

水面上で揮発せずに残るフルオラス溶媒：赤外分光法による界面特異的な親和性の解析

(京大化研¹) ○下赤 卓史¹・福海 紅希¹・塩谷 暢貴¹・長谷川 健¹

Infrared Spectroscopic Analysis of Fluorous Solvents Specifically Remained on Water Surface
(¹ Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University)

○Takafumi Shimoaka,¹ Aki Fukumi,¹ Nobutaka Shioya,¹ Takeshi Hasegawa¹

A liquid layer of perfluoro-*n*-alkanes that are representative fluorous solvents on the water surface is investigated by using infrared external reflection (IR ER) spectrometry. Although the solvents are highly volatile, the relevant vibration bands did not disappear even after spending two hours, which means that they remain on the water surface. The spectral characters are discussed, and the aggregation of the solvent molecules on water has been revealed, which explains the mechanism of the long-term stay of the solvents on water.

Keywords: *Organofluorine materials; Fluorophilic; Air-water interface; Langmuir film; Langmuir-Blodgett film*

直鎖状のパーフルオロアルキル (R_f) 鎖 ($CF_3(CF_2)_n-$) は、C-F 結合に沿って現れる大きな双極子モーメントに起因する高い二次元集合能をもち、撥水性をはじめとする R_f 材料のバルク物性は、 R_f 鎖が自発的に形成する二次元集合構造によって説明できる (SDA 理論)¹⁾。一方、 $n=5$ のような短い R_f 鎖は集合能が低く、“孤立鎖”として鎖表面の双極子が顕在化した **dipole interactive (DI)** な性質を示す。例えば、 R_f 鎖をもつ両親媒性分子が、水表面の分子水との双極子-双極子相互作用によって配向・固定化することがわかってきた^{1,2)}。この界面特異的な親和性を考慮すると、 $n=5$ 程度の短鎖のフルオラス溶媒は水面上に残存することが予想される。

本研究では、代表的なフルオラス溶媒であるパーフルオロアルカン ($CF_3(CF_2)_nCF_3$; $n=4-7$) を水面上に展開し作製した液膜について、赤外外部反射 (ER) 法により解析した。積算回数 1000 回 (測定時間約 8 分) で、展開直後から溶媒由来のバンドが消失するまで連続で測定を行った。時間経過により溶媒由来のバンドは小さくなったが、展開後約 20 分で強度の減衰が遅くなり、興味深いことに 120 分後も消失しなかった³⁾。固体表面上の液膜は数分程度で完全に揮発するため⁴⁾、水面上の特異的な親和性によって異常に長時間残存したといえる。この理由を解明するため、入射光として s および p 偏光を用いた測定を行ったところ、溶媒由来のバンドは赤外 ER 法の表面選択律に則さず、またいずれの偏光を用いた場合も溶媒が不連続膜になったことを示唆する表面モード由来のバンドが現れた⁴⁾。これらの結果から溶媒は液滴として水面上に残っていることがわかった³⁾。液滴中の分子パッキングは、自己集合能が高い $n=7$ を含めいずれもバルク液体に比べて低下していた。パッキングが低下した液滴の表面は DI な性質がより顕著になるため、長時間の残存を説明できる³⁾。

- 1) T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 903. 2) T. Shimoaka et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **2016**, *483*, 353.
3) T. Shimoaka et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, *611*, 390. 4) A. Fukumi et al., *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 044703.