

赤外分光法によるパーフルオロアルカンの熱相転移のダイナミクス研究

(京大化研) ○荒木 泰介・大貫 友椰・塩谷 暢貴・長谷川 健

Research on Thermal Phase Transition Dynamics of Perfluoroalkanes using Infrared Spectroscopy (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Taisuke Araki, Tomoya Onuki, Nobutaka Shioya, Takeshi Hasegawa

Crystalline of perfluoroalkanes at ambient temperature exhibit the hexagonal molecular packing. To investigate the change of the molecular packing by heating, we recorded temperature-dependent infrared spectra on a series of perfluoroalkanes having different chain lengths. As a result, we have found that the change of the packing upon heating depends on the chain length.

Keywords : PFAS, Infrared spectroscopy, Heating measurement, Thermal phase transition dynamics

【序論】アルキル基 $-(CH_2)_n$ は、分子鎖同士が分散力によって凝集する性質をもっている¹。その凝集力は鎖長によって異なり、長鎖のアルキル基ほど分子間の凝集力が增大する傾向にある²。一方、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置き換わったパーフルオロアルキル (R_f) 基 $-(CF_2)_n$ の場合、アルキル基と同様に分子鎖同士が凝集する性質をもつが、この凝集構造は分子間の双極子相互作用に起因しており、ほかの化合物には真似のできない強固な2次元凝集構造を形成する^{1,3}。本研究では、 R_f 基に特徴的な凝集構造に着目し、鎖長の異なるパーフルオロアルカンを用いて、加熱による凝集構造の変化の鎖長依存性を調べた。

【実験手法】フーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光器に ATR 法を組み合わせ、粉末試料の測定を行った。鎖長の異なるパーフルオロアルカン ($n-C_nF_{2n+2}$; $n = 13, 14, 15, 20$) を 30°C から 70°C まで加熱し、スペクトルの変化を調べた。

【結果・考察】IR スペクトルの 1150 cm^{-1} 付近に現れる CF_2 対称伸縮 ($\nu_s CF_2$) 振動モードに由来するバンドは、凝集構造の変化を鋭敏に捉えられる⁴。そこで、温度に依存した IR スペクトルについて、 $\nu_s CF_2$ のバンドの波数位置を調べたところ、Fig. 1 に示すようなプロットが得られた。こうして、C13–C15 が加熱に伴って低波数へとシフトする一方で、C20 は高波数へとシフトすることがわかった。これは、C20 が加熱によって凝集構造の顕著な変化を引き起こすことを示しており、加熱による凝集構造の変化には、特異的な鎖長依存性があることを見出した。

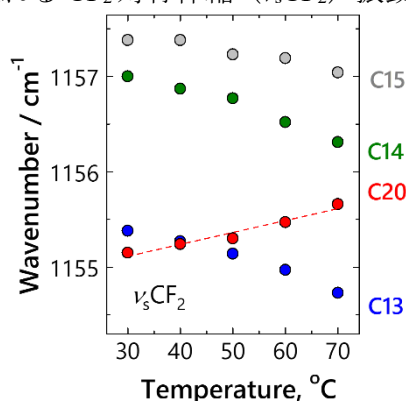


Fig. 1 Temp.-dependent IR Spectra of a series of perfluoroalkanes.

1) T. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 627, 64. 2) D. M. Spori, *et al.*, *Langmuir*, **2007**, 23, 8053. 3) T. Hasegawa, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 903. 4) D. C. McKean, *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **1975**, 29, 81.