

北里大学大学院理学研究科

平成 25 年度 博士論文

フッ化脂肪酸の動的分子挙動と液体物性

山本 俊 (DS - 11901)

指導教授：分子構造学 石川 春樹

## 目次

論文目録	…1
要旨	…2
I 章 序論	…3
II 章 実験及び測定原理	…7
II-1 $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift 測定	…7
II-2 透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…8
II-3 全反射減衰(ATR)法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…10
II-4 ラマン散乱スペクトル測定	…12
II-5 示差走査熱量(DSC)測定	…13
II-6 $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定	…15
II-7 $^{13}\text{C}$ NMR Inversion Recovery 法による縦緩和時間( $T_1$ )測定	…18
III 章 半分フッ素化したオレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸の動的分子挙動と液体物性	…20
III-1 序論	…20
III-2 試料	…21
III-3 測定条件	…23
III-3-1 $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift 測定	…23
III-3-2 透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…23
III-3-3 全反射減衰(ATR)法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…23
III-3-4 ラマン散乱スペクトル測定	…24
III-3-5 示差走査熱量(DSC)測定	…24
III-3-6 $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定	…25
III-3-7 $^{13}\text{C}$ NMR Inversion Recovery 法による縦緩和時間( $T_1$ )測定	…26
III-4 結果と考察	…27
III-4-1 $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift 測定	…27
III-4-2 ATR-IR スペクトル及びラマン散乱スペクトル測定	…29
III-4-3 透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…37
III-4-4 示差走査熱量(DSC)測定	…40

III-4-5	$^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定	…42
III-4-6	$^{13}\text{C}$ NMR Inversion Recovery 法による縦緩和時間( $T_1$ )測定	…46
III-5	総括	…49
III-6	付録	…51
IV章	ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の動的分子挙動 と液体物性	…69
IV-1	序論	…69
IV-2	試料	…70
IV-3	測定条件	…71
IV-3-1	$^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定	…71
IV-3-2	示差走査熱量(DSC)測定	…72
IV-3-3	全反射減衰(ATR)法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…72
IV-3-4	ラマン散乱スペクトル測定	…72
IV-3-5	透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…73
IV-4	結果と考察	…74
IV-4-1	$^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定	…74
IV-4-2	示差走査熱量(DSC)測定	…75
IV-4-3	ATR-IR スペクトル及びラマン散乱スペクトル測定	…76
IV-4-4	透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定	…81
IV-4-5	Gaussian による最適化構造計算	…93
IV-4-6	分子動力学(MD)計算	…101
IV-5	総括	…111
IV-6	付録	…114
V章	総括	…150
VI章	参考文献	…152
VII章	謝辞	…156

## 論文目録

1. S.Yamamoto, H.Matsuda, Y.Kasahara, M.Iwahashi, T.Takagi, T.Baba, T.Kanamori, “Dynamic Molecular Behavior of Semi-Fluorinated Oleic, Elaidic, Stearic Acids in the Liquid State ” *J.Ole Sci.* 61, (11) 649-657 (2012)

フッ化脂肪酸の動的分子挙動と液体物性  
分子科学専攻 分子構造学  
DS-11901 山本 俊

脂肪酸は融液中で大部分が対称に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クラスターを形成する。そのクラスターの存在が液体物性を決定していると考えられている。フッ化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、粘性も小さくなり、通常の脂肪酸と液体物性が異なることが期待される。そこで、本研究では半分フッ素化した(SF-)脂肪酸と全フッ素化した(PF-)脂肪酸の分子挙動や物性を調べ、対応する通常の脂肪酸と比較し、融液中および溶液中の分子挙動と物性に対するフッ素含有の効果調べることを目的とした。そのために、「半分フッ素化したオレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸の動的分子挙動と液体物性」、「ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の動的分子挙動と液体物性」という 2 つのテーマで研究を行った。

本学位論文の構成は以下の通りである。

I 章で本研究の序論を述べる。

II 章では、実験及び測定の方法を説明する。

III 章では、一つ目のテーマとして炭素数 18 の脂肪酸(オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)と、それらに対応する SF-脂肪酸の種々液体物性を比較し、フッ素化の効果を検討した。その結果、 $^1\text{H}$  NMR Chemical Shift、IR、ラマン散乱測定から SF-脂肪酸は通常の脂肪酸と同等の水素結合性を持ち、融液中ではダイマーが SF-脂肪酸の運動の基本単位であることが明らかになった。また、DSC 測定、NMR による自己拡散係数、スピン格子緩和時間( $T_1$ )測定から、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも分子間の引力的相互作用は小さいが、分子間の並進運動性や分子内回転運動性が低くなることが明らかになった。

IV 章では二つ目のテーマとして、炭素数 6 のヘキサン酸を対象として、その SF-脂肪酸と PF-脂肪酸の種々液体物性を対応する通常の脂肪酸と比較し、フッ素化の効果を検討した。その結果、NMR による自己拡散係数から PF-ヘキサン酸は SF-ヘキサン酸よりも分子量が大きいにもかかわらず、分子間の並進運動性が高くなることが明らかになった。その違いが何に由来するのかを調べるために DSC、IR、ラマン散乱測定を行い、PF-脂肪酸は通常の脂肪酸や SF-脂肪酸と水素結合の様式が異なっていることを明らかにした。この結果をさらに考察するために、密度汎関数計算や分子動力学計算からも脂肪酸の液体構造についてフッ素化の効果調べた。

V 章では本研究の総括を述べる。

## I 章 序論

脂質はタンパク質、糖、核酸と並んで代表的な生体物質である。生体において脂質が持つ重要な機能は、細胞のエネルギー貯蔵源であり、細胞やオルガネラの生体膜の構造形成である。さらに、バイオサーファクタント、レセプター、ホルモンなどの生理活性物質として、生命機能の維持・発現に重要な役割を担っている。また、胆石や動脈硬化など、生体における有機物や無機物の凝集・堆積現象にも大きく関与している。一方、身近なところでは、食品、医療品、化粧品などの主原料である。また、工業面においても、乳化剤、可塑剤、潤滑剤としても広く使用されている。近年、生体膜機能を模したリポソームなどの分子集合体の構築に、脂質がホスト分子として活用されている。さらに、長鎖分子である脂質の分子配向を利用した記憶媒体やバイオセンサーなど、有機薄膜素材としての応用もすでに実現されている。これらの様々な分野で脂質はそれぞれの機能を発揮するために、分子レベルで特有の構造を維持している。

しかし、脂質分子が自発的に形成する 2 次元および 3 次元の集合体の構造の詳細については、高純度の試料がないという理由から、ほとんど明らかにされてこなかった。近年、高純度の脂肪酸やアシルグリセリンが得られるようになり、その結晶構造と物性について明らかになってきた<sup>(1-6)</sup>。しかし、脂肪酸の液体構造とその物性の関係についてはほとんど研究が行われていない。そこで、当研究室では、近赤外分光法(N-IR)、蒸気圧浸透法、粘度、密度、パルス磁場勾配 NMR 法による自己拡散係数、<sup>13</sup>C-NMR のスピン-格子緩和時間測定、ESR、X 線や中性子散乱など様々な測定法を組み合わせ、純液体および溶液中における脂質の構造と物性について研究を行ってきた<sup>(7-12)</sup>。

その結果、脂肪酸のカルボキシル基同士の水素結合は強く、炭鎖長 3 以上の

脂肪酸は固体中において末端のカルボキシル基同士が対称的な 2 本の水素結合で結びついたダイマーとして存在していることが X 線回折測定などにより明らかにされた(Fig. I-1(a)~(c))。また、当研究室では近赤外(NIR)吸収スペクトルと蒸気圧浸透法を組み合わせることで、融液中では、室温で 100%、80℃で約 98%、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  という希薄な四塩化炭素中でも 50℃で約 70%の脂肪酸がダイマーとして存在しており、このダイマーが脂肪酸の運動の基本単位であることを明らかにした。

さらに、炭素鎖長 18 の 5 種類の脂肪酸 (*cis*-6-, *cis*-9-, *cis*-11-, *trans*-9-octadecenoic acid と octadecanoic acid) の融液の自己拡散係数、 $^{13}\text{C}$ -NMR のスピン-格子緩和時間測定、密度 (分子容)、X 線回折測定から Fig. I-1(d)に示すような対称的な脂肪酸ダイマーが密にパッキングした指組構造のスメクチック類似の液晶構造を持つクラスターが存在すること、また、このクラスターの存在が液体全体としての物性を決定していることを明らかにした。

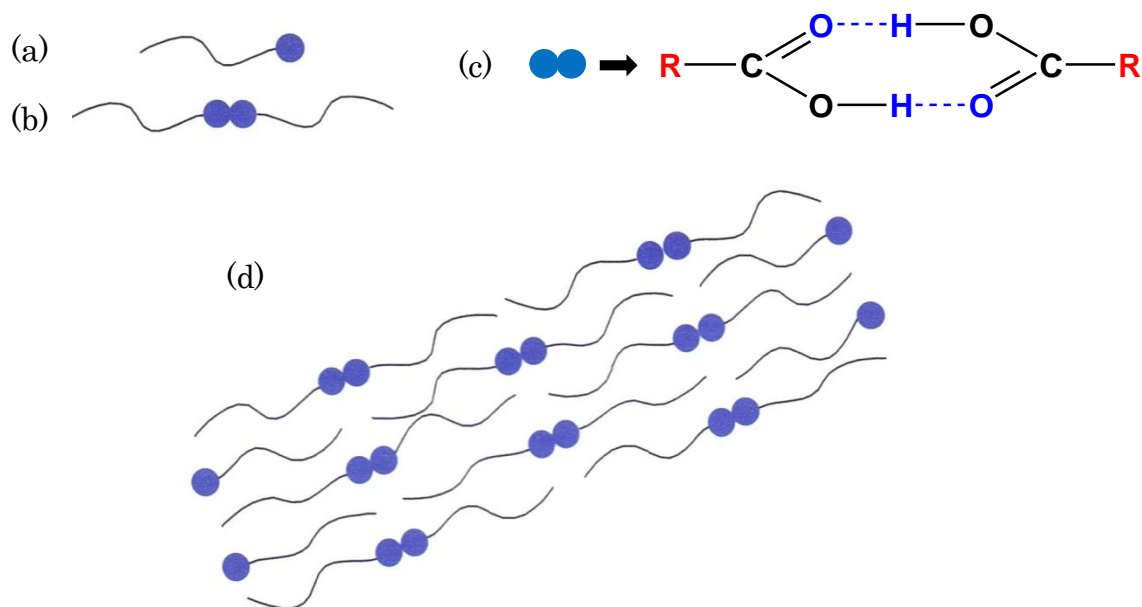


Fig. I-1 (a) 脂肪酸モノマー (b) 脂肪酸ダイマー  
(c) 脂肪酸の水素構造  
(d) 脂肪酸のクラスター構造

以上をまとめると通常の脂肪酸はその融液や無極性溶媒中ではダイマー構造をとり、そのダイマーが自発的に集合したクラスターの存在が融液物性や溶液物性を決定しているといえる。では、通常の脂肪酸ではなく、水素原子の代わりにフッ素原子を含有するような脂肪酸ではどのようなことが起こるのであるのか。ここでフッ素原子を含有する脂肪酸を言及する前に一般的なフッ素化合物について簡単に述べる。

フッ素は小さく、電子が詰まっていて硬く、他の元素との結合力が強い。また 1930 年以前では激しい反応性、腐食性、毒性への懸念から実用的利用は進まなかったが、現在では基礎と応用の双方において非常に興味の持たれている元素の 1 つである。このことは CAS(Chemical Abstracts Service)に登録されている約 1 千万個の化学物質のうち 6〜7%は何らかの形でフッ素含有化合物であることから明らかである。フッ素含有高分子化合物の特徴は耐熱性、耐薬品性、耐候性、低表面エネルギー性、低屈折性であり、優れた電気・電子特性、光学特性を持つ。したがって、今後も、情報関連分野や電池材料関連分野などについてもますます成長が期待されている。例えば、フッ素含有低分子化合物は無機系および有機系機能性材料として多岐にわたって利用され、なかでも医薬・農学分野（開発品の 30%がフッ素含有化合物）における利用は年々増大している<sup>(13)</sup>。今後も、フッ素含有化合物の新しい用途の開発と同時に環境に優しい合成の開発がおおいに進むことが期待されている。

また、フッ素化合物は通常の炭化水素化合物に比べて表面エネルギーはきわめて低い。これはフッ素化合物間の分子間力が小さいために起こる。この低表面エネルギー性を利用して低摩擦の軸受けやテフロン®などに利用されている。さらに、フッ素化した化合物は、熱平衡や化学平衡、疎水性、疎油性のような特有の性質の観点から多くの関心を引かれており、特に、フッ素化した脂肪酸



は、摩擦や抵抗に逆らった熱安定性や動力学的安定性を目的として、ハードディスクや MD、CD、DVD プレイヤーのようなさまざまな分野で化学潤滑油として利用されている<sup>(14-19)</sup>。

このように、フッ素含有脂肪酸はフッ化炭素鎖同士の分子間力が弱いため、分子間の摩擦は小さく、分子間の並進運動、すなわち自己拡散係数は通常の脂肪酸よりも大きく、粘性も小さいことが期待される。本研究では、半分フッ素化した(SF-)脂肪酸と全フッ素化した(PF-)脂肪酸の分子挙動や物性を調べ、対応する通常の脂肪酸と比較し、融液中および溶液中の分子挙動と物性に対するフッ素含有の効果を調べることを目的とし、以下の 2 つの研究を行った。まず、半分フッ素化したオレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸の動的分子挙動と液体物性、次に、ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の動的分子挙動と液体物性の研究を行った。

本学位論文の構成は、本序章に続き II 章で実験及び測定の方法を説明する。III 章では 1 つめのテーマの半分フッ素化したオレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸の動的分子挙動と液体物性について、次に、IV 章でヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の動的分子挙動と液体物性について述べる。最後に V 章を全体の総括とする。

## II 章 実験及び測定原理

### II-1 $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift 測定

水素原子核の Chemical Shift には、様々な因子が関与することが知られている。大きく分類すると、溶質、溶媒における体積磁化率、誘電率、van der Waals 力のような物理的因子と、会合や水素結合などの分子間相互作用のような化学的因子がある。化学的因子の中でも特に大きな化学シフトを与える OH、NH<sub>2</sub>、COOH など強い水素結合を形成するものは、今まで多くの研究が行われている。また、 $\pi-\pi$  相互作用でも化学シフトを示すことが知られている。

Chemical Shift 測定は、日本電子社製 JNM EX 400 FT-NMR ( $^1\text{H}$  における共鳴波数は 399.65 MHz)を用いて行った。測定条件は、データ数 (PO) 32768 ポイント、観測周波数のオフセット(OBSET) 10500.0 Hz、積算回数(TI) 8 回、ダミーパルス (DU) 1 回、緩和遅延時間(PD) 2.904 秒とした。ブロードニングファクター(BF) 0.10 Hz として自由誘導減衰(FID)をウインドウ関数 exponential で解析した。

## II-2 透過法による赤外吸収スペクトル (IR) 測定<sup>(20, 21)</sup>

分子中にある官能基は、その官能基に特徴的な振動数(特性振動数)を持ち、 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収を示す。

分子の振動には伸縮、変角、面外変角のような型がある。伸縮振動は原子間の距離が増減するような、化学結合軸に沿った周期的運動である。変角振動は1個の共通原子を持った2つの化学結合間の結合角の変化であるか、または1つの原子団に属する原子相互間の運動には無関係に、この原子団全体が分子内の残りの部分に対して行なう運動である。これらの振動のうちで、分子の双極子モーメントを周期的に変化させるものだけが赤外吸収を示す。

水素結合が起これると原子団の力の定数が変わるので、伸縮および変角振動の両振動数が変化する。また水素結合していない自由 OH 吸収と会合した OH 吸収との間での振動数や吸収強度の変化は水素結合の強さの尺度となる。

次に透過法について説明する。ある波数 $\tilde{\nu}$ で強度 $I_0(\tilde{\nu})$ の赤外光を入射して、透過した赤外光の強度が $I(\tilde{\nu})$ であったとすると、その透過率 $T(\tilde{\nu})$ は次の式で表される。

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \quad (1)$$

また、吸光度 $A(\tilde{\nu})$ は次のように表される。

$$A(\tilde{\nu}) = -\log T(\tilde{\nu}) = \log \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \quad (2)$$

希薄溶液では、モル濃度を  $C(\text{mol dm}^{-3})$ 、光路長を  $l(\text{cm})$ 、モル吸光係数を  $\epsilon(\tilde{\nu})(\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$  とすると、

$$A(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu})Cl \quad (3)$$

という式が成り立つ。この式を Lambert-beer の法則と言う。実際の測定では吸光度が大きすぎると入射光が全て吸収され、スペクトルを正確に測定できなくなる。そこで、濃度または光路長を適切に設定する必要がある。例えば融液のような高濃度の試料では  $l$  を短くし、低濃度の溶液試料では  $l$  を長くする必要がある。

### Ⅱ－3 全反射減衰(ATR)法による赤外吸収(IR)スペクトル測定<sup>(20, 21)</sup>

全反射減衰 (ATR)法は内部反射法の 1 つで、現在ではバルク試料だけでなく、表面分析やデプスプロファイリング(深さ方向の分析)などに広く利用されている。また、高分子厚膜、塗膜、繊維状物質などの透過法での測定が難しい試料の測定にも応用されている。

赤外領域で屈折率の高い媒質 (ATR 結晶、屈折率 $n_1$ ) から、屈折率の低い媒質 (試料、屈折率 $n_2$ ) へ入射角  $\theta$  で光が入射するとき、臨界角  $\theta_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right)$  より大きな入射角では屈折光は減衰して存在しなくなり、すべての光は反射され全反射が起こる。全反射を微視的に見ると、入射光は界面で反射するのではなく、ある深さだけ試料側に入り込んでから全反射する。よって、試料に吸収がない波数領域では全反射により反射率は1であるが、吸収のある領域では吸収の強さに応じて反射率は減衰して1より小さくなる。この反射率の変化を測定すれば、透過スペクトルに類似したATRスペクトルが得られる。ATR 結晶の種類には、高屈折率で赤外領域に吸収がないダイヤモンド、ZnSe、ゲルマニウム (Ge)、シリコンなどが用いられ、サンプルの材質、形状、必要な透過領域、屈折率、pHにより選択をする必要がある。

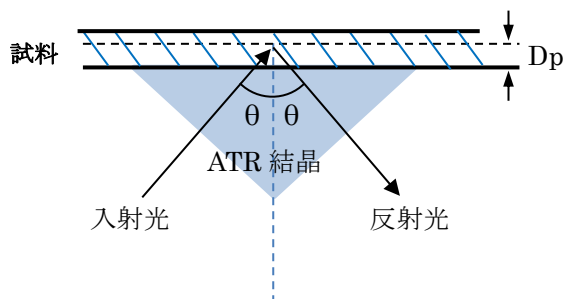


Fig. Ⅱ－1 ATR 測定の原理

入射光が全反射される時、屈折率の低い試料中の光の電場の振幅は、試料に吸収がない場合、

$$\exp \left\{ i \left( \frac{n_2 \sin \theta'}{c} \right) \omega x + i \left( \frac{n_2 \cos \theta'}{c} \right) \omega z \right\} \quad (4)$$

$\theta'$  : 屈折角       $c$  : 光速       $\omega$  : 角振動数

の  $x, z$  依存性を示し、エバネッセント波とよばれる電磁波が存在する。スネルの屈折法則  $n_1 \sin \theta = n_2 \sin \theta'$  を用いるとエバネッセント波の電場の振幅は

$$\exp \left\{ i \left( \frac{n_2 \cos \theta'}{c} \right) \omega z \right\} = \exp \left\{ i (n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \frac{\omega z}{c} \right\} \quad (5)$$

と表される。全反射では  $(n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}$  は純虚数なので、光の強度が表面での強度の  $1/e$  になる深さで定義されるもぐり込みの深さ  $D_p$  は

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^2}} \quad (6)$$

$\theta$  : 入射角       $\lambda$  : 波長

で表される。この式より入射角  $\theta$  が大きいほどもぐり込みの深さ  $D_p$  は小さくなり、より試料表面に近い情報がスペクトルに反映される。また、 $D_p$  は波長に比例して大きくなるので、長波長側(低波数側)になるほど ATR スペクトルのバンド強度が増大する。

例として  $1000 \text{ cm}^{-1}$  におけるステアリン酸(屈折率 : 1.43)の  $D_p$  を求める。プリズムに Ge(屈折率 : 4.02)を用いて入射角  $45^\circ$  で測定したとすると、 $D_p$  は約  $0.65 \text{ } \mu\text{m}$  になる。本研究では ATR-IR 法での極めて短いもぐり込み深さを利用して融液という高濃度の試料の IR スペクトルの測定を行った。

## II-4 ラマン散乱スペクトル測定<sup>(20, 21)</sup>

物質に光を照射すると、光と物質の相互作用により反射、屈折、吸収などのほかに散乱と呼ばれる現象が起こる。散乱光のなかには入射した光と同じ波長の光が散乱されるレイリー散乱(弾性散乱)と、分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されるラマン散乱(非弾性散乱)があり、ラマン散乱光はレイリー散乱よりも  $10^{-6}$  倍ほど微弱な光である。その微弱な光を分光し、得られたラマンスペクトルより、分子の構造を解析する手法がラマン分光法である。通常のラマン分光光度計では、励起光源として単色光のレーザーを使用し、散乱される光を分光器に通してラマンスペクトルを検出する。ここで得られたラマンスペクトルの縦軸は散乱強度(Intensity)、横軸はラマンシフト( $\text{cm}^{-1}$ )として示され、入射光と散乱光のエネルギー差、すなわち振動数の差を意味する。ラマン散乱のなかで、入射光よりも低い振動数(長波長)領域に観測されるバンドをストークス散乱( $\nu_0 - \nu$ )、高い振動数(短波長)領域に観測されるバンドをアンチストークス( $\nu_0 + \nu$ )と呼び、一般的なラマンスペクトルでは、通常、強度の大きいストークス散乱光を用い解析する。ラマン分光法では、赤外分光法と同じ官能基の振動モードが同じ波数に検出されるが、S-S, C-C のような分子の振動によって分極率が大きく変化する対称性のよい振動モードが強く検出される。一方、赤外分光法では C=O や OH のような振動によって双極子モーメントが大きい振動モードが強く検出される。分子に対称中心がある場合には、双極子モーメントの変化する振動では分極率が変化せず、分極率が変化する振動では双極子モーメントが変化しないので、赤外吸収分光で出るピークはラマン分光で出ず、ラマン分光で出るピークは赤外吸収分光では出ない。これを交互禁制則という。

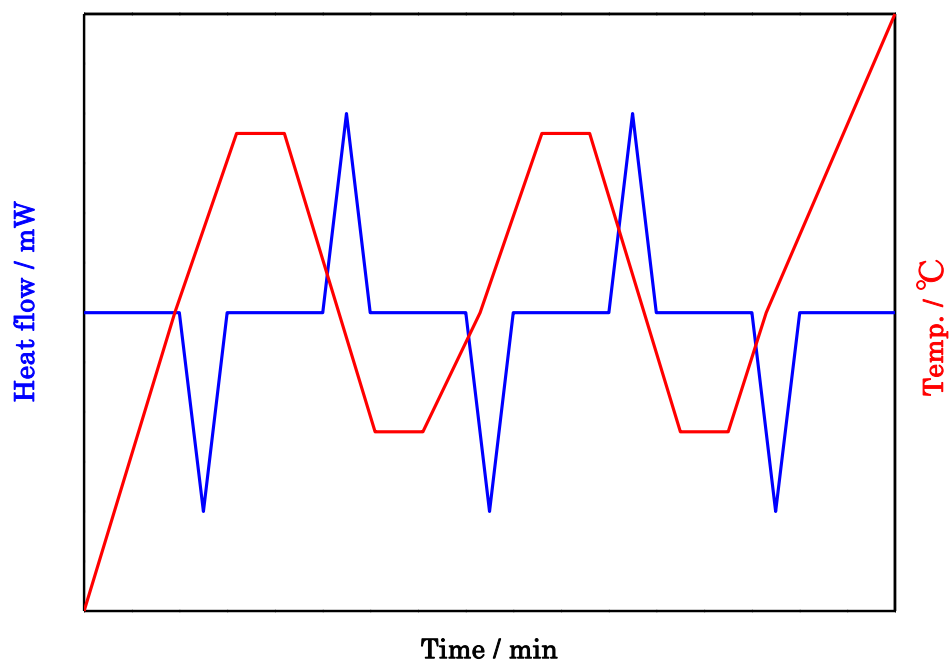
## Ⅱ－5 示差走査熱量(DSC)測定

示差走査熱量(Differential Scanning Calorimetry : DSC)測定にはリガク電機（株）製熱流速型示差走査熱量計（DSC-8230）を用いた。

DSC-8230 は電気炉内の金属ブロックを加熱または冷却すると、熱源からの熱がヒートシンク、温度センサー、ホルダーを通して伝達され、サンプル容器に入れられたサンプルとリファレンスが加熱または冷却される。このときサンプルとリファレンスに流入する熱流束が温度差に比例していることから、熱量を検出し DSC 信号に変換して記録する仕組みになっている。熱流速型 DSC では、測定する試料と基準物質を同一の炉内で同一条件で加熱・冷却する。測定試料内に起きた熱的变化によって生じた測定試料と基準物質の温度差は、金属プレート等を通して流れる熱流によってしだいに緩和されていく。ここで輻射や対流による熱の移動を無視すると、基準物質と測定試料の間を単位時間当たりに流れる熱量、つまり測定試料が単位時間に発生または吸収する熱量は、両者の温度差に比例する。この熱量を記録することで DSC 曲線が得られる。

次ページに DSC チャートの模式図を示す。





**Fig. II-2 DSC チャートの模式図**

Fig. II-2 のチャートの青の線が DSC 曲線で赤の線は温度変化の線である。

DSC 測定では、吸熱ピークと発熱ピークの 2 種類が観測され、降温時に得られる上向きのピークが発熱ピーク、昇温時に得られる下向きのピークが吸熱ピークである。解析を行うとそれぞれのピークトップでの温度(°C)と熱量  $Q(\text{J g}^{-1})$  が得られ、この温度が融点となり、熱量に分子量( $\text{g mol}^{-1}$ )をかけることによりエンタルピー $\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$ を算出できる。さらに、このエンタルピー $\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$ を融点( $\text{K}^{-1}$ )で割ることによりエントロピー $\Delta S(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$ を算出できる。

## II-6 $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数測定

自己拡散係数は分子間の並進運動性の高さを表していて、その値が大きければ分子間の並進運動性が高いことを示す。slip boundary condition における分子の自己拡散係数( $D$ )は Stokes-Einstein の式((7)式)で表される。

$$D = \frac{kT}{4\pi\mu a} \quad (7)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数( $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )、 $T$  は温度(K)、 $\mu$  は粘性、 $a$  は分子半径を表す。(7)式をから、自己拡散係数( $D$ )は粘性や分子半径に反比例し、温度に比例することがわかる。よって、粘性や分子半径が大きいほど自己拡散係数( $D$ )は小さくなり、温度が高いほど大きくなる。つまり、粘性や分子半径が大きく、温度が高いほど分子間の並進運動性が高い。今回は  $^1\text{H}$  NMR パルス磁場勾配スピンエコー法を用いて自己拡散係数( $D$ )測定を行った。

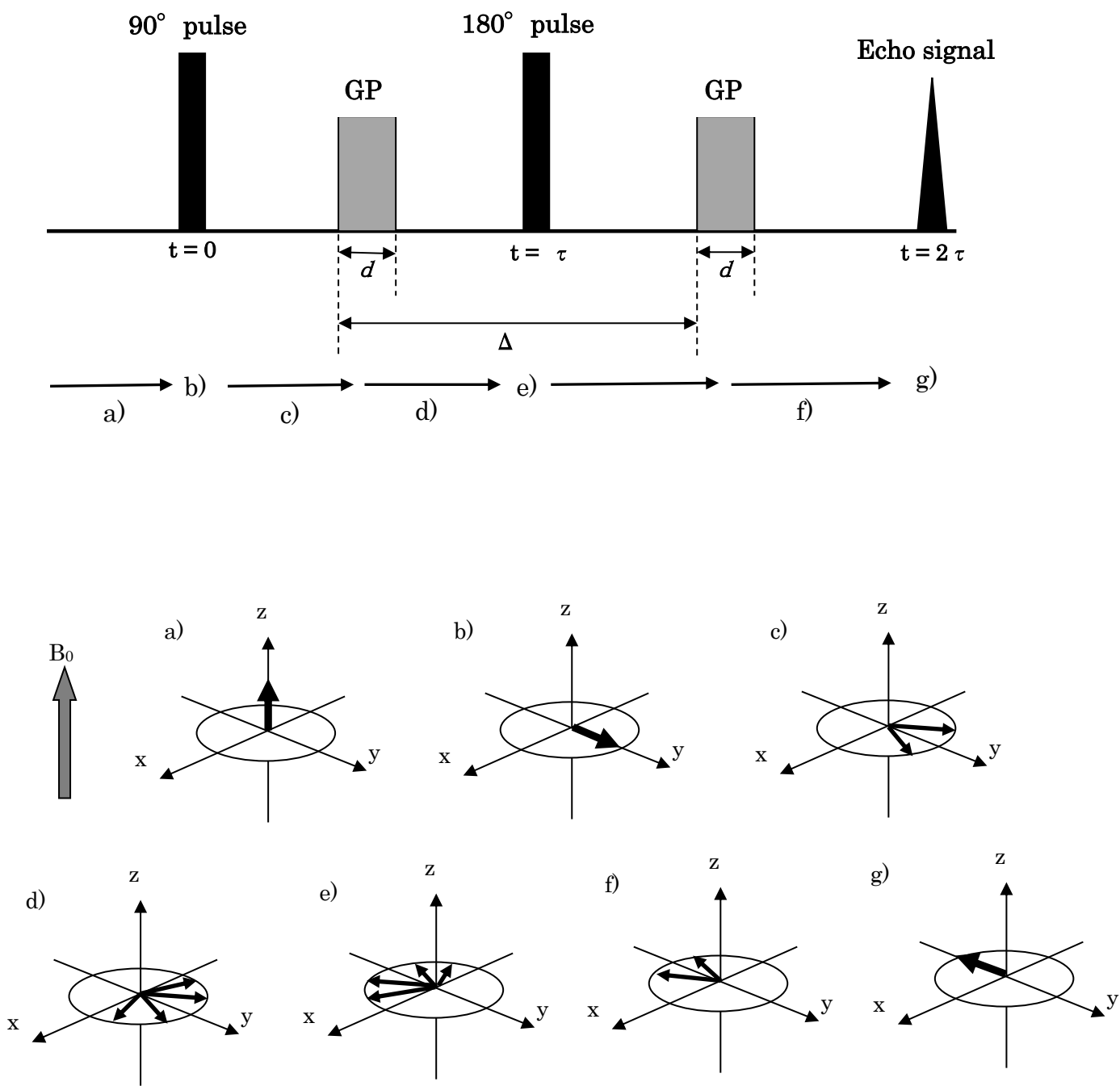
パルス磁場勾配スピンエコー法<sup>(22,23)</sup>により自己拡散係数( $D$ )を測定した。測定原理は横緩和  $T_2$ を観察することができるスピンエコー法の応用である。スピンエコー法では( $\pi/2 - \tau - \pi - \text{Echo}$ ) のパルス系列を用いる。まず、スピンス系に  $90^\circ$  パルスをかける。局所磁場のばらつきによって核の歳差運動の速度にばらつきが生じ、 $\tau$  秒後にスピン群は  $xy$  平面上で扇状に広がる。ここで、 $180^\circ$  パルスをかけると磁化ベクトルは反転し、 $2\tau$  秒後にスピンは再一致し、スピンエコーを生じる。このエコーを解析することで磁場の不均一性によるスピン-スピン緩和時間への影響を回避することができる。今回の測定でのパルス系列は ( $\pi/2 - \text{GP} - \pi - \text{GP} - \text{Echo}$ ) (GP: Gradient Pulse) である(Fig. 2)。

GP と GP の間の時間  $\Delta$  に得られるエコー強度は、注目している核の位置が

変わらなければ磁場勾配パルスをかけないスピンエコーと同じである。しかし、 $\Delta$ の間に核が移動（すなわち分子が移動）すると得られるエコー強度は小さくなる。したがって、これより得られるエコー強度を解析することで、ある一定時間内で核がどの程度移動したのかがわかり、分子の自己拡散係数( $D$ )を調べることができる。自己拡散係数の計算は磁場強度を一定( $132.0 \text{ G s}^{-1}$ )で行った。解析には次の(8)式を用いた。

$$\ln\left(\frac{A_{2\tau}}{A_0}\right) = -\gamma^2 D d^2 \Delta g^2 \quad (8)$$

ここでは、 $A_0$ は磁場勾配パルスをかけない時に得られるエコー強度、 $A_{2\tau}$ は磁場勾配パルスをかけた時に得られるエコー強度、 $\gamma$ は観測核の磁気回転比、 $D$ は自己拡散係数、 $d$ は磁場勾配パルスの持続時間、 $\Delta$ は磁場勾配パルスの間隔、 $g$ はある時間だけかけられるパルス状の磁場勾配である。これらを非線形最小二乗法により解析し、自己拡散係数を求めた。



**Fig. II-3** パルス磁場勾配法のパルス系列

## II - 7 $^{13}\text{C}$ NMR Inversion Recovery 法による縦緩和時間( $T_1$ )測定

縦緩和時間  $T_1$  とは、共鳴現象によってラジオ波から余分なエネルギーを受け取った核スピンの、エネルギーを外部に逃す速さを表す時定数である。一般的に、共鳴で得たエネルギーが逃げていく先は、分子の回転や並進運動であり、このような運動系を格子ということから縦緩和時間  $T_1$  はスピン-格子緩和時間とも呼ばれる。また、 $^{13}\text{C}$  核の緩和の中で最も重要な機構は双極子-双極子(dipole-dipole : D-D)相互作用であるため、 $T_1 = T_{1\text{d-d}}$  と考えることができる。この時  $T_1$  には次の関係が成り立つ。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N\hbar\gamma_{\text{C}}^2\gamma_{\text{H}}^2}{(r_{\text{CH}})^6} \tau_{\text{C}} \quad (9)$$

ここで、 $r_{\text{C-H}}$  は炭素 - 水素間の距離( $1.09 \times 10^{-10} \text{ m}$ )、 $\gamma$  は核の磁気回転比( $\gamma_{\text{C}}$ 、 $\gamma_{\text{H}}$  はそれぞれ  $6.73 \times 10^7$ 、 $26.75 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )、 $\hbar$  は  $2\pi$  で割ったプランク定数( $\hbar = h / 2\pi$ )、 $N$  は観測している  $^{13}\text{C}$  核に直接結合している水素原子数( $N = 1, 2, 3$ )を表す。また、 $\tau_{\text{C}}$  は回転相関時間(分子が  $1 \text{ rad}$  回転するのに要する時間)である。これを相関の逆数である  $1 / \tau_{\text{C}}$  について変形すると

$$\frac{1}{\tau_{\text{C}}} = \frac{N\hbar\gamma_{\text{C}}^2\gamma_{\text{H}}^2}{(r_{\text{CH}})^6} T_1 \quad (10)$$

$1 / \tau_{\text{C}}$  は分子内の各セグメントが 1 秒間に何ラジアン回転するかに相当し、これを求めることで各セグメントの回転運動性を調べることができる。

Inversion Recovery 法<sup>(24,25)</sup>により縦緩和時間( $T_1$ )測定を行った。Inversion Recovery 法では、パルス系列は( $\pi - \tau - \pi / 2$ )を用いる(Fig. 3)。 $180^\circ$  パルス

を照射すると、磁場方向と逆方向に核スピンの反転する。逆方向を向いた核スピンはその後、元の状態へと回復していく(縦緩和)。180° パルス照射後、 $\tau$  秒経過した時に 90° パルスを照射すると、スピンは磁場と直行する方向に向き、その結果、受信コイルに検出される。この時の信号の強さは  $\tau$  秒間だけ行くと、磁化の回復の過程を観察でき、次の(8)式を用いることで  $T_1$  が求められる。

$$M_z = M_{z_0} - 2M_{z_0} \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad (11)$$

ここで、 $M_z$  は 180° パルスをかけて  $\tau$  秒後の  $z$  軸方向成分であり、その熱平衡状態が  $M_{z_0}$  で、 $\tau = \infty$  の時のシグナル強度であるが、Inversion Recovery 法によって正確な  $T_1$  値を求めるためには 90° パルス後、次の 180° パルスをかける前に磁化ベクトルが  $M_{z_0}$  に緩和するように待ち時間(PD)を十分長くとらなければならないので、実際には  $\tau$  は  $T_1$  値の 5 倍程度にとった値を用いた。そこで、 $M_z$  を  $\tau$  に対してプロットし、指数関数で解析することで  $T_1$  を求めた。

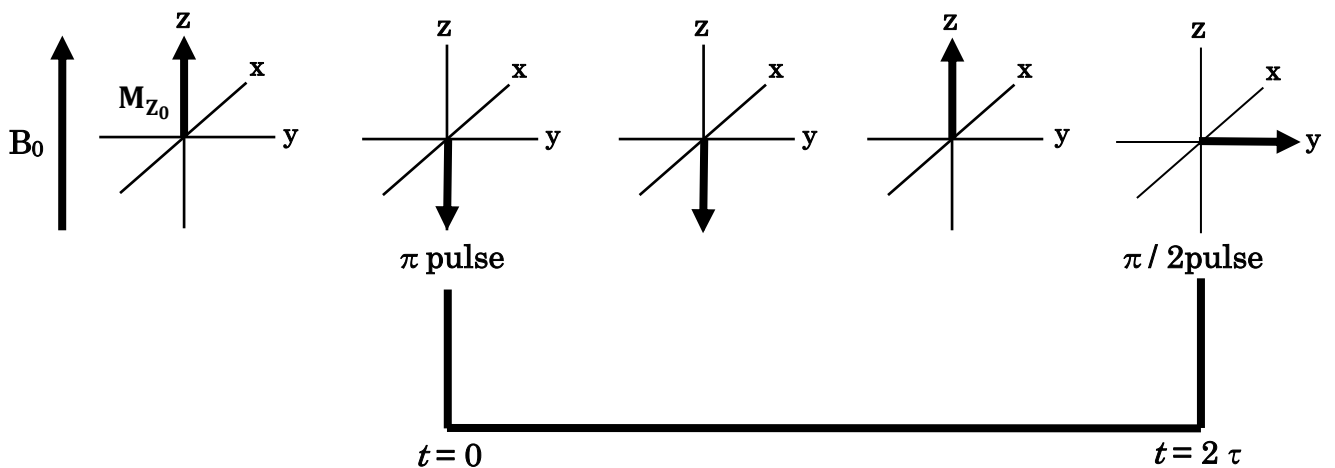


Fig. II-5 Inversion Recovery 法パルス系列

### Ⅲ章 半分フッ素化したオレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸 の動的分子挙動と液体物性

#### Ⅲ-1 序論

I 章の序論で述べたように、本研究では、半分フッ素化した(SF-)脂肪酸と全フッ素化した(PF-)脂肪酸の分子挙動や物性を調べ、対応する通常の脂肪酸と比較し、融液中および溶液中の分子挙動と物性に対するフッ素含有の効果を調べることを目的とした。そこで、過去の研究で使われてきた炭素数 18 の脂肪酸(オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)のパーフルオロ(PF-)体やセミフルオロ(SF-)体を用いることにした。しかし、長鎖の PF-脂肪酸は、高い融点(448K)や融解のエンタルピー(61.3 kJ mol<sup>-1</sup>)が原因で、液体で使うのはとてもむずかしい<sup>(26)</sup>。

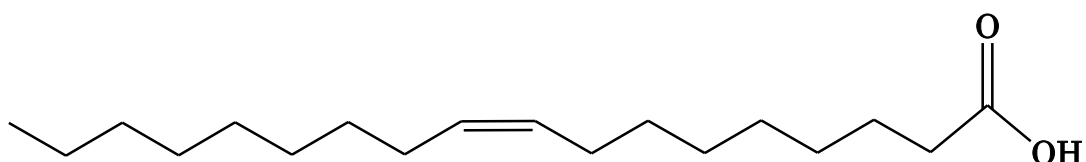
しかし、近年、疎水鎖の末端部分としてパーフルオロオクチル基(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-)を含む半分フッ素化した脂肪酸(SF-脂肪酸)が、合成されてきた<sup>(27)</sup>。それらは、対応する一般的な脂肪酸に近い比較的低い融点を持つ。そこで本研究では C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>基を含む SF-オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸の熱(DSC)測定や分光(IR や NMR)測定を通して、液体中の SF-脂肪酸の物理化学的性質と対応する一般的な脂肪酸(オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)の物理化学的性質を比較し、フッ素化の効果を検討した結果を述べる。<sup>1</sup>H NMR Chemical Shift、IR、ラマン散乱測定から脂肪酸のダイマー構造の特徴である水素結合の情報を得た。次に、DSC 測定から脂肪酸の熱力学的性質を検討した。さらに NMR による自己拡散係数、スピン格子緩和時間(*T*<sub>1</sub>)測定を行い、分子間の並進運動性や分子内回転運動性を調べた。

### III-2 試料

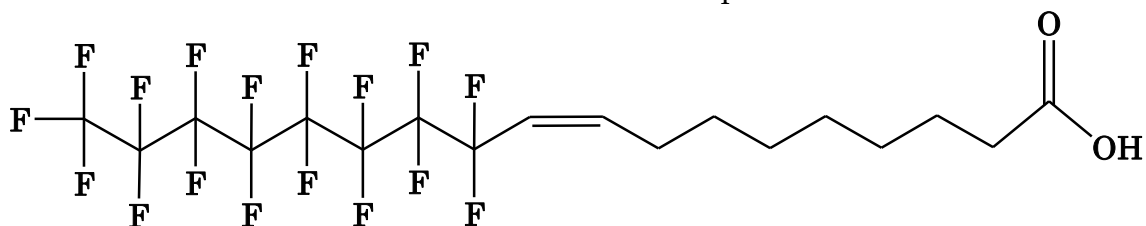
オレイン酸(Oleic Acid)は構造機能科学研究所製純度 99.9%以上のものを、エライジン酸(Elaidic Acid)は SIGMA 製純度 99%のものを、また、ステアリン酸(Stearic Acid)は東京化成工業(株)製純度 98%のものをそのまま使用した。SF-オレイン酸 (Semi-Fluorinated Oleic Acid)、SF-エライジン酸 (Semi-Fluorinated Elaidic Acid)、SF-ステアリン酸 (Semi-Fluorinated Stearic Acid) はすべて産業技術総合研究所製純度 99%のものをそのまま使用した<sup>(27)</sup>。四塩化炭素はナカライテスク(株)製純度 99.5%のものをそのまま使用した。

#### Sample

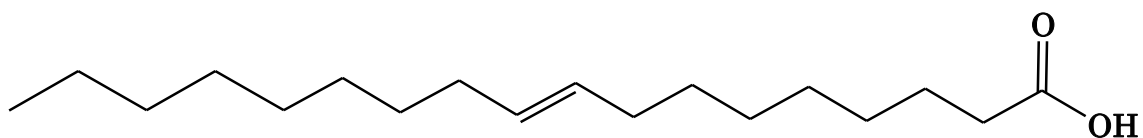
Oleic Acid m.w. : 282.47 m.p. : 13.3°C



Semi-Fluorinated Oleic Acid m.w. : 588.28 m.p. : 13.3°C

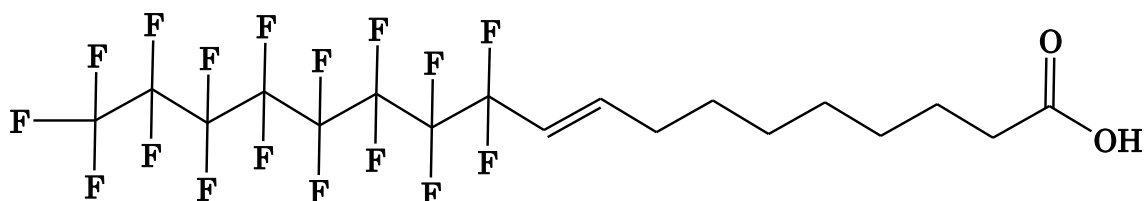


Elaidic Acid m.w. : 282.47 m.p. : 51°C

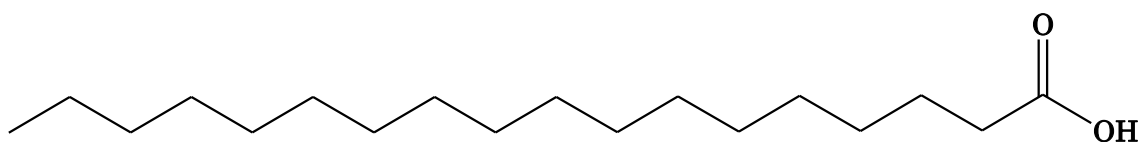




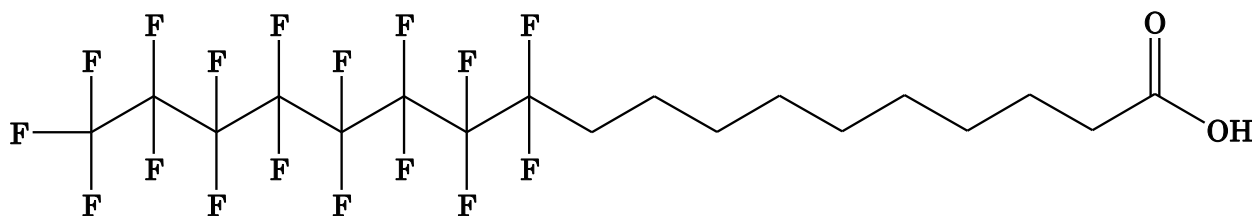
Semi-Fluoronated Elaidic Acid m.w. : 588.28 m.p. : 57°C



Stearic Acid m.w. : 284 m.p. : 69.5°C



Semi-Fluorinated Stearic Acid m.w. : 590.32 m.p. : 77.8°C



### Ⅲ－3 測定条件

各測定の実理についてはⅡ章でまとめたので、ここでは実際の測定における条件を述べる。

#### Ⅲ－3－1 $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift 測定

測定は試料を内径 5 mm の NMR チューブに入れ、さらに、ロック溶媒として  $\text{d}_6$ －ジメチルスルホキシド ( $\text{DMSO}-\text{d}_6$ ) を入れたインナーチューブを焼き切り封管したものを NMR チューブに挿入して行った。温度設定後、温度が安定するまで 30 分待ち、各温度でチューニングをとって測定を行った。

インナーチューブ内の  $\text{DMSO}-\text{d}_6$  中のテトラメチルシラン(TMS)のシグナル(0 ppm)を基準として、Chemical Shift を決定した。

#### Ⅲ－3－2 透過法による赤外吸収スペクトル (IR) 測定

IR 測定は BIORAD 社の FT-IR spectrometer を用いて行った。測定は、四塩化炭素を溶媒として、 $4000\text{ cm}^{-1}$ ～ $1000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で行った。また、測定は四塩化炭素でバックグラウンドをとり、その後、試料を 0.1 mm 石英セルに入れ scan = 16 回、分解能 =  $0.5\text{ cm}^{-1}$ で行った。またモレキュラーシーブスや除湿器などを用いて室内および測定器内の湿度を下げた。

#### Ⅲ－3－3 全反射減衰 (ATR)法による赤外吸収(IR)スペクトル測定

測定は FT-IR 4200 に日本分光株式会社製 ATR PRO450-S を取り付けて行い、プリズムには Ge を用いた。温度はすべて室温で行った。

### Ⅲ－３－４ ラマン散乱スペクトル測定

ラマンスペクトル測定は、日本分光株式会社製 NRS-7200 Laser Raman Spectrometer を用いて行った。測定は、ステアリン酸はグレーティング L2400, 露光時間 30 sec, 積算回数 16 回で行い、それ以外のサンプルは、L2400, 露光時間 10 sec, 積算回数 32 回で行った。

### Ⅲ－３－５ 示差走査熱量(DSC)測定

測定には Ag / Al 製、25  $\mu$ l 密閉型サンプル容器を使用した。基準物質(リファレンス)には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を使用し、試料は約 1～2 mg ずつ測定した。また、オレイン酸および半分フッ素化したオレイン酸の融点は室温以下であるため、液体窒素を用いて温度を下げた。測定において昇温速度および降温速度を 3 K/min とし、昇温と降温の間隔は 5 分空けた。昇温時に得られる吸熱ピークを融解ピーク、降温時に得られる発熱ピークを凝固ピークとして観測した。今回の測定では融解のエンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ とエントロピー $\Delta_{\text{fus}}S$ を算出するため、吸熱ピークのみを解析に用いた。

### Ⅲ－3－6 $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数測定

測定は、日本電子社製 JNM EX 400 FT-NMR ( $^1\text{H}$  における共鳴周波数：399.65MHz)に磁場勾配用 H-5 プローブを取り付けて、NM PL-502 パルスグラジエント磁場発生装置（日本電子社製）により磁場勾配パルスを与えて行った。

測定条件は、観測周波数(FR) 8000Hz、データ数(PO) 8000、積算回数(TI) 8回、ダミーパルス (DU) 1、縦緩和遅延時間(PD) 15 秒とした。試料は、内径 5 mm の拡散係数測定用 NMR チューブに入れて測定した。試料の高さはエアークOMPRESSAから空気をプローブヒーターへ送り、下部から試料管へ吹きつけることで温度制御しているため、試料管内に温度差を生じ対流が起こる可能性がある。その影響を少なくするように 2 mm としてガラス棒でフタをして気泡が入らないようにした。プローブを交換する度に 30℃で  $\text{H}_2\text{O}$  ( $D = 2.46 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )を基準物質として磁場発生装置の磁場強度(CORSE ダイヤル M、FINE ダイヤル 6 の時)が  $133 \text{ G s}^{-1} \pm 1 \text{ G s}^{-1}$  程度になるように校正し、自己拡散係数の計算は磁場強度を一定( $132.0 \text{ G s}^{-1}$ )で行った。

### Ⅲ－3－7 $^{13}\text{C}$ NMR Inversion Recovery 法による縦緩和時間( $T_1$ )測定

測定は、日本電子社製 JNM EX 400 FT-NMR ( $^{13}\text{C}$  における共鳴周波数は 100.40MHz)に TH5 プローブを取り付けて行った。測定条件としてデータ数 (PO) = 32768、観測周波数のオフセット (OBSET) = 10500.0 Hz、積算回数(TI) = 16、ダミーパルス(DU) = 1、緩和遅延時間(PD) =  $5 T_1$  s とした。ブロードニングファクター(BF)=1.84 として自由誘導減衰(FID)をウインドウ関数 exponential で解析した。試料は内径 5 mm の NMR チューブ入れ、ロック溶媒として  $\text{d}_6$ -ジメチルスルホキシド(DMSO)を入れたインナーチューブを焼き切り封管したものを NMR チューブに挿入した。 $^{13}\text{C}$  のシグナルについて、ピークが単離でき、帰属できるものについてのみ解析を行った。

### Ⅲ-4 結果と考察

#### Ⅲ-4-1 $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift 測定

通常の脂肪酸と SF-脂肪酸の水素結合性を比較するため、炭素数 18 の SF-脂肪酸(SF-オレイン酸、SF-エライジン酸、SF-ステアリン酸)とそれに対応する通常の脂肪酸について  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shift 測定を行った。

例として Fig. Ⅲ-1 にオレイン酸の NMR チャートを示す。

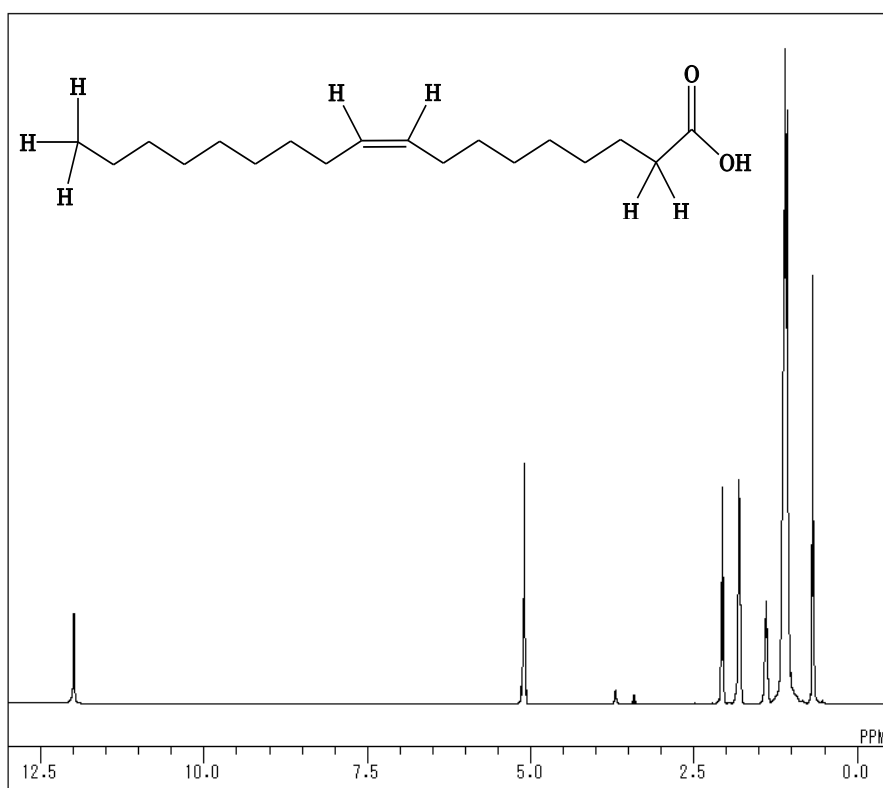


Fig. Ⅲ-1 オレイン酸の NMR チャート(30°C)

Fig. Ⅲ-1 で、12 ppm に見られるのがカルボキシル基(COOH 基)のプロトンのシグナル、5.1 ppm に見られるのが HC=CH のプロトンのシグナル、2.1 ppm に見られるのが COOH 基の隣の CH<sub>2</sub> のプロトンのシグナル、0.6 ppm に見られるのが末端メチル(CH<sub>3</sub>)のプロトンのシグナルである。解析はカルボキシル基のプロトンについてのみ行った。

Fig. III-2 に通常のアレイン酸と SF-アレイン酸の Chemical Shift の温度変化を示す。

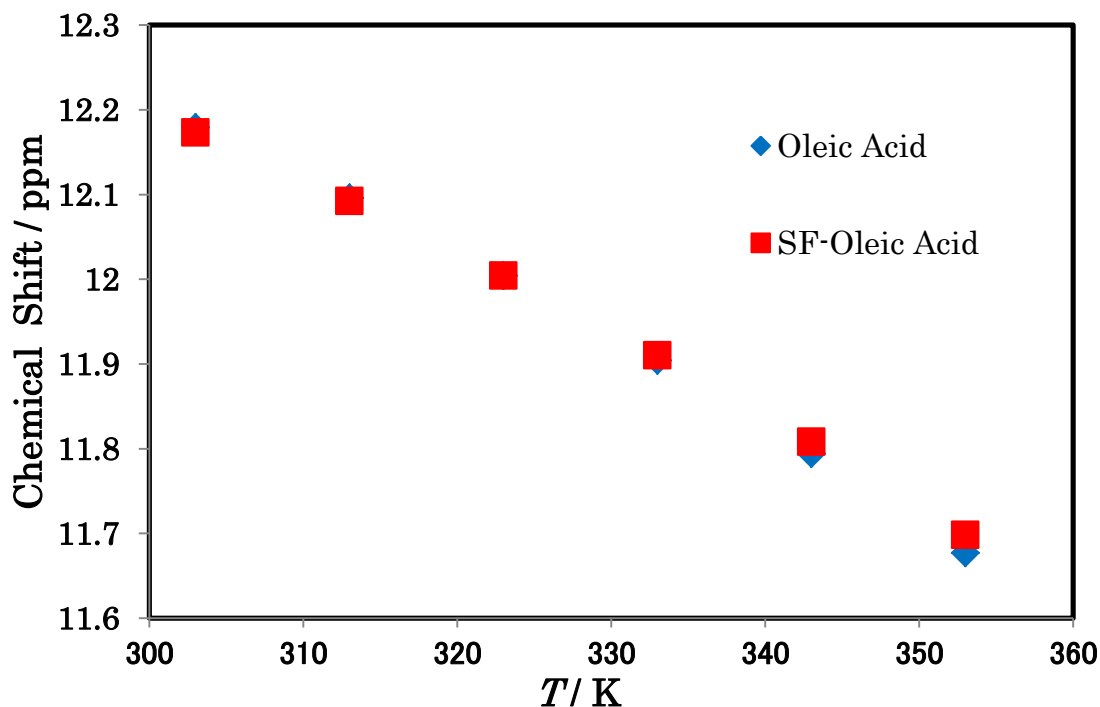


Fig. III-2 通常のアレイン酸と SF-アレイン酸の COOH 基のプロトンの Chemical Shift の温度依存性

Fig. III-2 から、通常のアレイン酸も SF-アレイン酸も温度上昇に伴い、高磁場シフトしていることがわかる。これは、どちらも温度上昇によりダイマーを形成する水素結合が切れたためと考えられる。また、通常のアレイン酸と SF-アレイン酸の温度上昇による高磁場シフトの度合いがほぼ同じであることから、SF-アレイン酸は、カルボキシル基同士の水素結合の解離の度合いが通常のアレイン酸とほぼ同じであると考えられる。この結果は、エライジン酸と SF-エライジン酸、ステアリン酸と SF-ステアリン酸についても同様であった。また、I 章の序論で述べたように、通常のアレイン酸は、融液中では、常温で 100%、80℃でも約 98%がダイマーで存在し、このダイマーが分子運動の単位であることから、SF-アレイン酸も融液中ではダイマーで存在し、そのダイマーが分子運動

の基本単位になっていると考えられる。

次に、融液での通常の脂肪酸と半分フッ素化した脂肪酸の水素結合性について調べるために、ATR 法による IR 測定を行った。さらに、ラマン散乱スペクトル測定も行った。



### Ⅲ-4-2 ATR(全反射減衰)法による赤外吸収(IR)スペクトル測定 及びラマン散乱スペクトル

融液での通常の脂肪酸と半分フッ素化した脂肪酸の水素結合性について調べるために、SF-オレイン酸、SF-エライジン酸、SF-ステアリン酸とそれに対応する通常の脂肪酸について ATR 法による IR 測定を行った。さらに、ラマン散乱スペクトル測定も行った。その結果を Fig. Ⅲ-3 ～ Ⅲ-8 に示す。まず、Fig. Ⅲ-3 に測定した各脂肪酸の ATR-IR スペクトル(a)全領域と(b)2000  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域を示す。

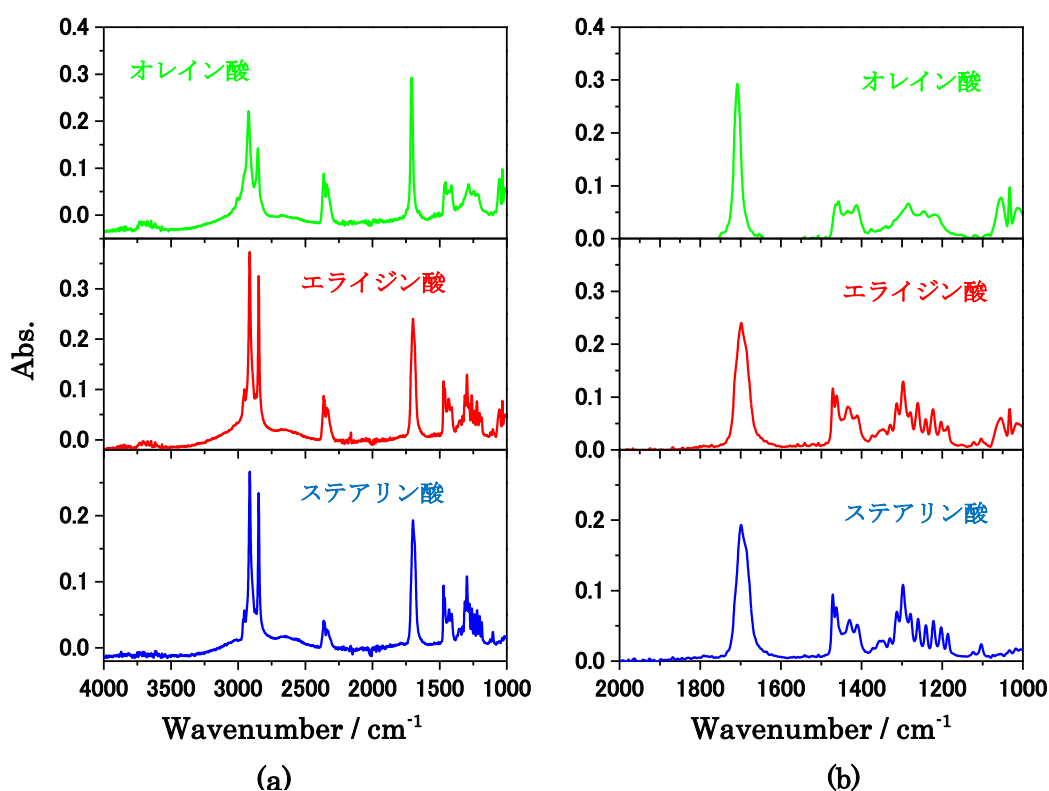


Fig. Ⅲ-3 各脂肪酸の ATR-IR スペクトル(a)全領域及び(b) 2000  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域

Fig. Ⅲ-3(a)の全領域の ATR-IR スペクトルを見ると、各脂肪酸で 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近に C-H 伸縮振動のバンドが強く現れている。また、Fig. Ⅲ-3(b)の 2000  $\text{cm}^{-1}$  以下を拡大したスペクトルを見ると、各脂肪酸で 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近に C=O

伸縮振動のバンド、 $1600\text{ cm}^{-1}$ より低波数に C-H の変角振動のバンドが強く現れている。

次に、Fig. III-4 に測定した各脂肪酸のラマン散乱スペクトル(a)全領域 (b) $2000\text{ cm}^{-1}$ 以下の領域を示す。

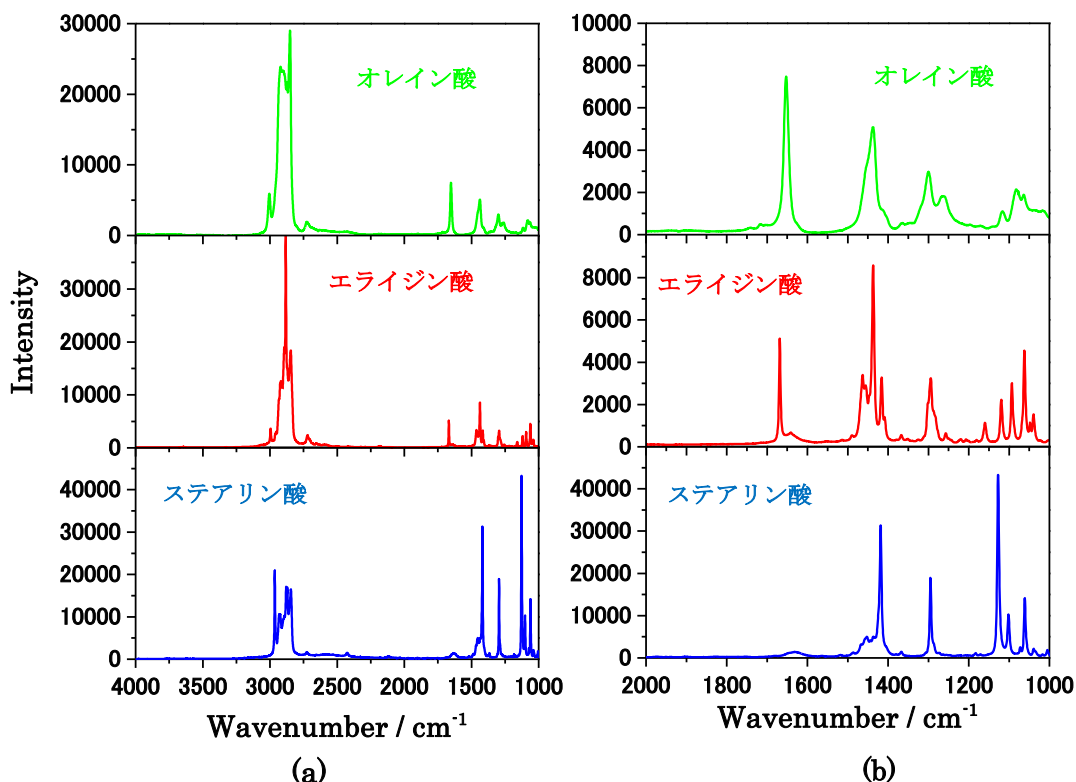


Fig. III-4 各脂肪酸のラマン散乱スペクトル(a)全領域及び(b)  $2000\text{ cm}^{-1}$ 以下の領域

Fig. III-4(a)の全領域のラマン散乱スペクトルを見ると、各脂肪酸で  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近に C-H 伸縮振動のバンドが強く現れている。また、Fig. III-4(b)の  $2000\text{ cm}^{-1}$ 以下を拡大したスペクトルを見ると、各脂肪酸で  $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  付近に C=O 伸縮振動のバンドが見られ、 $1600\text{ cm}^{-1}$ より低波数にステアリン酸では C-H の変角振動、C-C 伸縮振動のバンドが見られる。一方、エライジン酸やオレイン酸では C-H の変角振動、C-C 伸縮振動に加えて C=C 伸縮振動のバンドも見られる。

Fig. III-5 に各脂肪酸の C=O 伸縮振動付近の ATR-IR スペクトル及びラマンスペクトルを示す。

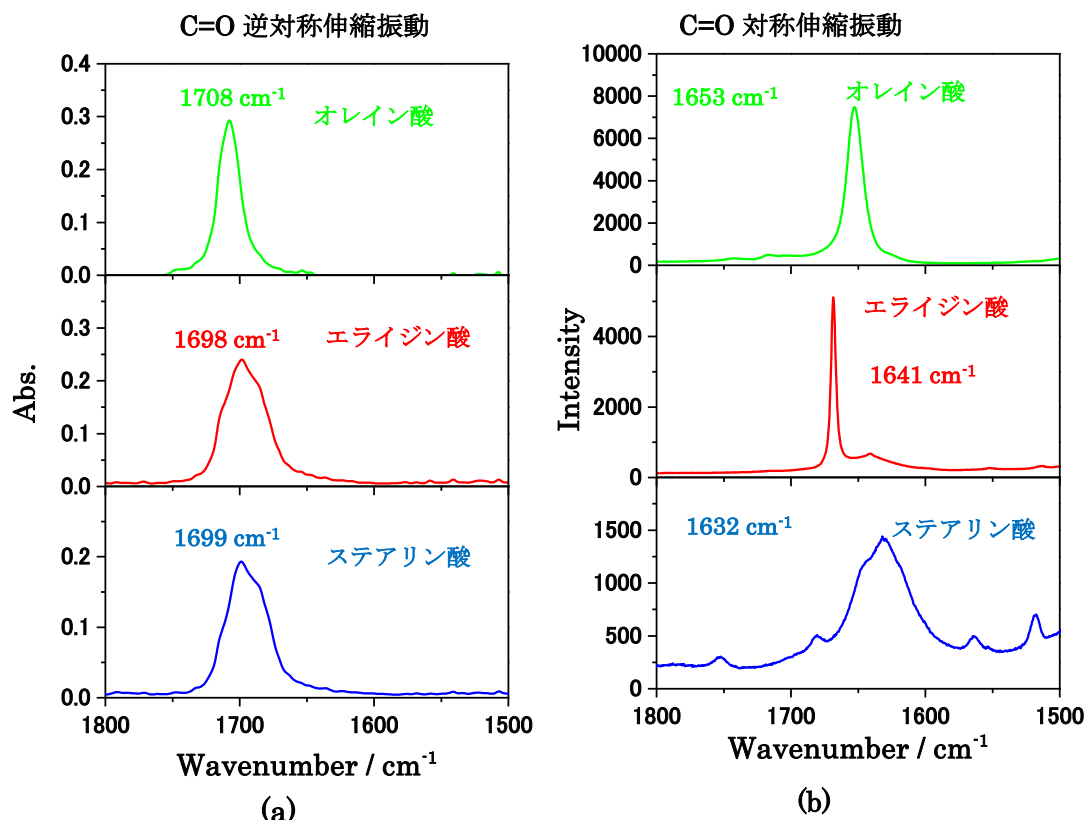


Fig. III-5 各脂肪酸の C=O 伸縮振動付近の(a)ATR-IR スペクトル及び(b)ラマンスペクトル

Fig. III-5(a)の ATR-IR スペクトルでは、オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸でそれぞれ 1708、1698、1699  $\text{cm}^{-1}$ に見られるのが C=O の逆対称伸縮振動である。Fig. III-5(b)のラマンスペクトルでは、ステアリン酸は 1632  $\text{cm}^{-1}$ に見られるのが C=O の対称伸縮振動である。しかし、エライジン酸とオレイン酸でそれぞれ 1653、1669  $\text{cm}^{-1}$ に見られる強いバンドは C=C 伸縮振動のバンドであり、エライジン酸は 1641  $\text{cm}^{-1}$ に見られるのが C=O の対称伸縮振動である。一方、オレイン酸の C=O の対称伸縮振動は C=C 伸縮振動のバンドに被っていると考えられる。この結果から、エライジン酸、ステアリン酸それぞれで C=O 対称伸縮振動と逆対称伸縮振動が交互禁制的に現れていて、C=O 対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の振動数の差はそれぞれ 57、67  $\text{cm}^{-1}$ であり、対称

的な水素結合をしたダイマー構造が保持されていることが分かる。オレイン酸も C=C 伸縮振動のバンドに被っているが、C=O の対称伸縮振動は  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近に見られ、逆対称伸縮振動との振動数の差は  $58\text{ cm}^{-1}$  であり、対称的な水素結合をしたダイマー構造が保持されていると考えられる。

次に、Fig. III-6, Fig. III-7 にそれぞれ各 SF-脂肪酸の測定した全領域と  $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域の ATR-IR スペクトル及びラマンスペクトルを示す。

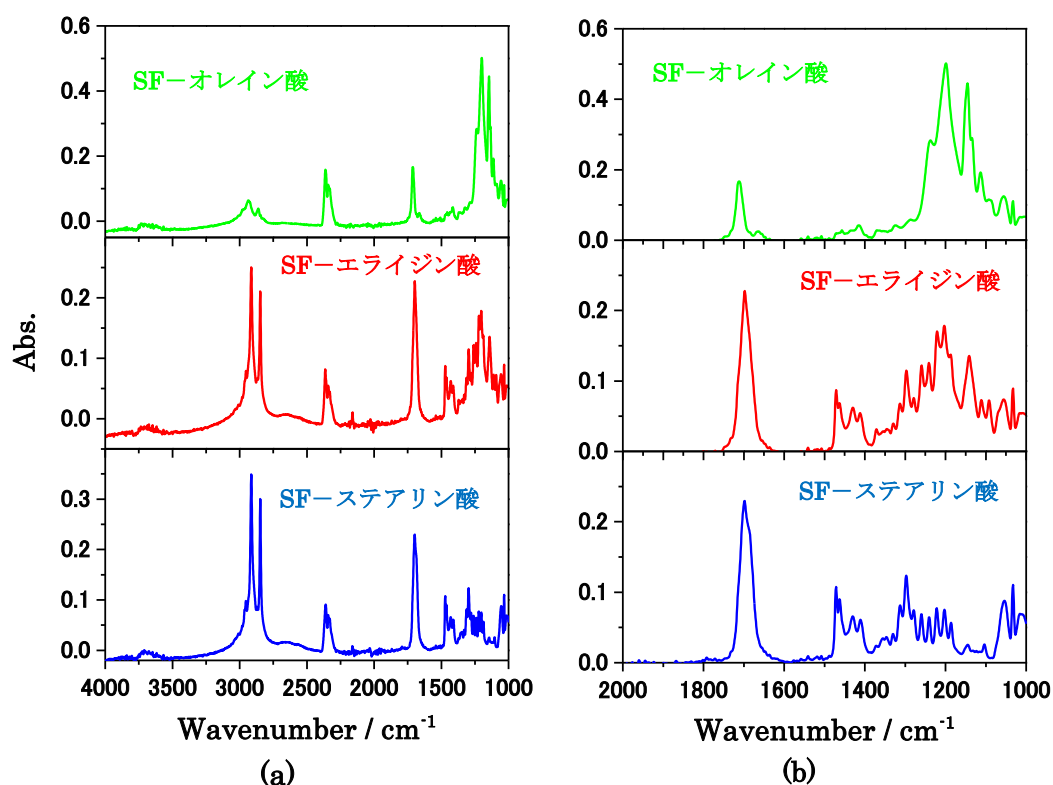


Fig. III-6 各 SF-脂肪酸の ATR-IR スペクトル(a)全領域及び(b)  $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域

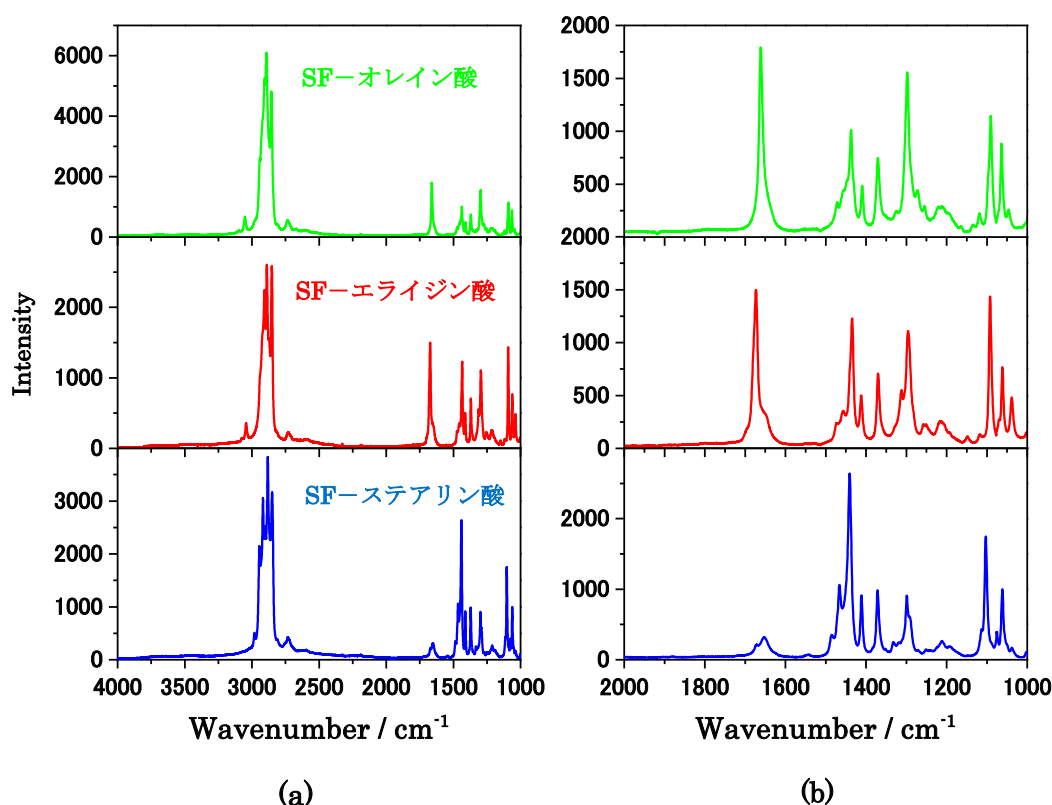


Fig. III-7 各 SF-脂肪酸のラマン散乱スペクトル(a)全領域及び(b) 2000  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域

Fig. III-6(a)の全領域の ATR-IR スペクトルを見ると、各脂肪酸で 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近に見 C-H 伸縮振動のバンドが強く現れている。また、Fig. III-6(b)の 2000  $\text{cm}^{-1}$  以下を拡大したスペクトルを見ると、各脂肪酸で 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近に C=O 伸縮振動のバンド、1600  $\text{cm}^{-1}$  より低波数に C-H の変角振動のバンドと 1300  $\text{cm}^{-1}$  付近に C-F 伸縮振動のバンドが強く現れている。一方、Fig. III-7(a)の全領域のラマン散乱スペクトルを見ると、各脂肪酸で 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近に C-H 伸縮振動のバンドが強く現れている。また、Fig. III-7(b)の 2000  $\text{cm}^{-1}$  以下を拡大したスペクトルを見ると、各脂肪酸で 1600~1700  $\text{cm}^{-1}$  付近に C=O 伸縮振動のバンドが見られ、1600  $\text{cm}^{-1}$  より低波数に SF-ステアリン酸では C-H の変角振動、C-C 伸縮振動、C-F 伸縮振動のバンドが見られる。一方、エライジン酸やオレイン酸では C-H の変角振動、C-C 伸縮振動、C-F 伸縮

振動に加えて C=C 伸縮振動のバンドも見られる。次に、Fig. III-8 に各 SF-脂肪酸の C=O 伸縮振動付近を拡大した ATR-IR スペクトル及びラマン散乱スペクトルを示す。

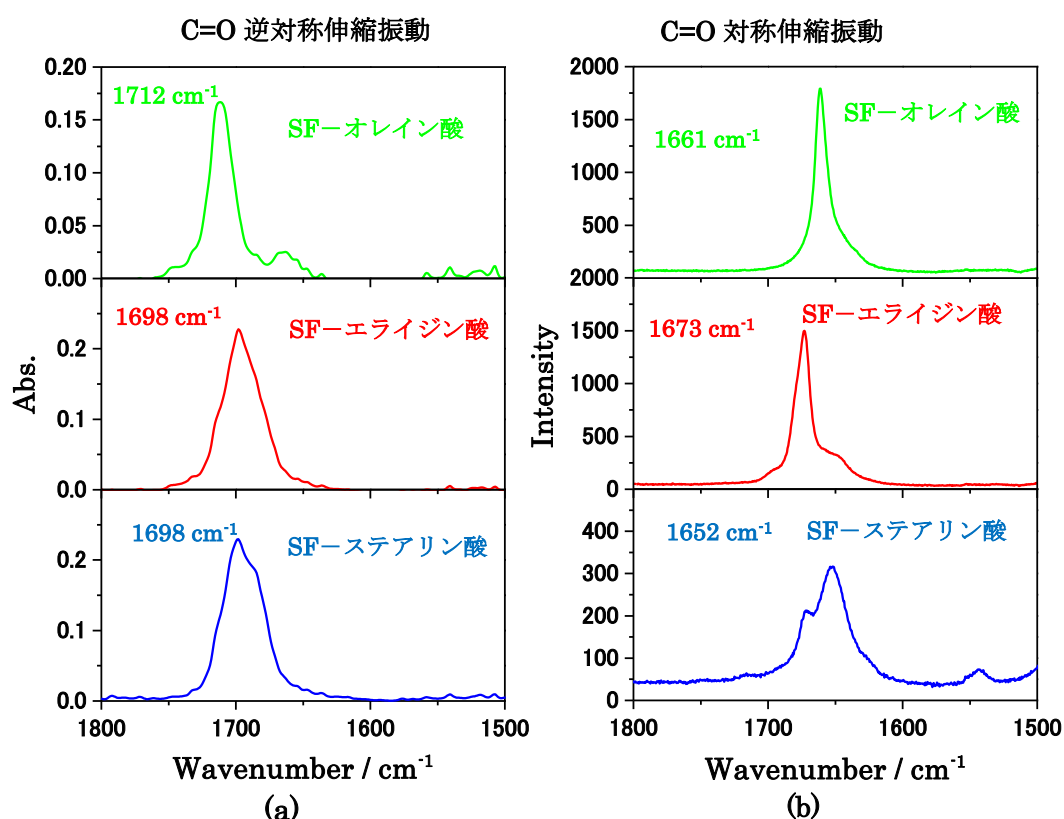


Fig. III-8 各 SF-脂肪酸の(a)ATR-IR スペクトル及び(b)ラマンスペクトル

Fig. III-8(a)の ATR-IR スペクトルでは、SF-オレイン酸、SF-エライジン酸、SF-ステアリン酸でそれぞれ 1712、1698、1698 cm<sup>-1</sup>に見られるのが C=O の逆対称伸縮振動である。Fig. III-8(b)のラマンスペクトルでは、ステアリン酸は 1652 cm<sup>-1</sup>に見られるのが C=O の対称伸縮振動である。しかし、エライジン酸とオレイン酸でそれぞれ 1661、1673 cm<sup>-1</sup>に見られる強いバンドは C=C 伸縮振動のバンドであり、エライジン酸は 1650 cm<sup>-1</sup>付近に見られるのが C=O の対称伸縮振動である。一方、オレイン酸の C=O の対称伸縮振動は C=C 伸縮振動のバンドに被っていると考えられる。この結果から、SF-エライジン酸、SF

ーステアリン酸は  $\text{C}=\text{O}$  の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動が交互禁制的に現れていて、 $\text{C}=\text{O}$  対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の振動数の差はそれぞれ  $48,46\text{ cm}^{-1}$  であり、ダイマー構造が保持されていることが分かる。SF-オレイン酸も  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動のバンドに被っているが、 $\text{C}=\text{O}$  の対称伸縮振動は  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近に見られ、逆対称伸縮振動との振動数の差は  $62\text{ cm}^{-1}$  であり、対称的な水素結合をしたダイマー構造が保持されていると考えられる。

つまり、融液中では一般的な脂肪酸も SF-脂肪酸も対称的なダイマー構造が保持されていると考えられる。

### III-4-3 透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定

次に、通常の脂肪酸と半分フッ素化した脂肪酸の水素結合性について調べるために、SF-オレイン酸、SF-エライジン酸、SF-ステアリン酸とそれに対応する通常の脂肪酸について溶液中で IR 測定を行った。測定は四塩化炭素を溶媒としてモル分率 0.01 と 0.02 で行った。解析は、C=O 伸縮振動と水素結合していない単量体の自由 OH 伸縮振動の吸収バンドについて行った。Fig. III-9 にオレイン酸と SF-オレイン酸のモル分率 0.01 と 0.02 での C=O 伸縮振動の IR スペクトルを示す。

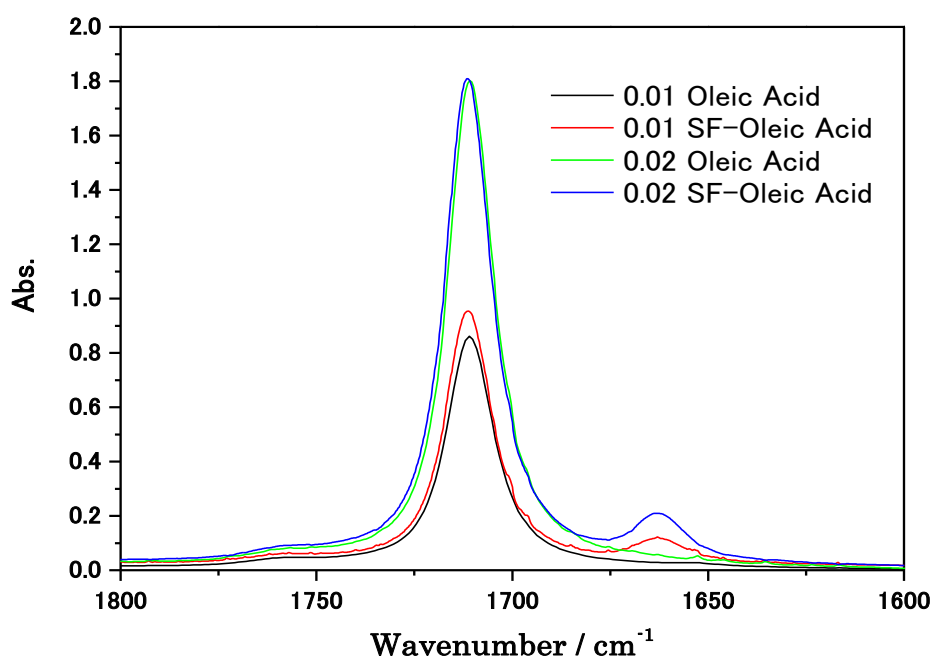


Fig. III-9 オレイン酸と SF-オレイン酸の C=O バンドの IR スペクトル

1710 cm<sup>-1</sup> の大きな吸収バンドは、ダイマーとして存在しているオレイン酸と SF-オレイン酸のカルボキシル基中の C=O 伸縮振動、1760 cm<sup>-1</sup> の小さなバンドは、モノマーとして存在しているオレイン酸と SF-オレイン酸のカルボキシル基中の C=O 伸縮振動のバンドである。また、1663 cm<sup>-1</sup> の吸収バンド



は、C=C の伸縮振動のバンドである<sup>(28, 29)</sup>。

Fig. III-9 から、同濃度では、オレイン酸と SF-オレイン酸は同濃度で C=O 伸縮振動のバンドの吸光度がほぼ等しいことが分かる。つまり、オレイン酸も SF-オレイン酸もダイマーおよびモノマーがほぼ同じ割合で存在していると考えられる。また、C=C 伸縮振動のバンドは、SF-オレイン酸でははっきり吸収が観測できるのに対し、オレイン酸では、ほとんど観測できない。これは SF-オレイン酸は二重結合をはさんで片側の炭化水素鎖だけがフッ素化されていることによって SF-オレイン酸分子内で電子密度の大きな歪みをもたらし、SF-オレイン酸の二倍音での比較的大きな双極子モーメントを作り出すためであると考えられる。次に、OH の伸縮振動について比較した。Fig. III-10 にオレイン酸と SF-オレイン酸のモル分率 0.01 と 0.02 での自由 OH 伸縮振動の IR スペクトルを示す。

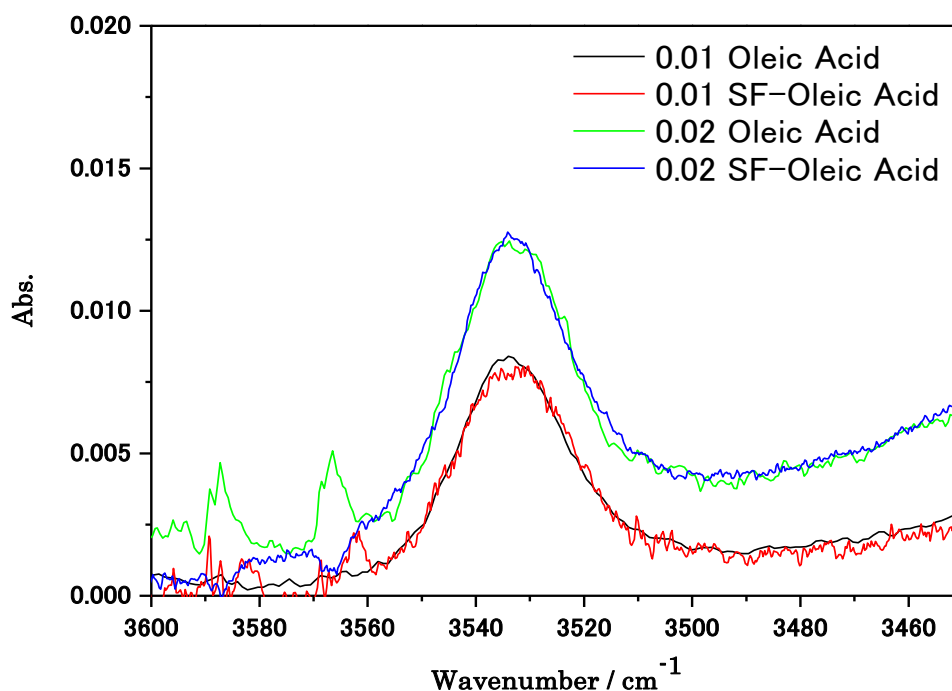


Fig. III-10 オレイン酸と SF-オレイン酸のモノマー-OH バンドの IR スペクトル

Fig. III-10 で  $3534\text{ cm}^{-1}$  付近の幅広い吸収のバンドは、オレイン酸と SF-オレイン酸の自由 OH 伸縮振動のバンドである<sup>(28, 29)</sup>。Fig. III-10 から、C=O 伸縮振動と同様に、同濃度ではオレイン酸と SF-オレイン酸のモノマーOH の伸縮振動に起因する吸光度がほぼ等しいことが分かる。

これらの IR の結果はエライジン酸と SF-エライジン酸、ステアリン酸と SF-ステアリン酸でも同様の IR の結果が得られた。

以上の ATR-IR、ラマン散乱、IR の結果からも、融液中、溶液中どちらでも通常の脂肪酸と SF-脂肪酸の水素結合性はほぼ同じで、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸と同様、融液中では対称型 ダイマーで存在し、そのダイマーが分子運動の基本単位になっていると考えられる。

次に、融液での通常の脂肪酸と半分フッ素化した脂肪酸の熱力学的性質を調べるために、DSC 測定を行った。

### III-4-4 DSC 測定

オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸、SF-オレイン酸、SF-エライジン酸、SF-ステアリン酸について DSC 測定を行い、融解のエンタルピーとエントロピーを算出した。その結果を融点と共に Table I に示す。さらに、Table II に 25℃での純粋な水面上に落とされた種々脂肪酸の平衡拡張圧力(ESP)<sup>(30)</sup>を示す。ESP 値は水面上での広がりやすさを表していて、その値が大きいほどバラバラになりやすいことを示す。

**Table I** 通常の脂肪酸と SF-脂肪酸の融点及び融解のエンタルピー、エントロピー

	融点 / °C	$\Delta_{\text{fus}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
オレイン酸	13.3	34.1	119
SF-オレイン酸	13.3	28.9	100.14
エライジン酸	45	54.7	172.7
SF-エライジン酸	57	35.6	108.2
ステアリン酸	70	58.4	170.9
SF-ステアリン酸	77.8	42.3	120.5

**Table II** 通常の脂肪酸と SF-脂肪酸の 25℃での純粋な水による平衡拡張圧力(ESP)

	平衡拡張圧力(ESP) / $\text{mNm}^{-1}$
オレイン酸	31.4
SF-オレイン酸	33.2
エライジン酸	15.6
SF-エライジン酸	45.4
ステアリン酸	<0.1
SF-ステアリン酸	29.8

Table I から、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも融解のエンタルピーとエントロピーが小さいことが分かる。また、Table II から、SF-脂肪酸は通常の脂

肪酸よりも ESP 値が大きく、バラバラになりやすいことが分かる<sup>(31)</sup>。これらの結果は、フッ素化のために SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも分子間の引力的相互作用が小さいことを示唆し<sup>(32)</sup>、そのため、分子の運動性が高くなることが予測される。そこで、<sup>1</sup>H NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定を行い、各脂肪酸の並進運動性を調べた。

### Ⅲ－４－５ $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定

オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸、SF－オレイン酸、SF－エライジン酸、SF－ステアリン酸について自己拡散係数( $D$ )測定を行った。自己拡散係数( $D$ )は大きいほど分子が拡散しやすく、分子の並進運動性が大きいことを意味する。Fig. Ⅲ－11 にオレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸、SF－オレイン酸、SF－エライジン酸、SF－ステアリン酸の自己拡散係数( $D$ )を示す。

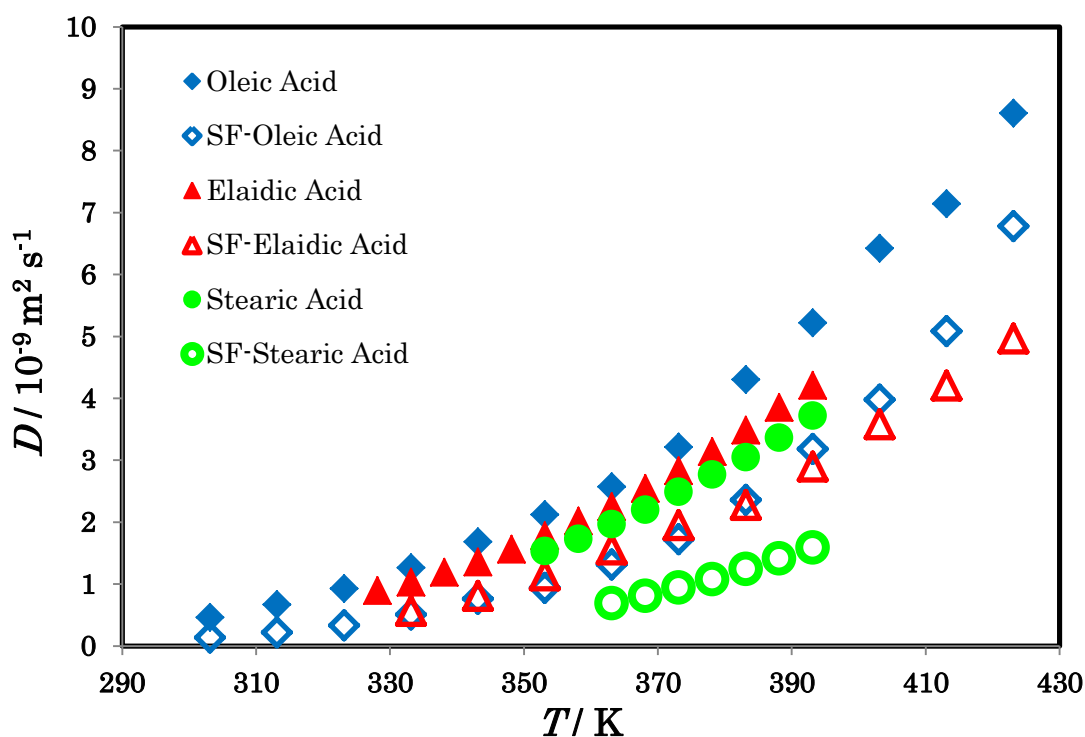


Fig. Ⅲ－11 通常の脂肪酸と SF－脂肪酸の自己拡散係数( $D$ )の温度依存性

Fig. Ⅲ－11 見ると、脂肪酸と SF－脂肪酸どちらも温度上昇に伴って  $D$  値が大きくなっている。これは温度上昇に伴い熱運動が激しくなるためと考えられる。また、オレイン酸と SF－オレイン酸を比較してみると、SF－オレイン酸の方が  $D$  値が小さいことがわかる。この結果は、エライジン酸と SF－エライ

ジン酸、ステアリン酸と SF-ステアリン酸でも同様の結果が得られた。以上の結果から、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも  $D$  値が小さく、並進運動性が低いことが示された。

次に、自己拡散係数  $D$  のアレニウスプロットにより、自己拡散過程(並進運動)での見かけの活性化エネルギー( $\Delta E_{app}$ )を次の式((12)式)を使って算出した。

$$\ln D = -\frac{\Delta E_{app}}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (12)$$

アレニウスプロットの例を Fig. III-12 に示す。

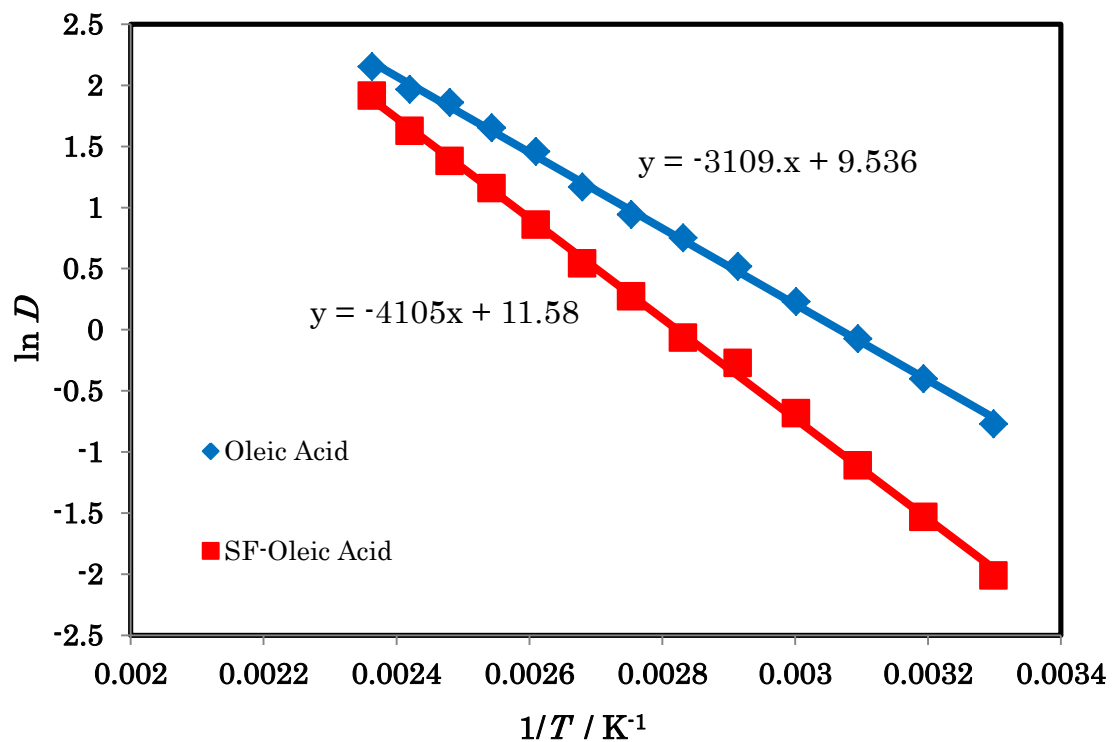


Fig. III-12 オレイン酸と SF-オレイン酸のアレニウスプロット

$\ln D$  と  $1/T$  との間には良い直線関係が成立している。プロットの傾きから算出した並進運動での見かけの活性化エネルギー( $\Delta E_{app}$ )を Table III に示す。

**Table III** 通常の脂肪酸と SF-脂肪酸の並進運動での  
見かけの活性化エネルギー( $\Delta E_{\text{app}}$ )

	$\Delta E_{\text{app}} / \text{kJ mol}^{-1}$
オレイン酸	25.8
SF-オレイン酸	34.1
エライジン酸	25.7
SF-エライジン酸	32.5
ステアリン酸	25.6
SF-ステアリン酸	33.2

この結果から、SF-脂肪酸の方が通常の脂肪酸よりも  $\Delta E_{\text{app}}$  が大きいことが分かる。自己拡散係数の値も合わせて考えると SF-脂肪酸の方が分子の並進運動をしづらい、つまり、分子の並進運動性が低いという結果であった。この結果は、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも分子間の引力的相互作用が小さく、分子の運動性が高くなるという予測と逆であった。これは、分子の並進運動を妨げる原因が単に分子間の引力的相互作用だけでなく、他の原因も関与しているためと考えられる。通常の脂肪酸はカルボキシル基同士の水素結合により強固なダイマーをつくり、かなり長い分子になるため、分子軸の横方向に動くことはできない。したがって、通常の脂肪酸はクラスター内の隙間を見つけてヘビや尺取り虫のようなクネクネとした運動(レプテーション運動)をすることで、分子軸方向のみ動くことができると考えられる。しかし、SF-脂肪酸はフッ素原子が隙間なく炭素鎖に結合していて剛直なため、クラスター内の隙間を見つけてのレプテーション運動をしづらく、分子軸方向にも動きにくいと考えられる(Fig. III-13)。そこで、このフッ化炭素鎖の剛直さを調べるために  $^{13}\text{C}$  NMR スピン-格子緩和時間  $T_1$  測定を行った。

c

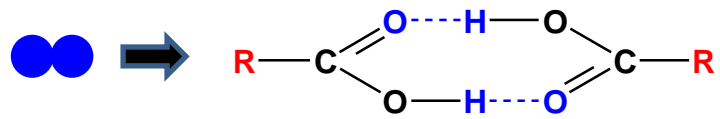
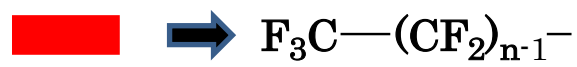
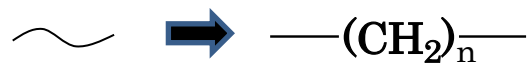
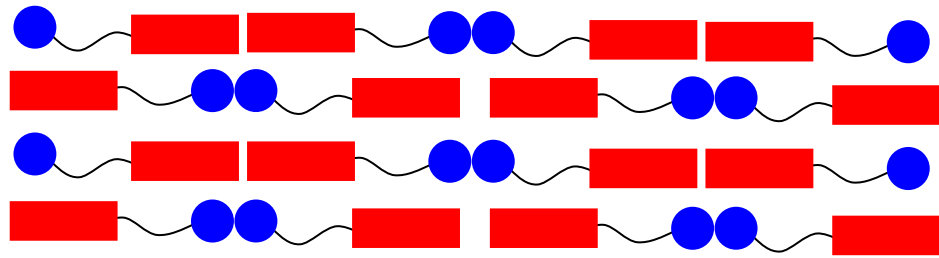


Fig. III-13 SF-脂肪酸のクラスター



### III-4-6 $^{13}\text{C}$ NMR Inversion Recovery 法による縦緩和時間( $T_1$ )測定

$T_1$  測定から、オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸、SF-オレイン酸、SF-エライジン酸、SF-ステアリン酸の分子内回転運動性を調べた。前述したように、 $T_1$  値は  $^{13}\text{C}$  原子に直接結合したプロトンによる双極子 - 双極子緩和による影響を受ける<sup>(23)</sup>。したがって、 $^{13}\text{C}$  に直接結合したプロトンの数が  $T_1$  に関与している。そこで、分子内のセグメント運動の大きさを直接的に反映させるため、得られた  $T_1$  値を回転相関時間の逆数  $1/\tau_c$  に換算した。すなわち、 $1/\tau_c$  が大きい程、分子内の各セグメントの運動性が高いことを意味する。

Fig. III-14 に各脂肪酸と SF-脂肪酸それぞれの各セグメントの  $1/\tau_c$  値を示す。

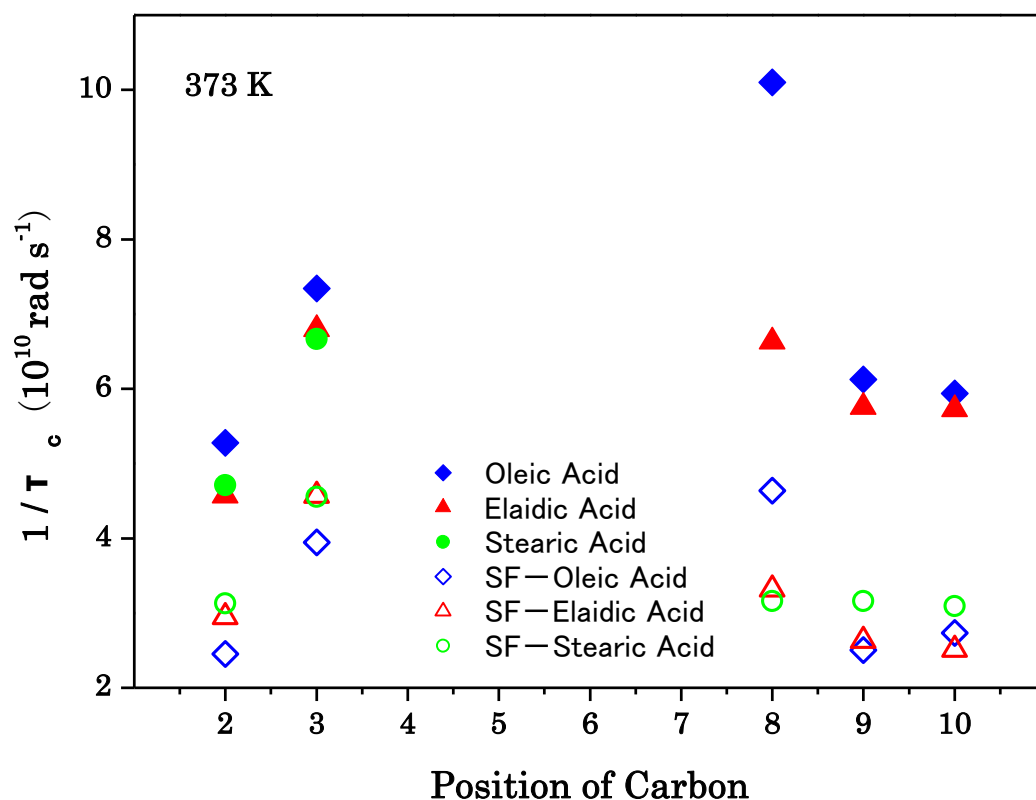
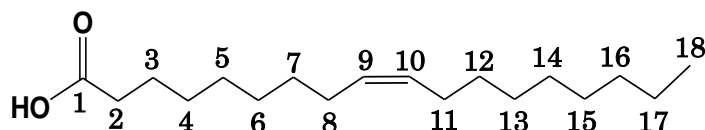


Fig. III-14 各脂肪酸と SF-脂肪酸の各セグメントの  $1/\tau_c$  値

Fig. III-14 の x 軸の炭素番号はカルボキシル基の炭素を 1 として末端メチルに向けて順番につけたものである。

例：オレイン酸



SF-脂肪酸の炭素番号 11～18 のパーフルオロオクチル基部分の炭素原子の  $T_1$  値は、結合したフッ素原子の強い磁気スピン効果によりシグナル分離が困難なため得ることができない。よって、得られた  $T_1$  値は SF-脂肪酸のカルボキシル基とパーフルオロオクチル基の間の炭素だけである。従って、通常の脂肪酸と SF-脂肪酸のカルボキシル基とパーフルオロオクチル基の間の炭素について  $1/\tau_c$  値を比較した。オレイン酸、エライジン酸は二重結合を持つため、炭素番号 8, 9, 10 の炭素も  $^{13}\text{C}$  NMR で帰属ができたので炭素番号 2,3,8,9,10 の  $1/\tau_c$  値を示す。SF-オレイン酸と SF-エライジン酸も同様に炭素番号 2,3,8,9,10 の  $1/\tau_c$  値を示す。しかし、ステアリン酸は炭素番号 4 ～ 10 の炭素に関しては  $^{13}\text{C}$  NMR でピークが重なって出てくるため帰属ができなかったため、炭素番号 2,3 の炭素の結果のみを示す。一方、SF-ステアリン酸ではパーフルオロオクチル基に近い炭素番号 9,10 を  $^{13}\text{C}$  NMR で帰属することができたので、炭素番号 9,10 の結果も示す。

Fig. III-14 から、どの炭素においても SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも  $1/\tau_c$  値が小さいことがわかる。例えば、373K での SF-オレイン酸の C2,C3,C8,C9,C10 の炭素の  $1/\tau_c$  値はそれぞれ、 $2.153 \times 10^{10}$ ,  $3.553 \times 10^{10}$ ,  $4.635 \times 10^{10}$ ,  $2.506 \times 10^{10}$ ,  $2.735 \times 10^{10} \text{ rad s}^{-1}$  である。一方、オレイン酸の  $1/\tau_c$  値はそれぞれ、 $5.278 \times 10^{10}$ ,  $7.342 \times 10^{10}$ ,  $10.10 \times 10^{10}$ ,  $6.127 \times 10^{10}$ ,  $5.936$

$\times 10^{10} \text{ rad s}^{-1}$ である。明らかに、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも分子内回転運動性が低いと考えられる。また、パーフルオロアルカンはそのアルカン同体よりも粘度が大きいことが知られている<sup>(33)</sup>。この結果から、SF-脂肪酸のフッ化炭素鎖はより剛直であり、その剛直さが脂肪酸ダイマーのレプテーション運動を弱め、分子全体の並進運動や分子内回転運動を弱めると考えられる。

### III-5 総括

本研究では、半分フッ素化した脂肪酸(SF-脂肪酸)と対応する通常の脂肪酸の融液および溶液物性を比較するために、 $^1\text{H}$  NMR Chemical Shift、ATR-IR、ラマン散乱スペクトル IR、自己拡散係数、DSC、 $T_1$  測定を行い、SF-脂肪酸と対応する通常の脂肪酸の水素結合性や分子運動性を比較した。

$^1\text{H}$  NMR Chemical Shift、ATR-IR、ラマン散乱測定の結果から、融液中では SF-脂肪酸と通常の脂肪酸の水素結合性がほぼ同じで、対称的なダイマーとして存在していることを明らかにした。さらに透過法による IR 測定の結果から、溶液中でも SF-脂肪酸と通常の脂肪酸の水素結合性がほぼ同じであることが分かった。これらのことから SF-脂肪酸も通常の脂肪酸と同様に融液中や溶液中ではほぼダイマーとして存在し、そのダイマーが脂肪酸の運動の基本単位であることが示唆された。

自己拡散係数測定から、SF-脂肪酸は、通常の脂肪酸よりも分子の並進運動性が低いことがわかった。また、自己拡散係数から算出した並進運動の見かけの活性化エネルギー  $\Delta E_{\text{app}}$  も SF-脂肪酸が通常の脂肪酸よりも並進運動しづらいことを示した。しかし、DSC 測定の結果では、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも融解のエンタルピーが低いことから、SF-脂肪酸は、通常の脂肪酸よりも分子運動性が高くなることが予測された。これは、分子の並進運動を妨げる原因が分子間の引力的相互作用だけではなく、他の要因が関与しているためと考えられる。すなわち、通常の脂肪酸は、分子がかなり長いため、クラスター内で分子軸の横方向に動くことができず、分子軸方向にレプテーション運動(へびや芋虫のようにクネクネと動く)をしている。一方、SF-脂肪酸では、炭化フッ素鎖が剛直なため、レプテーション運動が妨げられ、結果として、SF-脂肪酸の方が分子運動性が低いと考えられる。事実、 $T_1$  測定の結果も、SF-脂

肪酸は通常の脂肪酸よりも分子内回転運動性が低いことを示した。

以上のことから、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸と同等の水素結合性を持ち、融液中ではダイマーとして存在していて、そのダイマーが SF-脂肪酸の運動の基本単位であることが示された。また、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも分子間の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は低くなり、分子内回転運動性も低くなることが示された。

この章の一部は S.Yamamoto, H.Matsuda, Y.Kasahara, M.Iwahashi, T.Takagi, T.Baba, T.Kanamori, “ Dynamic Molecular Behavior of Semi-Fluorinated Oleic, Elaidic, Stearic Acids in the Liquid State ” *J.Ole Sci.* 61, (11) 649-657 (2012)に記載されている。

## Ⅲ－6 付録

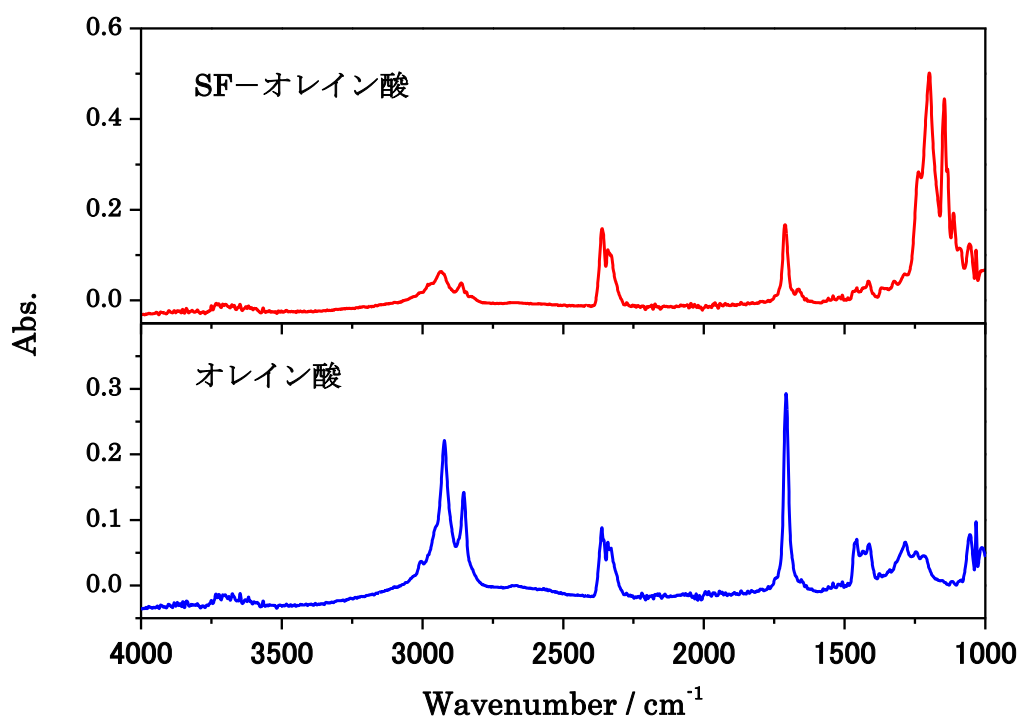


Fig. III-15 オレイン酸と SF-オレイン酸の ATR-IR スペクトル(全領域)

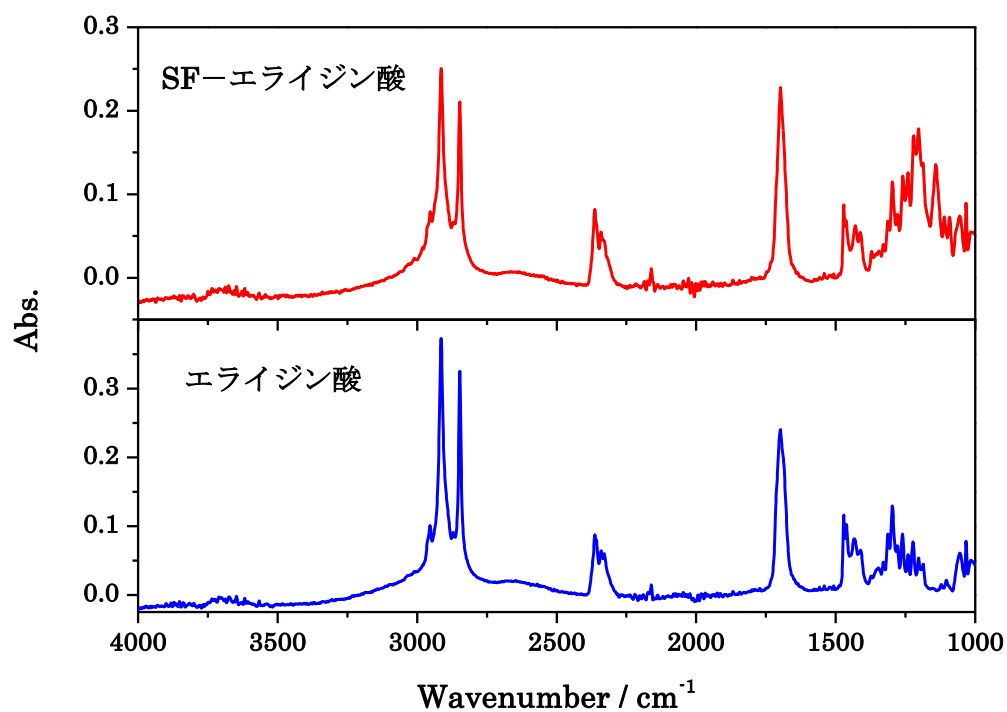


Fig. III-16 エライジン酸と SF-エライジン酸の ATR-IR スペクトル(全領域)

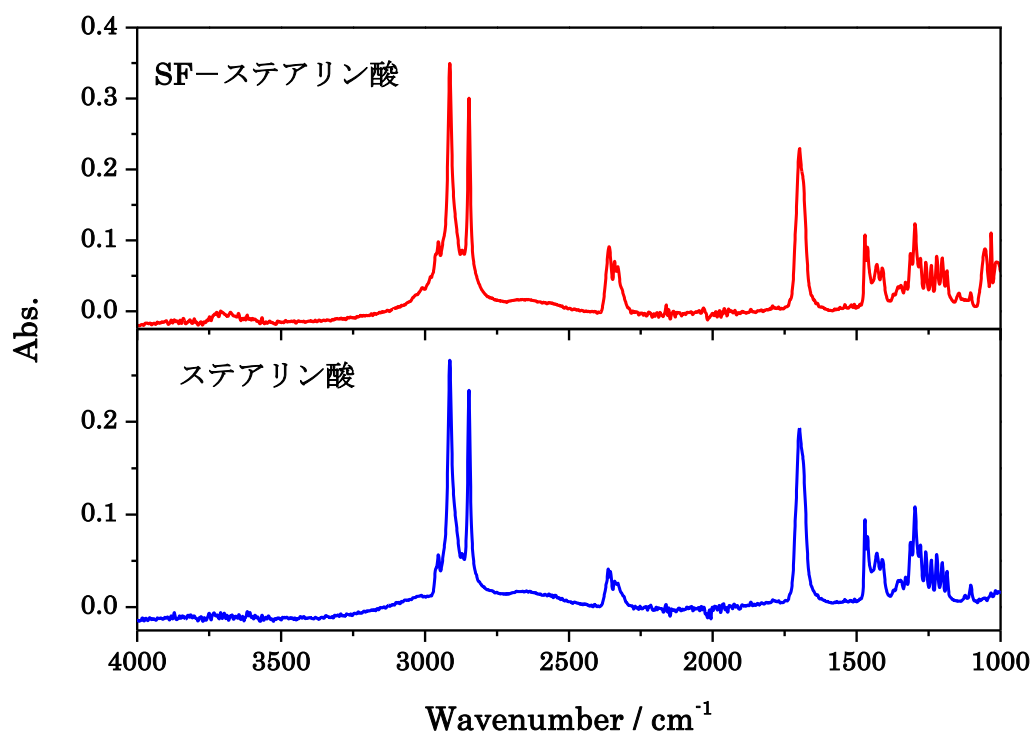


Fig. III-17 ステアリン酸と SF-ステアリン酸の ATR-IR スペクトル(全領域)

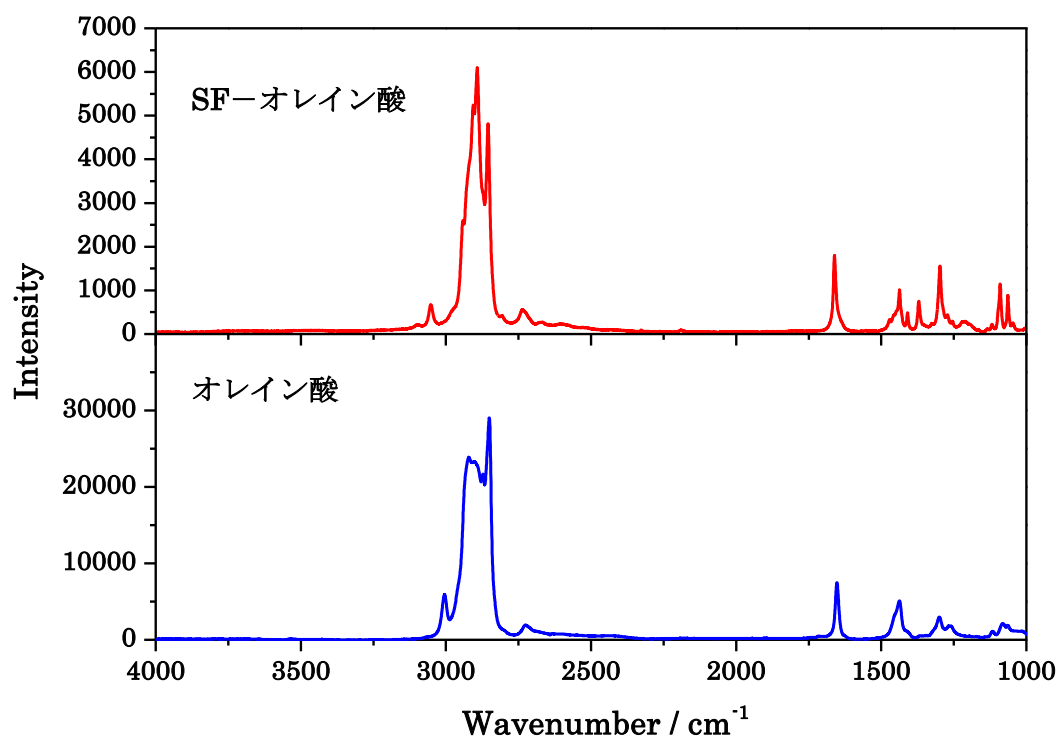


Fig. III-18 オレイン酸と SF-オレイン酸のラマン散乱スペクトル(全領域)



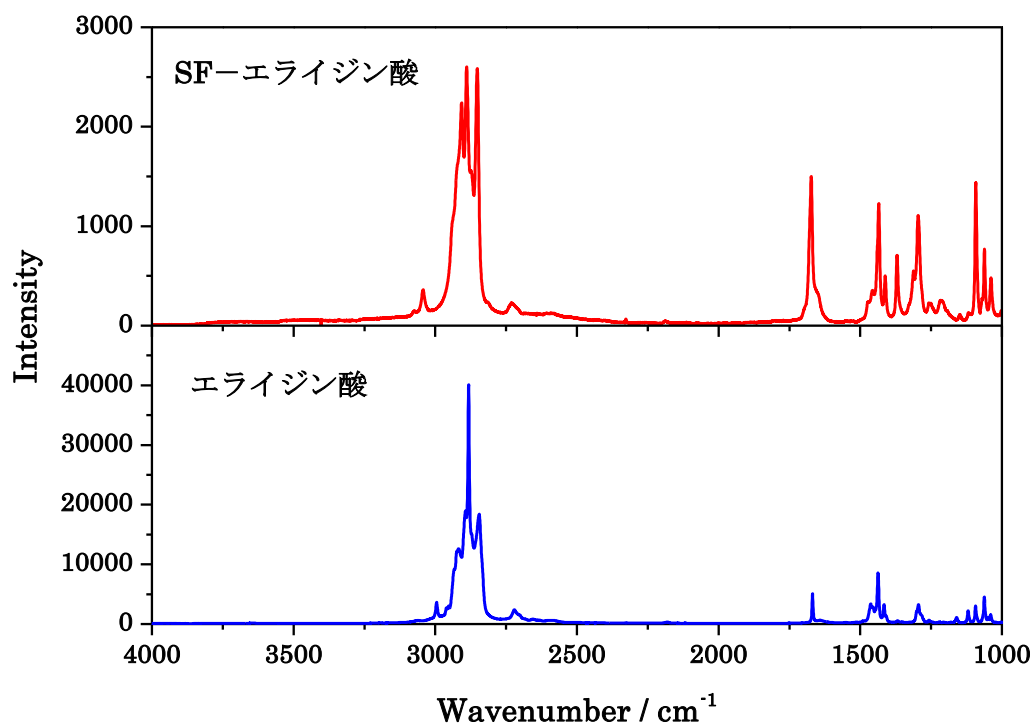


Fig. III-19 エライジン酸とSF-エライジン酸のラマン散乱スペクトル(全領域)

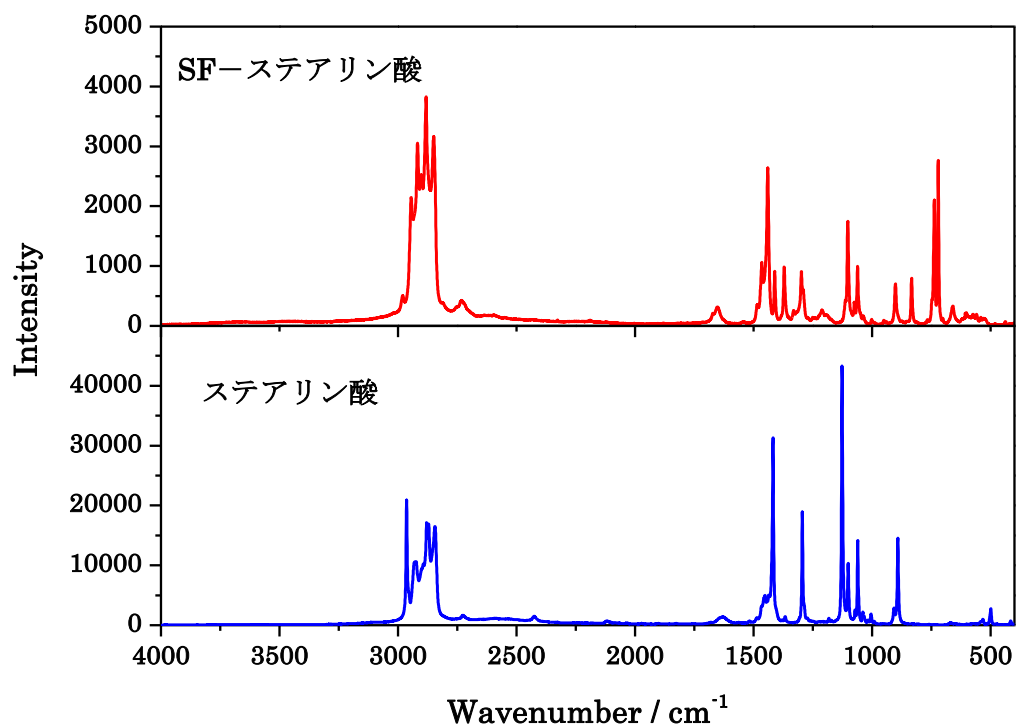


Fig. III-20 ステアリン酸とSF-ステアリン酸のラマン散乱スペクトル(全領域)

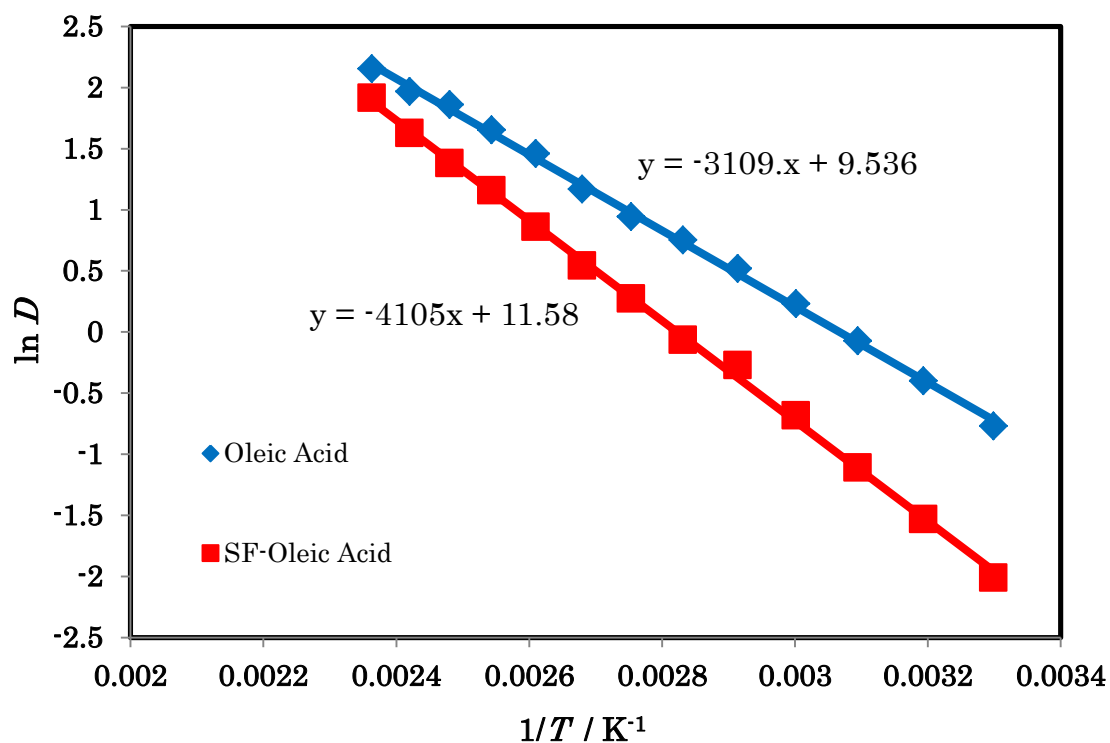


Fig. III-21 オレイン酸と SF-オレイン酸のアレニウスプロット

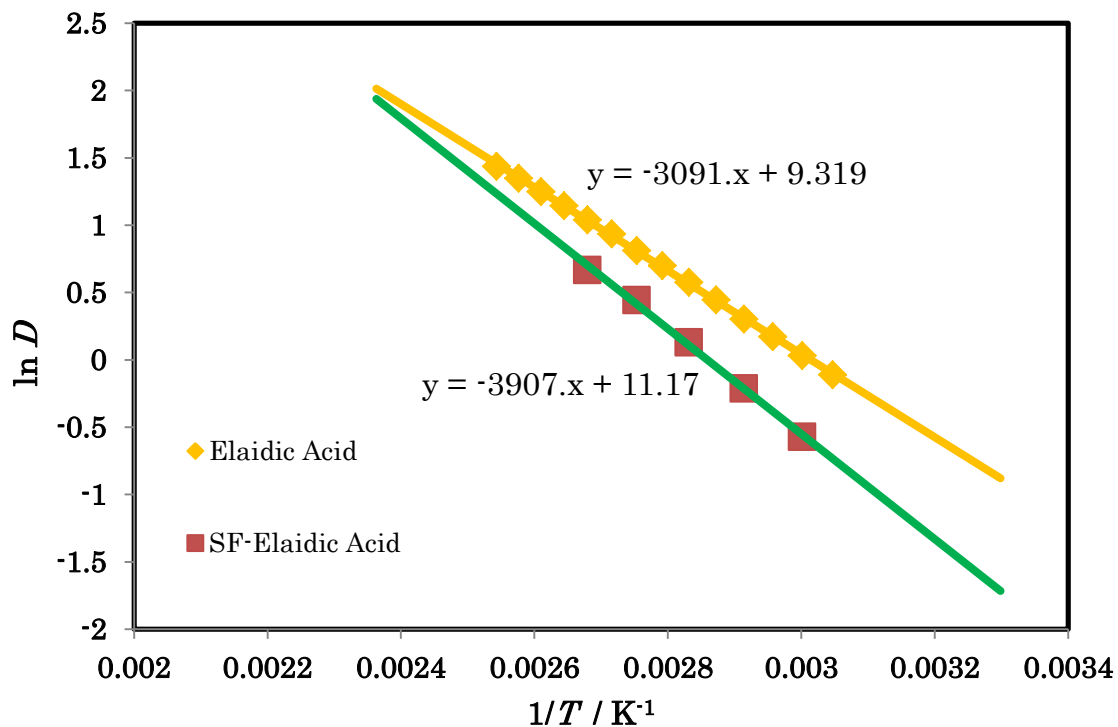


Fig. III-22 エライジン酸と SF-エライジン酸のアレニウスプロット

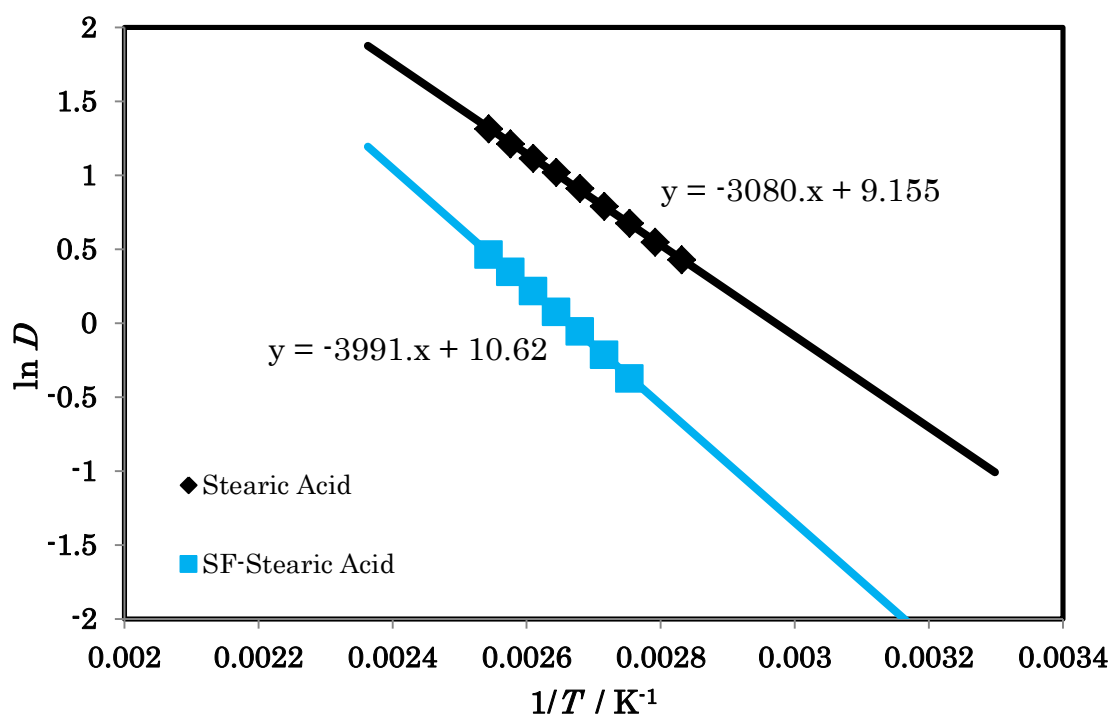


Fig. III-23 ステアリン酸と SF-ステアリン酸のアレニウスプロット

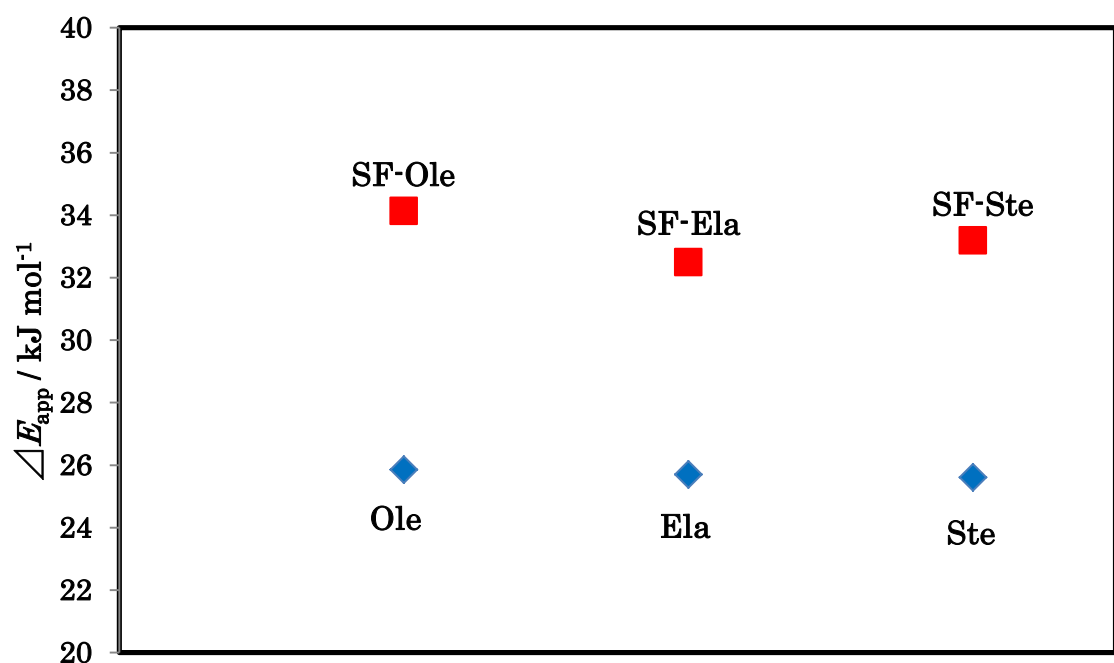


Fig. III-24 通常の脂肪酸と SF-脂肪酸の並進運動の見かけの活性化エネルギー( $\Delta E_{\text{app}}$ )

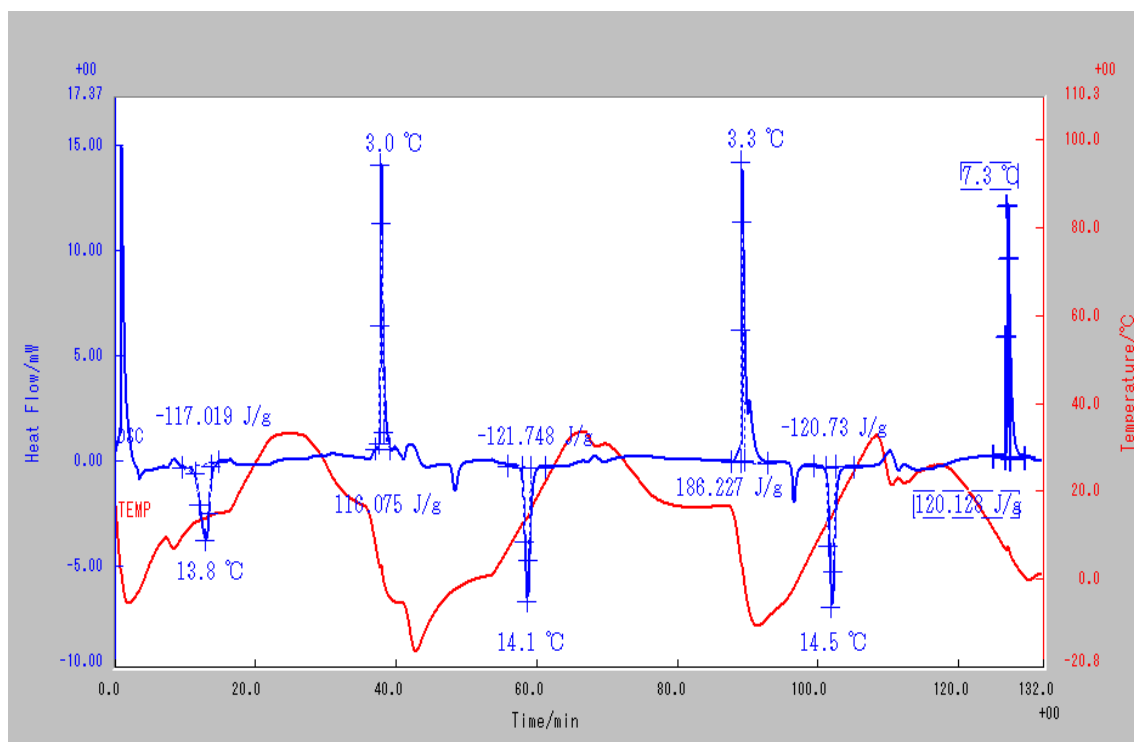


Fig. III-25 オレイン酸の DSC チャート

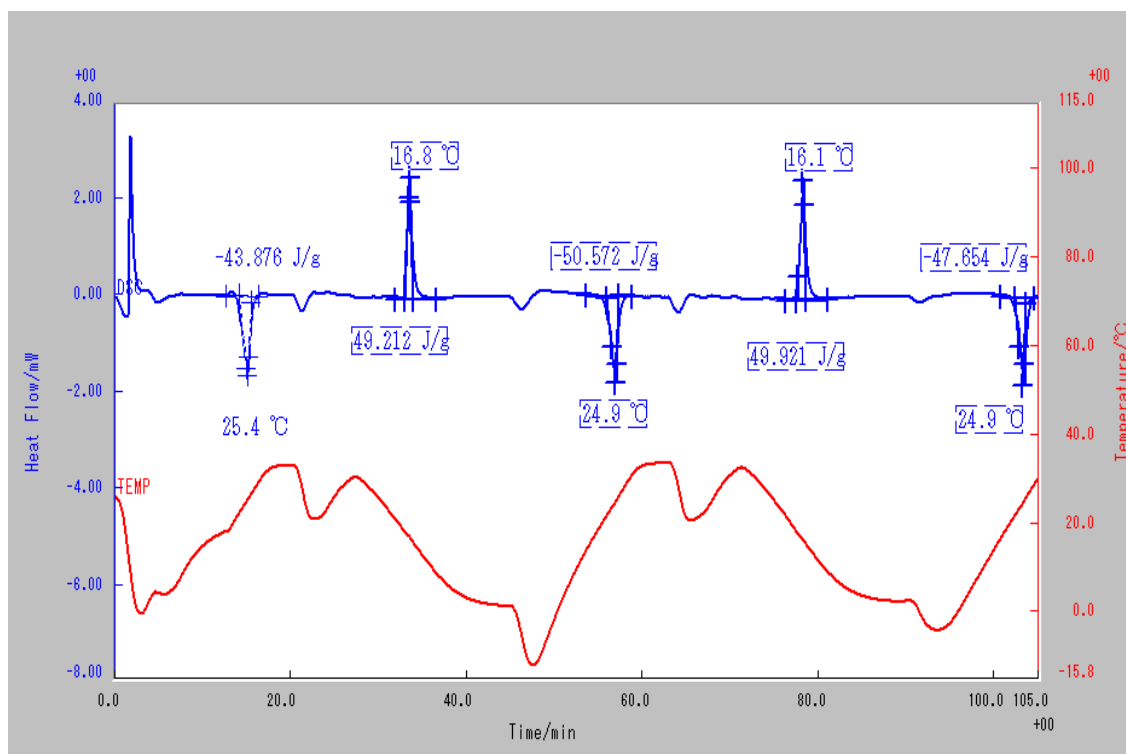


Fig. III-26 SF-オレイン酸の DSC チャート

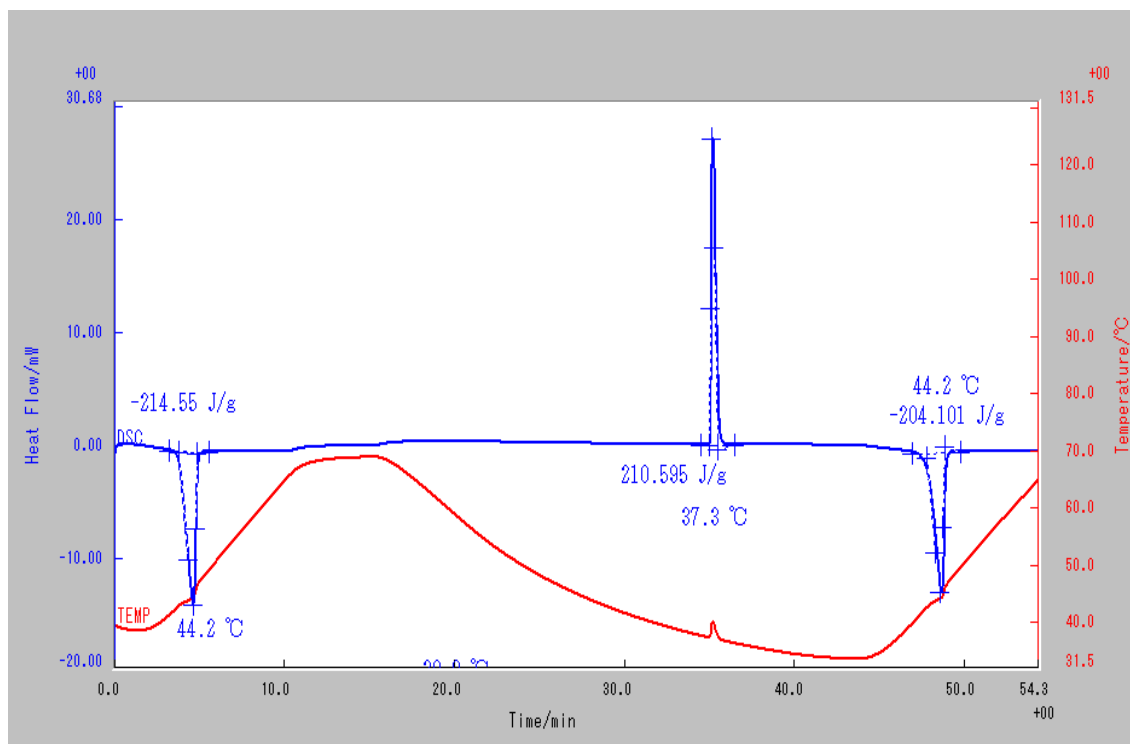


Fig. III-27 エライジン酸の DSC チャート

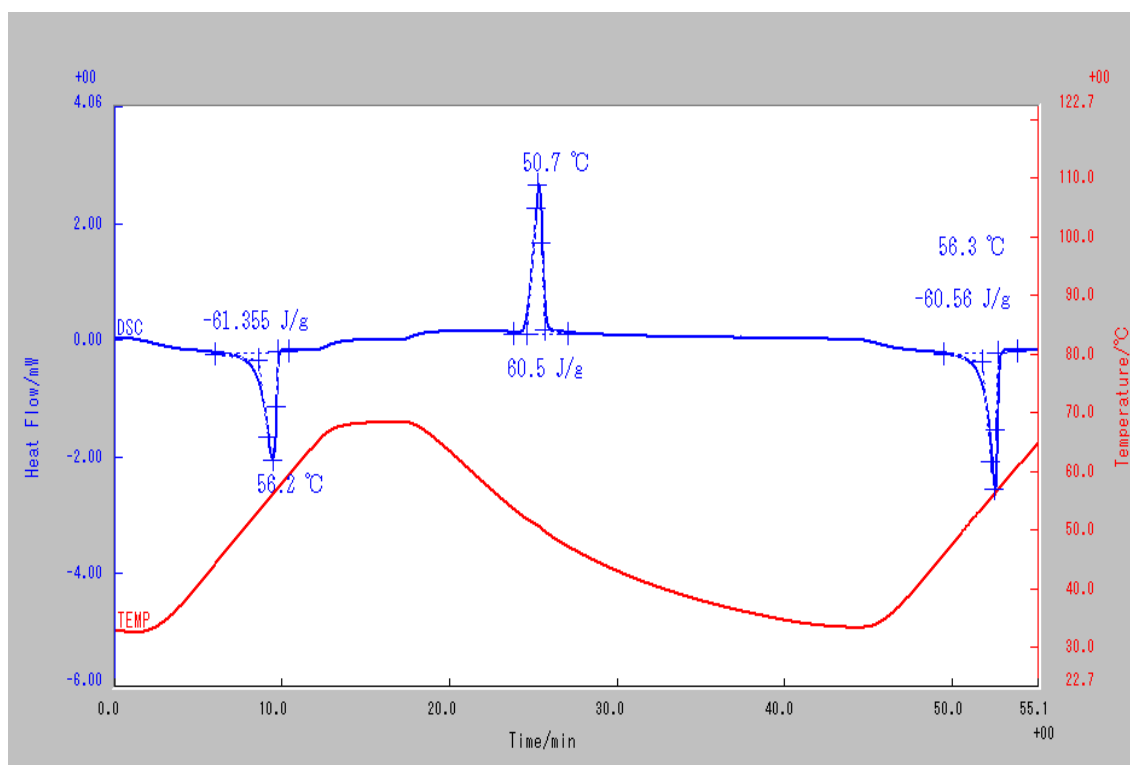


Fig. III-28 SF-エライジン酸の DSC チャート

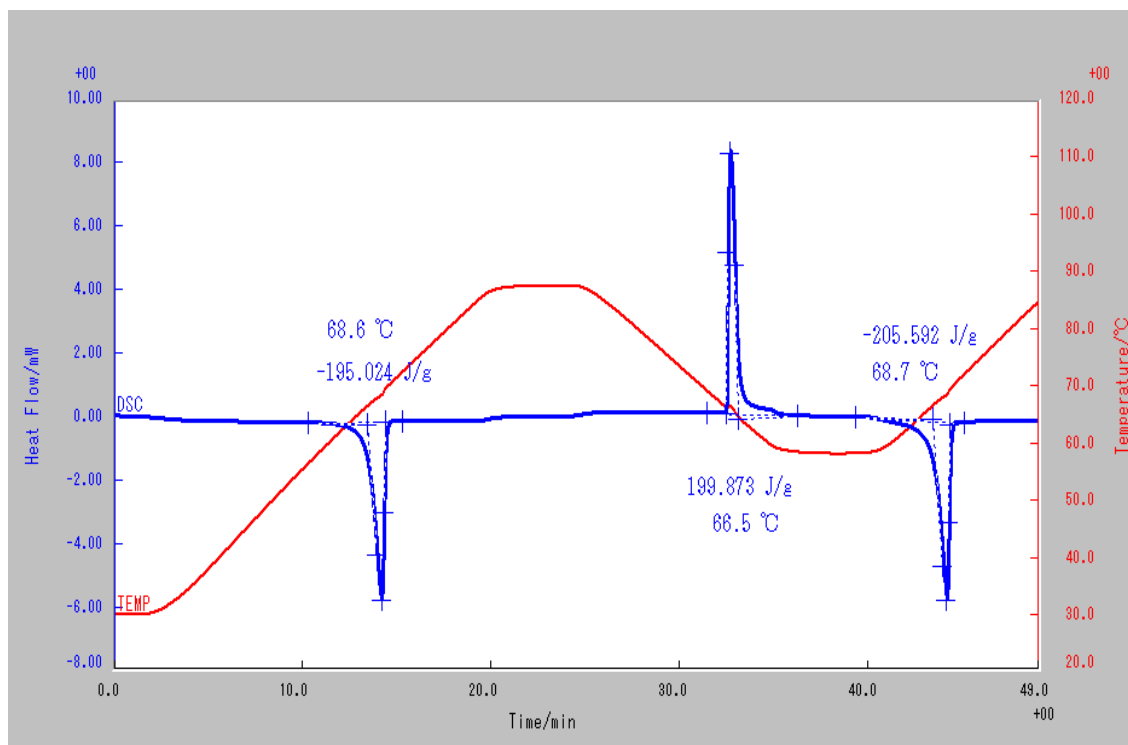


Fig. III-29 ステアリン酸の DSC チャート

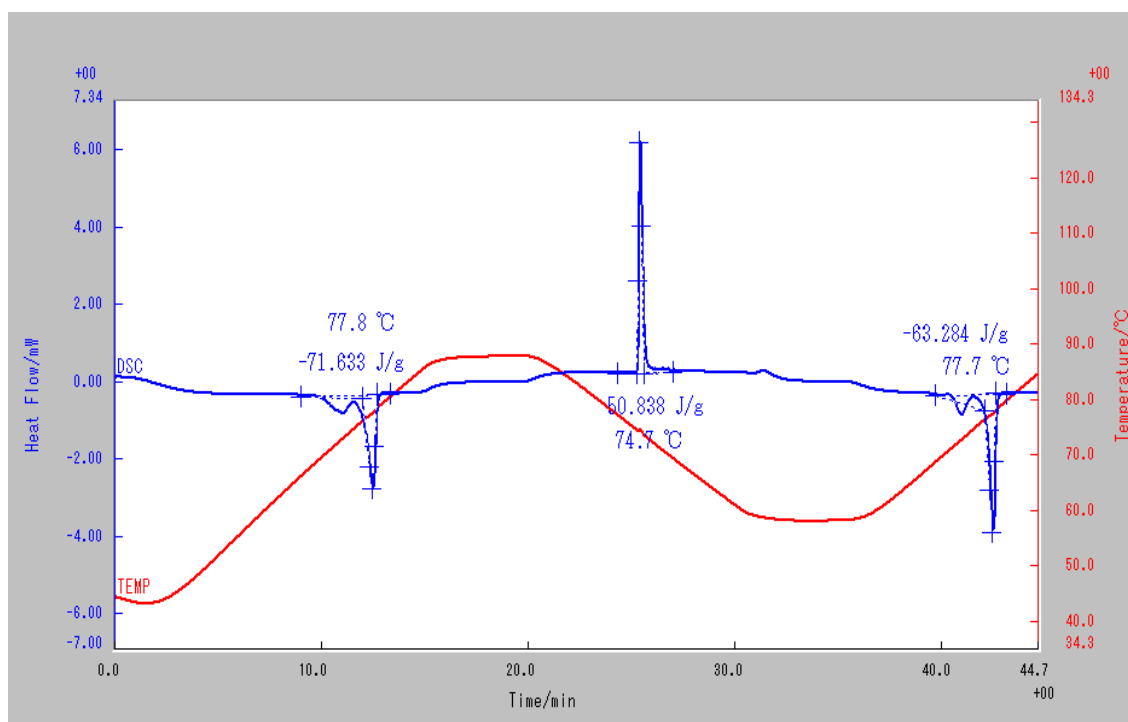


Fig. III-30 SF-ステアリン酸の DSC チャート

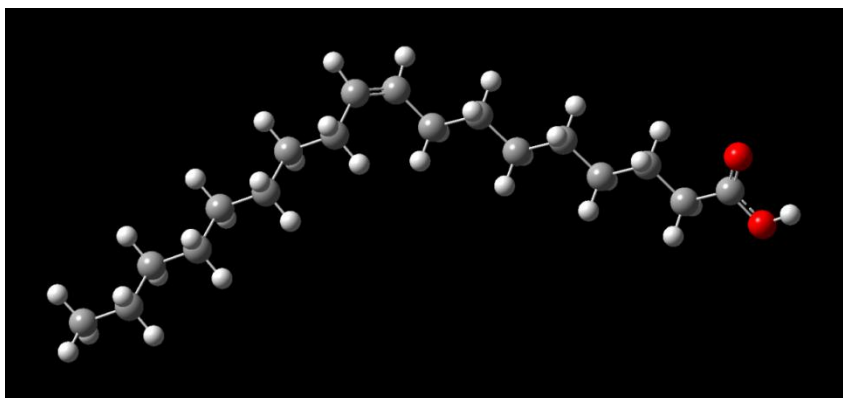


Fig. III-30 密度汎関数(DFT)計算によるオレイン酸モノマーの最安定構造

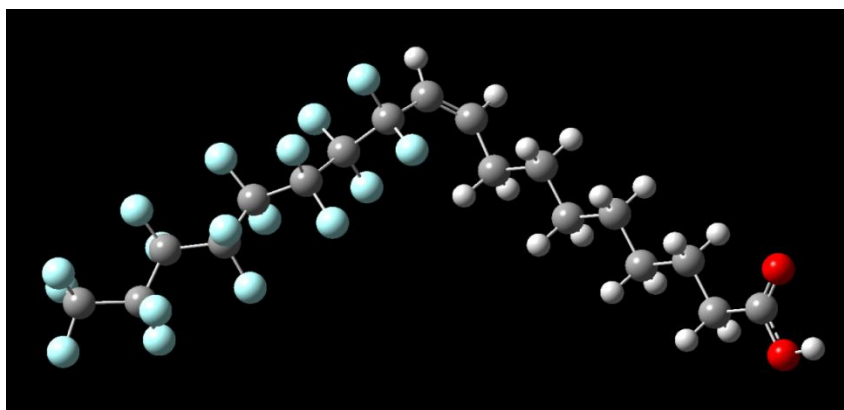


Fig. III-31 密度汎関数(DFT)計算による SF-オレイン酸モノマーの最安定構造

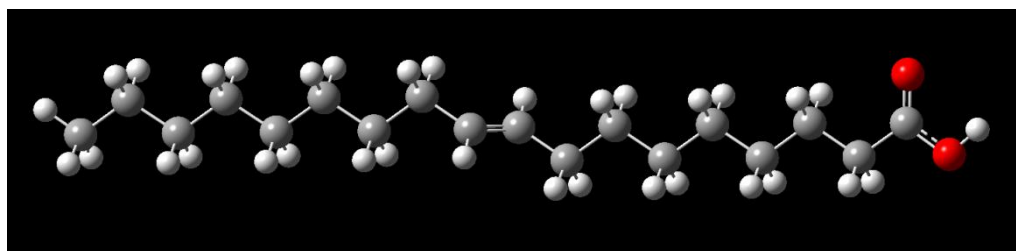


Fig. III-32 密度汎関数(DFT)計算によるエライジン酸モノマーの最安定構造

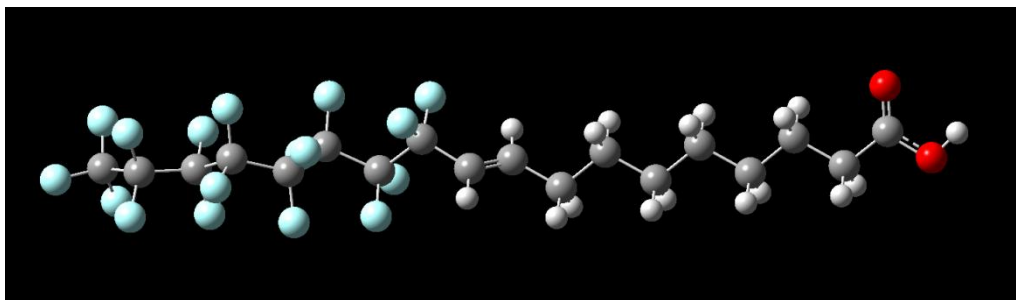


Fig. III-33 密度汎関数(DFT)計算による SF-エライジン酸モノマーの最安定構造

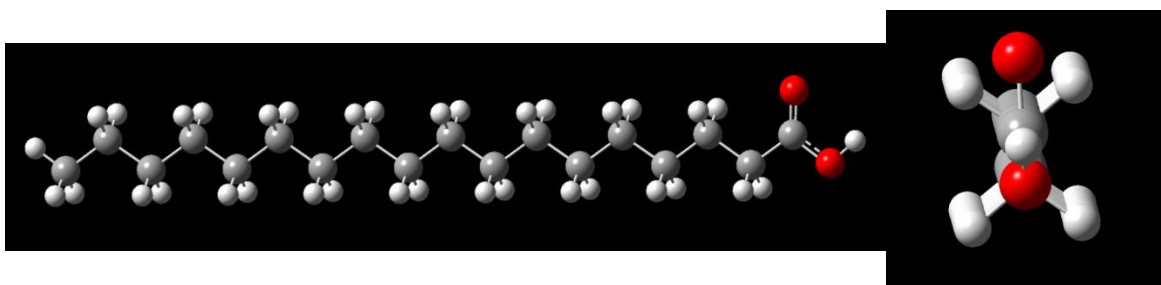


Fig. III-34 密度汎関数(DFT)計算によるステアリン酸モノマーの最安定構造

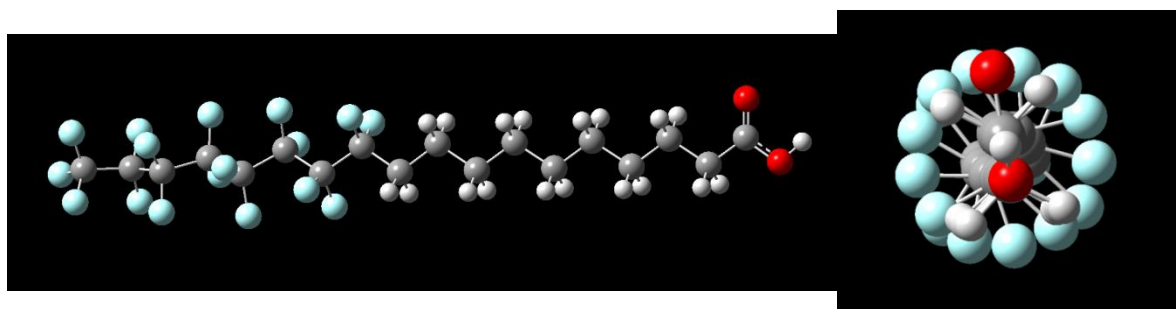


Fig. III-35 密度汎関数(DFT)計算による SF-ステアリン酸モノマーの最安定構造

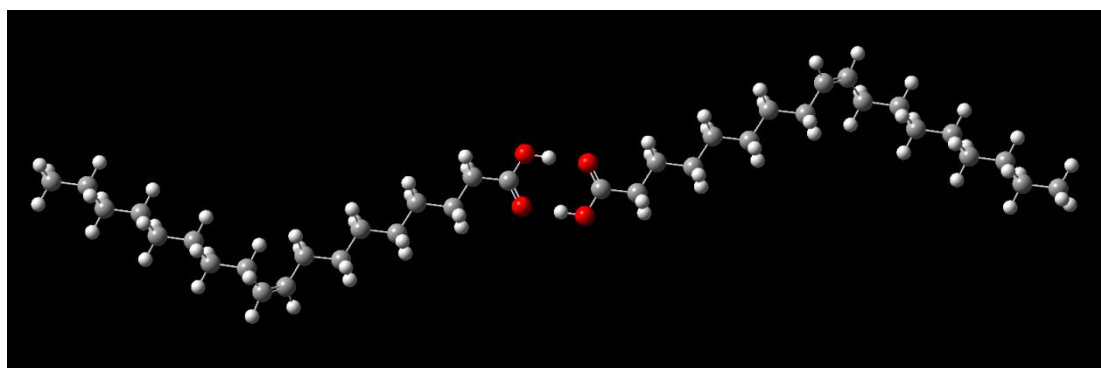


Fig. III-36 密度汎関数(DFT)計算によるオレイン酸ダイマーの最安定構造

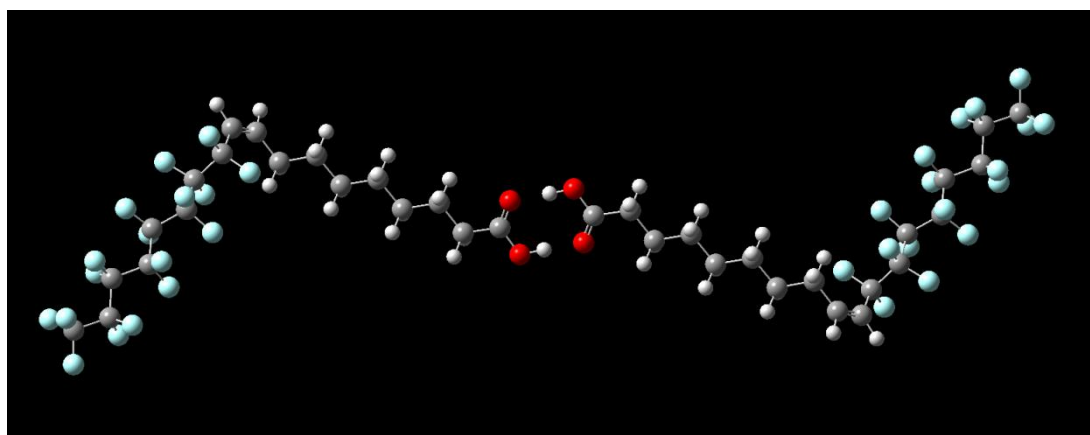


Fig. III-37 密度汎関数(DFT)計算による SF-オレイン酸ダイマーの最安定構造



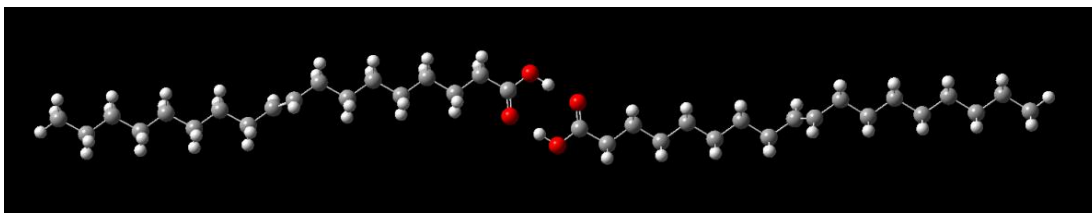


Fig. III-38 密度汎関数(DFT)計算によるエライジン酸ダイマーの最安定構造

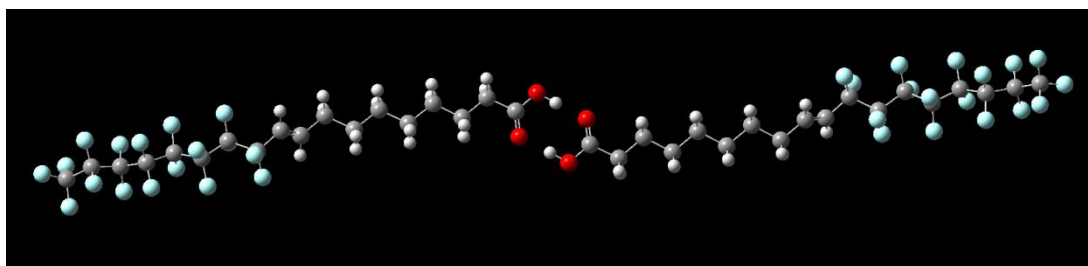


Fig. III-39 密度汎関数(DFT)計算による SF-エライジン酸ダイマーの最安定構造

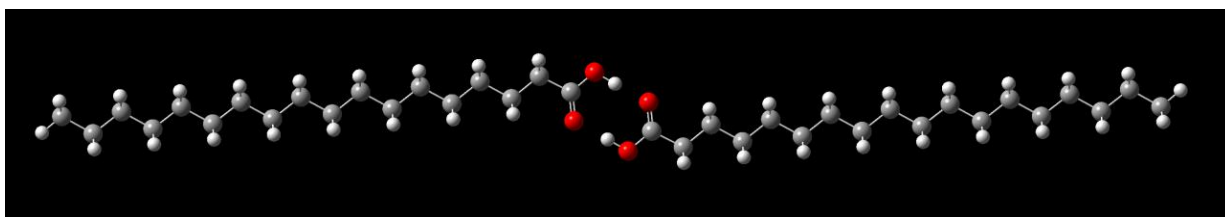


Fig. III-40 密度汎関数(DFT)計算によるステアリン酸ダイマーの最安定構造

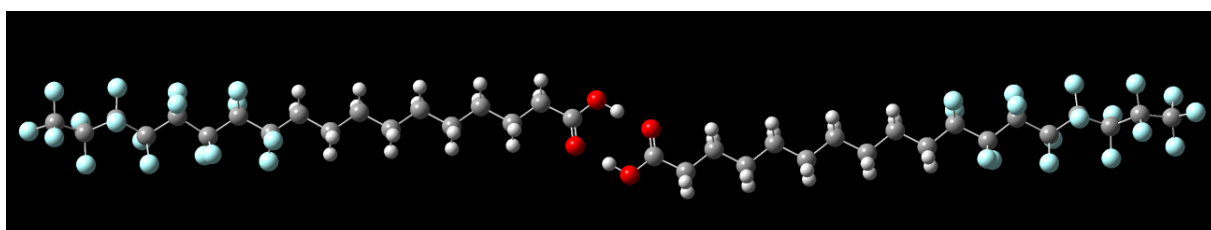


Fig. III-41 密度汎関数(DFT)計算による SF-ステアリン酸ダイマーの最安定構造

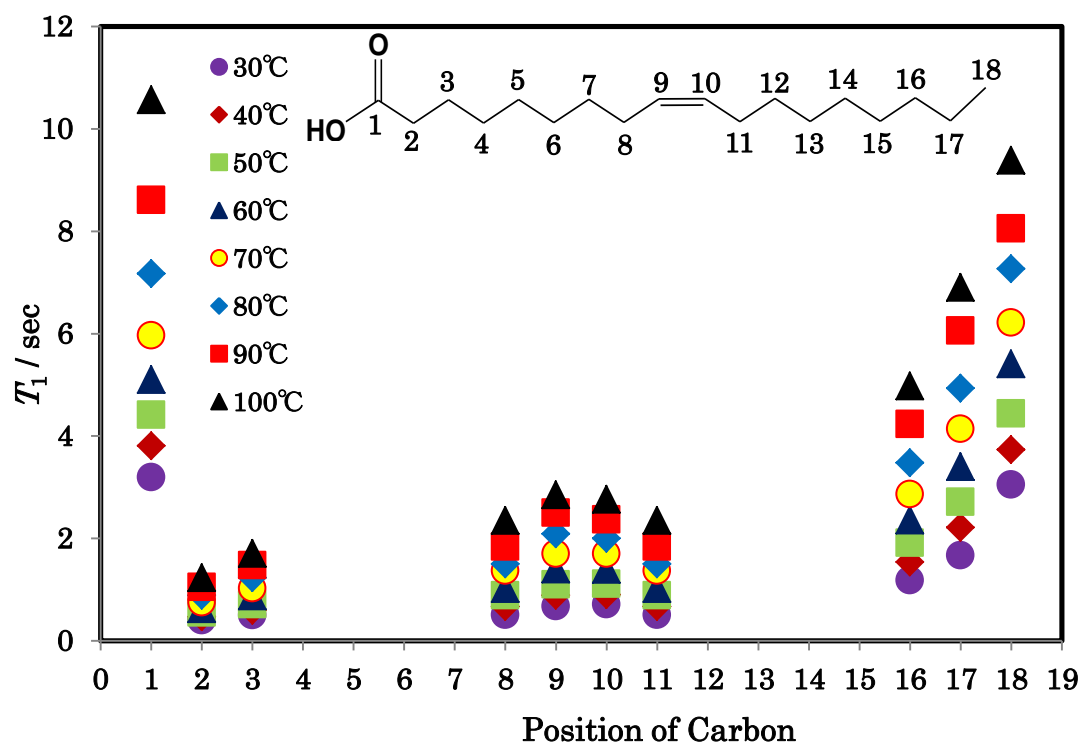


Fig. III-31 オレイン酸の  $T_1$  値の温度依存性

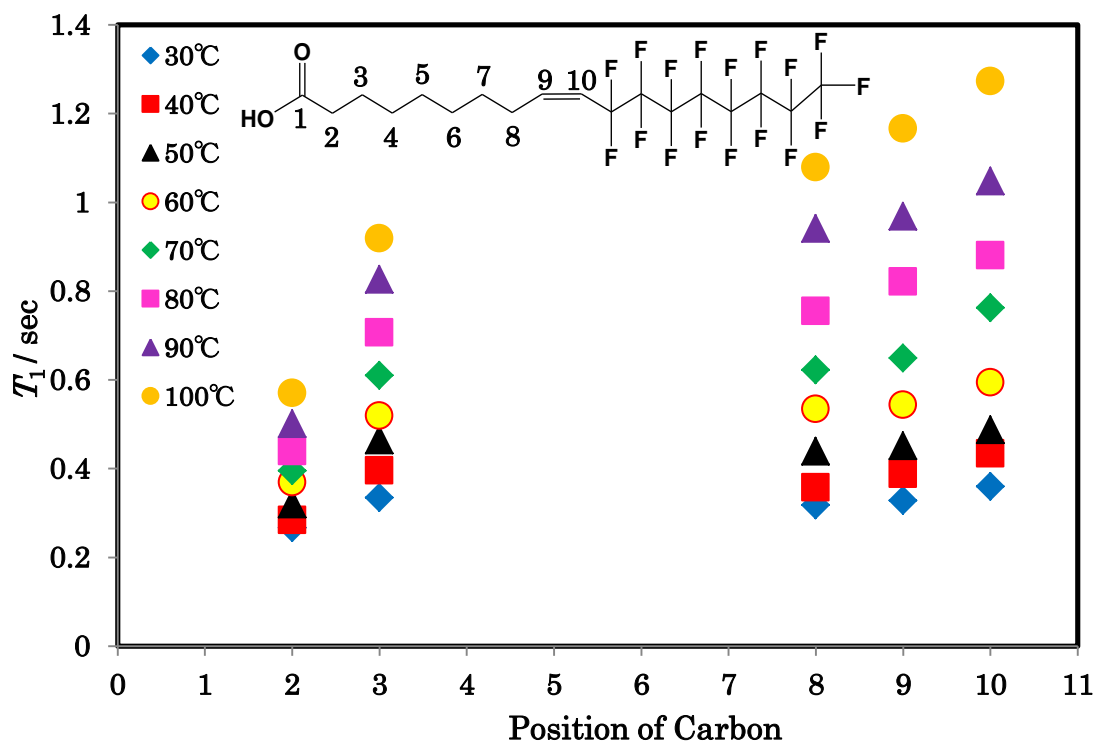


Fig. III-32 SF-オレイン酸の  $T_1$  値の温度依存性

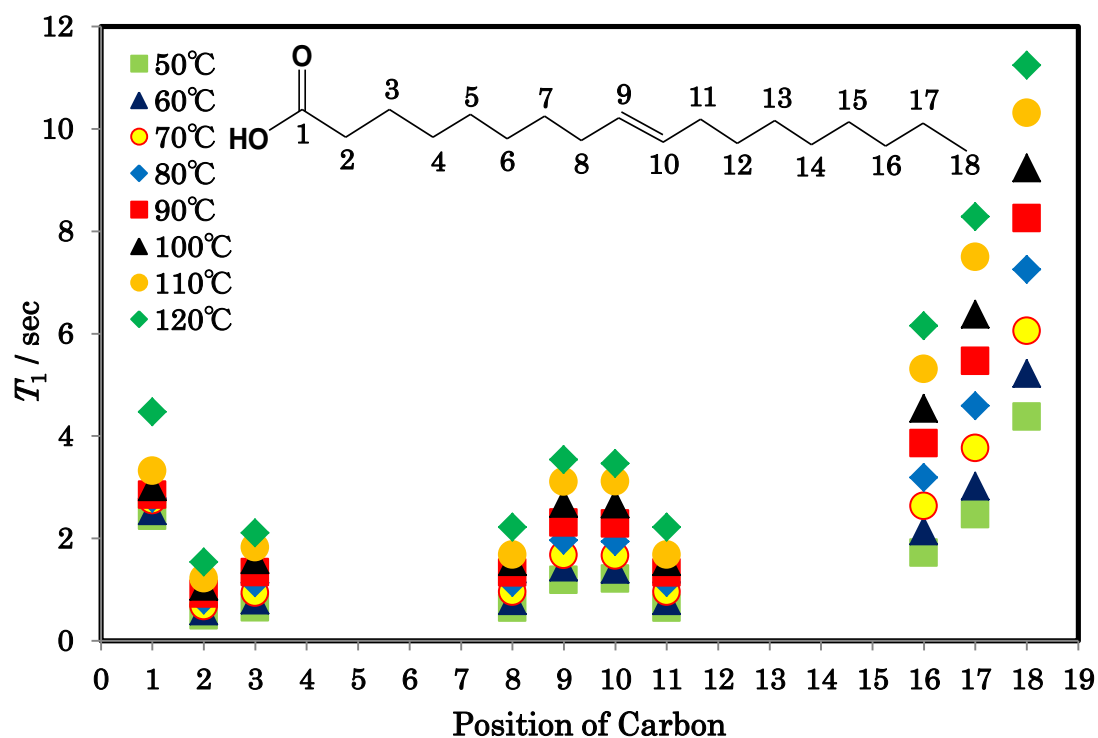


Fig. III-33 エライジン酸の  $T_1$  値の温度依存性

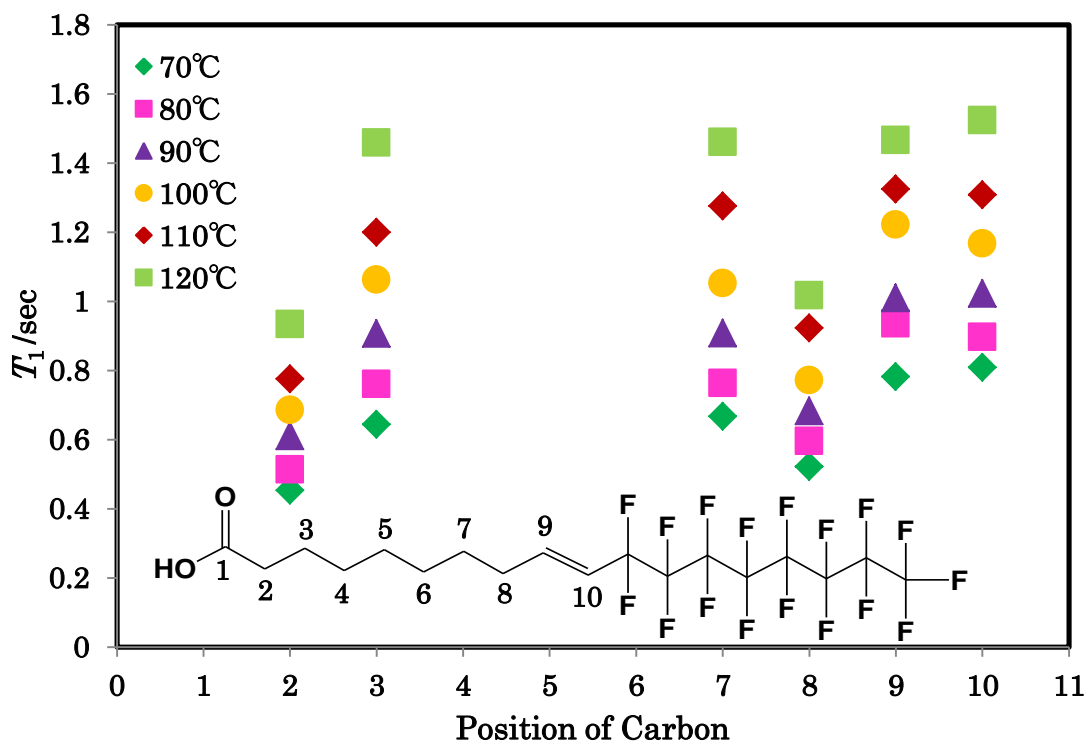


Fig. III-34 SF-エライジン酸の  $T_1$  値の温度依存性

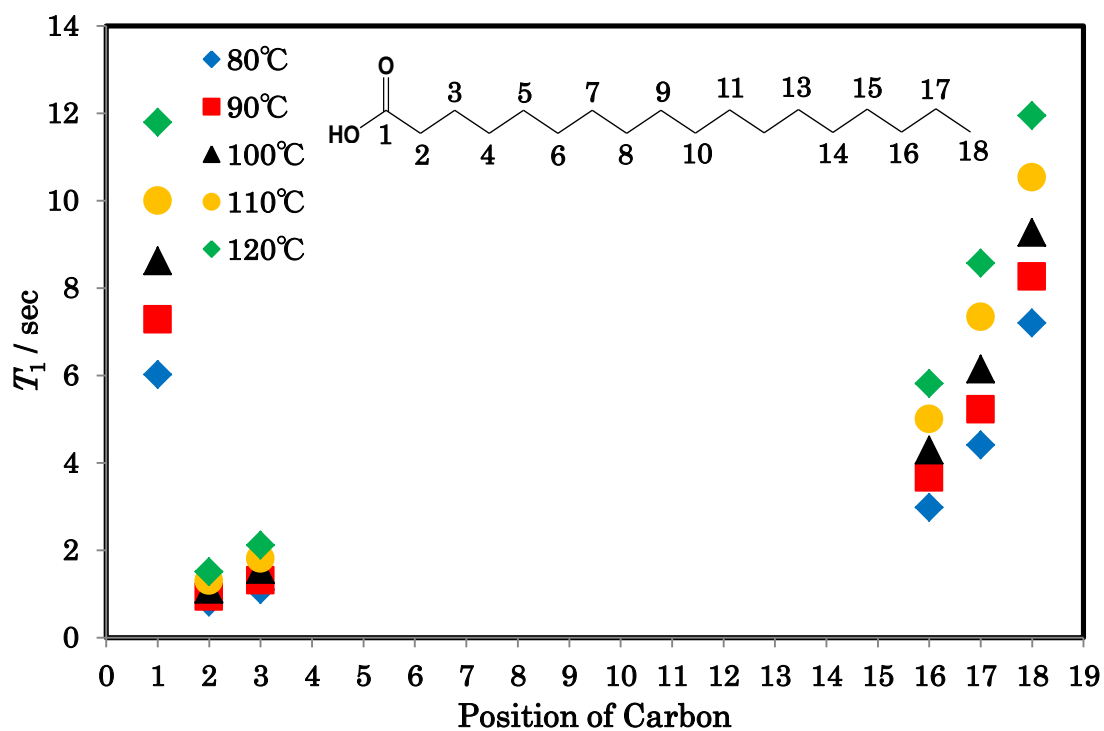


Fig. III-35 ステアリン酸の  $T_1$  値の温度依存性

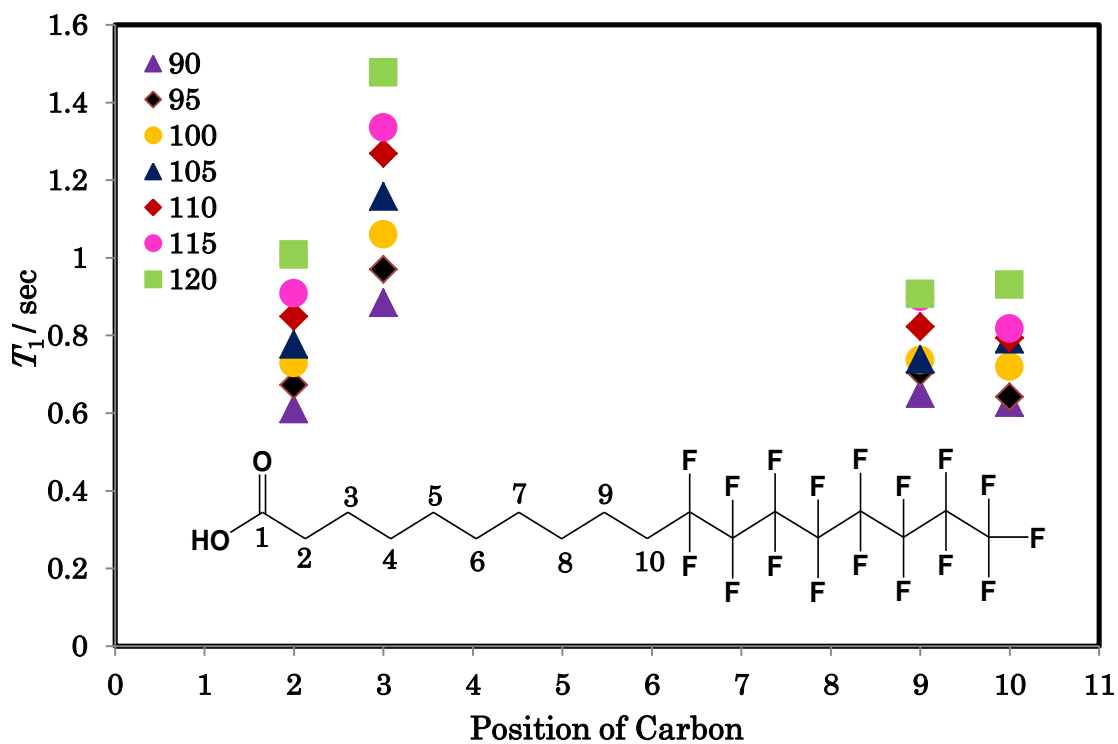


Fig. III-36 SF-ステアリン酸の  $T_1$  値の温度依存性

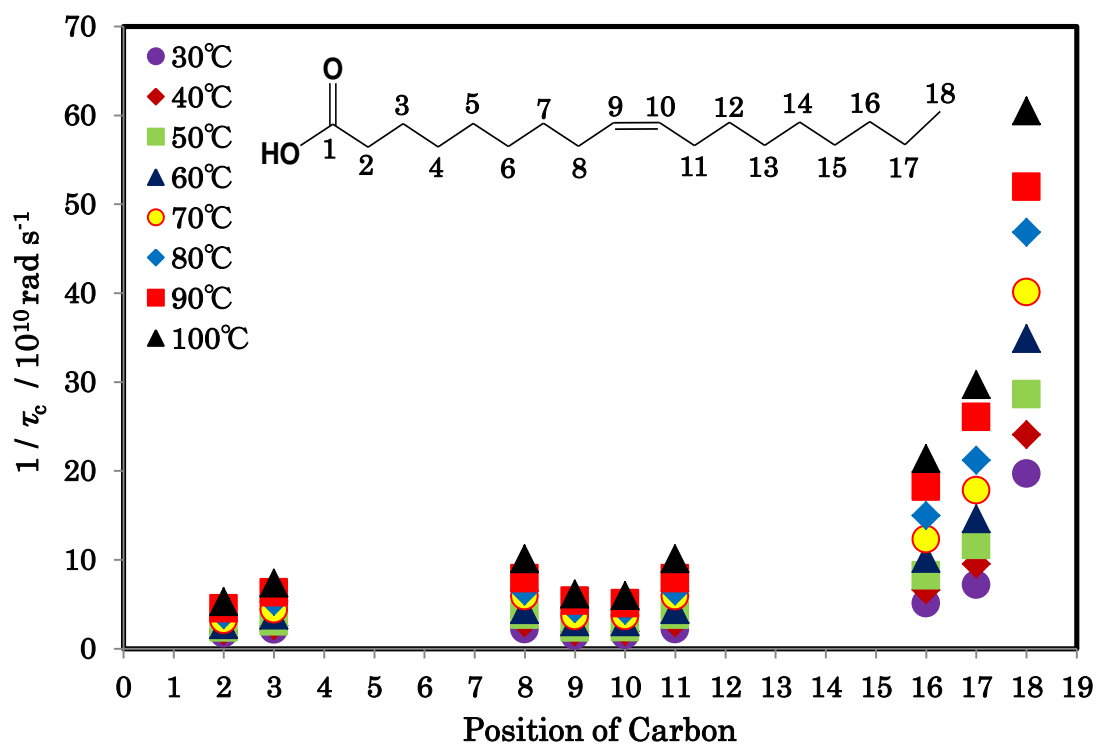


Fig. III-37 オレイン酸の  $1/\tau_c$  値の温度依存性

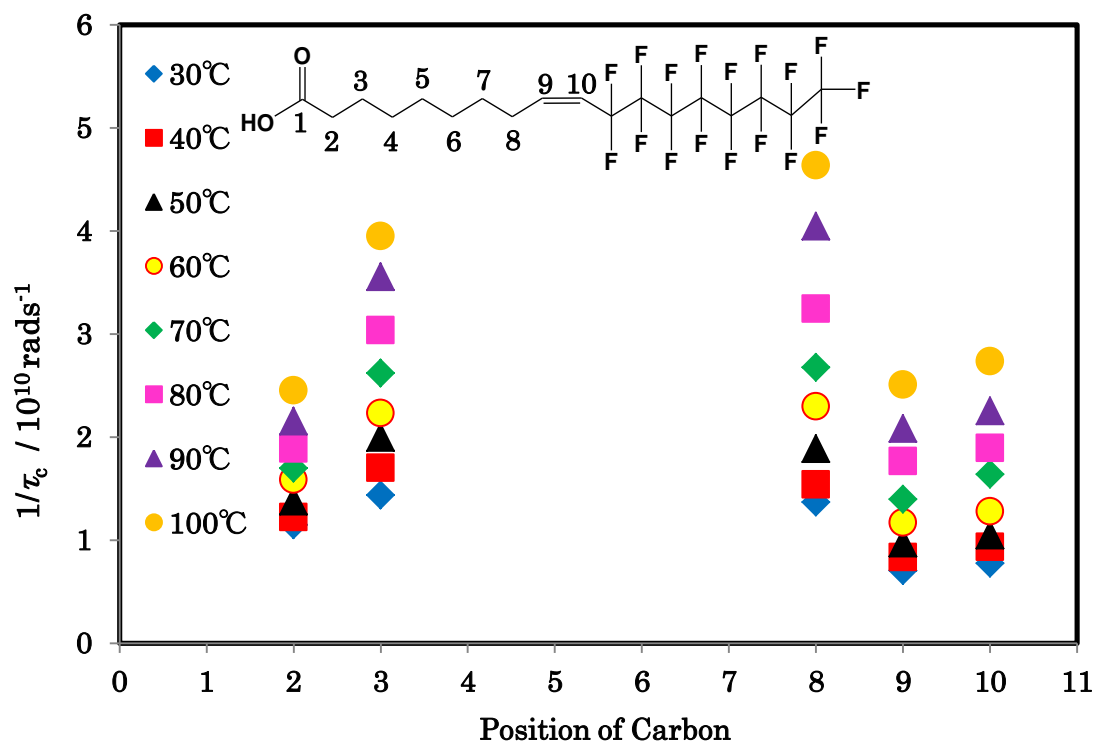


Fig. III-38 SF-オレイン酸の  $1/\tau_c$  値の温度依存性

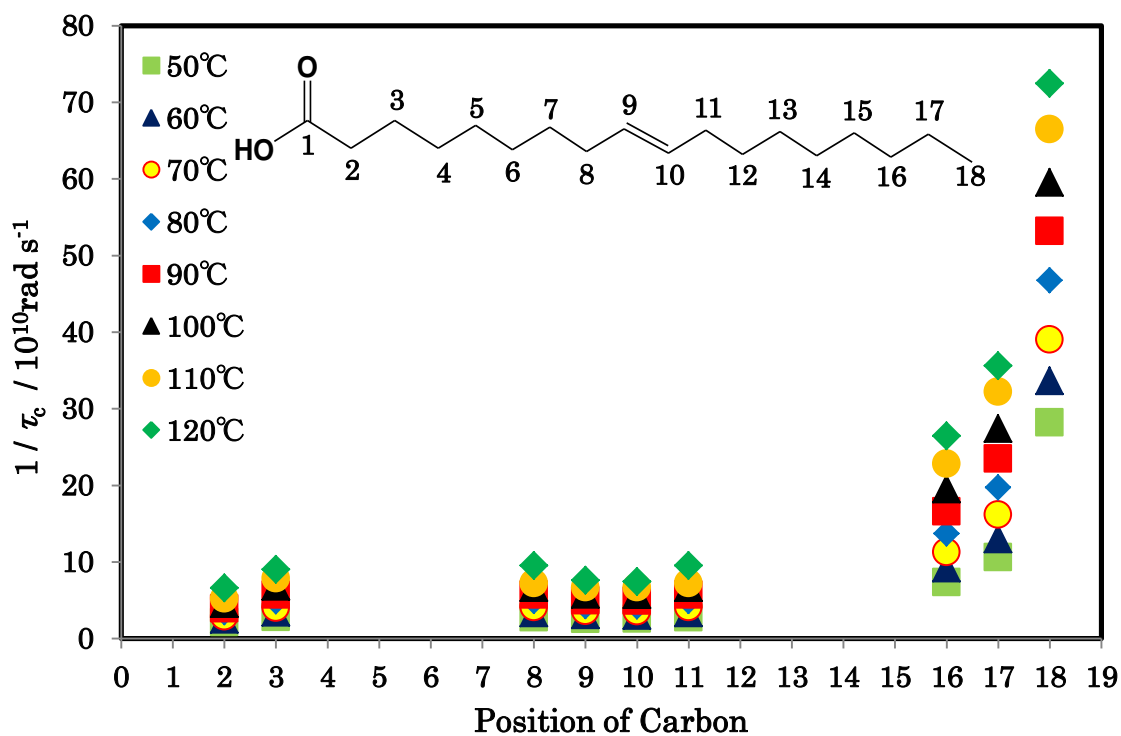


Fig. III-39 エライジン酸の  $1/\tau_c$  値の温度依存性

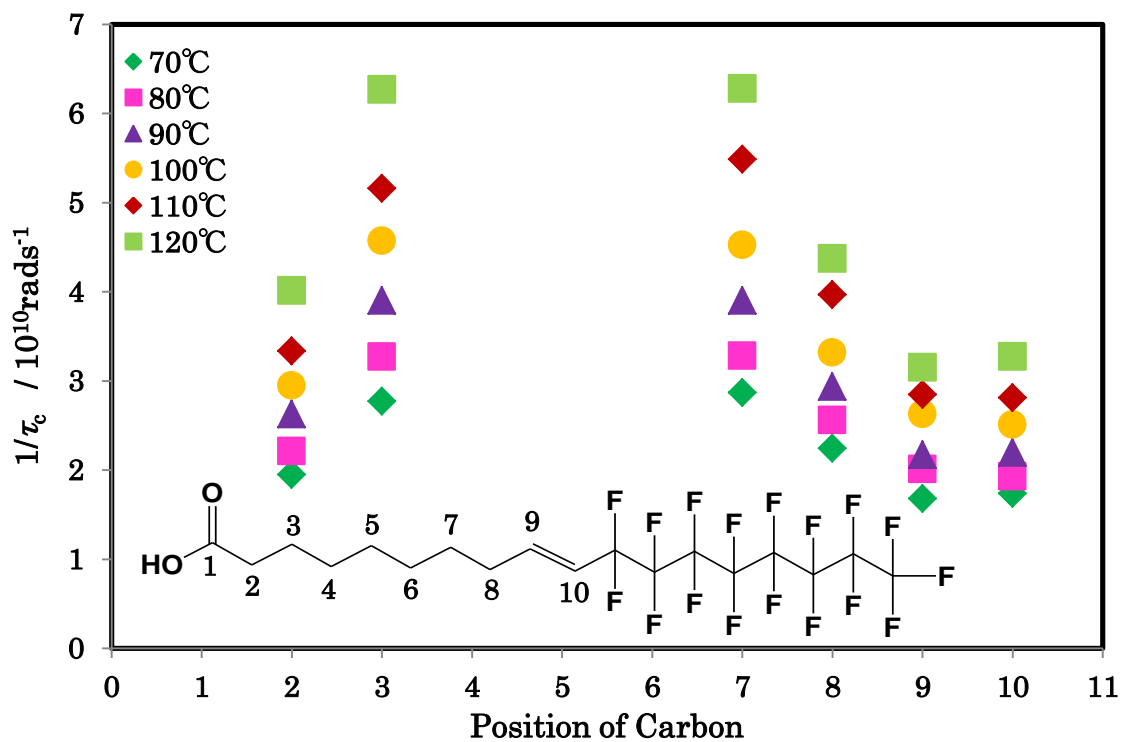


Fig. III-40 SF-エライジン酸の  $1/\tau_c$  値の温度依存性

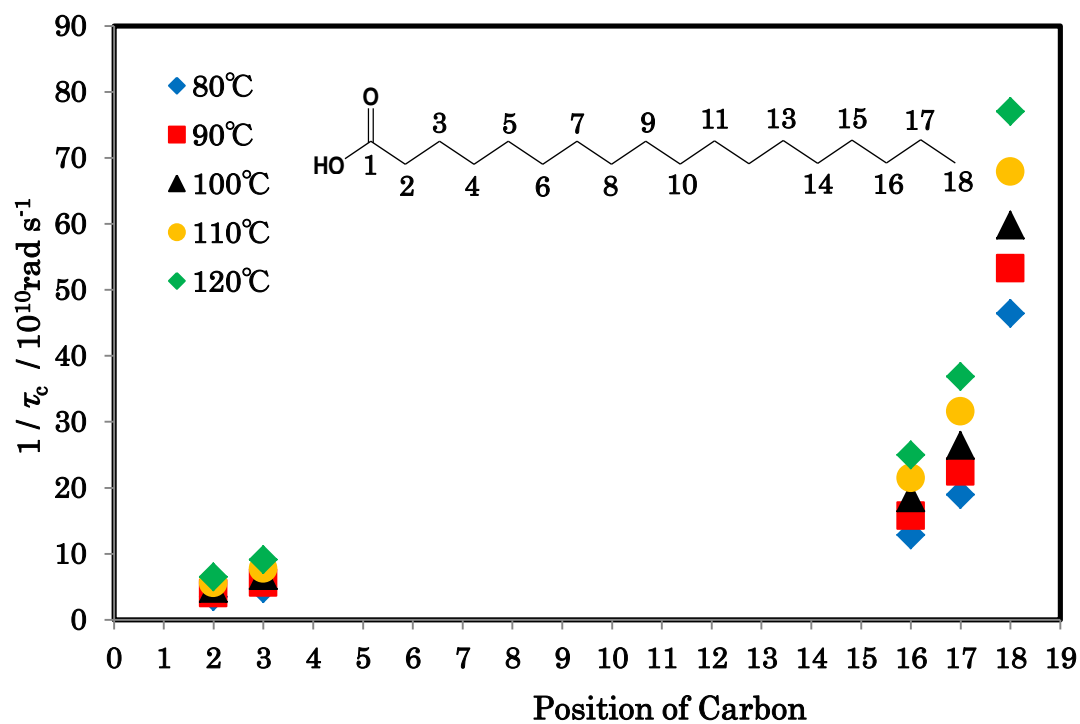


Fig. III-41 ステアリン酸の  $1/\tau_c$  値の温度依存性

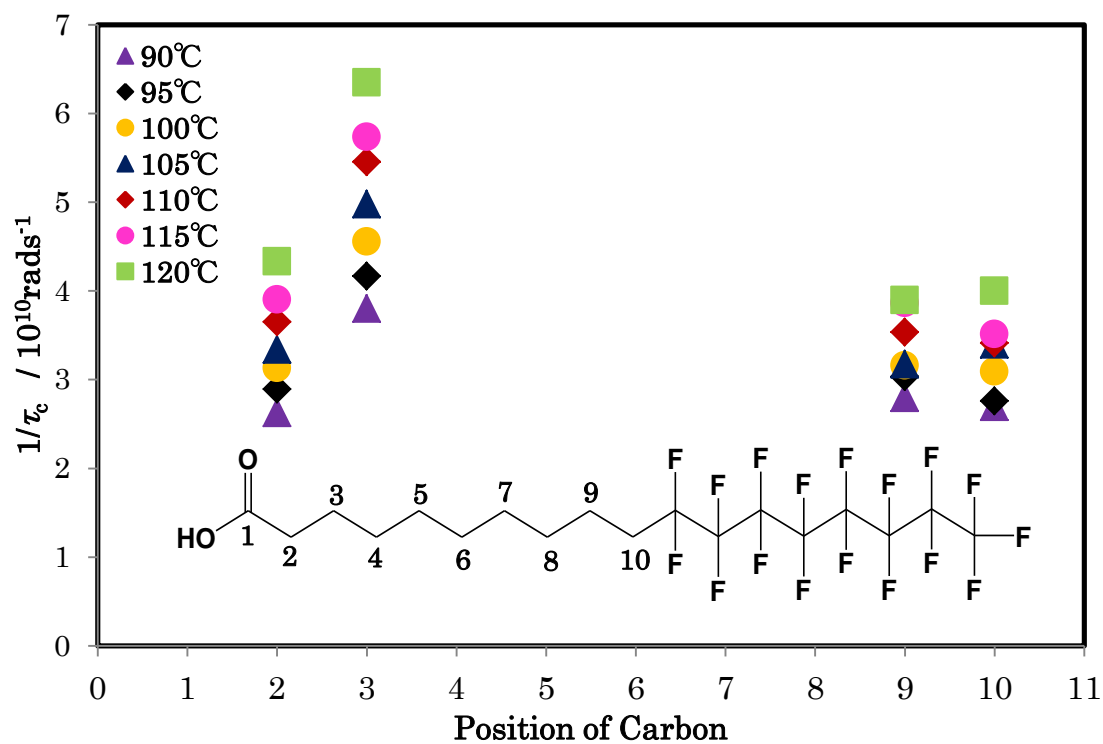


Fig. III-42 SF-ステアリン酸の  $1/\tau_c$  値の温度依存性

## IV章 ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の

### 動的分子挙動と液体物性

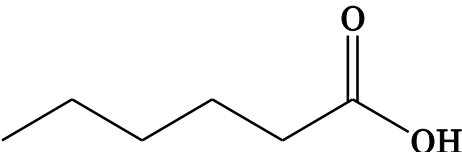
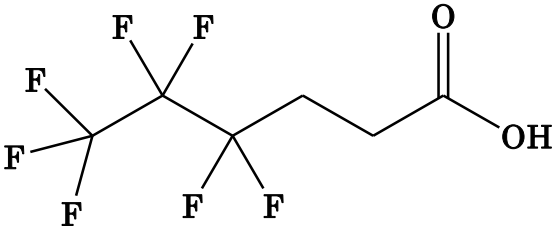
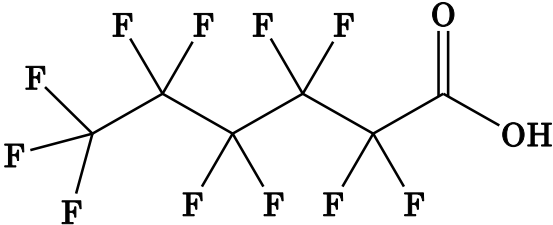
#### IV-1 序論

第III章では、炭素数 18 の SF-脂肪酸(SF-オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)と対応する通常の脂肪酸の液体物性を調べてきた。その結果、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸と同等の水素結合性を持ち、融液中ではダイマーとして存在していて、そのダイマーが SF-脂肪酸の運動の基本単位であることが示された。また、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも分子間の引力的相互作用は小さいが、炭化フッ素鎖が剛直なために分子の並進運動性は低くなり、分子内回転運動性も低くなることが示された<sup>(38)</sup>。しかし、当初の目的であった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が持たれる。そこで、室温で液体として存在する PF-脂肪酸の中で最も炭素数が長く、比較のための SF-脂肪酸も入手できた炭素数 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結果を述べる。脂肪酸の融液の物性として、第III章でも扱った NMR による自己拡散係数、DSC 測定による熱力学的性質を検討した。これらの測定結果を液体構造から考察するために IR およびラマン散乱測定よりダイマー構造の特徴である水素結合の情報を得た。さらに量子化学計算、分子動力学計算を行い、液体構造に対する考察を深めた。



## IV-2 試料

ヘキサン酸と PF-ヘキサン酸(Undecafluorohexanoic Acid)は東京化成から購入し、モレキュラーシーブスで乾燥したものを使用した。SF-ヘキサン酸(4,4,5,5,6,6,6-Heptafluorohexanoic Acid)は和光製薬から購入したものをそのまま使用した。溶媒として用いた  $\text{CCl}_4$  は和光製薬から購入したものをモレキュラーシーブスで乾燥させてから使用した。下に対象試料の分子量、融点、分子式をまとめた。

<p>ヘキサン酸</p> <p>m.w. 116.13 m.p. <math>-3^{\circ}\text{C}</math></p>	
<p>SF-ヘキサン酸</p> <p>m.w. 242.09 m.p. <math>37^{\circ}\text{C}</math></p>	
<p>PF-ヘキサン酸</p> <p>m.w. 314.05 m.p. <math>14^{\circ}\text{C}</math></p>	

### IV-3 測定条件

各測定の実理についてはII章でまとめたので、ここでは実際の測定における条件を述べる。

#### IV-3-1 $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定

測定は、日本電子社製 JNM EX 400 FT-NMR ( $^1\text{H}$  における共鳴周波数：399.65MHz)に磁場勾配用 H-5 プローブを取り付けて、NM PL-502 パルスグレンジェント磁場発生装置（日本電子社製）により磁場勾配パルスを与えて行った。

測定条件は、観測周波数(FR) 8000Hz、データ数(PO) 8000、積算回数(TI) 8回、ダミーパルス(DU) 1、縦緩和遅延時間(PD) 15 秒とした。試料は、内径 5 mm の拡散係数測定用 NMR チューブに、試料の高さが 2 mm になるように入れ、ガラス棒でフタをして気泡が入らないようにした。プローブを交換する度に 30°C で  $\text{H}_2\text{O}$  ( $D = 2.46 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )を基準物質として磁場発生装置の磁場強度 (CORSE ダイアル M、FINE ダイアル 5.7 の時)が  $135 \text{ G s}^{-1} \pm 1 \text{ G s}^{-1}$  程度になるように校正し、自己拡散係数の計算は磁場強度を一定( $135.0 \text{ G s}^{-1}$ )で行った。

サンプルの測定はヘキサン酸と PF-ヘキサン酸は温度 30~100°C を 10°C 刻みで、SF-ヘキサン酸は 40~100°C を 10°C 刻みで行った。

#### IV-3-2 示差走査熱量(DSC)測定

測定には Ag / Al 製、25  $\mu$ l 密閉型サンプル容器を使用した。基準物質(リファレンス)には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を使用し、試料は約 1~2 mg ずつ測定した。また、ヘキサン酸および PF-ヘキサン酸の融点は室温以下であるため、液体窒素を用いて温度を下げた。測定では昇温速度および降温速度を 3 K/min とし、昇温と降温の間隔は 5 分空けた。昇温時に得られる吸熱ピークを融解ピーク、降温時に得られる発熱ピークを凝固ピークとして観測した

#### IV-3-3 ATR 法による IR(ATR-IR)スペクトル測定

測定は FT-IR 4200 に日本分光株式会社製 ATR PRO450-S を取り付けて行い、プリズムには Ge を用いた。温度変化は、ヘキサン酸と PF-ヘキサン酸は室温と、35~60°C の範囲を 5°C 刻みで、SF-ヘキサン酸は室温と、40~60°C の範囲を 5°C 刻みで行った。

#### IV-3-4 ラマン散乱スペクトル測定

ラマンスペクトル測定は、日本分光株式会社製 NRS-7200 Laser Raman Spectrometer を用いて行った。測定は、ヘキサン酸と SF-ヘキサン酸はグレーティング L2400, 露光時間 10 sec, 積算回数 32 回で行い、PF-ヘキサン酸はグレーティング L2400, 露光時間 20 sec, 積算回数 128 回で行った。

#### IV-3-5 透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定

IR 測定は日本分光株式会社製 FT-IR 4200 を用いて行った。測定は、四塩化炭素を溶媒として、 $4000\text{ cm}^{-1}$ ～ $1000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で行った。セルは窓材が  $\text{CaF}_2$  のものを使用し、セル長は濃度及び強度に合わせて 0.1 mm, 1 mm, 10 mm で行った。濃度は  $0.1\text{ M}$ ～ $1.5625\times 10^{-4}\text{ M}$  の間で行った。

## IV-4 結果と考察

### IV-4-1 $^1\text{H}$ NMR パルス磁場勾配法による自己拡散係数( $D$ )測定

ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸について自己拡散係数( $D$ )の測定を行った。Fig. IV-1 にヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の自己拡散係数( $D$ )を示す。

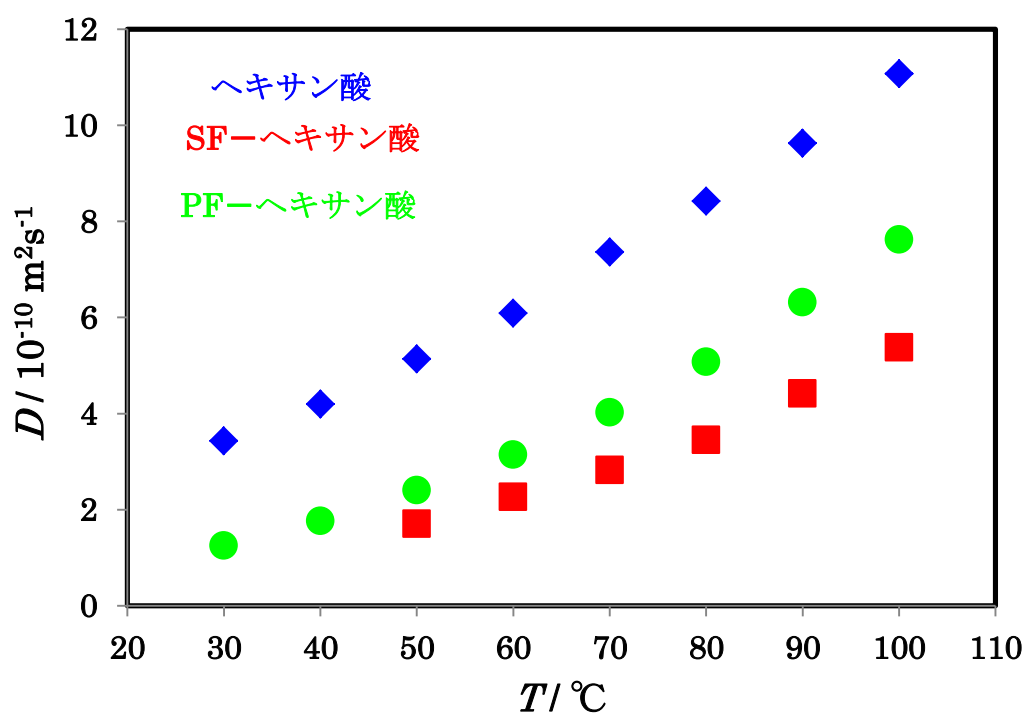


Fig. IV-1 各脂肪酸の自己拡散係数( $D$ )

測定前の予測ではフッ素原子は水素原子よりも大きく、重いことから、自己拡散係数( $D$ )はヘキサン酸>SF-ヘキサン酸>PF-ヘキサン酸の順になると考えられた。しかし、Fig. IV-1 に示されたように実際はヘキサン酸>PF-ヘキサン酸>SF-ヘキサン酸の順になることが分かる。そこで、PF-ヘキサン酸の自己拡散係数( $D$ )が SF-ヘキサン酸よりも大きくなる理由について調べるために、DSC 測定を行った。

#### IV-4-2 示差走熱量(DSC)測定

ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸について DSC 測定を行い、融解のエンタルピー( $\Delta_{\text{fus}}H$ )とエントロピー( $\Delta_{\text{fus}}S$ )を算出した。その結果を Table IV に示す。

Table IV 各脂肪酸の融点と融解のエンタルピー( $\Delta_{\text{fus}}H$ )とエントロピー( $\Delta_{\text{fus}}S$ )

DSC	融点(°C)	$\Delta_{\text{fus}}H(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{fus}}S(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
ヘキサン酸	-1.28	12.5	45.9
SF-ヘキサン酸	38.4	12.8	41.0
PF-ヘキサン酸	14.1	17.5	60.9

Table IV の結果から、PF-ヘキサン酸はヘキサン酸や SF-ヘキサン酸に比べて融解のエンタルピー( $\Delta_{\text{fus}}H$ )とエントロピー( $\Delta_{\text{fus}}S$ )が大きいことが分かる。このことから、PF-ヘキサン酸は融解の際にばらばらになるだけでなく、ダイマーの水素結合が切れてモノマーに解離したものも存在していると考えられる。つまり、PF-ヘキサン酸は融液中ではモノマーも存在していると考えられる。

次に、各脂肪酸の融液でのモノマーの存在及び水素結合構造の違いを調べるために、ATR-IR、ラマン散乱スペクトル測定を行った。

#### IV-4-3 ATR-IR およびラマン散乱スペクトル測定

ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸について融液での ATR-IR スペクトル測定を行った。さらに、ラマン散乱スペクトル測定を行った。ただし、SF-ヘキサン酸は室温で固体なので、SF-ヘキサン酸のみ固体で測定したものである。

まず、Fig. IV-2 に測定した各脂肪酸の ATR-IR スペクトル(a)全領域(b)2000  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域を示す。

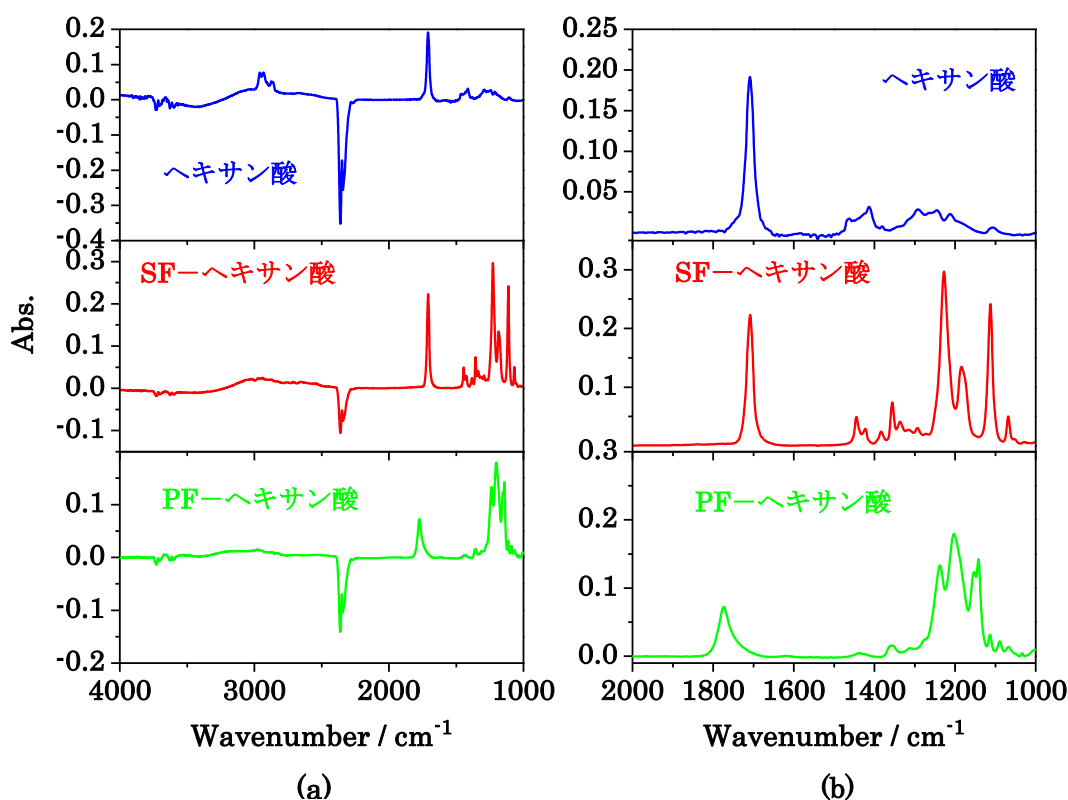


Fig. IV-2 各脂肪酸の融液での ATR-IR スペクトル  
(a) 全領域及び(b) 2000  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域

Fig. IV-2(a)の全領域の ATR-IR スペクトルを見ると、2000  $\text{cm}^{-1}$  より高波数側には測定室の大気中の  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  の信号の差分処理が不十分なことによる信号が現れているため、OH 伸縮振動バンドについての信頼できる情報は得られ

なかった。また、Fig. IV-2(b)の  $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域では、ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸に共通して  $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  に C=O 伸縮振動のバンドが強く現れている。さらに、ヘキサン酸では  $1600\text{ cm}^{-1}$  より低波数に C-H 変角振動のバンドが現れていて、SF-、PF-ヘキサン酸では  $1300\text{ cm}^{-1}$  付近に C-F 伸縮振動のバンドが強く現れている。次に、Fig. IV-3 に測定した各脂肪酸のラマン散乱スペクトル(a)全領域(b) $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域を示す。

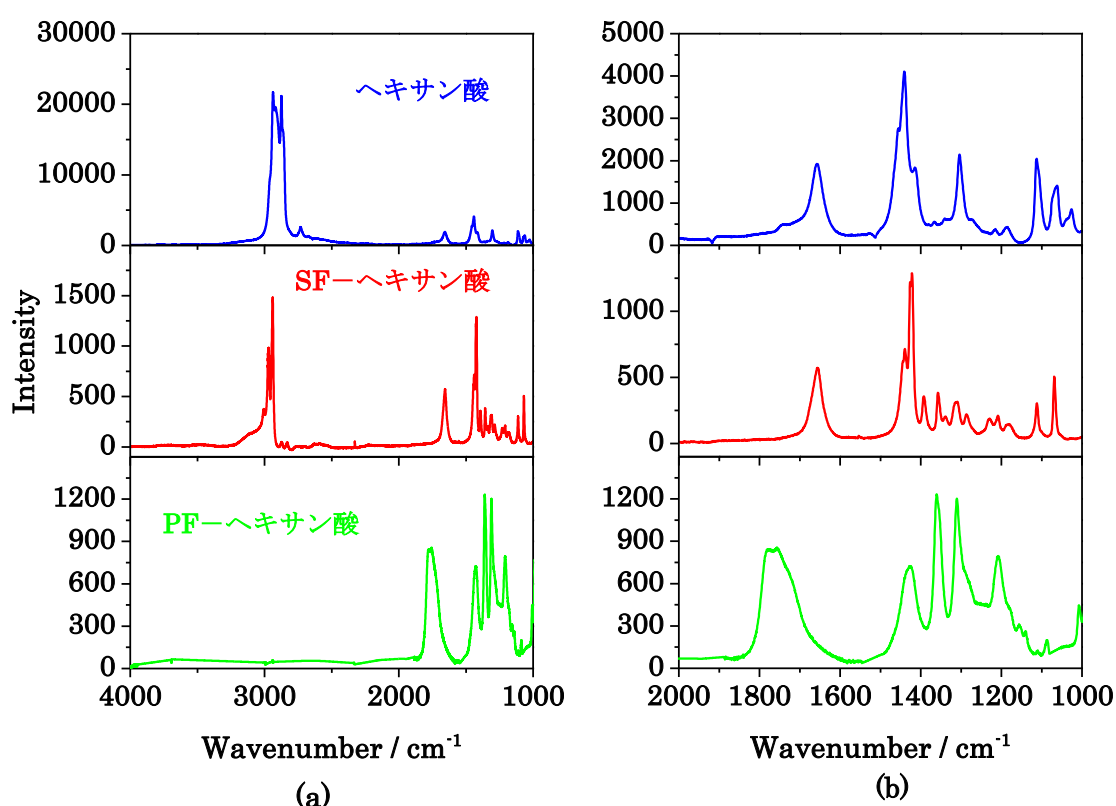


Fig. IV-3 各脂肪酸の融液のラマン散乱スペクトル  
(a) 全領域及び(b)  $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域

Fig. IV-3(a)の全領域のラマン散乱スペクトルを見ると、ヘキサン酸と SF-ヘキサン酸では  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近に C-H 伸縮振動のバンドが強く見られる。また、Fig. IV-3(b)の  $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域では、ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸に共通して  $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  に C=O 伸縮振動のバンドが強く現れている。さらに、ヘキサン酸では  $1600\text{ cm}^{-1}$  より低波数に C-H 変角振動



のバンドが現れていて、SF-、PF-ヘキサン酸では  $1300\text{ cm}^{-1}$  付近に C-F 伸縮振動のバンドが強く現れている。次に、Fig. IV-4 に各脂肪酸の C=O 伸縮振動付近を拡大してスペクトルを示す。

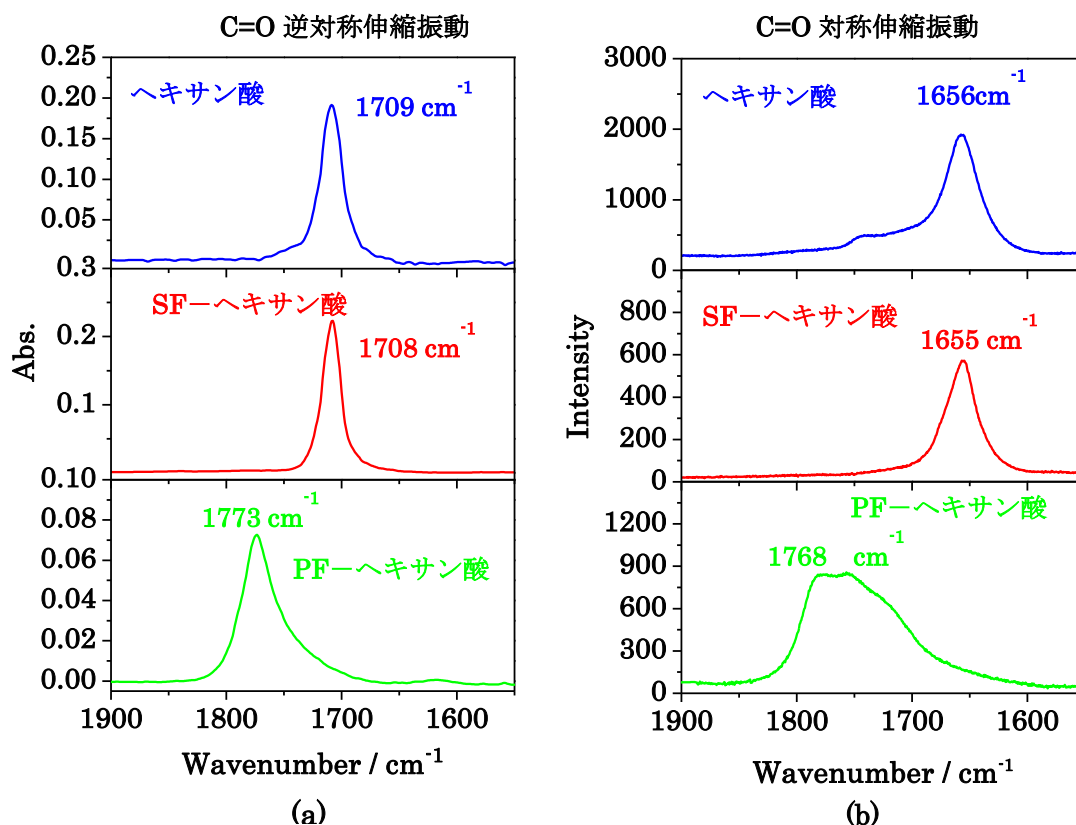


Fig. IV-4 各脂肪酸の融液での(a)ATR-IR スペクトル及び(b)ラマン散乱スペクトル

ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸それぞれ ATR-IR スペクトルでは  $1709$ ,  $1708$ ,  $1773\text{ cm}^{-1}$  に 1 本のバンドが現れた。ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸に比べて PF-ヘキサン酸の振動数が高いが、これはモノマーの C=O 伸縮振動が現れているものではなく、もともと PF-ヘキサン酸の C=O 伸縮振動の振動数が高いためである。モノマーの C=O 伸縮振動数は IV-3 で述べるように  $1804\text{ cm}^{-1}$  である。この結果はどの脂肪酸でもモノマー C=O の吸収バンドは観測されていないことを示している。つまり、PF-ヘキサン酸もヘキサン酸や SF-ヘキサン酸と同様に、融液ではモノマーがほぼ存在していないと考え、

先の自己拡散係数、DSC に基づいた予想は正しくないことが明らかになった。しかしながら、ATR-IR スペクトルでヘキサン酸、SF-ヘキサン酸と PF-ヘキサン酸ではバンド形状が明らかな違いが見られた。ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸の C=O 伸縮振動バンドはほぼ左右対称で、半値全幅も  $24\text{ cm}^{-1}$  とほぼ同程度であるのに対し、PF-脂肪酸の C=O 伸縮振動バンドの形状は低濃度側に裾を引いた形になっており、半値全幅も  $48\text{ cm}^{-1}$  と大きいことが分かった。このバンド形状の違いは水素結合の違いに由来すると考えられる。この違いはラマン散乱スペクトルでより明白となった。Fig. IV-4(b)に各脂肪酸のラマン散乱スペクトルにおける C=O 伸縮振動のバンドを示した。SF-ヘキサン酸は室温では固体であるため、粉末状態のラマン散乱スペクトルである。このラマン散乱スペクトルでもヘキサン酸、SF-ヘキサン酸と PF-ヘキサン酸のバンド形状に大きな違いが見られた。ATR-IR スペクトルの時と同様に、ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸の C=O 伸縮振動バンドは左右対称で半値幅も  $35\text{ cm}^{-1}$  とほぼ同程度なのに対し、PF-ヘキサン酸の C=O 伸縮振動バンドは低濃度側に裾を引いた形になっており、半値幅も  $102\text{ cm}^{-1}$  と大きいことが分かった。

次に、ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の ATR-IR 及びラマン散乱スペクトルを比較してみた。ヘキサン酸や SF-ヘキサン酸は、ATR-IR スペクトルで見られる C=O の逆対称伸縮振動とラマン散乱スペクトルで見られる C=O の対称伸縮振動が交互禁制的に現れていることが分かる。つまり、ヘキサン酸や SF-ヘキサン酸はダイマー構造の対称性が保持されていると考えられる。一方、PF-ヘキサン酸は ATR-IR とラマン散乱スペクトルにおける C=O 伸縮のバンド位置が同じある。これは交互禁制則が崩れていることを表している。つまり、ダイマーの対称性が崩れていると考えられる。

ATR-IR とラマン散乱スペクトルの比較から、全フッ素化した PF-ヘキサン

酸ではヘキサン酸、SF-ヘキサン酸と明らかに水素結合様式が異なっていることが新たに見出された。次に、各脂肪酸の水素結合の強さを調べるために、透過法による IR 測定を行い、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。

#### IV-4-4 透過法による赤外吸収(IR)スペクトル測定

ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の溶媒中での IR 測定を行い、ダイマーからモノマーへの解離の平衡定数を求めた。Fig. IV-5, Fig. IV-6, Fig. IV-7 にそれぞれヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の四塩化炭素溶液中での IR スペクトルを示す。

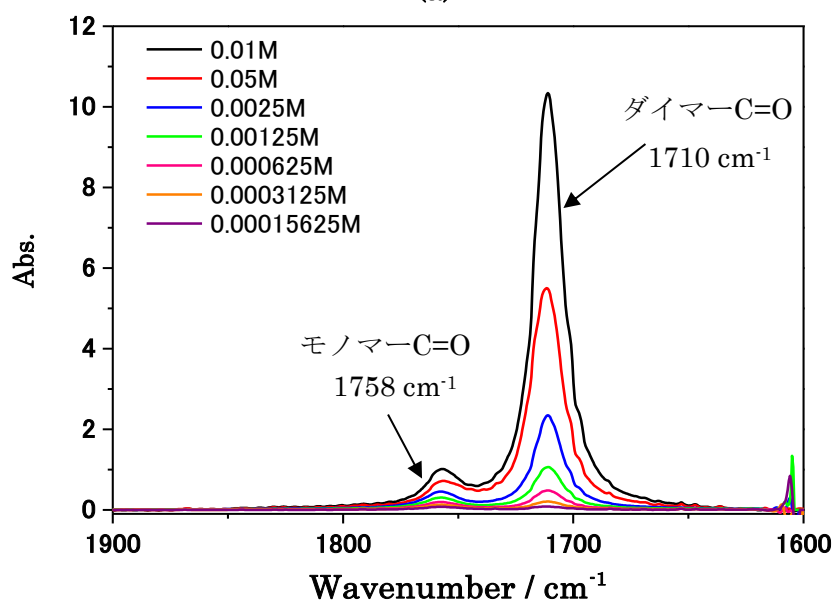
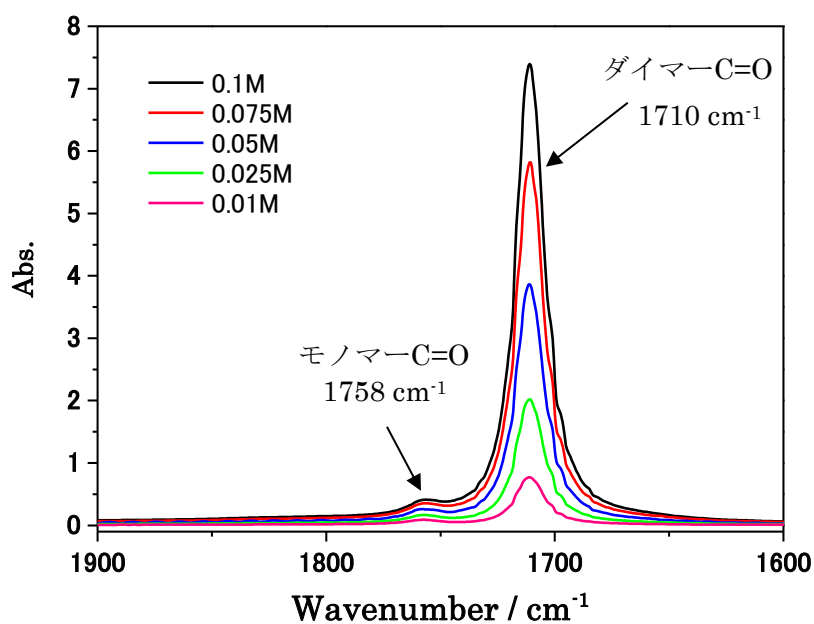


Fig. IV-5 ヘキサン酸の C=O 伸縮振動付近の IR スペクトル

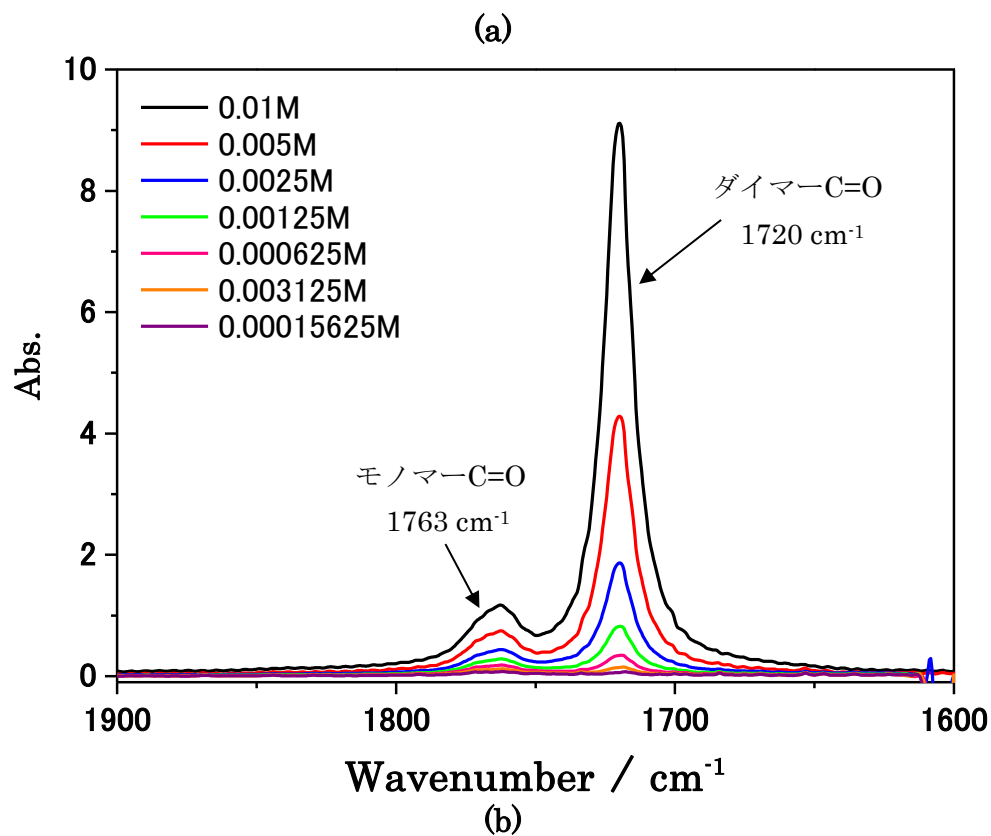
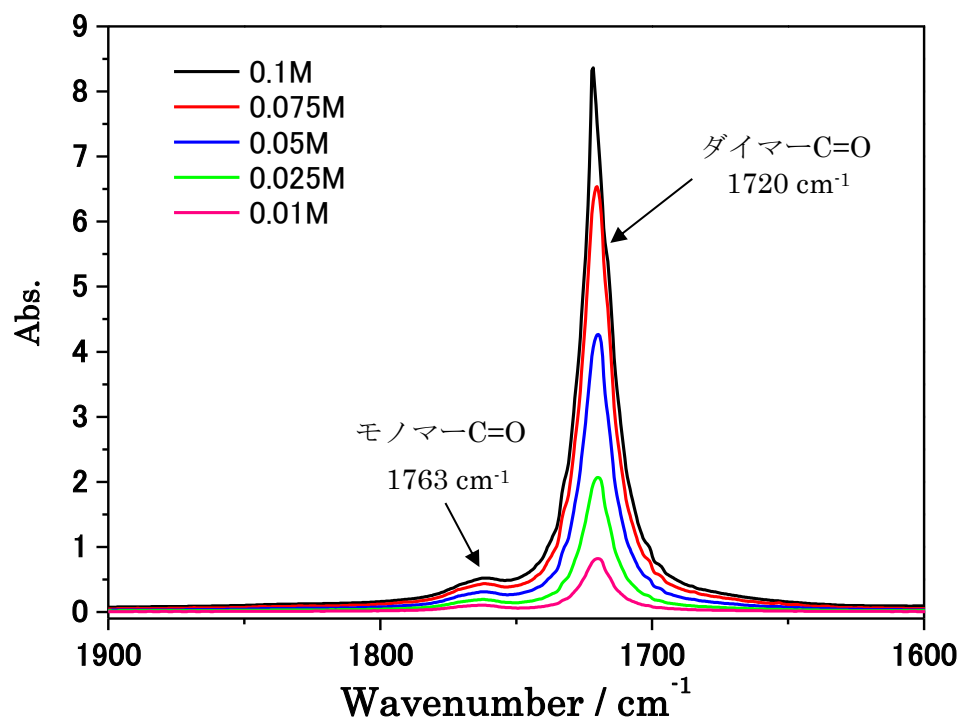


Fig. IV-6 SF-ヘキサン酸の C=O 伸縮振動付近の IR スペクトル

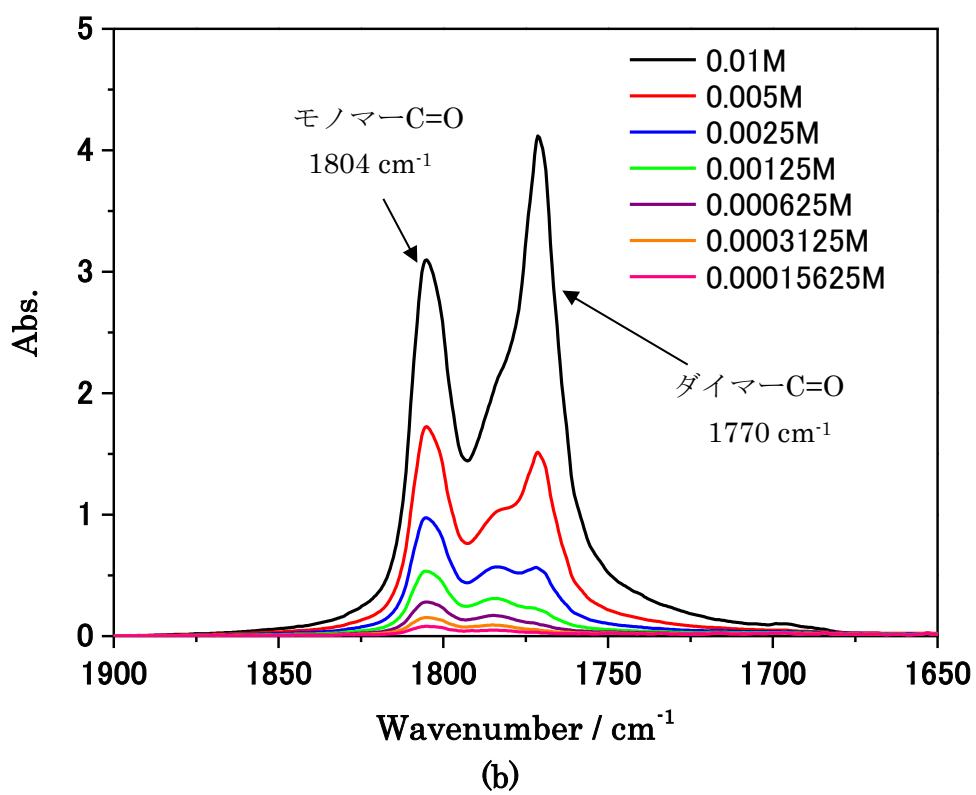
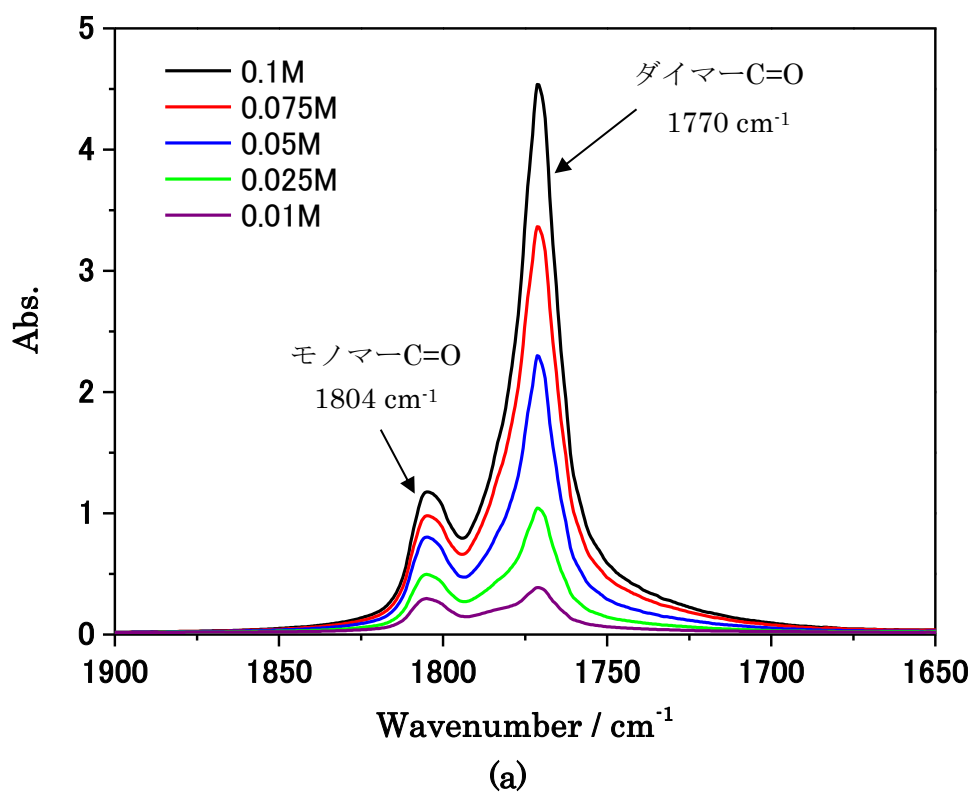


Fig. IV-7 PF-ヘキサノ酸の C=O 伸縮振動付近の IR スペクトル

Fig. IV-5 ~ Fig. IV-7 のスペクトルは  $\text{CCl}_4$  のスペクトルを差し引いたものである。Fig. IV-5 ~ Fig. IV-7 の(a)のスペクトルのうち 0.1 M と 0.075 M はスぺーサー 0.1 mm で測定したものを 1 mm で測定したものに合わせて補正したものである。0.05, 0.025, 0.01 M はスぺーサー 1 mm で測定したものである。また、Fig. IV-5 ~ Fig. IV-7 の(b)のスペクトルのうち 0.01 M はスぺーサー 1 mm で測定し、10 mm で測定したものに合わせて補正したもので、0.005 M より薄い濃度はスぺーサー 10 mm で測定したものである。

次に、それぞれのスペクトルの帰属を行った。Fig. IV-5, Fig. IV-6, Fig. IV-7 でそれぞれ 1710, 1720, 1770  $\text{cm}^{-1}$  に見られるのが、ダイマー  $\text{C}=\text{O}$  の逆対称伸縮振動、それぞれ 1758, 1763, 1804  $\text{cm}^{-1}$  に見られるのがモノマー  $\text{C}=\text{O}$  の逆対称伸縮振動のバンドであると帰属できる。

Fig. IV-5 ~ Fig. IV-7 の結果から、0.1 ~ 0.01 M の範囲ではヘキサン酸や SF-ヘキサン酸はほとんどダイマーでモノマーはあまり見られない。一方、PF-ヘキサン酸はヘキサン酸や SF-ヘキサン酸よりもモノマーが多いことが分かる。次に、0.01 ~  $1.56 \times 10^{-4}$  M の範囲では、ヘキサン酸や SF-ヘキサン酸もモノマーが増えてくることが分かる。一方、PF-ヘキサン酸は濃度が薄くなるにつれてかなりモノマーが増えていて、 $6.25 \times 10^{-3}$  M あたりからダイマーがほとんど見られなくなり、ほぼモノマーしか存在していないことがわかる。また、0.005 M より薄い濃度になると 1784  $\text{cm}^{-1}$  にもう 1 つ吸収が見られる。これは、ダイマーが解離したモノマーに  $\text{H}_2\text{O}$  が水素結合したものであるか、非対称な二量体の水素結合した  $\text{C}=\text{O}$  の吸収が、ダイマーの吸収が弱くなったことにより見られるようになったものではないかと考えられる。実際どのくらい解離しやすいのかを調べるために、IR スペクトルの結果を用いてダイマー(D)からモノマー(M)への解離の平衡定数を算出した<sup>(39)</sup>。



ダイマー(D)からモノマー(M)への解離定数の算出には次に示す式を用いて行った。

$$d = l\varepsilon C = lEM \quad (14)$$

$$K = \frac{2M^2}{(C - M)} \quad (15)$$

$$\varepsilon C = \left( \frac{KE^2}{2} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) - \frac{KE}{2} \quad (16)$$

ここで  $d$  は吸光度、 $l$  は光路長(cm)、 $\varepsilon$  は溶液のモル吸光係数( $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ )、 $C$  は溶液の全濃度( $\text{mol dm}^{-3}$ )、 $E$  はモノマーのモル吸光係数( $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ )、 $M$  はモノマー濃度( $\text{mol dm}^{-3}$ )、 $K$  は平衡定数( $\text{mol dm}^{-3}$ )である。(14)と(15)式から、(16)式が得られ、(16)式を使って X 軸に  $1/\varepsilon$  を、Y 軸に  $\varepsilon C$  をプロットすることによってその傾きと切片からモノマーのモル吸光係数  $E$  と平衡定数  $K$  を算出することができる。

Fig. IV-8 ～Fig. IV-10 にヘキサン酸、SF-脂肪酸、PF-ヘキサン酸の(16)式によるプロットを示す。



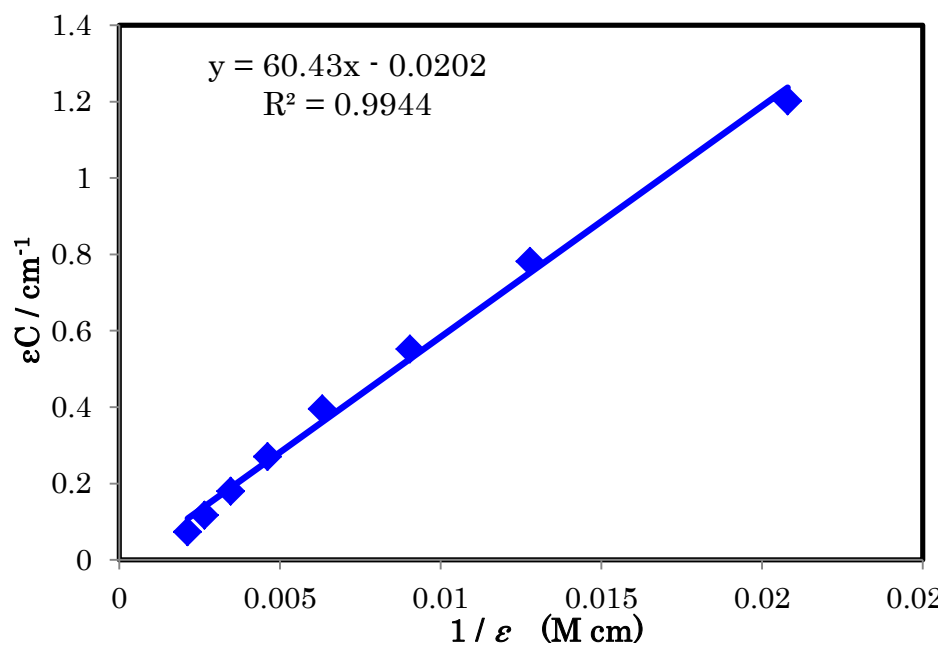


Fig. IV-8 ヘキサン酸の(16)式によるプロット

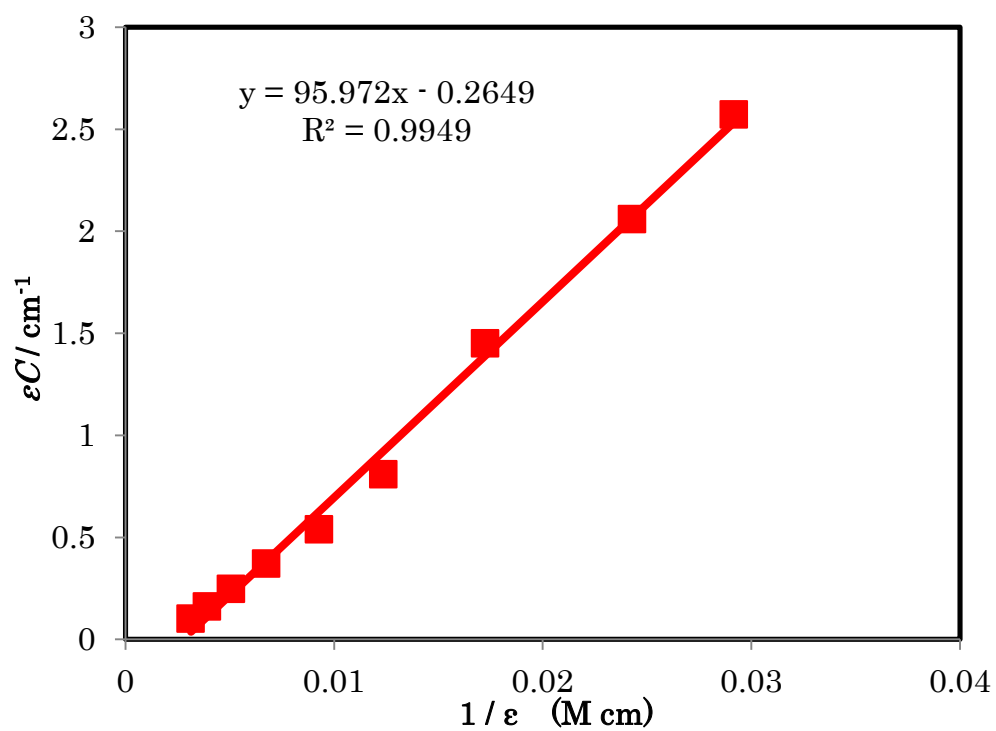


Fig. IV-9 SF-ヘキサン酸の(16)式によるプロット

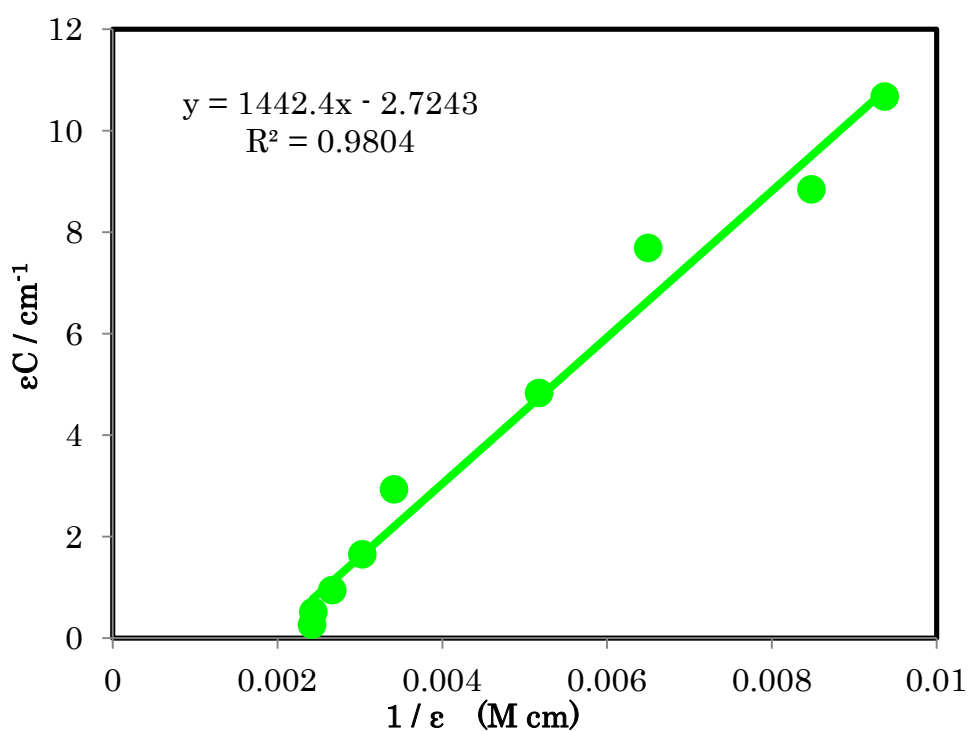


Fig. IV-10 PF-ヘキサン酸の(16)式によるプロット

Fig. IV-8, IV-9 のヘキサン酸や SF-ヘキサン酸のプロットはほぼ直線であるが、Fig. IV-10 の PF-ヘキサン酸は他の 2 つに比べて近似直線からばらついている。これは、前にも述べたように Fig. IV-7(b)のスペクトルの  $1784 \text{ cm}^{-1}$  に見られる吸収が原因であると考えられる。この吸収は、ダイマーが解離したモノマーに  $\text{H}_2\text{O}$  が水素結合したものであるか、非対称な二量体の水素結合した  $\text{C}=\text{O}$  の吸収と考えられる。しかし、 $^1\text{H NMR}$  で確認したところ  $\text{H}_2\text{O}$  のシグナルはほとんど見られなかった。従って、 $1784 \text{ cm}^{-1}$  に見られる吸収は非対称な二量体の水素結合した  $\text{C}=\text{O}$  の吸収である可能性が高い。これらのプロットから得られた傾きと切片からモノマーのモル吸光係数  $E$  と平衡定数  $K$  を算出した。Table V に各脂肪酸のダイマーからモノマーへの解離の平衡定数( $K$ )とモノマーのモル吸光係数 ( $E$ ) を示す。

**Table V** 各脂肪酸のダイマーからモノマーへの解離の平衡定数( $K$ )  
とモノマーのモル吸光係数 ( $E$ )

	$E / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$K / \text{mol dm}^{-3}$
ヘキサン酸	2992	$1.35 \times 10^{-5}$
SF-ヘキサン酸	362.3	$1.46 \times 10^{-3}$
PF-ヘキサン酸	529.5	$1.03 \times 10^{-2}$

Table Vから、PF-ヘキサン酸はヘキサン酸や SF-ヘキサン酸よりも解離の平衡定数が多いことがわかる。つまり、PF-ヘキサン酸は溶液中ではヘキサン酸や SF-ヘキサン酸よりも解離しやすいと考えられる。さらに、得られた平衡定数を用いて各脂肪酸の解離度  $\alpha$  を算出した。

$$K = \frac{2M^2}{(C - M)} \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{M}{C} \quad (18)$$

平衡定数の算出の際に用いた(17)式に得られた平衡定数  $K$  と溶液の全濃度  $C$  を代入し、モノマー濃度  $M$  を求める。得られたモノマー濃度を(18)式に代入することによって解離度  $\alpha$  を算出できる。

Fig. IV-11 に各脂肪酸の解離度  $\alpha$  を示す。

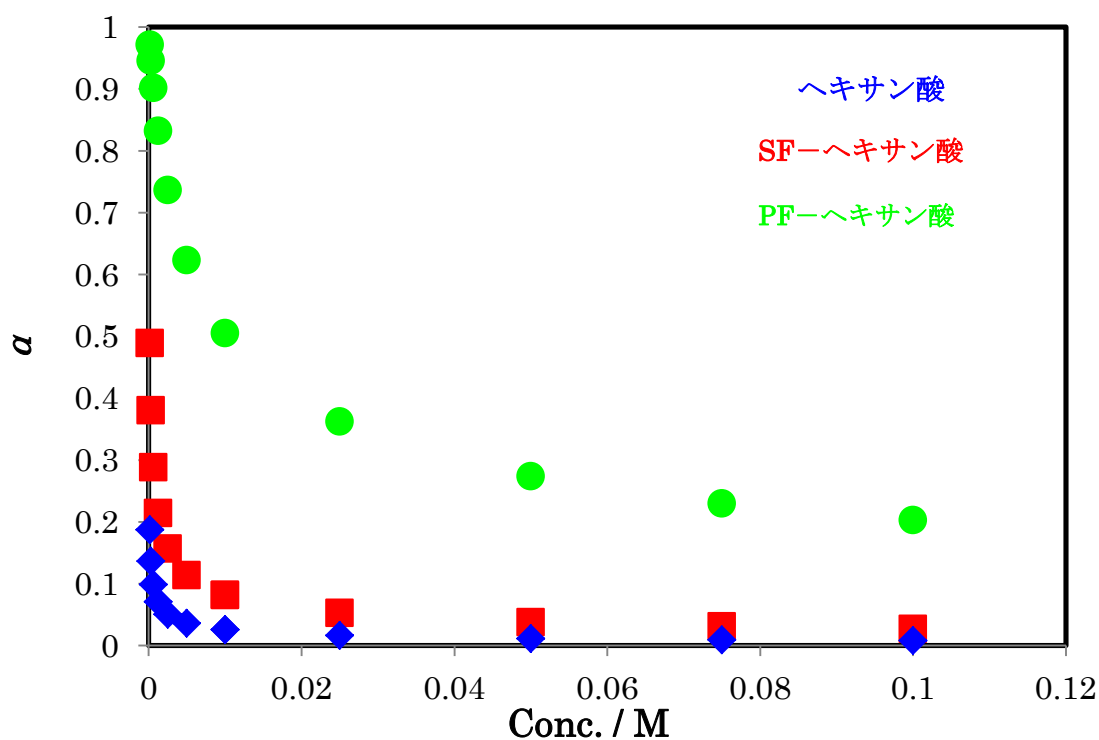


Fig. IV-11 各脂肪酸の解離度  $\alpha$

Fig. IV-11 から、ヘキサン酸は 0.1 M で約 1%、0.01 M で約 2.6%、約  $1.56 \times 10^{-4}$  M で約 20%、SF-ヘキサン酸は 0.1 M で約 2.7 %、0.01 M で約 8%、約  $1.56 \times 10^{-4}$  M で 50%がモノマーに解離していて、ヘキサン酸と SF-ヘキサン酸でも 0.01M 以下の濃度になると解離度に差が出てくることが分かる。一方、PF-ヘキサン酸は 0.1 M で約 20 %、0.01 M で約 50%、約  $1.56 \times 10^{-4}$  M で約 97%がモノマーに解離していることが分かる。

これらの解離度の結果からみても、PF-ヘキサン酸は溶液中ではヘキサン酸や SF-ヘキサン酸よりも明らかに解離しやすいことが分かり、先の ATR-IR、ラマン散乱スペクトルの結果と矛盾しない。

#### IV-4-5 Gaussian による最適化構造計算<sup>(40)</sup>

Gaussian09 を用いて密度汎関数(DFT)計算を行い、最適化構造及びその構造における振動数を得た。用いた汎関数及び基底関数は B3LYP/6-31+g(d,p)である。計算は、それぞれの脂肪酸が真空中にある場合と連続誘電体モデルとして四塩化炭素中にある場合を考えて行った。炭素鎖が短く可能な配座が限られているので、いくつかの初期配置から計算を行い、最も安定なものを最安定構造と判断した。ここでは、真空中での計算結果について述べる。

Fig. IV-12 ～IV-14 に DFT 計算における真空中での各脂肪酸のモノマーの最安定構造を、Table VIに各脂肪酸の DFT 計算における最安定構造の結合長(Å)、Table VIIに各脂肪酸の DFT 計算における最安定構造の二面角(°)を示す。

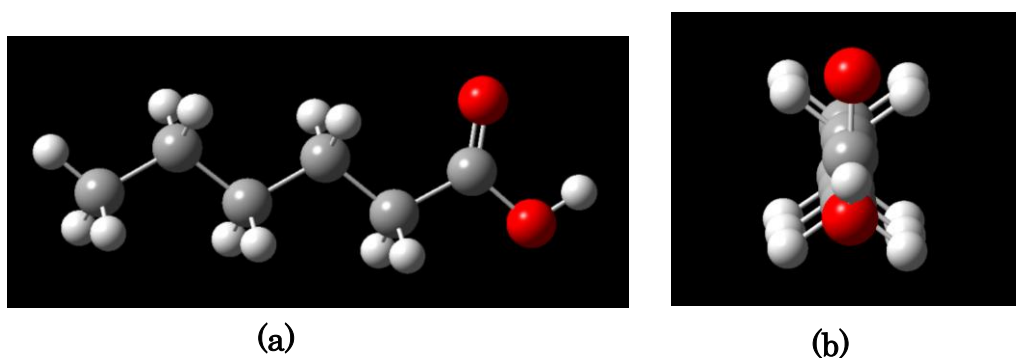


Fig. IV-12 ヘキサノ酸モノマーの DFT 計算における最安定構造

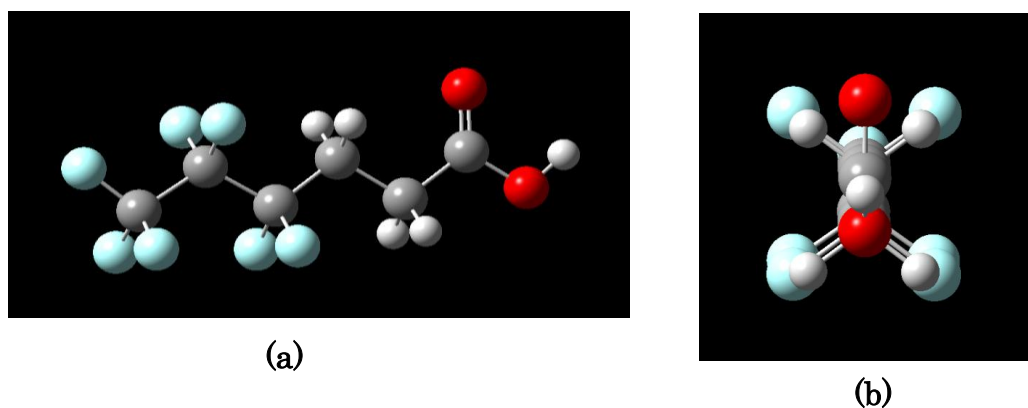


Fig. IV-13 SF-ヘキサン酸モノマーのDFT計算における最安定構造

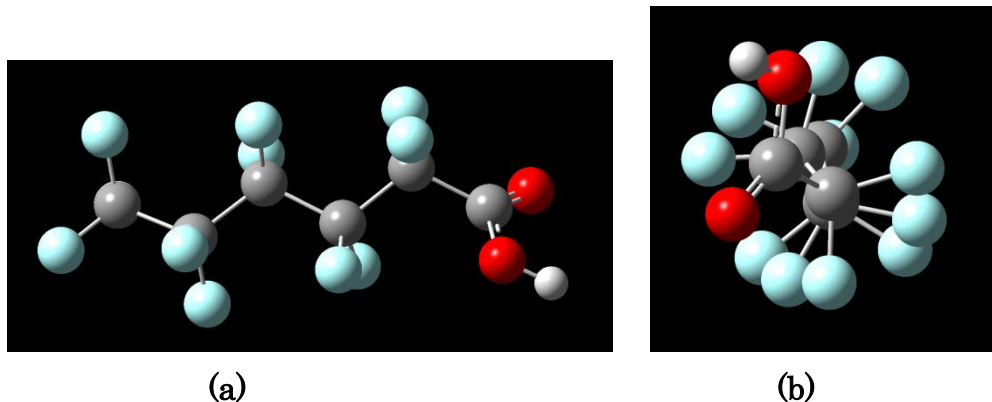


Fig. IV-14 PF-ヘキサン酸モノマーのDFT計算における最安定構造

Table VI 各脂肪酸のDFT計算における最安定構造の結合長(Å)

	結合長(平均) / Å			
	C-H	C-F	C-C	C=O
ヘキサン酸	1.09775		1.52834	1.21304
SF-ヘキサン酸	1.094055	1.35642	1.53553	1.21259
PF-ヘキサン酸		1.35151	1.56447	1.20163

Table VII各脂肪酸のDFT計算における最安定構造の二面角(°)

	二面角(°)			
	O-C1-C2-C3	C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C5	C3-C4-C5-C6
ヘキサン酸	-179.99	-179.998	180	180
SF-ヘキサン酸	-179.993	-179.994	-179.995	-179.992
PF-ヘキサン酸	-66.235	-162.406	-163.567	-163.567

Fig. IV-12 ~ IV-14 の(b)は(a)をカルボキシル基側から見た図である。

Fig. IV-12 ~ 14 を見ると、ヘキサン酸やSF-ヘキサン酸は all-trans 構造をとるのに対し、PF-ヘキサン酸はねじれ構造をとることが分かった。これは、Table VI, VIIに示す各脂肪酸のDFT計算における最安定構造の結合長(Å)と二

面角(°)からも明らかである。PF-ヘキサン酸はカルボキシル基のとなりの炭素をフッ素化されているため、このフッ素とカルボキシル基が反発しあいねじれると考えられる。

次に、Fig. IV-15～IV-17 に真空中での各脂肪酸のダイマーの最安定構造を示す。

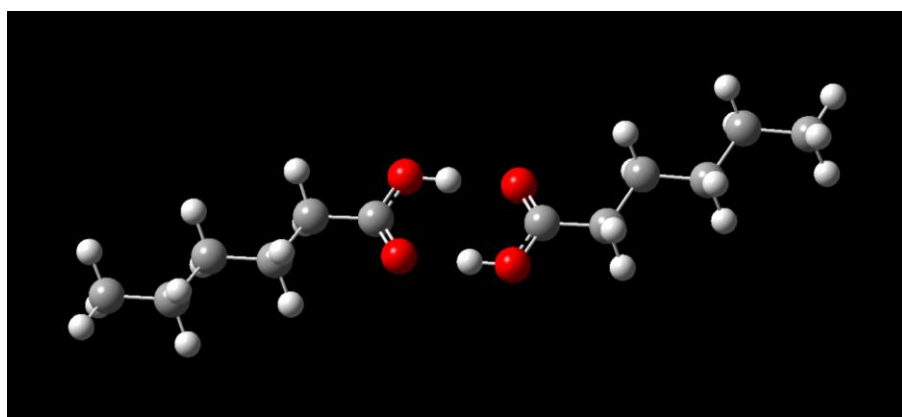


Fig. IV-15 ヘキサン酸ダイマーのDFT計算における最安定構造

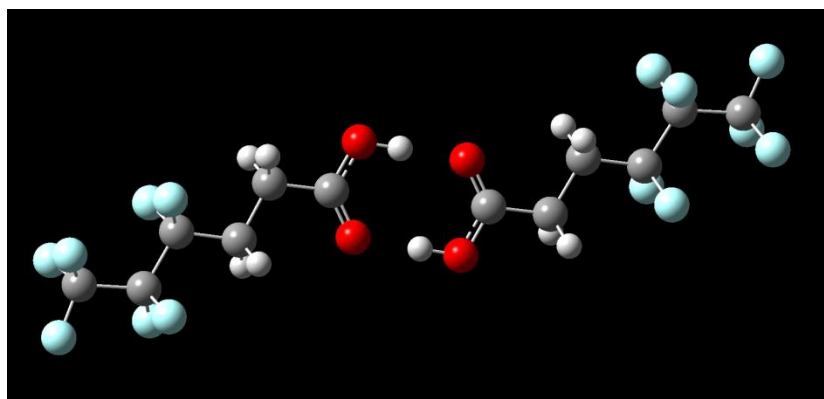
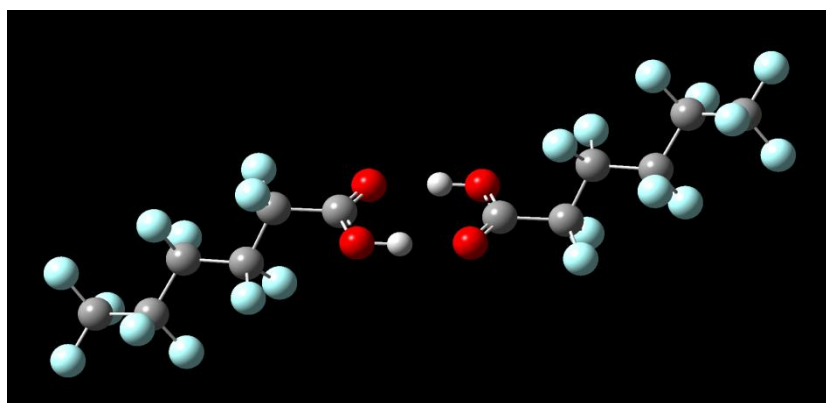


Fig. IV-16 SF-ヘキサン酸ダイマーのDFT計算における最安定構造



**Fig. IV-17** PF-ヘキサン酸ダイマーの DFT 計算における最安定構造  
 ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸のダイマーはそれぞれ Fig. IV-15~IV-17 のような最安定構造をとることが分かった。次に、Table VIII に各脂肪酸のダイマーの最安定構造における C=O, O-H, C=O $\cdots$ H-O の結合長 (Å)を示す。

**Table VIII** 各脂肪酸のダイマーの最安定構造の結合長(Å)

	結合長 / Å		
	C=O	O-H	C=O $\cdots$ H-O
ヘキサン酸	1.23342	1.00474	1.65394
SF-ヘキサン酸	1.23316	1.00463	1.65411
PF-ヘキサン酸	1.22104	1.00474	1.65918

Table VIIIから、ダイマーを形成すると O-H の距離はどの脂肪酸においてもほぼ同じだが、C=O の距離は PF-ヘキサン酸が少し短く、C=O $\cdots$ H-O の距離は PF-ヘキサン酸が少し長くなることが分かった。さらに、これらのダイマーを形成する際の結合エネルギーを算出した。

2つの分子 A,B が相互作用し化合物 AB を生成する場合、A と B の間の結合エネルギー  $BE$  は次のように表される。

$$BE = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (19)$$



ここで、 $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_{AB}$  はそれぞれ A, B, AB のエネルギーである。

結合エネルギーの計算には DFT 計算による振動数計算の結果から得られる零点エネルギーを用いる。分子 AB の計算では、原子は自分以外の基底関数(A ならば B の基底関数)も使うので電子状態がよりよく記述され、A と B それぞれ個別に計算した場合よりも大きく安定したエネルギーが得られる。つまり、結合エネルギーが過大評価されることになる。この誤差を基底関数重ね合わせ誤差(Basis Set Superposition Error , BSSE)と呼ばれる。よって、分子 AB の計算結果の零点エネルギーから BSSE を引く必要がある。BSSE は Counterpoise キーワードを用いて見積もることが出来る。

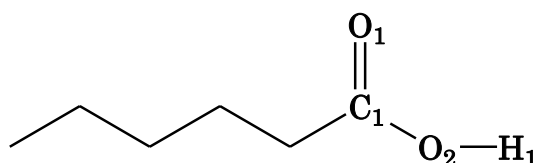
今回はモノマーがダイマーになる場合なので、ダイマーの零点エネルギーからモノマーの零点エネルギーの 2 倍を引けばよいことになる。しかし、ダイマーの零点エネルギーから BSSE を引く必要がある。

Table IX に各脂肪酸の真空中でのダイマー形成の結合エネルギーを、Table X に各脂肪酸のモノマー、ダイマーにおける C, H, O の電荷を示す。

**Table IX** 各脂肪酸の真空中でのダイマー形成の結合エネルギー

	結合エネルギー(kJ mol <sup>-1</sup> )
ヘキサン酸	59.1
SF-ヘキサン酸	58.4
PF-ヘキサン酸	55.0

Table X 各脂肪酸のモノマー、ダイマーにおける C, H, O の電荷



		電荷			
		C <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>
ヘキサン酸	モノマー	0.8162	-0.60916	-7.325	0.51808
	ダイマー	0.84834	-0.67537	-0.72282	0.53636
SF-ヘキサン酸	モノマー	0.81589	-0.6051	-0.72317	0.52329
	ダイマー	0.85176	-0.67396	-0.71637	0.53977
PF-ヘキサン酸	モノマー	0.75676	-0.53819	-0.69739	0.53179
	ダイマー	0.79482	-0.61569	-0.68377	0.54329

Table IXを見ると、ヘキサン酸と SF-ヘキサン酸の結合エネルギーは同じぐらいであったが、PF-ヘキサン酸は少し小さいことが分かる。また、Table Xを見ると、モノマーがダイマーになると C<sub>1</sub> と H<sub>1</sub> の正電荷、O<sub>1</sub> の負電荷が大きくなり、O<sub>2</sub> の負電荷が小さくなることが分かる。さらに、PF-ヘキサン酸はヘキサン酸や SF-ヘキサン酸に比べて C<sub>1</sub> の正電荷、O<sub>1</sub> と O<sub>2</sub> の負電荷が小さくなり、H<sub>1</sub> の正電荷は少し大きくなることが分かった。これらのことが、PF-ヘキサン酸のみ水素結合の様式が異なることの一因となっている。最安定構造と結合エネルギーの結果から、PF-ヘキサン酸のようにカルボキシル基の隣の炭素がフッ素化されると、カルボキシル基とそのフッ素の反発によって最安定構造がねじれ構造になり、その反発が水素結合に影響を与えていることが明らかになった。

次に、Fig. IV-18~23 に各脂肪酸の DFT 計算による振動数計算の結果を、Table XI に各脂肪酸の実測及び DFT 計算による C=O 伸縮振動の振動数を示す。

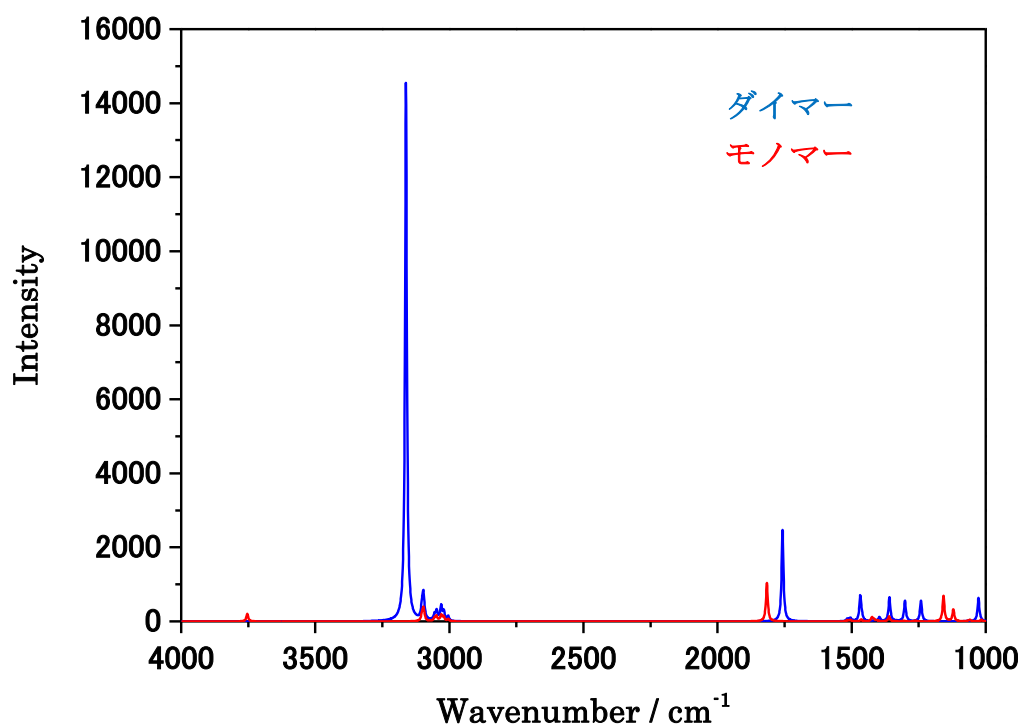


Fig. IV-18 ヘキサン酸の真空中における振動数計算結果

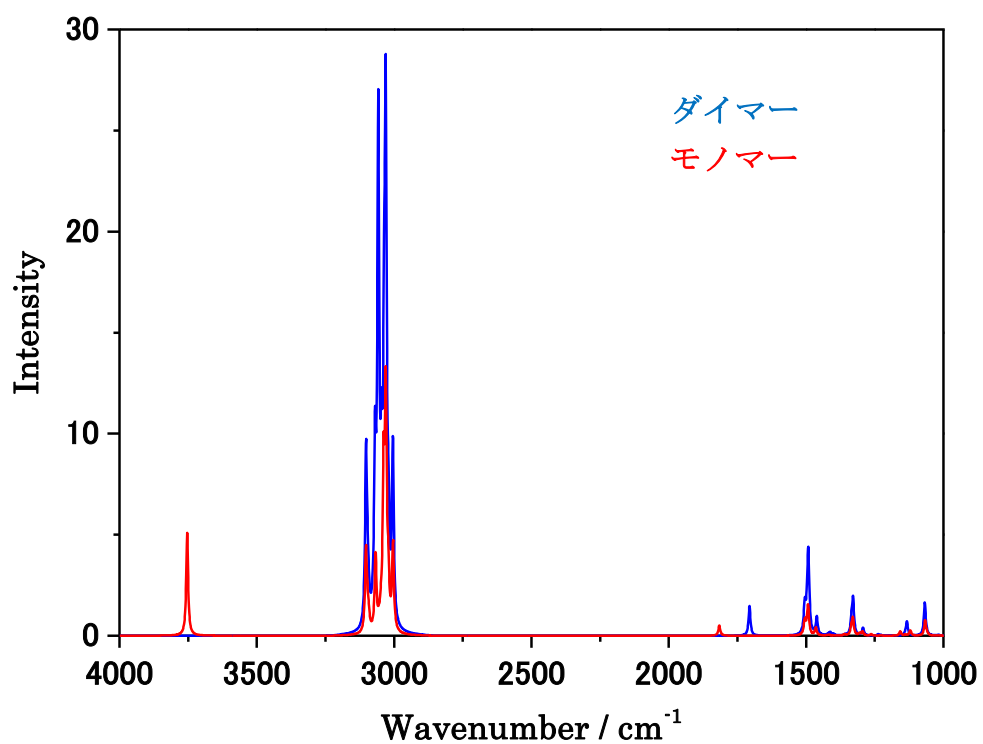


Fig. IV-19 ヘキサン酸の真空中における振動数計算結果(ラマン)

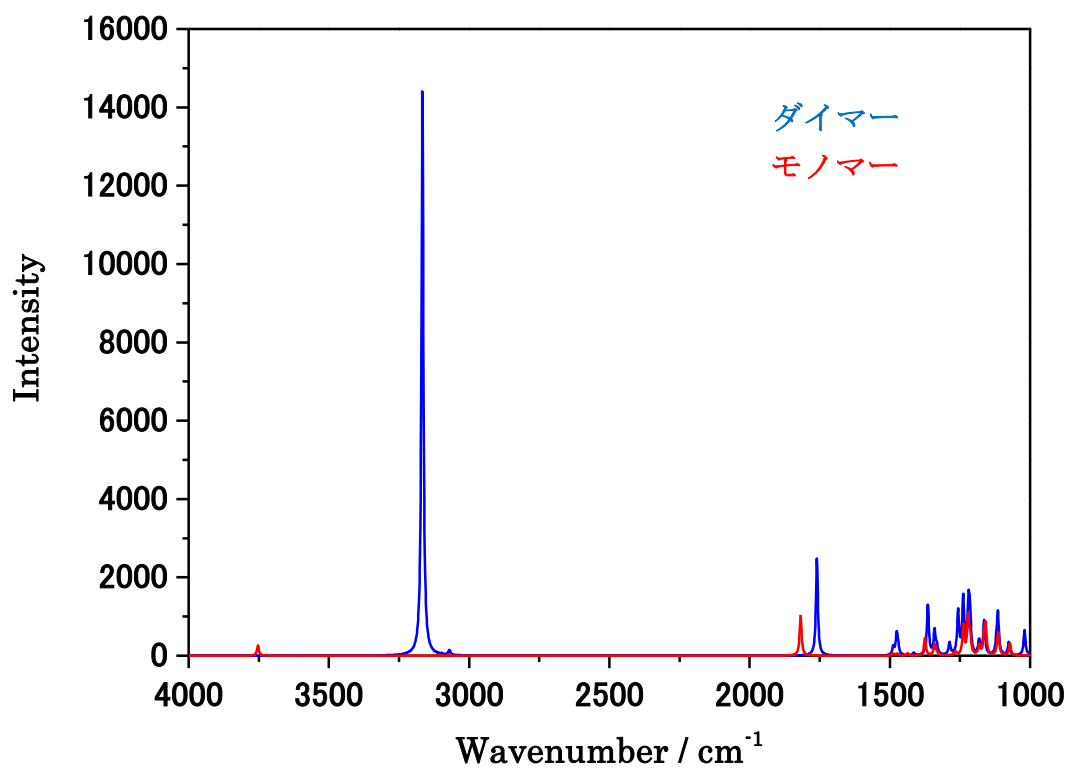


Fig. IV-20 SF-ヘキサン酸の真空中における振動数計算結果

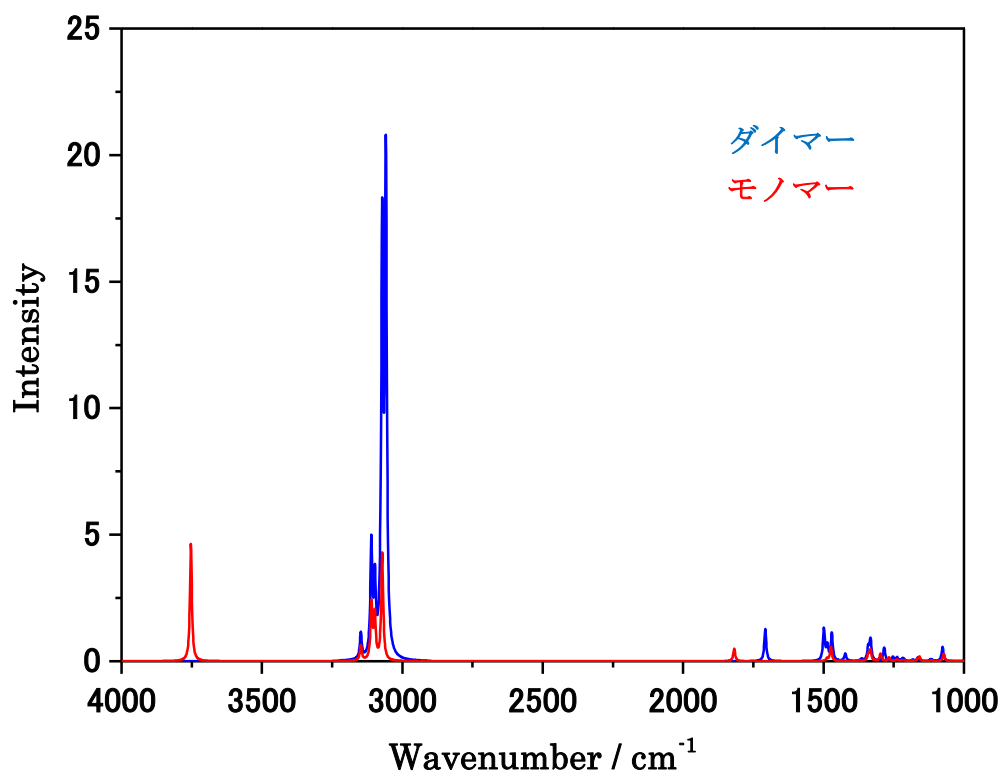


Fig. IV-21 SF-ヘキサン酸の真空中における振動数計算結果(ラマン)

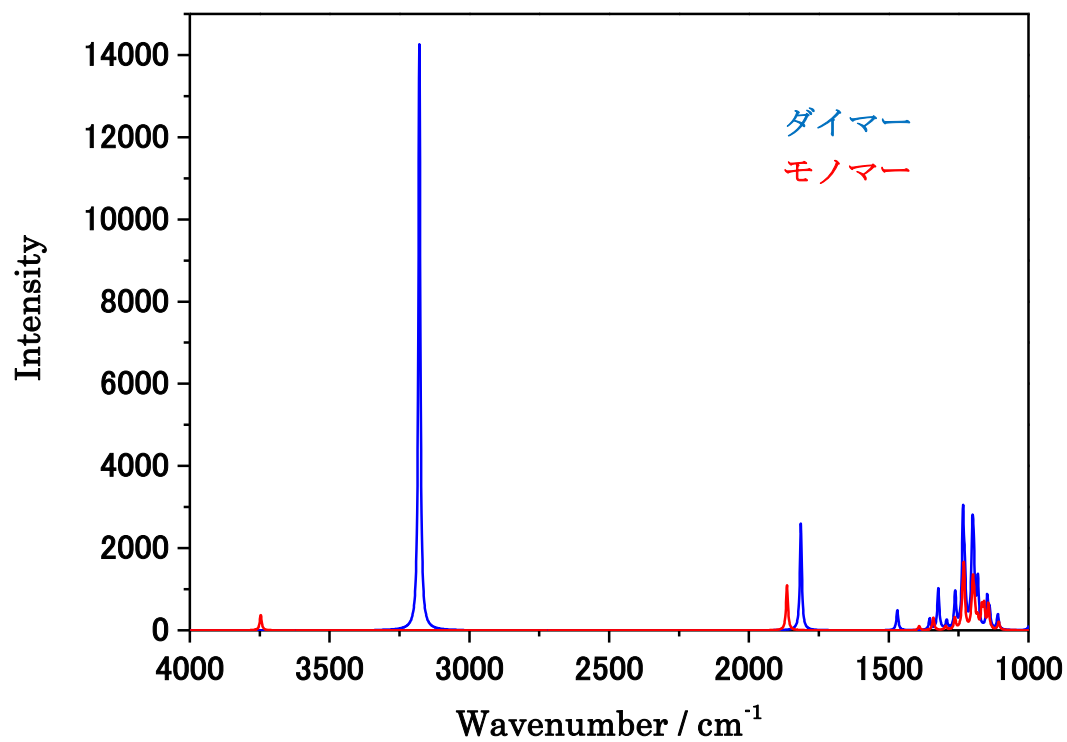


Fig. IV-22 PF-ヘキサン酸の真空中における振動数計算結果

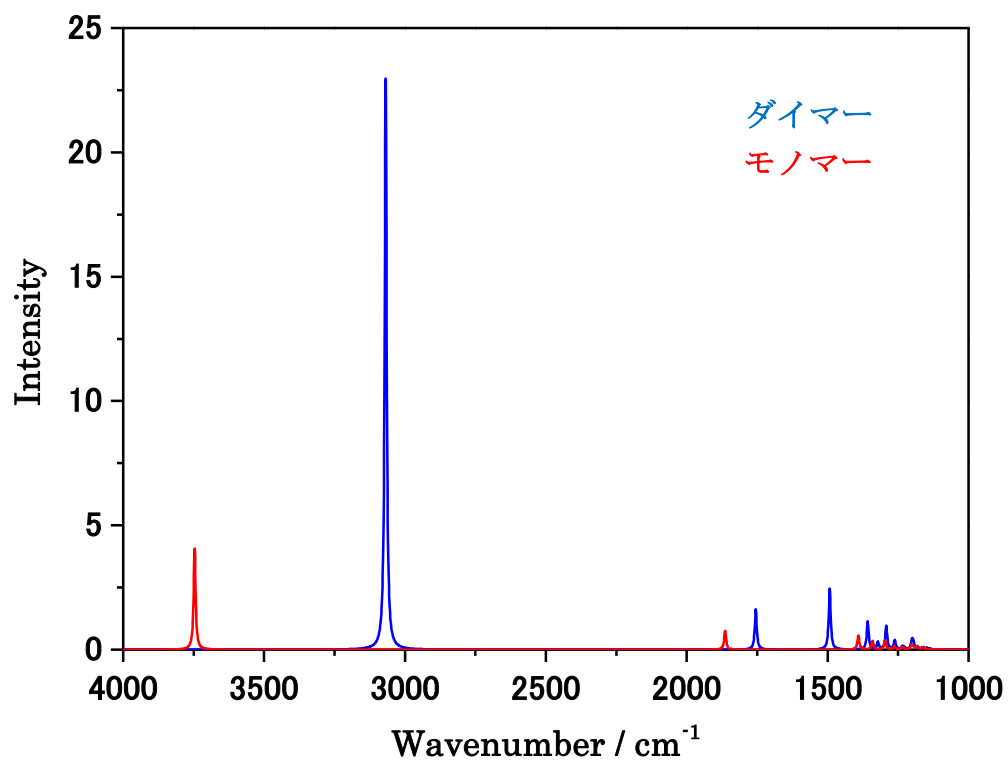


Fig. IV-23 PF-ヘキサン酸の真空中における振動数計算結果(ラマン)

Table XI 各脂肪酸の実測と DFT 計算による C=O 伸縮振動数

		振動数 / cm <sup>-1</sup>						
		実測				DFT 計算		
		ダイマー-C=O		モノマー C=O		ダイマー-C=O		モノマー C=O
		対称 伸縮	逆対称 伸縮			対称 伸縮	逆対称 伸縮	
ヘキサン酸	融液	1656	1709		真空中	1706	1758	1816
	溶液		1710	1758	CCl <sub>4</sub> 中	1693	1734	1779
SF-ヘキサン酸	融液		1721		真空中	1707	1760	1818
	溶液		1720	1763	CCl <sub>4</sub> 中	1692	1737	1788
	固体	1655	1708					
PF-ヘキサン酸	融液	1768	1773		真空中	1755	1814	1864
	溶液		1770	1804	CCl <sub>4</sub> 中	1738	1790	1840

Fig. IV-18 の IR では、ヘキサン酸のダイマーとモノマーの C=O 伸縮振動のバンドがそれぞれ、 $1758, 1816 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。同様に、Fig. IV-19 のラマンでは、 $1706, 1816 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。

Fig. IV-20 の IR では、SF-ヘキサン酸のダイマーとモノマーの C=O 伸縮振動のバンドがそれぞれ  $1760, 1818 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。同様に、Fig. IV-21 のラマンでは  $1707, 1818 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。

Fig. IV-22 の IR では、PF-ヘキサン酸のダイマーとモノマーの C=O 伸縮振動のバンドがそれぞれ  $1814, 1864 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。同様に、Fig. IV-23 のラマンでは  $1755, 1864 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。

Table XI の DFT 計算の結果は真空中で計算したものを融液、連続誘電体モデルとして四塩化炭素中で計算したものを溶液とした。Table X I から、実測と DFT 計算では振動数が異なっていたが、ヘキサンにおいては対称伸縮と逆対称伸縮の振動数の差が実測と DFT 計算でどちらも約  $53 \text{ cm}^{-1}$ でほぼ同じで、SF-ヘキサン酸も実測は固体での測定結果ではあるが DFT 計算とほぼ同じで

53 cm<sup>-1</sup>であった。一方、PF-ヘキサ酸は対称伸縮と逆対称伸縮の振動数の差が実測では 5 cm<sup>-1</sup>であるのに対し、DFT 計算では 59 cm<sup>-1</sup>と大きく異なっていた。これは、DFT 計算は最安定構造を用いて振動数計算したため、対称的なダイマーとして計算されており、非対称なダイマーを考慮していないためと考えられる。

#### IV-4-6 分子動力学(MD)計算<sup>(41)</sup>

分子動力学法とは分子シミュレーション法の1つで、物質系を構成する粒子1つ1つに対する運動方程式をコンピューターを使って数値的に解いて、位置、速度、エネルギーなどの時間変化を追跡する方法である。

分子動力学(MD)計算は計算プログラムに Amber12 を用い、力場には Amber 力場 GAFF を用いて行った。計算は、NPT 一定条件、周期境界条件で、分子数はそれぞれヘキサン酸が 1482 個、SF-ヘキサン酸が 1454 個、PF-ヘキサン酸が 1318 個用いて 0.5 fs ステップで 500 ps 以上実行した。Amber に付属の解析プログラムを用いて、自己拡散係数、動径分布関数、二面角の時間変化、水素結合について検討した。

最初に、今回の MD 計算に用いた Amber 力場 GAFF の計算の妥当性の確認を行った。まず、MD 計算によって算出される密度と実測の密度を比較した。Table XII に各脂肪酸の Amber 力場による MD 計算と実測の密度を示す

Table XII 各脂肪酸の MD 計算と実測の密度

	密度 / g cm <sup>-3</sup>	
	MD 計算	実測(20℃)
ヘキサン酸	0.94	0.95
SF-ヘキサン酸	1.51	1.51
PF-ヘキサン酸	1.76	1.76

その結果、MD 計算により算出された密度は実測とほぼ同じ値が得られた。また、初期配置として二量体を配置した場合と単量体を配置した場合で、平衡状態における結果が同じになることも確認した。

次に、Amber 力場による MD 計算と量子化学計算(DFT 計算)により得られた最適化構造を比較した。



Fig. IV-24 に Amber 力場による MD 計算と DFT 計算による最適化構造を示す。

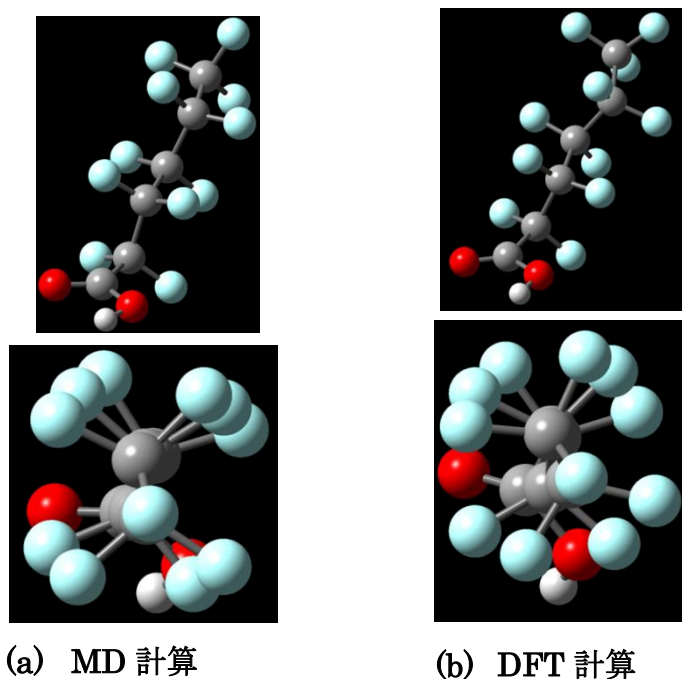


Fig. IV-24 (a) MD 計算と(b) DFT 計算による PF-ヘキサン酸の最適化構造

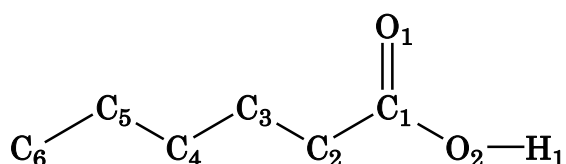
Fig. IV-24 から、Amber 力場による MD 計算と DFT 計算で最適化構造はどちらもねじれ構造をとっていることが分かる。さらに、DFT 計算と MD 計算で得られた最適化構造の結合長(Å)と二面角(°)を比較した。Table X IIIとX IV のそれぞれ各脂肪酸の DFT 計算と MD 計算における最適化構造の結合長(Å)と二面角(°)を示す。

Table XIII 各脂肪酸の DFT 計算と MD 計算における結合長(Å)

	結合長(平均) / Å					
	C-H		C-F		C-C	
	DFT	MD	DFT	MD	DFT	MD
ヘキサン酸	1.09775	1.09285			1.52834	1.53658
SF-ヘキサン酸	1.094055	1.09252	1.35642	1.34888	1.53553	1.54965
PF-ヘキサン酸			1.35151	1.34853	1.56447	1.55644

	結合長 / Å			
	C=O		O-H	
	DFT	MD	DFT	MD
ヘキサン酸	1.21304	1.20716	0.97232	0.97226
SF-ヘキサン酸	1.21259	1.21181	0.97257	0.99397
PF-ヘキサン酸	1.20163	1.22053	0.97345	0.99574

Table XIV 各脂肪酸の DFT 計算と MD 計算における二面角(° )



	二面角(° )							
	O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>		C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	
	DFT	MD	DFT	MD	DFT	MD	DFT	MD
ヘキサン酸	-179.99	-179.986	-179.998	-179.999	180	179.969	180	179.977
SF-ヘキサン酸	-179.993	179.939	-179.994	-179.983	-179.995	-179.99	-179.992	-179.96
PF-ヘキサン酸	-66.235	-84.065	-162.406	-169.912	-163.567	-168.569	-163.567	-168.94

Table XIIIから、どの脂肪酸においても DFT 計算と MD 計算による最適化構造の結合長はほぼ同じであることが分かった。また、Table XIVではヘキサン酸やSF-ヘキサン酸では DFT 計算と MD 計算による最適化構造の二面角もほぼ一緒であったが、PF-ヘキサン酸の O<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> の二面角が DFT 計算と MD 計算で異なっていた。これは、DFT 計算と MD 計算で PF-ヘキサン酸のねじれ方が異なっていることを示す。しかし、PF-ヘキサン酸がねじれ構造をとるという点では同じなので、今回の MD 計算に Amber 力場を用いても問題ないと考えられる。

次に、フッ化炭素の剛直さについて調べるために、各脂肪酸の MD 計算中の

二面角(°)の時間変化を比較した。Fig. IV-25 に各脂肪酸の MD 計算中の 1 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化を示す。

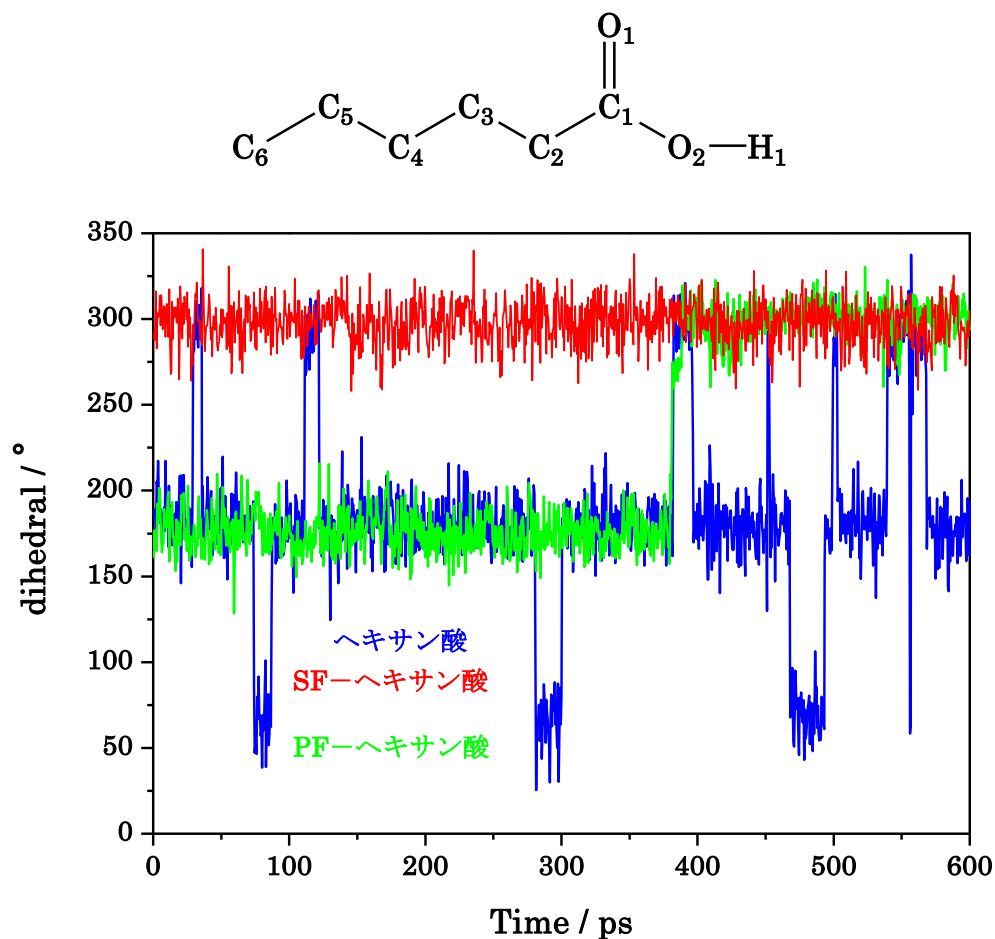


Fig. IV-25 各脂肪酸の MD 計算中の 1 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

MD 計算中のある 1 個の分子に関して二面角の時間変化を比較したが、今回は例として 1 個目の分子の結果を示した。Fig. IV-25 から、〃キサン酸の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)は大きなねじれを何度か繰り返しているが、SF-〃キサン酸はずっと 300° 付近で一定であり、PF-〃キサン酸は初めは 180° ぐらいであったが 380 ps あたりで大きく 300° ぐらいにねじれてそのまま安定していることが分かる。これはあくまである 1 つの分子の例であり、他の分子は異なる

が、二面角の変化の頻度については他の分子でも同じであった。つまりヘキサン酸の持つ炭化水素鎖よりも SF-ヘキサン酸や PF-ヘキサン酸の持つフッ化炭素鎖のほうが剛直であると考えられる。これは、同じ分子の他の二面角や他の分子でもほぼ同じような結果が得られていることから明らかである。

次に MD 計算結果から自己拡散係数を求めた。自己拡散係数の算出には、平均二乗変位(MSD)を用いた((20)式)。平均二乗変位(MSD)とは、時刻  $t_0$  に位置  $\mathbf{r}(t_0)$  にいた粒子が拡散により時間  $t$  経過後に  $\mathbf{r}(t_0+t)$  に移動したとき、この変位の二乗を時間  $t_0$  について平均した量である。温度は 303 ~373K の間を 10K 刻みで行った。計算結果は同温度で 5 回繰り返し計算を行いその平均を用いた。

$$\langle |\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle = 4D \cdot t \quad (20)$$

Fig. IV-26 にヘキサン酸の 333 K での平均二乗変位(MSD)を示す。

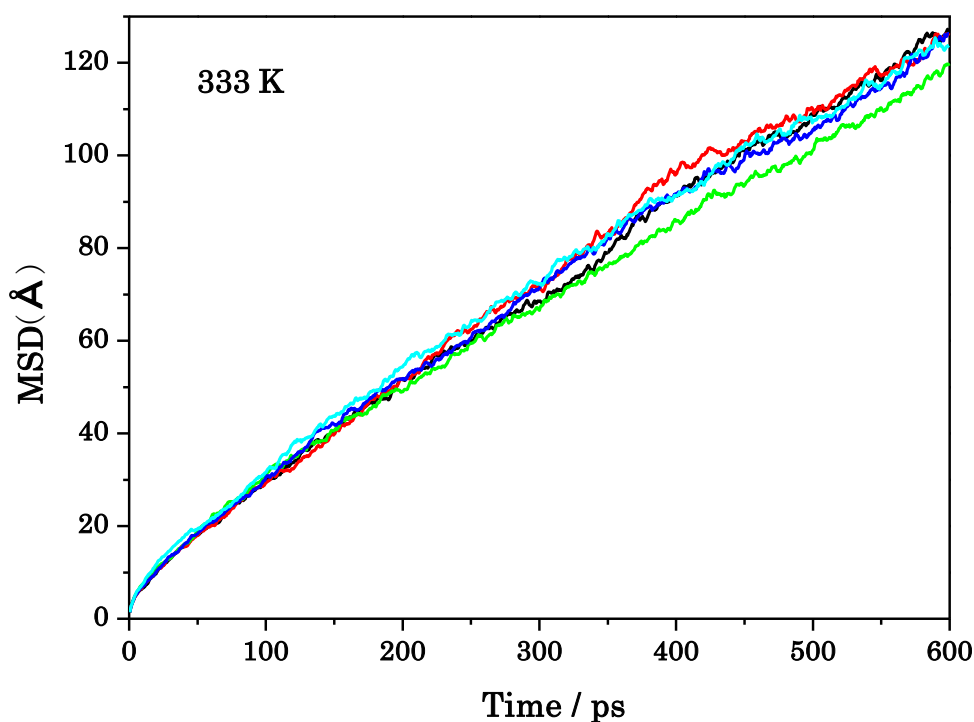


Fig. IV-26 ヘキサン酸の平均二乗変位

この結果は、数回計算したもので、これらの平均を 100 ～ 600ps の範囲でフィットすることにより傾きを求め、並進拡散係数を求めた。他の温度、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸についても同様の解析を行った。

Fig. IV-27 に各脂肪酸の実測と MD 計算における自己拡散係数を示す。

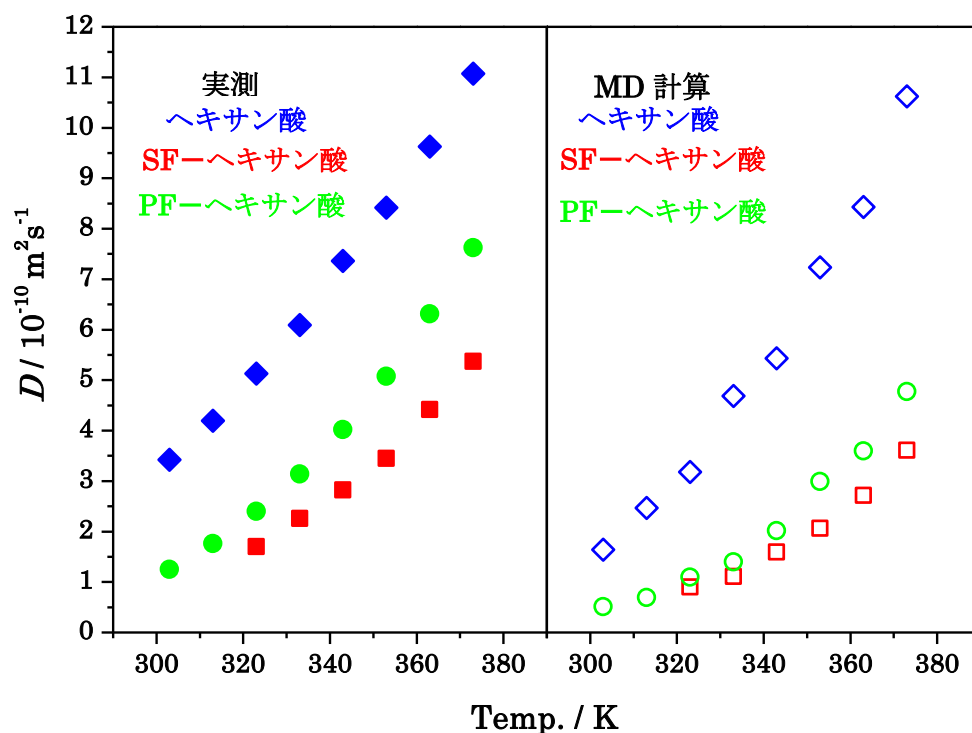


Fig. IV-27 各脂肪酸の実測と MD 計算における自己拡散係数

Fig. IV-27 から、MD 計算による並進拡散係数は絶対値は実測よりも小さくなったが、その傾向はヘキサン酸>SF-ヘキサン酸>PF-ヘキサン酸の順で実測と同じであることが分かった。次に、得られた各脂肪酸の自己拡散係数と MD 計算による並進拡散係数をアレニウスプロットすることにより見かけ活性化エネルギー  $\Delta E_{app}$  を求めた。

$$\ln D = \frac{-\Delta E_{app}}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (21)$$

Fig. IV-28 に各脂肪酸の実測と MD 計算による自己拡散係数を用いたアレニウスプロットを示す。

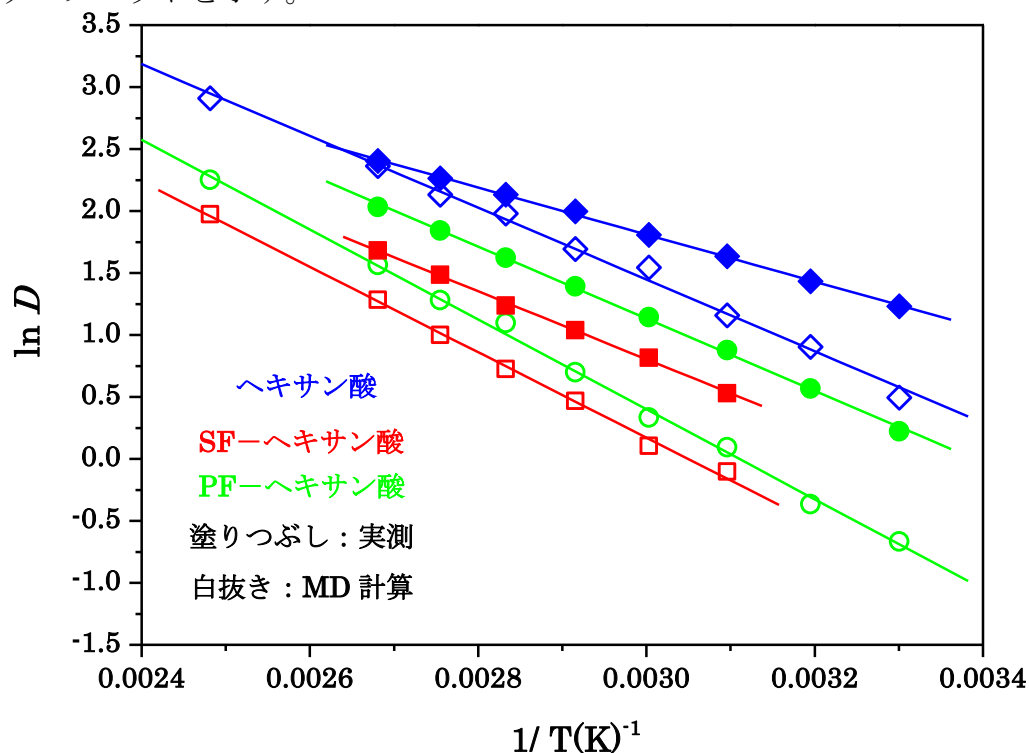


Fig. IV-28 各脂肪酸の自己拡散係数と MD 計算による拡散係数のアレニウスプロット

このアレニウスプロットの傾きから見かけの活性化エネルギー  $\Delta E_{app}$  を算出した。

Table XV 各脂肪酸の自己拡散係数と MD 計算による並進拡散係数から算出した見かけの活性化エネルギー  $\Delta E_{app}$

	$\Delta E_{app} / \text{kJ mol}^{-1}$	
	実測	MD 計算
へキサン酸	15.8	24.1
PF-へキサン酸	24.2	30.0
SF-へキサン酸	22.8	28.6

Table XV の結果から、実測と MD 計算では見かけの活性化エネルギー  $\Delta E_{app}$  の絶対値は異なるが、その傾向は PF-へキサン酸 > SF-へキサン酸 > へキサン酸の順で同じであった。この結果から融液中の分子挙動について MD 計算が

比較的よく再現できていると考えられる。そこで、MD 計算結果から水素結合について調べるために、動径分布関数を求めた。

動径分布関数とは、注目する粒子から距離  $r$  のところにある厚さ  $dr$  の球殻中に存在する他の粒子の平均粒子数が  $4\pi r^2 \rho g(r) dr$  になるように定義した量である。ここで、 $\rho$  は対象系全体の平均数密度を表している。たとえば、 $g(r) = 0$  の場合、着目している粒子から距離  $r$  もところに他の粒子は存在しないことを示す。 $g(r) = 1$  であれば距離  $r$  での数密度は平均の数密度に等しく、 $g(r) = 2$  であれば平均数密度の 2 倍になっていることを示す。つまり、 $g(r)$  の値が大きい距離にはより多くの粒子が存在していることを意味する。今回の場合、距離  $r$  は各脂肪酸の水酸基の H と C=O 基の O 原子の間の距離として計算した。

Fig. IV-29 に各脂肪酸の MD 計算により求めた動径分布関数を示す。

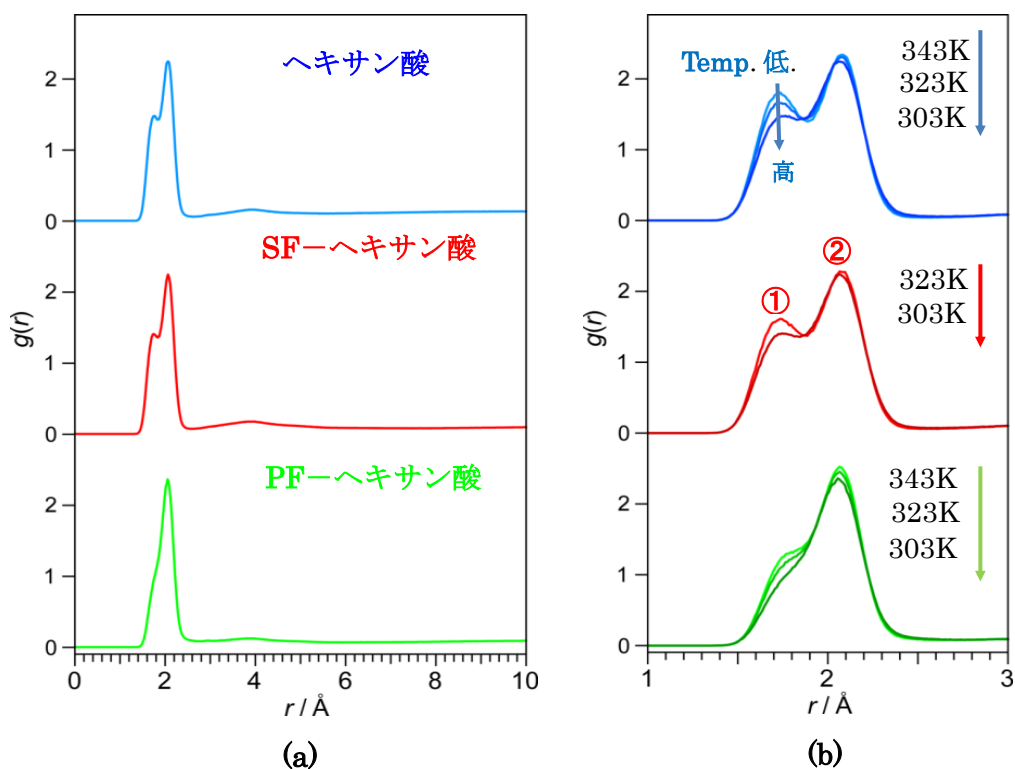
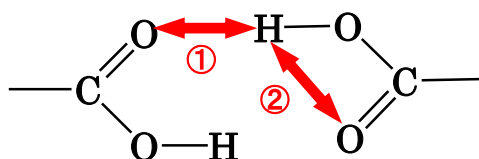


Fig. IV-29 各脂肪酸の MD 計算により求めた動径分布関数  
(a) 323 K (b)  $1 \leq r \leq 3 \text{ \AA}$  の領域を拡大したもの

Fig. IV-29 の結果、 $g(r)$  に  $1.7 \text{ \AA}$  (①) と  $2 \text{ \AA}$  (②) の 2 つのピークが見られた。これは、分子間の水酸基の H と C=O 基の O と分子内の水酸基の H と C=O 基の O の距離があるためである。ここで、DFT 計算による最適化構造によると、分子内の水酸基の H と C=O 基の O の距離は  $1.65 \text{ \AA}$ 、分子間の水酸基の H と C=O 基の O の距離が  $2.6 \text{ \AA}$  であることから、①が分子間、②が分子内の水酸基の H と C=O 基の O の距離であると帰属した。今回は水素結合に注目したいので①を見ると、PF-ヘキサノ酸はヘキサノ酸や SF-ヘキサノ酸に比べて  $g(r)$  の値 が小さいことが分かる。つまり、PF-ヘキサノ酸は融液中ではヘキサ



ン酸や SF-ヘキサン酸より水素結合が少ないと考えられる。しかし、ATR-IR とラマンの結果で PF-ヘキサン酸も融液中ではモノマーはほとんど存在していないことが分かっているので、PF-ヘキサン酸は融液中では水素結合が 1 つ切れた状態(例えば Fig. IV-30 のような状態)で存在していると考えられる。(Fig. IV-30 は模式的な図であり、局所安定構造ではない)

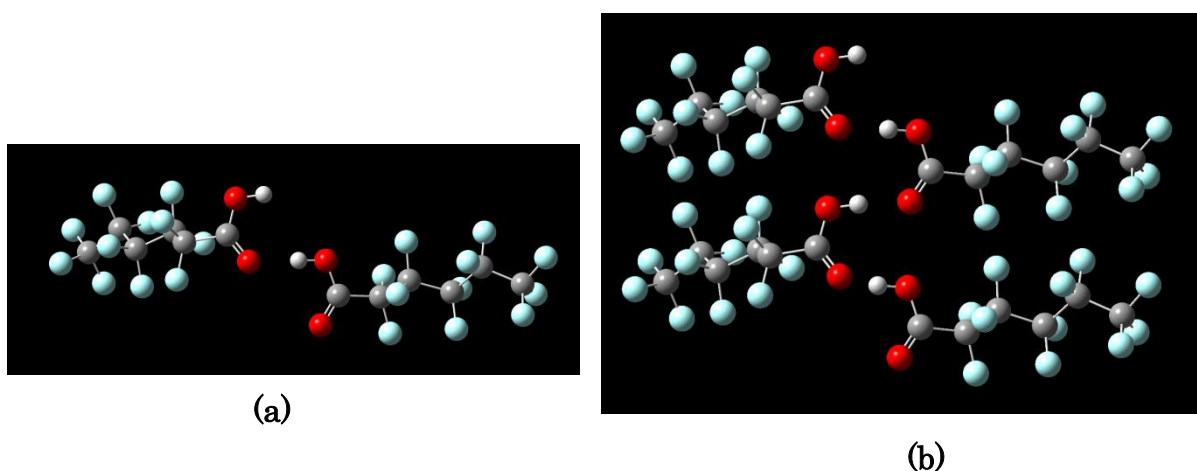


Fig. IV-30 PF-ヘキサン酸の非対称ダイマーの模式図

実際には水素結合は融液中では切れたり生成したりを繰り返していると考えられる。従って、融液の対象は水素結合が 1 つ切れた異性体が存在していると考えerのではなく、平均をとると対称的に 2 つの水素結合をとっている構造をしている時間が短くなり、1 つだけ結合している時間が長くなっていると考えの方が良い。

PF-ヘキサン酸は融液中では水素結合が 1 つ切れた状態のものが存在している時間が長いと考えると、ダイマー構造の対称性が保たれていないという ATR-IR とラマン散乱スペクトルの結果とも一致する。PF-ヘキサン酸の水素結合構造は他と違うことが実験、計算両方から明らかとなった

#### IV-5 総括

本研究では、融液におけるヘキサン酸と SF-ヘキサン酸と PF-ヘキサン酸の分子挙動と液体物性を調べるために、自己拡散係数( $D$ )、DSC、ATR-IR、ラマン散乱スペクトル測定、MD 計算、DFT 計算を行った。また、溶液中でのダイマーからモノマーへの解離度  $\alpha$  を調べるために、透過法による IR 測定を行った。

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( $D$ )はヘキサン酸>SF-ヘキサン酸>PF-ヘキサン酸の順になると予測していたが、実際の自己拡散係数( $D$ )測定の結果はヘキサン酸>PF-ヘキサン酸>SF-ヘキサン酸の順であった。さらに、DSC 測定から融解のエンタルピー( $\Delta H$ )とエントロピー( $\Delta S$ )を算出したところ、PF-ヘキサン酸はヘキサン酸や SF-ヘキサン酸に比べて  $\Delta H$  や  $\Delta S$  が大きいことが分かった。以上のことから、PF-ヘキサン酸は融液中ではモノマーが多く存在しているのではないかということを示唆した。しかし、ATR-IR とラマン散乱スペクトル測定を行ったところ、PF-ヘキサン酸もヘキサン酸や SF-ヘキサン酸と同様に融液中ではモノマーはほとんど存在していないことが分かった。また、ヘキサン酸と SF-ヘキサン酸は C=O の逆対称伸縮と対称伸縮振動のバンドが交互禁制的に見られ、PF-ヘキサン酸は C=O の逆対称伸縮と対称伸縮振動のバンドが同じような位置に見られることが分かった。つまり、ヘキサン酸や SF-ヘキサン酸はダイマーの対称性が保たれているが、PF-ヘキサン酸はダイマーの対称性が崩れていることが示唆された。このダイマーの対称性の違いが自己拡散係数( $D$ )や融解のエンタルピー( $\Delta H$ )とエントロピー( $\Delta S$ )の結果に影響していると考えられる。次に、各脂肪酸の水素結合の強さを調べるために溶液中で透過法による IR 測定

を行い、ダイマーからモノマーへの解離の平衡定数を算出した。その結果、ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸、PF-ヘキサン酸の平衡定数はそれぞれ  $1.35 \times 10^{-5}$ 、 $1.46 \times 10^{-3}$ 、 $1.03 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  となり、PF-ヘキサン酸の平衡定数が一番大きくなった。つまり、溶液中では、PF-ヘキサン酸はヘキサン酸や SF-ヘキサン酸よりも解離しやすいと考えられる。さらに、得られた解離の平衡定数を用いて各脂肪酸の解離度  $\alpha$  を算出したところ、ヘキサン酸は 0.1 M で約 3 %、0.01 M で約 10 %、約  $1.56 \times 10^{-4} \text{ M}$  で約 54 %、SF-ヘキサン酸は 0.1 M で約 4 %、0.01 M で約 13 %、約  $1.56 \times 10^{-4} \text{ M}$  で 66 %、PF-ヘキサン酸は 0.1 M で約 20 %、0.01 M で約 50 %、約  $1.56 \times 10^{-4} \text{ M}$  で約 97 % がモノマーに解離していることが分かった。このことから PF-ヘキサン酸が溶液中で解離しやすいことが示唆された。

次に、DFT 計算により得られた最安定構造もヘキサン酸や SF-ヘキサン酸は all-trans 構造をとっているが、PF-ヘキサン酸はねじれ構造をとることが分かった。これは、PF-ヘキサン酸は COOH 基の隣の炭素までフッ素化されていることによるフッ素と COOH 基の電子の反発が原因と考えられる。また、PF-ヘキサン酸の結合エネルギーはヘキサン酸や SF-ヘキサン酸より小さくなることが分かった。これは、COOH 基の隣の炭素までフッ素化されたことにより COOH 基の電荷分布の変化が原因と考えられる。さらに、MD 計算を行い、自己拡散係数と動径分布関数を算出した。その結果、自己拡散係数の絶対値は実測とは異なるものの、その傾向はヘキサン酸 > PF-ヘキサン酸 > SF-ヘキサン酸の順で同じであった。また、動径分布関数では PF-ヘキサン酸の分子間水素結合の数がヘキサン酸や SF-ヘキサン酸よりも少ないことが分かった。MD 計算の結果と PF-ヘキサン酸は ATR-IR やラマン散乱スペクトルではモノマーが観測されず、交互禁制則が崩れていることを踏まえると、PF-

ヘキサン酸は水素結合が1つ切れたものが存在している時間が長いと考えられる

## IV－6 付録

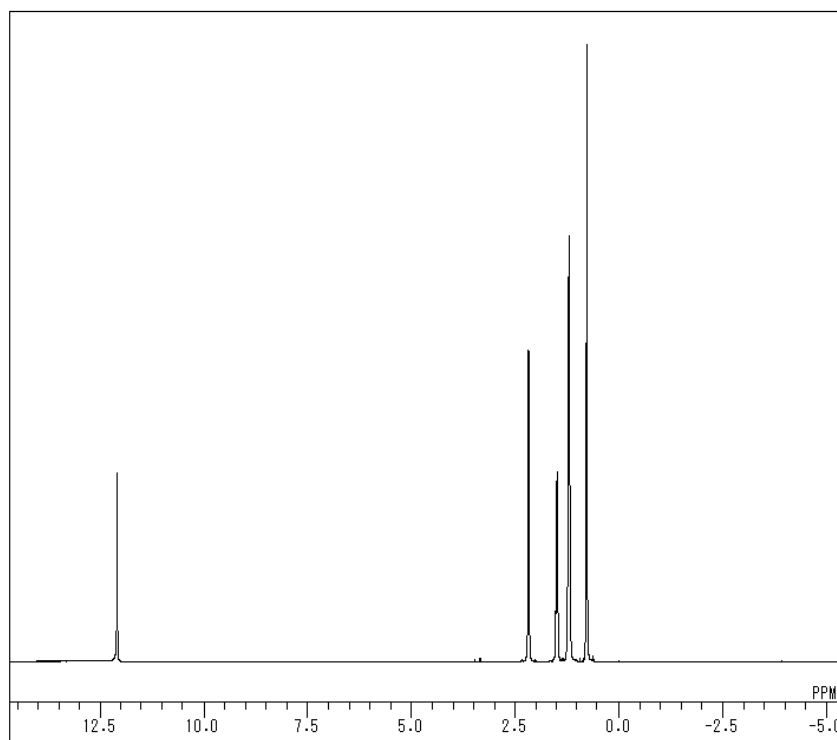


Fig. IV-31 ヘキサン酸の  $^1\text{H}$  NMR チャート

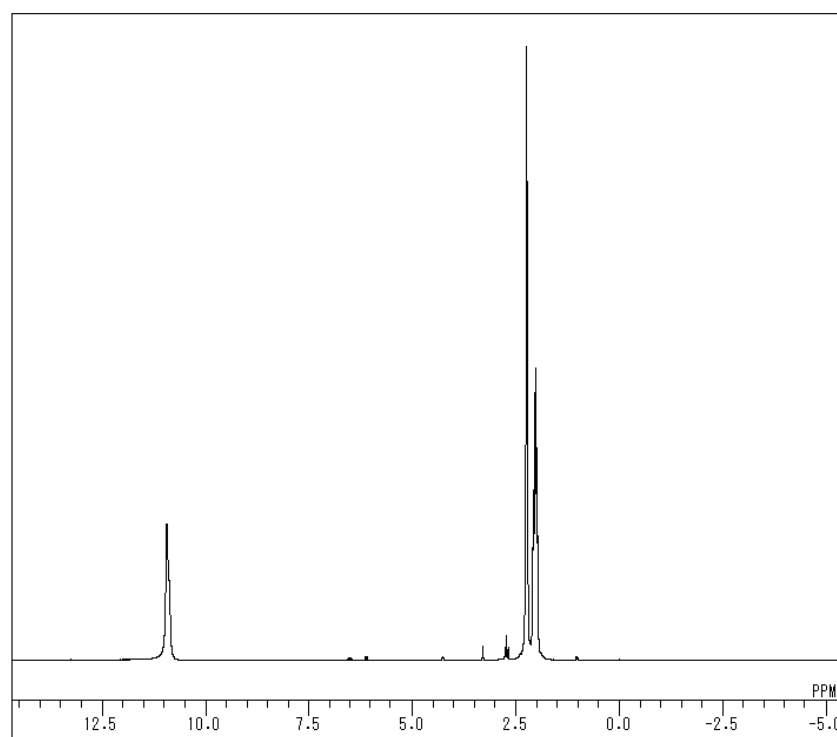


Fig. IV-32 SF-ヘキサン酸の  $^1\text{H}$  NMR チャート

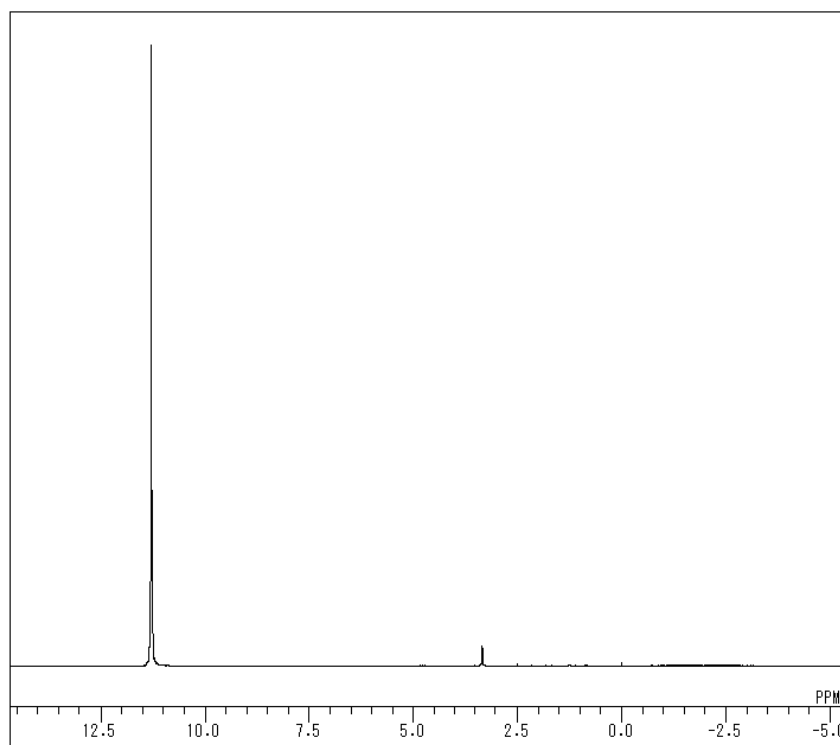


Fig. IV-33 PF-ヘキサン酸の $^1\text{H}$  NMR チャート

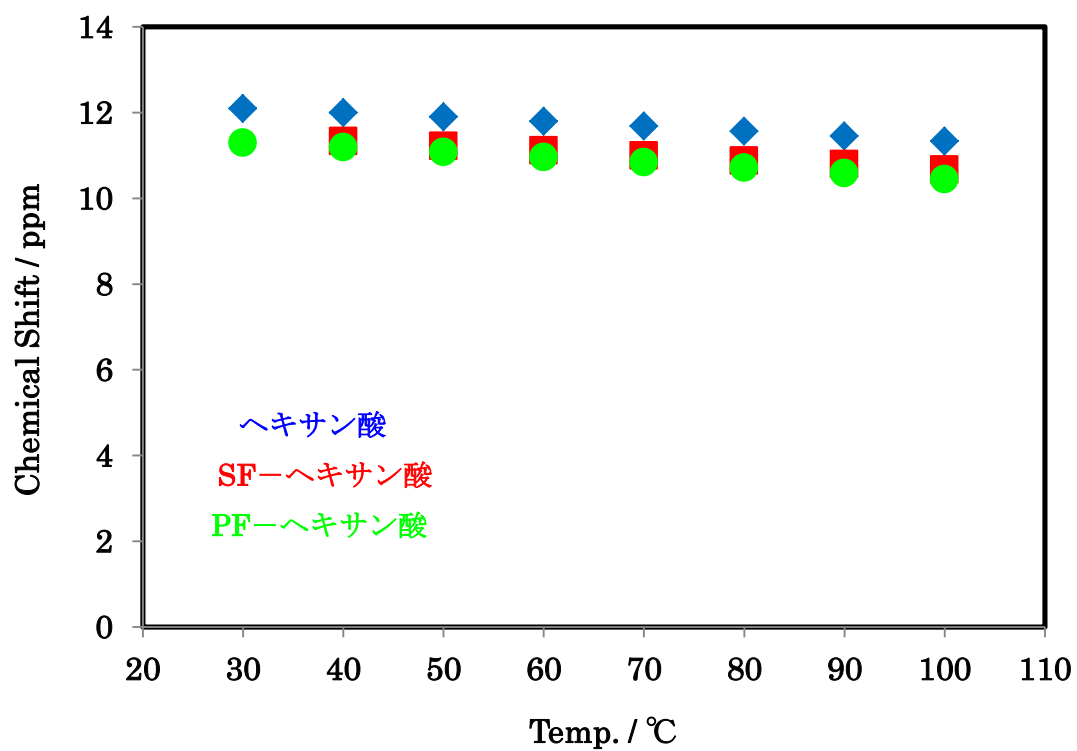


Fig. IV-34 各脂肪酸の $^1\text{H}$  NMR Chemical Shift(温度変化)

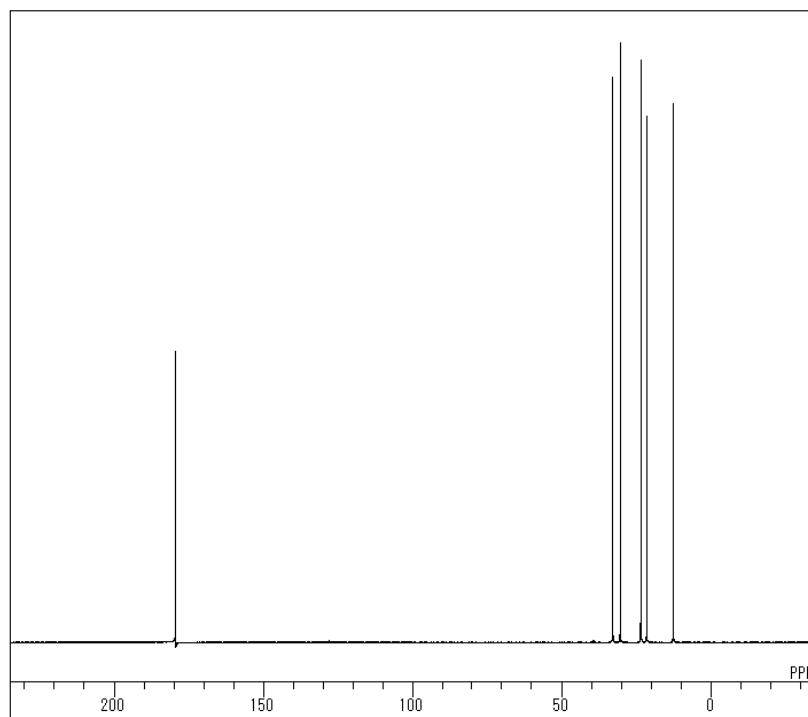


Fig. IV-35 ヘキサン酸の  $^{13}\text{C}$  NMR チャート

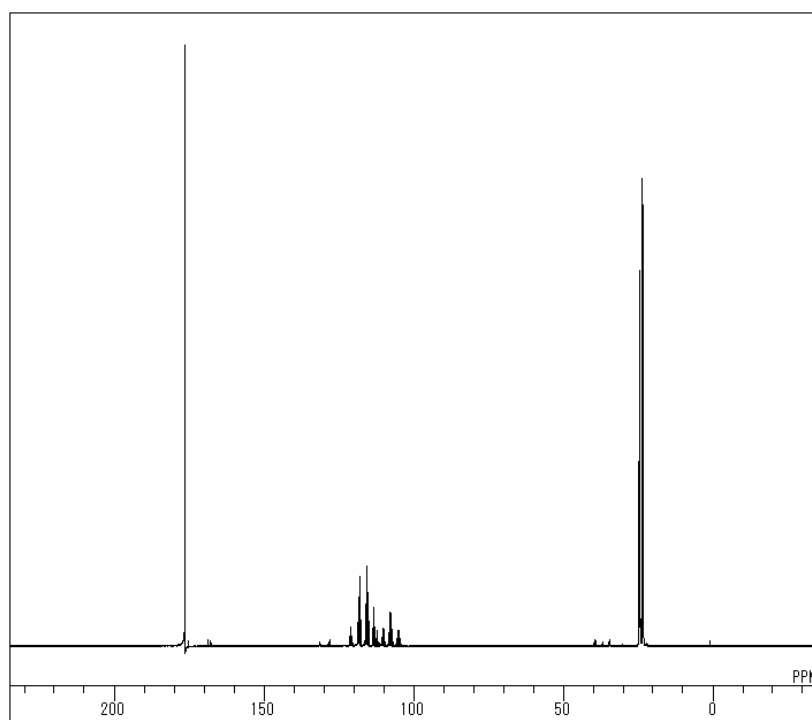


Fig. IV-36 SF-ヘキサン酸の  $^{13}\text{C}$  NMR チャート



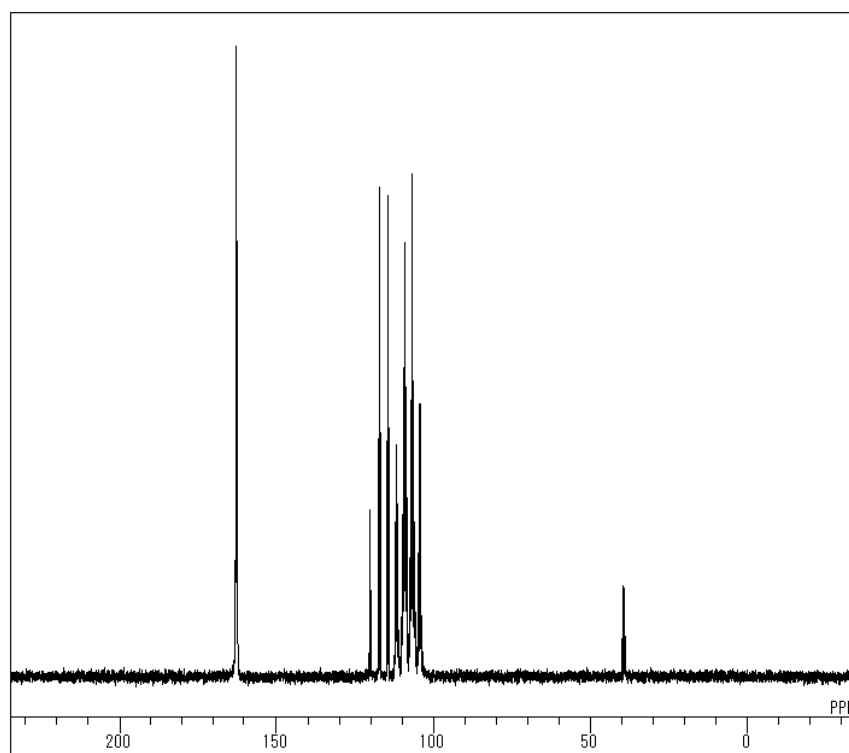


Fig. IV-37 PF-ヘキサン酸の  $^{13}\text{C}$  NMR チャート

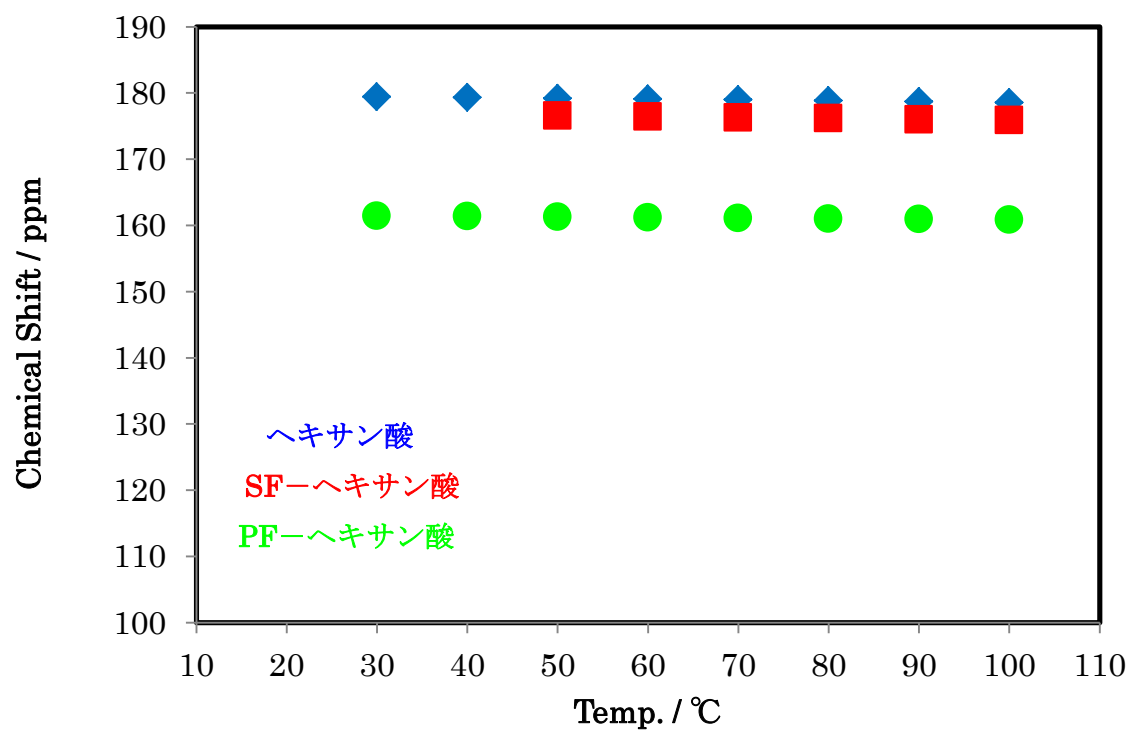


Fig. IV-38 各脂肪酸の  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shift(温度変化)

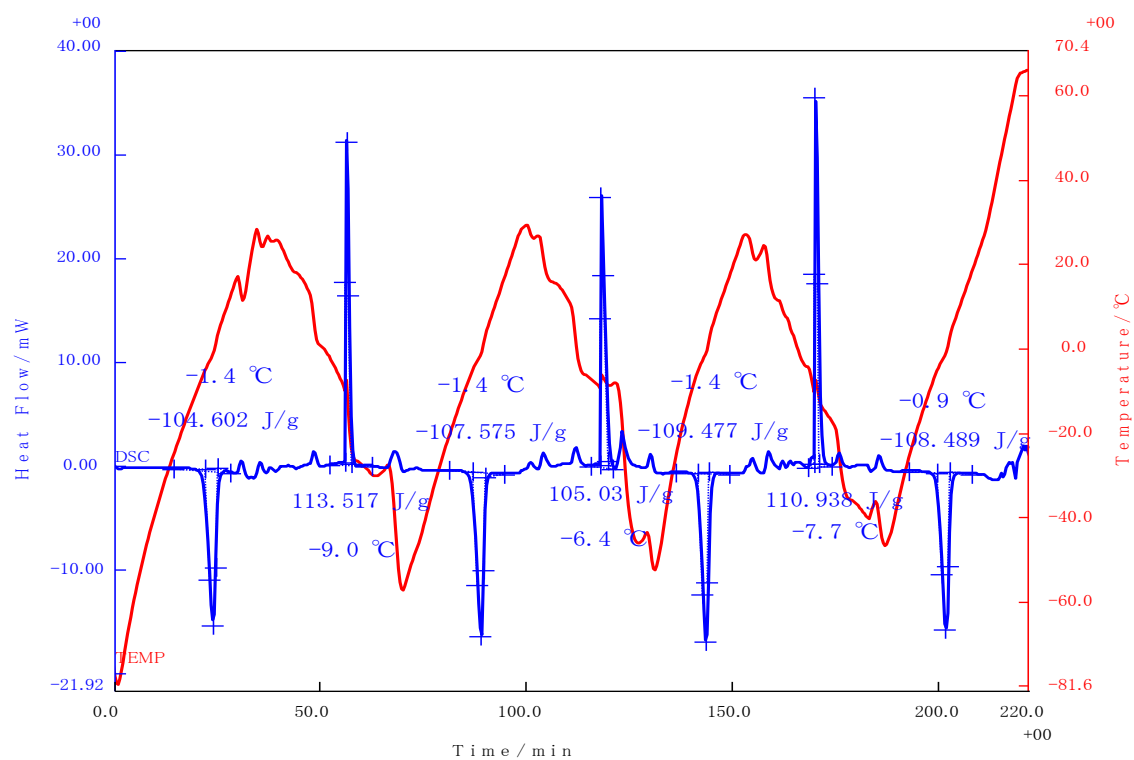


Fig. IV-39 ヘキサン酸の DSC チャート

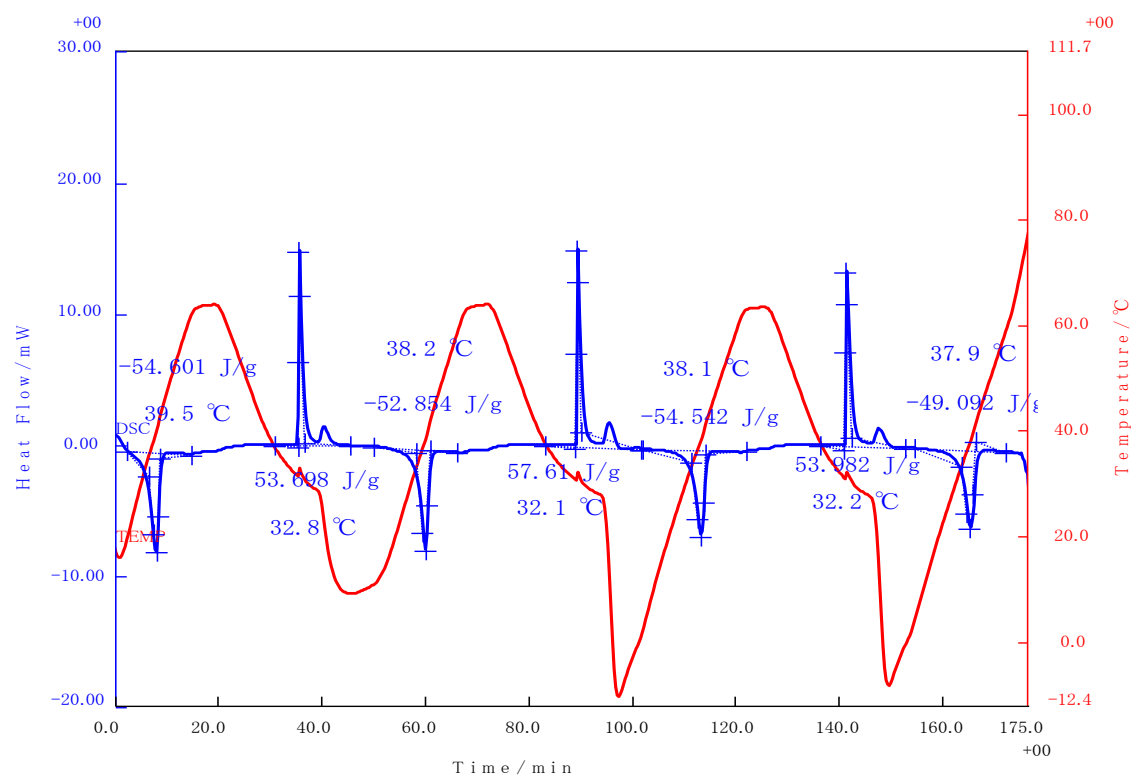


Fig. IV-40 SF-ヘキサン酸の DSC チャート

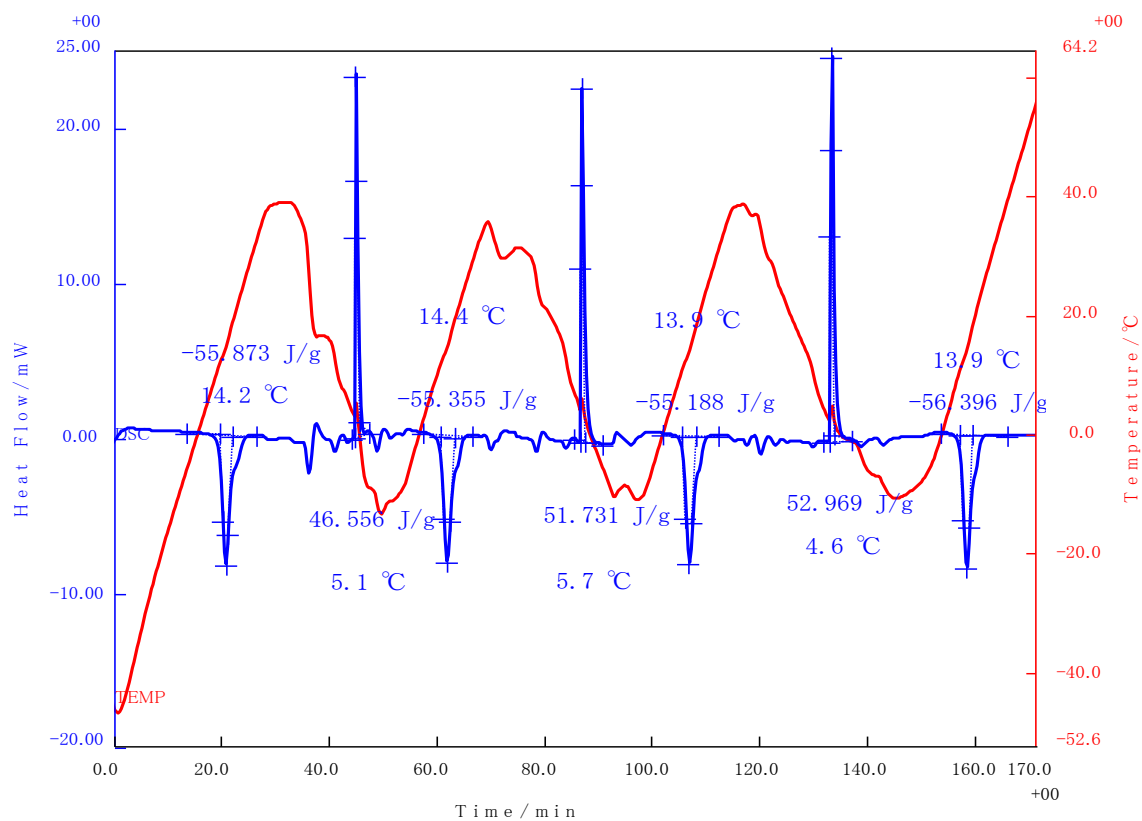


Fig. IV-41 PF-ヘキサノ酸のDSCチャート

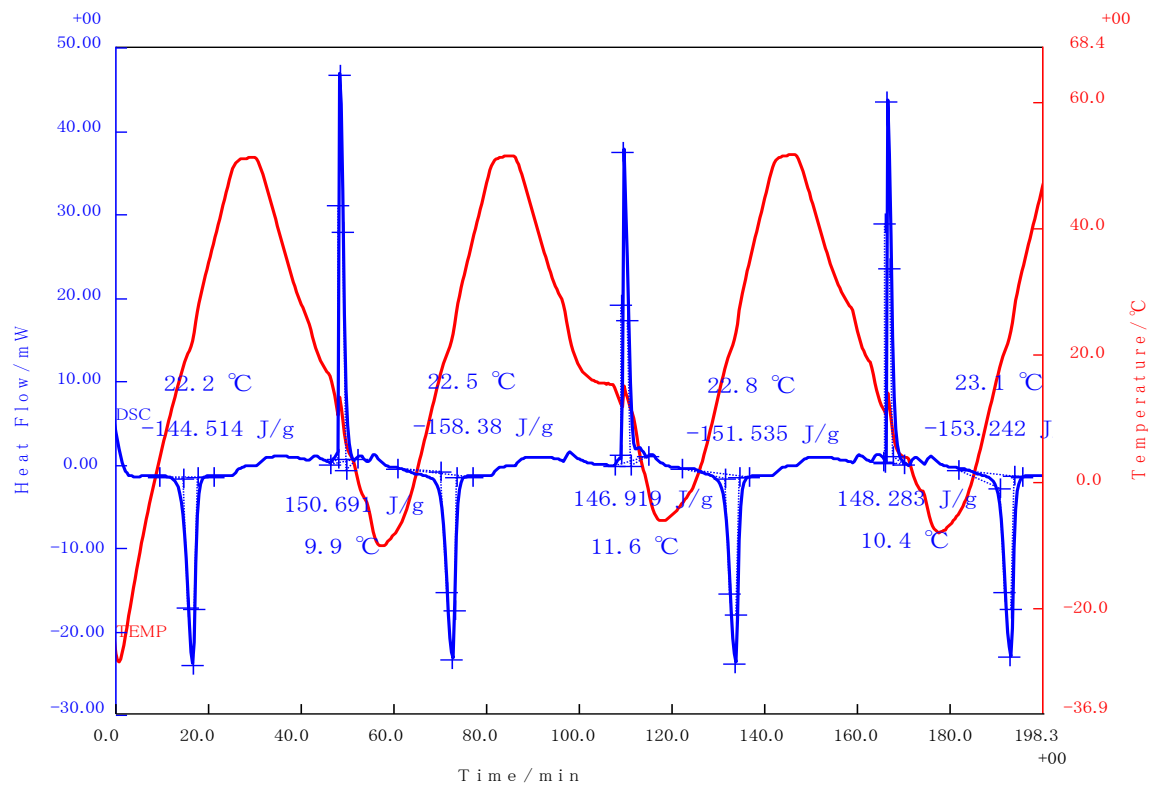


Fig. IV-42 オクタン酸のDSCチャート

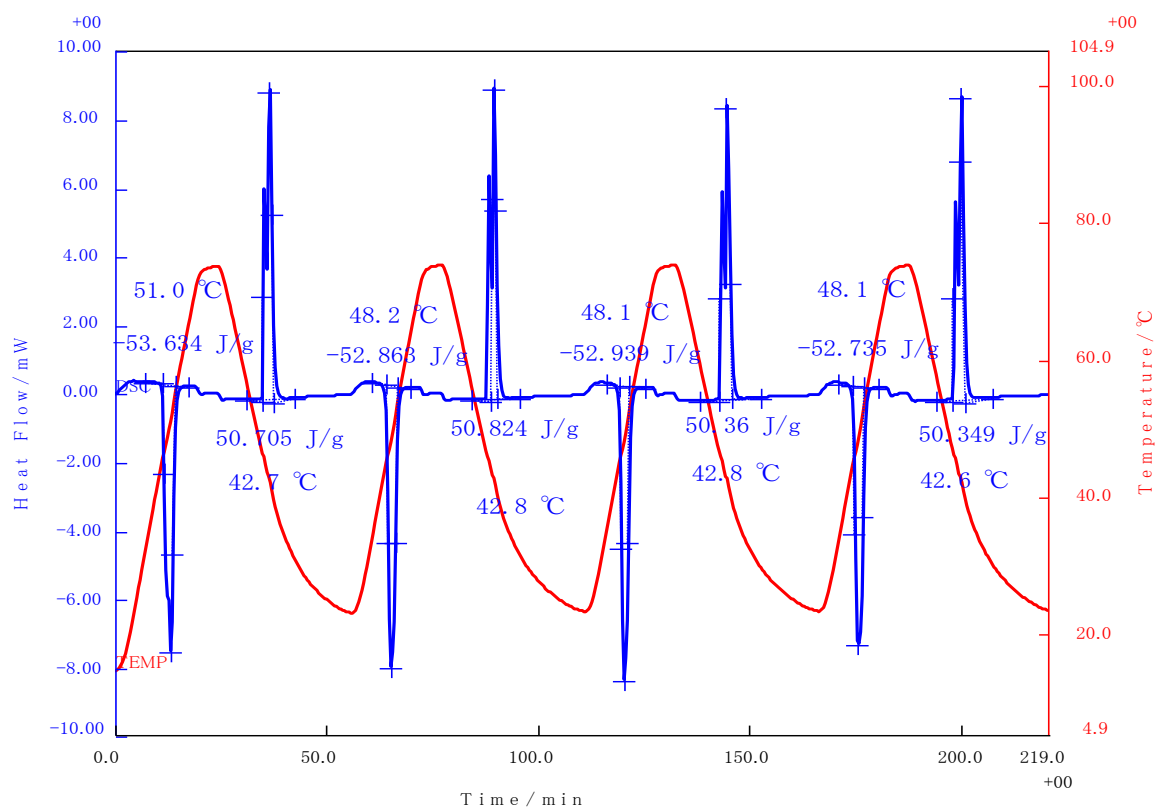


Fig. IV-43 PF-オクタン酸のDSCチャート

Table XVI オクタン酸と PF-オクタン酸の融点と  
融解のエンタルピーとエントロピー

DSC	融点(°C)	$\Delta H(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
オクタン酸	22.7	21.9	74.1
PF-オクタン酸	48.9	22.0	68.2

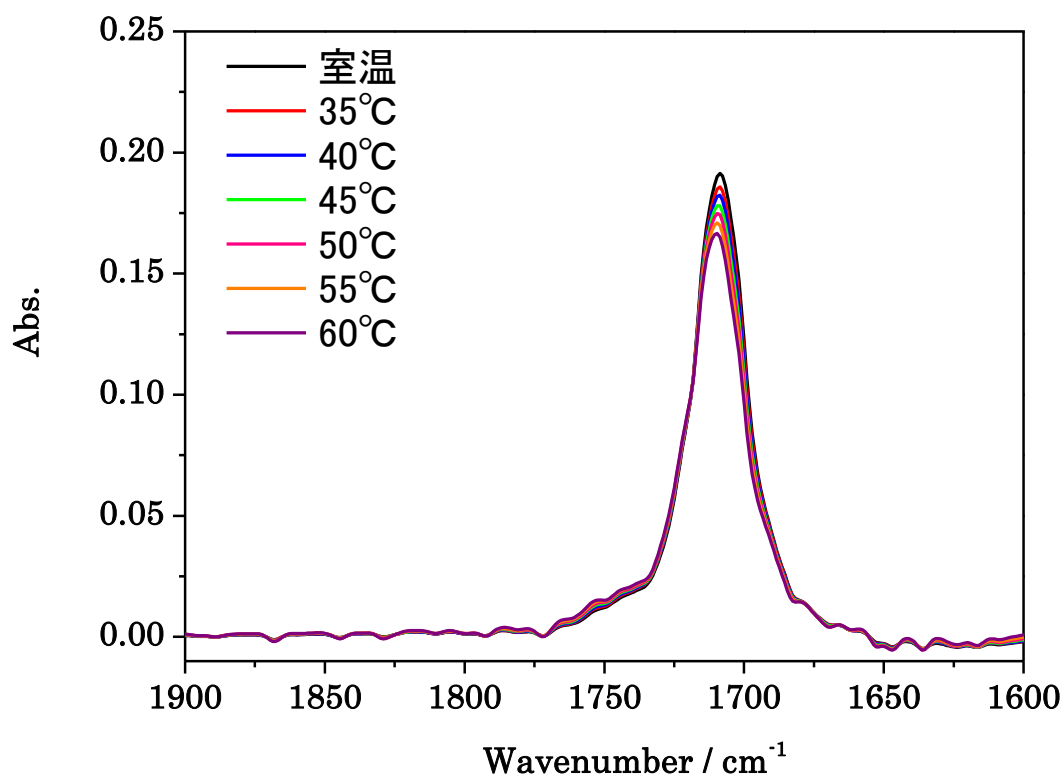


Fig. IV-44 ヘキサン酸の C=O 伸縮振動バンド付近の ATR-IR スペクトル

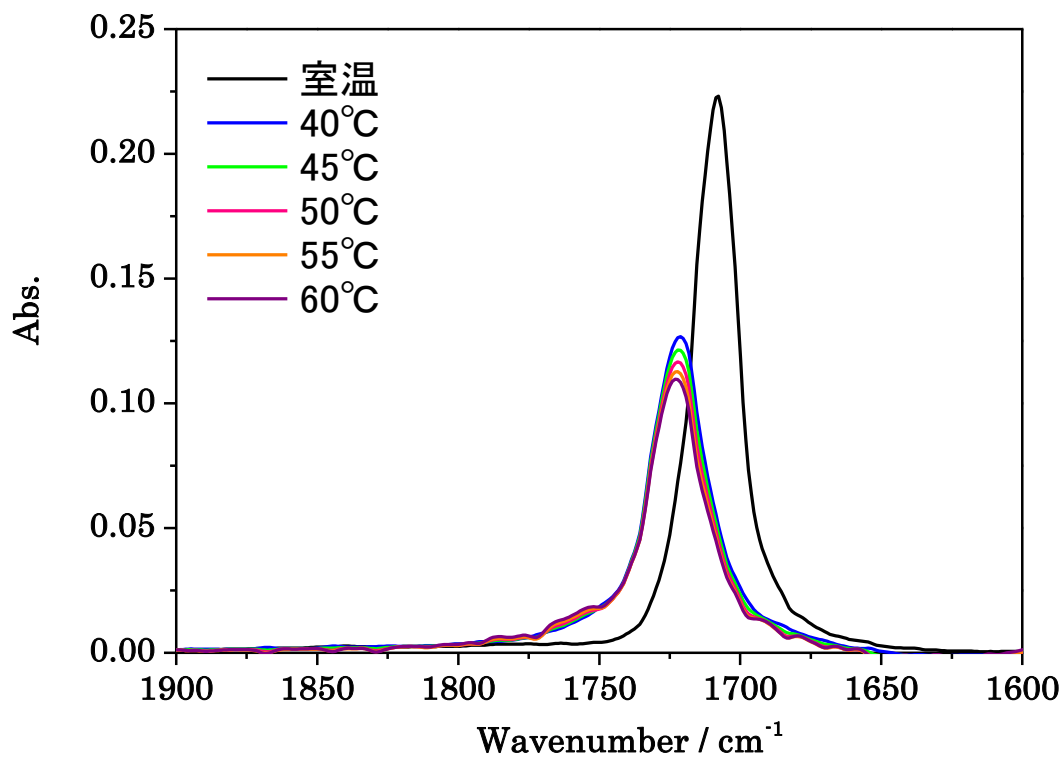


Fig. IV-45 SF-ヘキサン酸の C=O 伸縮振動バンド付近の ATR-IR スペクトル

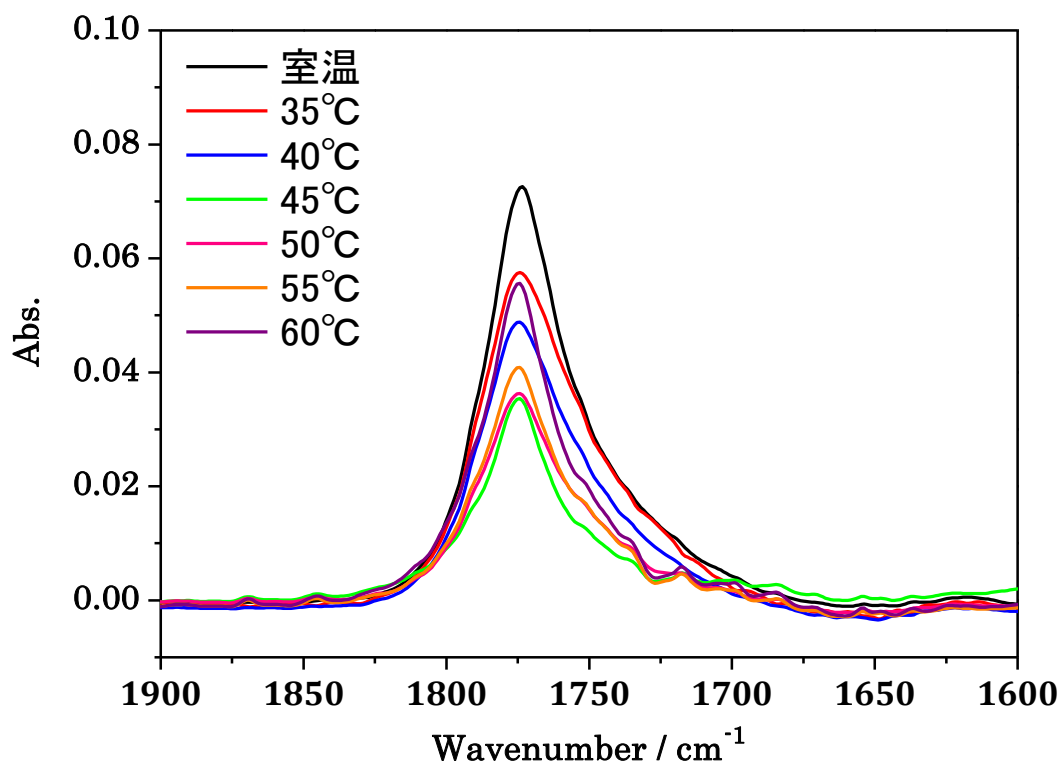


Fig. IV-46 PF-ヘキサノ酸の C=O 伸縮振動バンド付近の ATR-IR スペクトル

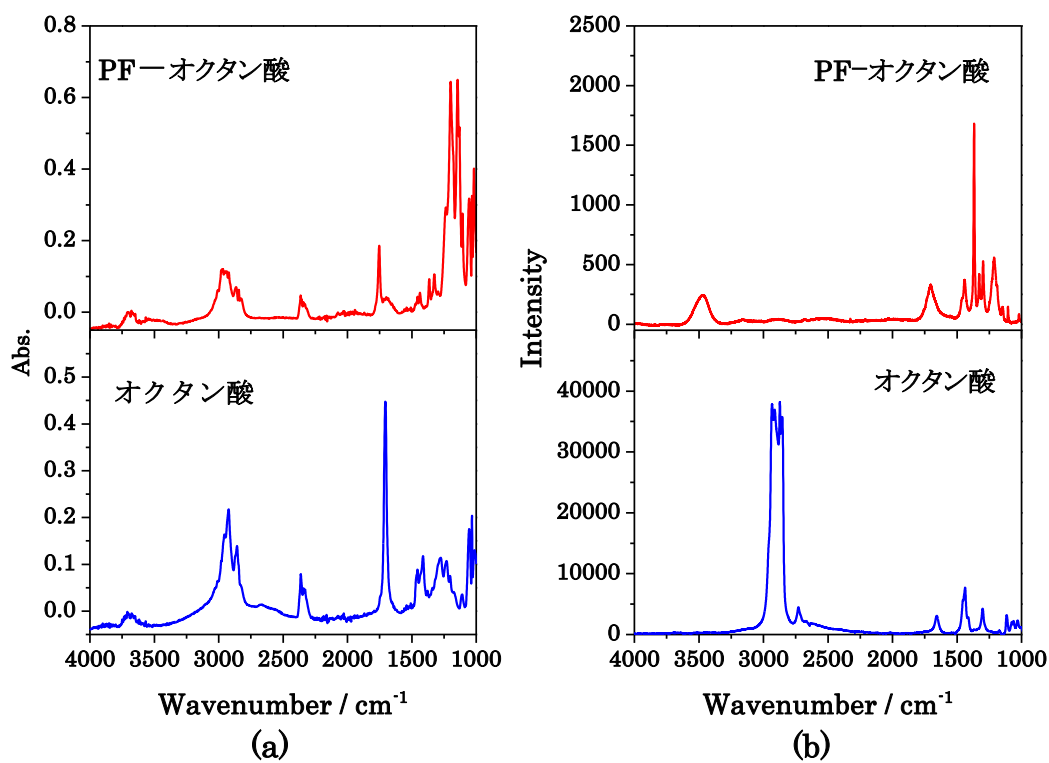


Fig. IV-47 オクタン酸と PF-オクタン酸の全領域の  
(a)ATR-IR 及び(b)ラマン散乱スペクトル

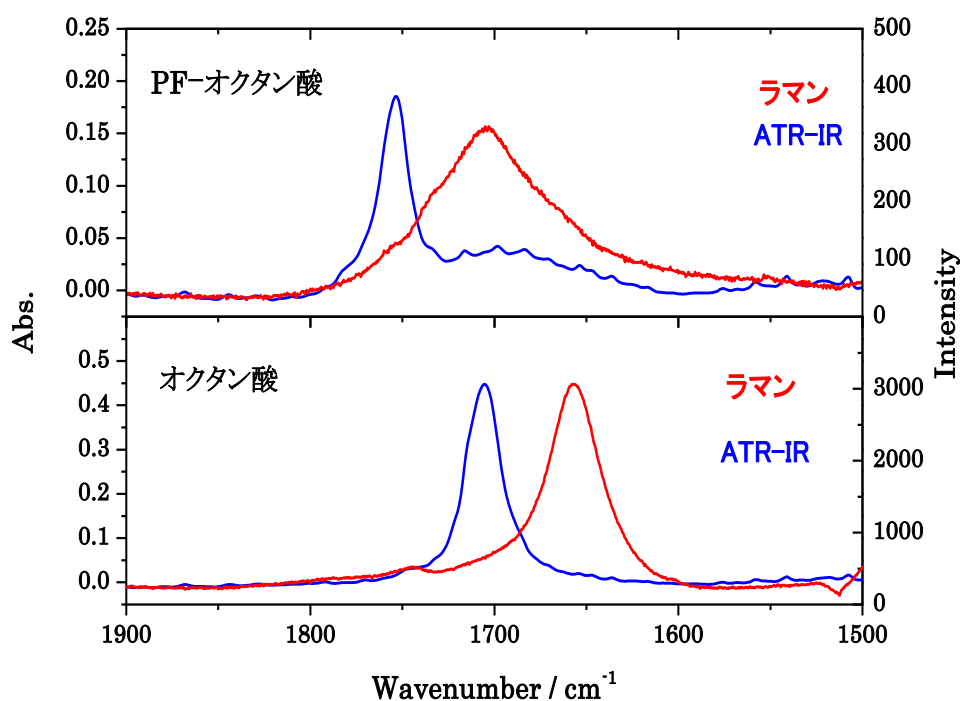


Fig. IV-48 オクタン酸とPF-オクタン酸の C=O 伸縮振動付近の ATR-IR 及びラマン散乱スペクトル

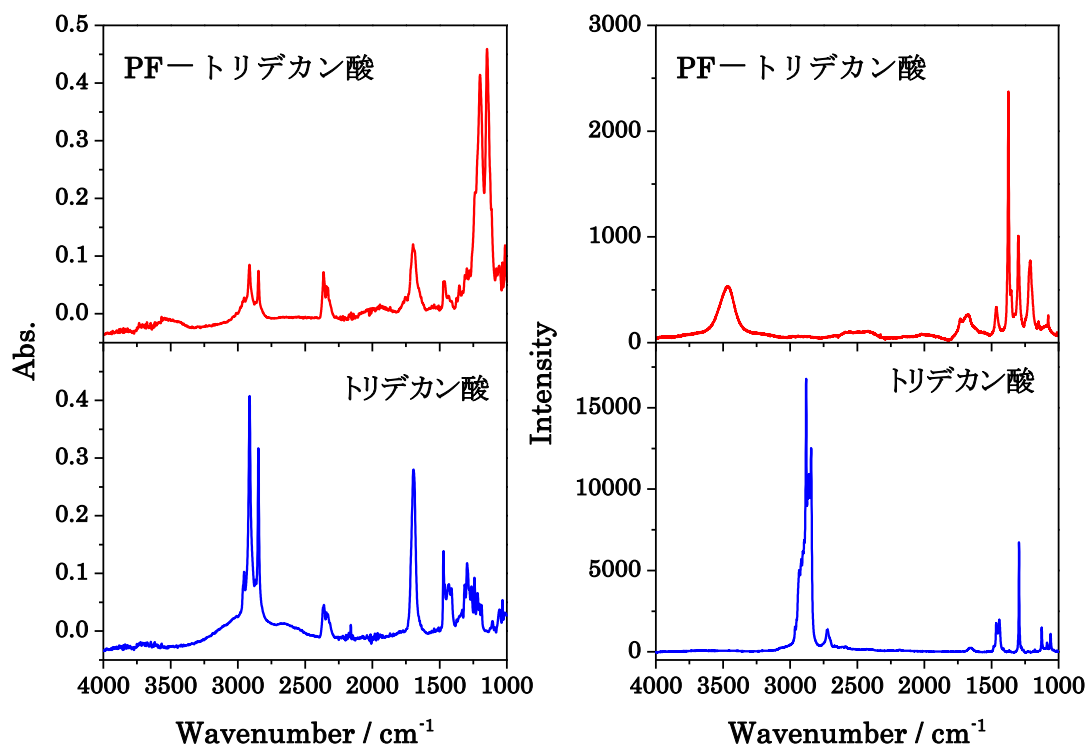


Fig. IV-49 トリデカン酸と PF-トリデカン酸の全領域の (a)ATR-IR 及び(b)ラマン散乱スペクトル

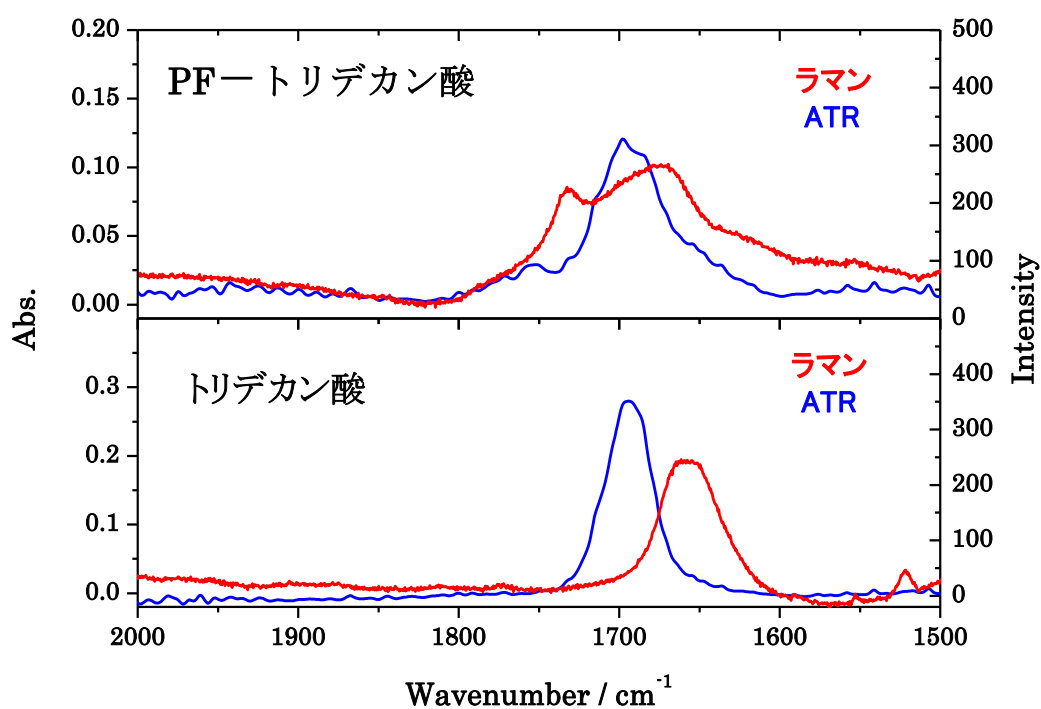


Fig. IV-50 トリデカン酸とPF-トリデカン酸のC=O伸縮振動付近のATR-IR及びラマン散乱スペクトル

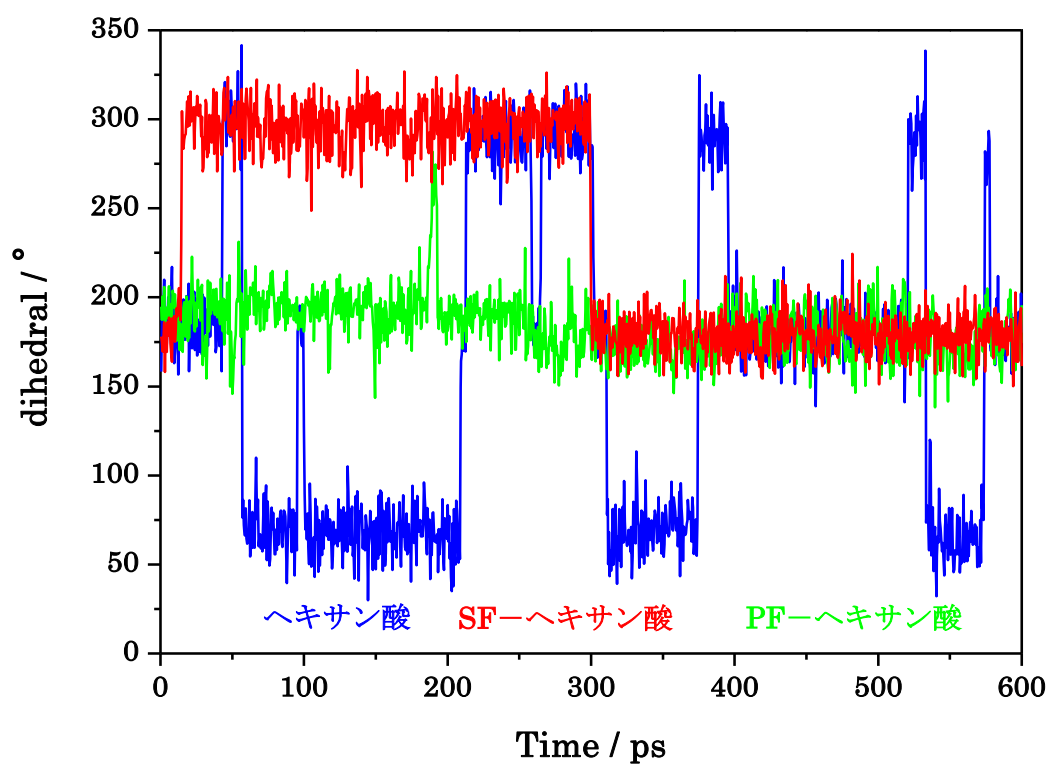


Fig. IV-51 各脂肪酸のMD計算中の100個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化



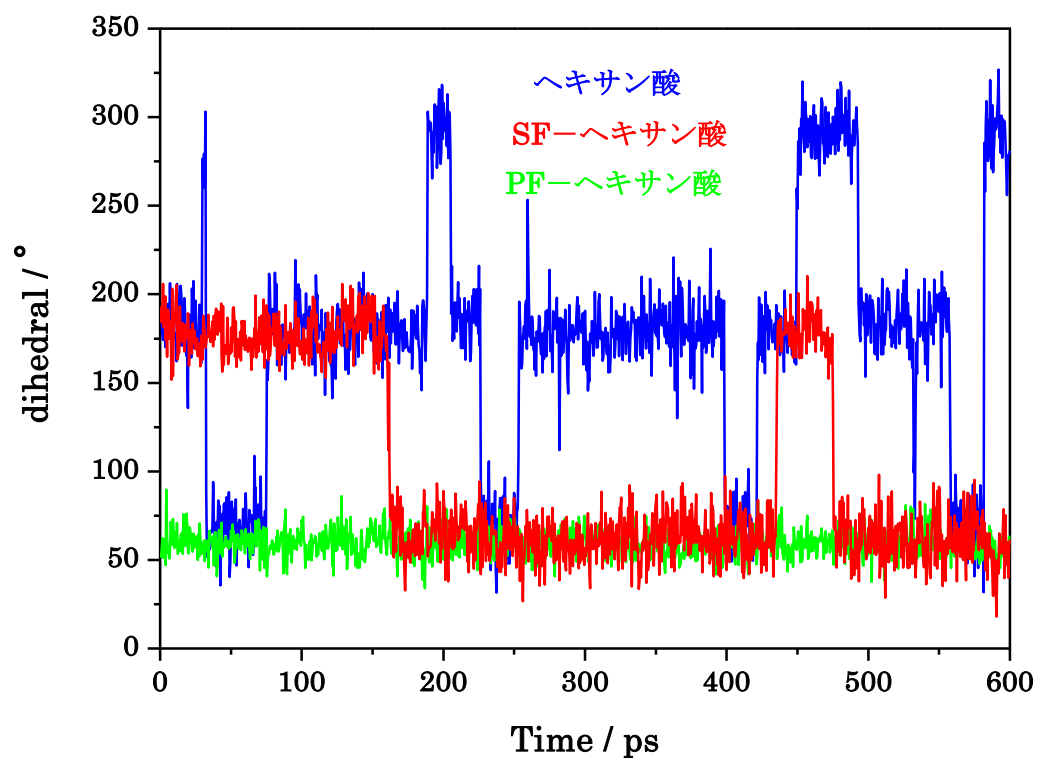


Fig. IV-52 各脂肪酸の MD 計算中の 200 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

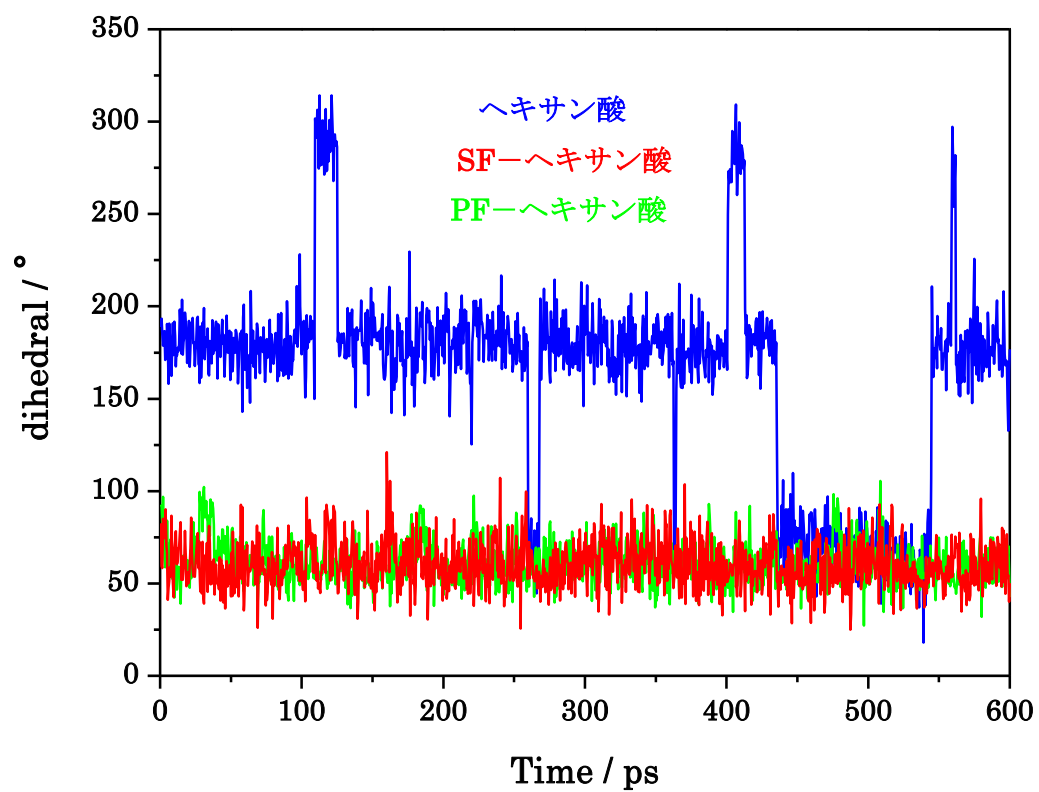


Fig. IV-53 各脂肪酸の MD 計算中の 300 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

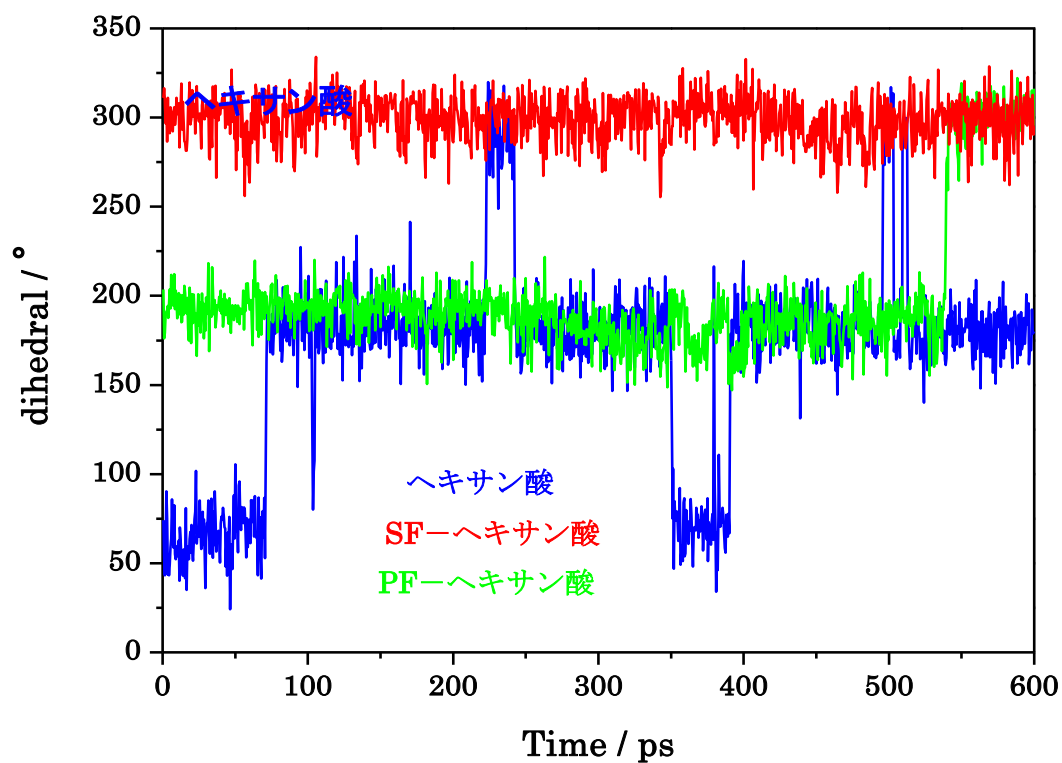


Fig. IV-54 各脂肪酸の MD 計算中の 400 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

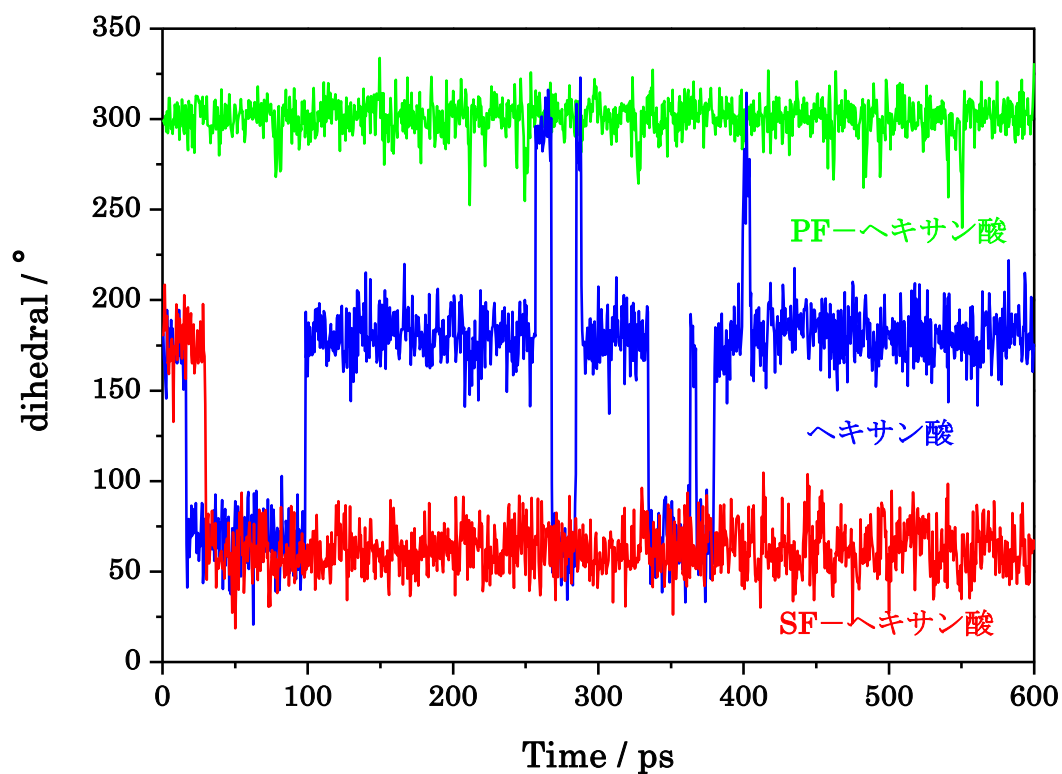


Fig. IV-55 各脂肪酸の MD 計算中の 500 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

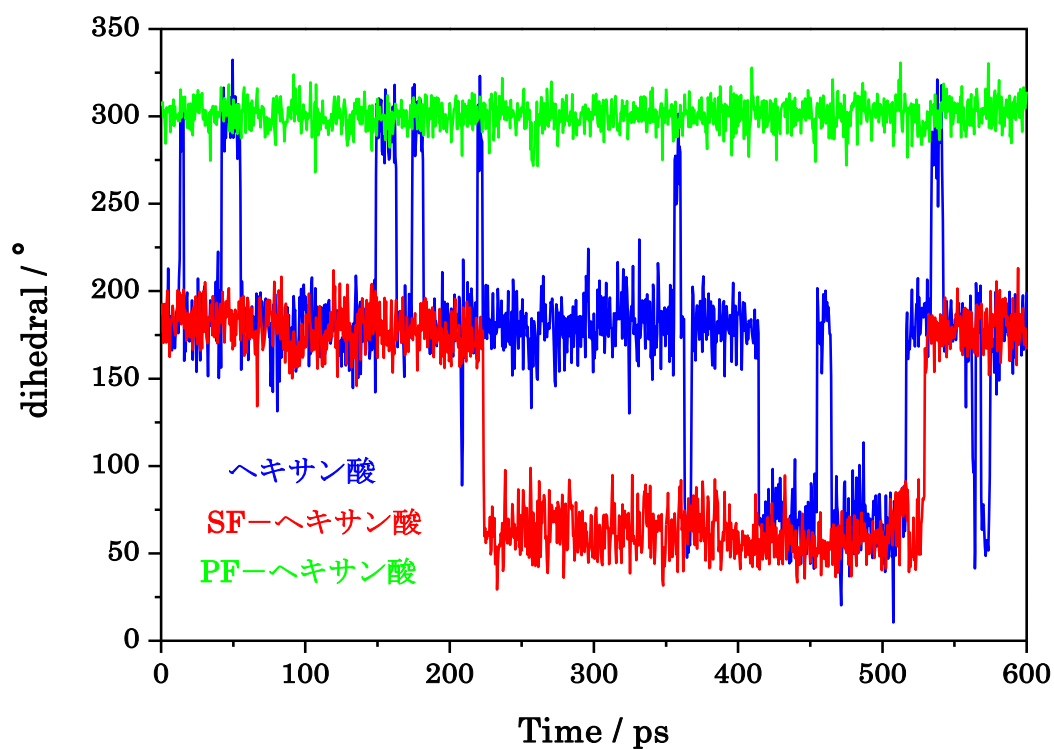


Fig. IV-56 各脂肪酸の MD 計算中の 600 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

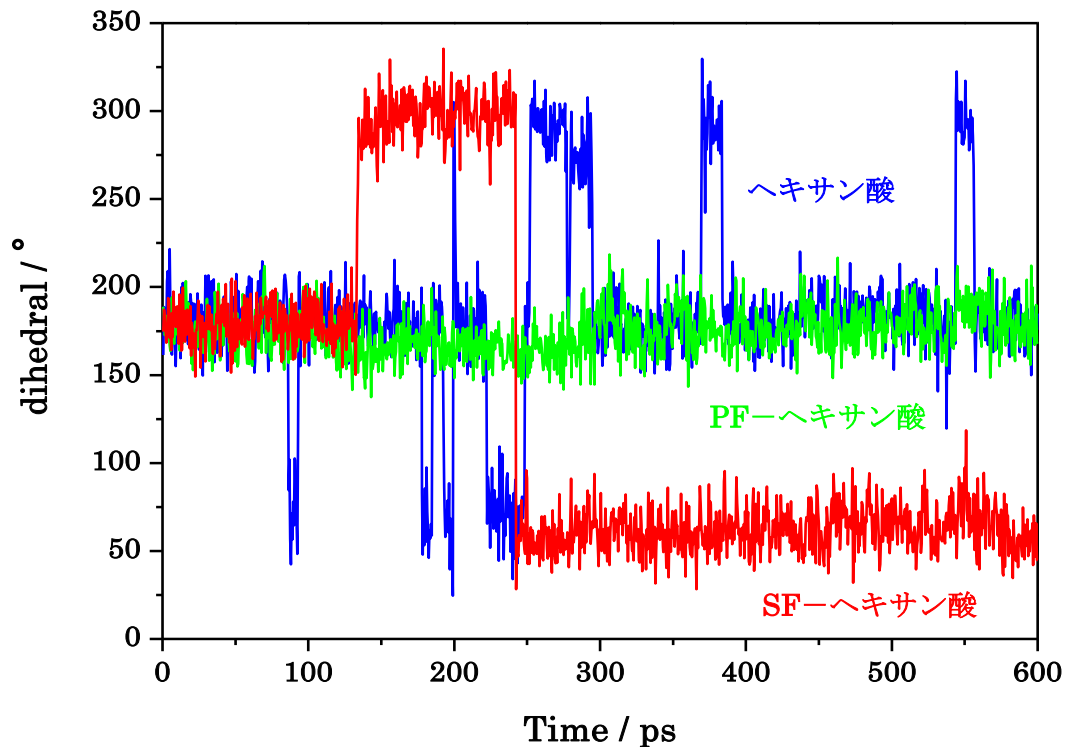


Fig. IV-57 各脂肪酸の MD 計算中の 700 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

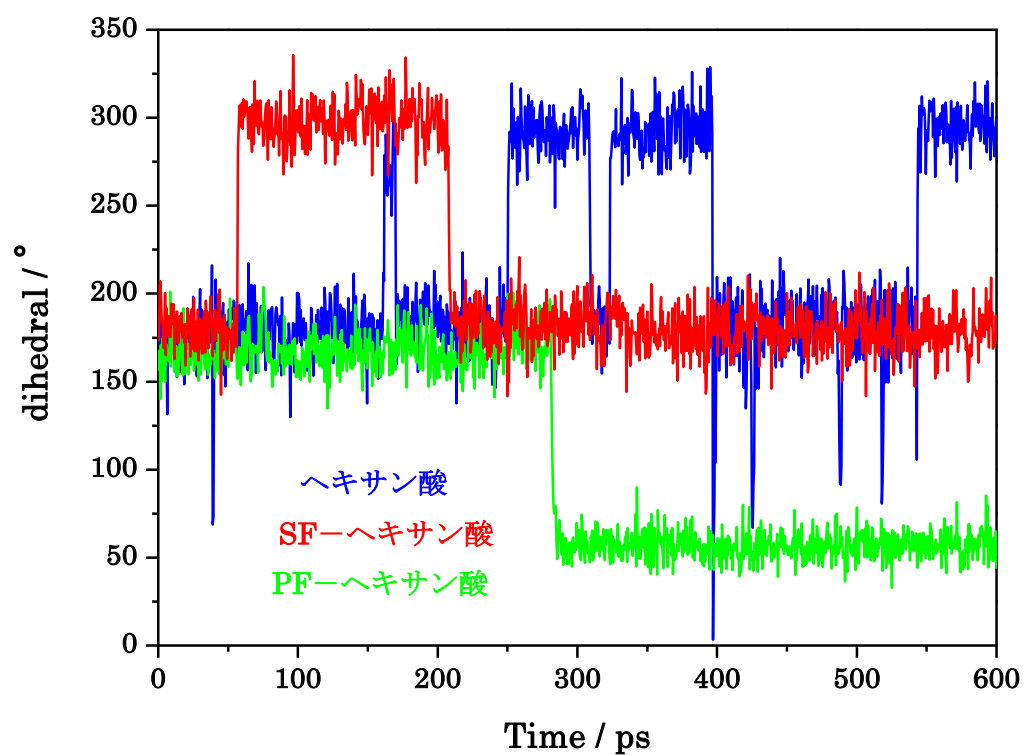


Fig. IV-58 各脂肪酸の MD 計算中の 800 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

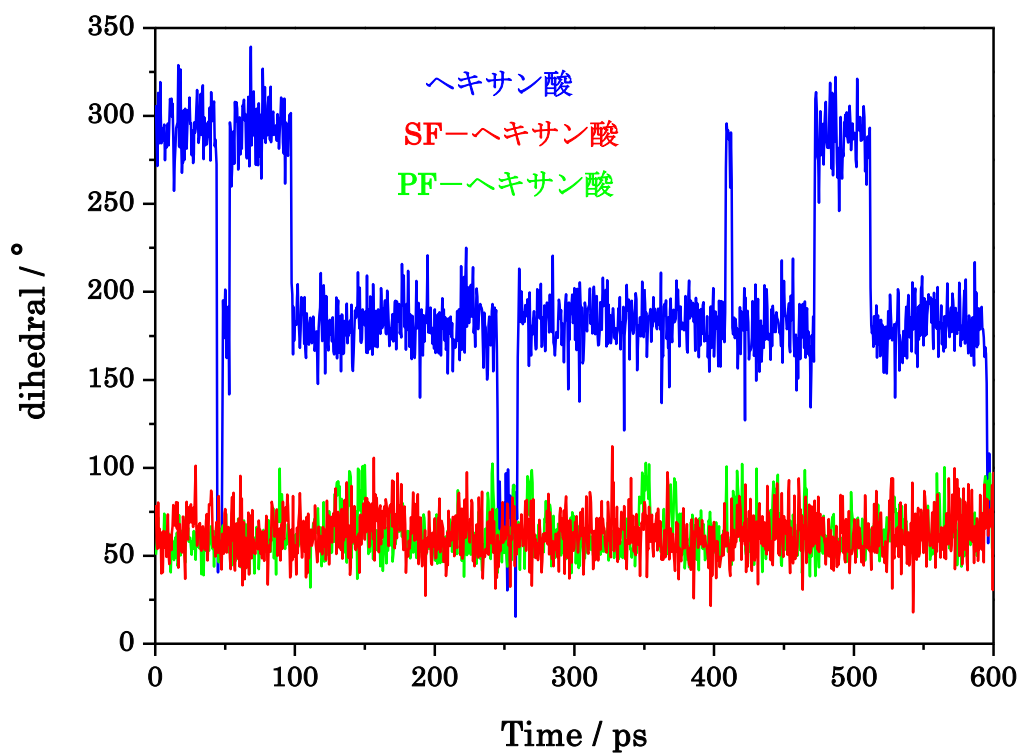


Fig. IV-59 各脂肪酸の MD 計算中の 900 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

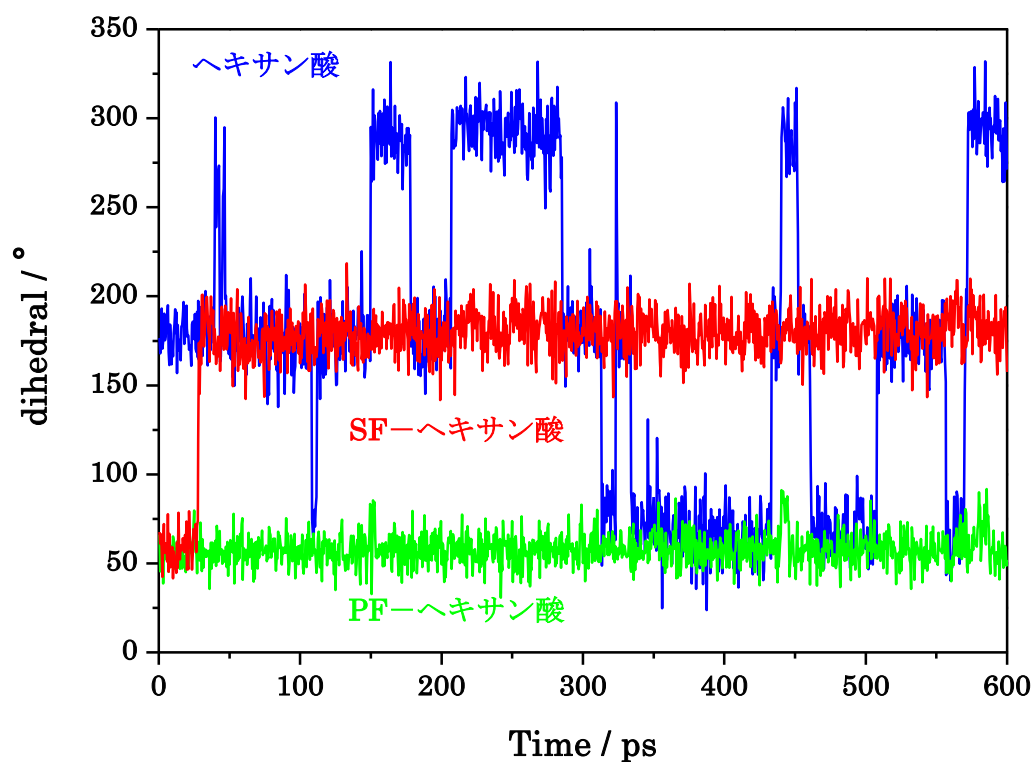


Fig. IV-60 各脂肪酸の MD 計算中の 1000 個目の分子の二面角(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)の時間変化

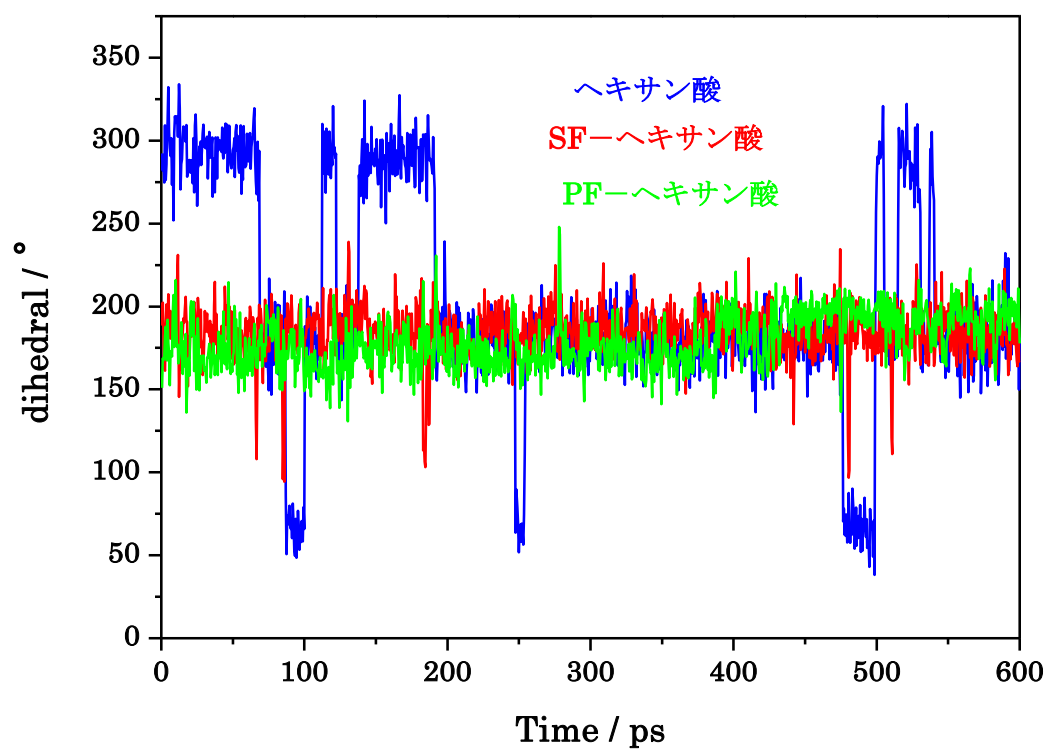


Fig. IV-61 各脂肪酸の MD 計算中の 1 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化

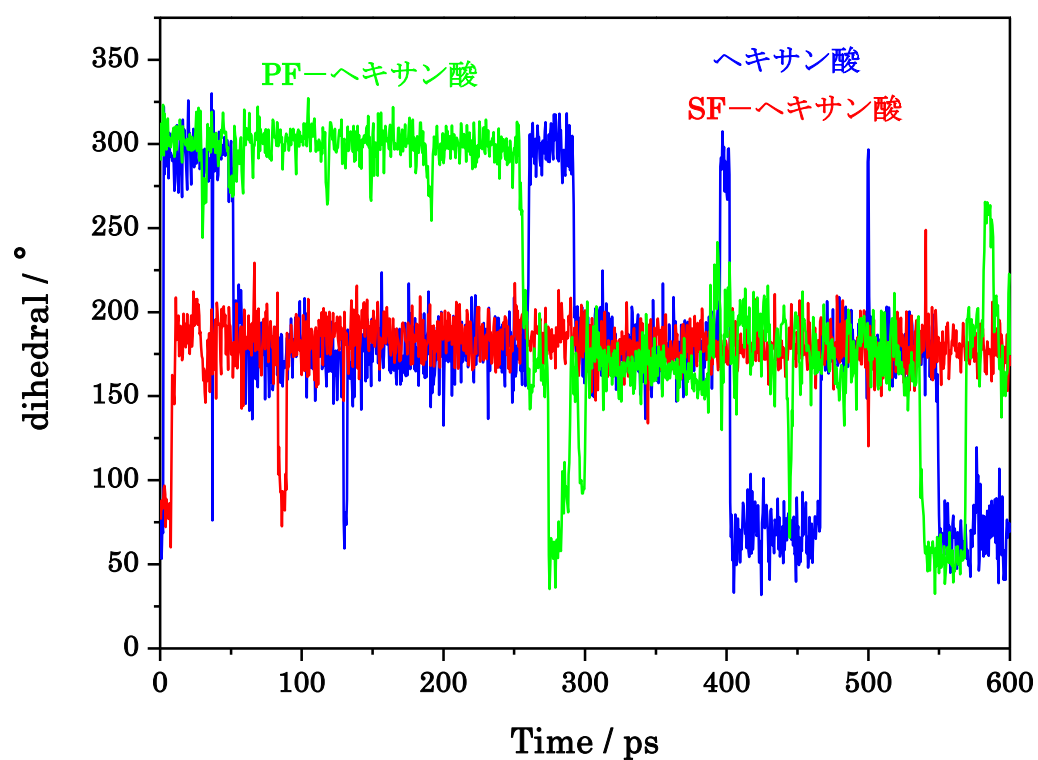


Fig. IV-62 各脂肪酸の MD 計算中の 100 個目の分子の二面角( $C_2-C_3-C_4-C_5$ )の時間変化

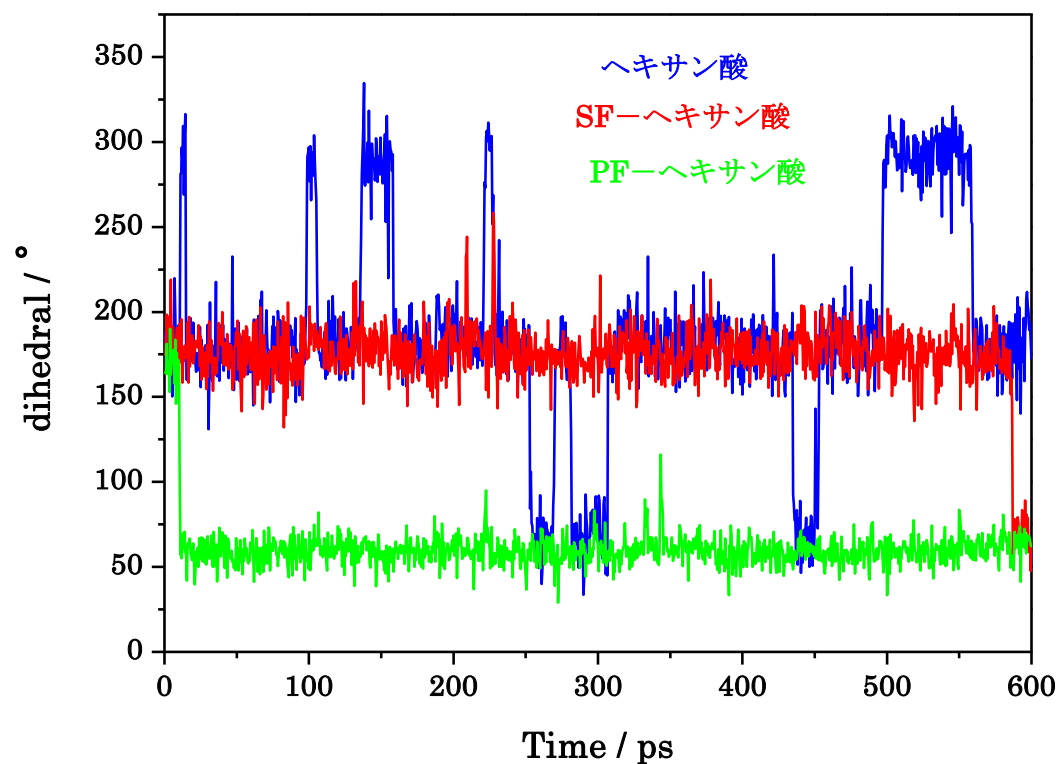


Fig. IV-63 各脂肪酸の MD 計算中の 200 個目の分子の二面角( $C_2-C_3-C_4-C_5$ )の時間変化

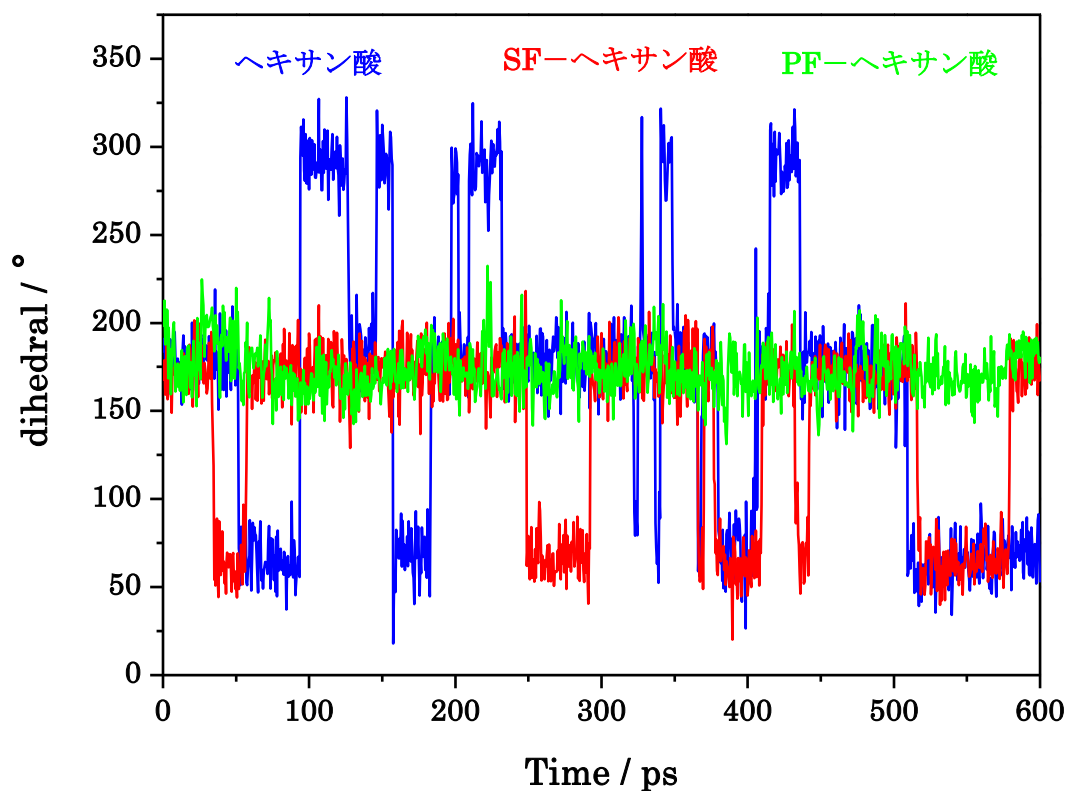


Fig. IV-64 各脂肪酸の MD 計算中の 300 個目の分子の二面角( $C_2-C_3-C_4-C_5$ )の時間変化

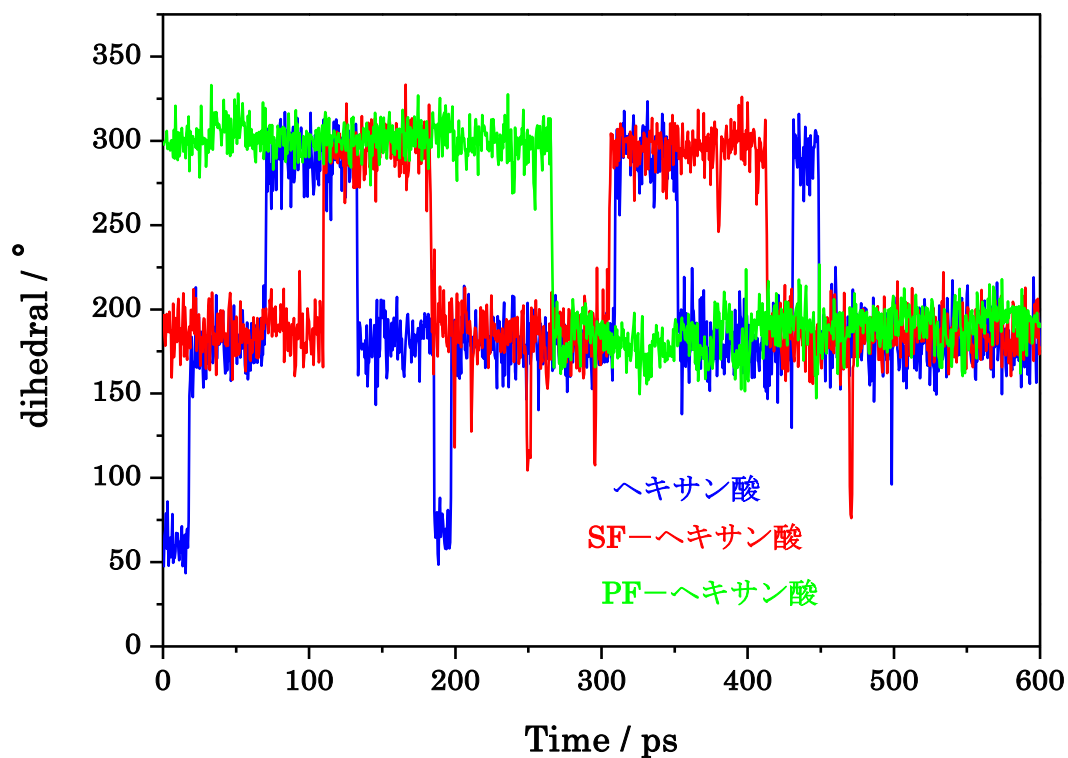


Fig. IV-65 各脂肪酸の MD 計算中の 400 個目の分子の二面角( $C_2-C_3-C_4-C_5$ )の時間変化

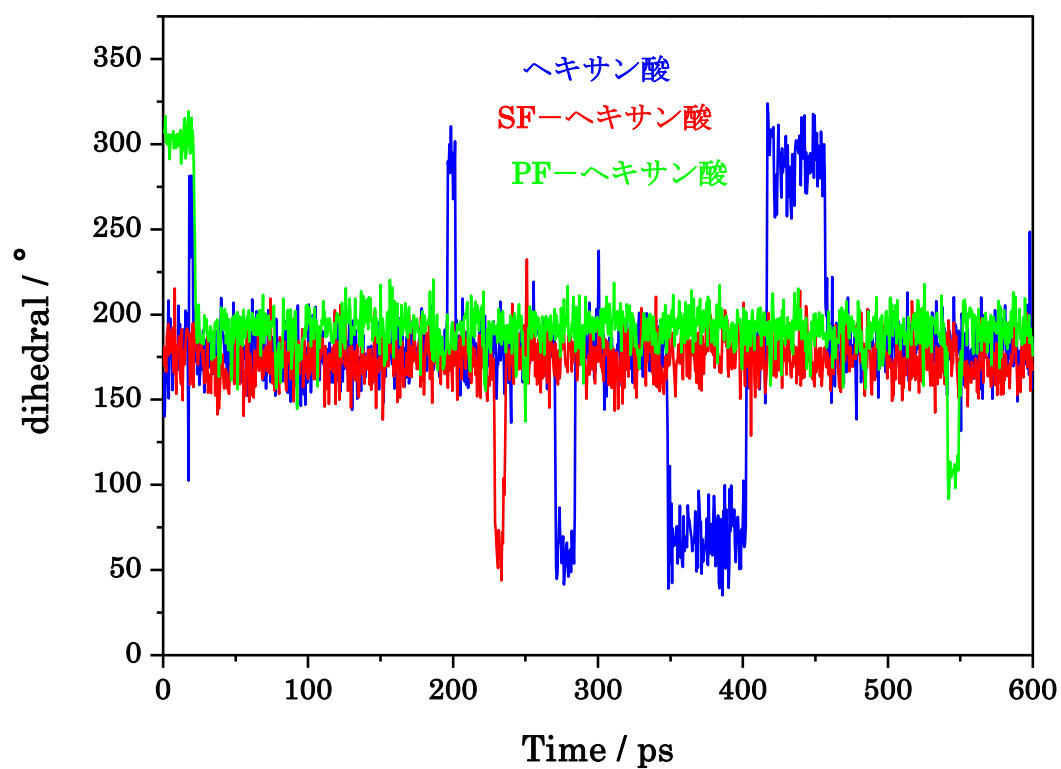


Fig. IV-66 各脂肪酸の MD 計算中の 500 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化

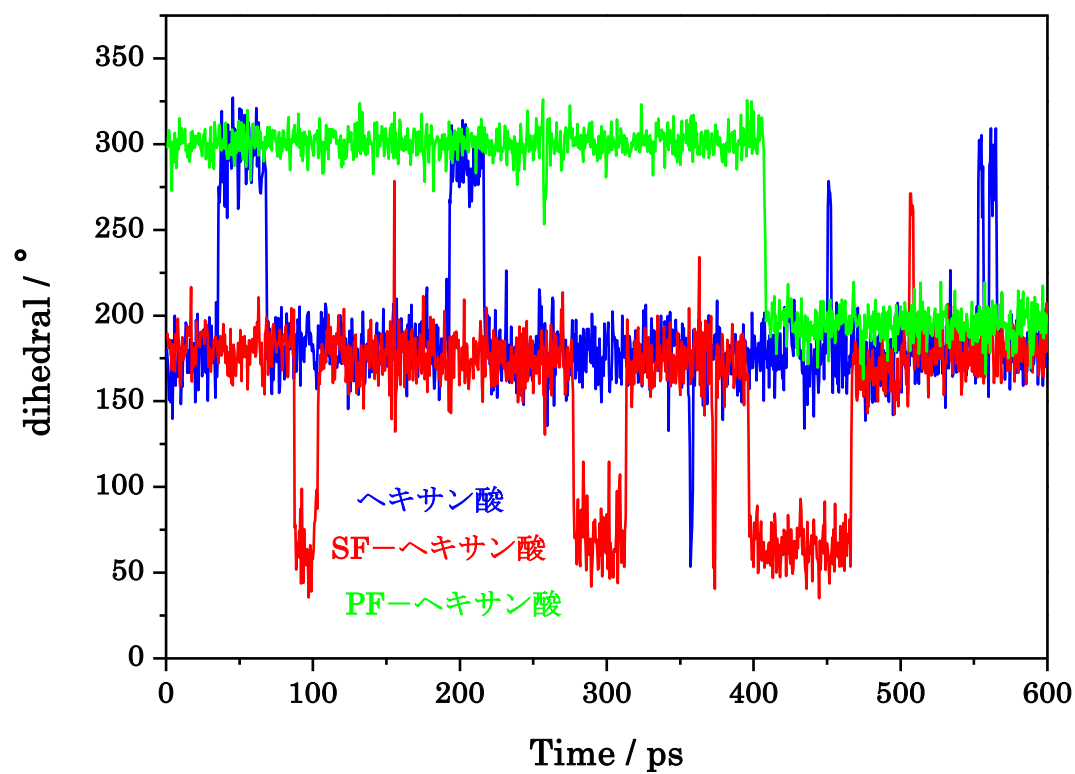


Fig. IV-67 各脂肪酸の MD 計算中の 600 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化



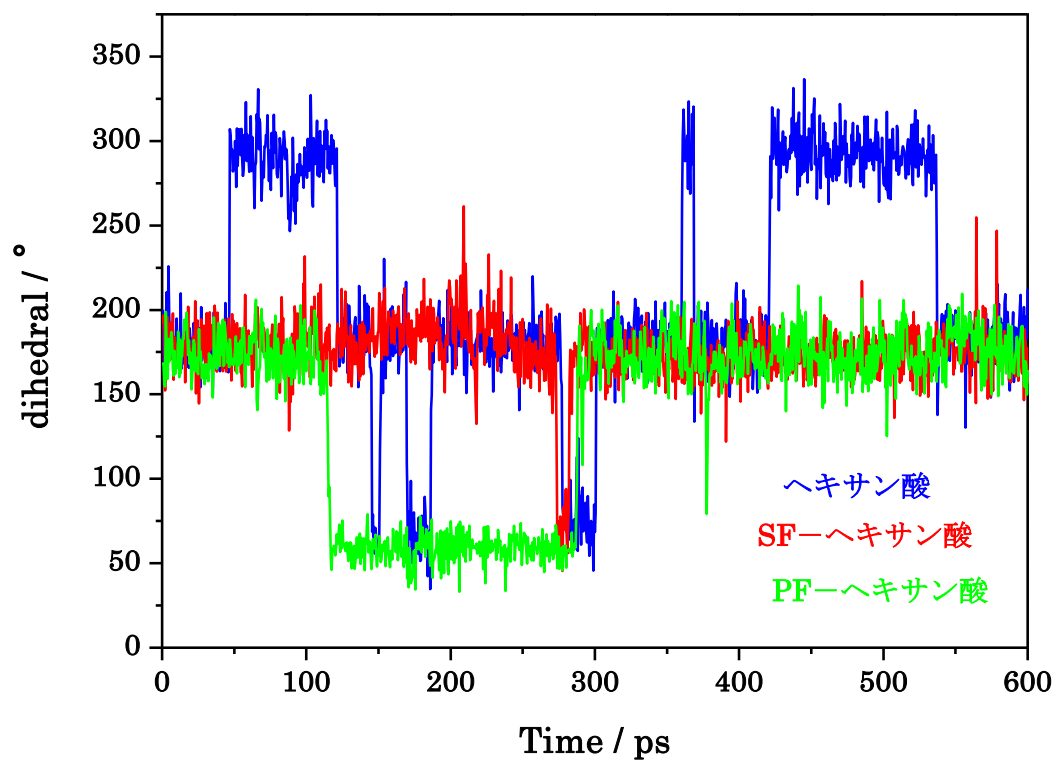


Fig. IV-68 各脂肪酸の MD 計算中の 700 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化

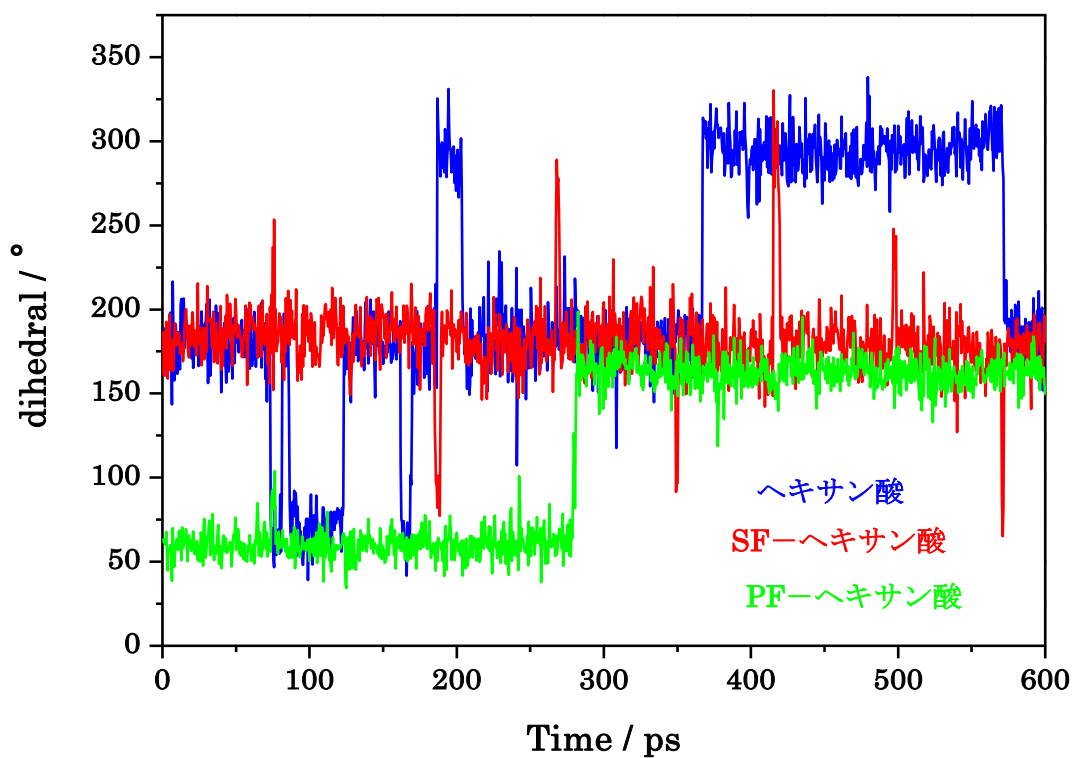


Fig. IV-69 各脂肪酸の MD 計算中の 800 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化

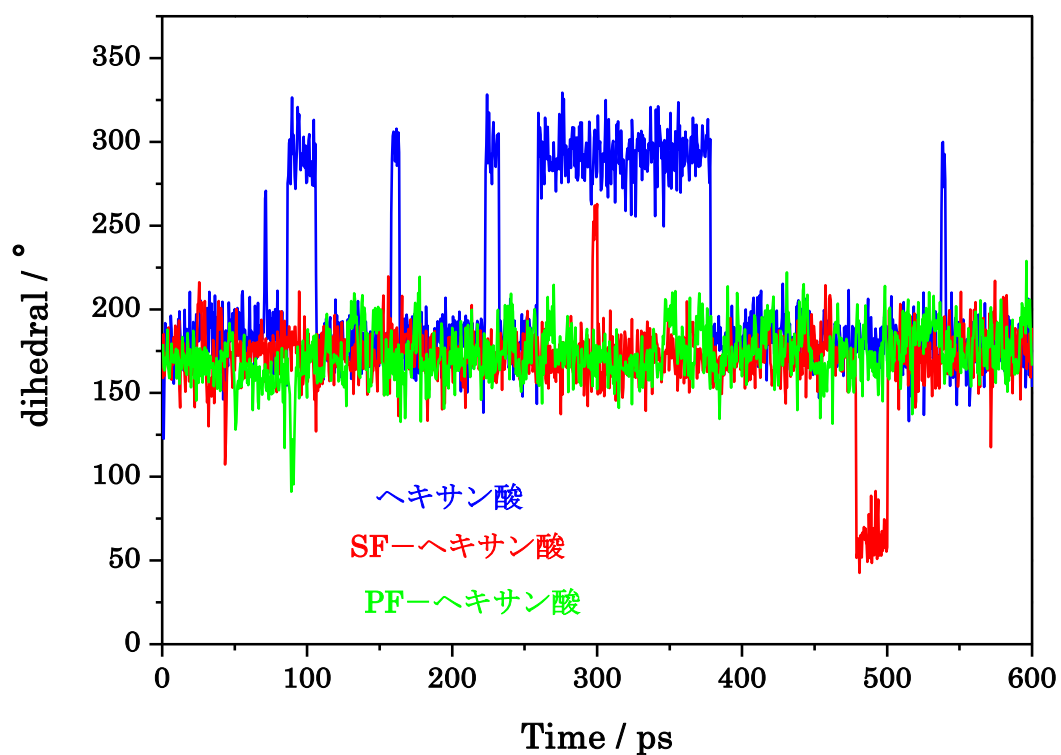


Fig. IV-70 各脂肪酸の MD 計算中の 900 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化

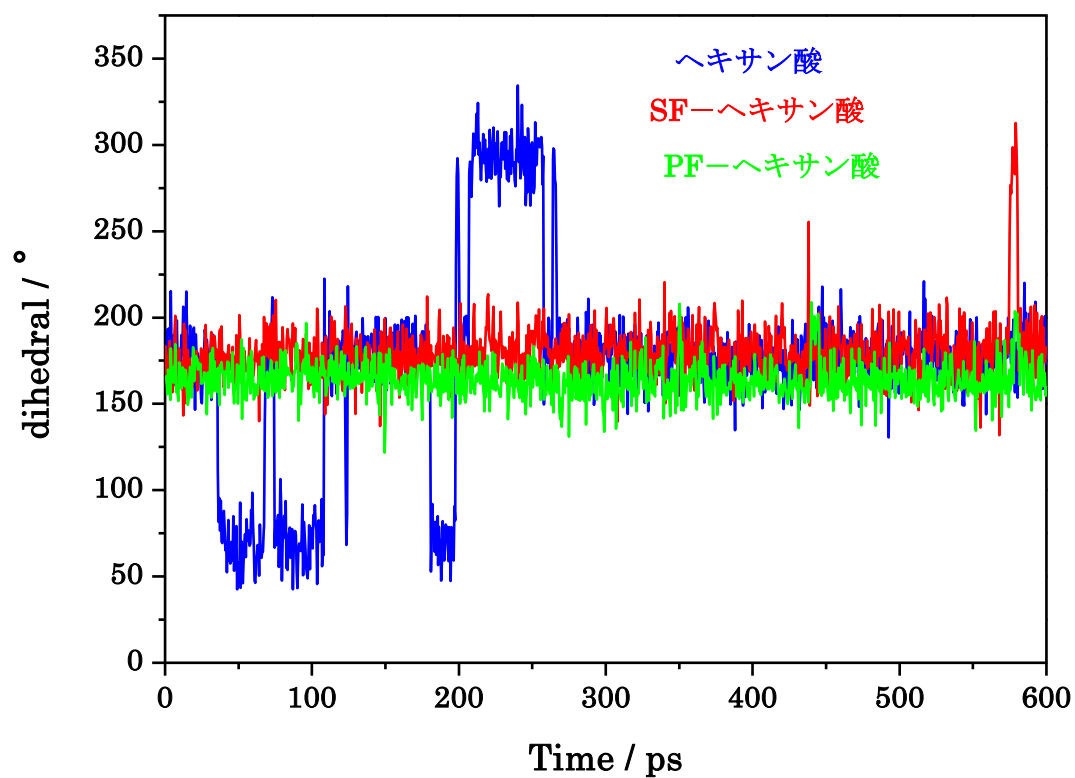


Fig. IV-71 各脂肪酸の MD 計算中の 1000 個目の分子の二面角(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>)の時間変化

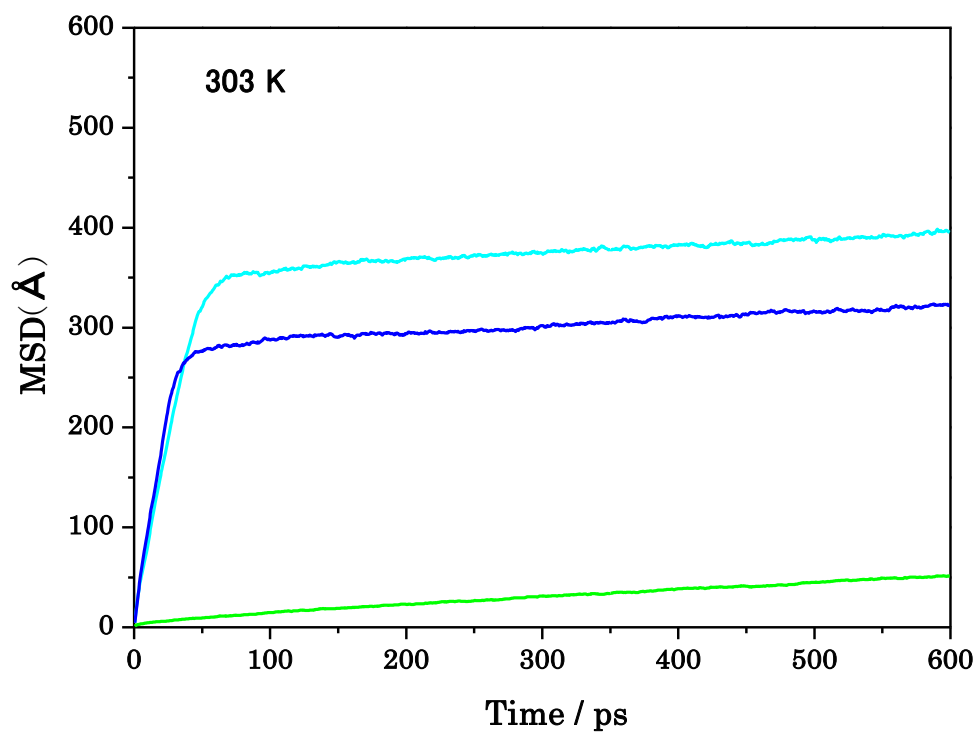


Fig. IV-72 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(303K)

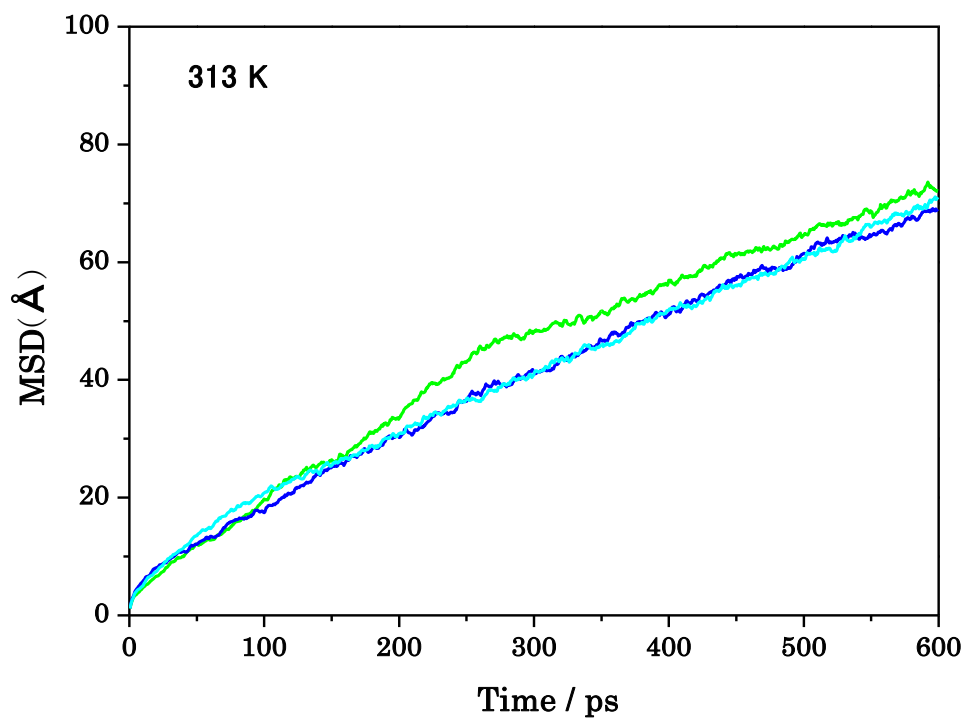


Fig. IV-73 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(313K)

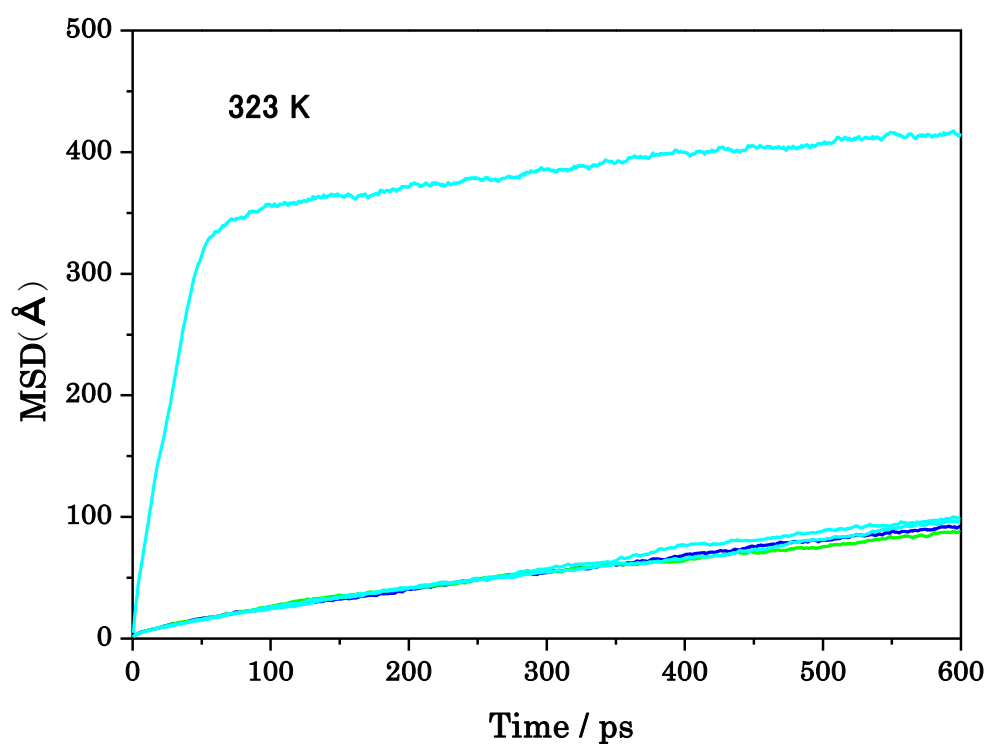


Fig. IV-74 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(323K)

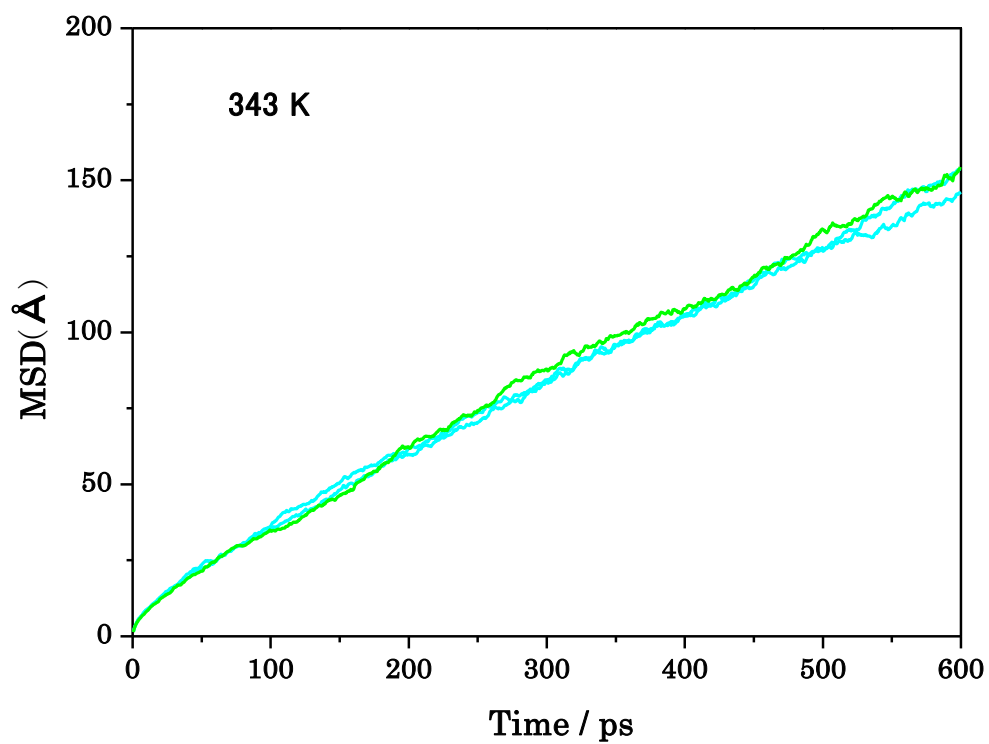


Fig. IV-75 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(343K)

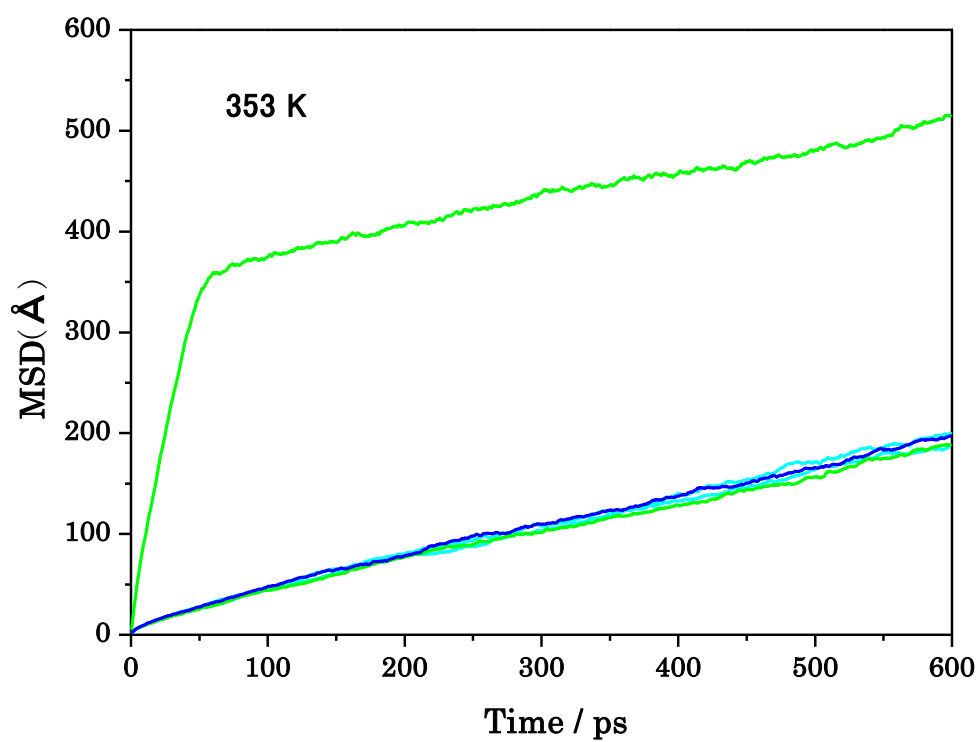


Fig. IV-76 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(353K)

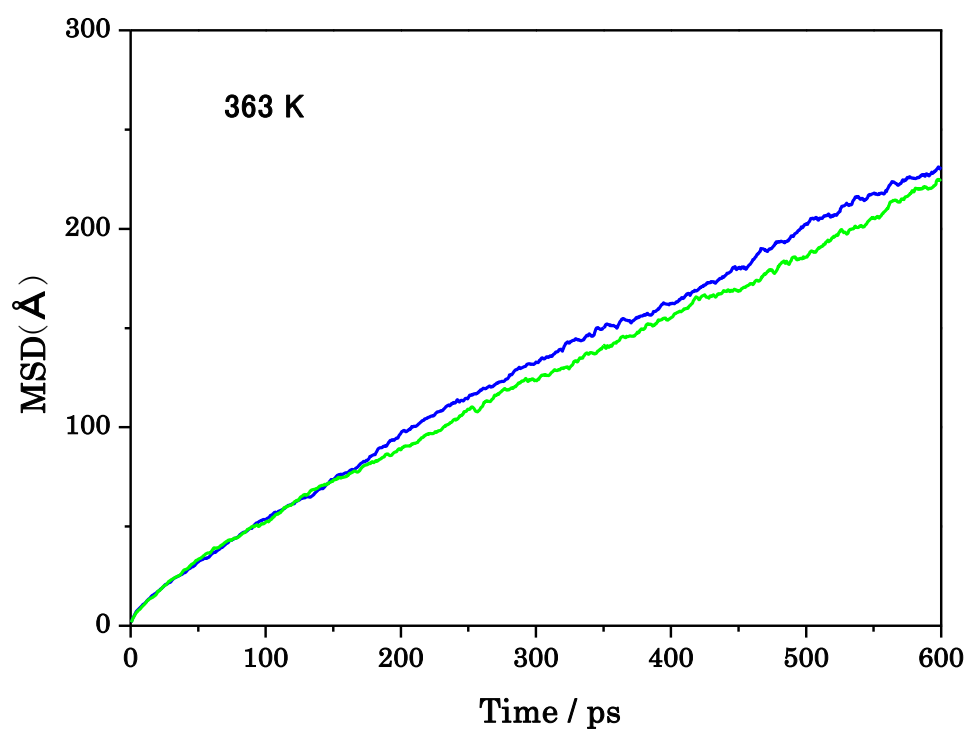


Fig. IV-77 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(363K)

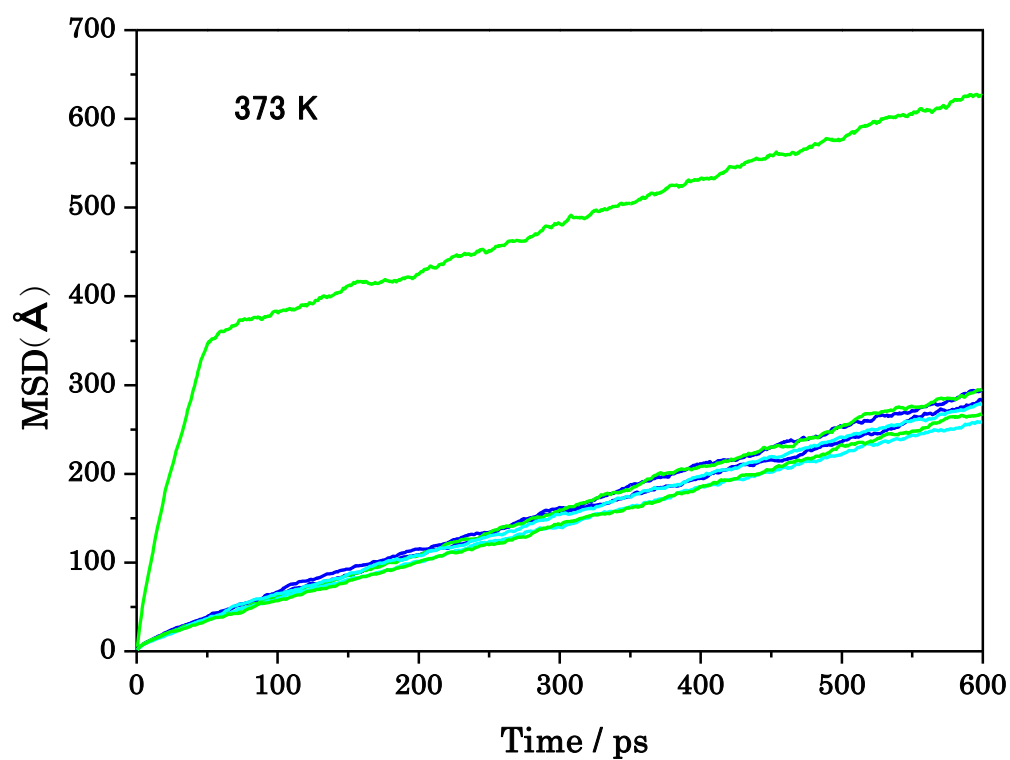


Fig. IV-78 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(373K)

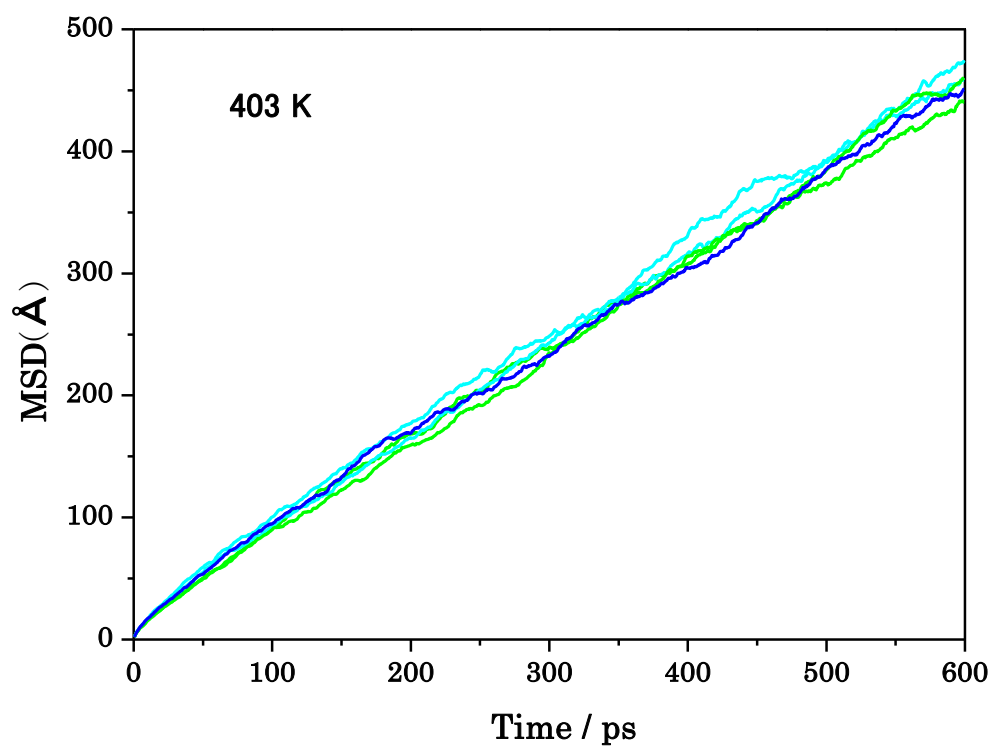


Fig. IV-79 ヘキサン酸の平均二乗変位 MSD(403K)

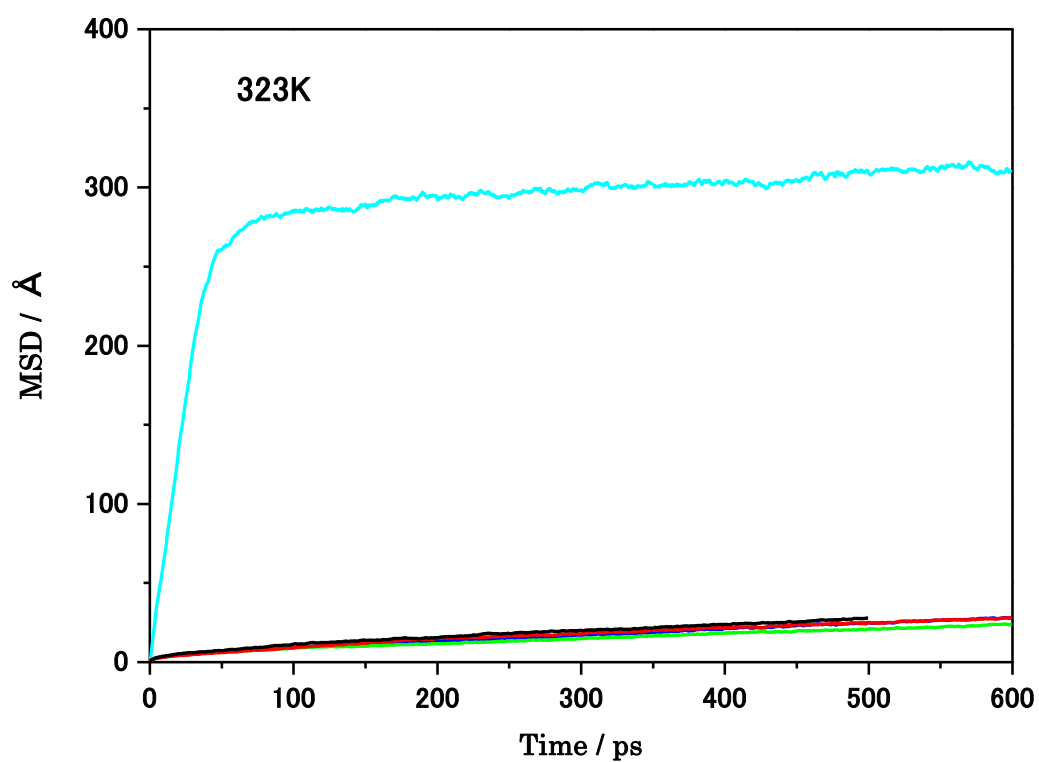


Fig. IV-80 SF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(323K)

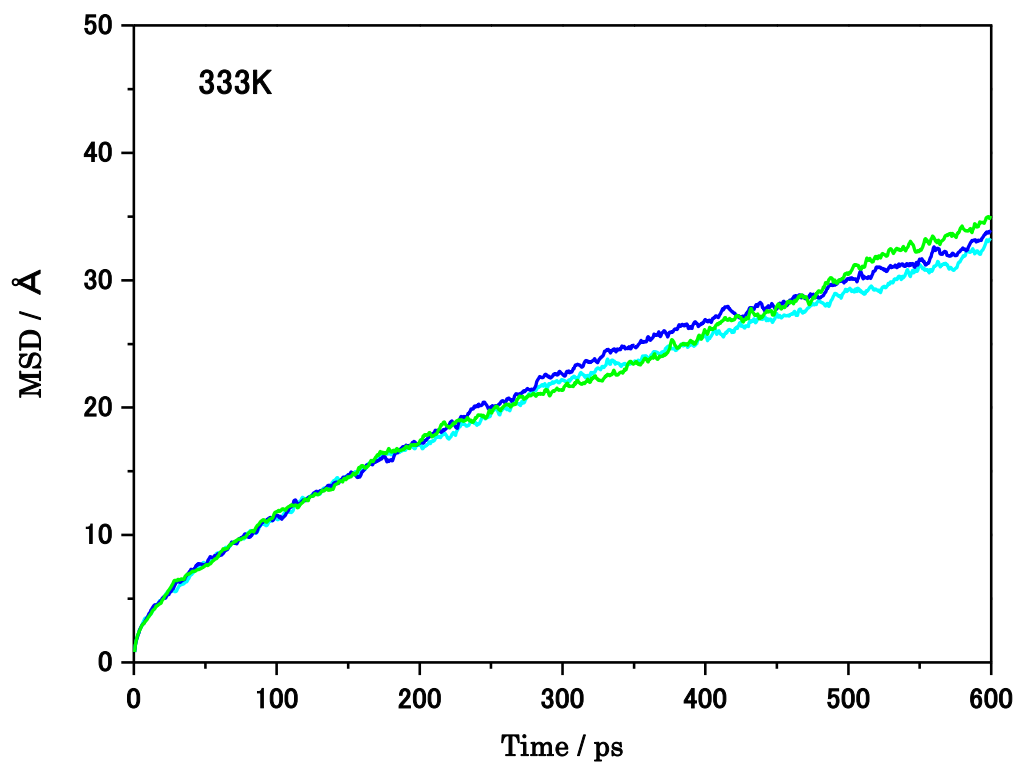


Fig. IV-81 SF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(333K)

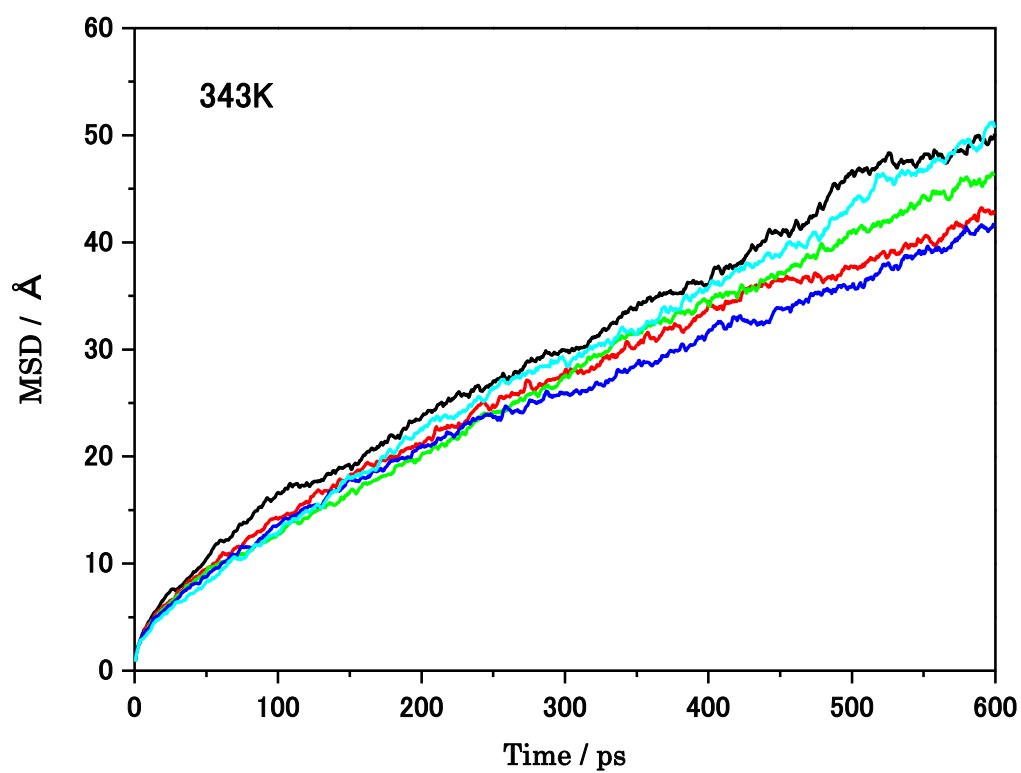


Fig. IV-82 SF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(343K)

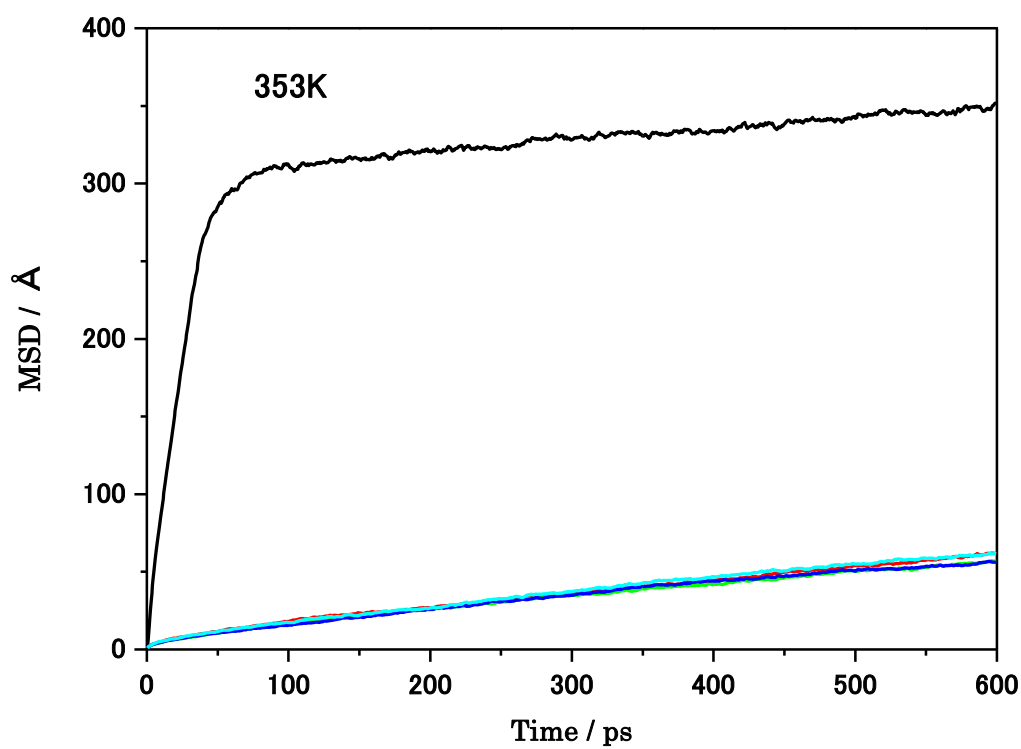


Fig. IV-83 SF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(353K)



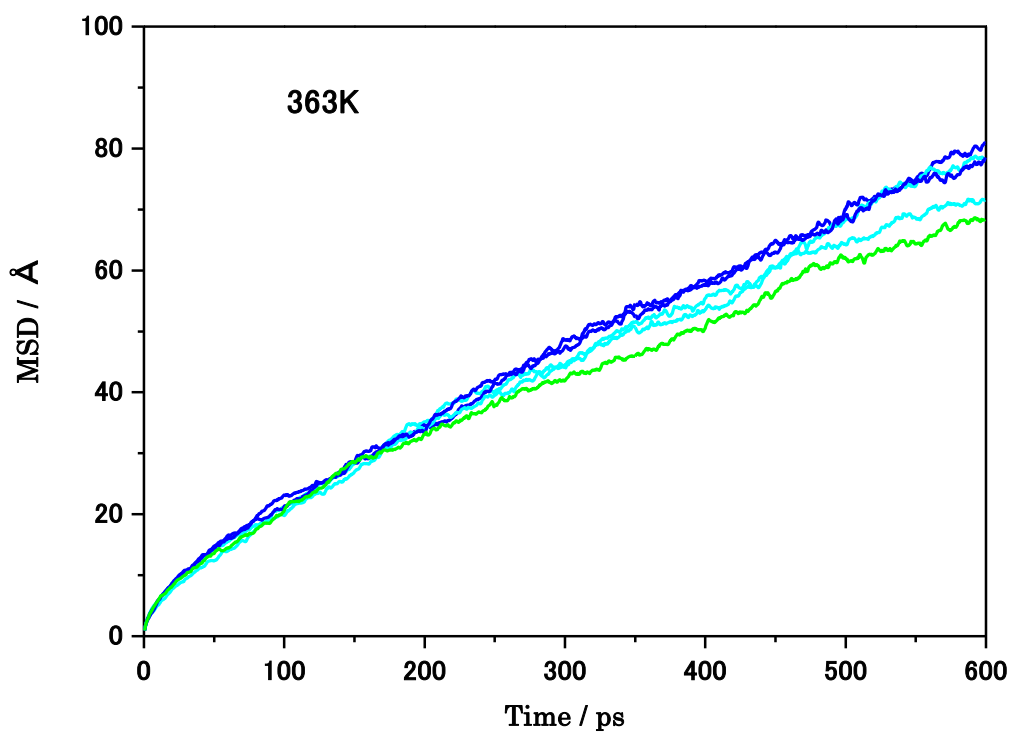


Fig. IV-84 SF-ヘキササン酸の平均二乗変位 MSD(363K)

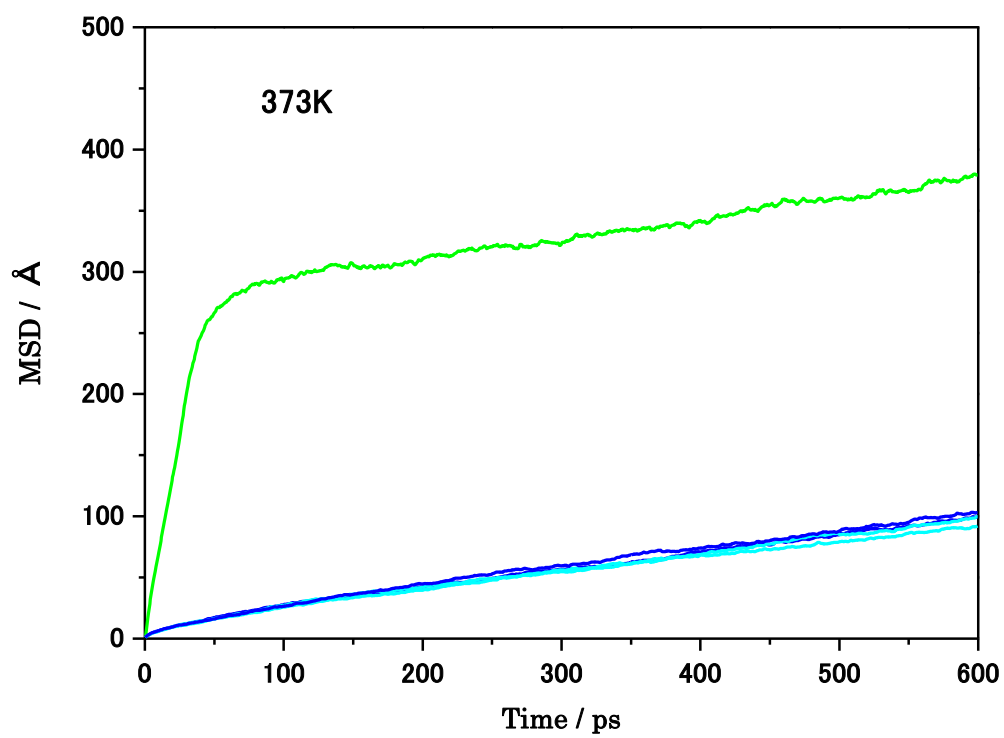


Fig. IV-85 SF-ヘキササン酸の平均二乗変位 MSD(373K)

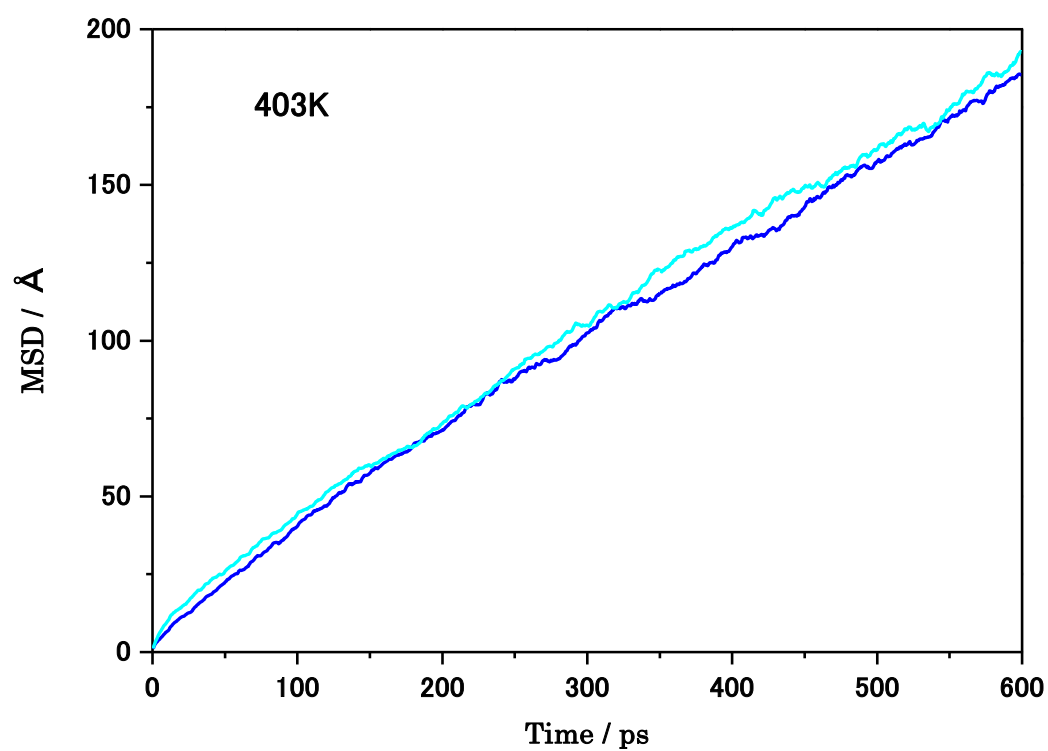


Fig. IV-86 SF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(403K)

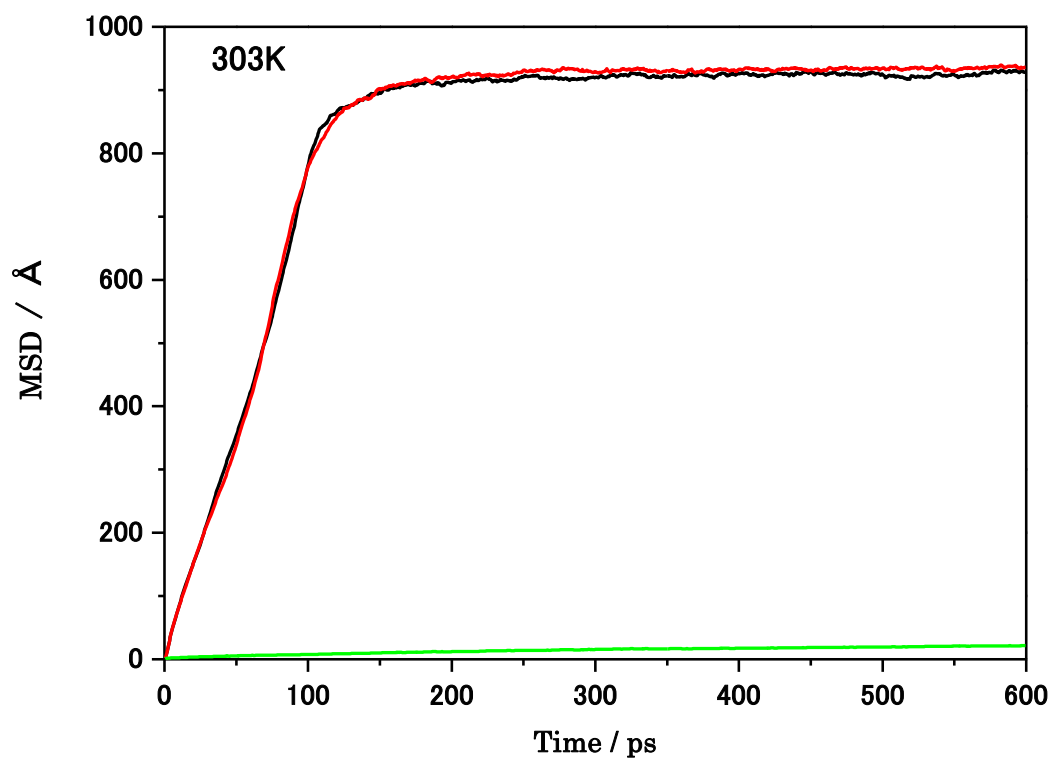


Fig. IV-87 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(303K)

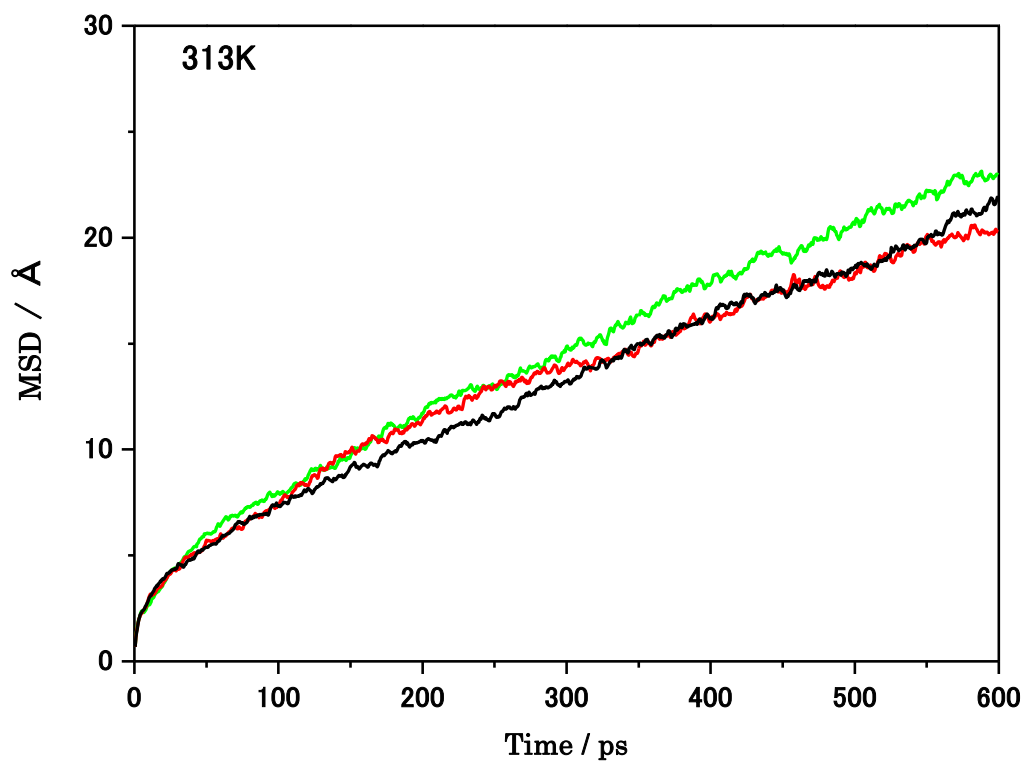


Fig. IV-88 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(313K)

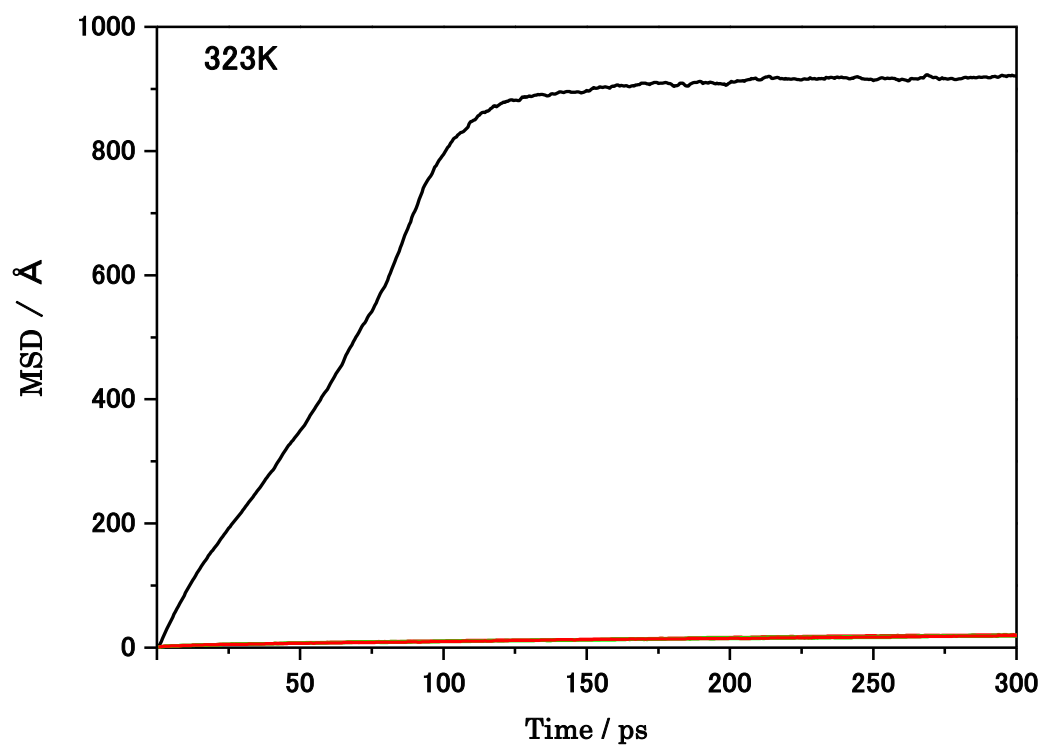


Fig. IV-89 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(323K)

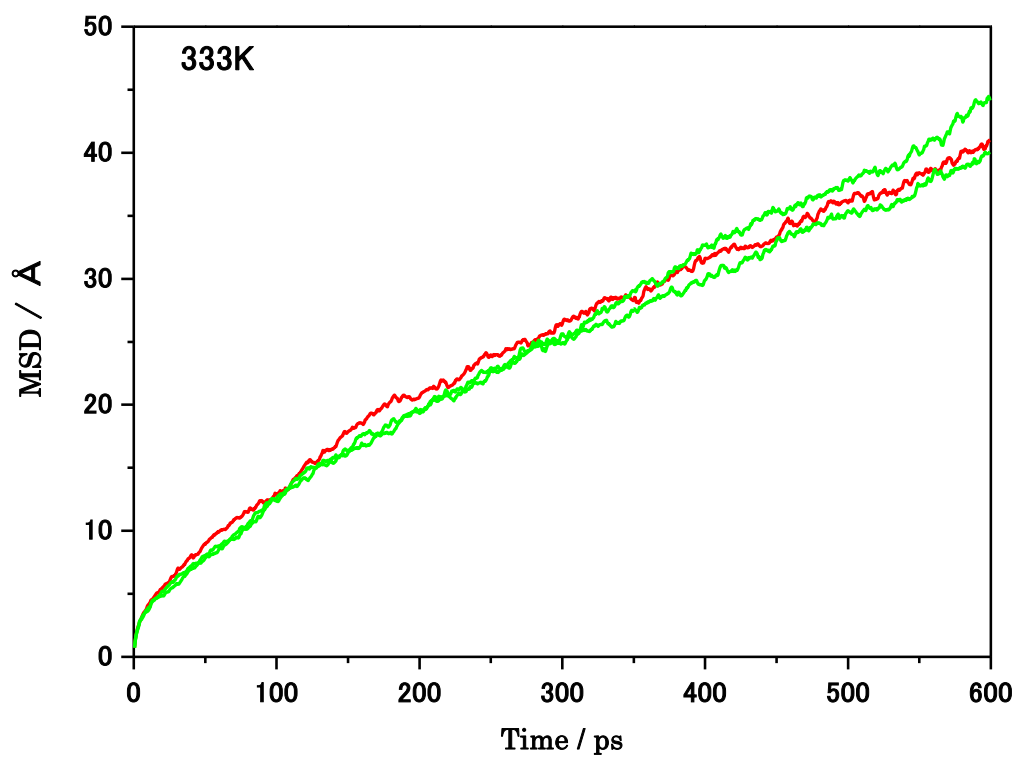


Fig. IV-90 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(333K)

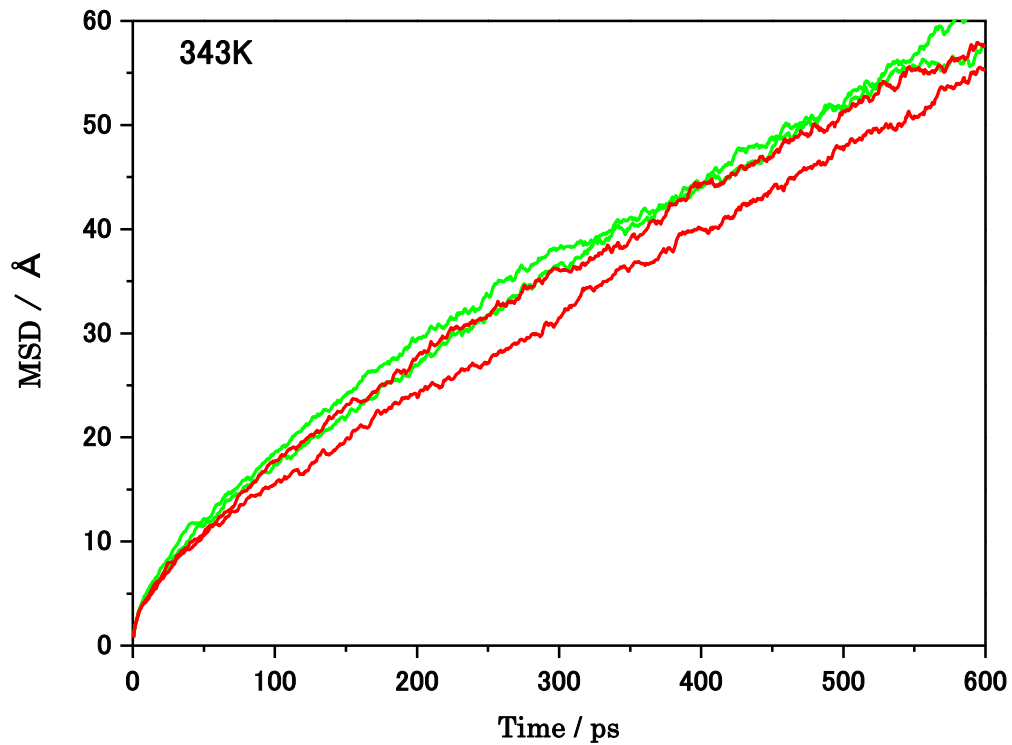


Fig. IV-91 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(343K)

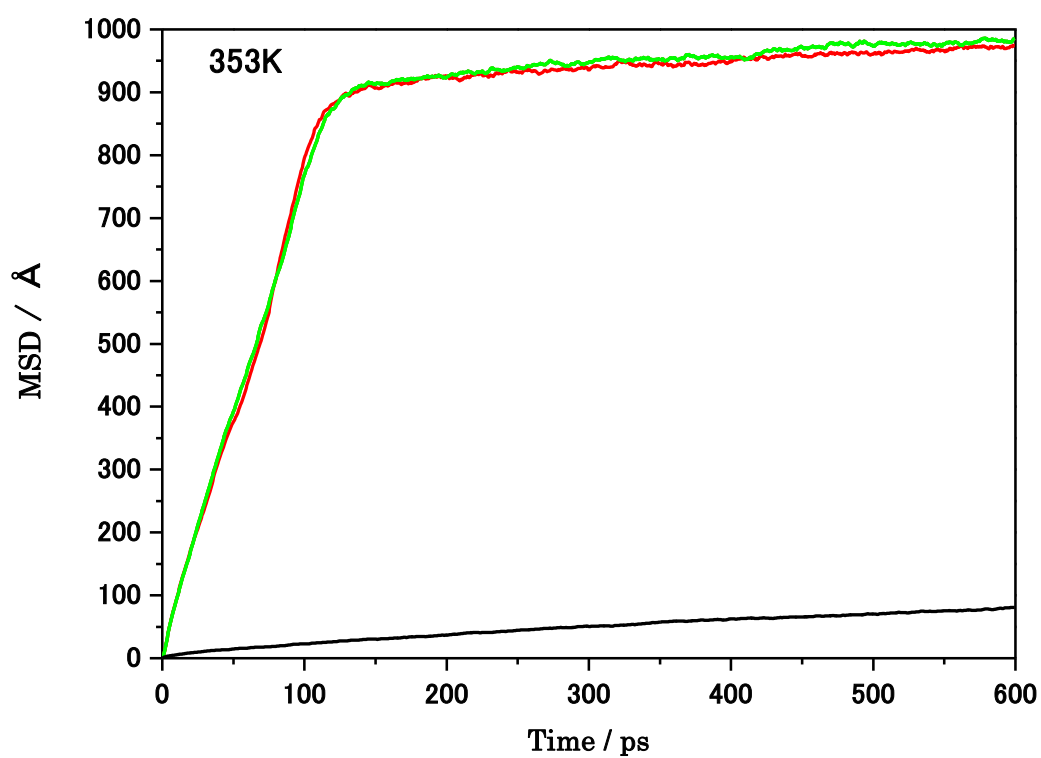


Fig. IV-92 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(353K)

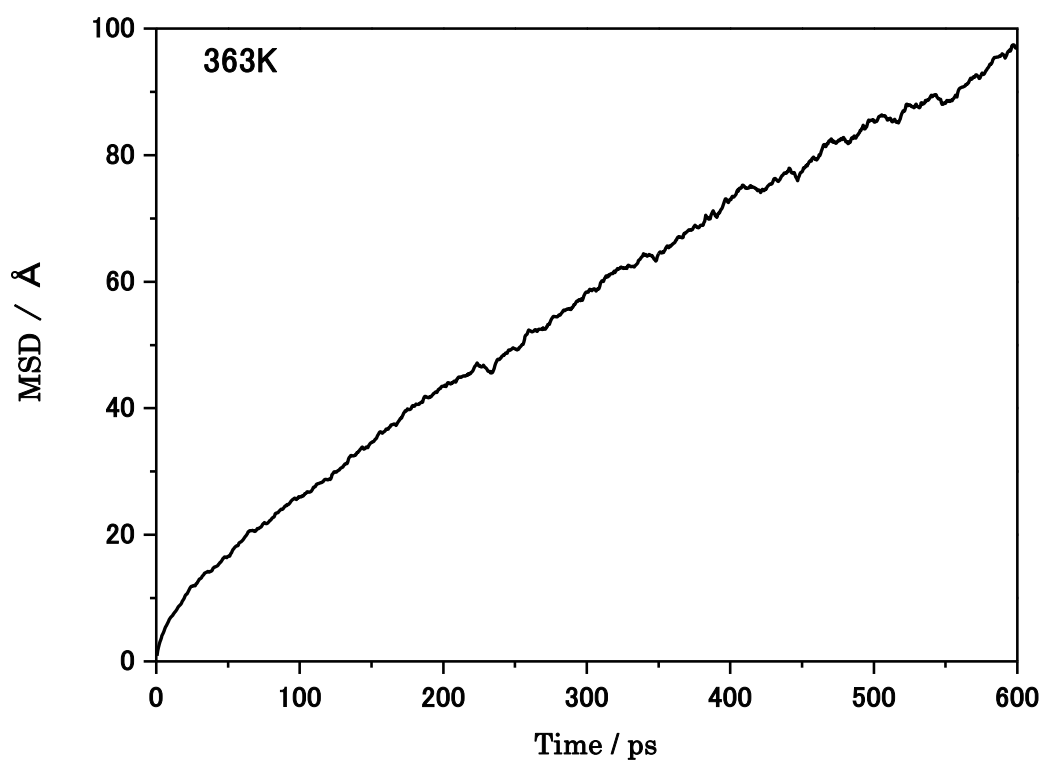


Fig. IV-93 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(363K)

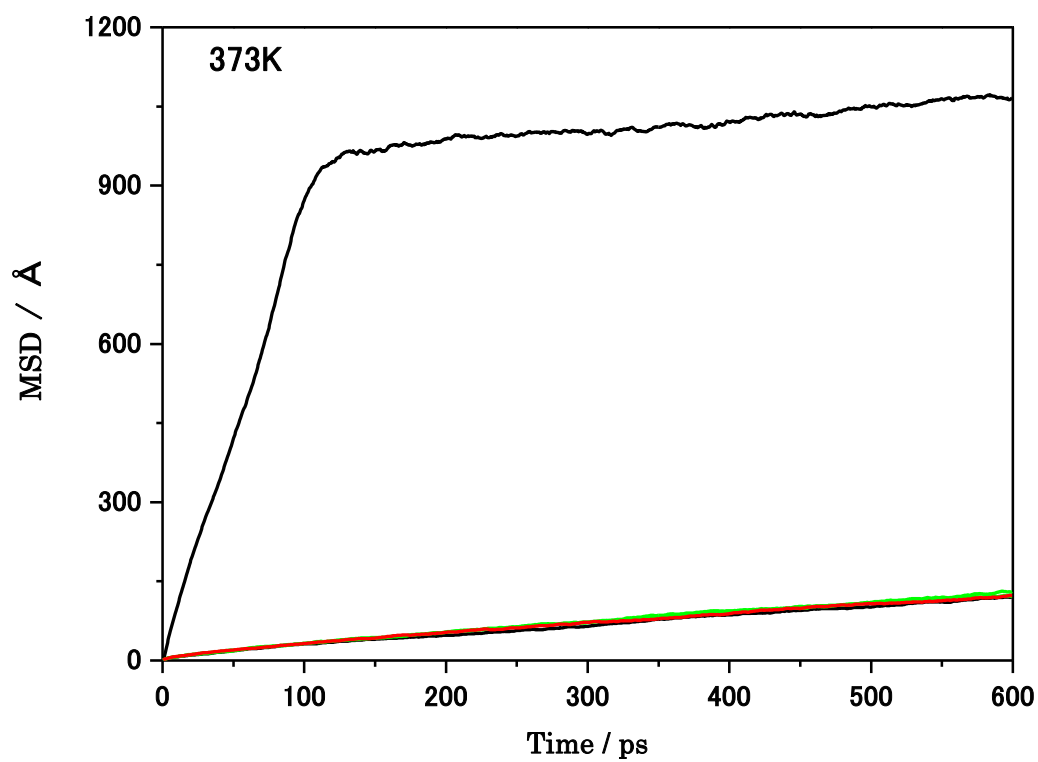


Fig. IV-94 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(373K)

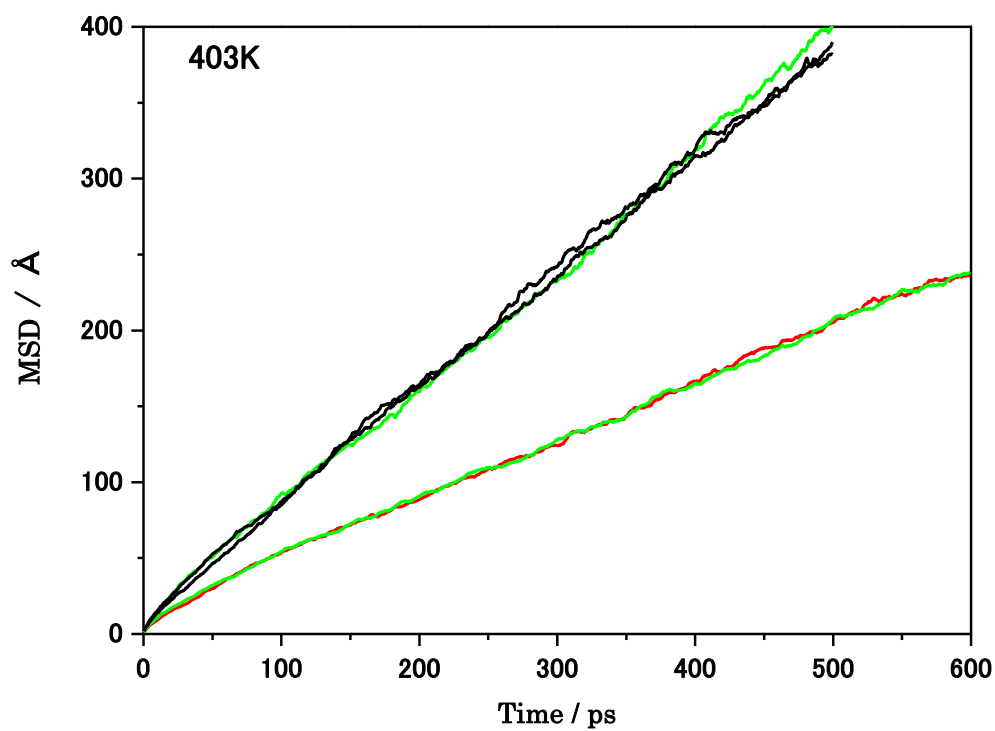


Fig. IV-95 PF-ヘキサノ酸の平均二乗変位 MSD(403K)

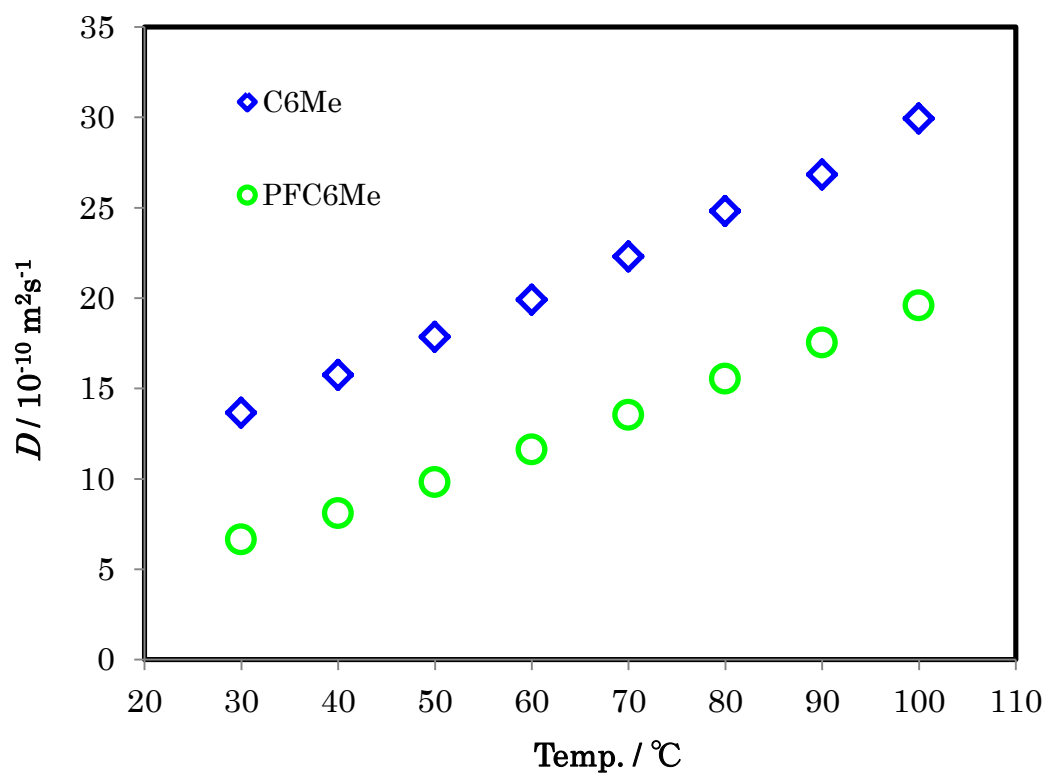


Fig. IV-96 ヘキサン酸メチルと PF-ヘキサン酸メチルの自己拡散係数( $D$ )

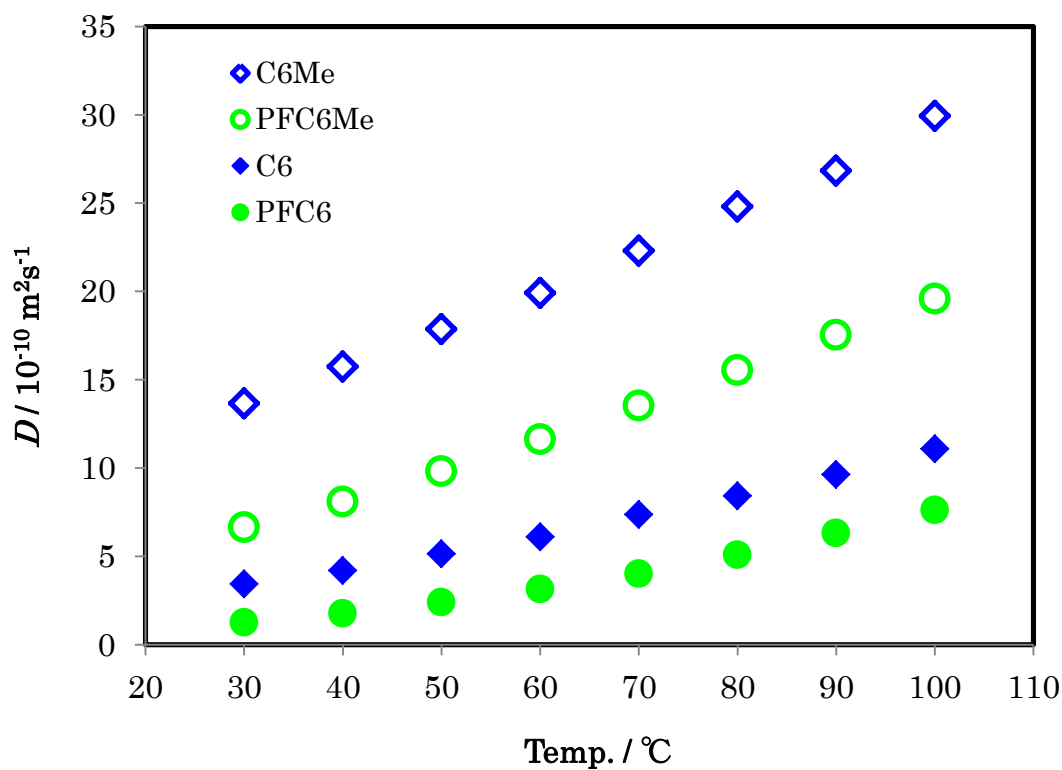


Fig. IV-97 ヘキサン酸と PF-ヘキサン酸とそのメチルエステル  
の自己拡散係数( $D$ )

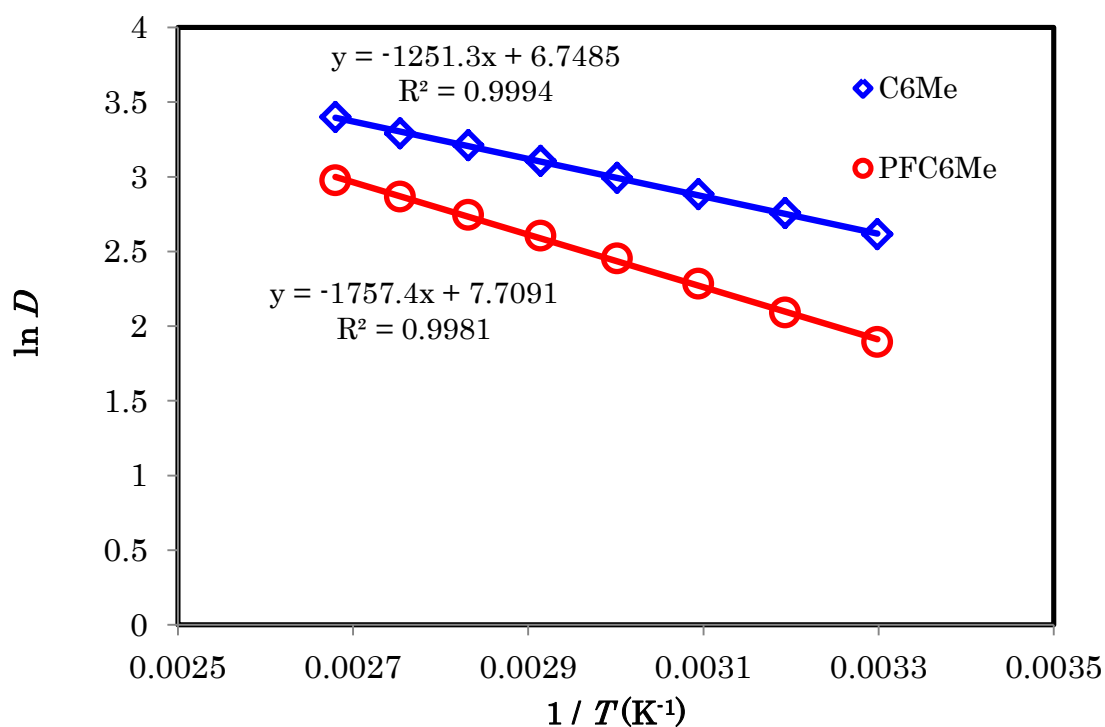


Fig. IV-98 ヘキサン酸メチルとPF-ヘキサン酸メチルの自己拡散係数( $D$ )を用いたアレニウスプロット

Table XVII ヘキサン酸とPF-ヘキサン酸とそのメチルエステルの拡散の活性化エネルギー( $\Delta E_{app}$ )

	$\Delta E_{app} / \text{kJ mol}^{-1}$
C6	15.8
PFC6	24.2
C6Me	10.4
PFC6Me	14.6



## V章 総括

本研究では、半分フッ素化した(SF-)脂肪酸と全フッ素化した(PF-)脂肪酸の分子挙動や物性を調べ、対応する通常の脂肪酸と比較し、融液中および溶液中の分子挙動と物性に対するフッ素含有の効果を調べることを目的としてきた。

まず、I章序論で述べられている炭素数 18 の脂肪酸(オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)を用いて、その SF-脂肪酸と対応する通常の脂肪酸の液体物性を比較した。その結果、SF-脂肪酸の水素結合性は通常の脂肪酸とほぼ同じで、融液中ではほとんど対称的なダイマーとして存在していることが明らかになった。さらに、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸よりも引力的相互作用が小さいにもかかわらず、分子の並進運動性や分子内回転運動性が低くなることが明らかになった。これは、フッ化炭素鎖の剛直さが関係していると考えられる。

次に、PF-脂肪酸との比較をするために、室温で融液として扱うことのできる炭素数 6 のヘキサン酸を用いて、PF-ヘキサン酸、SF-ヘキサン酸と通常の脂肪酸の液体物性を比較した。その結果、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( $D$ )はヘキサン酸>SF-ヘキサン酸>PF-ヘキサン酸の順になると予測していたが、実際の自己拡散係数( $D$ )測定の結果はヘキサン酸>PF-ヘキサン酸>SF-ヘキサン酸の順であった。次に各脂肪酸の水素結合性を調べたところ、炭素数 18 の時と同様に、ヘキサン酸と SF-ヘキサン酸の水素結合性はほぼ同じで、融液ではほとんど対称的なダイマーで存在していることが分かった。しかし、PF-ヘキサン酸は、ヘキサン酸や SF-ヘキサン酸と水素結合の様式が異なり、融液中でダイマーの対称性が崩れたものも存在していることが分かった。さらに、溶液中でのダイマーからモノマーへの解離平衡定数を比較したところ、PF-ヘキサン酸>SF-ヘキサン酸>ヘキサ

ン酸の順であった。つまり、フッ化炭素が多いほど解離しやすくなっていることが示唆された。また、DFT 計算により得られた最安定構造もヘキサン酸や SF-ヘキサン酸は all-trans 構造をとっているが、PF-ヘキサン酸はねじれ構造をとることが分かった。これはカルボキシル基とそのとなりのフッ素の反発が原因と考えられる。

以上の結果から、SF-脂肪酸はカルボキシル基から遠い炭素がフッ素化されているため、鎖長にかかわらず水素結合性や液体構造は通常の脂肪酸とほぼ変わらないことが示唆された。一方、炭素数 6 の PF-脂肪酸はカルボキシル基の隣の炭素がフッ素化されたことにより、そのフッ素とカルボキシル基の間に電子の反発が起こり、水素結合の対称性が崩れて解離しやすくなったり、最安定構造がねじれ構造をとることや自己拡散係数が SF-ヘキサン酸より大きくなることなどが示唆された。今回の研究では炭素数 6 の PF-脂肪酸についての結果であったが、他の鎖長の PF-脂肪酸においても水素結合性や液体構造に同様の変化が見られると予想される。

## VI 参考文献

- (1) S.Abrahamsson, I.Ryderstedt-Nahringbauer, *Acta Crystallogr.*, 15(1962)1261-1268.
- (2) Y. Koyama, K. Ikeda, *Chem. Phys. Lipids*, 26(1980)149-172.
- (3) K. Sato, R. Boistelle, *J. Cryst. Growth*, 66(1984)441-450.
- (4) M. Suzuki, T.Ogaki, K.Sato, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(1985)1600-1604.
- (5) M.Kobayashi, F.Kaneko, K.Sato, M.Suzuki, *J.Phys.Chem.*, 90(1986)6371-6378.
- (6) N. Hiramatsu, T. Inoue, M. Suzuki, K.Sato, *Chem. Phys. Lipids*, 51(1989)47-53.
- (7) M.Iwahashi, M.Suzuki, M.A.Czarnecki, Y.Liu, Y. Ozaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(1995)697-701.
- (8) M. Iwahashi, Y. Kasahara, H. Minami, H. Matsuzawa, M. Suzuki and Y. Ozaki, *J. Oleo Sci.*, 51(2002)157-164.
- (9) M. Iwahashi, Y.Yamaguchi, T.Kato, T. Horiuchi, I. Sakurai, M. Suzuki, *J. Phys. Chem.*, 95(1991)445-451.
- (10) M.Iwahashi, Y. Kasahara, H.Matsuzawa, K.Yagi, K.Nomura, H.Terauchi, Y. Ozaki, M.Suzuki, *J. Phys. Chem. B.*, 104(2000)6186-6194.
- (11) M.Iwahashi, S.Takabayashi, A.Umehara, Y.Kasahara, H.Minami, H.Matsuzawa, T.Inoue, H.Takahashi, *Chem.Phys.Lipids.*, 129(2004)195-208.

- (12) M. Iwahashi, S. Takabayashi, S. Taguchi, Y. Kasahara, H. Minami, H. Matsuzawa, *Chem. Phys. Lipids.*, 133(2005)113-124.
- (13) フッ素化学入門-先端テクノロジーに果たすフッ素化学の役割-  
2004 三共出版 (株)
- (14) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, T. Taguchi, *Fusso Yakugaku, Hirokawa Publishing*, Tokyo, 1993.
- (15) R. A. Guenther, M. L. Vietor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1(1962)165-169.
- (16) J. G. Riess, F. Frezard, J. Greiner, M. P. Krafft, C. Santaella, P. Vierling, L. Zarif, in: Y. Barenholz, D.D. Lasic (Eds.), *Handbook of Nonmedical Applications of Liposomes, vol. III*, CRC Press, Boca Taton Raton, 1996, pp. 97-141.
- (17) E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, New York, 2001.
- (18) J. G. Riess, *Tetrahedron*, 58 (2002) 4113-4131.
- (19) K. Matsuoka, Y. Moroi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8 (2003) 227-235.
- (20) (社)日本分光学会編「分光測定入門シリーズ 6 赤外・ラマン分光法」  
講談社
- (21) 日本化学会編「第5版 実験化学講座 9 物質の構造 I 分光上」丸善
- (22) T. C. Farrar, E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*.  
Academic Press. New York 1971.
- (23) M. Iwahashi, Y. Kasahara, *J. Oleo Sci.*, 56(2007)443-448.

- (24) E. Breitmaier, W. Voelter *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH Publishers, New York, 1987
- (25) K. F. Kuhlmann, D. M. Grant, R. K. Harris, *J. Chem. Phys.*, **52**(1970)3439-3448.
- (26) T. Minami, T. Inoue, O. Shibata, *Colloids Surf., B*, **61** (2008) 61-65.
- (27) K. Takai, T. Takagi, T. Baba, T. Kanamori, *J. Fluorine Chem.*, **125** (2004) 1959-1964.
- (28) Gruger Alain, Vogel-Weill Claudine, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **238** (1994) 215-225
- (29) C. Vogel-Weill, A. Gruger, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **52A** (1996) 1737-1755
- (30) A. K. Rakshit, G. Zografi, I. M. Jalal, F.D. Gunstone, *J. Colloid Interface Sci.*, **80** (1981) 466-473.
- (31) K. Takai, T. Takagi, T. Baba, T. Kanamori, Synthesis and characterization of partially fluorinated stearolic acid analogs: Effect of their fluorine content on the monolayer at the air-water interface, *J. Fluorine Chem.*, **128** (2007) 120-126
- (32) T. Takagi, K. Takai, T. Baba, T. Kanamori, Synthesis of phospholipids containing perfluorooctyl group and their interfacial properties, *J. Fluorine Chem.* **128** (2007) 133-138
- (33) M. G. Freire, A. G. M. Ferreira, I. M. A. Fonseca, I. M. Marrucho and J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, **58** (2008) 538-542

- (34) D. M.Small., The Physical Chemistry of Lipids, Plenum Press,  
New York (1986)
- (35) M.Suzuki, T.Ogaki, Crystallization and Transformation Mechanisms of  
 $\alpha$ ,  $\beta$ - and  $\gamma$ -Polymorphs of Ultra-Pure Oleic Acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.*  
**62** (1985) 1600-1604
- (36) “Yukagaku Binran-Lipids and Surfactans” 4<sup>th</sup> ed. Japan Oil Chem. Soc.  
pp. 278, Maruzen Press, Tokyo (2001)
- (37) W.Beckmann, F.Rouquerol, H.Beckmann, Calorimetric determination of  
the heats of dissolution of stearic acid in some organic solvents,  
*Thermochimica Acta* **66** (1983) 295-302
- (38) S.Yamamoto, H.Matsuda, Y.Kasahara, M.Iwahashi, T.Takagi, T.Baba,  
T.Kanamori *J.Ole Sci.* 61, **11** (2012) 649-657
- (39) Y.Nagai, O.Shimamura *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **35**  
(1962) 132-134
- (40) 武次徹也 「すぐできる量子化学計算 ビギナーズマニュアル」 講談社  
(2006)
- (41) 長岡正隆 「すぐできる分子シミュレーション ビギナーズマニュアル」  
講談社(2008)

## VII章 謝辞

本研究を行う機会と素晴らしい研究の場をいただき、研究においても数多くの御指導・御鞭撻を賜りました分子構造学講座 石川春樹教授に感謝いたします。

大学4年生の卒業研究の1年間と大学院修士課程の2年間、その後の論文投稿の際には御指導・御鞭撻を賜りました北里大学理学部名誉教授 岩橋槇夫先生に感謝いたします。

本研究を行うにあたり、サンプルを提供していただき、その後の論文投稿の際に御協力いただきました産業技術総合研究所 金森敏幸様、馬場照彦様、高木俊之様に感謝いたします。

本研究に行うにあたり、測定機器の扱いかたなど多くの御指導・御助言していただきました松沢英世先生、南英之先生、笠原康利先生に深く感謝致します。

論文投稿の際に御協力いただきました卒業生の竹山はるな先輩に感謝いたします。

最後に、4年間の大学生活、5年間の大学院生活を支えてくれた両親に感謝致します。