

水溶性官能基を有するポリフルオロアルキル

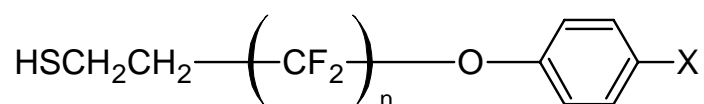
エタンチオールの合成と SAM 形成と評価

(名大エコ研) 野畑 直樹、岡野 孝、高井 治

【序】

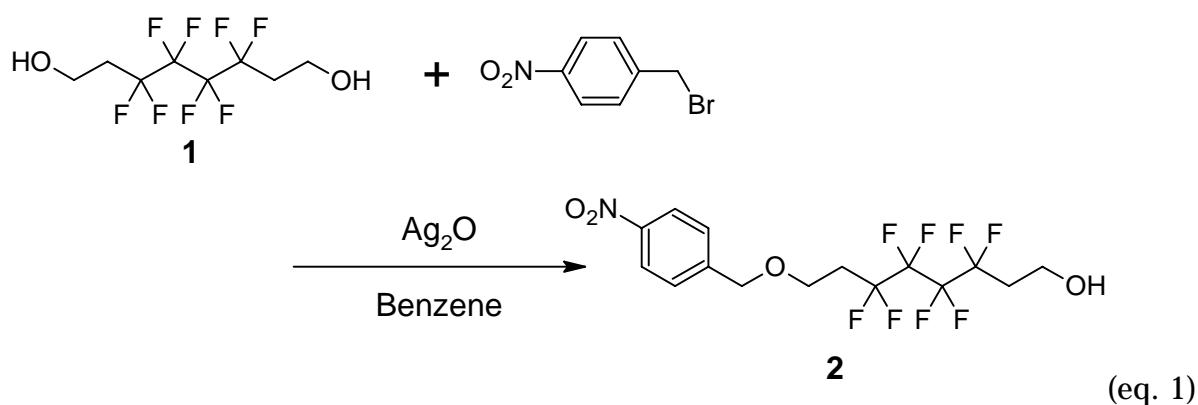
イオウ - 金結合は非常に安定な結合であり、これを利用して、種々のアルカンチオールを有機成分とする、ナノ構造を制御した機能性自己組織化膜 (SAM) や、金ナノ粒子の作製が盛んに行われている。しかし、チオールと金以外の金属との組み合わせは、金属の酸化が起こるため、あまり知られていない。これに対して、金属ナノ粒子の場合、チオールとしてペルフルオロアルキルエタンチオールを用いると金以外の金属とも安定なナノ粒子を形成する。そこで、ペルフルオロアルカンの片方の末端をエタンチオール、別の末端を様々な官能基で修飾することにより、種々の金属を基盤とした、新たな機能をもつ材料を合成することが可能と考えられる。

しかし、今までにペルフルオロアルカンの両末端を異なる官能基で修飾した例はほとんど報告されていないので、本研究では **A** のような構造の化合物を目標に、市販されている含フッ素化合物をもとに、有機化学的な手法によって、両末端を異なる官能基で修飾する方法を検討した。

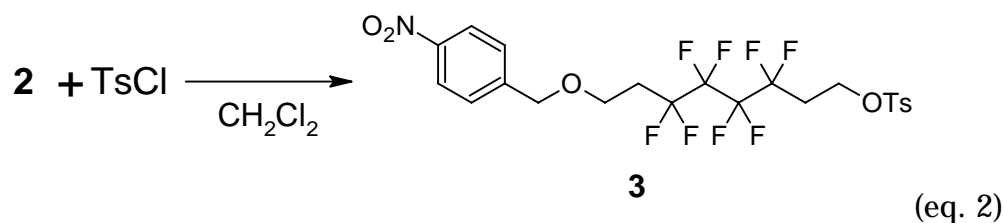
**A**

【結果および考察】

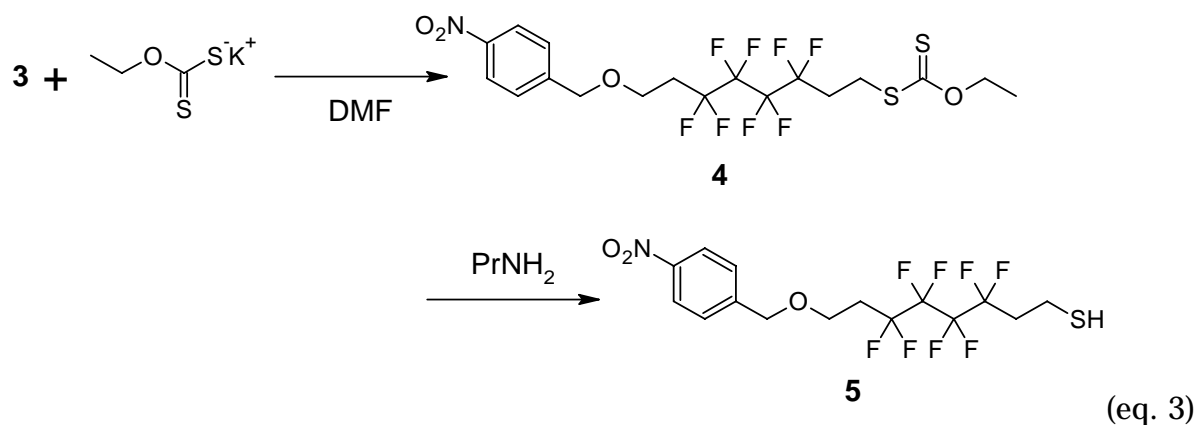
3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロオクタン-1, 8-ジオール (**1**) は、市販されている 1, 4-ジヨード-1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブタンから合成することが出来る化合物である。この化合物を原料に、ベンゼン還流中、酸化銀存在下で、臭化 *p*-ニトロベンジルと反応させることにより、片側だけを *p*-ニトロベンジルエーテル化したペルフルオロオクタノール **2** を得ることができた (84% 収率)。なお、原料である **1** を過剰に用いることで、両端がエーテル化されることを防ぐことができた。なお、過剰に用いた、オクタフルオロオクタンジオールは、精製の際に回収することができた。
(eq. 1)



合成した **2** を、ジクロロメタン中、ピリジン存在下で、塩化トルエンシルホニルと反応させることで、残った水酸基をトシル化した (82% 収率)。 (eq. 2)



トシル体 **3** を、DMF 中、室温で、キサントゲン酸カリウムと反応させ、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応を行うことによりキサントゲン酸エステル **4** を得た (90% 収率)。 **4** をさらに、プロピルアミンでアミノリシスすることにより 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロ-1-(*p*-ニトロベンシロキシ)オクタンチオール (**5**) を合成した (46% 収率)。 (eq. 3)



現在、**5** および、それを還元して得られるアニリン誘導体について、湿式法により、Au, Ag, Ti, Cr との自己組織化膜形成能とその安定性について検討している