

フッ素原子の特性が含フッ素化合物に与える影響

東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 教授 山崎 孝

1. はじめに

さまざまな局面において、フッ素化合物が極めて興味ある特色を発現することは、皆さんよくご存じのことと思う。しかし、こうした特色がどのような理由によってもたらされているのかについては、もしかしたら理解されていないところもあるかもしれない。そこで今回は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) をはじめとする多数のフッ素を有する化合物に焦点を当て、これらの特性がフッ素の何に起因しているのかについて、説明させていただくことにする。

2. フッ素原子に起因する特長

フッ素化合物の特性を知るためには、フッ素原子の詳細について理解することが必要不可欠である。フッ素の原子番号は9、すなわち周期表の第

2周期の第17族元素、すなわちハロゲンの一つとして分類される。同一周期に属する原子は、その原子番号の増加に伴って原子核内の陽子数が増える、つまり電気的な陽性が強くなるため、原子核周辺を運動する電子との間に作用するCoulomb引力も増大する。その結果、同一周期に属する原子は、原子番号の増加に伴ってそのサイズが小さくなると予想され、実際に表1に示したvan der Waals (vdW) 半径の数値は、そのようになっている。こうした事実から、フッ素がすべての原子の中で第1周期の水素に次いで小さいことが説明できる。

3. フッ素原子が分子構造に与える影響

フッ素原子の大きさは、分子の構造にも多大な影響を与えている。例えば、炭素と水素から構成される炭化水素と、その水素がフッ素で完全に置

表1 さまざまな物理化学的定数値の比較^{1)~3)}

原子 X	電気陰性度 -	van der Waals 半径 (pm)	CH ₃ -X ^{a)}		分極率 (x10 ⁻²⁴ cm ³)
			結合長 (pm)	結合解離エネルギー (kcal/mol)	
H	2.20	120	108.7	103.1	2.59
F	3.98	147	138.2	108.1	2.97
C	2.55	170	153.5	88.0	4.47
O	3.44	152	142.5	90.2	3.29
Cl	3.16	175	178.5	81.1	5.35

a) CとOは、X = CH₃とX = OHの場合のデータを示してある

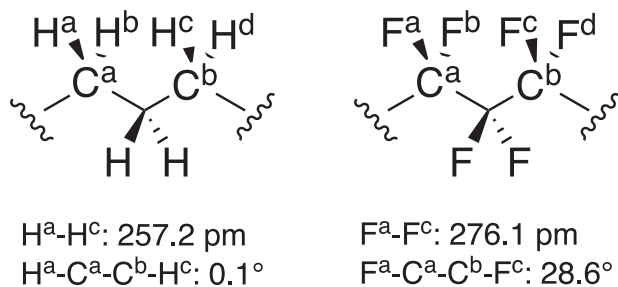


図1 平均的な水素間ならびにフッ素間距離と二面角

換されたフッ化炭素を比較すると、炭素鎖に明確な差が認められる。

図1には、直鎖状のカルボン酸である $C_7H_{15}CO_2H$ とそのフッ素置換体である $C_7F_{15}CO_2H$ の *ab initio* 計算 (B3LYP/6-31+G*) を行い⁴⁾、求められた構造から H^a-H^c や H^b-H^d などの水素間ならびに F^a-F^c や F^b-F^d のフッ素間距離、さらには $H^a-C^a-C^b-H^c$ や $F^a-C^a-C^b-F^c$ の二面角を抽出し、これらの値を平均したものを示した。左側に示したオクタン酸中の C^a-C^b 軸の C^a 側から観察すれば、 H^a と H^c はほぼ完全に重なって見える構造になるはずであり、実際に平均値として求められた 0.1° という値はこれを強く支持するものである。ところが、オクタン酸構造に含まれる水素をフッ素で置換すると、 F^a と F^c が作る二面角は 30° 程度となっている。表1からも明らかのように、これはフッ素が水素より20%程度嵩高くなっていることに起因している。つまり、 H^a と H^c 間の平均距離は257 pmで水素のvdW半径2つ分より大きいことから、炭化水

素は比較的ゆったりとしたコンホメーションをとっていることがわかる。しかし、この水素を直接フッ素で置換すると、フッ素原子2つのvdW半径の和が294 pmであることから、257 pmしかない隙間に2つのフッ素がうまく整列できなくなるので、それを避けるために炭素鎖がねじれるのである。ただし、このねじれたコンホメーションにおいてもなおフッ素間の距離は276 pmであることから、フッ素が炭素鎖をびっしり覆い尽くしていることがよくわかる。

図2には、実際に我々が合成した9-(ヘプタデカフルオロオクチル)-10-(トリフルオロメチル)アントラセンのX線結晶構造を示してある⁵⁾。右側は、左の構造に含まれる各原子を実際の大きさであるvdW半径で示したCPKモデルであるが、これを見ると C_8F_{17} 基がねじれているのが明確に見てとれる。またここでは、緑色のフッ素のために灰色で描画されている炭素鎖がほとんど見えない。つまり、こうしたペルフルオロアルキル基の炭素はさまざまな反応剤からの攻撃から守られていることになり、表1の炭素-フッ素結合の解離エネルギーが大きいことと相まって、ペルフルオロアルキル基の化学的安定性の高さがうまく説明できる。また、このようにフッ素同士がピッタリとくっつき合って動きが取りにくいことから、炭素鎖の剛直性が生じることになる。こうした性質は、含フッ素化合物の耐熱性や耐薬品性、耐候性等に直結しており、ペルフルオロ型ポリマーの熱分解温度が $400^\circ C$ 以上になっているのも頷ける。

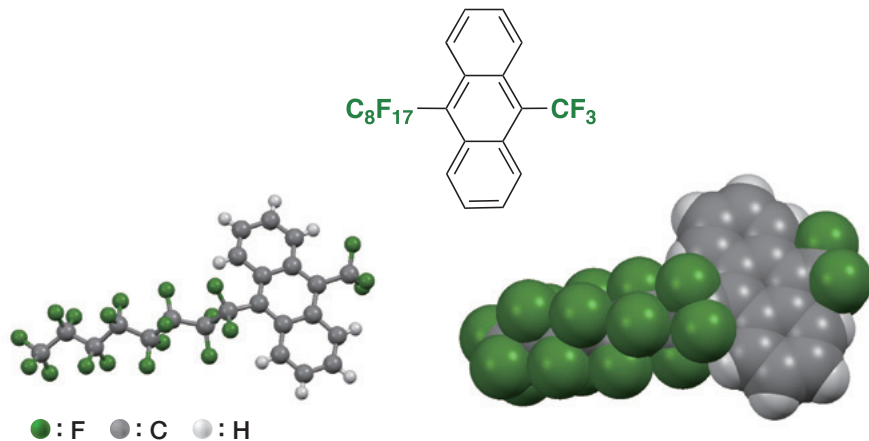


図2 10-(ヘプタデカフルオロオクチル)-9-(トリフルオロメチル)アントラセンのX線結晶構造

4. フッ素化合物と分散力

このセクションで扱う分散力とは、分子や原子に一時的に生じる London 力とも呼ばれる引力のことである。特に C_nH_{2n+2} (n は適当な自然数) で表される炭化水素において、分子間に作用するのはこの力だけであることが知られている⁶⁾。こうした炭化水素分子は、共有結合性の炭素-炭素ならびに炭素-水素結合から構成されているので、結合形成に使われる電子が多く含まれている。このような電子は比較的自由に分子内を運動しており、そのため、ある瞬間の電子の分布は必ずしも一様ではない。図3に示した分子Aは、上側がやや電子の多い状態 (δ^-) になっており、当然下側はやや電子が少ない状態 (δ^+) を示している。この分子の下側に分子Bが存在すると、分子Aの下側の電気的陽性のために、分子Bの上側に電子が引き寄せられて δ^- 性を帯びるため、分子AとBの間に弱いながらも静電的な引力が働くこととなる。これが分散力である。

それでは、炭化水素から $n = 5$ である C_5H_{12} の異性体3つを選択して、これらの沸点を比較してみたい。有機化学者は、沸点は分子量が大きくなれば高くなると経験的に考えるので、化合物 **1H** から **3H** がすべて同一の組成であることから、あまり大きな相違はなさそうである。しかし実際には、表2に示したように約27℃の差がある。こうした化合物を沸騰させるには、エネルギーを与えて分子間に作用している力をすべて断ち切る必要があり、上述したように炭化水素分子間には分散力のみが働いていることから、この沸点差は各異性体に働く分散力の強さを反映しているはずである。

1H のような直鎖状の分子は問題ないが、**3H** のような分岐のある分子では、複数分子が整列するときに“接触できる面積”が小さくなるため、作用する分散力も小さくなることは直感的に理解できよう。このような理由から、異性体 **1H** と **3H** の沸点差が説明される。

では、この水素をフッ素で完全に置換したフッ化炭素 C_5F_{12} の場合はどうだろうか？ 表2から明らかのように、**1F** と **2F** の間の0.8℃が最大の差、すなわち3つの構造異性体の沸点はほぼ同じ値である。フッ素原子が小さいことはセクション2で既に述べたが、電気陰性度の高いフッ素原子周辺に電子が集まり、その電子は強い Coulomb 引力で原子核に引きつけられている。すなわち、フッ素を含まない C_5H_{12} と比較して電子の自由度が大幅に低下するため、分散力が生じにくい環境になっている。そのため、分子の形状が直鎖状であろうが分岐があろうが、分子量が同じ構造異性体なので沸点が同じになるという結果が得られたのである。

ここでは、短鎖の C_5F_{12} を例にとって議論してきたが、これを長鎖にしたものが PTFE である。

表2 C_5X_{12} の沸点の比較 (X=HまたはF)

異性体	沸点 (°C)	
	X = H	X = F
$CX_3-CX_2-CX_2-CX_2-CX_3$ (1X)	36.1	29.3
$\begin{array}{c} CX_3 \\ \\ CX_3-CX-CX_2-CX_3 \end{array}$ (2X)	27.9	30.1
$\begin{array}{c} CX_3 \\ \\ CX_3-\dot{C}-CX_3 \\ \\ CX_3 \end{array}$ (3X)	9.5	29.5

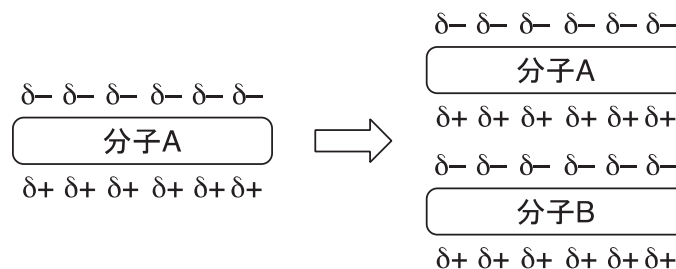


図3 分散力発生の原理

PTFEで表面をコーティングされたフライパンで適当な物質を加熱する際、そこに含まれている電子の運動が分散力を生じさせようとするが、PTFE側の電子がそれに対応して動ける状態にない。さらにPTFE表面には、水素結合などを受け入れる官能基も存在しないことから、PTFEと他の物質間には相互作用がほとんど働かないこととなる。含フッ素ポリマーに特徴的な性質である撥水撥油性や低表面張力性、防汚性、低摩擦性は、同様な理由から説明することが可能である。

ペルフルオロ化合物は、ガスの溶解性が高いことでも知られているが、これも分散力の弱さから説明できる。ペルフルオロ化合物同士の相互作用がほとんどないということは分子間距離が比較的長いことを意味しており、この“空間”を利用してガスを収容するのである。表3には代表例として酸素ガスの溶解量を示したが、いずれの化合物も溶解性が高く、一般によく使用される有機溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) の5.5倍から7.4倍の能力を示している。この性質を積極的に利用した例が代用血液で、毛細血管につまらないように、酸素を溶かしたペルフルオロデカリン (図4) を細かいエマルジョンにして使用する⁷⁾。

表3 ペルフルオロ化合物の酸素溶解量

	O ₂ の溶解量	
	(mL/100 mL)	(mL/mol)
CF ₃ -(CF ₂) ₆ -CF ₃	52.1	128.5
CF ₃ -(CF ₂) ₇ -Br	52.7	136.2
c-C ₆ F ₁₁ -CF ₃	51.8	101.5
テトラヒドロフラン (THF)	22.5	18.3

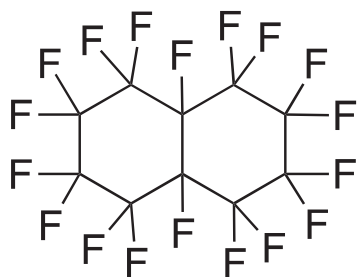


図4 ペルフルオロデカリン

5. フッ素の与える他の効果

分子間に作用する力は分極率の2乗に比例することから、ほとんど分散力が働かないフッ素化合物の分極率は、表1に示してあるように明らかに小さい。上述したように、フッ素周辺の電子は原子核に強く引き寄せられているため、フッ素化合物の電子雲は周囲の電場の影響を受けにくい。そのため、光などの電磁波によって誘起される逆分極などの相互作用が小さいために、含フッ素ポリマーは光を透過しやすく低屈折性を示すようになる。例えばヘキサン (C₆H₁₄) の屈折率n_d²⁵は1.372であるのに対して、対応するペルフルオロ体のC₆F₁₄では1.252を示す。

ここまで述べてきたように、PTFEのような高分子化合物は、フッ素原子の特長に起因した極めて高い耐熱性や耐薬品性を示すが、こうした性質のみならず弾性も同時に有するようなフッ素ゴムとして、ヘキサフルオロプロペン (CF₃CF=CF₂, HFP) とフッ化ビニリデン (CH₂=CF₂, VDF) の共重合体であるFKMが知られている。FKMには、この組み合わせにテトラフルオロエチレン (CF₂=CF₂, TFE) を加えた三元系のものや、VDFとTFE、さらにはHFPの代わりにペルフルオロアルキルビニルエーテル (CF(ORf)=CF₂, PAVE) を利用したものなどがあり、HFPとVDFから成る二元系よりどちらも耐薬品性や耐油性に優れている。また、TFEとPAVEから合成される水素を全く含まないFFKMは、ゴムの中で最高の耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を示すことから、こうした性質が必要な石油化学や半導体などの分野に使用されるシール材として利用されている。このようなFFKMには、通常第3のモノマーが含まれており、ここに含まれる官能基を利用して架橋を形成させることから、その構造によって耐熱温度や耐薬品性が大きく異なることとなる。こうした中で、ニチアス株式会社でも独自の架橋剤の設計や合成技術の開発に取り組んできており、高温蒸気に対して高い耐性を示すFFKMシール材が既に見出され、上市されていることはご存じの通りである⁸⁾。

6. おわりに

以上述べてきたように、フッ素を含有する化合物、特に多くのフッ素原子を含む化合物の示す性質について述べてきた。PTFEの発見は、その化学的な安定性や非粘着性、耐候性、絶縁性をはじめとするさまざまな目を見張るような性質のために、非常に多くの注目を集めてきた。その中で特に低表面エネルギー性は、各種調理器具をはじめとするさまざまな製品を通して一般家庭に多大な恩恵を与えてきているが、この性質は他の材料との接着を困難とさせる欠点でもある。非フッ素系ポリマーであれば、炭素-水素結合の選択的な酸化等を経る官能基化によって、さまざまな結合形成の端緒となる部分を導入することが可能となるが、炭素-フッ素結合の高安定性のために、含フッ素ポリマーではこうした変換は容易ではない。現在、ナトリウムナフタレニドが用いられているものの、ナトリウムが表面に残存する、表面の粗さが増加するとともに変色する、廃液処理が面倒などの問題を含んでいる。他にもプラズマ処理が行われており、こうした懸念事項は概ね解決されているものの、接着性はまだ改善すべき余地がある。強固な炭素-フッ素結合を選択的に切断する、という二律背反を満足する解を見出す必要があるが、その発見が与える効果は莫大なものとなるであろう。

参考文献

- 1) T. Yamazaki, T. Taguchi, I. Ojima, In *Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology* (Ed.: I. Ojima), Wiley, West Sussex, UK, 2009, pp. 3-46.
- 2) J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine*, Wiley, West Sussex, UK, 2008.
- 3) K. Uneyama, *Organofluorine Chemistry*, Blackwell, Oxford, UK, 2006.
- 4) 計算には Gaussian 09W (Rev. D01) ソフトウェアを用い、B3LYP/6-31+G* 基底関数系を使用した。
- 5) a) S. Yamada, K. Kinoshita, S. Iwama, T. Yamazaki, T. Kubota, T. Yajima, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 6803-6806. b) S. Yamada, K. Kinoshita, S. Iwama, T. Yamazaki, T. Kubota, T. Yajima, K. Yamamoto, S. Tahara, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 2522-2535.
- 6) 西尾元宏著, 有機化学のための分子間力入門, 講談社サイエンティフィク, 2000.
- 7) M. Cametti, B. Crousse, P. Metrangolo, R. Milani, G. Resnati, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 31-42.
- 8) 耐高温蒸気性に優れた新架橋構造の開発, ニチアス技術時報, No.376, **2017**.

筆者紹介



山崎 孝

東京農工大学 大学院工学研究院
応用化学部門 教授