炭化フッ素と炭化水素の物性の考え方の本質的な違い

1. はじめに

高校化学以来,我々が学校で習ういわゆる有機 化合物は,炭化水素を主骨格とする.すなわち, アルキル鎖(R,図1)や芳香環など,炭素を骨 格とする分子で,官能基のついていない"余った 手"には必ず水素が結合している.これは天然物 にほぼ例外なくみられる特徴である.

一方,この水素をフッ素に置換したパールフオ ロアルキル(R_t図1)基やパーフルオロベンゼ ンのような部分構造を含む分子は、すべて人工物 で、天然には存在しない.これらに加えて、水素 の一部をフッ素に置換した化合物もあわせて炭化 フッ素(または有機フッ素化合物)と言われる. 炭化フッ素には、炭化水素には実現できない、有 用な物性が多数得られ、化学の英知を結集したよ うな新規化合物が次々に生み出されている.とこ ろが、炭化フッ素の"物性"を分子構造から理解 することは永らく困難だった.すなわち、有機合 成化学を中心とした"ものづくり"は大いに進ん だものの、物性に関しては試行錯誤による手探り の状況が続いたという点で、きわめて特徴的な歴 史を持つ化合物群である¹⁾.

長谷川 健*

1938年に米国 DuPont 社が偶発的に開発した PTFE(商品名 Teflon[®])²⁾は R_f 直鎖の高分子で, 撥水撥油,化学的安定性,耐熱性,酸塩基耐性, 低屈折率,低摩擦性など,炭化水素では真似ので きない有用な物性を持つことに注目が集まり,瞬 く間に新世代の機能性化合物として多くの分野で の応用が始まった³⁾.とりわけ,半導体プロセス での化学エッチング剤,燃料電池や電気分解で鍵 となる電解隔膜 Nafion^{®45)},医療分野での防汚性 部品など,炭化フッ素以外に代替が効かない化合 物による新たな産業・医療・生活の基礎が築かれ た.このように,有機フッ素材料は現在のテクノ ロジーを支える, essential use といえる材料が数 多く存在する.

一方で,問題も指摘され始めた.最初は,魚類 を手掛かりにフッ素化合物が生き物から見つかる ことが報告され⁶⁻⁸⁾,とくに血中から見出されるこ とが多い.

このうち、鎖長を問わず R_f 基を含む化合物群 全体を、環境科学や政策を中心とした人々により、 いつしかPer- and poly-fluoro-alkyl substances (PFAS)⁹⁾ と呼ばれるようになり、自然環境への





*京都大学化学研究所教授

第410回京都化学者クラブ例会(令和6年8月3日)講演

負荷や人体への毒性が懸念されて急激な注目を浴 びるようになった.とくに 2023 年に EU の5か 国(ドイツ,デンマーク,オランダ,ノルウェー, スウェーデン)を中心として予防原則という視点 から PFAS の即時一括規制の提案がなされると, すでに essential use として社会の構成要素となっ ていることもあって,産業界を大いに混乱させた. さらに,Nafion までもが規制対象になったことで, 同じく環境科学の立場で水素化社会を目指す人々 にもブレーキをかけ、すっかり社会問題化した.

これを化学の立場で見たとき,これまで PFAS の物性発現原理が明らかにされないまま物質開発 を続けてきたツケが回ってきて,こうした混乱に ほとんど答えることができていない状況は,同じ 化学の人間として誠に残念でならない.

2. きっかけは Nafion

そもそも私が炭化フッ素の研究を始めるきっか けとなったのは、高分子 PFAS の傑作 Nafion の 分光学的研究^{45,10)} をしたことに遡る. Nafion を扱 う文献¹¹⁾ には、決まって「R_r 鎖からなる疎水性 マトリックス」という言葉が異口同音に出てくる. すなわち、スルホン酸基の水和水が、この疎水性 マトリックス中をホッピングしてプロトン伝導性 が実現する、と言っているわけで、ここに強い違 和感を禁じ得なかった.

生体膜を知っている人なら、二分子膜からなる "疎水性マトリックス"中は水もイオンも通るこ とができず、ここを横切るためにはポリン蛋白質 のようなイオンチャネルを必要とする、つまり、 もし本当に水が通れるパスがあるのなら、それは 疎水性マトリックスではない.

Nafion の議論の前提ともいえる,この疎水性 マトリックス"説"は,R_f基が疎水性だという"仮 定"をいつのまにか"事実"と読み替えているよ うに思えた.さらに,この勘違いを,ほとんど誰 もが違和感なく受け入れてしまっている事態に困 惑した.そこで私が得た問いは「R_f鎖が疎水性 である根拠は何か?」であった.ここから,私の 有機フッ素化学の研究が始まった.

3. 化学の基本に忠実に考える

R_f鎖の分子構造を見ると、C-F 結合がたくさ ん並んでおり、Fの大きな電気陰性度を考えると、 これは大きな永久双極子モーメントがたくさん並 んでいることを意味する.一方,水分子も折れ曲 がった分子構造と2つのO-H結合から、分子に 永久双極子がある.したがって、R_i鎖と水分子 間で双極子による引き合いが起こるはずである. つまり、R_i鎖が親水性を示すのなら簡単に説明 できるが、有名な撥水性がなぜ起こるのか見当が つかない.このように、炭化フッ素の物性説明は、 もっとも有名な撥水性でさえ早々に躓くのである. ここでは, むしろ R_i 鎖は"水を引き付けるべき" という,科学の基礎に忠実で素朴な理解こそ重要 で、こういうものを無理に排除してはならない. では、どうやって炭化フッ素は有名な撥水撥油性 に結びつくのだろうか?

4. フッ素を特徴づける因子

C-HがC-Fに変わることによって得られる不 思議な性質を理解するには、水素とフッ素の基本 的な因子を比較する必要がある.重要なのは、次 の5点である^{1,12)}.

- Fのvan der Waals (vdW) 半径がHより 23%大きい.
- C-F 結合エネルギーが C-H より 26% も有意 に大きい.
- Fの分子分極率 α が最小原子の H より 15% も 小さい.
- C-Fの永久双極子モーメントμがC-Hの3.48 倍も大きい.
- R_f 鎖にはアルキル鎖にはない,分子鎖軸まわりのねじれ構造がある¹³⁾.

まず1. について. Hに比べてFの9倍の電子 数と空間的に張り出したp軌道の存在を考えると, Fの半径がこの程度の増加で留まっているのは, +9価の核からの電子の引付が非常に強いことを 物語る. このことは同時に, 電子雲の柔らかさの 指標である分子分極率αの大きな低下も意味し, 3. とつじつまが合う.

この小さな半径のおかげで H に代わって F は アルキル鎖に収まることができる.とはいえ, H に比べて大きな vdW 半径は,隣接する CF₂ 基と の空間的干渉をもたらし,その結果 5.の骨格ね じれを引き起こす¹⁴⁾.また,この空間的に余裕の ない状況は, R_f 鎖に剛直性を与える.実際, R_f 鎖は結晶中になくても,まっすくな棒状分子であ り¹⁵⁾,アルキル鎖との違いがここでも見られる.

2. の結合エネルギーの安定性は、そのまま、 アルキル鎖よりも R_f 鎖の方が安定であることを 意味する. それなら、なぜ天然物は R_f 鎖ではな く、炭化水素を選んだのであろうか?この違和感 は、化学結合がエンタルピーしか説明していない ことで解消できる. 棒状で剛直な R_f鎖ⁱ⁶ は、コ ンフォメーションを歪めることによって得られる エントロピー利得がない. また、次に述べるよう に分子集合をしやすいこともエントロピー的に不 利である.

5. SDA モデルとマクロ物性

前節の5つの因子のうち,後半の3つは自発的 な分子集合を引き起こすことに寄与する.同種分 子間の引力を考えるには,vdW力を構成する3 つの効果のうち,分散効果(式(1))と配向効果 (式(2))のバランスを考えるとよい^{12,17)}.(式の 委細は省略)

$$\overline{U}_{\rm D} = -\frac{3}{4R^6} h v_0 \alpha^2 \tag{1}$$

$$\bar{U}_{\rm O} = -\frac{1}{3R^6} \frac{\mu^4}{k_{\rm B}T} \left(1 + 3\cos^2\theta \right)$$
(2)

C-Fの μ がC-Hに比べて3.48 倍大きく,それ が式(2)の μ^4 を通じて2桁増大する.加えて R_r 鎖は α が小さく,分散力が減ることから,<u>分子間</u> 相互作用が, R_r 鎖間は分散効果から配向効果に 変わる.これは、炭化フッ素と慣れ親しんだ炭化 水素との違いを象徴する大きな変化である.

もうひとつ欠かせないのが分子骨格のねじれ構 造である¹⁴⁾.これと配向効果を組み合わせると, R_{f} 鎖の二次元的な自発集合が,鎖長 C8 以上で生 じることを説明するのが Stratified Dipole-Arrays (SDA)モデル(図2)である^{1,18,19)}.詳細はここ では述べないが,C8 以上の R_{f} 鎖が自発的に集合 して,マクロ物性として撥水撥油などのなじみ深 い性質を説明する.逆に,C7 以下の短鎖は,C-F 結合の双極子が水を引き付け,疎水性とは言え ない性質を示す²⁰²¹⁾.

6. まとめ

R_i鎖を疎水性とみなすのはやはり間違いである. そもそも、物性をいちいちバルク水を介して理解 する必要もない、PFASの体内動態など、いま必 要とされる性質の理解には、末端の酸性官能基の 役割と、R_i鎖そのものが与える影響を、一分子 とマクロに分けて慎重に議論する必要がある²²⁾. SDA モデルが示す、化学の基本に忠実な議論を



図2. SDA モデル. 分子集合体がマクロ物性を矛盾なく説明する.

積み重ねれば,必ず炭化フッ素の統一的な理解は 遠からず達成されるだろう.

文献

- 1) T. Hasegawa, Chem. Rec. 2017, 17, 903-917.
- G. J. Puts, P. Crouse, B. M. Ameduri, *Chem. Rev.* 2019, *119*, 1763–1805.
- M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* 2009, 109, 1714–1792.
- C. Wakai, T. Shimoaka, T. Hasegawa, J. Phys. Chem. B 2015, 119, 8048–8053.
- T. Shimoaka, C. Wakai, T. Sakabe, S. Yamazaki, T. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 8843-8849.
- J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D.
 C. G. Muir, *Environ. Toxicol. Chem.* 2003, 22, 196–204.
- S. F. Nakayama, M. Yoshikane, Y. Onoda, Y. Nishihama, M. Iwai-Shimada, M. Takagi, Y. Kobayashi, T. Isobe, *Trends Anal. Chem.* 2019, *121*, 115410.
- A. D. Delinsky, M. J. Strynar, P. J. McCann, J. L. Varns, L. McMillan, S. F. Nakayama, A. B. Lindstrom, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 2549–2554.
- R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, E. Laganis, F. Adamsky, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2021, 17, 1045–1055.
- T. Shimosaka, T. Hasegawa, *Jasco Report* 2015, *57*.

- K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4535–4586.
- T. Hasegawa, Chem. Phys. Lett. 2015, 627, 64–66.
- T. Shimoaka, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. A* 2019, *123*, 3985–3991.
- 14) C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature* 1954, 174, 549–551.
- K. Ute, R. Kinoshita, K. Matsui, N. Miyatake,
 K. Hatada, *Chem Lett* **1992**, *21*, 1337–1340.
- T. Araki, T. Oka, N. Shioya, T. Hasegawa, Anal. Sci. 2024, 1–9.
- 17) F. London, Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 8b–26.
- 18) T. Hasegawa, T. Shimoaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, T. Takagi, T. Kanamori, *ChemPlusChem* 2014, 79, 1421– 1425.
- 19) 長谷川健, オレオサイエンス **2016**, *16*, 129-136.
- T. Shimoaka, A. Fukumi, N. Shioya, T. Hasegawa, J. Colloid Interface Sci. 2022, 611, 390–396.
- T. Shimoaka, Y. Tanaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, T. Hasegawa, J. Colloid Interface Sci. 2016, 483, 353–359.
- T. Hasegawa, S. Nakayama, *ChemRxiv* 2023, DOI 10.26434/chemrxiv-2023-r42hj.