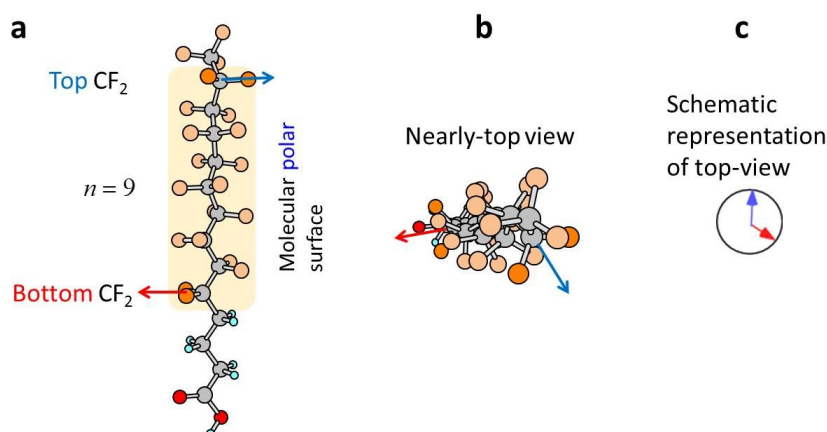


図 1. Rf 基のらせん構造を表した模式図<sup>[1]</sup>. (a) 側面図, (b) ほぼ上面から見た図, (c) (b)を模式化した図.

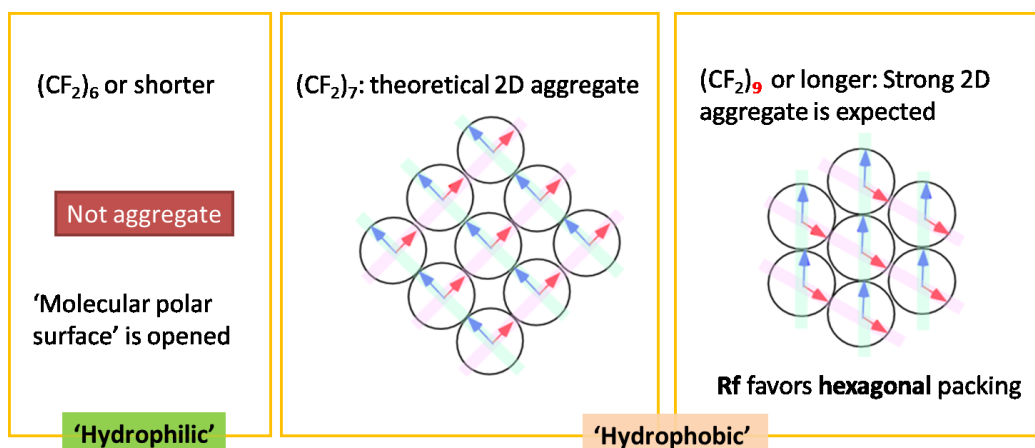


図 2. SDA モデルにより予想される Rf 基の凝集構造の模式図<sup>[1]</sup>.

【実験】 ミリスチン酸のアルキル基末端に、異なる長さ ( $n = 3, 5, 7, 9$ ) を持つ Rf 基を導入した化合物  $CF_3(CF_2)_n-(CH_2)_m-COOH$  を合成した ( $n + m = 12$ ). この化合物のクロロホルム溶液を水面上に展開し、できた Langmuir 単分子 (L) 膜の表面圧-面積 ( $\pi - A$ ) 等温曲線を、温度  $15\text{ }^\circ\text{C}$  で測定した. また、この単分子膜を金基板上に転写して、反射吸収法で赤外スペクトルを測定した. さらに、相転移に伴う、ねじれ角の変化の影響を調べるため、相転移温度 ( $19\text{ }^\circ\text{C}$ ) 以上の  $25\text{ }^\circ\text{C}$  における  $\pi - A$  曲線も測定した.

【結果と考察】 SDA モデルによると、温度  $15\text{ }^\circ\text{C}$  における  $n = 9$  の化合物は、平面六方最密充填の凝集構造をとり、その中で分子が膜面に垂直に配向することが期待される. 一方、 $n = 3$  の化合物は自発的な凝集が起こらず、Rf 基が親水性を示すため、分子が水面に横倒しになる構造が期待される. 実際に  $n = 9$  の  $\pi - A$  曲線では固体膜が観測され、 $n = 3$  ではガス状態からの表面圧の上昇を示した (図 3). また、 $n = 9$  の L 膜を Langmuir-Blodgett 法により、金基板上に転写し、赤外反射吸収スペクトルを測定したところ、分子が膜面に垂直に配向することが確認された. また、 $25\text{ }^\circ\text{C}$  における  $\pi - A$  曲線の測定結果についても述べる.

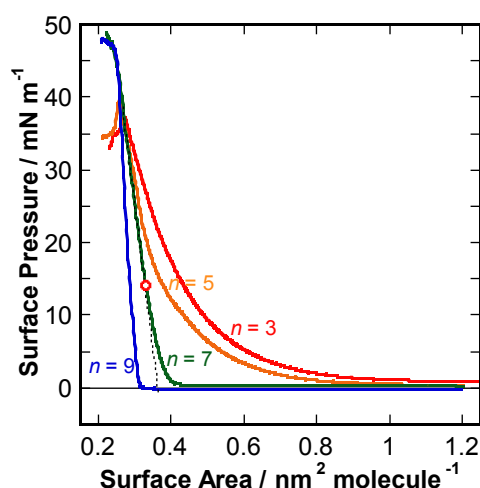


図 3.  $15\text{ }^\circ\text{C}$  における、 $n = 3, 5, 7$  および  $9$  の  $\pi - A$  曲線<sup>[1]</sup>.

【文献】 [1] T. Hasegawa et al. *ChemPlusChem* **79** (2014) in press.