

博士学位論文

ビニレン架橋型パーフルオロアルキル化合物の
合成と機能性材料への展開

令和4年3月

茨城大学大学院理工学研究科
量子線科学専攻

白井 智大

目次

第 1 章 序論	1
1-1 含フッ素有機化合物の特徴と利用	2
1-2 パーフルオロアルキル基 (R_f 基) を有する高分子化合物の構造と物性	3
1-3 R_f 基を有する化合物からなる自己組織化単分子膜 (SAMs)	6
1-4 長鎖 R_f 基を有する化合物が抱える課題と代替材料の設計	9
1-5 本研究の目的	14
1-6 本論文の構成	15
1-7 参考文献	16
第 2 章 ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックの合成と誘導化	20
2-1 パーフルオロアルキル化合物の反応性	21
2-2 ラジカル付加反応によるフルオロアルキルユニットの連結	23
2-3 ビニレン架橋型フルオロアルキルヨージドの合成および誘導化	30
2-4 結論	42
2-5 参考文献	43
第 3 章 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に有するポリ (メタ) アクリレー トの合成、構造解析および表面物性	44
3-1 R_f 基を有するポリアクリレート	45
3-2 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に有する (メタ) アクリレート モノマーおよびポリマーの合成	47
3-3 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリ (メタ) アクリレー トの熱物性	52
3-4 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリ (メタ) アクリレー トの構造 解析	54
3-5 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリ (メタ) アクリレー トの表面 物性	56
3-6 結論	60
3-7 参考文献	61
第 4 章 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸の合成と自己組織化 単分子膜の形成	62
4-1 R_f 基を有する両親媒性化合物と自己組織化単分子膜の形成	63
4-2 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸の合成と バルク物性	64

4-3	ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸の ITO 基板上における SAMs 形成	71
4-4	ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸のステンレス基板上における SAMs 形成	77
4-5	結論	82
4-6	参考文献	83
第 5 章 総括		85
実験項		88
略語表		100
論文リスト		101
謝辞		102

第 1 章

序論

1-1 含フッ素有機化合物の特徴と利用

フッ素原子を有する有機化合物は、炭素-フッ素結合の性質に起因して、非フッ素化有機化合物には実現できない特徴的な性質を示す。たとえば、C-F 結合は C-H 結合よりも結合エネルギーが大きいため、含フッ素有機化合物は炭化水素化合物と比較して高い化学的安定性を発現する。また、炭化水素基の水素原子をすべてフッ素原子に置き換えたパーフルオロアルキル基 (R_f 基) を有する化合物は、極めて低い臨界表面張力を与える (Table 1-1)。このため、基材に撥水撥油性等を付与する表面改質剤や界面活性剤などとして、炭化水素系化合物では代替困難な機能を発現し、工業的にも必要不可欠な材料として利用されている^[1]。

Table 1-1. パーフルオロアルキル化合物及び炭化水素化合物表面の臨界表面張力

Structures (monolayers)	Critical surface tension / mN m^{-1}
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-}$	6
$\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-}$	15
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	24

R_f 基を有する化合物は、一般にテトラフルオロエチレンを原料として得られるペンタフルオロヨードエタンに対し、さらにテトラフルオロエチレンを反応させるテロメリゼーションにより得られるヨウ化パーフルオロアルキル (R_fI) を起点として製造される (Figure 1-1) ^[1,2]。続いて R_fI のヨウ素部位の変換により、さまざまな官能基が導入され、所望の物性を有する化合物へと変換される。とくに長鎖 R_f 基を有する化合物は高い撥水撥油性等の機能を示し、応用例は多岐にわたるが、近年ではこれらの化合物が環境に与える悪影響が顕在化している。長鎖 R_f 基を用いずに高い機能を実現するため、適切な分子設計に基づく新規な含フッ素化合物の開発が求められている。

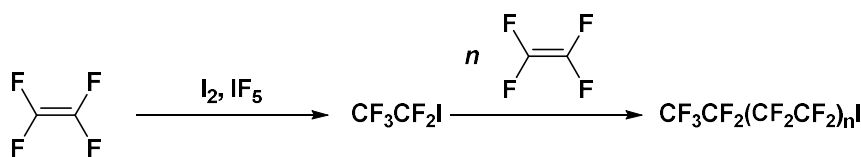


Figure 1-1. ヨウ化パーフルオロアルキル (R_fI) の製造方法

1-2 パーフルオロアルキル基 (R_f基) を有する高分子化合物の構造と物性

さまざまな物質の表面・界面における物理的及び化学的性質を適切に制御することは、材料の機能を設計するうえで極めて重要である。パーフルオロアルキル基 (R_f基) を有する化合物はきわめて特徴的な物理的及び化学的性質を示すことから、表面・界面の物性を大きく変化させることができ、表面改質を含む様々な分野で応用されている^[1]。材料分野における R_f 基含有化合物の応用に関して、最も重要な分野の一つが含フッ素高分子である^[2]。とくに、R_f 基を有するポリマーは、撥水撥油性、高い化学的安定性、低摩擦性、低誘電率など、非フッ素化ポリマーとは大きく異なる機能を発現する。ポリエチレンの水素原子が全てフッ素原子で置き換えられた構造を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、R_f 化合物の炭素鎖を極限まで伸長したポリマーとみなすことができる。PTFE は実用上 260 °C までの高温にも耐えうるきわめて高い熱安定性を有し、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性、低表面自由エネルギーなどの特異な物性を示す^[1,3]。しかし、融点が高く種々の溶媒にも不溶であるため、加工方法や応用範囲が限られる。これに対して、長鎖 R_f 基を側鎖に有する (メタ) アクリレートは、他のモノマーとの共重合およびそれにともなう物性の制御が可能である。得られる重合体は加工性や溶解性に優れるうえ、PTFE (表面自由エネルギー: 18 mJ/m²) よりも低い表面自由エネルギーを与え、きわめて高い撥水撥油性を達成できる^[4]。また、典型的な含フッ素高分子化合物の特徴である高い化学的安定性、低付着性、低屈折率、高透明性などの性質を付与することも可能である。これらの特徴から、R_f 基含有 (メタ) アクリレート化合物の重合体は、撥水撥油剤^[5]、光学材料^[6]、低付着性コーティング剤^[7,8]など、幅広く応用されている。

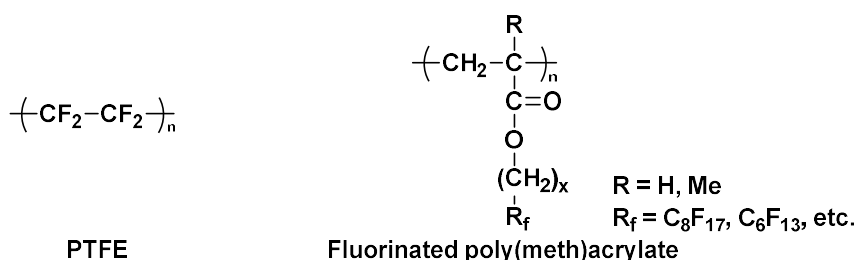


Figure 1-2. PTFE および R_f 基含有ポリ (メタ) アクリレートの構造

R_f 基を側鎖に有するポリ (メタ) アクリレートは、基礎及び応用の両面から重要な高分子化合物であり、構造と機能の相関に関するさまざまな研究がなされてきた。R_f 基含有ポリ (メタ) アクリレートの表面物性は側鎖 R_f 基の炭素数に強く依存する^[9]。Katano らは、側鎖 R_f 基の炭素数が 8 以上になると、ポリマー薄膜の動的接触角測定において水の後退接触角が著しく大きくなることを見出した。炭素数 8 以上の長鎖 R_f 基を側鎖に有するポリマーが著しく高い撥水性を示す要因について、Takahara らのグループは、

ポリマー薄膜の接触角測定及び構造解析により詳細な検証を行っている。たとえばポリ
 アクリレートにおいては、側鎖 R_f 基の炭素数が 8 以上のポリアクリレートがバルク状
 態で結晶性の集合体構造を形成することにより、分子鎖の運動性が低減され、優れた動
 的撥水性を示す (Figure 1-3) [10]。これに対して、側鎖 R_f 基の炭素数が 6 以下の場合は
 ポリマーが非晶性の構造を生じ、水との接触により側鎖の再配列が起こりやすいため、
 動的撥水性が著しく低下することを明らかにした。また、 R_f 基含有ポリメタクリレート
 の場合も、 R_f 基炭素数が 8 の場合は固体状態でラメラ状の高秩序構造を形成し、薄膜に
 においてはアニーリングを施すことにより R_f 基の配向秩序がさらに向上して、低い表面
 自由エネルギーおよび高い動的撥水性が達成されることを報告した[11]。これらの報告例
 から、 R_f 基含有ポリ (メタ) アクリレートの物性には R_f 基の炭素数にともなう側鎖の
 運動性の変化が大きく影響することがわかる。

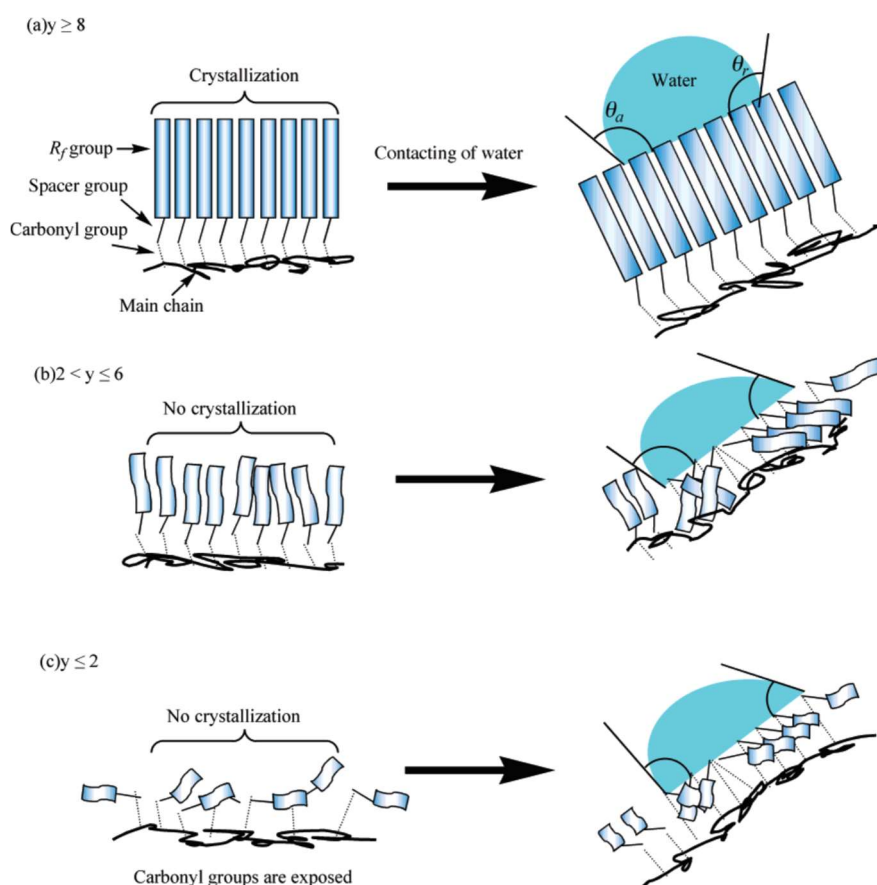


Figure 1-3. R_f 基含有ポリアクリレートの集合体形態と動的撥水性の発現モデル (文献 [10]より引用)

長鎖 R_f 基を有する化合物のバルク状態における集合化のメカニズムに関して、
 Hasegawa らは階層的な双極子アレー (stratified dipole arrays, SDA) モデルを提唱した。本

モデルでは、炭素数が7以上の R_f 基が自発的に集合しうることを説明している。 R_f 基は隣接する CF_2 基間の立体反発に起因してらせん状のねじれ構造をとり、 CF_2 基が7個または9個連なった R_f 基は、末端に位置する CF_2 基同士がそれぞれ 90° 、 120° ねじれた構造をとる。このとき、C-F 結合の双極子間の相互作用を基盤として、 R_f 基がそれぞれ正方状と六方状に自発的に2次元集合するというものである (Figure 1-4) [12]。

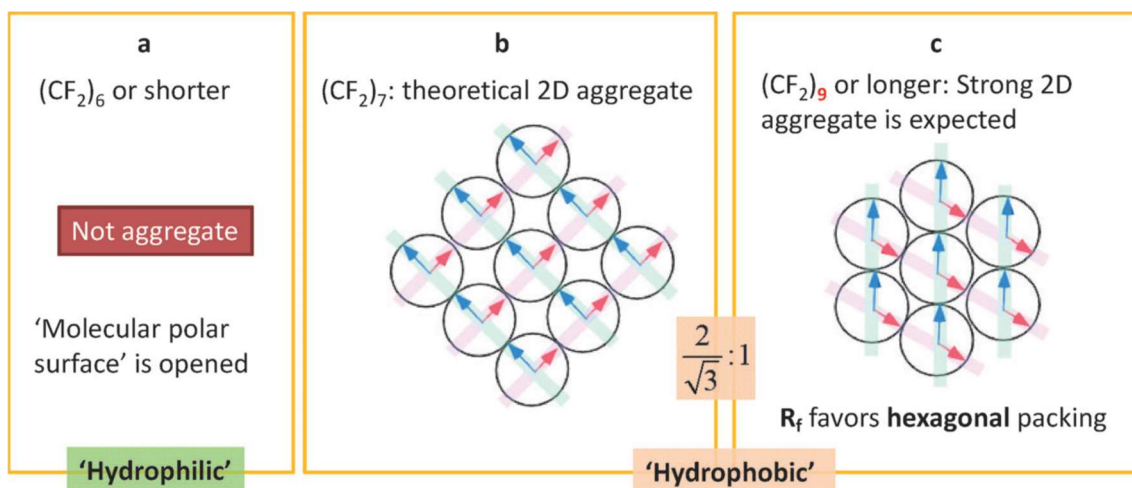


Figure 1-4. SDA モデルによる R_f 基の2次元集合 (上面図、文献[12]より引用)

これらの例から、 R_f 基を側鎖に有するポリ (メタ) アクリレートの物性には R_f 基の炭素数が大きく影響し、とくに R_f 基の炭素数が7以上の場合に顕著な低表面自由エネルギー、動的撥水性等の実用上有用な機能を示すことがわかる。従って、 R_f 基含有ポリ (メタ) アクリレートの機能発現には、側鎖の集合体構造を適切に制御することが重要であると考えられる。

1-3 R_f基を有する化合物からなる自己組織化単分子膜 (SAMs)

R_f基を有する化合物はバルク状態において特異な物性を示すだけでなく、ナノスケールの集合体形成によっても物質表面・界面にユニークな機能を付与することができる。R_f基を有する化合物が基材表面において発現する顕著な特徴の一つとしては、低い表面自由エネルギーが挙げられる。Nishino らは、*n*-パーフルオロエイコサン (C₂₀F₄₂) をガラス基板上に蒸着することにより、R_f化合物が基板に対して垂直に配列し、6.7 mJ/m² とあらゆる固体表面の中で最も低い表面自由エネルギーを与えることを明らかにした^[13]。これは PTFE の表面自由エネルギー (18 mJ/m²) と比較しても圧倒的に低い値であり、R_f化合物が六方格子状に配列することにともない、基板表面に CF₃ 基が密に配置されることで達成される (Figure 1-5)。

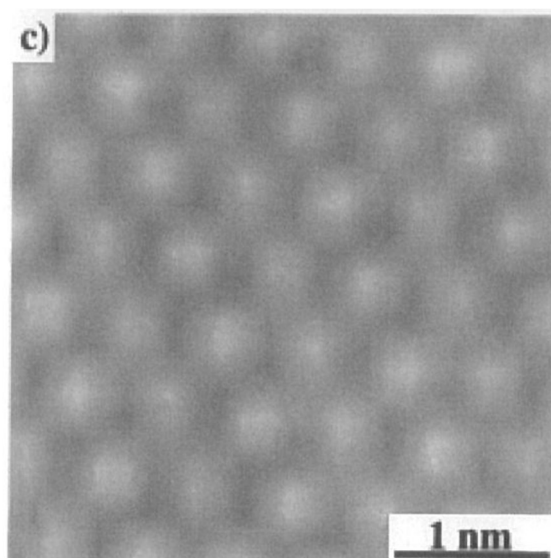


Figure 1-5. *n*-パーフルオロエイコサン (C₂₀F₄₂) 蒸着膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (文献[13]より引用)

化合物を基材表面に規則正しく配列させ、物性を制御する手法の一つとして、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers, SAMs) の形成が挙げられる。SAMs は特定の固体表面との反応性を示す両親媒性化合物が、溶液中で固体表面に化学吸着する過程で吸着分子同士の相互作用により緻密に集合化することで形成される (Figure 1-6) ^[14]。例えば、アルカンチオールやアルキルシランは、それぞれ金属表面、ケイ素及び金属酸化物表面などに SAMs を形成することが知られており、さまざまな研究が展開されている^[14,15]。このほか、工業的に幅広く用いられる金属酸化物材料への SAMs 形成が可能な化合物として、ホスホン酸が挙げられる。ホスホン酸は金属酸化物表面と多点で共有結合を形成することから、強固な SAMs 形成が期待できる^[16]。Schwartz らは、酸化チタン基板表面への SAMs 形成において、シラン化合物は表面に存在する OH 基と反応する

が、ホスホン酸化合物は表面 OH 基との反応だけでなく、基板の μ -oxo 架橋部位をプロトン化してさらに反応するため、ホスホン酸化合物の方が高密度な SAMs を形成することを提唱している (Figure 1-7) [17]。ホスホン酸化合物からなる SAMs は、撥水[18]、防食[19]、潤滑[20]のほか、バイオセンサ[21]、有機電子材料[22]など、幅広い分野で利用されている。

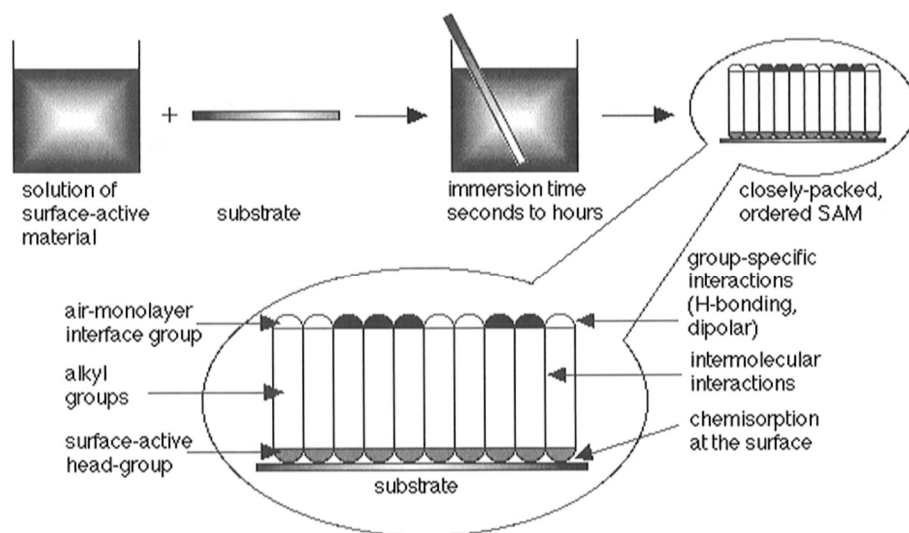


Figure 1-6. SAMs の形成 (文献[14]より引用)

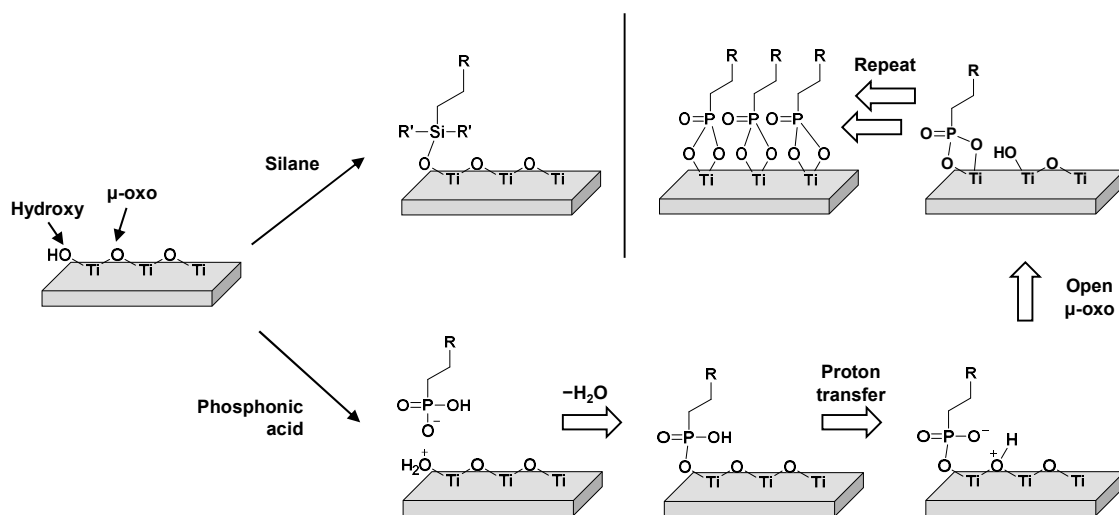


Figure 1-7. シラン化合物とホスホン酸化合物の TiO_2 表面上での SAMs 形成メカニズム比較

R_f 基を有する化合物により形成される SAMs は、フッ素原子を含まない化合物とは異なる SAMs 形成挙動と、それにとまなう機能の発現が期待できる。Pellerite らは、酸化アルミニウム基板上に n -パーフルオロオクチル基 ($n\text{-C}_8\text{F}_{17}$ 基) を有するホスホン酸

と、直鎖炭化水素基を有するホスホン酸からなる SAMs をそれぞれ形成させた場合に、 R_f 基を有するホスホン酸の方が、SAMs 形成が高速であり高い撥水撥油性を示すことを明らかにした^[23]。また Hoque らは、 $n-C_8F_{17}$ 基を有するホスホン酸がアルミニウム表面上に形成する SAMs の表面自由エネルギーが 11 mJ/m^2 であり、炭化水素基からなるオクタデシルホスホン酸のそれ (20 mJ/m^2) と比較すると顕著に低いことを報告した (Figure 1-8) ^[24]。このように、適切な鎖長の R_f 基を有する含フッ素ホスホン酸は、高速な SAMs の形成と低表面自由エネルギーを達成できることがわかる。また、Acharya らは、 R_f 鎖長の異なる含フッ素ホスホン酸化合物からなる SAMs の有機薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁膜としての利用を検討し、 R_f 鎖長が 4, 6, 8 と増大するにつれて SAMs 表面における水の接触角が増大することを明らかにした^[25]。 R_f 鎖長が SAMs 表面の物性に影響を与えることは、含フッ素ホスホン酸化合物だけでなく含フッ素アルカンチオールにおいても確認されている。Lee らのグループは、 R_f 基とメチレン基を有する含フッ素アルカンチオール化合物 ($CF_3(CF_2)_m(CH_2)_nSH$) の SAMs を金表面に作成し、種々のプローブ液体を用いて前進接触角を評価したところ、 R_f 基炭素数の割合が大きくなるほど前進接触角が増大して、付着仕事は低減されることを見出し^[26]、メチレン基の炭素数 n が同じである場合には、 R_f 基の炭素数 m が大きくなるほど SAMs 表面の濡れ性が低下することを報告した^[27]。また、Lu らは R_f 基の炭素数が大きくなるほど含フッ素アルカンチオール SAMs の配向秩序および充填密度が向上することを明らかにした^[28]。これらの報告例から、バルク材料だけでなく、基材表面をナノスケールで修飾する SAMs 材料においても、 R_f 基の鎖長が表面特性に顕著な影響を与え、長鎖 R_f 基が高い撥液性、低い表面自由エネルギーを付与するうえで有利であることがわかる。

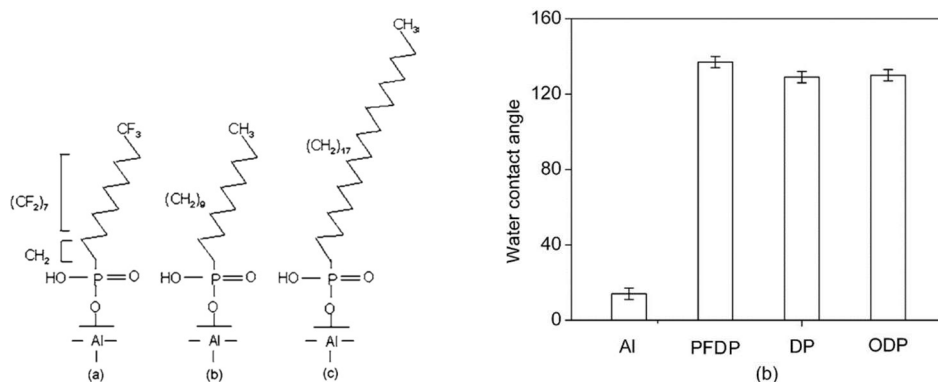


Figure 1-8. 含フッ素ホスホン酸と炭化水素系ホスホン酸の構造及び水接触角の比較 (文献[24]より引用)

1-4 長鎖 R_f 基を有する化合物が抱える課題と代替材料の設計

上述の通り、R_f 基を有する化合物は種々の特異な機能を有し、R_f 基の炭素数が大きくなるほど撥水撥油性等において優れた機能を発現する。しかし、長鎖 R_f 基を有する化合物は、その高い化学的安定性に起因する環境中での難分解性や、生体内における蓄積性が地球規模で問題となっている。たとえば、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) は環境中で加水分解や光による分解を受けにくく、生体内 (ヒト) においても半減期は 2.4 年と極めて長いうえ^[29]、生物濃縮性があることが報告されている^[30]。さらに、ヒトに対する発がん性も疑われている^[31]。PFOA はそれ自体が界面活性剤や撥水撥油剤として使用されるほか、炭素数が 7 以上の R_f 基を有する化合物の分解によっても生成する (Figure1-9)^[32,33]。PFOA が環境に与える影響の大きさから、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 第 9 回締約国会議 (COP9) において、PFOA とその塩及び PFOA 関連物質を同条約の附属書 A (廃絶) に追加することが決定され、C₇F₁₅(C) で表される部分構造を持つ化合物が国際的な規制の対象となった^[34]。

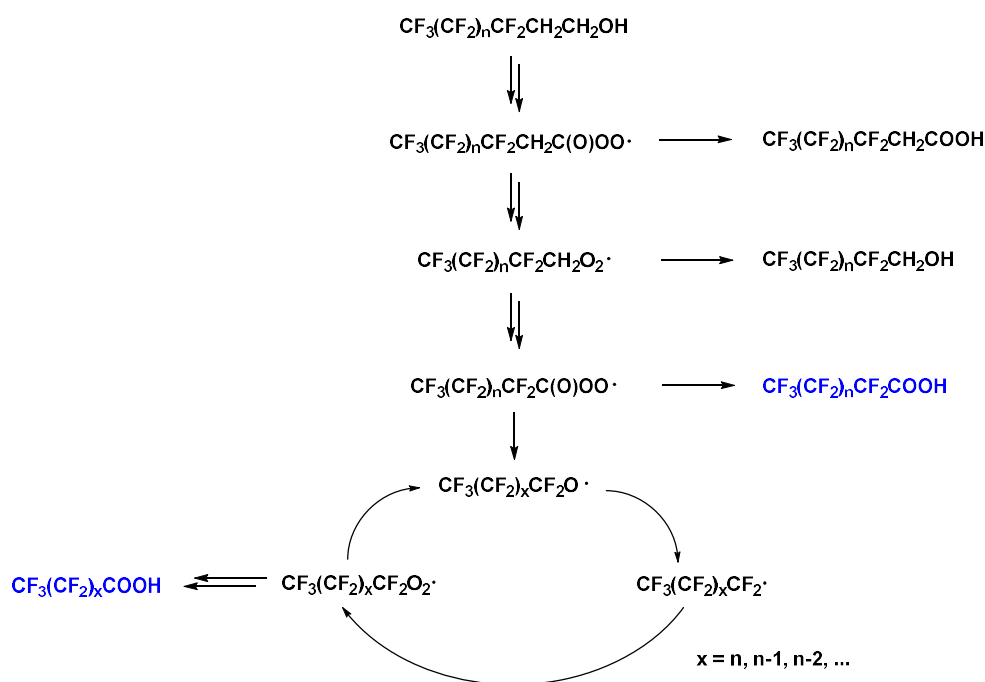


Figure 1-9. R_f 基含有化合物の分解メカニズム

このような状況から、炭素数が 6 以下の短鎖 R_f 基を有する化合物への代替が進められているが、長鎖 R_f 化合物と比較して種々の性能が低下することが課題となっており^[10]、環境負荷の低減と高機能化を同時に達成する新たな含フッ素材料が求められている。R_f 基を有する高分子化合物においては、たとえば C₆F₁₃ 基を含有するポリ (メタ) アクリレートに適切な相互作用ユニットを導入した材料が提案されている。Chen ら

のグループは、側鎖にスルホンアミドユニットを導入したポリ(メタ)アクリレートが、バルク状態においてラメラ液晶構造を形成し、従来の C₆F₁₃ 基含有ポリ(メタ)アクリレートと比較して高い撥水撥油性および動的撥水性を示すことを報告した (Figure 1-10)^[35,36]。これは極性を有するスルホンアミド基により側鎖の集合体構造を制御し、短鎖 Rf 基からなる化合物でも高い撥液性を達成したものである (Figure 1-11)。しかしこれらの化合物も、PFOA 等と同様に POPs 条約において世界的な廃絶の対象とすることが検討されているパーフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 関連化合物を原料に使用することから、代替材料として十分とはいえない^[37]。

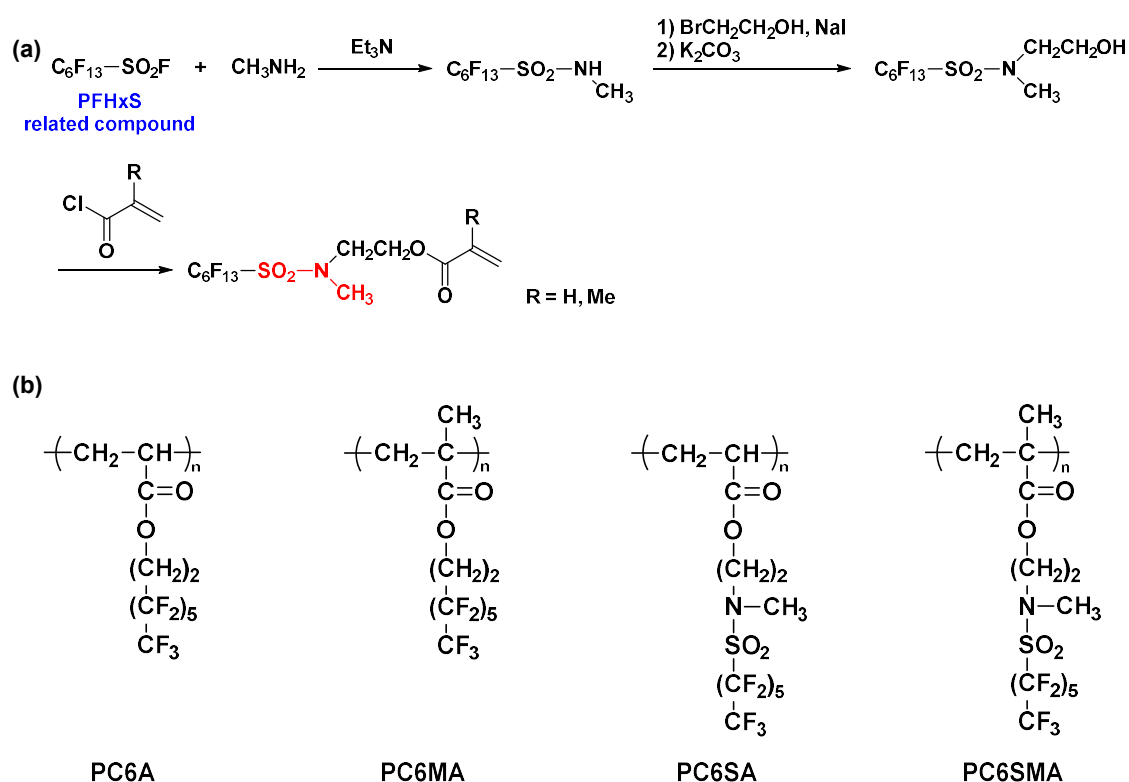


Figure 1-10. スルホンアミドユニット導入型含フッ素(メタ)アクリレート: (a) 合成ルート; (b) ポリマーの構造

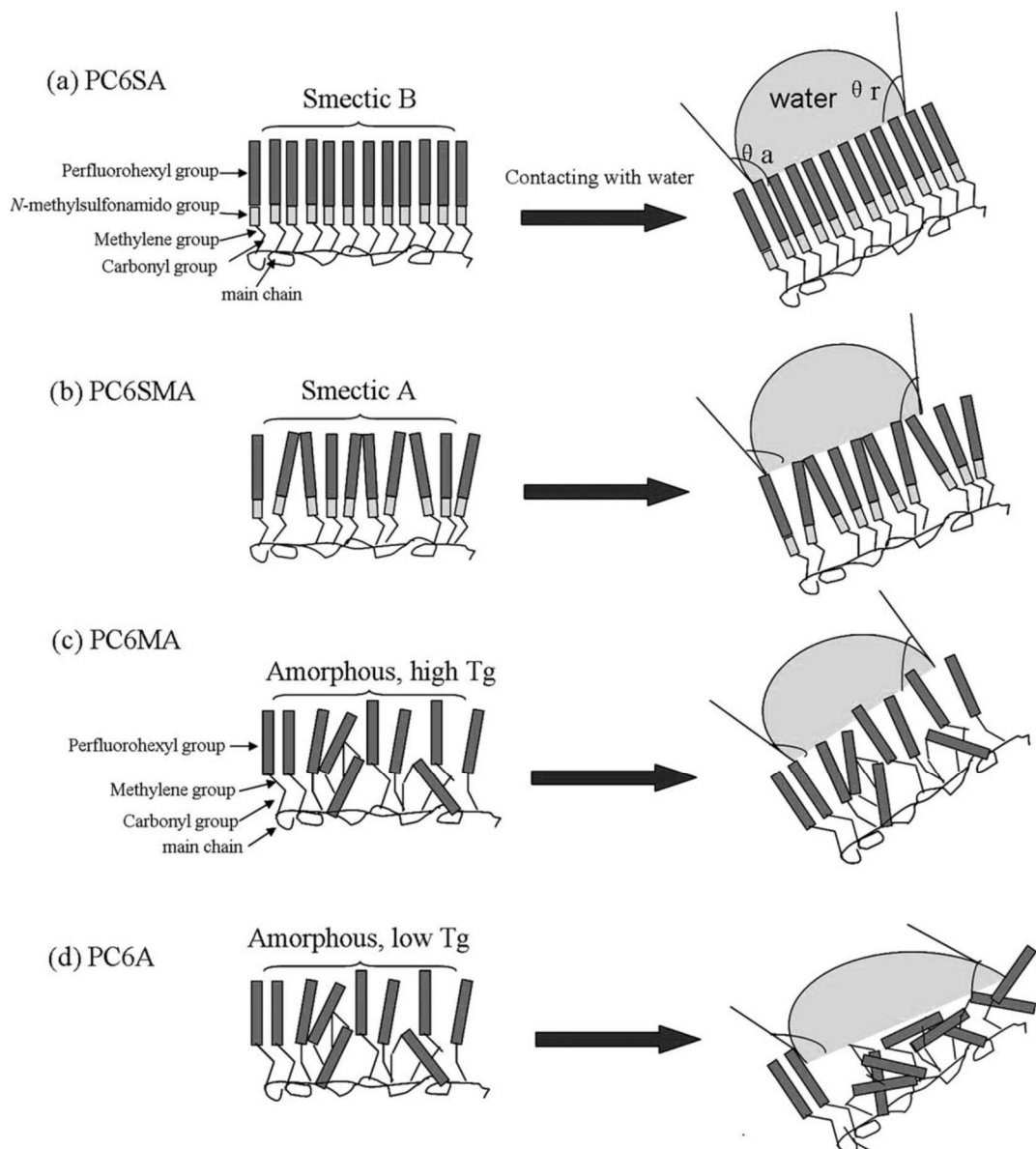


Figure 1-11. スルホンアミドユニット導入型含フッ素ポリ（メタ）アクリレートの撥水性発現モデル（文献[35]より引用）

PFOA 関連物質の発生源となる原料の使用および化合物の分解による PFOA 関連物質の生成を回避する手段の一つとして、短鎖パーフルオロアルキル基を非フッ素化飽和炭化水素ユニットにより架橋することが検討されている。たとえば Huang らは、R_f とフッ化ビニリデンのテロメリゼーションを利用して、炭素数 6 以下の R_f 基に -CH₂-CF₂-ユニットを導入したビルディングブロックを合成し、さらにアクリレートへ誘導した後、重合させて得られたポリアクリレートが、繊維表面に良好な撥水性を与えることを見いだした (**Figure 1-12a**) [38]。また Qiu らは、R_f を原料としてエチレンおよびテトラフルオロエチレンの共存下テロメリゼーションを行うことにより、-CH₂CH₂-CF₂CF₂-ユニッ

トが連続して導入された含フッ素ビルディングブロックを合成し、種々の表面改質剤関連化合物に誘導可能であることを報告した (Figure 1-12b) [39]。特許文献においても、同様にフルオロアルキル基を非フッ素化飽和炭化水素ユニットにより架橋し、表面改質剤等への応用を試みた例が記載されている [40,41]。また、フルオロアルキル基が酸素原子で架橋されたフルオロエーテル構造を側鎖に有するアクリレートも報告されている (Figure 1-13) [42]。Kradel らは、フルオロエーテル構造を有するアクリレートを炭化水素系モノマーとともに乳化重合することにより、テキスタイルの表面上に優れた撥水撥油性を付与できることに加え、ポリマーのオゾン処理によって側鎖のフルオロエーテル部位が分解するため、環境中に蓄積されるおそれがないことを明らかにした。

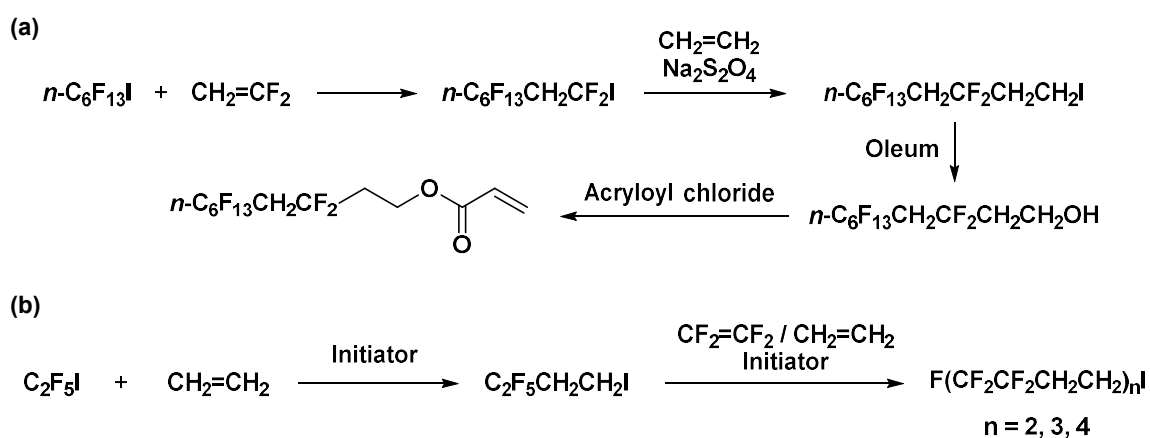


Figure 1-12. R_f基架橋型含フッ素化合物の合成: (a) フッ化ビニリデンのテロマー化; (b) エチレン-テトラフルオロエチレン交互テロマー化

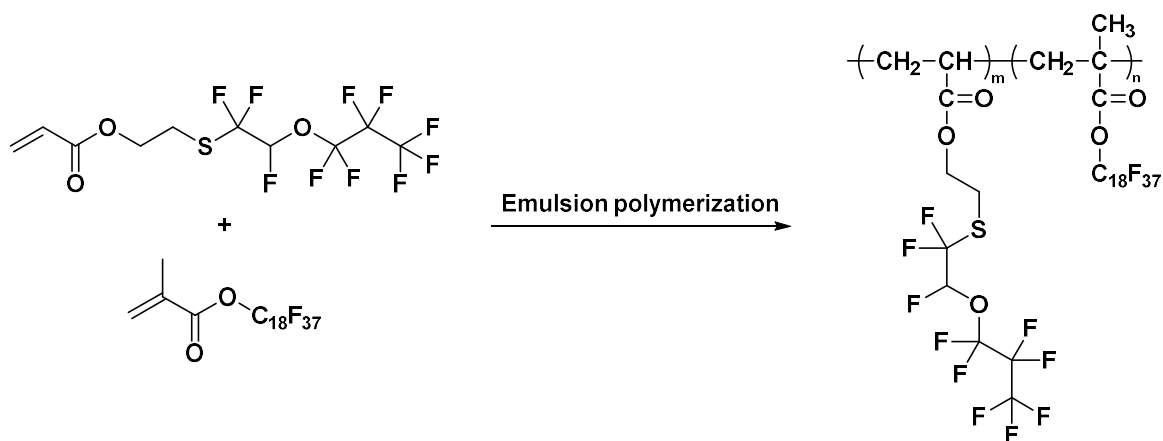


Figure 1-13. 酸素原子による R_f基架橋型含フッ素化合物およびその乳化重合によるテキスタイル表面処理剤への展開

非フッ素化炭化水素ユニットによる単鎖 R_f 基の架橋は、PFOA 関連物質の発生可能性を排除した機能性フッ素化ビルディングブロックの開発に有効な手段と考えられるが、これまでに R_f 基が分断された化合物の構造-機能相関は十分には明らかにされておらず、さらに化学的安定性の観点からも課題があった。具体的には、飽和炭化水素で R_f 基を架橋した化合物は、塩基等の作用により $-CH_2-CF_2-$ ユニットが脱フッ化水素化される可能性があり^[43]、酸素原子で R_f 基を架橋した場合にはオゾンのほか紫外線や酸等の作用によりフルオロエーテル構造が分解し^[44]、撥水撥油性等の機能が失われることが懸念される。また、ナノスケール表面の改質においては、 R_f 基を非フッ素化ユニットで架橋した化合物の SAMs 形成挙動と、それにとまって発現される機能についてはほとんど解明されていない。こうした背景から、PFOA 源となる長鎖 R_f 構造を排除した上で、実用上適切な化学的安定性を備えた化合物の開発が求められていた。

1-5 本研究の目的

本研究の目的は、環境負荷の大きい PFOA 等の化合物の発生源とならない新規な含フッ素化合物を合成し、構造解析および物性評価を行うことにより、高機能と環境への対応を両立する含フッ素機能性材料を開発することにある。

PFOA 等の高懸念物質の使用及び生成を確実に回避しつつ優れた機能を示すフルオロアルキル構造を得るには、短鎖 R_f 基を適切な非フッ素化不飽和炭化水素ユニットを用いて架橋することで、高い F/H 比を有するポリフルオロ化骨格の構築が有効である。筆者が所属する東ソー・ファインケム株式会社において見いだされたビニレン架橋型含フッ素ビルディングブロック ($C_mF_{2m+1}-CH=CH-C_nF_{2n}$) は^[45]、塩基による脱フッ化水素化や、酸および紫外線等による分解を受けにくいことが想定され、従来の R_f 基架橋型化合物よりも高い化学的安定性を示す可能性がある。しかし、ビニレン架橋型含フッ素ビルディングブロックおよびそれらを誘導化して得られる化合物の系統的な合成は十分に検討されておらず、得られる化合物の構造-物性相関に関してはまったくの未解明である。上記の目的を達成するため、本研究では炭素数が 6 以下の短鎖パーフルオロユニットをビニレンユニットで架橋した新規なパーフルオロアルキル化合物を合成し、それらの構造解析および物性評価を実施した。

1-6 本論文の構成

本論文は全 5 章で構成されており、各章の構成は以下の通りである。

第 1 章「序論」では、パーフルオロアルキル基 (R_f 基) を有する高分子化合物および自己組織化単分子膜 (SAMs) を形成する両親媒性化合物の構造と機能の相関について述べた。また、炭素数が 7 以上の長鎖 R_f 基を有する化合物の課題とその解決に向けたビニレンユニット架橋型パーフルオロアルキル化合物の分子設計についても述べた。

第 2 章「ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックの合成と誘導化」では、炭素数が 6 以下の短鎖パーフルオロユニットがビニレンユニットで架橋された含フッ素ビルディングブロックの合成および誘導化について述べる。

第 3 章「ビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に有するポリ (メタ) アクリレートの合成、構造解析および表面物性」では、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に有するポリ (メタ) アクリレートの合成、重合、構造解析および物性評価について述べる。

第 4 章「ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸の合成と自己組織化単分子膜の形成」では、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸化合物の合成、同定、自己組織化単分子膜 (SAMs) の形成挙動およびそれにとまなう表面物性の制御について述べる。

第 5 章「総括」では、本研究の結果を総括する。

1-7 参考文献

- [1] Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry*. Wiley-VCH, 2004.
- [2] Banks, R. E.; Smart, B. E.; Tatlow, J. C. *Organofluorine Chemistry*. Plenum Presss, New York, 1994.
- [3] Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*. Wiley, New York, 1997.
- [4] Yao, W.; Li, Y.; Huang, X. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer* **2014**, *55*, 6197–6211.
- [5] Linemann, R. F.; Malner, T. E.; Brandsch, R.; Bar, G.; Ritter, W.; Mülhaupt, R. Latex Blends of Fluorinated and Fluorine-Free Acrylates: Emulsion Polymerization and Tapping Mode Atomic Force Microscopy of Film Formation. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1715–1721.
- [6] Choi, D.-I.; Yeom, E. H.; Park, M.; Kim, J. K.; Kim, B. C. Preparation and properties of methyl methacrylate and fluoroacrylate copolymers for plastic optical fiber cladding. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2082–2089.
- [7] Schmidt, D. L.; Coburn, C. E.; DeKoven, B. M.; Potter, G. E.; Meyers, G. F.; Fischer, D. A. Water-based non-stick hydrophobic coatings. *Nature* **1994**, *368*, 39–41.
- [8] Tsibouklis, J.; Stone, M.; Thorpe, A. A.; Graham, P.; Peters, V.; Heerlien, R.; Smith, J. R.; Green, K. L.; Nevell, T. G. Preventing bacterial adhesion onto surfaces: the low-surface-energy approach. *Biomaterials* **1999** *20*, 1229–1235.
- [9] Katano, Y.; Tomono, H.; Nakajima, T. Surface Property of Polymer Films with Fluoroalkyl Side Chains. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2342–2344.
- [10] Honda, K.; Morita, M.; Otsuka, H.; Takahara, A. Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5699–5705.
- [11] Honda, K.; Morita, M.; Sakata, S.; Sasaki, S.; Takahara, A. Effect of Surface Molecular Aggregation State and Surface Molecular Motion on Wetting Behavior of Water on Poly(fluoroalkyl methacrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2010**, *43*, 454–460.
- [12] Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Takagi, T.; Kanamori, T. Stratified Dipole-Arrays Model Accounting for Bulk Properties Specific to Perfluoroalkyl Compounds. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1421–1425.
- [13] Nishino, T.; Meguro, M.; Nakamae, K.; Matsushita, M.; Ueda, Y. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. *Langmuir* **1999**, *15*, 4321–4323.
- [14] Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [15] Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.

- [16] Geldof, D.; Tassi, M.; Carleerb, R.; Adriaensens, P.; Roevens, A.; Meynen, V.; Blockhuys, F. Binding modes of phosphonic acid derivatives adsorbed on TiO₂ surfaces: Assignments of experimental IR and NMR spectra based on DFT/PBC calculations. *Surf. Sci.* **2017**, *655*, 31–38.
- [17] Schwartz, J.; Avaltroni, M. J.; Danahy, M. P.; Silverman, B. M.; Hanson, E. L.; Schwarzbauer, J. E.; Midwood, K. S.; Gawalt, E. S. Cell attachment and spreading on metal implant materials. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 395–400.
- [18] Chen, D.; Wu, H. K. Y.; Naderi-Gohar, S.; Wu, Y. Huang, Y.; Nie, H.-Y. An extremely rapid dip-coating method for self-assembly of octadecylphosphonic acid and its thermal stability on an aluminum film. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9941–9948.
- [19] Frank, M. A.; Meltzer, C.; Braunschweig, B.; Peukert, W.; Boccaccini, A. R.; Virtanen, S. Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *404*, 326–333.
- [20] Paul, J.; Meltzer, C.; Braunschweig, B.; Peukert, W. Lubrication of Individual Microcontacts by a Self-Assembled Alkyl Phosphonic Acid Monolayer on α -Al₂O₃(0001). *Langmuir* **2016**, *32*, 8298–8306.
- [21] Zhang, B.; Kong, K.; Xu, W.; Su, R.; Gao, Y.; Cheng, G. Surface Functionalization of Zinc Oxide by Carboxyalkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2010**, *26*, 4514–4522.
- [22] Klauk, H.; Zschieschang, U.; Pflaum, J.; Halik, M. Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature* **2007**, *445*, 745–748.
- [23] Pellerite, M. J.; Dunbar, T. D.; Boardman, L. D.; Wood, E. J. Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminium: Kinetics and Structure. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11276–11736.
- [24] Hoque, E.; DeRose, J. A.; Hoffmann, P.; Matheu, H. J.; Bhushan, B.; Cichomski, M. Phosphonate self-assembled monolayers on aluminum surfaces. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174710.
- [25] Acharya, R.; Peng, B.; Chan, P. K. L.; Schmitz, G.; Klauk, H. Achieving Ultralow Turn-On Voltages in Organic Thin-Film Transistors: Investigating Fluoroalkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayer Hybrid Dielectrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27104–27111.
- [26] Graupe, M.; Takenaga, M.; Koini, T.; Colorado, R.; Lee, T. R. Oriented Surface Dipoles Strongly Influence Interfacial Wettabilities. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3222–3223.
- [27] Colorado, R.; Lee, T. R. Wettabilities of Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Progressively Fluorinated Alkanethiols. *Langmuir* **2003**, *19*, 3288–3296.
- [28] Lu, H.; Zeysing, D.; Kind, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Structure of Self-Assembled Monolayers of Partially Fluorinated Alkanethiols with a Fluorocarbon Part of Variable Length on Gold Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18967–18979.

- [29] Russell, M. H.; Waterland, R. L.; Wong, F. Calculation of chemical elimination half-life from blood with an ongoing exposure source: The example of perfluorooctanoic acid (PFOA). *Chemosphere* **2015**, *129*, 210–216.
- [30] Müller, C. E.; De Silva, A. O.; Small, J.; Williamson, M.; Wang, X.; Morris, A.; Katz, S.; Gamberg, M.; Muir, D. C. G. Biomagnification of Perfluorinated Compounds in a Remote Terrestrial Food Chain: Lichen–Caribou–Wolf. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8665–8673.
- [31] Benbrahim-Tallaa, L.; Lauby-Secretan, B.; Loomis, D.; Guyton, K. Z.; Grosse, Y.; Ghissassi, F. E.; Bouvard, V.; Guha, N.; Mattock, H.; Straif, K. Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid, tetrafluoroethylene, dichloromethane, 1,2-dichloropropane, and 1,3-propane sultone. *The Lancet Oncology* **2014**, *15*, 924–925.
- [32] Ellis, D. A.; Martin, J. W.; De Silva, A. O.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Andersen, M. P. S.; Wallington, T. J. Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3316–3321.
- [33] Washington, J. W.; Ellington, J. J.; Jenkins, T. M.; Evans, J. J.; Yoo, H.; Hafner, S. C. Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 6617–6623.
- [34] UNEP. Listing of perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds. UNEP/POPS/COP.9/SC-9/12, 2019.
- [35] Wang, Q.; Zhang, Q.; Zhan, X.; Chen, F. Structure and Surface Properties of Polyacrylates with Short Fluorocarbon Side Chain: Role of the Main Chain and Spacer Group. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2584–2593.
- [36] Zhang, Q.; Wang, Q.; Zhan, X.; Chen, F. Synthesis and Performance of Novel Fluorinated Acrylate Polymers: Preparation and Reactivity of Short Perfluoroalkyl Group Containing Monomers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8026–8034.
- [37] UNEP. Recommendation by the Persistent Organic Pollutants Review Committee to list perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds in Annex A to the Convention and draft text of the proposed amendment. UNEP/POPS/COP.10/12, 2020.
- [38] Huang, J.-Q.; Meng, W.-D.; Qing, F.-L. Synthesis and repellent properties of vinylidene fluoride-containing polyacrylates. *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 1469–1477.
- [39] Qiu, W.; Raghavanpillai, A.; Brown, P. A.; Atkinson, W. R.; Vincent, M.F.; Marshall, W. J. Ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE) cotelomer iodides and their transformation to surface protection intermediates. *J. Fluor. Chem.* **2015**, *169*, 12–23.
- [40] Kurihara, S.; Murata, S.; Sato, K.; Horiuti, M.; Mouri, S.; Abe, H.; Jin, J.-S. Fluorine-Containing Polymer And Surface Modifier Containing The Same As Active Ingredient. March 19, 2009. WO2009/034773A1.

- [41] Qiu, W.; Raghavanpillai, A.; Murphy, P. M.; Flatter, J. L. N. S. Ethylene Tetrafluoroethylene (Meth)Acrylate Copolymers. November 26, 2009. WO2009/143194A1.
- [42] Kradel, J.; Gallei, M. Ozone-Degradable Fluoropolymers on Textile Surfaces for Water and Oil Repellency. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 2867–2879.
- [43] Kise, H.; Ogata, H. Phase transfer catalysis in dehydrofluorination of poly(vinylidene fluoride) by aqueous sodium hydroxide solutions, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 3443–3451.
- [44] Lee, J.; Chun, S.-W.; Kang, H.-J.; Talke, F. E. Photo Oxidative Degradation of Perfluoropolyether Lubricant for Data Storage. *Macromol. Res.* **2011**, *19*, 582–588.
- [45] Nakamura, S.; Kondo, N.; Yamasaki, T.; Shirai, T. Novel Fluorinated Compound Having Unsaturated Bond, And Surface Modifier Using Same, July 13, 2017. WO2017/119371A1.

第 2 章

ビニレン架橋型フルオロアルキル
ビルディングブロックの合成と誘導化

2-1 パーフルオロアルキル化合物の反応性

パーフルオロアルキル化合物の合成においては、テトラフルオロエチレンから誘導されるヨウ化パーフルオロアルキル (R_fI) が重要な原料となる。 R_fI の変換によりさまざまな化合物を合成する場合においては、 R_f 基を有する化合物に特有の反応性を考慮する必要がある。 R_fI は R_f 基の強い電子求引性に起因して、通常のヨウ化炭化水素とは異なり、炭素原子ではなくヨウ素原子が正の部分電荷を帯びる (**Figure 2-1a**)^[1]。このため、 R_fI に対してはアルコキシド等の単純な求核剤による置換反応は進行しない (**Figure 2-1b**)。一方、 R_fI はラジカル開始剤との反応により R_f ラジカルを生成し、アルケンなどの不飽和化合物に付加することが可能であり、これを利用してさまざまな官能基を導入することができる (**Figure 2-2**)^[2,3]。また、 R_fI を変換して得られる化合物も、 R_f 基の強い電子求引性に基づいた特異な反応性を示す場合がある。ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックのような、新規な R_f 基含有化合物を合成するためには、これらの反応性を理解し、適切な合成方法を用いることが鍵となる。

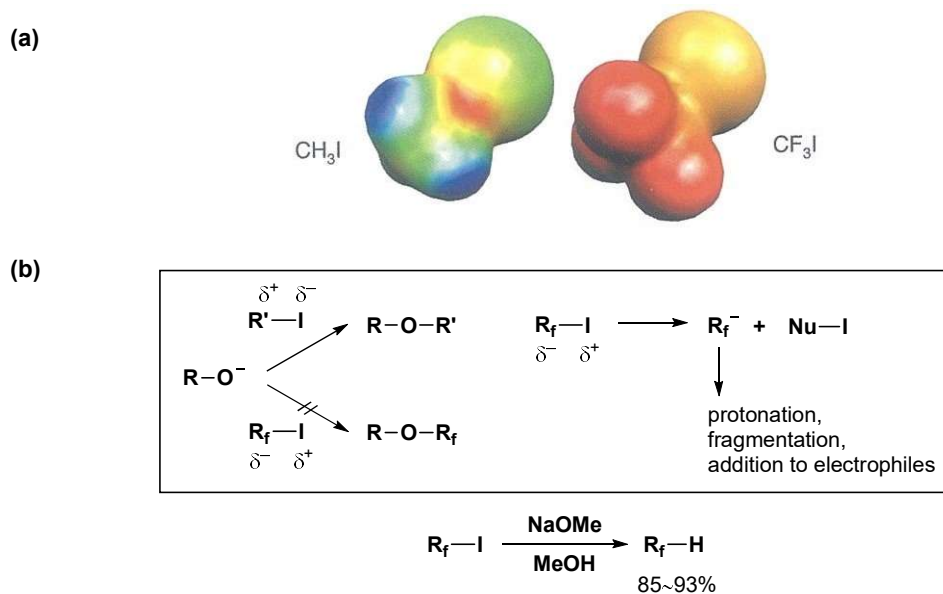


Figure 2-1. ヨウ化アルキルとヨウ化パーフルオロアルキルの差異: (a) 静電ポテンシャル図 (文献[1]より引用, 赤は負電荷, 青は正電荷); (b) 求核剤 (アルコラート等) との反応性

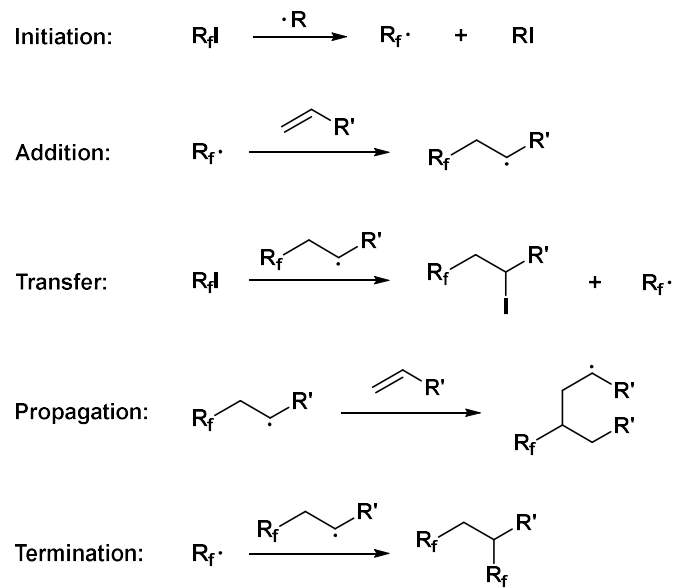
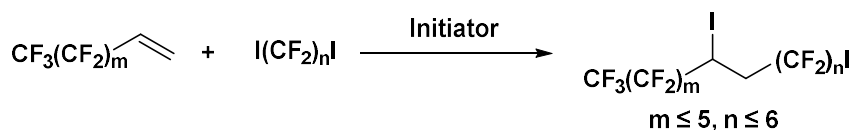


Figure 2-2. アルケンに対する R_fI の付加反応機構

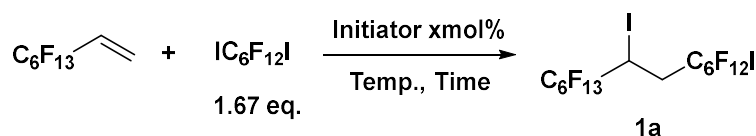
2-2 ラジカル付加反応によるフルオロアルキルユニットの連結

新規な R_f 基架橋型ビルディングブロックを合成するうえで、PFOA 関連化合物の使用および生成を完全に排除するためには、あらかじめパーフルオロユニットの炭素数が定まった化合物を原料として使用することが有効と考えられる。我々はこのような原料として、フッ素化炭素数が 6 以下のジヨードパーフルオロアルカンおよび (パーフルオロアルキル) エチレンに着目した。パーフルオロユニットが非フッ素化炭化水素ユニットで架橋されたビルディングブロックを構築する第一段階として、分子の両末端に反応点を有するジヨードパーフルオロアルカンの一方の C-I 結合をラジカル的に開裂させ、R_f 基の末端にビニル基を有する (パーフルオロアルキル) エチレンに付加させることにより、パーフルオロユニットを連結しつつ、片末端に反応点として CF₂I ユニットを有する化合物の合成を試みた (Scheme 2-1)。従来、R_f から発生させたパーフルオロアルキルラジカルを、アルケンやアルキンなどの不飽和化合物に付加させる方法は種々検討されている^[2,3]。しかし、ジヨードパーフルオロアルカンの一方の C-I 結合開裂により生じる求電子的なラジカル種を、電子不足なアルケンである (パーフルオロアルキル) エチレンに付加させ、他方の C-I 結合を残した化合物の合成例は報告されていなかった。



Scheme 2-1. ラジカル付加反応によるフルオロアルキルユニットの連結

1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン (C6DI) と、(パーフルオロヘキシル) エチレン (C6E) を、種々のラジカル開始剤の存在下で加熱することにより、反応条件の検討を実施した (Table 2-1)。反応時間は各ラジカル開始剤の半減期よりも十分に長くなるように設定し、ガスクロマトグラフィー (GC) により転化率および収率を解析した。

Table 2-1. ラジカル開始剤による C6DI の C6E に対する付加反応の条件検討

Entry	Initiator	x	Temp. / °C	Time / h	Conv. (%) ^a	Yield (%) ^a
1	AIBN	1	70	12	15	11
2	AIBN	10	70	12	35	25
3	BPO	1	100	1	38	34
4	DTBPO	1	150	1	> 99	72

^a GC area%より算出.

R_fI とアルケンの反応において広く使用される 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) を開始剤に用いたところ、GC およびガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) において目的物の生成は確認されたものの、収率は 11% と低い結果となった (Table 2-1. entry 1)。AIBN の使用量を増大しても、転化率は 35%にとどまり、連鎖移動反応が効率的に進行していないことが示唆された (entry 2)。AIBN に替えて過酸化ベンゾイル (BPO) を用い、100 °C で反応させたところ、わずかに転化率および収率の向上が見られた (entry 3)。さらに、BPO に替えてジ-*tert*-ブチルペルオキシド (DTBPO) を開始剤として用い^[4]、150 °C で反応させることにより、原料の C6E が完全に消費され、72% と最も高い収率を与えた (entry 4)。得られた化合物 **1a** は単離が困難であったため、減圧蒸留により低沸点化合物を除去し、取得した粗生成物を APCI-MS により同定した。粗生成物の NMR スペクトルを Figure 2-3 に示す。化合物 **1a** の ¹H NMR スペクトルにおいて、4.63 ppm のピークは CHI 部位、3.28 ppm および 2.88 ppm のピークは CH₂ 部位に帰属され、いずれのピークも ¹H および ¹⁹F 核のカップリングにより複雑な分裂を示した (Figure 2-3a)。¹⁹F NMR および ¹³C NMR は ¹⁹F 核のカップリングに起因した複雑なシグナルを与えた (Figure 2-3b, c)。¹⁹F NMR スペクトルにおいて、-59.42 ppm, -81.26 ppm のピークは、それぞれ CF₂I 基、CF₃ 基に帰属した。

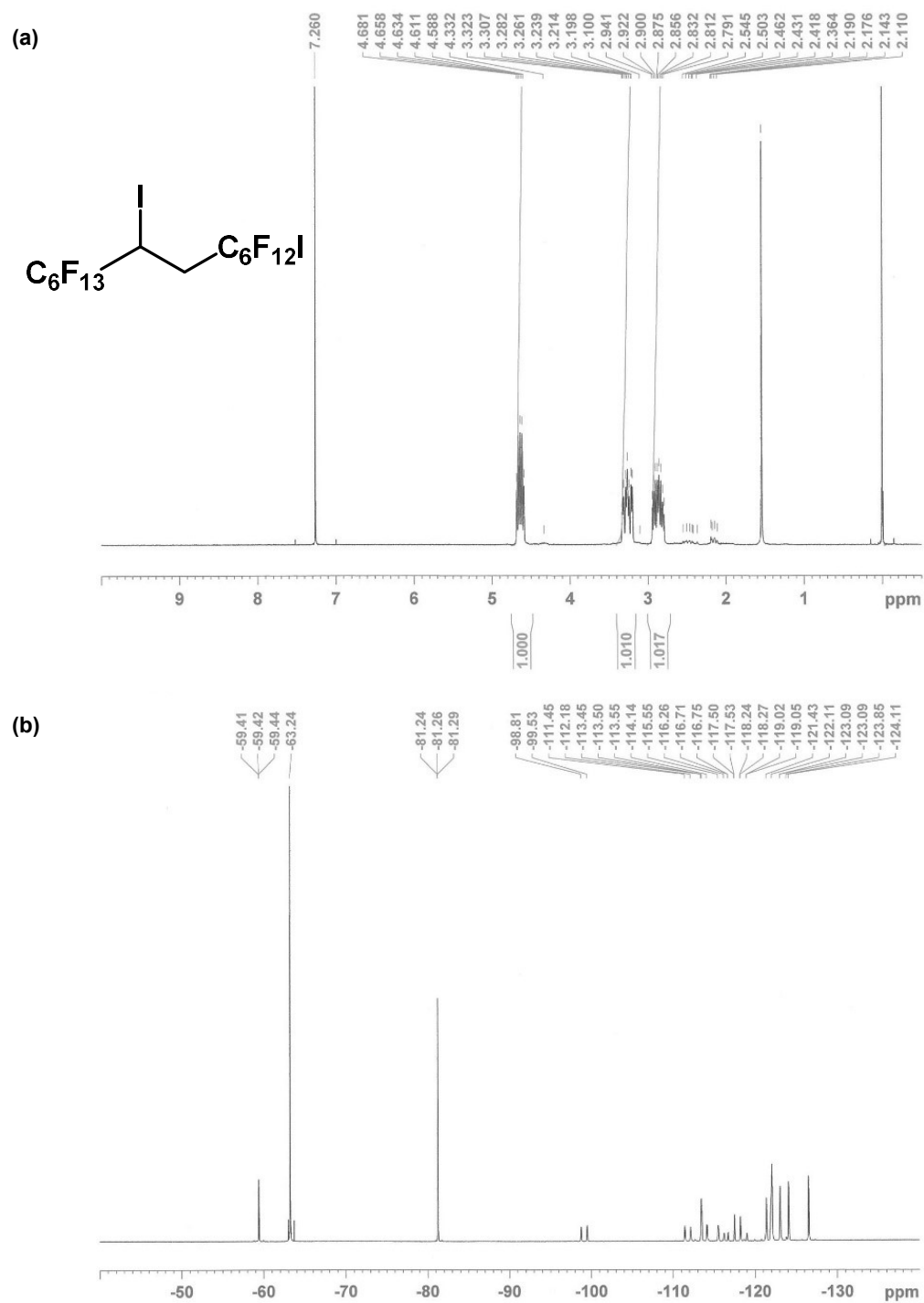


Figure 2-3. 化合物 1a (粗生成物) の NMR スペクトル: (a) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); (b) ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃); (c) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)

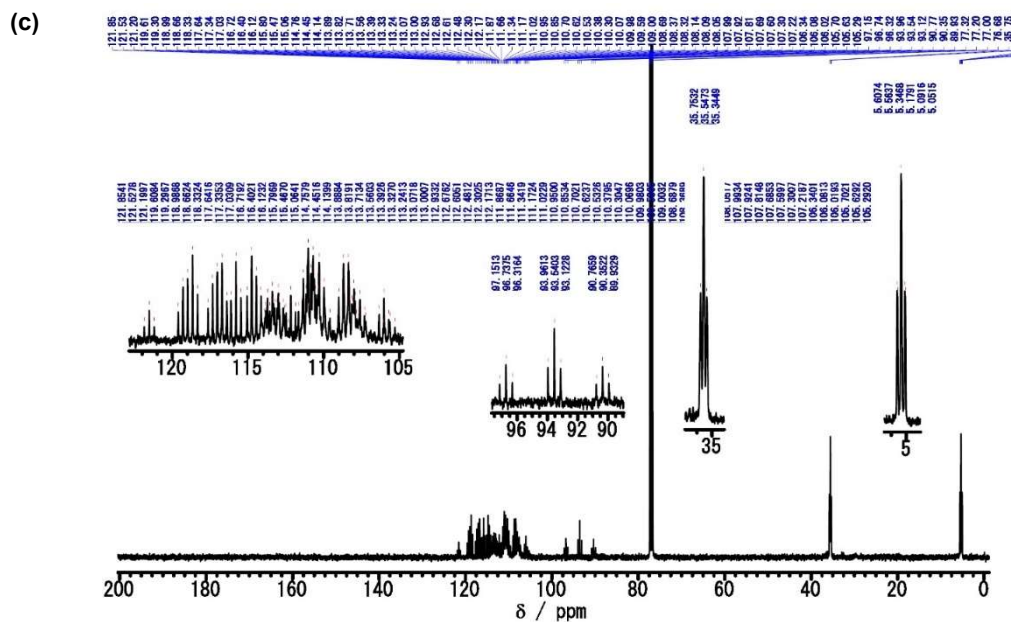
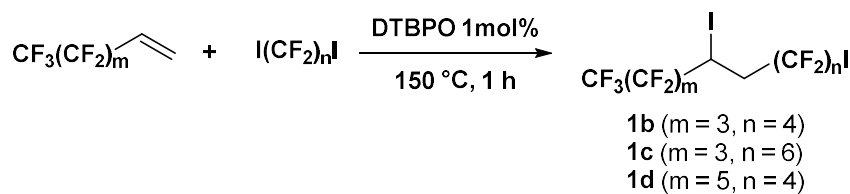


Figure 2-3. (続き)

上記の最適条件を基に、ジヨードパーフルオロアルカンおよび（パーフルオロアルキル）エチレンのフルオロアルキル鎖長を種々変更した誘導体 **1b-d** を合成した (Scheme 2-2)。得られた粗生成物の NMR スペクトルを Figure 2-4, 2-5 および 2-6 に示す。いずれの誘導体も ^1H NMR および ^{19}F NMR において、 CHI 、 CH_2 、 CF_2I および CF_3 基に相当する構造が矛盾なく帰属可能であった。



Scheme 2-2. フルオロアルキル鎖長を変更した誘導体 **1b-d** の合成

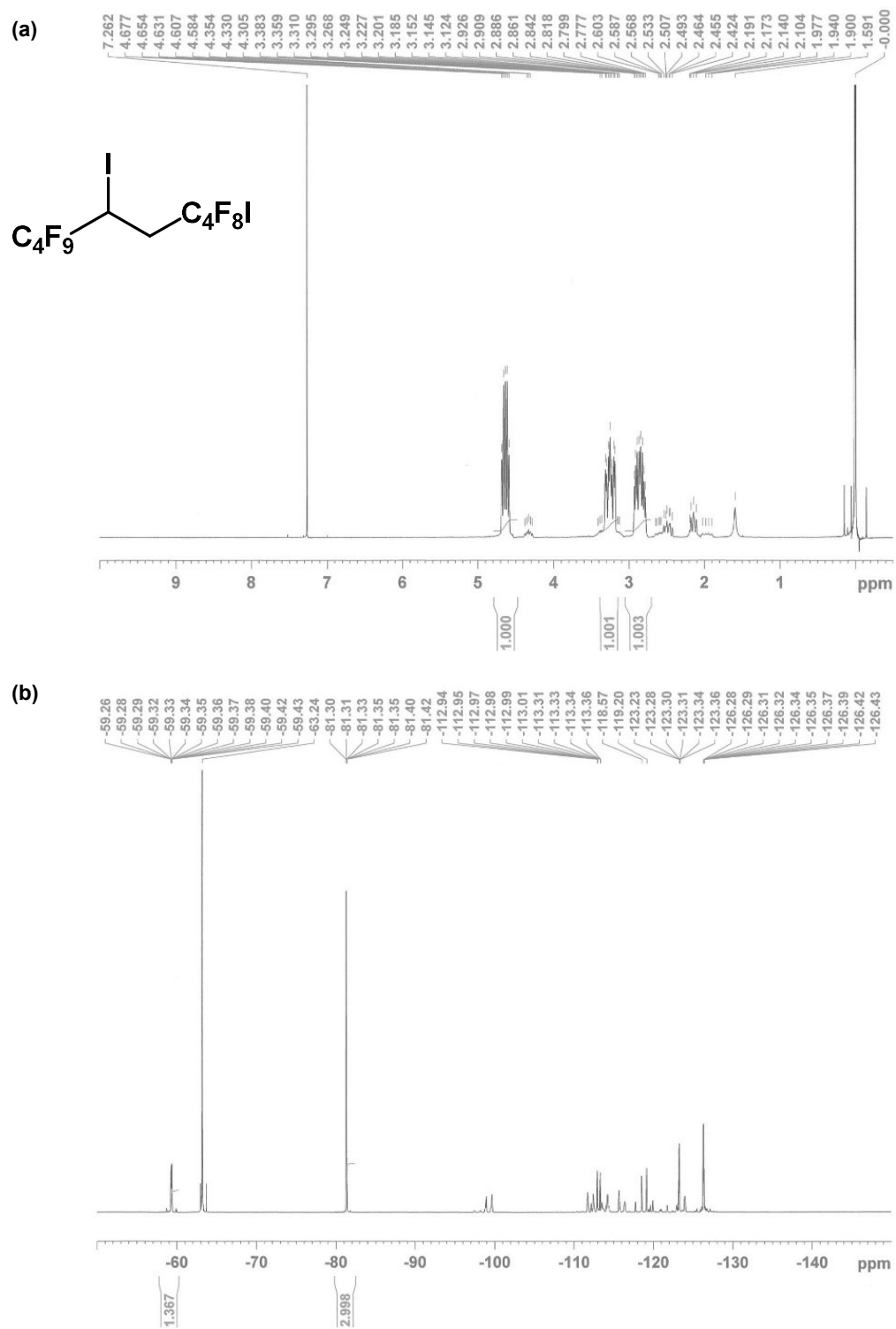


Figure 2-4. 化合物 **1b** (粗生成物) の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

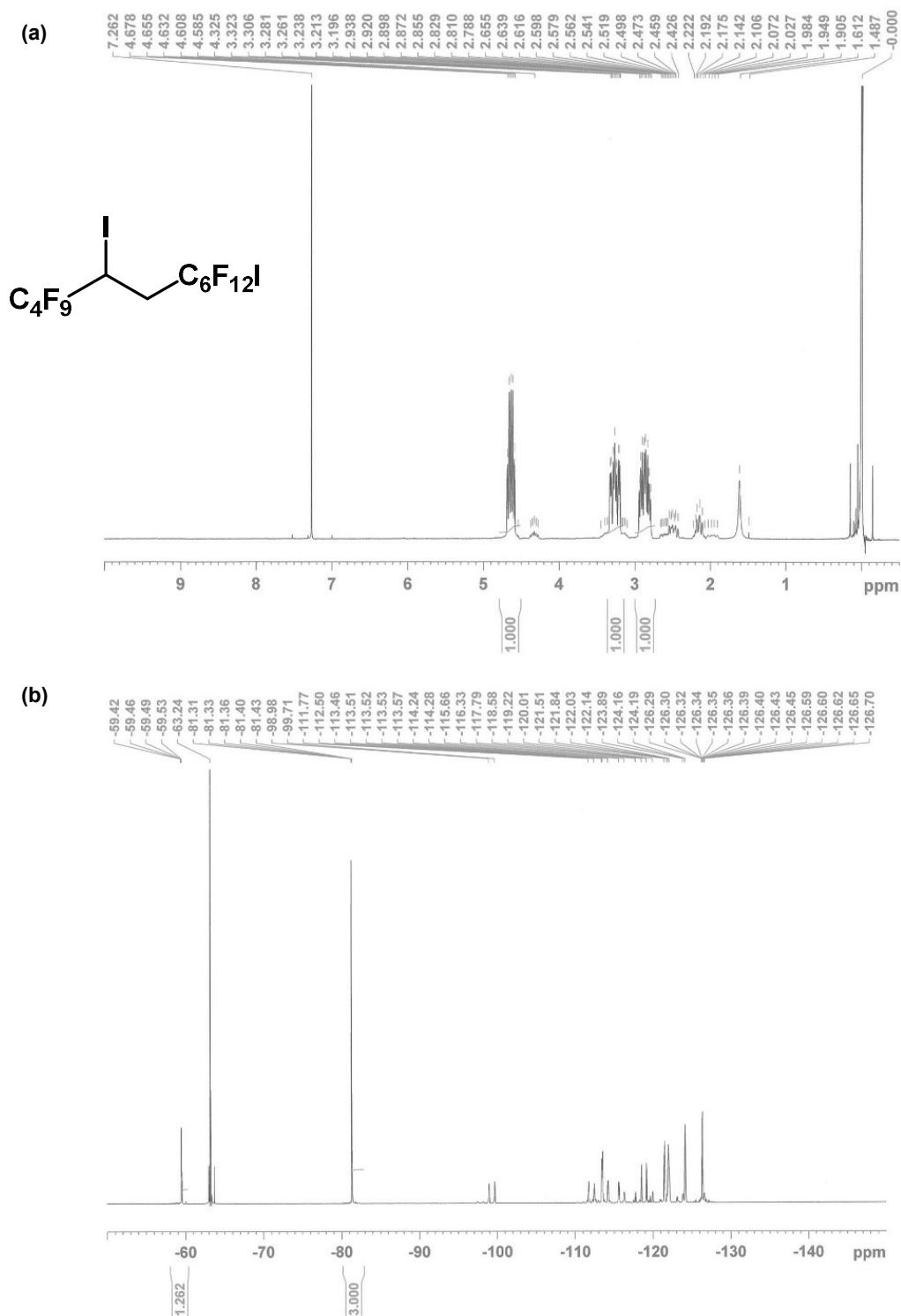


Figure 2-5. 化合物 **1c** (粗生成物) の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

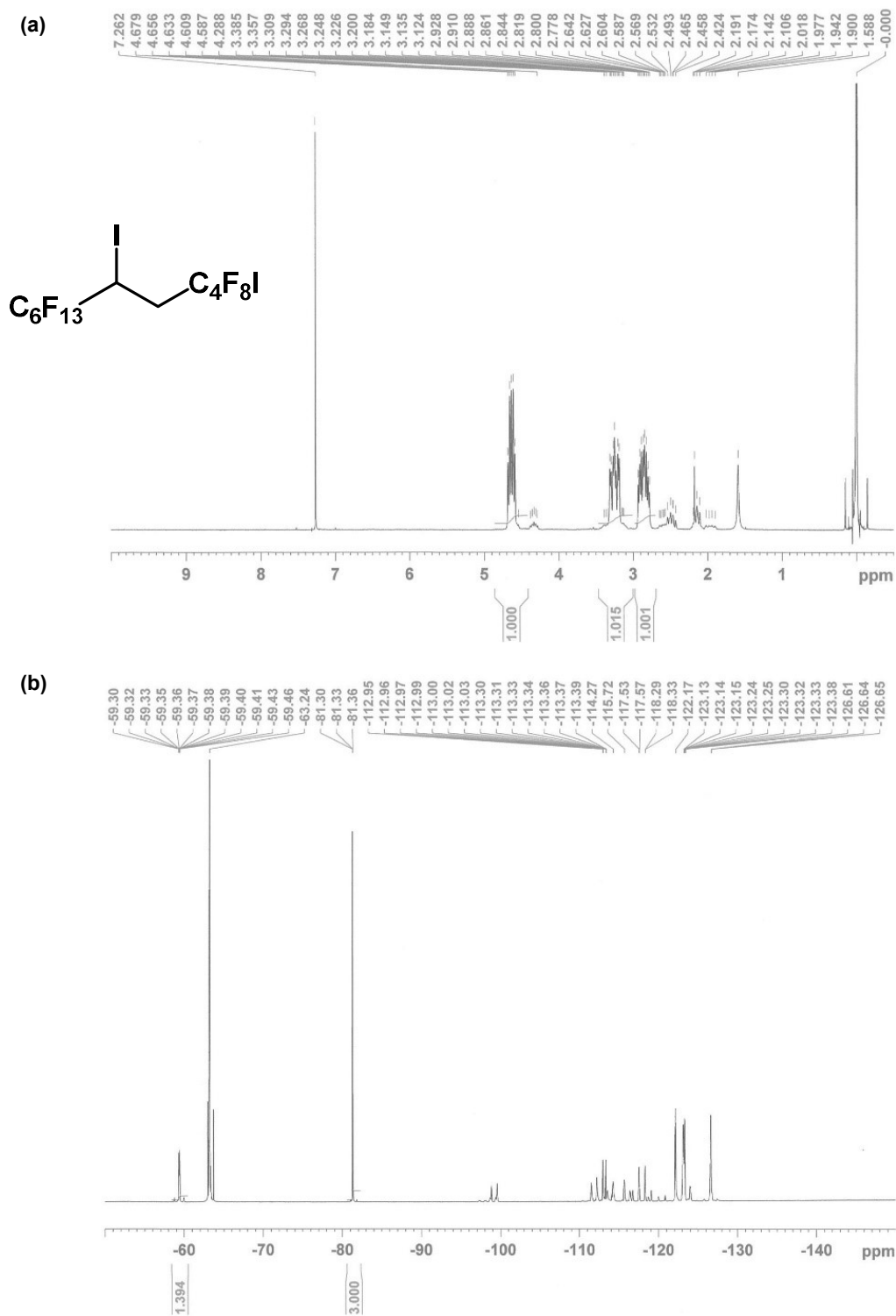
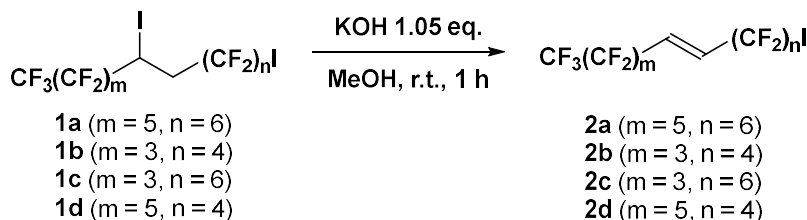


Figure 2-6. 化合物 **1d** (粗生成物) の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

2-3 ビニレン架橋型フルオロアルキルヨードの合成および誘導化

ラジカル付加反応により得られた化合物 **1a-d** を水酸化カリウム / メタノール溶液による脱ヨウ化水素化反応に付すことにより、ビニレン架橋型フルオロアルキルヨード **2a-d** をそれぞれ収率 50%, 45%, 42%, 41% (対応する (パーフルオロアルキル) エチレンからの 2 steps 収率) で合成した (Scheme 2-3) ^[5]。得られた化合物 **2a-d** は NMR (Figure 2-7, 2-8, 2-9 および 2-10) および元素分析 (**2a**) により同定した。いずれの化合物も ¹H NMR スペクトルにおいて、6.49 ppm に架橋ビニレン部位 (-CH=CH-) に由来するピークが観測された。trans-2-ブテンは 5.55 ppm にビニレン部位に由来するピークを示すことから^[6]、**2a-d** のビニレン部位は隣接するパーフルオロユニットの電子求引性により、非フッ素化内部オレフィンのビニレン部位と比較して電子密度が大幅に低下していることが示唆された。**2a-d** の E/Z 配置については、¹H および ¹⁹F 核の複雑なカップリングにより ¹H NMR スペクトルから判断することは困難であったが、先行研究例において塩基による 1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ヨードブタンの脱ヨウ化水素反応で対応する (E)-アルケンを与えた例が報告されており^[5]、**2a-d** の合成においても E 体が得られたものと考えている。**2a-d** の ¹⁹F NMR スペクトルにおいて、-59.42 ppm - -59.52 ppm および -81.31 ppm - -81.58 ppm の範囲に、それぞれ CF₂I および CF₃ 基に由来するピークが観測され、積分値も **2a-d** の構造と矛盾ないものであった。



Scheme 2-3. ビニレン架橋型フルオロアルキルヨード **2a-d** の合成

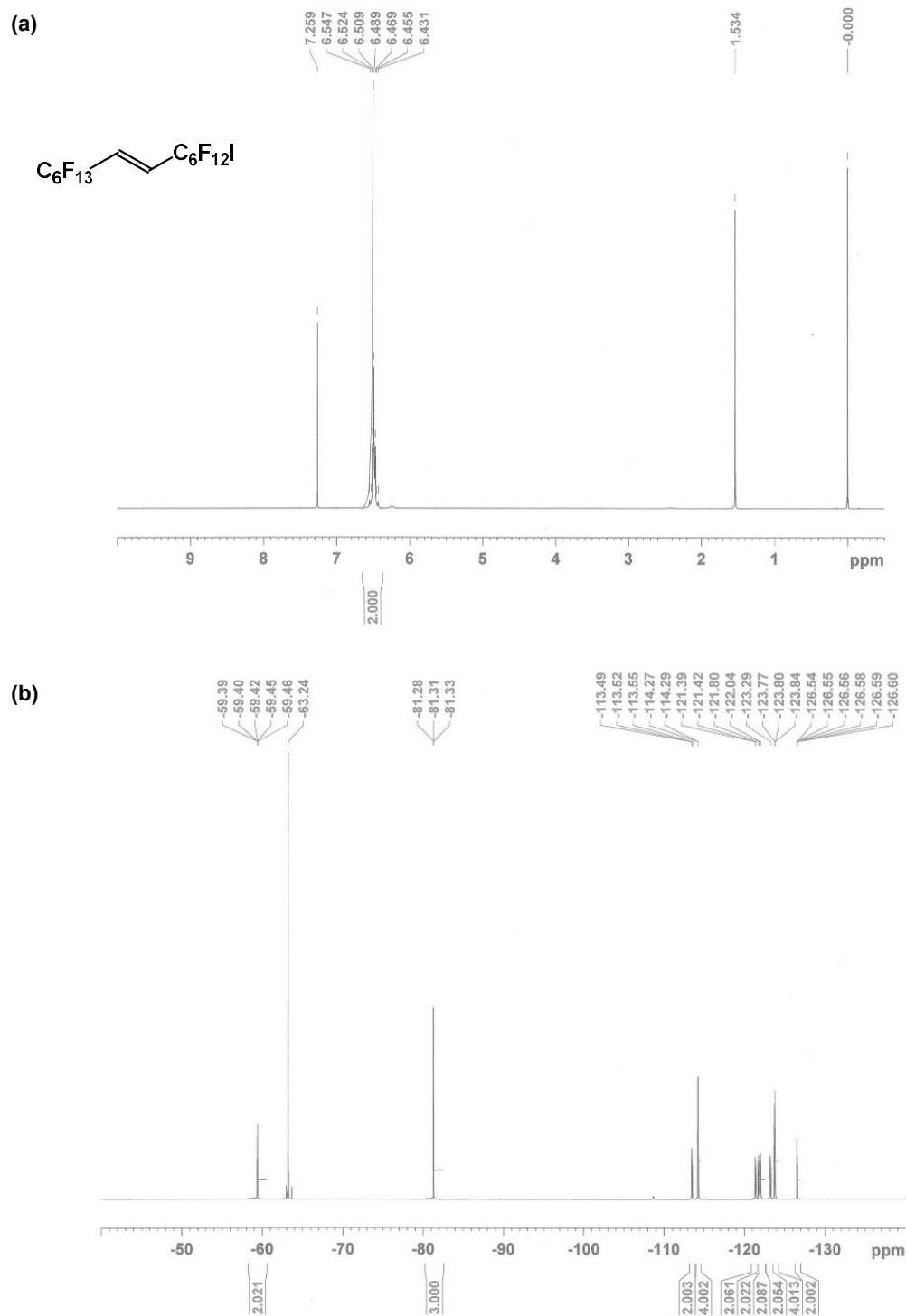


Figure 2-7. 化合物 **2a** の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3); (c) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)

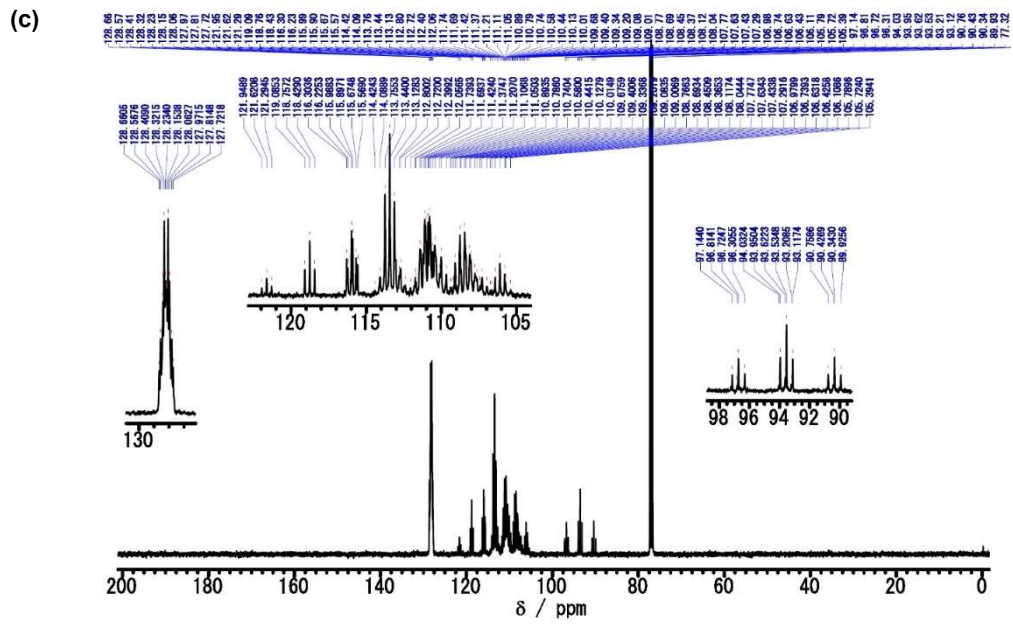


Figure 2-7. (続き)

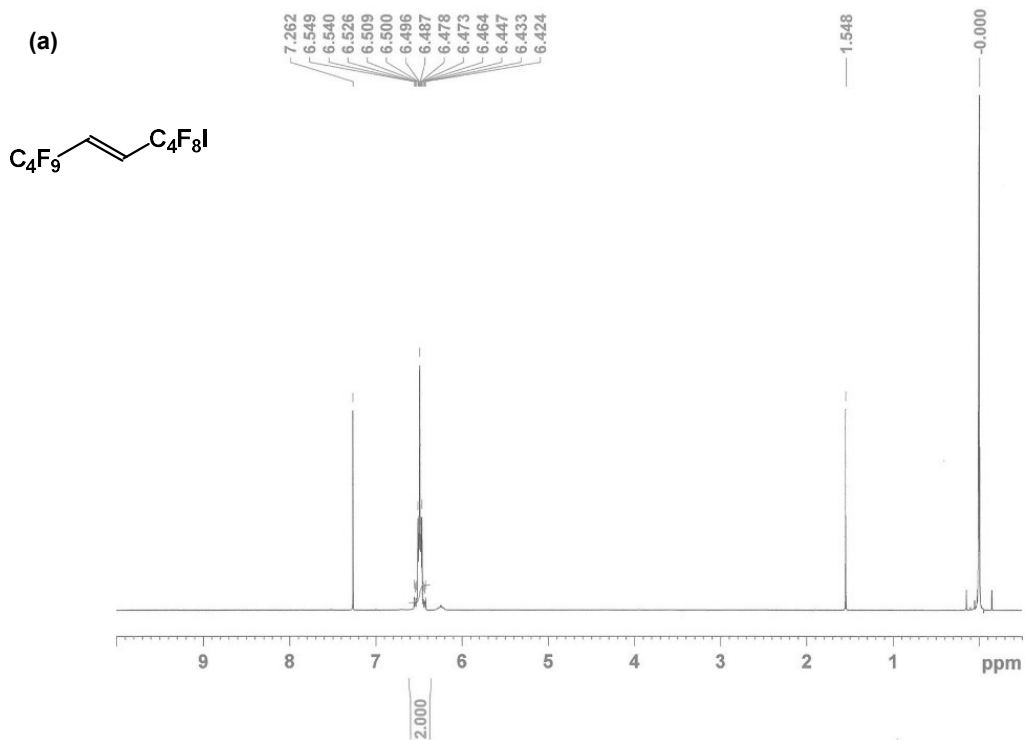


Figure 2-8. 化合物 2b の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

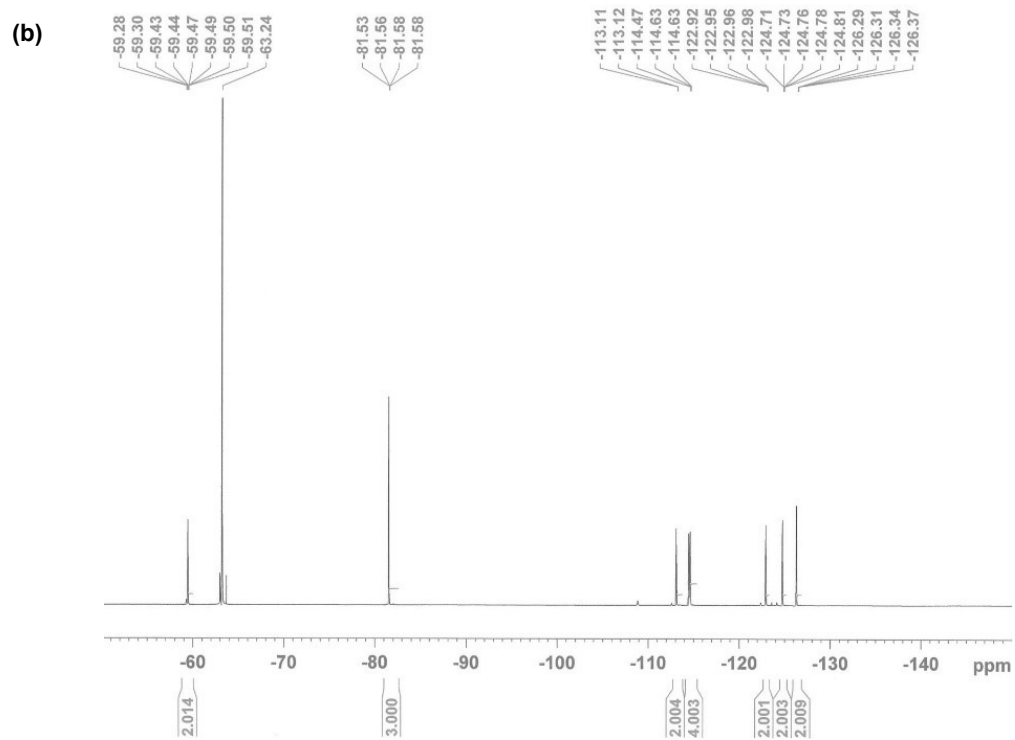


Figure 2-8. (続き)

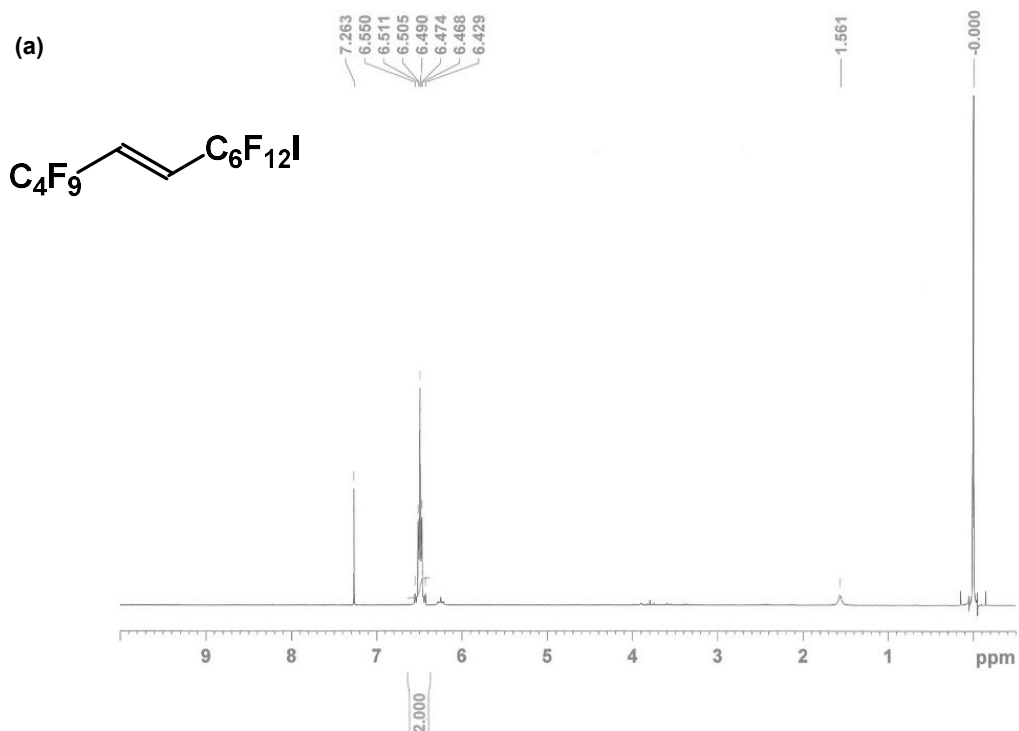


Figure 2-9. 化合物 2c の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

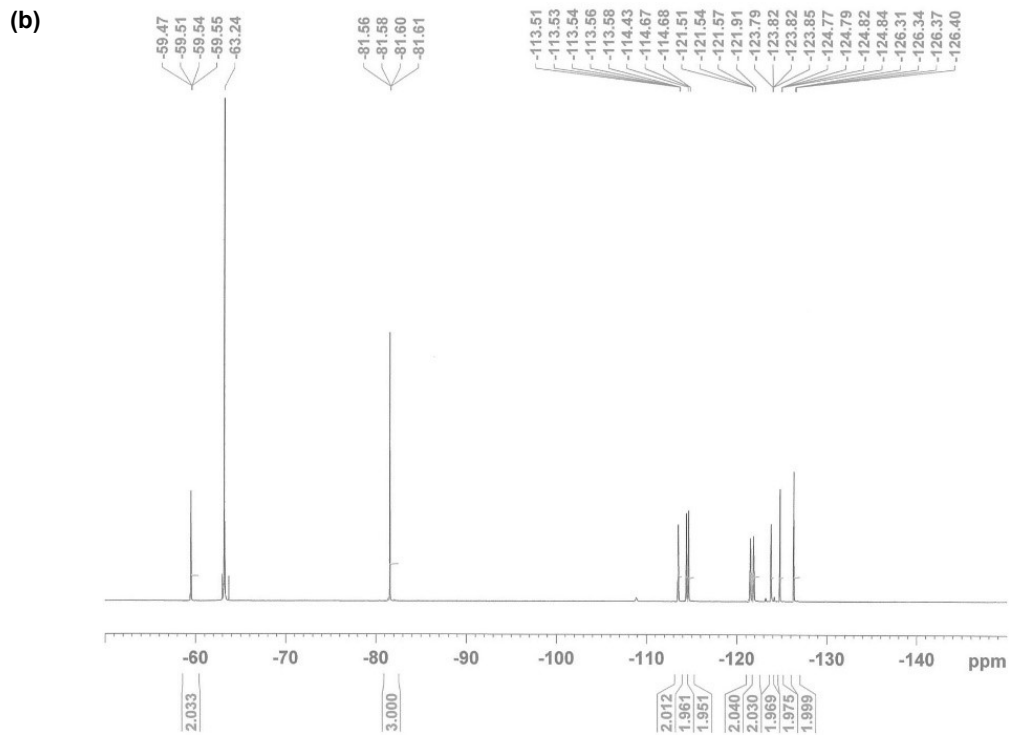


Figure 2-9. (続き)

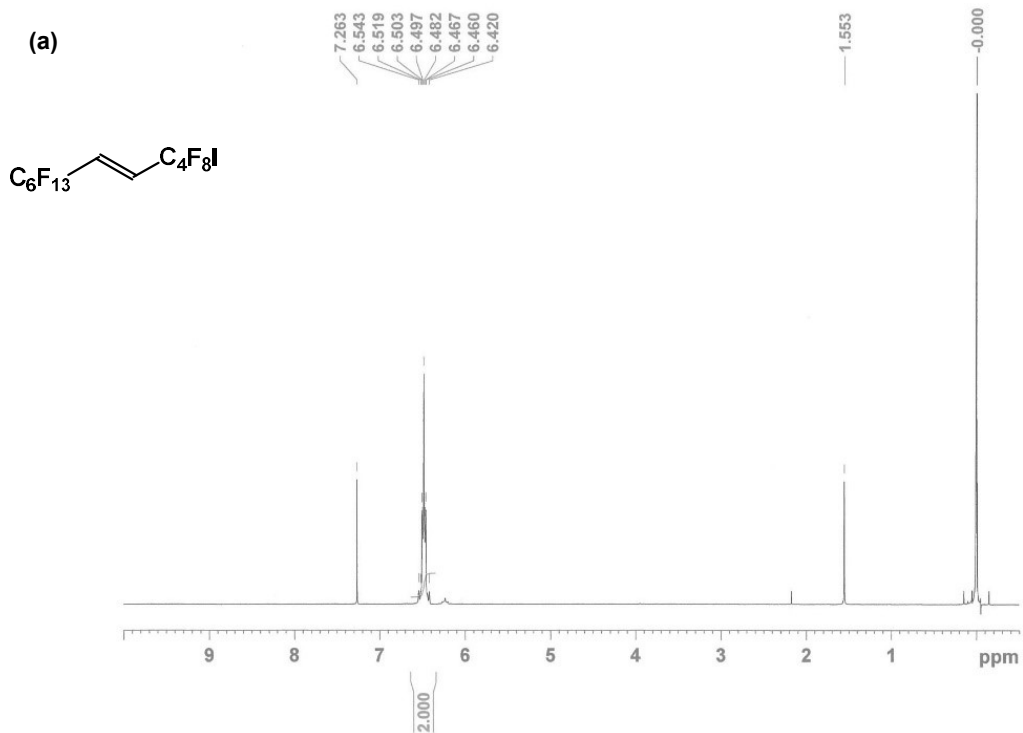


Figure 2-10. 化合物 2d の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

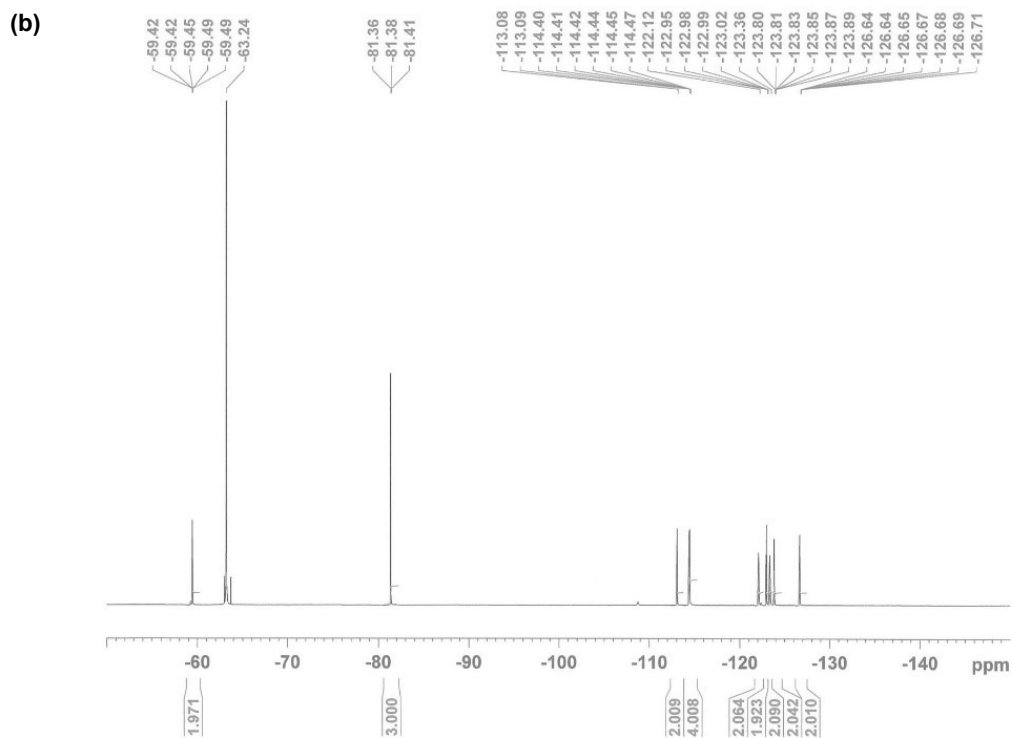
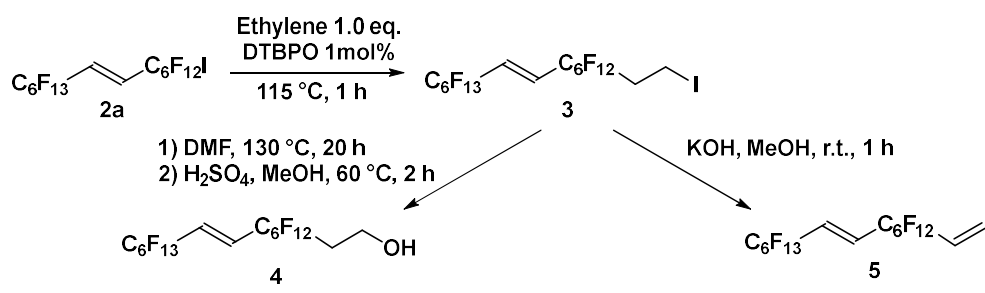


Figure 2-10. (続き)

続いて、ビニレン架橋型フルオロアルキルヨージド **2a** のエチレンへの付加による誘導化を試みた (Scheme 2-4)。オートクレーブ中、DTBPO 存在下で **2a** とエチレンを反応させることにより、化合物 **3** を定量的に得た^[7]。**3** に対して求核置換反応を行うことにより、ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックへのさまざまな官能基導入が期待できる (Figure 2-11)^[2,3]。実際に、水の存在下 **3** を DMF 中で加熱し、酸で処理することにより、アルコール体 **4** を収率 80% で得た^[7,8]。また、**3** を塩基による脱ヨウ化水素化反応に付すことにより、アルケン **5** を収率 90% で合成した。**5** はさらなる付加反応による分子変換が可能と考えられる^[9]。得られた化合物 **3-5** は NMR (Figure 2-12, 13, 14), APCI-MS (**3**) および ESI-MS (**4**) により同定した。



Scheme 2-4. ヨウ化物 **2a** のエチレンへの付加および誘導化

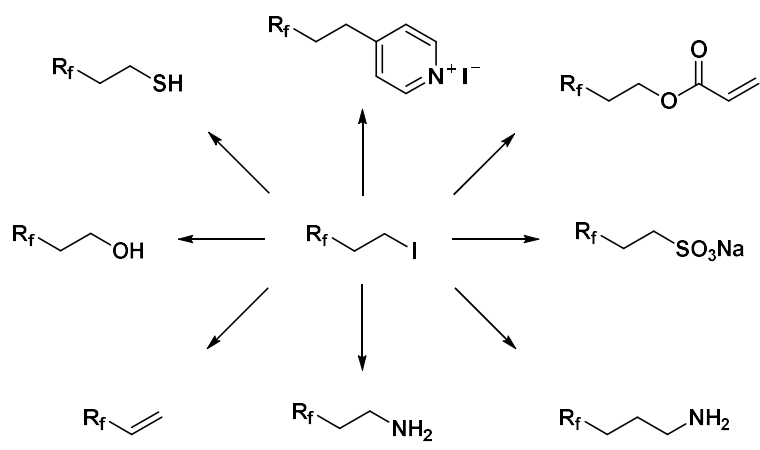


Figure 2-11. (パーフルオロアルキル) エチルヨードの変換

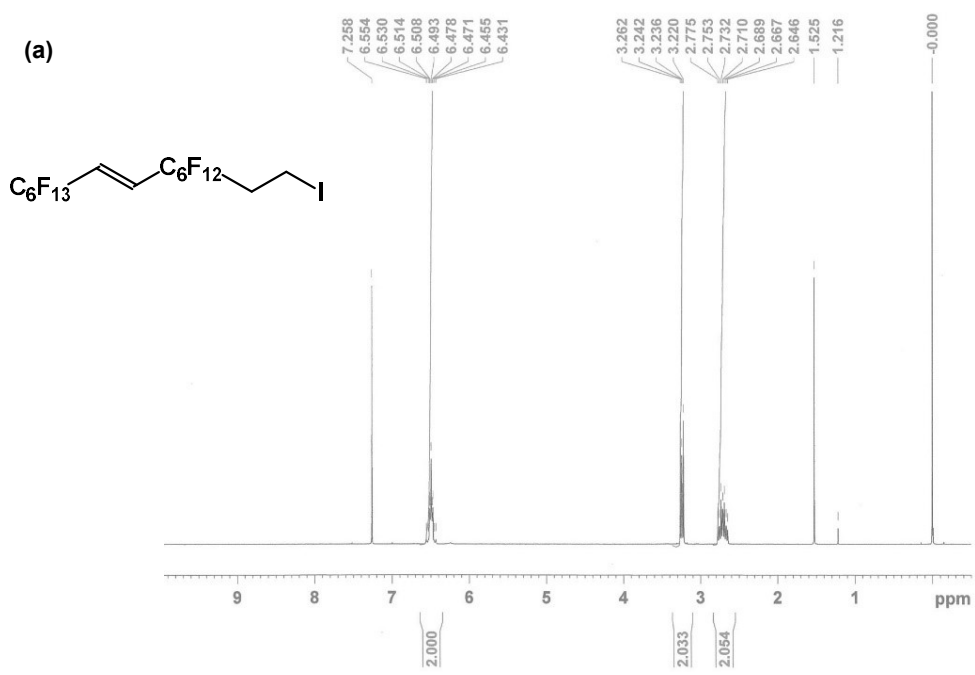


Figure 2-12. 化合物 **3** の NMR スペクトル: (a) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); (b) ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃); (c) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)

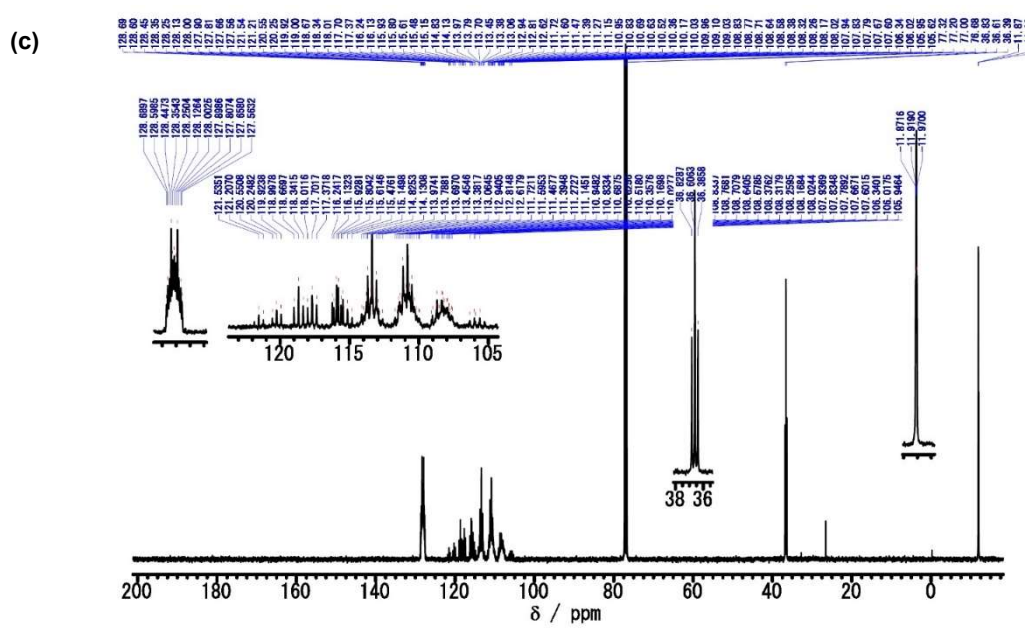
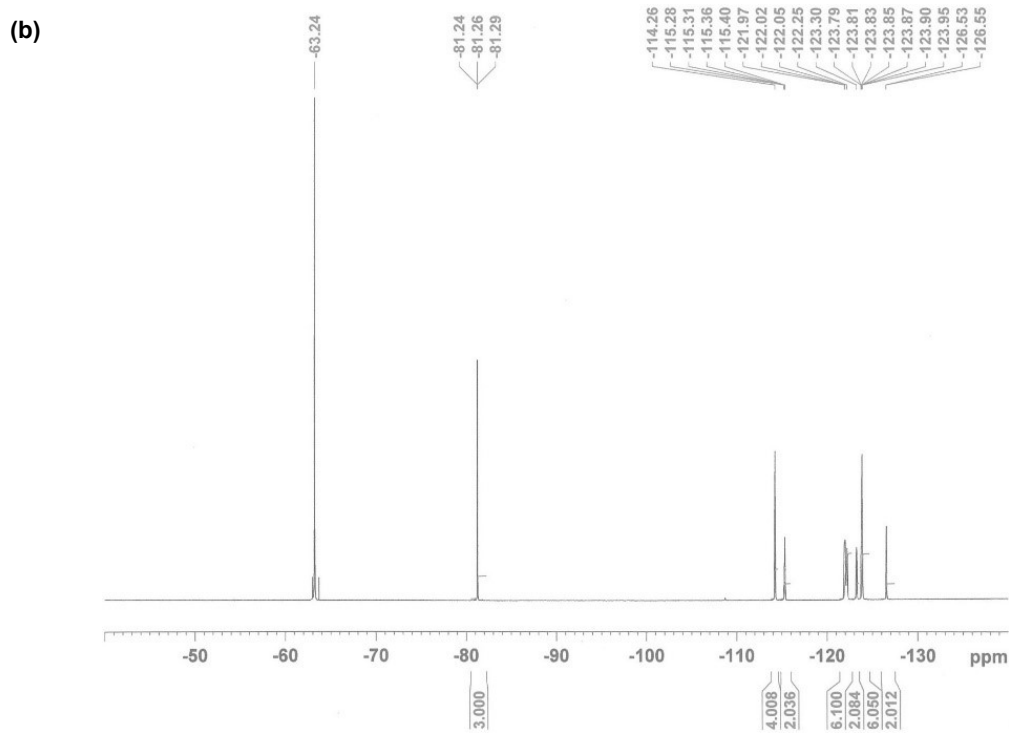


Figure 2-12. (続き)

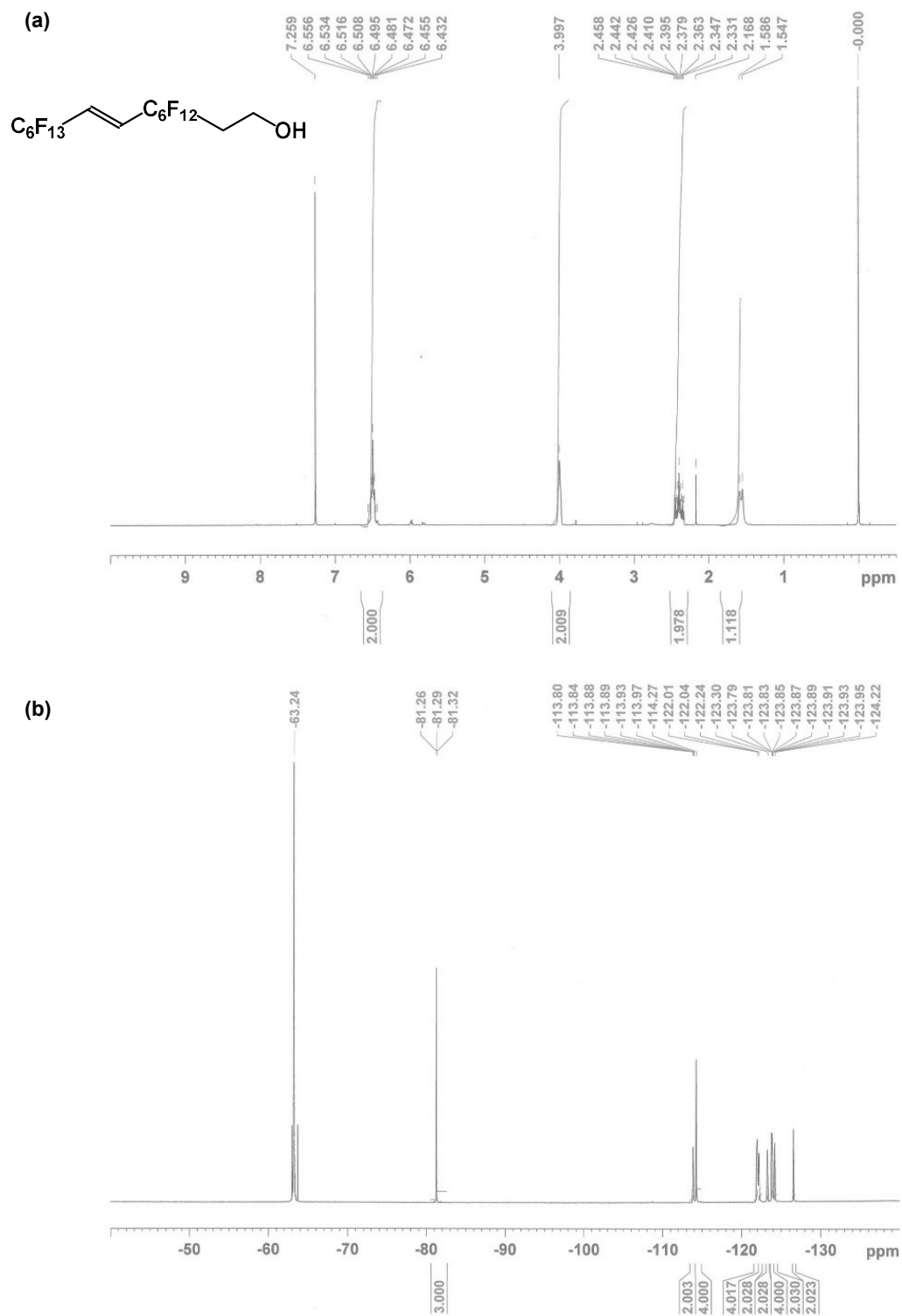


Figure 2-13. 化合物 4 の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3); (c) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)

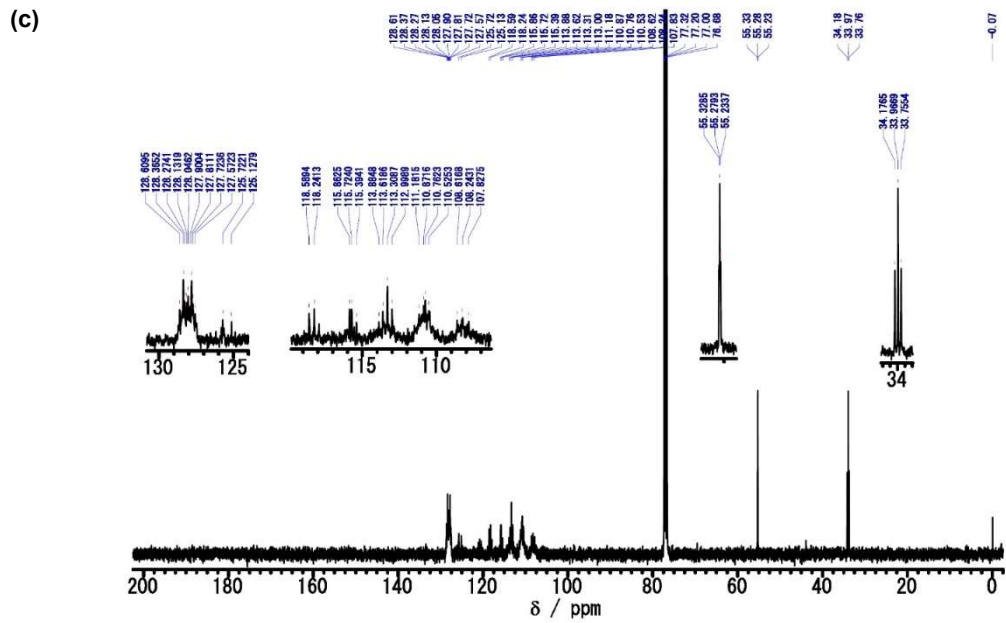


Figure 2-13. (続き)

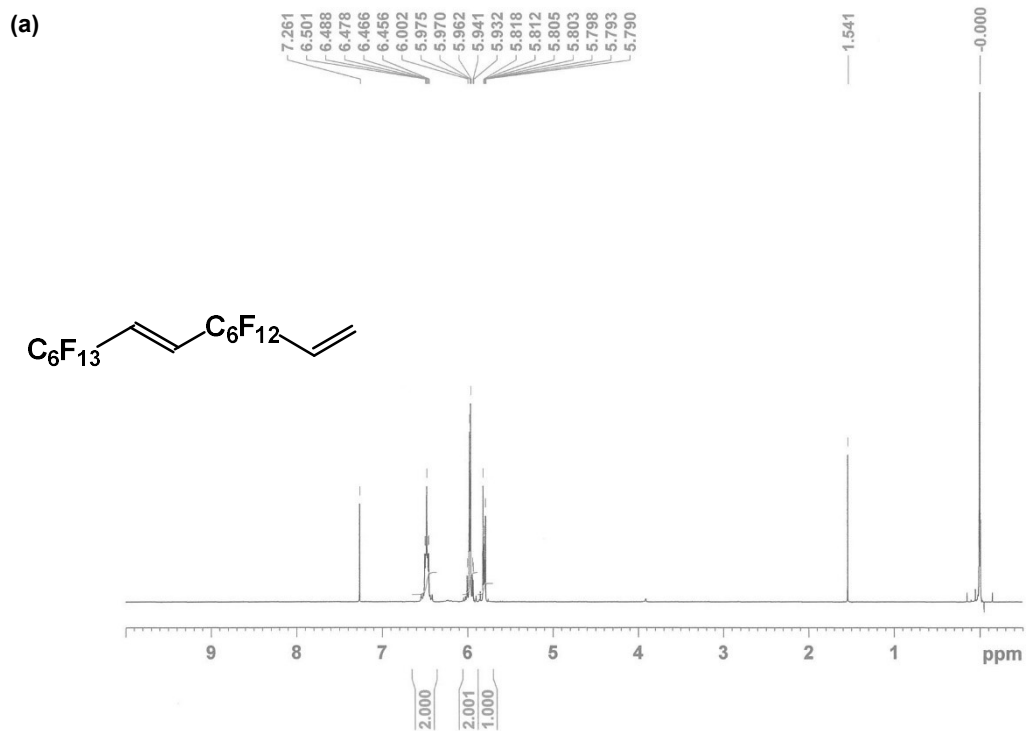


Figure 2-14. 化合物 5 の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

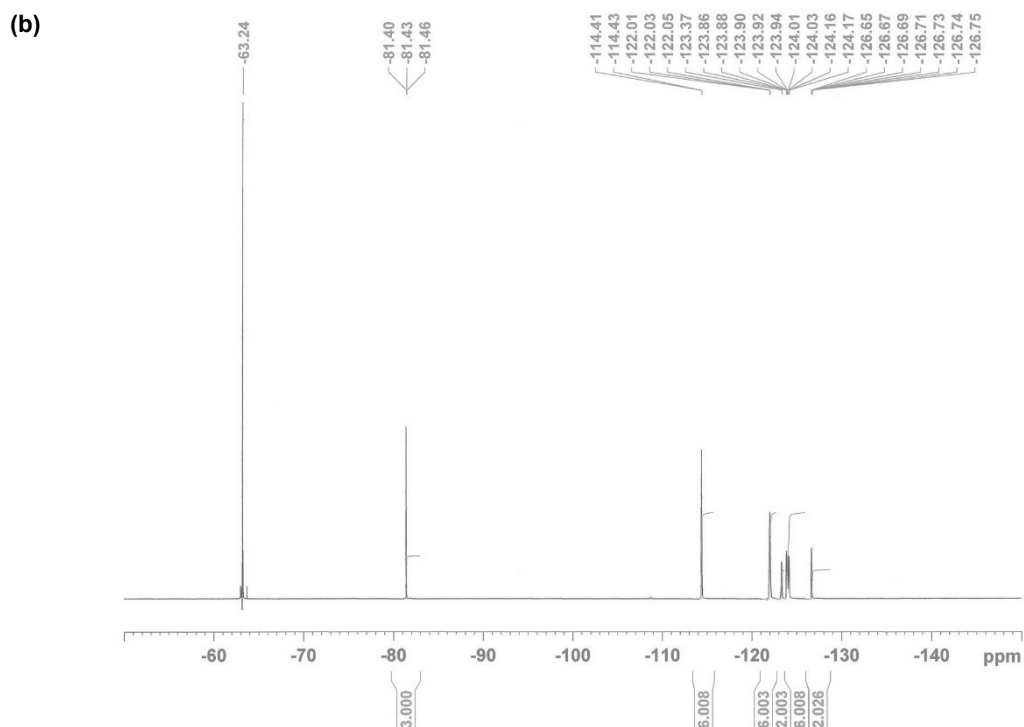
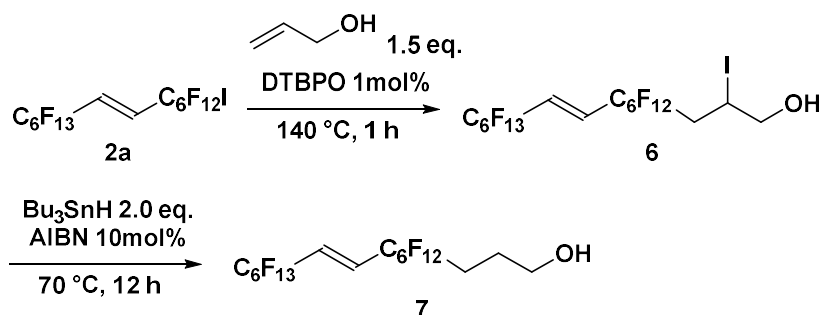


Figure 2-14. (続き)

さらに、DTBPO 存在下で **2a** とアリルアルコールの反応により化合物 **6** を収率 82% で合成した後、水素化トリブチルスズによる還元反応を経て、パーフルオロユニットとヒドロキシ基のリンカーとなる炭化水素鎖長が異なるアルコール化合物 **7** を 75% の収率で得た (Scheme 2-5) ^[10]。合成した化合物 **6, 7** は NMR により同定した (**7**, Figure 2-15)。この合成法を利用し、**2a** と末端に不飽和結合を有するアルコール類を反応に用いることにより、任意のリンカー鎖長を有するアルコール化合物が合成可能であり^[11]、さらなる官能基変換による有用化合物の合成が期待できる。



Scheme 2-5. **2a** のアリルアルコールへの付加および誘導化

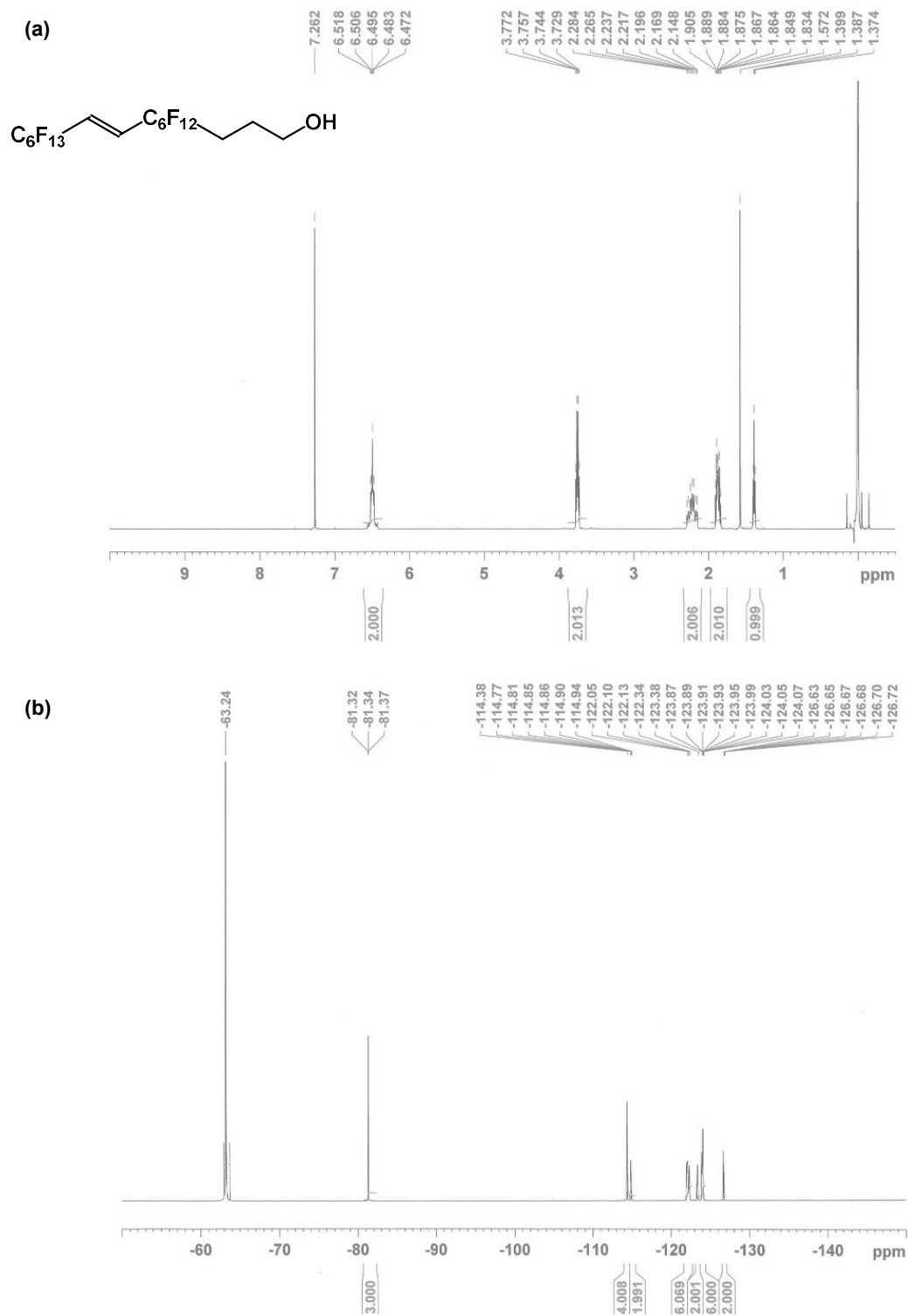


Figure 2-15. 化合物 7 の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)

2-4 結論

フルオロアルキルユニットの炭素数が6以下であり、PFOA 関連化合物の発生源とならないジヨードパーフルオロアルカンと（パーフルオロアルキル）エチレンのラジカル付加反応により、パーフルオロユニットを連結した。続く塩基による脱ヨウ化水素化反応を経て、本研究における鍵中間体であるビニレン架橋型フルオロアルキルヨードを合成した。得られた鍵中間体はさらにアルケンとのラジカル付加反応により、炭化水素リンカーおよび反応点の導入が可能であり、従来の R_fI と同様の分子変換が可能であることを見いだした。これらの結果から、合成したビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックは、有機合成の手法を駆使してさまざまな物性や機能を有する含フッ素化合物へと展開できる可能性が示された。今後、炭化水素リンカー鎖長および末端官能基を自在に変更することにより、表面改質剤、界面活性剤、光学材料などへの応用が期待できる（**Figure 2-16**）。上記の成果は、環境負荷の低減と高い機能を両立する新規含フッ素化合物の創製への端緒をひらくものであると考えられる。

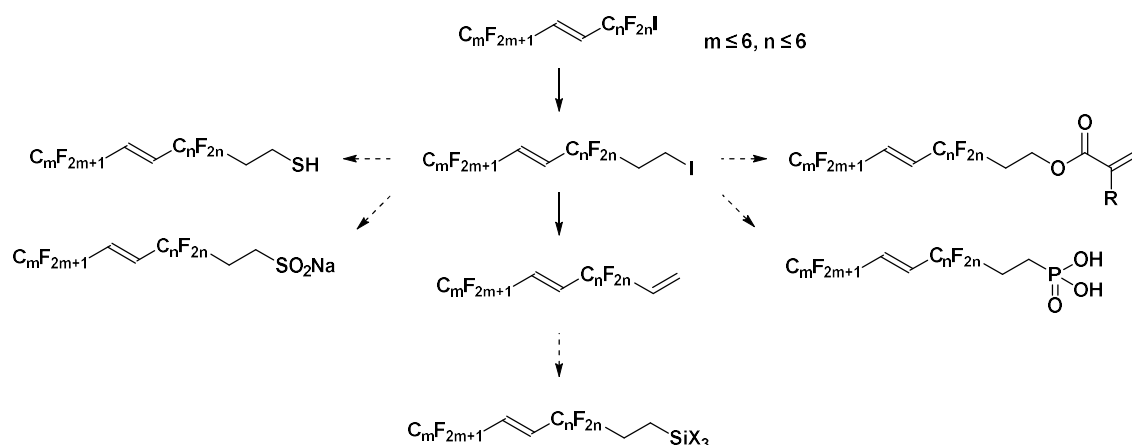


Figure 2-16. ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックの機能性材料への展開

2-5 参考文献

- [1] Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry*. Wiley-VCH, 2004.
- [2] Brace, N. O. Syntheses with perfluoroalkyl radicals from perfluoroalkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds. *J. Fluor. Chem.* **1999**, *93*, 1–25.
- [3] Murphy, P. M.; Baldwin, C. S.; Buck, R. C. Syntheses utilizing *n*-perfluoroalkyl iodides [R_FI, C_nF_{2n+1}-I] 2000–2010. *J. Fluor. Chem.* **2012**, *138*, 3–23.
- [4] Kostov, G. K.; Lopez, G.; Brandstatter, S. M.; Edwards, B. E.; Ameduri, B. Synthesis of Fluorinated Telechelic Diols Based on 3,3,3-trifluoropropene as Precursors of Well-Defined Fluoropolymers. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 13, 3516–3519.
- [5] Hszeldine, R. N. The addition of free radicals to unsaturated systems. Part I. The direction of radical addition to 3,3,3-trifluoropropene, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2504–2513.
- [6] Harris, R. K.; Howes, B. R. NMR spectra of the B_nAA'B_n' type: Studies of but-2-ene and related compounds. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 2, 191–203.
- [7] Tian, Z.; Liu, X.; Manseri, A.; Ameduri, B.; Allcock, H. R. Limits to Expanding the PN-F Series of Polyphosphazene Elastomers. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54*, 1827–1832.
- [8] Brace, N. O. SOME APPROACHES TO THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ALCOHOLS AND ESTERS. III. SYNTHESIS OF 2-(F-ALKYL)ETHANOLS FROM 2-(F-ALKYL)-1-iodoethanes and amides. *J. Fluor. Chem.* **1986**, *31*, 151–174.
- [9] Zhang, Y.; Anderson, C. A.; Zimmerman, S. C. Quadruply Hydrogen Bonding Modules as Highly Selective Nanoscale Adhesive Agents. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 14, 3506–3509.
- [10] Kotora, M.; Háček, M.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Copper-catalyzed addition of perfluoroalkyl iodides to unsaturated alcohols and transformation of the addition products. *J. Fluor. Chem.* **1994**, *68*, 49–56.
- [11] Guo, J.; Resnick, P.; Efimenko, K.; Genzer, J.; DeSimone, J. M. Alternative Fluoropolymers to Avoid the Challenges Associated with Perfluorooctanoic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 502–508.

第 3 章

ビニレン架橋型フルオロアルキル基を
側鎖に有する
ポリ（メタ）アクリレートの合成、
構造解析および表面物性

3-1 R_f基を有するポリアクリレート

側鎖に R_f 基を有する高分子化合物は、パーフルオロアルキル化合物の最も有力な展開例の一つである。とくに、R_f 基を有する（メタ）アクリレートは、合成が容易でさまざまなモノマーとの共重合が可能であることから、工業的に製造されており、幅広い分野で応用されている^[1]。一般的に、R_f 基を有する（メタ）アクリレート化合物は、R_f 基を有するアルコール化合物と、（メタ）アクリル酸を縮合させることにより合成される。得られた（メタ）アクリレートモノマーは有機過酸化物やアゾ化合物などを用いたフリーラジカル重合により容易にポリマーとすることができ、用途に応じてさまざまな組成のポリマーが合成される（Figure 3-1）。

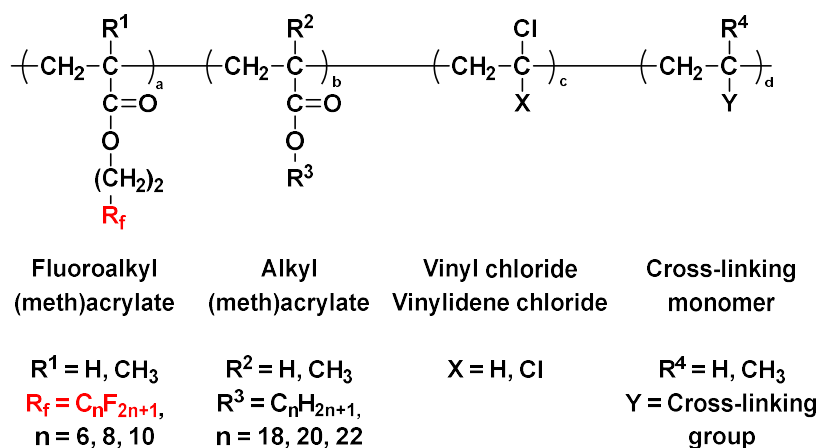


Figure 3-1. 撥水撥油剤などに用いられるフルオロアルキルアクリレート共重合体の組成例

これらの含フッ素ポリアクリレートは樹脂、繊維、金属などの様々な基材の表面改質に利用されているが、従来の *n*-C₈F₁₇ 基、*n*-C₁₀F₂₁ 基などの炭素数が 7 以上の長鎖 R_f 基を側鎖に有するポリアクリレートは、PFOA 関連物質に分解する可能性がある。一方、側鎖に炭素数が 6 以下の R_f 基を有するポリアクリレートでは、炭素数が 7 以上の長鎖 R_f 基を側鎖としたポリアクリレート並の高い撥水撥油性等の機能を達成することが困難である（Figure 3-2）。そこで、長鎖 R_f 基に替えて、筆者が開発したビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に導入することにより、高い機能と環境への対応を両立可能な新規ポリアクリレートの開発が期待できる。

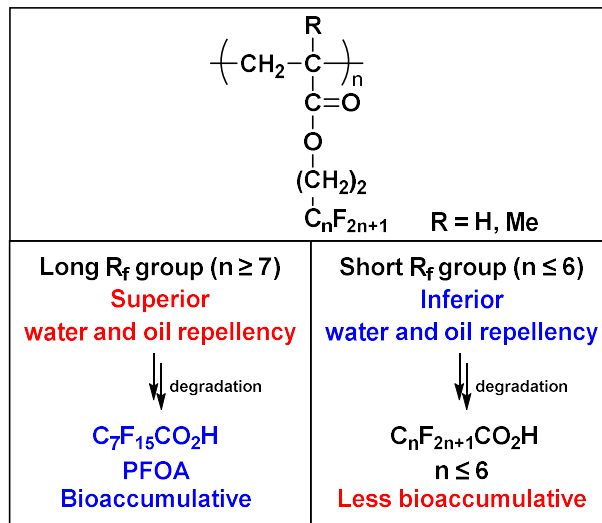
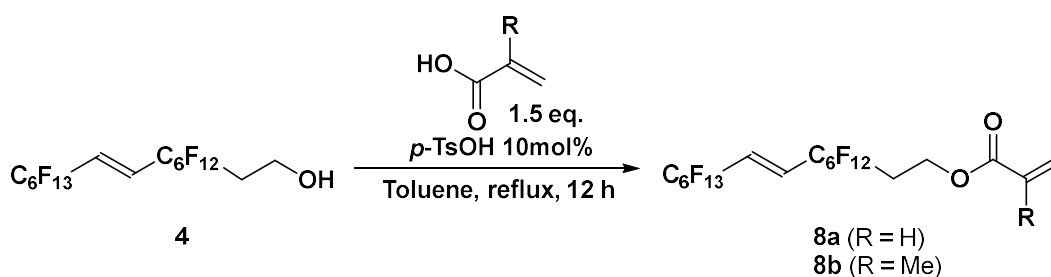


Figure 3-2. 側鎖に R_f基を有するポリアクリレートおよびそれらの分解

3-2 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートモノマーおよびポリマーの合成

高い撥水撥油性等が期待できるビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロック (-C₆F₁₂-CH=CH-C₆F₁₃) の変換による（メタ）アクリレートモノマーの合成を試みた。第2章で述べたアルコール体 **4** を原料として、触媒量の *p*-トルエンスルホン酸存在下、アクリル酸またはメタクリル酸と Dean-Stark 装置を用いて脱水縮合させることにより、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート **8a, b** を合成した (Scheme 3-1) [2]。収率はそれぞれ 82%, 95% であった。得られた新規（メタ）アクリレートは NMR (Figure 3-3, 4) および ESI-MS により同定した。



Scheme 3-1. モノマー **8a, b** の合成

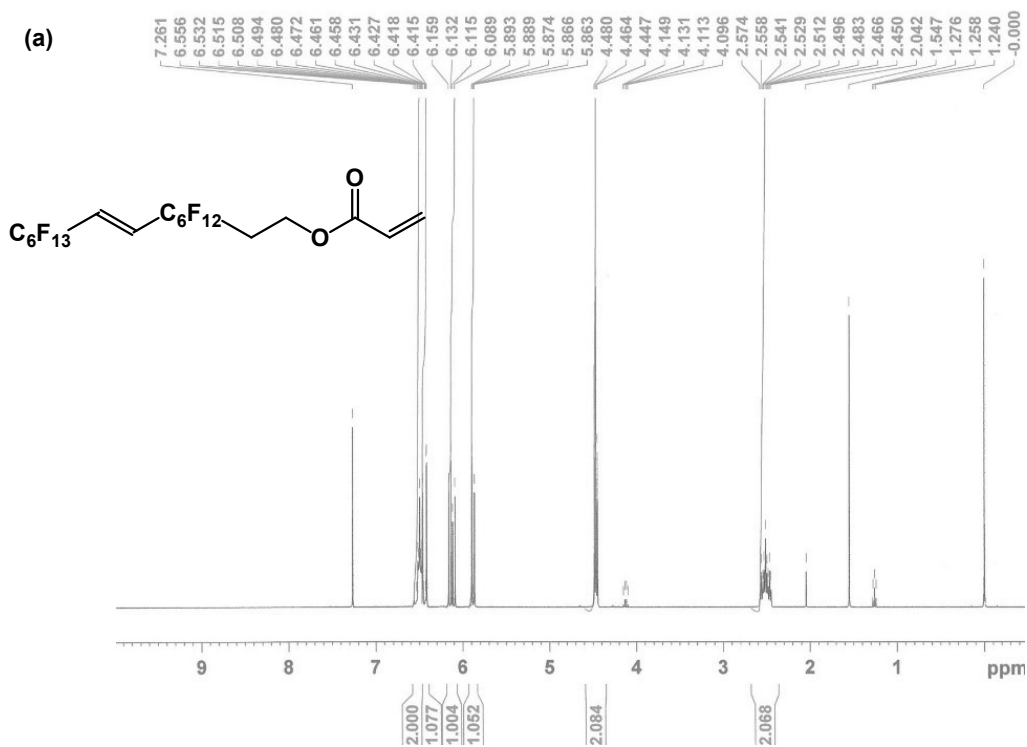
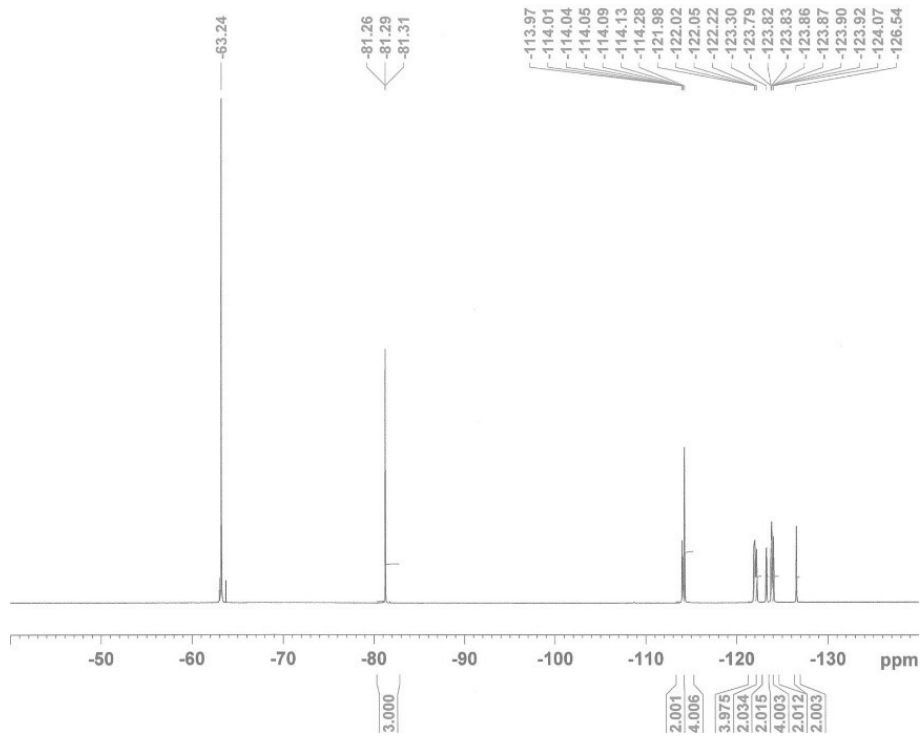


Figure 3-3. 化合物 **8a** の NMR スペクトル: (a) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); (b) ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃); (c) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)

(b)



(c)

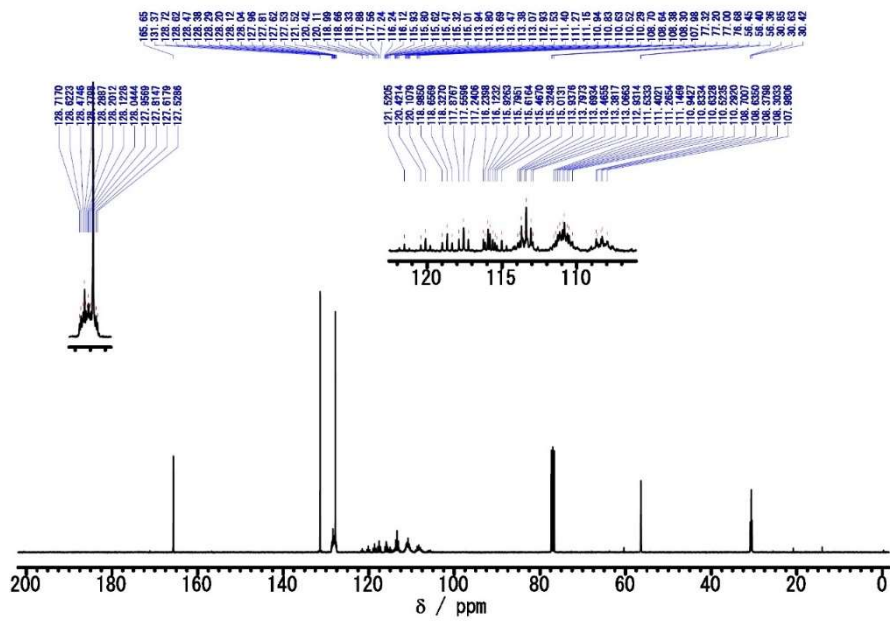


Figure 3-3. (続き)

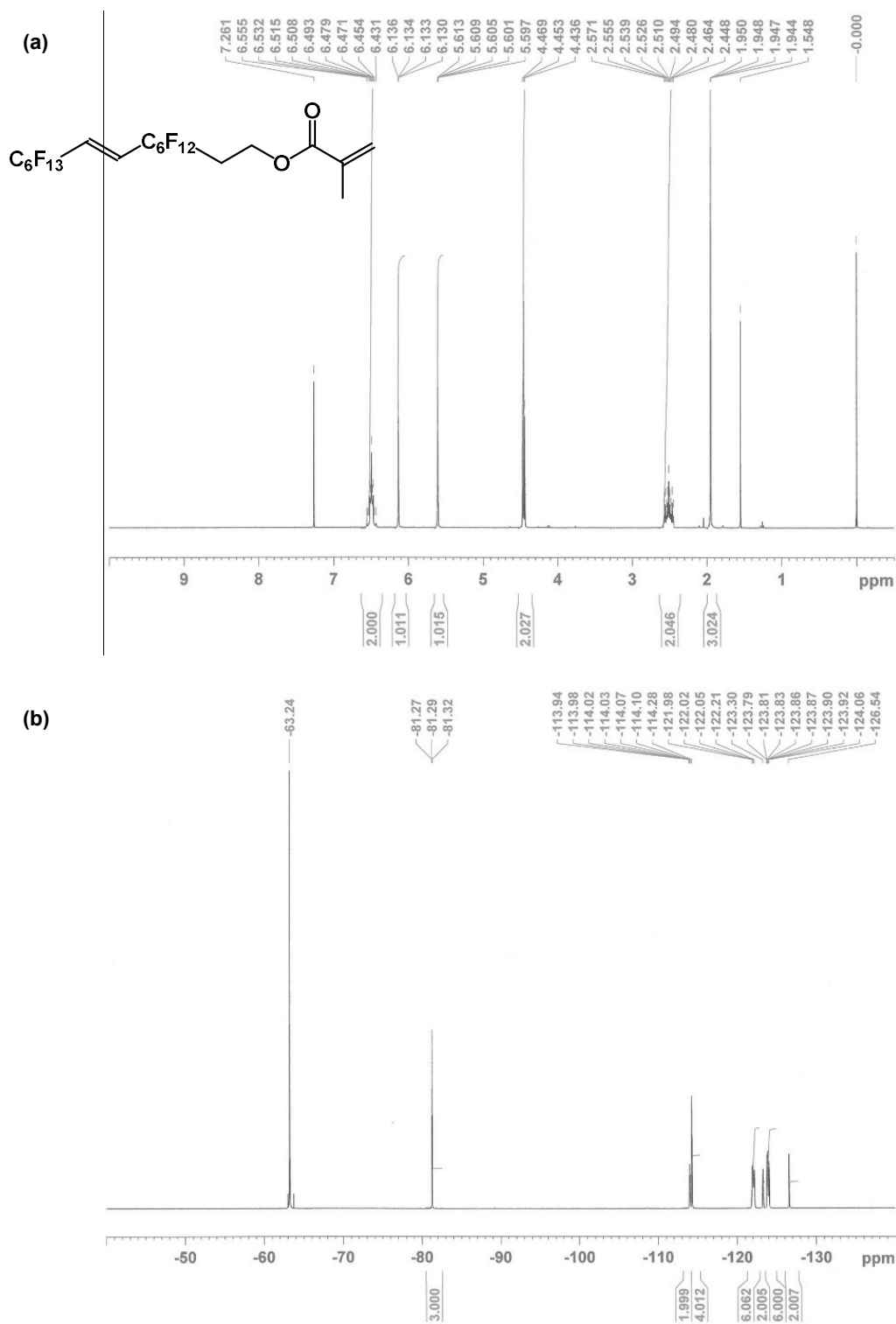


Figure 3-4. 化合物 **8b** の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3); (c) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)

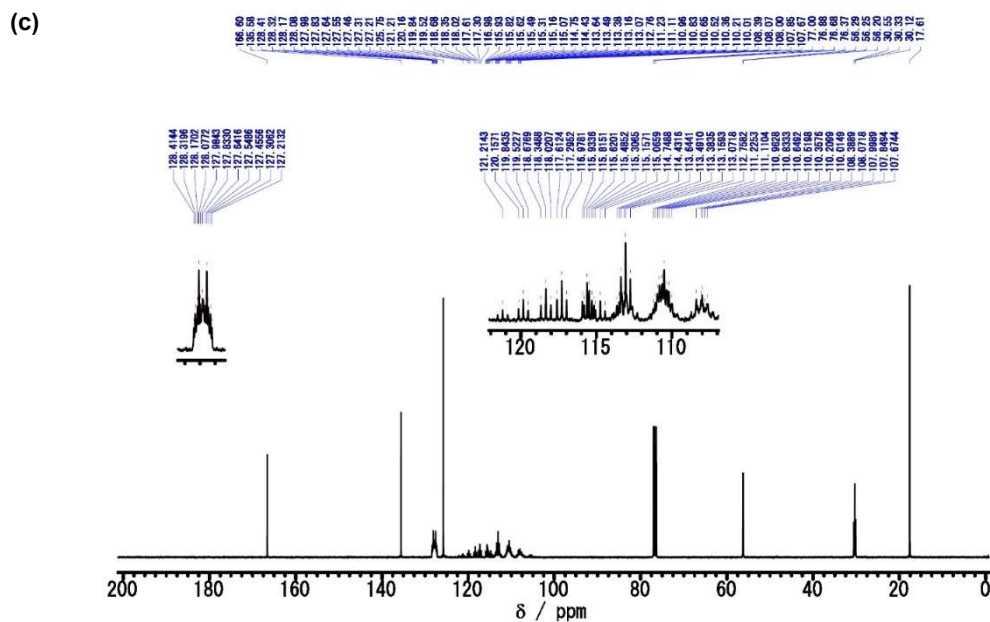
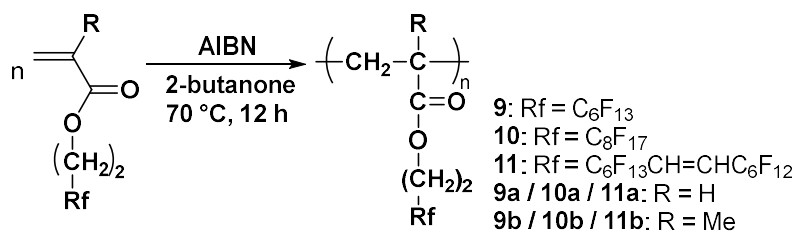


Figure 3-4. (続き)

続いて、得られたモノマーの重合を検討した。ビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖がポリマーの合成反応や物性に与える影響を検証するため、新規モノマー**8a, b**の単重合体および従来のパーフルオロアルキル基を有するポリ(メタ)アクリレートの合成を試みた。2-ブタノン中、開始剤としてAIBNを用いてモノマーを70°Cで12時間反応させることにより、ポリマー**9-11**を合成した^[3]。重合反応の進行にともなって沈殿したポリマーを分離回収し、溶媒を留去した後、再沈殿により精製し、さらにバキュームオーブンを60°Cで一晩乾燥させてポリマーの固体を得た。**9a**はゴム状固体、**9b**および**11b**は無色固体、その他のポリマーは白色個体として得られた。合成したポリマーの収率と、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により同定した分子量(ポリメタクリル酸メチル換算)をTable 3-1に示す。ポリマーの数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)の値は、それぞれ5,500–15,000、1.4–2.7の範囲であった。これらの結果から、モノマー**8a, b**の重合活性は従来の含フッ素(メタ)アクリレートと同等であると考えられる。

Table 3-1. ポリマーの合成



Polymer	Yield (%)	$M_n/10^3$ ^a	$M_w/10^3$ ^a	M_w/M_n ^a
9a	80	14	31	2.3
10a	69	15	36	2.4
11a	78	13	35	2.7
9b	70	6.4	9.6	1.5
10b	68	5.5	7.6	1.4
11b	74	8.1	14	1.8

^a Determined by GPC (solvent: 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, standards: poly(methyl methacrylate)).

3-3 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリ（メタ）アクリレートの熱物性

ポリアクリレート **9a**, **10a**, **11a** およびポリメタクリレート **9b**, **10b**, **11b** のバルク物性を明らかにするため、熱分析を実施した。示差走査熱量分析 (DSC) の結果を **Figure 3-5** に示す。また、ポリアクリレートのガラス転移点 (T_g)、融点 (T_m) および $T_{d5\%}$ を **Table 3-2** にまとめた。

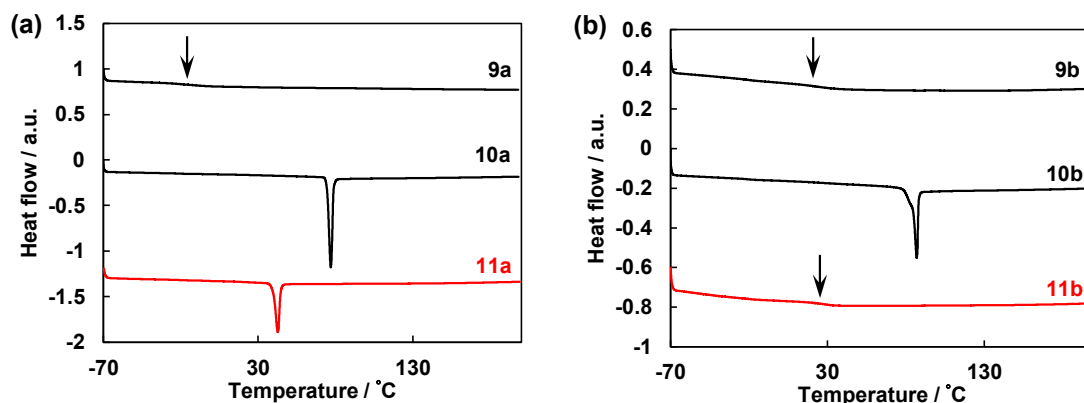


Figure 3-5. 含フッ素ポリマーの DSC 分析結果: (a) ポリアクリレート **9a**, **10a**, **11a**; (b) ポリメタクリレート **9b**, **10b**, **11b**

側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基を有するポリ（メタ）アクリレート **9a**, **9b** は、それぞれ -16.1°C と 24.8°C でベースラインシフトが観測された。一方、側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基を有する **10a**, **10b** はそれぞれ 76.9°C および 86.9°C に吸熱ピークが見られた。これらの結果は Takahara らのグループによる報告例と整合性があり^[4,5]、ベースラインシフトはガラス転移、吸熱ピークは結晶性側鎖の融解によるものと考えられる。ビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$) を有する新規ポリアクリレート **11a** は、 42.7°C において結晶性側鎖の融解に相当する吸熱ピークが観測され、ビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖がバルク状態で秩序構造を形成することが示唆された。これに対して、新規ポリメタクリレート **11b** は、 27.0°C でガラス転移を示すベースラインシフトが見られ、バルク状態でアモルファス構造をとっていることが示唆された。これらの結果から、ビニレンユニットはフルオロアルキル側鎖の結晶性を低下させる方向に作用し、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$ 側鎖は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 側鎖と $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 側鎖の中間程度の秩序性を示すものと考えられる。

続いて、ポリマー**9-11** の熱安定性を検証するため、アルゴン雰囲気下で熱重量分析 (TGA) を行った (**Figure 3-6**)。ポリアクリレート **11a** の 5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は 313°C であり、従来のポリアクリレート **9a**, **10a** と比較して熱安定性の向上が見られた。一方、ポリメタクリレート **11b** は $T_{d5\%}$ が 196°C であり、従来のポリメタクリレート **10b** (203°C) と同等であった。ポリアクリレートよりもポリメタクリレートの方が、熱に

より主鎖が分解しやすいため、比較的低い $T_{d5\%}$ を示したと考えられる^[6]。これらの結果から、新規ポリマー **11a, b** のビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖は、不活性ガス雰囲気下において良好な安定性を有していることが示された。

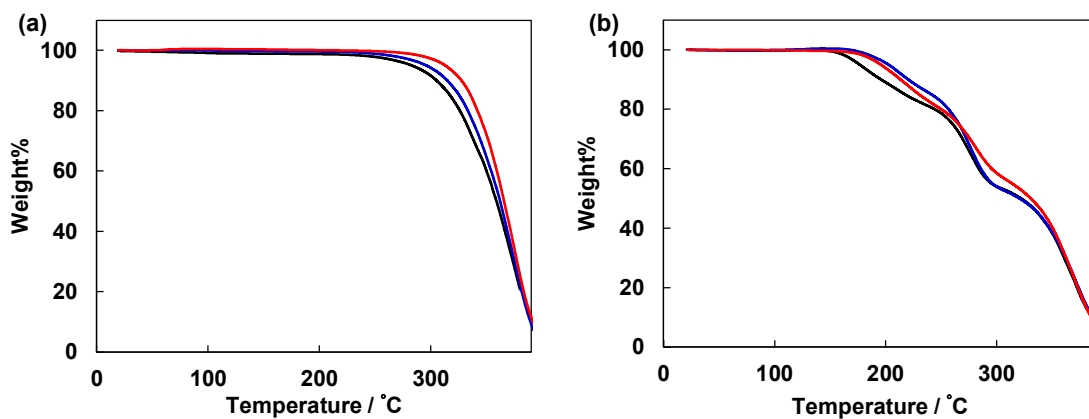


Figure 3-6. 含フッ素ポリマーの TGA 分析結果: (a) ポリアクリレート (黒: **9a**, 青: **10a**, 赤: **11a**) ; (b) ポリメタクリレート (黒: **9b**, 青: **10b**, 赤: **11b**)

Table 3-2. 含フッ素ポリマーの DSC および TGA 分析結果

Polymer	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{d5\%} / ^\circ\text{C}$
9a	-16.1	—	283
10a	—	76.9	296
11a	—	42.7	313
9b	24.8	—	177
10b	—	86.9	203
11b	27.0	—	196

3-4 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリ（メタ）アクリレートの構造解析

合成した含フッ素ポリマー**9-11**の固体状態における構造に関して、X線回折（XRD）による解析を試みた。ポリマー粉末のXRDパターンを**Figure 3-7**に示す。

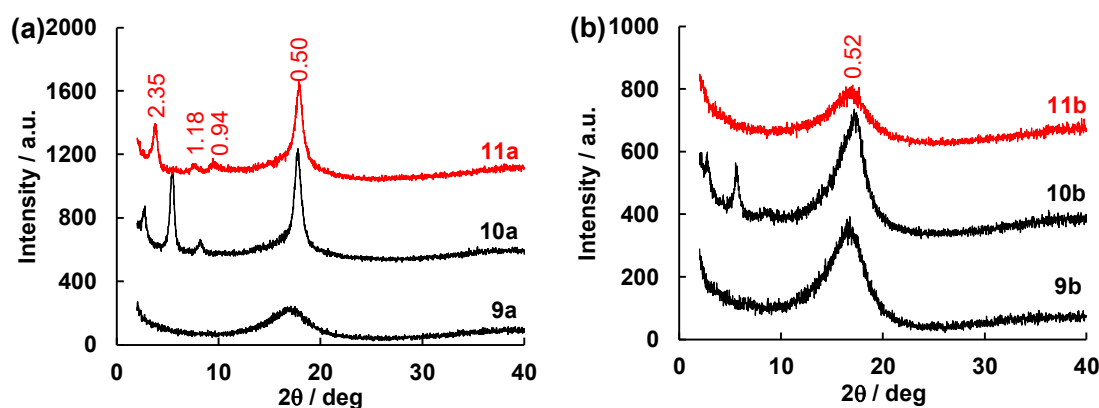


Figure 3-7. 含フッ素ポリマー粉末のXRDパターン: (a) ポリアクリレート**9a**, **10a**, **11a**; (b) ポリメタクリレート**9b**, **10b**, **11b**; 図中の数字は対応するピークの格子面間隔値 (単位 nm)

側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基を有するポリマー**9a**, **9b** はブロードなピークを与え、アモルファス構造をとっていることが示唆された。これに対して、側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基を有する **10a**, **10b** はシャープな回折ピークが観測されたことから、結晶性の秩序構造を形成していることが示された。新規ポリアクリレート **11a** は、 $2\theta = 17.86^\circ, 3.76^\circ$ ($d = 0.50$ nm, 2.35 nm) にシャープなピークを与え、 $2\theta = 7.48^\circ, 9.44^\circ$ ($d = 1.18$ nm, 0.94 nm) に弱いピークが観測され、バルク状態においてビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖が秩序構造を形成することが示唆された。 $2\theta = 17.86^\circ, 3.76^\circ$ のピークは、それぞれ側鎖のフルオロアルキル基のパッキング、ラメラ状の集合体構造に由来するものと考えられる^[7]。一方、新規ポリメタクリレート **11b** は $2\theta = 16.90^\circ$ ($d = 0.52$ nm) にブロードなピークを示すのみであり、バルク状態においてアモルファス構造をとっていることが示唆された。これらの結果は DSC 分析の結果と整合性が取れており、デカフルオロペンタン溶液からのキャストにより調製したフィルムの XRD 測定においても同様の結果が得られた (**Figure 3-8**)。

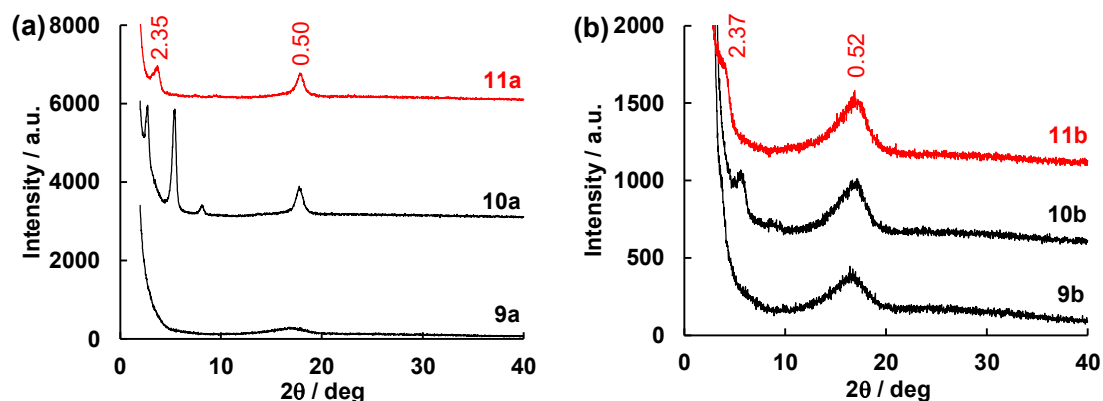


Figure 3-8. 含フッ素ポリマーフィルム（デカフルオロペンタン溶液からキャストにより調製）の XRD パターン: (a) ポリアクリレート **9a**, **10a**, **11a**; (b) ポリメタクリレート **9b**, **10b**, **11b**; 図中の数字は対応するピークの格子面間隔値（単位 nm）

ポリアクリレート側鎖のアルコールユニットに関して、理論計算（AM1 法）による構造最適化を試みたところ、新規ポリマー**11**の側鎖ユニットに対応するアルコール $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$ は、ビニレン部位の導入に起因してクランク状に屈曲した構造を有していることが示唆された（**Figure 3-9**）。このような構造に由来して、新規ポリマー**11**の側鎖ユニットは SDA モデルに基づいて自発的に秩序構造を形成する $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ ユニットよりも結晶性が低いと考えられる^[8]。一方、新規ポリマー**11**の側鎖ユニットは C_6F_{13} 基の 2 倍程度の大きさであるため、側鎖間のロンドン分散力がより強くはたらき、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ ユニットよりも集合体構造を形成しやすいものと考えられる。

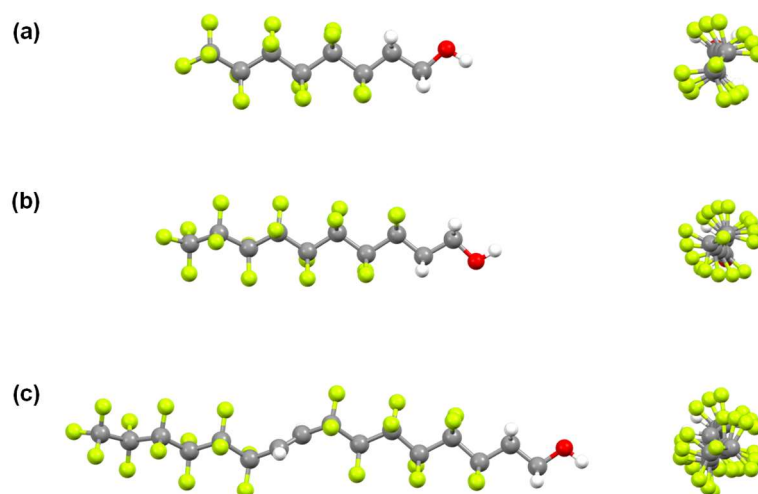


Figure 3-9. 含フッ素ポリマー側鎖ユニットの AM1 最適化構造: (a) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$; (b) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$; (c) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$

3-5 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリ（メタ）アクリレートの表面物性

含フッ素ポリマー9-11の表面物性を検証するため、スピコートによりシリコンウエハー上に製膜した含フッ素ポリマー薄膜の静的および動的接触角測定を実施した。純水およびジヨードメタン各2 μL をプローブ液体として静的接触角を測定し、Owens-Wendt法により表面自由エネルギー (γ_s^d , γ_s^p , および γ_s) を算出した^[9]。また、拡張収縮法により純水の動的接触角 (θ_a , θ_r , および $\Delta\theta$) を測定した (Figure 3-10, 11)^[10]。これらの結果を Table 3-3 に示す。

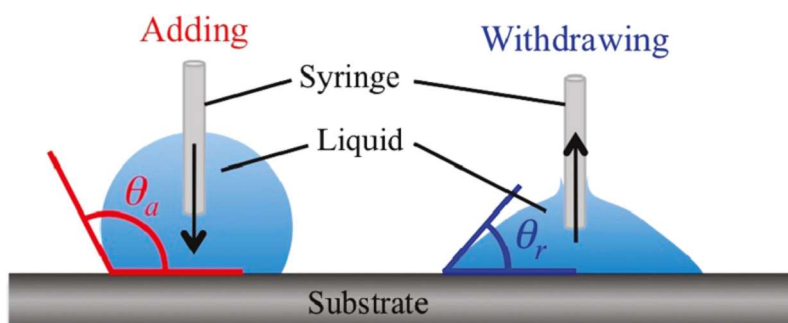


Figure 3-10. 拡張収縮法による動的接触角測定の様式図 (文献[5]より引用)

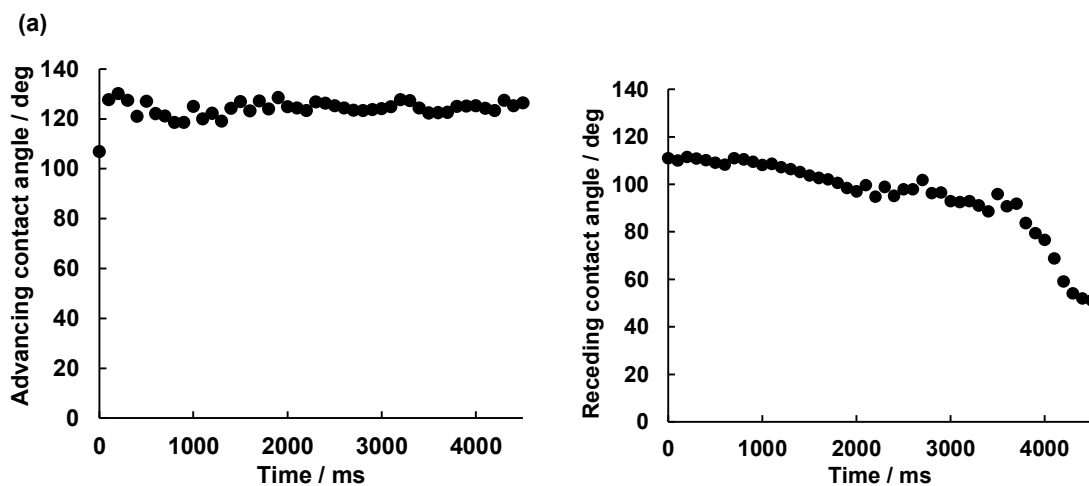


Figure 3-11. ポリマーの動的接触角測定結果: (a) 9a; (b) 10a; (c) 11a; (d) 9b; (e) 10b; (f) 11b の前進接触角 (左) と後退接触角 (右)

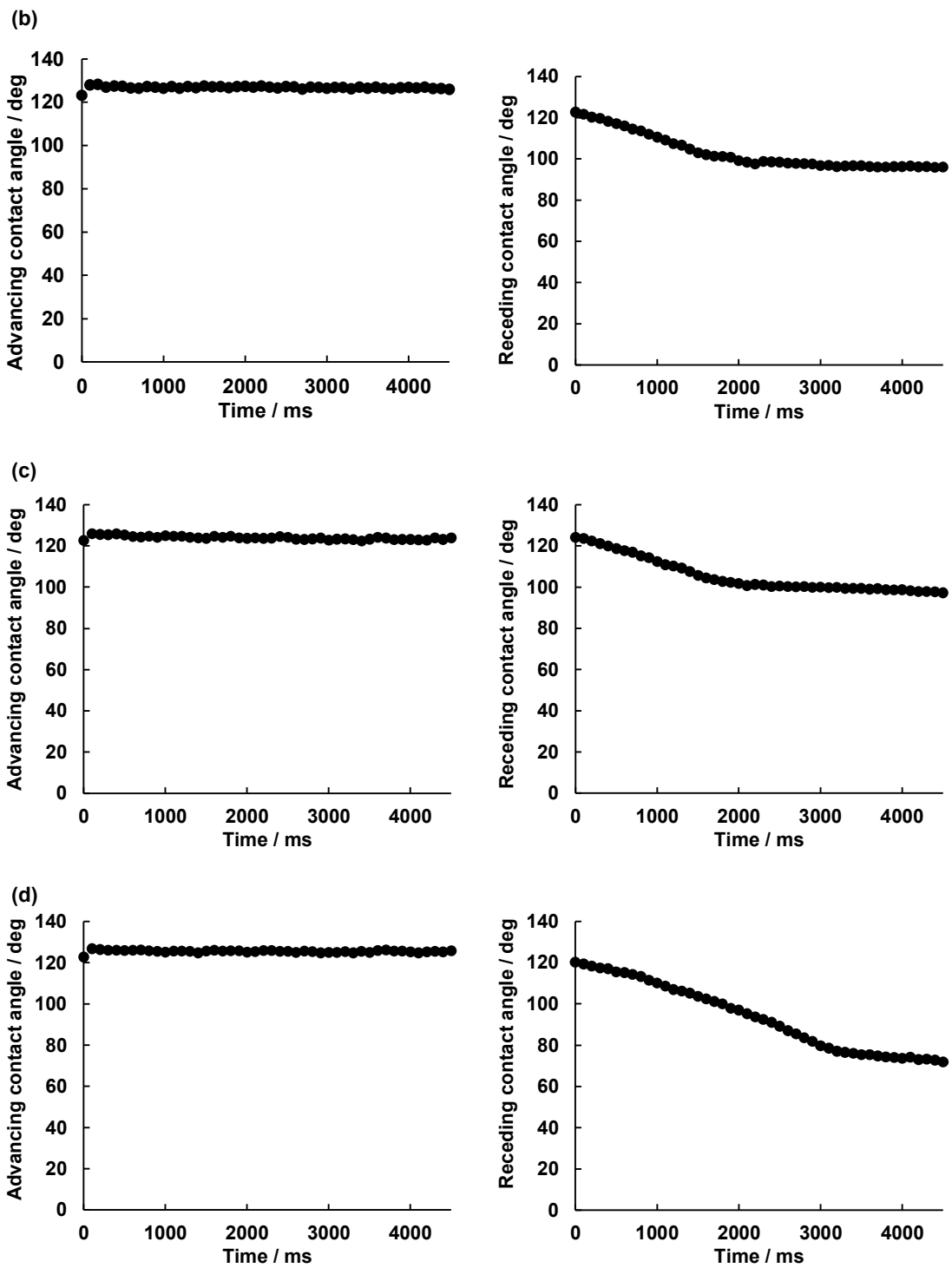


Figure 3-11. (続き)

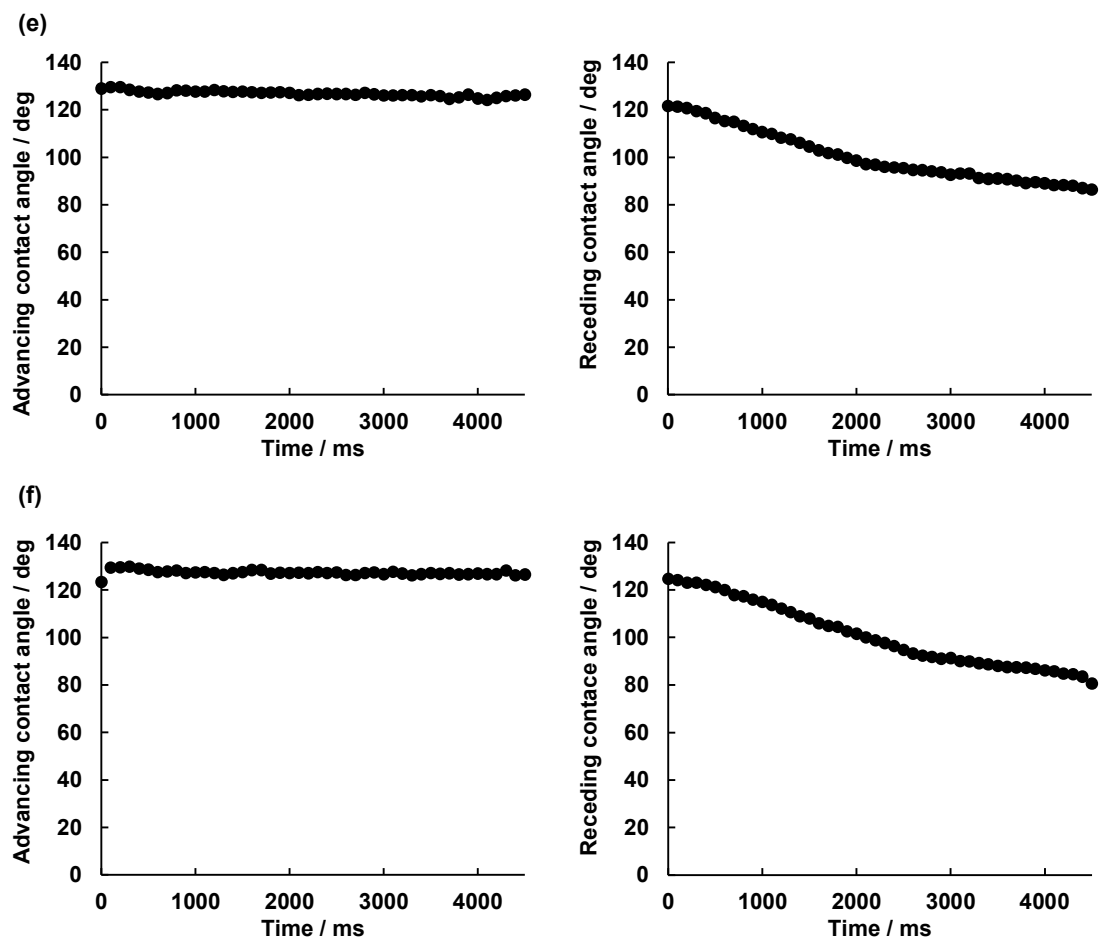


Figure 3-11. (続き)

Table 3-3. 含フッ素ポリマー薄膜における純水 (2 μL) , ジョードメタン (CH_2I_2 , 2 μL) の静的接触角、表面自由エネルギー (γ_s^d : 極性項, γ_s^p : 分散項, γ_s : 表面自由エネルギー) および純水の動的接触角 (θ_a : 前進接触角; θ_r : 後退接触角; $\Delta\theta$: 接触角ヒステリシス)

Sample	Static contact angle / deg		Surface free energy / mJ m^{-2}			Dynamic contact angle / deg		
	Water	CH_2I_2	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$
9a	114.2	84.3	15.2	0.2	15.4	125	52	73
10a	120.1	95.2	10.3	0.2	10.5	126	96	30
11a	119.4	95.3	10.2	0.3	10.5	124	99	25
9b	118.1	94.5	10.4	0.3	10.7	126	74	52
10b	121.8	95.4	10.4	0.1	10.5	128	89	39
11b	121.6	95.4	10.4	0.1	10.5	127	86	41

ポリアクリレートに関して、ビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$) を有する新規ポリアクリレート **11a** は、従来の側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基を有するポリアクリレート **9a** よりも良好な静的撥水撥油性および低表面自由エネルギーを与え、側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基を有するポリアクリレート **10a** と同等であった。また、動的接触角測定の結果、**11a** は後退接触角 (θ_r) が最も大きく、接触角ヒステリシス ($\Delta\theta$) の値が最も小さくなった。一般に、 $\Delta\theta$ はポリマーの運動性や表面再編成の起こりやすさが低下するほど値が小さくなると考えられている^[4,5,10]。 $\Delta\theta$ の値が小さいことは、**11a** のビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖の運動性の低さを示唆しており、前述した DSC や XRD による解析とも整合性があるものと考えられる。ポリメタクリレートについて、ビニレン架橋型フルオロアルキル側鎖を有する **11b** は、側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 基を有するポリメタクリレート **10b** とほぼ同等の静的接触角および接触角ヒステリシスを示した。側鎖に $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基を有するポリアクリレート **9b** と比較すると、**11b** は表面自由エネルギーが低く、低い接触角ヒステリシスを与え、**9b** よりも **11b** の方がポリマーの運動性が低下していることが示唆された。予想外なことに、**11b** はバルク状態でアモルファス構造を与えるにもかかわらず、低い表面自由エネルギーおよび低い接触角ヒステリシスを発現することが明らかとなった。アクリレートの α 位にハロゲン基が導入された非晶性のポリアクリレートは、主鎖の運動性が低下し、 $\Delta\theta$ が低減されることが報告されているが^[11]、非晶性のポリメタクリレートにおいては側鎖の構造が高分子鎖の運動性を支配するものと考えられる。このため、ビニレン架橋型フルオロアルキル基 ($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$) は C_8F_{17} 基と比べて結晶性が低いものの、その嵩高さに起因してバルク状態における運動性が低くなり、接触角ヒステリシスの小さい表面を与えたことが示唆される。今後、新規ポリマーの表面における構造とぬれ性に関する詳細な解析を実施予定である。

3-6 結論

ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックを原料として、側鎖にビニレン架橋型フルオロアルキル基 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$) を有する新規ポリ(メタ)アクリレートを合成した。これらの新規ポリマーは、炭素数が6以下のパーフルオロユニットから構成されるため、長鎖 R_f 基を側鎖に有するポリマーにおいて問題となっていた PFOA 関連物質への分解が起こり得ない。ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する新規ポリマーの中でも、ポリアクリレートはバルク状態で結晶性の秩序構造を示すのに対し、ポリメタクリレートはアモルファス様の構造を有していることを明らかにした。新規ポリマーの薄膜は低い表面自由エネルギーおよび低い接触角ヒステリシスを与え、従来の含フッ素ポリマーと同等以上の優れた静的および動的撥液性を発現することを見いだした。驚くべきことに、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する新規ポリメタクリレートはバルク状態でアモルファス構造を有するにもかかわらず、従来の結晶性ポリマーと同等の静的および動的撥液性を示した。このように、新規ポリマーは PFOA の発生源となる長鎖 R_f 基を含まず、優れた特性を示すことから、環境対応と高機能を両立でき、従来の含フッ素ポリ(メタ)アクリレートを代替する材料としての展開が期待できる。また、ビニレンユニットにより架橋されたフルオロアルキル基が含フッ素ポリマーの構造及び物性に与える独特な効果の一端を明らかにしたことは、含フッ素機能性ポリマーの分子設計に新たな選択肢を与えるものと考えられる。今後、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するポリマーの表面構造を詳細に明らかにするとともに、さまざまなモノマーとの共重合や精密重合などを検討することにより、さらなる高機能化と幅広い用途への展開が期待できる。

3-7 参考文献

- [1] Ameduri, B.; Sawada, H. Fluorinated Polymers: Volume 2; Applications. The Royal Society of Chemistry, 2017.
- [2] Yang, W.; Zhu, L.; Chen, Y.; Ye, H.; Ye, Z. Surface topography and hydrophobicity of waterborne fluorinated acrylic/silica hybrid coatings. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2015**, *484*, 62–69.
- [3] Yoshida, N.; Abe, Y.; Shigeta, H.; Nakajima, A.; Ohsaki, H.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. Sliding Behavior of Water Droplets on Flat Polymer Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 743–747.
- [4] Honda, K.; Morita, M.; Otsuka, H.; Takahara, A. Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5699–5705.
- [5] Honda, K.; Morita, M.; Sakata, S.; Sasaki, S.; Takahara, A. Effect of Surface Molecular Aggregation State and Surface Molecular Motion on Wetting Behavior of Water on Poly(fluoroalkyl methacrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2010**, *43*, 454–460.
- [6] Zuev, V. V.; Bertini, F.; Audisio, G. Investigation on the thermal degradation of acrylic polymers with fluorinated side-chains. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 512–516.
- [7] Corpart, J.-M.; Girault, Sylvie.; Juhué, D. Structure and Surface Properties of Liquid Crystalline Fluoroalkyl Polyacrylates: Role of the Spacer. *Langmuir* **2001**, *17*, 7237–7244.
- [8] Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Takagi, T.; Kanamori, T. Stratified Dipole-Arrays Model Accounting for Bulk Properties Specific to Perfluoroalkyl Compounds. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1421–1425.
- [9] Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- [10] Grundke, K.; Pöschel, K.; Synytska, A.; Frenzel, R.; Drechsler, A.; Nitschke, M.; Cordeiro, A. L.; Uhlmann, P.; Welzel, P. B. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces - Toward the understanding and control of wettability for different applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *222*, 350–376.
- [11] Honda, K.; Yamamoto, I.; Morita, M.; Yamaguchi, H.; Arita, H.; Ishige, R.; Higaki, Y.; Takahara, A. Effect of α -substituents on molecular motion and wetting behaviors of poly(fluoroalkyl acrylate) thin films with short fluoroalkyl side chains. *Polymer* **2014**, *55*, 6303–6308.

第 4 章

ビニレン架橋型フルオロアルキル基を
有するホスホン酸の合成と
自己組織化単分子膜の形成

4-1 R_f基を有する両親媒性化合物と自己組織化単分子膜の形成

R_f基を有するチオール、シラン、ホスホン酸等の両親媒性化合物が基材に化学吸着することにより自発的に形成される自己組織化単分子膜 (SAMs) は、材料の最表面に種々の有用な物性を付与することができる。なかでも低表面自由エネルギーによる撥油性の付与や、R_f基の電子求引性に基づく電子物性の変調は、フッ素を含まない化合物では達成困難である。工業的に広く用いられる金属酸化物からなる基材に対しては、官能基としてホスホン酸を用いることにより、強固な SAMs を形成させることができる。含フッ素ホスホン酸に関しても、撥水、防食、低付着性などにおいて高い機能を達成するためには長鎖 R_f基が有利であり、従来から C₈F₁₇基などの長鎖 R_f基を有するホスホン酸が広く用いられてきた (Figure 4-1) [1-4]。しかし、他の含フッ素材料と同様に、炭素数が7以上の長鎖 R_f基を有するホスホン酸化合物およびその原料は、PFOA 関連物質として規制の対象となっており、代替材料の開発が急務である。長鎖 R_f基に替えて、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸化合物を合成することにより、高機能と環境への対応を両立可能な新規含フッ素 SAMs 材料の開発が期待できる。

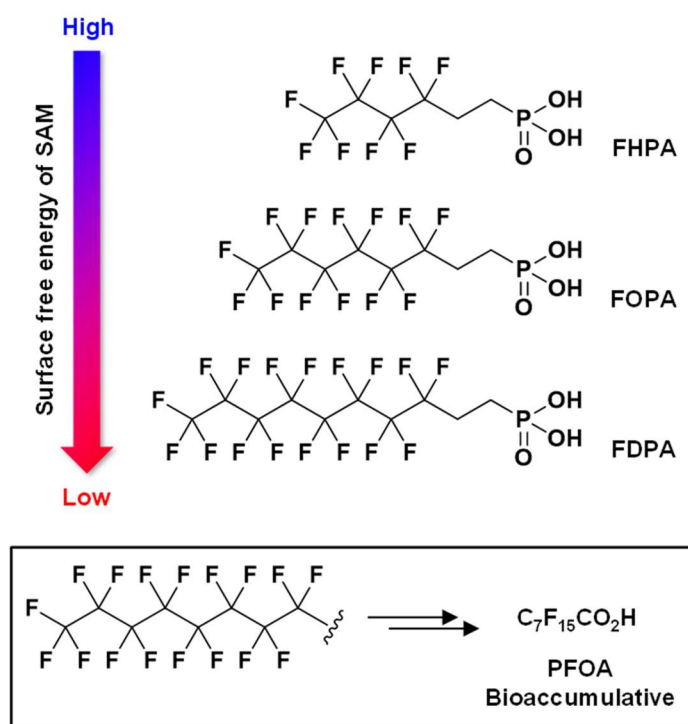
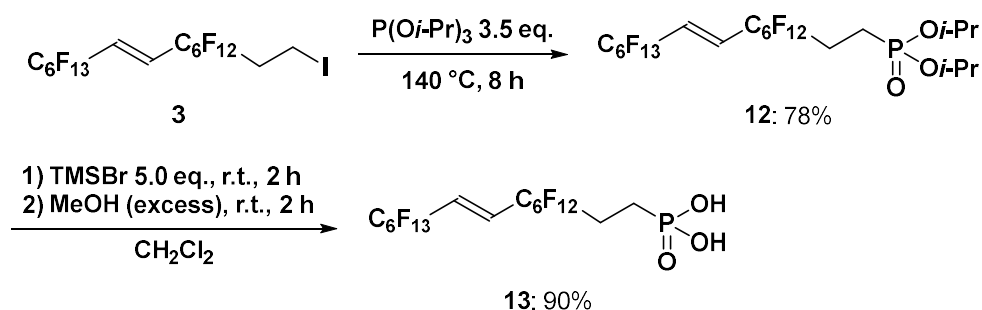


Figure 4-1. 含フッ素ホスホン酸の構造および長鎖 R_f基の分解

4-2 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸の合成とバルク物性

ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロック (-C₆F₁₂-CH=CH-C₆F₁₃) の変換によるホスホン酸の合成を試みた (Scheme 4-1)。ヨウ素体 **3** を原料とする Michaelis-Arbuzov 反応と続く加水分解により、ホスホン酸を合成した。ホスホン酸エステルの合成においては、工業的な製造に適した製法とするため、自己触媒的な副反応が起こらず少ない当量で安全に反応が可能な亜リン酸トリイソプロピルを用い (Figure 4-2) ^[5]、収率 78% でホスホン酸ジイソプロピルエステル **12** を合成した。さらに、ホスホン酸エステル **12** をプロモトリメチルシランによるシリル化、メタノールによる加溶媒分解を経てホスホン酸 **13** へと誘導した^[6]。収率は 90% であった。得られた新規化合物 **12**, **13** は NMR (Figure 4-3, 4) および ESI-MS により同定した。



Scheme 4-1. ホスホン酸 **13** の合成

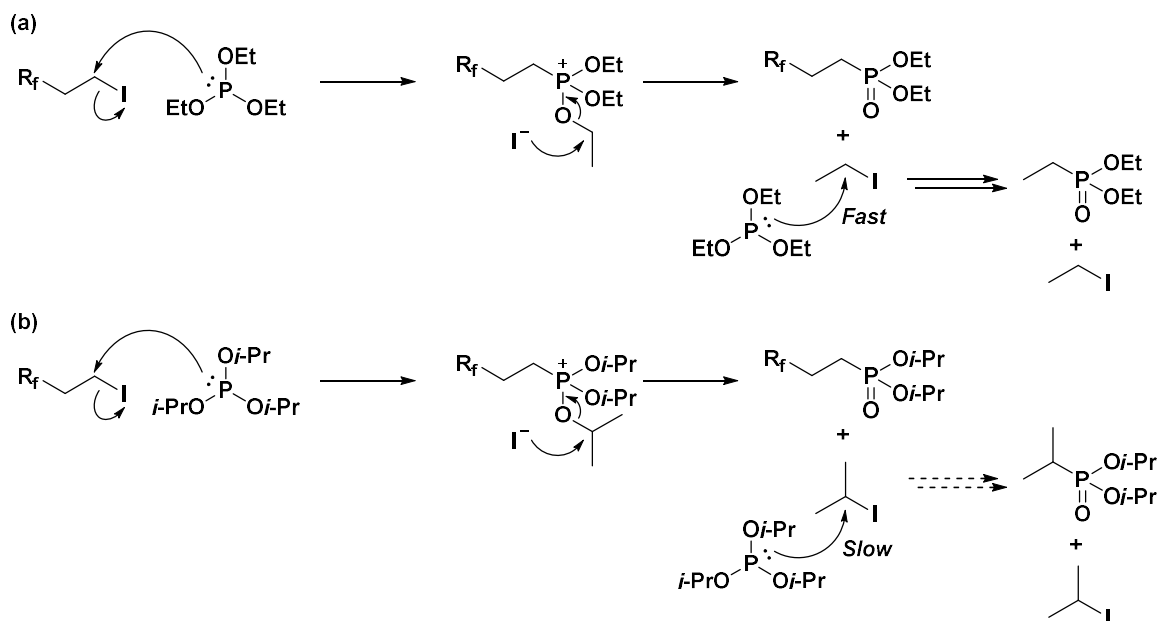


Figure 4-2. ホスホン酸エステル合成の反応機構: (a) P(OEt)₃ 使用時; (b) P(O*i*-Pr)₃ 使用時

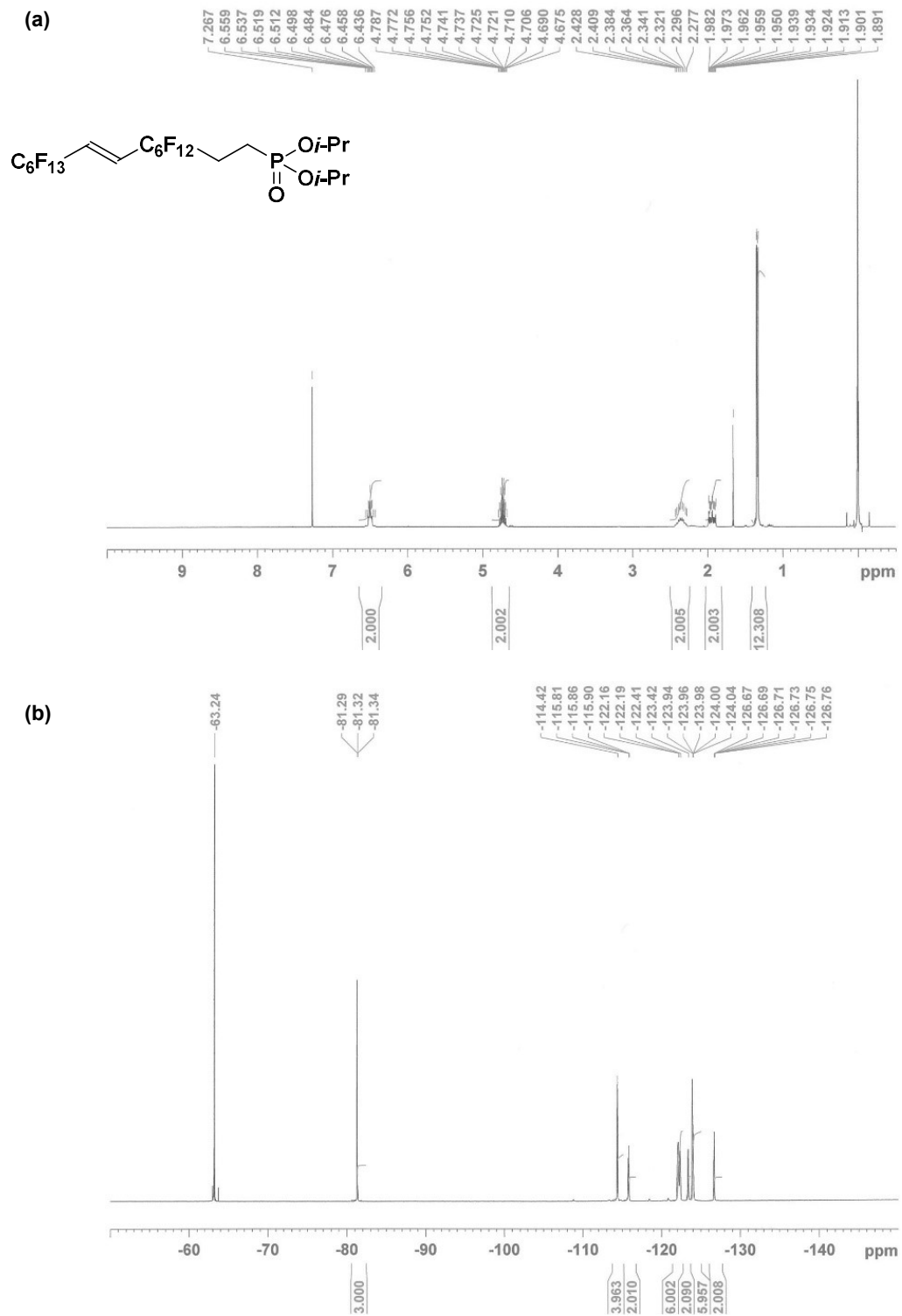
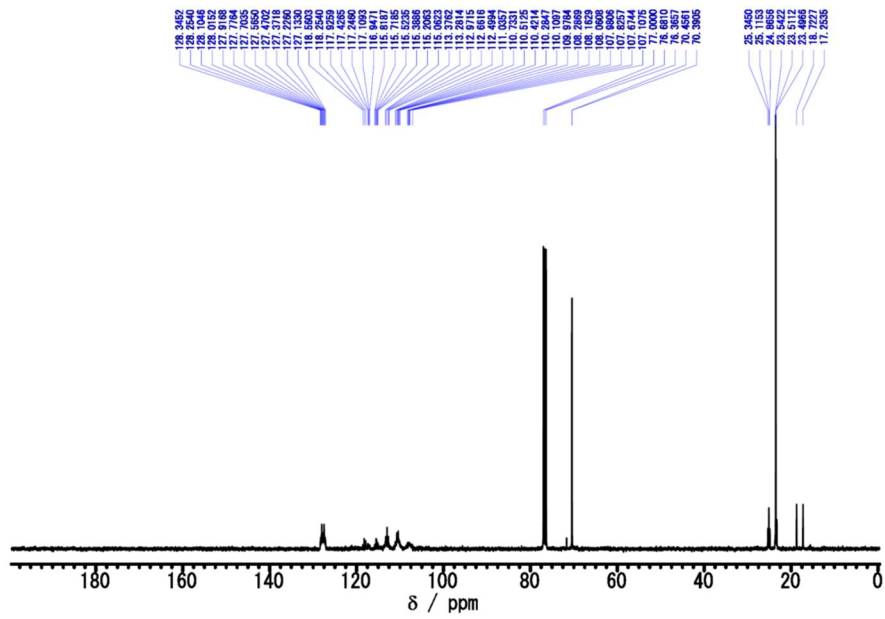


Figure 4-3. 化合物 12 の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3); (c) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3); (d) ^{31}P NMR (100 MHz, CDCl_3)

(c)



(d)

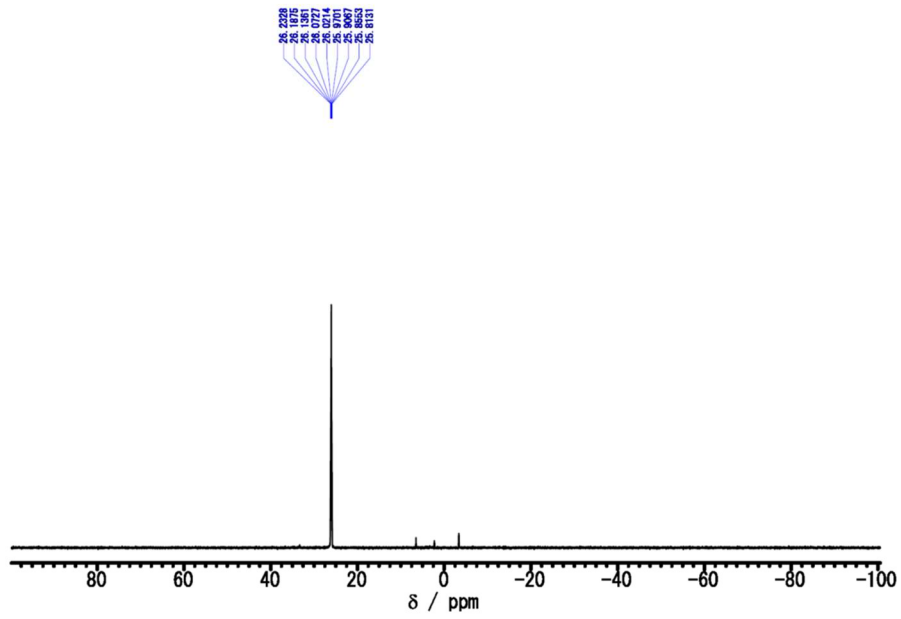


Figure 4-3. (続き)

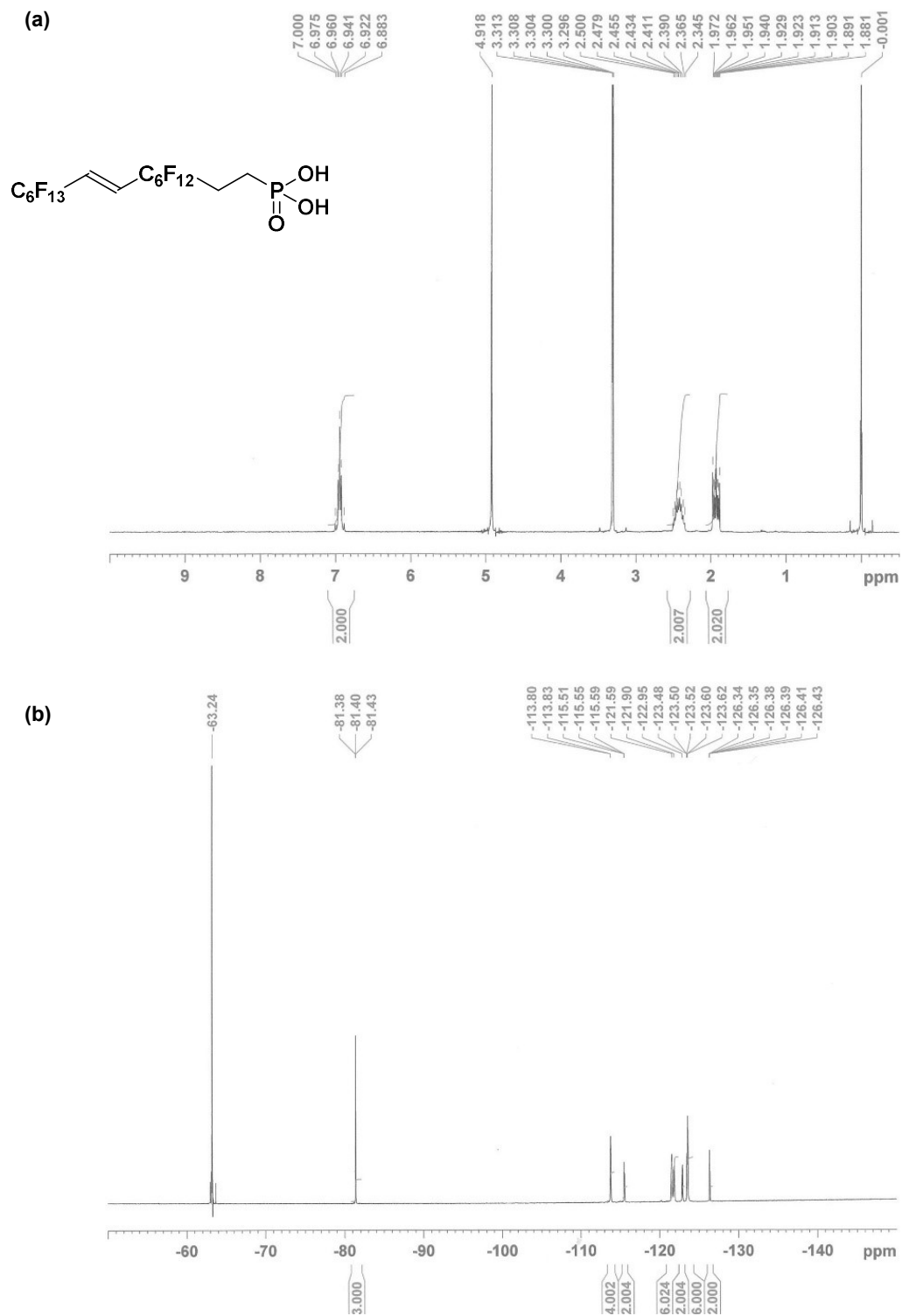


Figure 4-4. 化合物 13 の NMR スペクトル: (a) ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD); (b) ^{19}F NMR (376 MHz, CD_3OD); (c) ^{13}C NMR (200 MHz, CD_3OD); (d) ^{31}P NMR (100 MHz, CD_3OD)

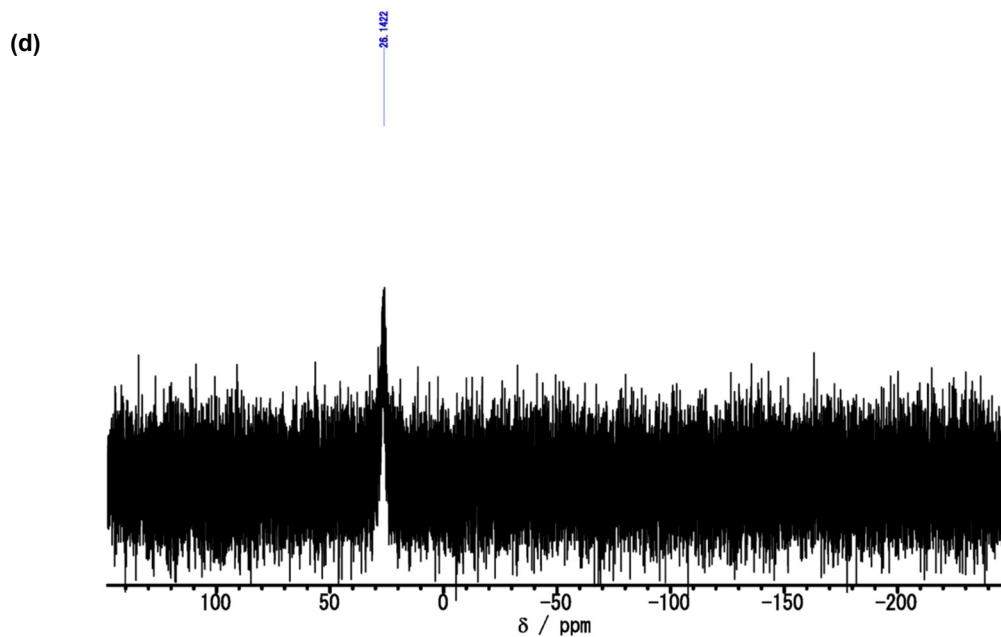
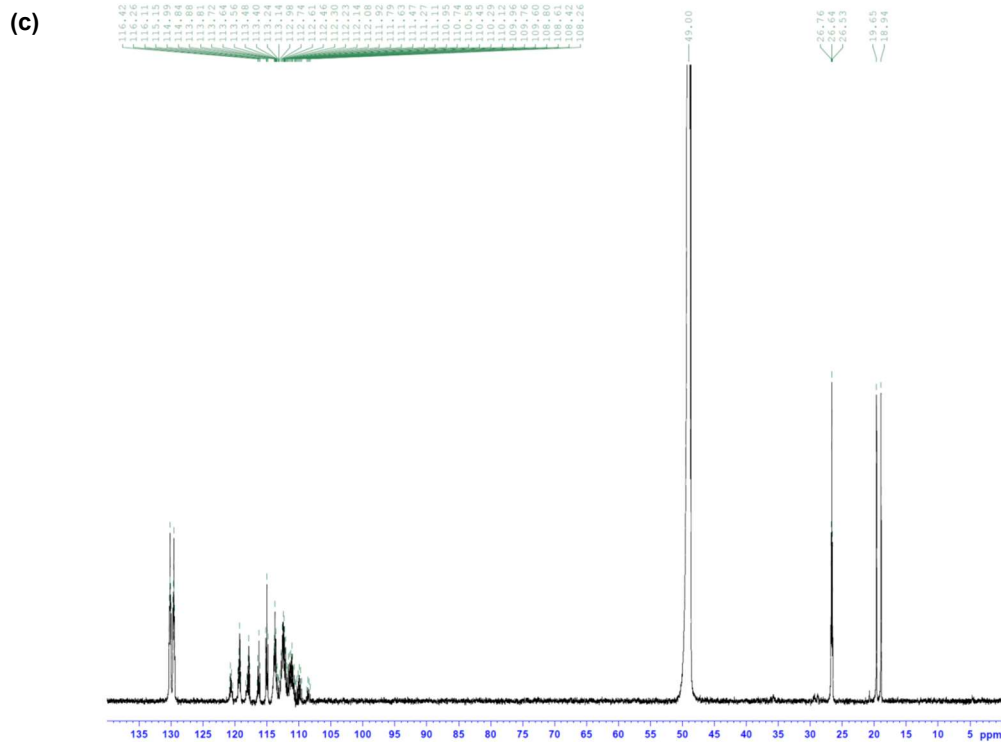


Figure 4-4. (続き)

得られた新規ホスホン酸 **13** のバルク状態における熱物性を従来の含フッ素ホスホン酸 (FHPA, FDPA, FOPA) と比較した。含フッ素ホスホン酸の $T_{d5\%}$ および融点 (T_m) の値を **Table 4-1** にまとめている。アルゴン雰囲気下における熱重量分析 (TGA) により、含フッ素ホスホン酸の熱安定性を比較したところ (**Figure 4-5a**)、ホスホン酸 **13** の 5%

重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は 305 °C であった。これは従来のホスホン酸である FHPA (256 °C), FOPA (273 °C), FDPA (297 °C) と比較して高い値であり、不活性ガス雰囲気下かつバルク状態では、ビニレン架橋型フルオロアルキル基は熱的に安定であるものと考えられる。一方で、示差熱走査測定 (DSC) においては、ホスホン酸 **13** は他のホスホン酸と比較して融点に由来する吸熱ピーク温度が低く (Figure 4-5b)、ビニレンユニットは含フッ素ホスホン酸のバルク状態における秩序構造の形成を妨げる作用をもたらすことが示唆された。理論計算 (AM1) を用いた構造最適化からも、ビニレン架橋型フルオロアルキル基はビニレン部位においてクランク状に屈曲した構造を有しており、直鎖状の構造を有する従来の含フッ素ホスホン酸と比べてホスホン酸 **13** はバルク状態における結晶性が低下することが示唆された (Figure 4-6)。

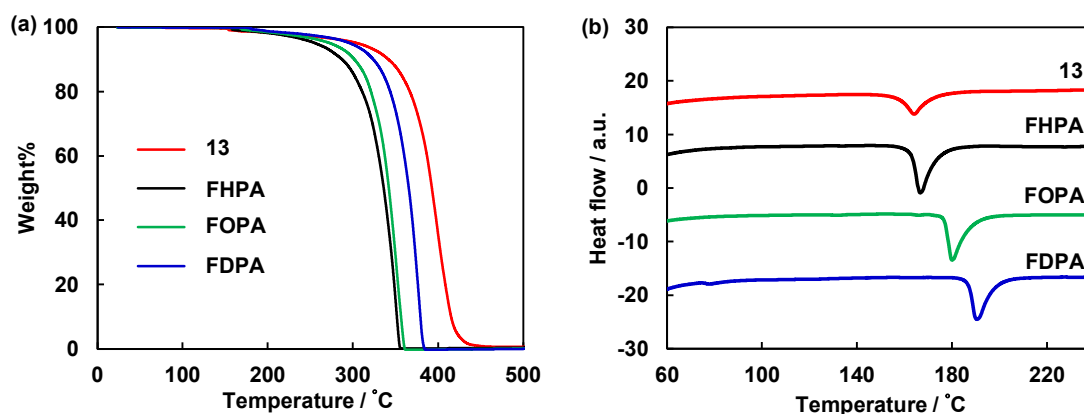


Figure 4-5. 含フッ素ホスホン酸の熱分析結果: (a) TGA; (b) DSC

Table 4-1. 含フッ素ホスホン酸の TGA および DSC 分析結果

Phosphonic acids	$T_{d5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
13	305	164
FHPA	256	167
FOPA	273	180
FDPA	297	191

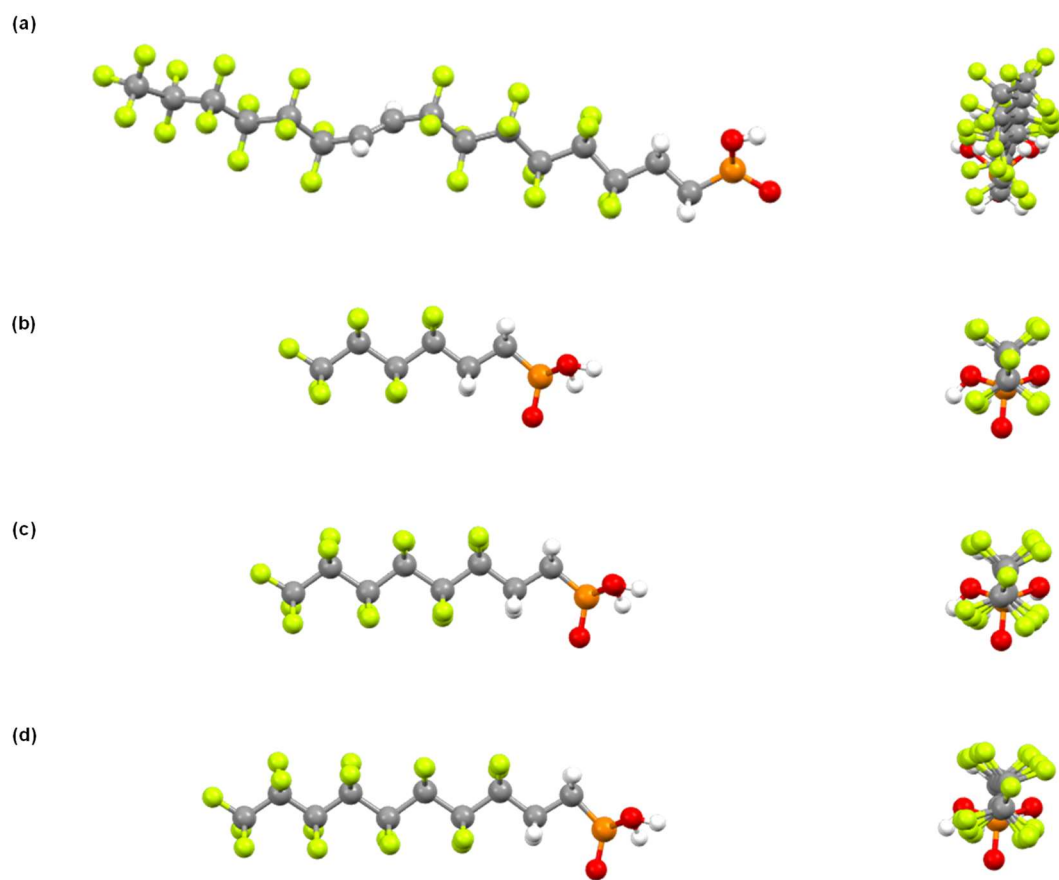


Figure 4-6. 含フッ素ホスホン酸の AM1 最適化構造: (a) 13; (b) FHPA; (c) FOPA; (d) FDPA

4-3 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸の ITO 基板上における SAMs 形成

合成した含フッ素ホスホン酸 **13** に関して、酸化インジウムスズ (ITO) を蒸着した平滑なガラス基板における SAMs 形成挙動およびそれにともなう表面物性の評価を試みた。**13** の 2-プロパノール溶液 (1 mM) に ITO 蒸着ガラス基板を 24 時間浸漬して SAM を成膜し、X 線光電子分光 (XPS) による表面分析を実施した (Figure 4-7, 8)。290.6, 292.6 eV における C(1s)ピークはそれぞれ、**13** の CF₂ 基、CF₃ 基に由来するものと考えられる^[7]。また、687.8 eV の F(1s)ピークおよび 133.7 eV の P(2p)ピークからも、**13** の SAM が形成されたことが矛盾なく示唆された。

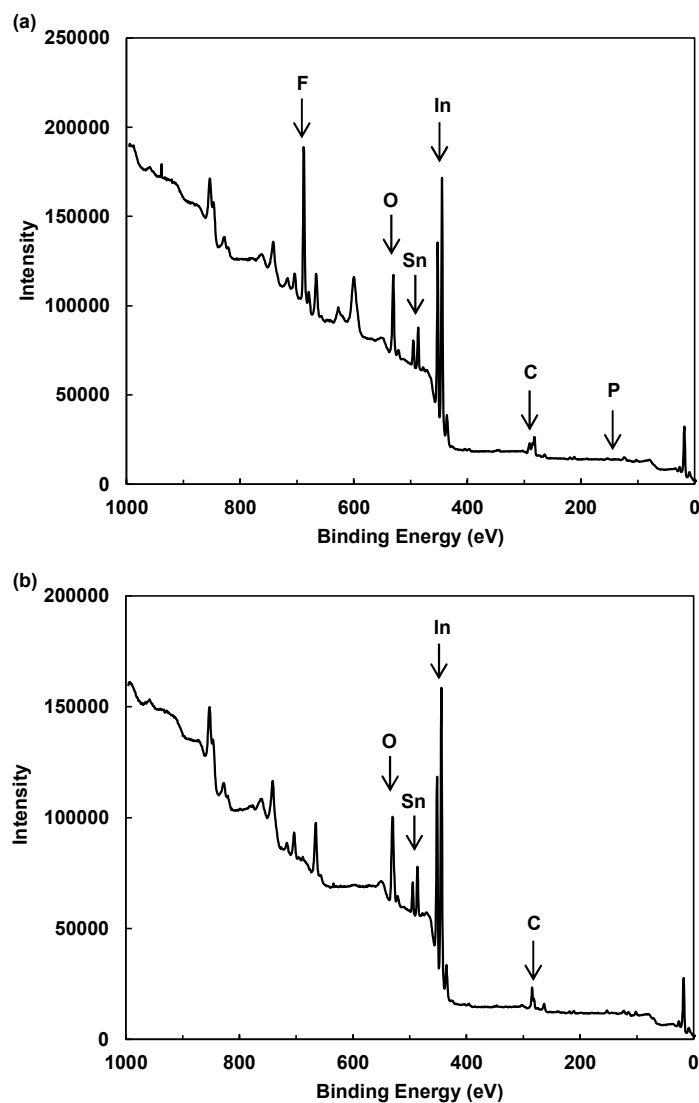


Figure 4-7. XPS による ITO 蒸着ガラス基板のワイドスキャン分析結果: (a) **13** の SAM 形成基板; (b) UV オゾン洗浄基板 (ブランク)

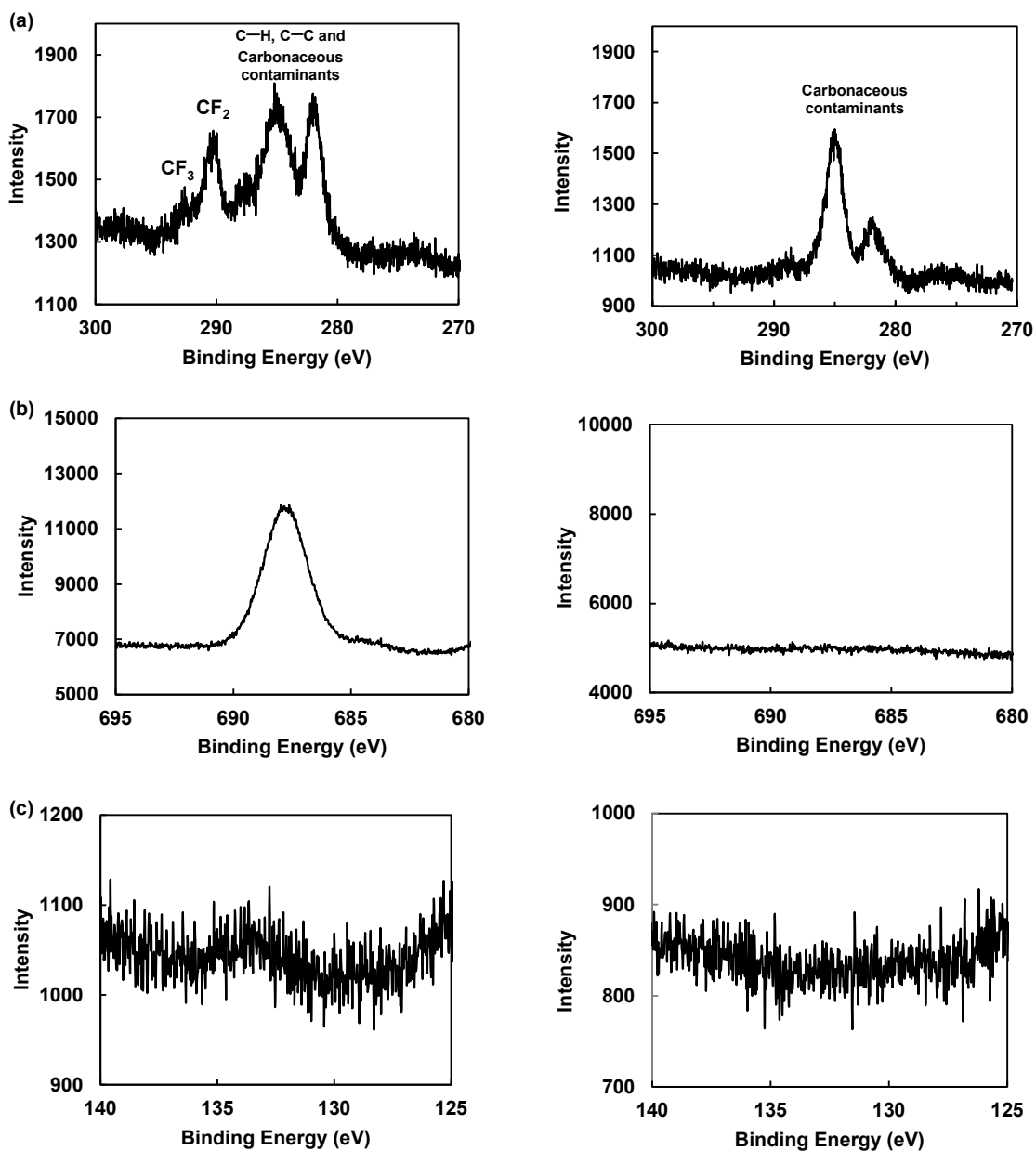


Figure 4-8. XPS による ITO 蒸着ガラス基板の高分解能分析結果 (左 : **13** の SAM 形成基板; 右 : UV オゾン洗浄基板 (ブランク)) : (a) C(1s); (b) F(1s); (c) P(2p)

ITO 蒸着基板を含フッ素ホスホン酸溶液に浸漬し、形成された SAMs の形態を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察したところ、ホスホン酸 **13**, FHPA, FOPA に関しては顕著な表面の粗さが観察されず、均一な SAMs を形成することが示唆された (**Figure 4-9a-c**)。一方、FDPA を成膜した基板においては、表面の不均一性を示す多数の明るいスポットが観測された (**Figure 4-9d**)。これらのスポットは基板上に物理吸着した FDPA の集合体に由来するものと考えられる^[8]。ITO 基板上的ホスホン酸 **13**, FHPA, FOPA およ

び FDPA からなる SAMs の二乗平均平方根粗さ (RMS) の値は、それぞれ 1.28, 1.49, 2.13 および 3.22 nm であった。上記の結果から、含フッ素ホスホン酸の集合化能はフルオロアルキル基の構造に依存し、新規ホスホン酸 **13** が単純な溶液プロセスで均一な SAM を形成するのに適した集合化能を有していることが示唆された。

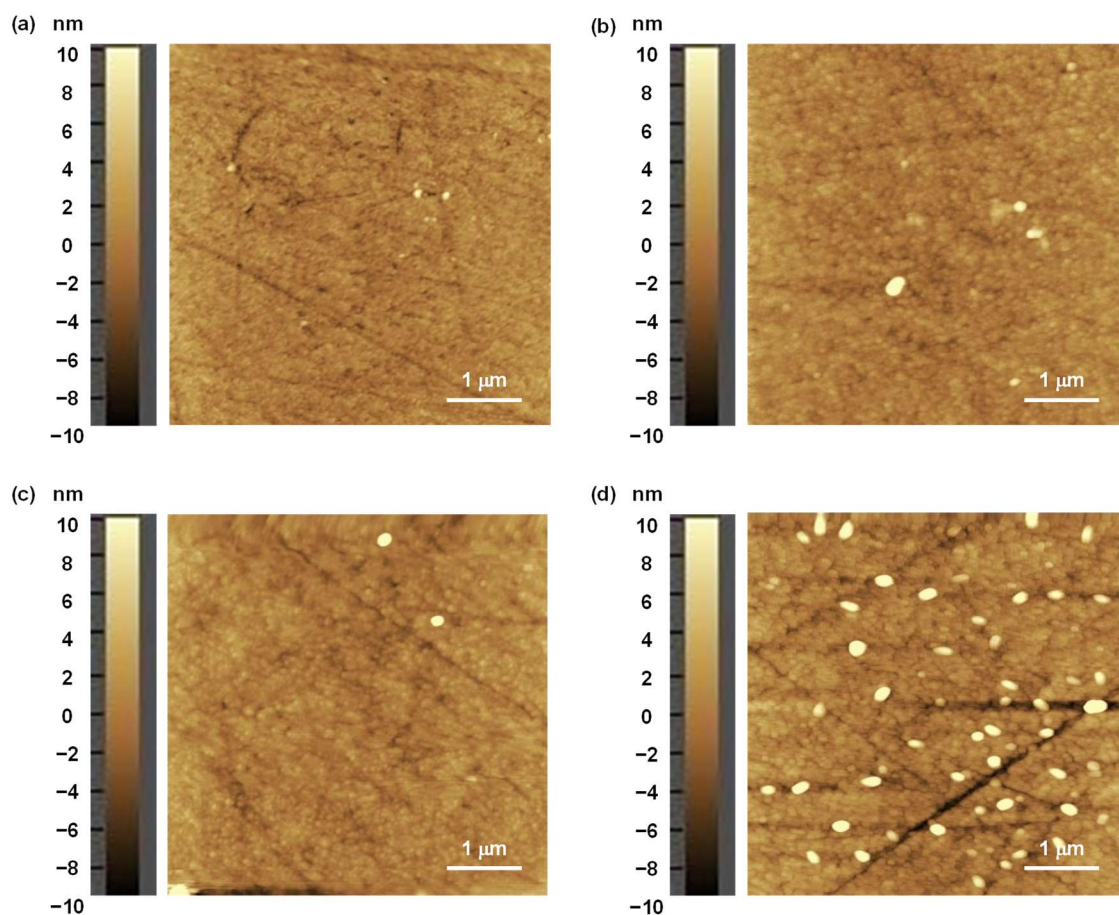


Figure 4-9. AFM による含フッ素ホスホン酸 SAMs の形態観察結果: (a) **13**; (b) FHPA; (c) FOPA; (d) FDPA

続いて、含フッ素ホスホン酸の SAMs 形成速度および SAMs 形成にともなうぬれ性の変化を接触角測定により解析した。1 mM の含フッ素ホスホン酸溶液に ITO 蒸着ガラス基板を所定時間浸漬し、純水およびジヨードメタン (CH_2I_2) の静的接触角を測定したところ、浸漬時間の経過に応じて接触角の増大が見られた (**Figure 4-10**)。UV オゾン処理により洗浄した ITO 基板における純水の接触角はおよそ 5° と親水性を示すが、ホスホン酸溶液への浸漬により接触角が増大し、30 分でおおむね飽和した (**Table 4-2**)。SAMs 形成による基板表面のぬれ性は、含フッ素ホスホン酸のフルオロアルキル基の構造に依存することが示された。なかでも新規ホスホン酸 **13** は短時間で顕著な接触角の増大が

見られ、わずか5秒間の浸漬で純水の接触角が108°となる高い撥水性を発現した。

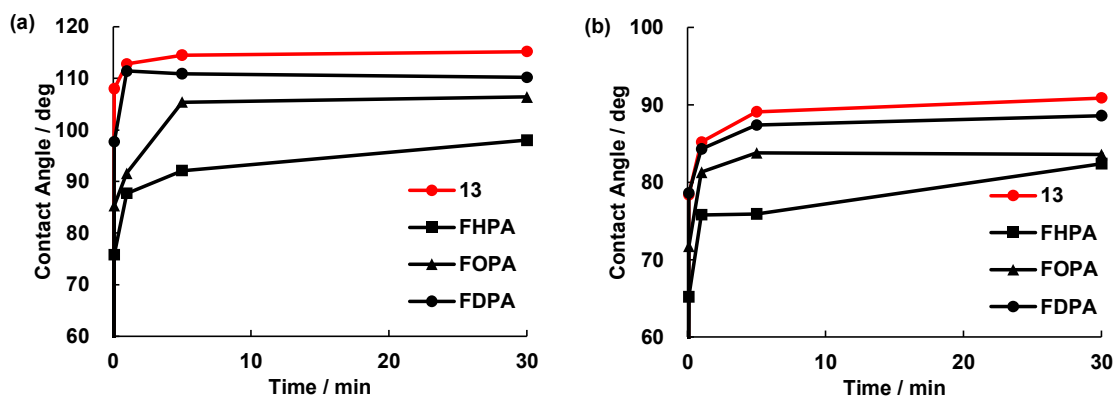


Figure 4-10. ITO 基板の含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) への浸漬にともなう接触角の継時変化: (a) 純水 (2 μL) ; (b) CH_2I_2 (2 μL)

Table 4-2. ITO 基板の含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) への浸漬にともなう純水 (2 μL) 接触角の継時変化

Time		0	5 sec	1 min	5 min	30 min	3 h	24 h
Contact Angle / deg	13	4.0	108.0	112.8	114.5	115.2	115.0	115.7
	FHPA	4.1	75.8	87.7	92.1	98.0	101.2	102.0
	FOPA	5.7	85.3	91.6	105.4	106.4	108.1	108.9
	FDPA	4.3	97.7	111.4	110.9	110.2	110.2	111.6

Table 4-3. ITO 基板の含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) への浸漬にともなう CH_2I_2 (2 μL) 接触角の継時変化

Time		0	5 sec	1 min	5 min	30 min	3 h	24 h
Contact Angle / deg	13	17.8	78.4	85.2	89.1	90.9	91.7	94.3
	FHPA	20.0	65.2	75.8	75.9	82.4	82.3	82.0
	FOPA	19.4	71.7	81.3	83.8	83.6	87.7	89.1
	FDPA	17.0	78.6	84.3	87.4	88.6	88.0	88.3

含フッ素ホスホン酸溶液に ITO 基板を 24 時間浸漬処理後の純水およびジヨードメタンの静的接触角、表面自由エネルギー (γ_s^d , γ_s^p , および γ_s)、拡張収縮法により測定した

純水の動的接触角 (θ_a , θ_r , および $\Delta\theta$) を **Table 4-4** に示す。興味深いことに、ITO 基板上における新規ホスホン酸 **13** の SAM は、従来の含フッ素ホスホン酸と比較して低い表面自由エネルギーを与えるだけでなく、高い後退接触角および低い接触角ヒステリシス ($\Delta\theta$) を示した (**Figure 4-11**)。一般に $\Delta\theta$ は基材の表面粗さや、表面における分子再配列の起こりやすさを反映するものと考えられている^[9,10]。AFM 観察の結果とあわせると、ホスホン酸 **13** は均一な SAM を形成し、FHPA や FOPA といった従来の含フッ素ホスホン酸と比較して水滴との接触による分子配列の変化が起こりにくいことが示唆される。これらの挙動は、ビニレン架橋によるフルオロアルキル鎖の伸長に由来するものと考えられる。

Table 4-4. 含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) に 24 時間浸漬した ITO 基板の純水 (2 μL) , ジョードメタン (CH_2I_2 , 2 μL) の静的接触角、表面自由エネルギー (γ_s^d : 極性項, γ_s^p : 分散項, γ_s : 表面自由エネルギー) および純水の動的接触角 (θ_a : 前進接触角; θ_r : 後退接触角; $\Delta\theta$: 接触角ヒステリシス)

Phosphonic acids	Static contact angle / deg		Surface free energy / mJ m^{-2}			Dynamic contact angle / deg		
	Water	CH_2I_2	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$
13	115.7	94.3	10.3	0.6	10.9	128	97	31
FHPA	102.0	82.0	15.0	2.3	17.3	113	73	40
FOPA	108.9	89.1	12.1	1.4	13.5	123	82	41
FDPA	111.6	88.3	12.8	0.8	13.6	127	88	39

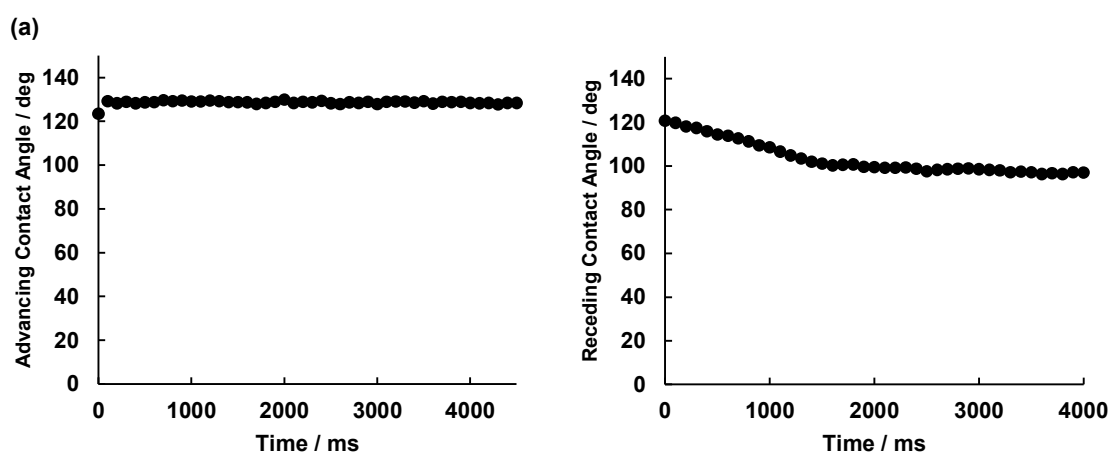
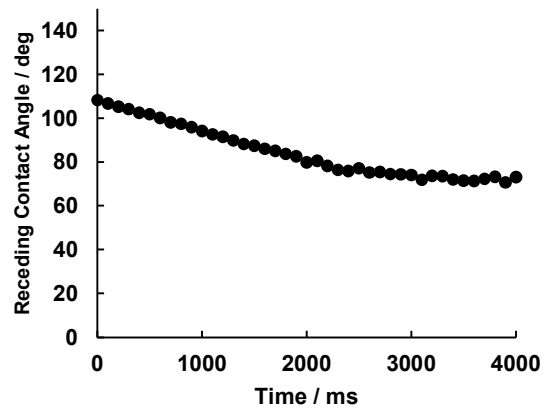
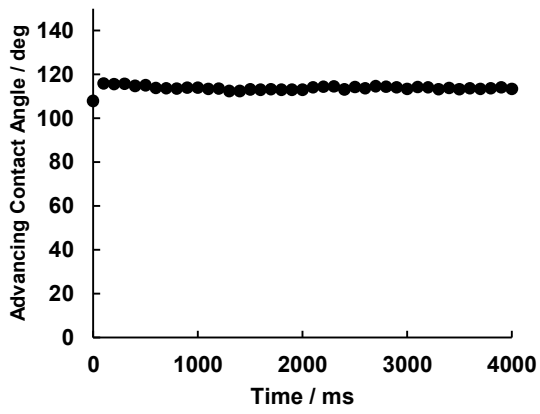
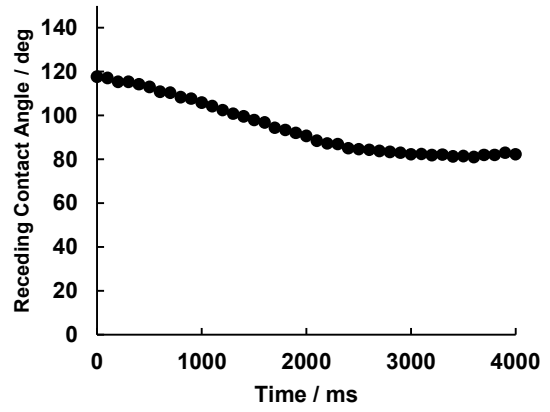
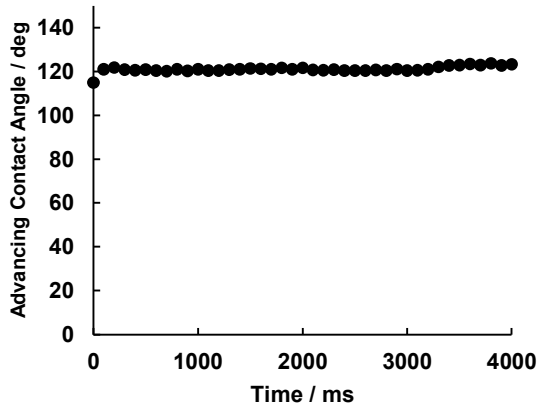


Figure 4-11. 含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) に 24 時間浸漬した ITO 基板上における純水の動的接触角測定結果 (左: 前進接触角, 右: 後退接触角) : (a) **13**; (b) FHPA; (c) FOPA; (d) FDPA

(b)



(c)



(d)

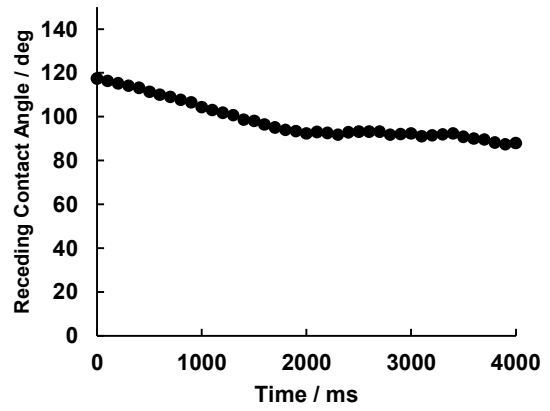
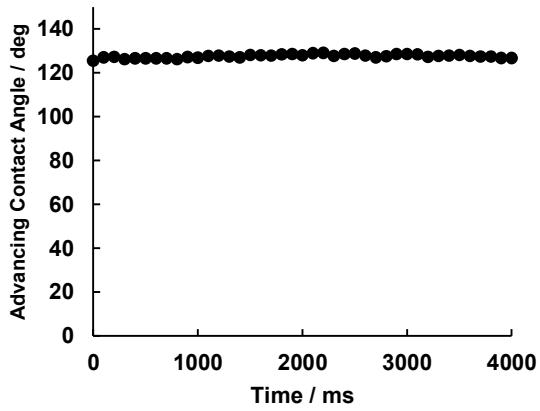


Figure 4-11. (続き)

4-4 ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸のステンレス基板上における SAMs 形成

新規ホスホン酸からなる SAMs の工業的な応用展開を指向して、ステンレス基板への SAMs 形成挙動およびそれにともなう表面物性の評価を検討した。ITO 基板における検討と同様に、ホスホン酸溶液への浸漬による純水および CH_2I_2 接触角の継時変化を検証した (Figure 4-12)。予想通り、ホスホン酸 **13** は最も高い撥水撥油性を示し、短時間での SAMs 形成が可能であることが示唆された (Table 4-5, 6)。また、動的接触角測定により **13** の SAM が形成されたステンレス基板は最も高い後退接触角および低い接触角ヒステリシスを示した (Figure 4-13)。これらの結果は ITO 基板における解析結果と整合性がある。含フッ素ホスホン酸溶液にステンレス基板を 24 時間浸漬処理後の純水およびジヨードメタンの静的接触角、表面自由エネルギー (γ_s^d , γ_s^p , および γ_s)、純水の動的接触角 (θ_a , θ_r , および $\Delta\theta$) を Table 4-7 に示す。応用の観点から、新規ホスホン酸 **13** の高速な SAMs 形成は、浸漬、スプレー、スピスコートなどの簡便で迅速な塗布プロセスによる工業用金属材料の表面改質に有利となる可能性がある^[11,12]。また、高速かつ均一に形成でき、低い表面自由エネルギーを付与できるホスホン酸 **13** の SAMs は、ナノインプリントやマイクロコンタクトプリンティングといった次世代の微細加工技術への応用が期待できる^[13,14]。さらに、ホスホン酸 **13** の SAM がさまざまな金属酸化物に低い表面自由エネルギーを付与できることから、適切なナノ構造材料と組み合わせることにより、あらゆる物を付着させないオムニフォビック材料などへの展開可能性が考えられる^[15]。

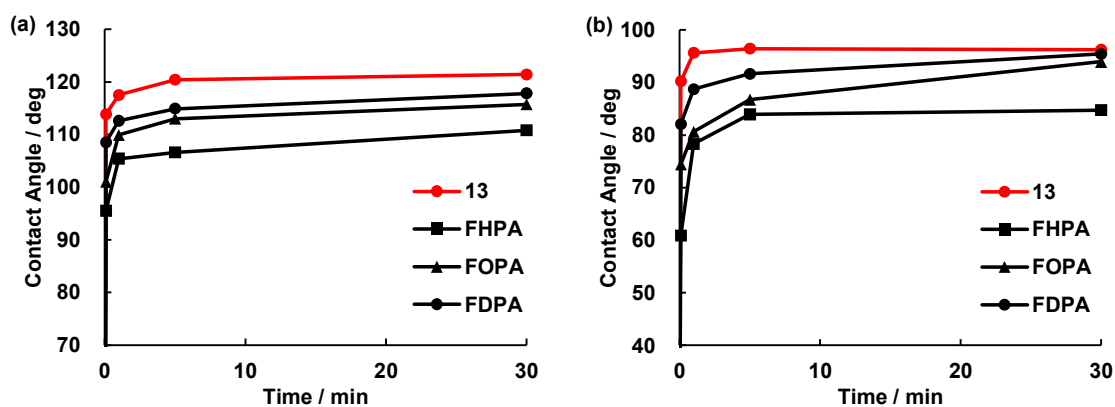


Figure 4-12. ステンレス基板の含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) への浸漬にともなう接触角の継時変化: (a) 純水 (2 μL) ; (b) CH_2I_2 (2 μL)

Table 4-5. ステンレス基板の含フッ素ホスホン酸溶液（1 mM）への浸漬にともなう純水（2 μ L）接触角の継時変化

Time		0	5 sec	1 min	5 min	30 min	3 h	24 h
Contact Angle / deg	13	42.7	113.8	117.5	120.4	121.4	121.7	121.3
	FHPA	27.5	95.5	105.4	106.6	110.8	110.8	112.7
	FOPA	41.1	101.0	109.9	113.0	115.7	116.2	115.8
	FDPA	31.2	108.5	112.6	114.9	117.8	117.0	117.9

Table 4-6. ステンレス基板の含フッ素ホスホン酸溶液（1 mM）への浸漬にともなう CH_2I_2 （2 μ L）接触角の継時変化

Time		0	5 sec	1 min	5 min	30 min	3 h	24 h
Contact Angle / deg	13	28.8	90.2	95.6	96.4	96.2	95.6	95.9
	FHPA	17.2	60.9	78.3	83.9	84.7	84.1	85.2
	FOPA	28.1	74.4	80.6	86.7	93.9	94.0	93.9
	FDPA	24.0	82.1	88.7	91.6	95.4	94.6	94.4

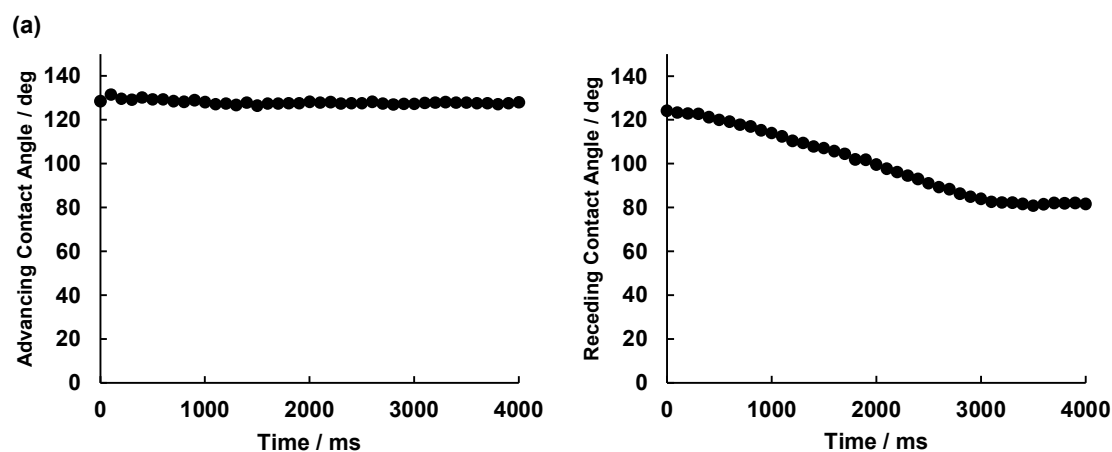


Figure 4-13. 含フッ素ホスホン酸溶液（1 mM）に 24 時間浸漬したステンレス基板上における純水の動的接触角測定結果（左：前進接触角，右：後退接触角）：(a) **13**; (b) FHPA; (c) FOPA; (d) FDPA

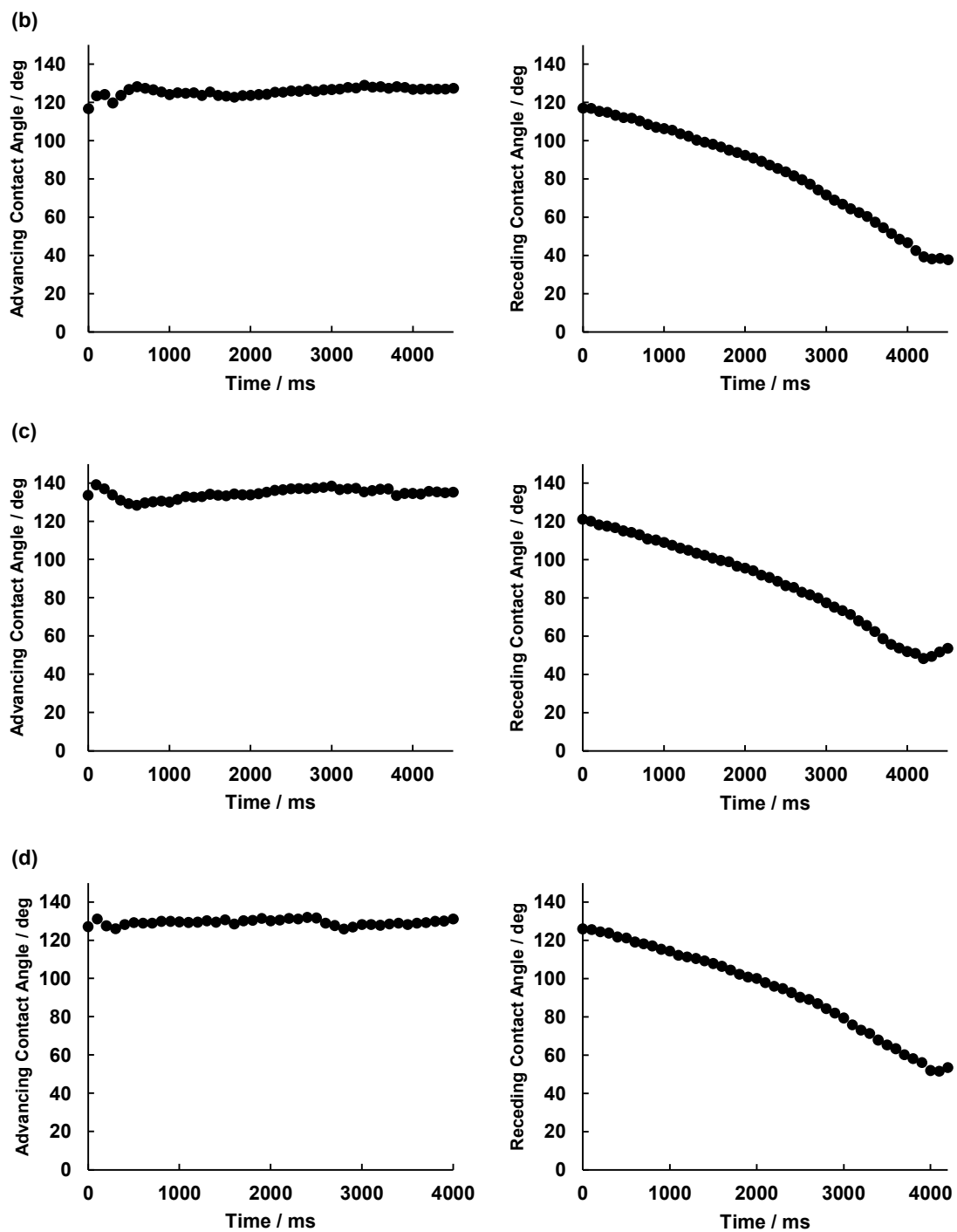


Figure 4-13. (続き)

Table 4-7. 含フッ素ホスホン酸溶液 (1 mM) に 24 時間浸漬したステンレス基板の純水 (2 μ L) , ジョードメタン (CH_2I_2 , 2 μ L) の静的接触角、表面自由エネルギー (γ_s^d : 極性項, γ_s^p : 分散項, γ_s : 表面自由エネルギー) および純水の動的接触角 (θ_a : 前進接触角; θ_r : 後退接触角; $\Delta\theta$: 接触角ヒステリシス)

Phosphonic acids	Static contact angle/ deg		Surface free energy / mJ m^{-2}			Dynamic contact angle / deg		
	Water	CH_2I_2	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$
	13	121.3	95.9	10.1	0.1	10.2	128	82
FHPA	112.7	85.2	14.5	0.4	14.9	127	39	88
FOPA	115.8	93.9	10.5	0.6	11.1	135	52	83
FDPA	117.9	94.4	10.5	0.4	10.9	131	52	79

さらに、接触角測定によるステンレス基板上的における含フッ素ホスホン酸 SAMs の耐熱性評価を試みた (Figure 4-14) [16]。250 $^{\circ}\text{C}$ 以上で 6 時間加熱処理すると接触角の低下がみられ、基板上的の含フッ素ホスホン酸 SAMs が分解していることが示唆された (Table 4-8)。興味深いことに、ホスホン酸 **13** の SAM は加熱処理後の接触角が他のホスホン酸と比べて高い値を示したことから、**13** が従来のホスホン酸よりも熱安定性に優れた SAMs を形成することが示された。これらの結果は TGA によるバルク状態における熱安定性分析結果と整合性がある。今後、さまざまな表面分析の手法を駆使して、新規ホスホン酸 SAM の表面における構造とぬれ性および熱安定性に関する詳細な解析を実施予定である。

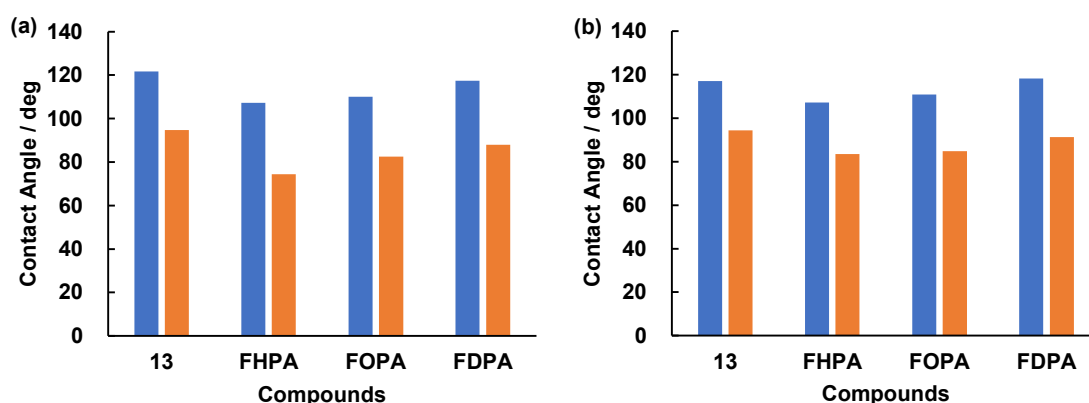


Figure 4-14. ステンレス基板加熱処理後の純水接触角 (青) および CH_2I_2 接触角 (橙) による含フッ素ホスホン酸 SAMs の耐熱性評価結果: (a) 150 $^{\circ}\text{C}$; (b) 200 $^{\circ}\text{C}$; (c) 250 $^{\circ}\text{C}$; (d) 300 $^{\circ}\text{C}$

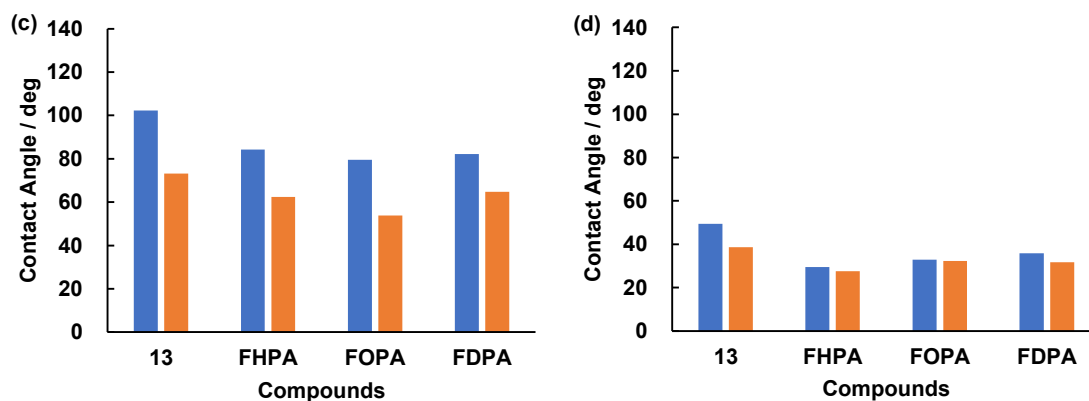


Figure 4-14. (続き)

Table 4-8. ステンレス基板加熱処理後の純水接触角 (2 μ L, 青) および CH₂I₂ 接触角 (2 μ L, 橙) による含フッ素ホスホン酸 SAMs の耐熱性評価結果

Samples	150°C		200°C		250°C		300°C	
	Water	CH ₂ I ₂	Water	CH ₂ I ₂	Water	CH ₂ I ₂	Water	CH ₂ I ₂
13	121.6	94.7	117.0	94.4	102.3	73.2	49.4	38.6
FHPA	107.2	74.4	107.2	83.5	84.2	62.5	29.5	27.5
FOPA	110.1	82.5	110.9	84.9	79.5	53.8	33.0	32.3
FDPA	117.5	88.0	118.3	91.4	82.2	64.7	35.9	31.7

4-5 結論

ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックを原料として、ビニレン架橋型フルオロアルキル基 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH=CH-C}_6\text{F}_{13}$) を有する新規ホスホン酸を合成した。新規ホスホン酸は、フルオロアルキル基の炭素原子数が 6 であるため、PFOA 関連物質の使用および生成の可能性を完全に排除することができる。得られた新規ホスホン酸はバルク状態で従来の含フッ素ホスホン酸よりも高い熱安定性を示すことを明らかにした。新規ホスホン酸の溶液に金属酸化物基板を浸漬することにより、均一性の高い自己組織化単分子膜 (SAMs) が形成されることを XPS および AFM により解明した。また接触角測定により、新規ホスホン酸が従来の含フッ素ホスホン酸と比較して短時間の浸漬で金属酸化物に低い表面自由エネルギーを与えることを見いだした。さらに、新規ホスホン酸の SAMs が従来のホスホン酸のそれよりも低い接触角ヒステリシスを実現できることを明らかにした。工業的に広く利用されるステンレス鋼の表面においても、新規ホスホン酸の SAM は 200 °C 付近まで高い安定性を示した。これらの結果から、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸が低環境負荷と優れた機能を両立できることが明らかになった。今後、さまざまな金属酸化物の表面に撥水撥油性、低付着性、防食性などを付与する機能性材料として展開が期待できる。

4-6 参考文献

- [1] Lee, J.; Bong, J.; Ha, Y. -G.; Park, S.; Ju, S. Durability of self-assembled monolayers on aluminum oxide surface for determining surface wettability. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *330*, 445–448.
- [2] Korrapati, V. K.; Scharnagl, N.; Letzig, D.; Zheludkevich, M. Self-assembled layers for the temporary corrosion protection of magnesium-AZ31 alloy. *Corr. Sci.* **2020**, *169*, 108619.
- [3] Hoque, E.; DeRose, J. A.; Bhushan, B.; Hipps, K. W. Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces. *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1015–1022.
- [4] Theile-Rasche, C.; Wiesing, M.; Schwiderek, S.; Noeske, M.; Grundmeier, G. How self-assembled organophosphonic acid monolayers on Ti_{0.5}Al_{0.5}N hard coatings affect the adsorption of polycarbonate melt. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *513*, 145701.
- [5] Tindale, J. J.; Ragogna, P. J. Highly fluorinated phosphonium ionic liquids: novel media for the generation of superhydrophobic coatings. *Chem. Commun.* **2009**, 1831–1833.
- [6] Lassaux, P.; Hamel, M.; Gulea, M.; Delbrück, H. Mercuri, P. S.; Horsfall, L.; Dehareng, D.; Kupper, M.; Frère, J.-M.; Hoffmann, K.; Galleni, M.; Bebrone, C. Mercaptophosphonate compounds as broad-spectrum inhibitors of the metallo-β-lactamases. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 13, 4862–4876.
- [7] Paniagua, S. A.; Hotchkiss, P. J.; Jones, S. C.; Marder, S. R.; Mudalige, A.; Marrikar, F. S.; Pemberton, J. E.; Armstrong, N. R. Phosphonic Acid Modification of Indium–Tin Oxide Electrodes: Combined XPS/UPS/Contact Angle Studies. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7809–7817.
- [8] Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, Jr. E. B. Thermal Stability Study of Self-Assembled Monolayers on Mica. *Langmuir* **2000**, *16*, 6, 2409–2412.
- [9] Gupta, P.; Ulman, A.; Fanfan, S.; Korniakov, A.; Loos, K. Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Ultrasoother Gold Do Not Exhibit Contact-Angle Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4–5.
- [10] Belman, N.; Jin, K.; Golan, Y.; Israelachvili, J. N.; Pesika, N. S. Origin of the Contact Angle Hysteresis of Water on Chemisorbed and Physisorbed Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **2012**, *28*, 14609–14617.
- [11] Raman, A.; Quiñones, R.; Barriger, L.; Eastman, R.; Parsi, A.; Gawalt, E. S. Understanding Organic Film Behavior on Alloy and Metal Oxides. *Langmuir* **2010**, *26*, 3, 1747–1754.
- [12] Andreatta, G. A. L.; Lachowicz, A.; Blondiaux, N.; Allebé, C.; Faes, A. Patterning solar cell metal grids on transparent conductive oxides using self-assembled phosphonic acid monolayers. *Thin Solid Films* **2019**, *691*, 137624.
- [13] Padeste, C.; Bellini, S.; Siewert, D.; Schiff, H. Anti-sticking layers for nickel-based nanoreplication tools. *Microelect. Eng.* **2014**, *123*, 23–27.

- [14] Park, C. S.; Lee, H. J.; Lee, D.; Jamison A. C.; Galstyan, E.; Zagozdzon-Wosik, W.; Freyhardt, H. C.; Jacobson, A. J.; Lee, T. R. Semifluorinated Alkylphosphonic Acids Form High-Quality Self-Assembled Monolayers on Ag-Coated Yttrium Barium Copper Oxide Tapes and Enable Filamentization of the Tapes by Microcontact Printing. *Langmuir* **2016**, *32*, 34, 8623–8630.
- [15] Bong, J.; Lee, J.; Ha, Y.-G.; Ju, S. Development of omniphobic behavior in molecular self-assembled monolayer-coated nanowire forests. *J. Biomed. Mater. Res. B* **2016**, *105*, 1, 204–210.
- [16] Kanta, A.; Sedev, R.; Ralston, J. The formation and stability of self-assembled monolayers of octadecylphosphonic acid on titania. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *291*, 51–58.

第 5 章

総括

本研究は高機能と環境負荷の低減を両立する新規な含フッ素化合物の開発と機能性材料への展開を目的として、ビニレン架橋部位を有する新規な含フッ素ビルディングブロックの合成、変換を実施し、ポリマー膜および自己組織化単分子膜の形成による機能発現について検討を行ったものである (Figure 5-1)。有機合成の手法を駆使して新規な含フッ素化合物を合成し、それらの構造および物性を明らかにした。撥水撥油性などの機能を従来の単純な R_f 基を有する化合物と比較することにより、新規な含フッ素化合物が、環境に悪影響をおよぼす可能性のある長鎖 R_f 化合物を用いることなく優れた機能を達成できることを解明した。これらの成果は、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する化合物が表面改質剤をはじめとするさまざまな機能性材料に展開できる可能性を示すものである。

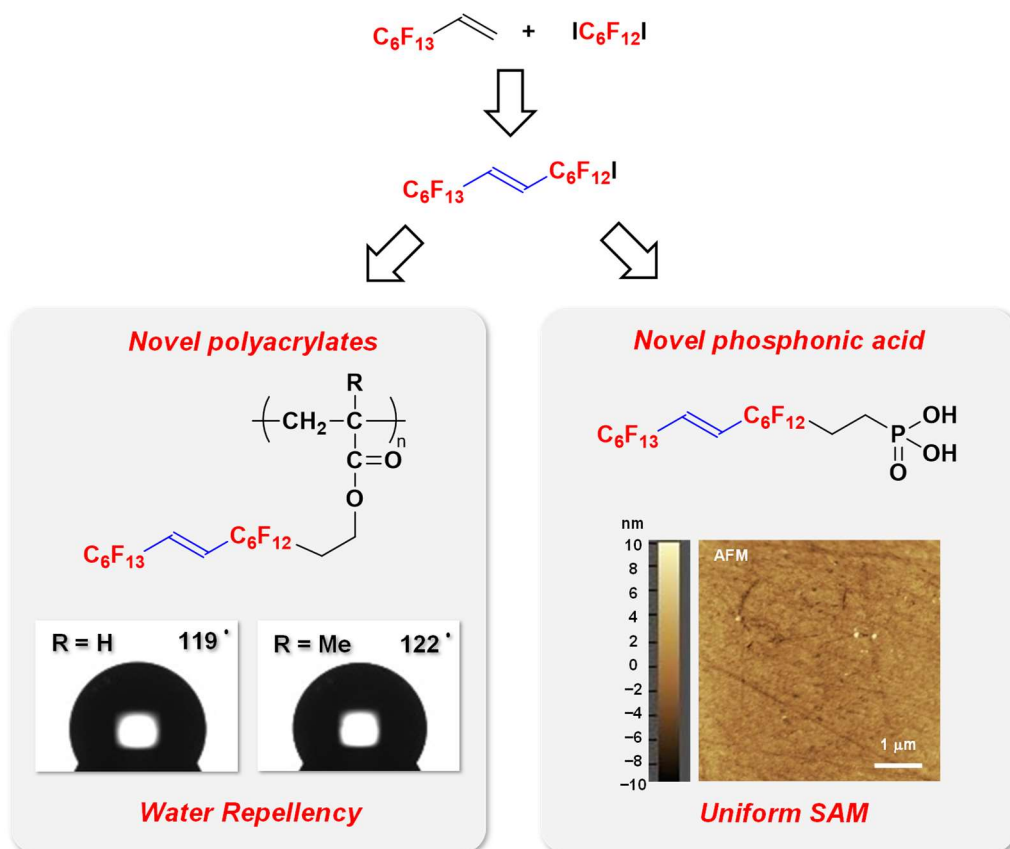


Figure 5-1. ビニレン架橋型パーフルオロアルキル化合物の合成、変換および機能発現

あらかじめフッ素化炭素数の定まった原料を用いて、ヨウ化パーフルオロアルキルに特有のラジカル付加反応と、続く脱離反応によりビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックを合成する手法を確立した。合成したビルディングブロックは炭素数が 6 以下のパーフルオロユニットから構成されており、原料として環境負荷の大きい PFOA 関連化合物を用いることがなく、分解により PFOA を生成する可能性も排除する

ことができた。また、これらのビルディングブロックはさまざまな官能基の導入が可能であり、フルオロアルキルユニットの炭素数や官能基を自在に変換することにより、所望の物性や機能を有する含フッ素材料を得られる可能性が示された。

ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックの誘導化により新規な(メタ)アクリレートを合成し、さらにフリーラジカル重合によりビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に有するポリマーを得た。合成したポリマーは従来の R_f 基を側鎖に有する含フッ素ポリマーと同等以上の優れた静的および動的撥水性を発現することを明らかにした。ビニレン架橋型フルオロアルキル基を側鎖に有するポリメタアクリレートはバルク状態においてアモルファス構造を有するにも関わらず優れた撥液性を示し、ビニレンユニットの効果により単純な R_f 基を側鎖に有するポリマーとは異なる独特の構造および機能を与えることを見いだした。

さらに、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する新規なホスホン酸を合成し、金属酸化物基板上における SAMs 形成挙動を従来の含フッ素ホスホン酸と比較して検証することにより、新規ホスホン酸が高い撥水撥油性を短時間で達成できることを明らかにした。以上の結果から、ビニレン架橋型パーフルオロアルキル化合物が、PFOA 関連化合物を用いることなく優れた機能を達成できることを実証した。

今後の展開として、ビニレン架橋型フルオロアルキルビルディングブロックにチオール基やシリル基などの官能基を導入することにより、金属、ケイ素酸化物などからなる基材にも含フッ素化合物を化学吸着させることができ、多種多様な材料の表面に高い化学的安定性や撥水撥油性、低付着性などを付与する新規な機能性材料の開発が期待できる。また、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートは、共重合や精密重合などによる物性制御が可能と考えられ、低表面自由エネルギーを達成しつつ、柔軟性、基材との密着性、耐久性などの機能を自在にコントロールできる表面改質剤としての展開が期待できる。さらに、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有するホスホン酸は、形成される SAMs の均一性や低い表面自由エネルギーを活かして、撥水撥油性や低付着性付与だけでなく、電子材料や次世代の微細加工プロセスなどへの応用可能性がある。これらの機能性材料としての展開に加えて、ビニレン架橋型フルオロアルキル基を有する化合物が環境に与える影響についてもあわせて検証していく必要がある。

含フッ素化合物は産業活動や生活に欠かせない優れた機能を示すものの、その有用な機能に起因した環境負荷の高さが顕在化しつつあり、適材適所での利用が今後ますます重要になる。本研究の成果は、含フッ素機能性材料の設計において、素材の観点から新たな選択肢を与えるものと考えられる。

実験項

Materials and Instrumentations.

1,4-Diiodoperfluorobutane, 1,6-Diiodoperfluorohexane, (Perfluorobutyl)ethylene and (Perfluorohexyl)ethylene were provided by TOSOH FINECHEM CORPORATION. Decafluoropentane (Vertrel™ XF) was purchased from Chemours-Mitsui Fluoroproducts Co., Ltd. Di-*tert*-butyl peroxide (DTBPO) was purchased from NOF CORPORATION. The other starting materials were purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. or FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation and used without further purification unless otherwise stated.

¹H and ¹⁹F NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II NMR spectrometer (¹H: 400 MHz, ¹⁹F: 376 MHz) and referenced to an internal standard (¹H: SiMe₄, ¹⁹F: (trifluoromethyl)benzene). ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 800US Plus NMR system (200 MHz) and referenced to an internal standard (SiMe₄). ¹³C{¹H} and ³¹P NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III NMR spectrometer (100 MHz) and referenced to an internal standard (¹³C{¹H}: SiMe₄, ³¹P: 85% H₃PO₄). High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a Bruker timsTOF (IMS-QTOF) spectrometer (APCI, ESI). Elemental analyses were performed on a MICRO CORDER JM11 (J-Science Lab Co., Ltd.) for carbon, hydrogen, and nitrogen, and on a DIONEX ICS-1600 (Thermo Fisher Scientific Co. Ltd.) ion chromatography system for fluorine and iodine. Gas chromatography (GC) were performed with GC-2014 (Shimadzu Corporation) using TC-1 (GL Sciences) capillary column and an FID detector. GC-MS were performed with GCMS-QP2010Ultra (Shimadzu Corporation) using TC-1 (GL Sciences) capillary column.

Gel permeation chromatography (GPC) of the polymers was performed with HLC-8420GPC (Tosoh Corporation) GPC system using TSKgel Super AWM-H (Tosoh Corporation) GPC column at 40 °C and a differential refractometer as the detector. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (Hexafluoroisopropanol, HFIP) and polymethyl methacrylate (PMMA) were used as the solvent and the standard, respectively. Differential scanning calorimetry (DSC) of the polymers was conducted on Q2000 (TA Instruments) in the temperature range of -70–200 °C at a heating rate of 10 °C/min. Prior to performing the DSC measurements, the samples were preheated to 200 °C to eliminate the effects of thermal history. Thermogravimetric analysis of the polymers was performed on a Rigaku Thermo Plus EVO TG-DTA in the temperature range of 20–500 °C at a heating rate of 10 °C /min under an Ar atmosphere. X-ray diffraction (XRD) patterns of the polymer powders were obtained by using a Rigaku SmartLab-SP/IUA X-ray diffractometer with Cu K α (1.54 Å) radiation.

The static and dynamic contact angles were measured on DMS-401 (Kyowa Interface Science Co., Ltd.). The static contact angles of water and methylene iodide (the volume of each was 2 μ L) were measured, and the surface free energy was calculated from the static contact angles using

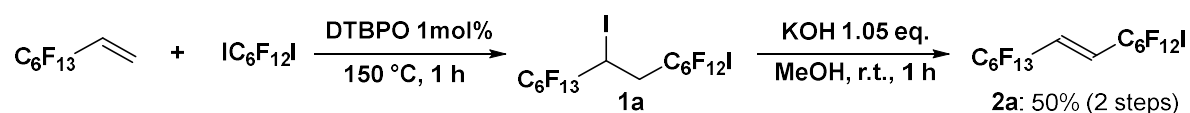
the Owens and Wendt equation^{S1}. The dynamic contact angles were measured using extension/contraction method. By inflating a droplet in contact with a solid surface and increasing and decreasing the size of the droplet, an advancing contact angle (θ_a), a receding contact angle (θ_r) were determined. The contact angle hysteresis, $\Delta\theta (= \theta_a - \theta_r)$, is often a result of the surface reorganization and mobility. The average of the five readings was used as the data.

Differential scanning calorimetry (DSC) of the phosphonic acids was conducted on Thermo plus EVOII DSC8230 (Rigaku Corporation) in the temperature range of 40–200 °C at a heating rate of 10 °C/min under an N₂ atmosphere. Thermogravimetric analysis of the phosphonic acids was performed on a Rigaku Thermo Plus EVO TG–DTA in the temperature range of 25–500 °C at a heating rate of 10 °C/min under an Ar atmosphere. X-ray photoelectron spectra (XPS) were measured on a JEOL JPS-9010 photoelectron spectrometer using a non-monochromatic Mg-K α X-ray source. The scans were carried out for each species of C, In, Sn, O, P and F, in which the spectra were recorded with high resolution (0.025 eV) and averaging after twice-scans. The charge-up shift of XPS spectra were canceled out by using the peak energy of contaminated Carbon. Atomic force microscope (AFM) measurements were carried out with a Shimadzu SPM9600 scanning probe microscope, which operating in air by a dynamic-mode on the scan area of 10 mm x 10 mm with the scan rate of 0.8 Hz.

Radical addition reaction between C6DI and C6E.

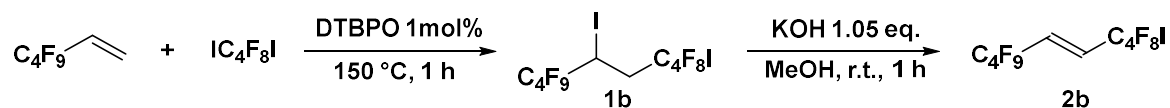
A 15 mL pressure tube was charged with a mixture of 1,6-diiodoperfluorohexane (5.33 g, 9.63 mmol), (Perfluorohexyl)ethylene (2.00 g, 5.78 mmol), and an initiator. The mixture was heated at predetermined temperature for 1 h to 12 h. GC and GC-MS was used to monitor the products after reaction.

Synthesis of Vinylene-Bridged Fluoroalkyl Building Blocks.



Synthesis of 2a. A round-bottomed flask was charged with a mixture of 1,6-diiodoperfluorohexane (120 g, 217 mmol), (Perfluorohexyl)ethylene (45.0 g, 130 mmol), and di-*tert*-butyl peroxide (DTBPO, 190 mg, 1.30 mmol). The mixture was heated at 150 °C for 1 h. The excess 1,6-diiodoperfluorohexane was removed by vacuum distillation (0.1 MPa, 120 °C) to give **1a** as a colorless oil. Without further purification, **1a** was used for next reaction. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.63 (m, 1H), 3.28 (m, 1H), 2.88 (m, 1H); ¹⁹F NMR and ¹³C NMR spectra of the crude mixture of **1** are included (*vide infra*). HRMS (APCI⁺): *m/z* calcd for C₁₄H₃F₂₅I₂ ([M]⁺): 899.7919. Found: 899.7918.

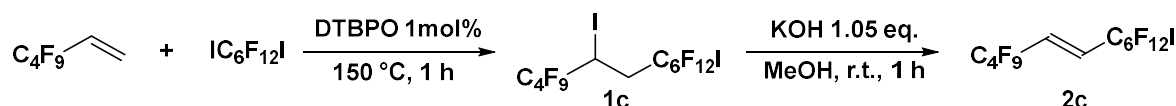
To a crude mixture of **1a**, a mixture of KOH (7.66 g, 137 mmol) in methanol (30 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and partitioned between water and CH₂Cl₂. The organic layer was washed with aq. NH₄Cl and evaporated. The residue was then vacuum distilled (0.1 MPa, 150 °C) to give **2** as a colorless solid (50.2 g, 65.0 mmol, 50%, 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.49 (m, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -59.42 (m, 2F), -81.31 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -113.52 (m, 2F), -114.27 (m, 4F), -121.40 (m, 2F), -121.80 (m, 2F), -122.04 (m, 2F), -123.29 (m, 2F), -123.80 (m, 4F), -126.58 (m, 2F); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 128.23, 121.95 to 105.39, 93.21. Anal. calcd for C₁₄H₂F₂₅I: C, 21.78; H, 0.26; F, 61.51; I, 16.44. Found: C, 21.51; H, 0.30; F, 61.23; I, 16.03.



Synthesis of 2b. An autoclave reactor (100 mL) was charged with a mixture of 1,4-diiodoperfluorobutane (92.2 g, 203 mmol), (Perfluorobutyl)ethylene (30.0 g, 122 mmol), and di-*tert*-butyl peroxide (DTBPO, 178 mg, 1.22 mmol). The mixture was heated at 150 °C for 1 h. The excess 1,4-diiodoperfluorobutane was removed by vacuum distillation (0.1 MPa, 100 °C) to give **1b** as a colorless oil. Without further purification, **1b** was used for next reaction. ¹H NMR (400

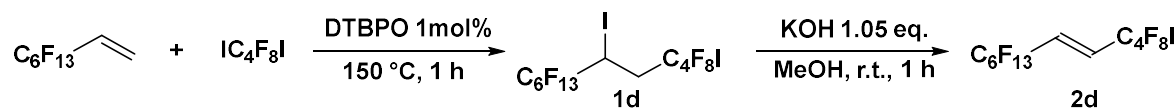
MHz, CDCl₃): δ = 4.63 (m, 1H), 3.23 (m, 1H), 2.85 (m, 1H); ¹⁹F NMR spectra of the crude mixture of **1b** are included (*vide infra*).

To a crude mixture of **1b**, a mixture of KOH (7.18 g, 128 mmol) in methanol (30 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and partitioned between water and CH₂Cl₂. The organic layer was washed with aq. NH₄Cl and evaporated. The residue was then vacuum distilled (0.1 MPa, 100 °C) to give **2b** as a colorless oil (31.4 g, 54.9 mmol, 45%, 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.49 (m, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -59.45 (m, 2F), -81.56 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -113.12 (m, 2F), -114.63 (m, 4F), -122.95 (m, 2F), -124.75 (m, 2F), -126.32 (m, 2F).



Synthesis of 2c. A pressure tube (15 mL) was charged with a mixture of 1,6-diiodoperfluorohexane (112.5 g, 203.2 mmol), (Perfluorobutyl)ethylene (30.0 g, 122 mmol), and di-*tert*-butyl peroxide (DTBPO, 178 mg, 1.22 mmol). The mixture was heated at 150 °C for 1 h. The excess 1,6-diiodoperfluorohexane was removed by vacuum distillation (0.1 MPa, 120 °C) to give **1c** as a colorless oil. Without further purification, **1c** was used for next reaction. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.63 (m, 1H), 3.26 (m, 1H), 2.86 (m, 1H); ¹⁹F NMR spectra of the crude mixture of **1c** are included (*vide infra*).

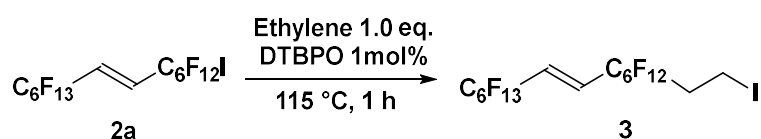
To a crude mixture of **1c**, a mixture of KOH (7.18 g, 128 mmol) in methanol (30 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and partitioned between water and CH₂Cl₂. The organic layer was washed with aq. NH₄Cl and evaporated. The residue was then vacuum distilled (0.1 MPa, 110 °C) to give **2c** as a colorless oil (34.4 g, 51.2 mmol, 42%, 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.49 (m, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -59.52 (m, 2F), -81.58 (t, *J* = 7.5 Hz, 3F), -113.52 (m, 2F), -113.56 (m, 2F), -114.67 (m, 2F), -121.54 (m, 2F), -121.91 (m, 2F), -123.82 (m, 2F), -124.79 (m, 2F), -126.35 (m, 2F).



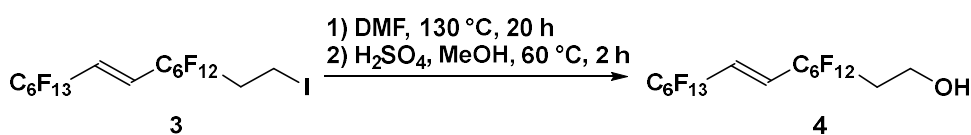
Synthesis of 2d. A pressure tube (15 mL) was charged with a mixture of 1,4-diiodoperfluorobutane (65.6 g, 144 mmol), (Perfluorohexyl)ethylene (30.0 g, 86.7 mmol), and di-*tert*-butyl peroxide (DTBPO, 127 mg, 0.867 mmol). The mixture was heated at 150 °C for 1 h. The excess 1,4-diiodoperfluorobutane was removed by vacuum distillation (0.1 MPa, 100 °C) to give **1d** as a colorless oil. Without further purification, **1d** was used for next reaction. ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃): δ = 4.63 (m, 1H), 3.23 (m, 1H), 2.85 (m, 1H); ¹⁹F NMR spectra of the crude mixture of **1d** are included (*vide infra*).

To a crude mixture of **1d**, a mixture of KOH (5.11 g, 91.0 mmol) in methanol (20 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and partitioned between water and CH₂Cl₂. The organic layer was washed with aq. NH₄Cl and evaporated. The residue was then vacuum distilled (0.1 MPa, 110 °C) to give **2d** as a colorless oil (23.9 g, 35.6 mmol, 41%, 2 steps). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.49 (m, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -59.45 (m, 2F), -81.38 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -113.08 (m, 2F), -114.42 (m, 4F), -122.12 (m, 2F), -121.98 (m, 2F), -123.36 (m, 2F), -123.83 (m, 2F), -126.67 (m, 2F).

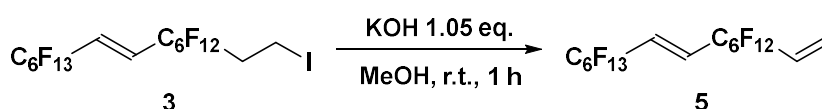


Synthesis of 3. Compound **2a** (25.0 g, 32.4 mmol) and DTBPO (94.7 mg, 0.65 mmol) were charged into an autoclave reactor (volume: 100 mL). Then, ethylene (1.0 MPa) was charged into the autoclave reactor. The reaction mixture was stirred at 115 °C for 1 h. The unreacted ethylene was purged from the autoclave reactor. All volatiles were removed under reduced pressure to afford **3** as a colorless solid (25.9 g, 32.4 mmol, 100%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.49 (m, 2H), 3.24 (m, 2H), 2.71 (m, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -81.26 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -114.26 (m, 4F), -115.31 (m, 2F), -121.97 to -122.25 (m, 6F), -123.30 (m, 2F), -123.83 (m, 6F), -126.55 (m, 2F); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 128.25, 121.54 to 105.62, 36.61, 11.92; HRMS (APCI⁺): *m/z* calcd for C₁₆H₆F₂₅I ([M]⁺): 799.9110. Found: 799.9110.

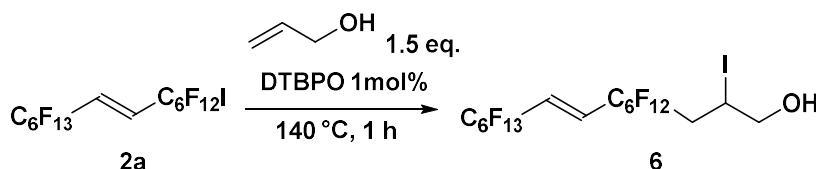


Synthesis of 4. To a 100 mL two-neck round-bottom flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer were introduced **3** (20.0 g, 25.0 mmol) and DMF (40.0 g, 547 mmol). Then, the mixture was purged with nitrogen for 20 min and 1.0 g of deionized water was added through a septum. The reaction mixture was heated up to 130 °C and stirred for 20 h. Then, the total product mixture was cooled down to room temperature and a mixture of H₂SO₄ (3.0 g) in methanol (10 g) was added dropwise. The reaction stirring was maintained at 60 °C for 2 h. Water (100 mL) was added, and the reaction mixture was extracted with diisopropyl ether (100 mL) in a separating funnel. The organic phase was dried over MgSO₄ and evaporated. The residue was then recrystallized from toluene to give **4** (13.8 g, 20.0 mmol, 80%) as a colorless solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.50 (m, 2H), 4.00 (m, 2H), 2.40 (tt, *J* = 18.8, 6.4 Hz, 2H), 1.59

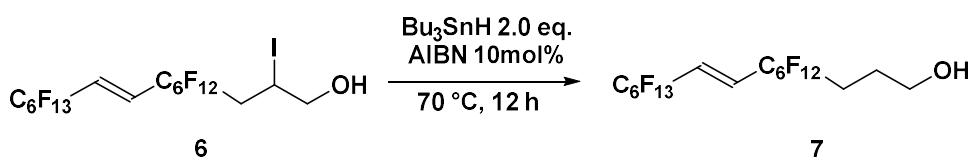
(brs, 1H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.29$ (t, $J = 11.3$ Hz, 3F), -113.80 (m, 2F), -113.93 (m, 4F), -122.24 (m, 4F), -122.30 (m, 2F), -123.79 (m, 2F), -123.87 (m, 4F), -123.95 (m, 2F), -126.56 (m, 2F); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 128.05$, 125.72 to 107.83 , 55.28 , 33.97 ; HRMS (ESI $^-$): m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{F}_{25}\text{O}$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$): 689.0025 . Found: 689.0025 .



Synthesis of 5. Compound **3** (5.00 g, 6.25 mmol) was charged into an 100 mL two-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. Then, a mixture of KOH (368 mg, 6.56 mmol) in methanol (2 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and partitioned between water and CH_2Cl_2 . The organic layer was washed with aq. NH_4Cl and the organic phase was dried over MgSO_4 and evaporated. The residue was then purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/hexane 1:4) to give **5** (3.78 g, 5.62 mmol, 90%) as a colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.48$ (m, 2H), 5.97 (m, 2H), 5.80 (m, 1H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.43$ (t, $J = 11.3$ Hz, 3F), -114.41 (m, 6F), -122.03 (m, 6F), -123.37 (m, 2F), -123.86 to -124.17 (m, 6F), -126.71 (m, 2F).



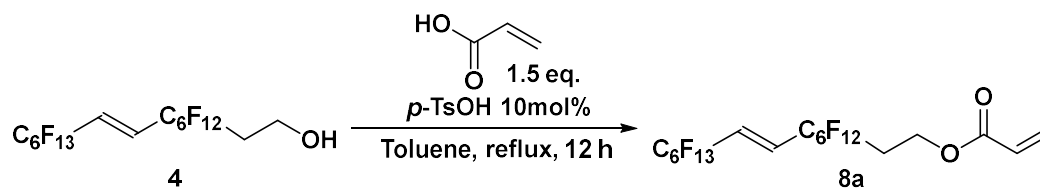
Synthesis of 6. A pressure tube (15 mL) was charged with **2a** (10.0 g, 13.0 mmol), allyl alcohol (1.13 g, 19.4 mmol), and di-*tert*-butyl peroxide (DTBPO, 38 mg, 0.26 mmol). The mixture was heated at 140 °C for 1 h. The volatile residue was evaporated and then purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/hexane 1:4) to give **6** (8.82 g, 10.6 mmol, 82%) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.50$ (m, 2H), 4.45 (m, 1H), 3.82 (m, 2H), 3.01 (m, 1H), 2.75 (m, 1H), 2.05 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.95$ (t, $J = 11.3$ Hz, 3F), -112.38 to -114.69 (m, 6F), -121.74 (m, 6F), -122.98 (m, 2F), -123.53 (m, 6F), -126.29 (m, 2F).



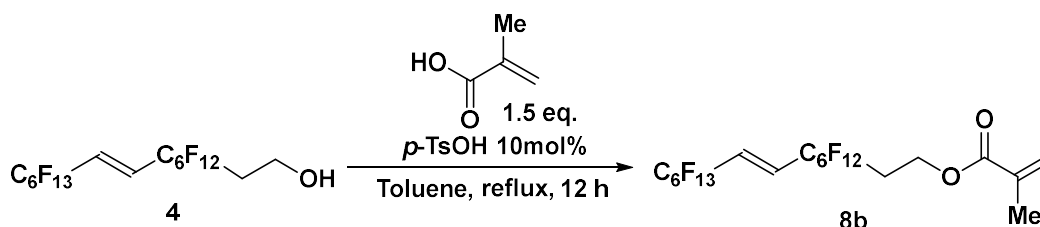
Synthesis of 7. To a stirred solution of **6** (5.00 g, 6.02 mmol) in dry toluene (25 mL) at 90 °C under nitrogen, Bu_3SnH (3.50 g, 12.0 mmol) and AIBN (99 mg, 0.60 mmol) were added.

After the mixture was subsequently heated at 70 °C for 12 h, the solvent was evaporated. The residue was then recrystallized from hexane to give **2** as a white solid (3.18 g, 75%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.50 (m, 2H), 3.75 (m, 2H), 2.22 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.39 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -81.34 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -114.38 (m, 4F), -114.85 (m, 4F), -122.11 (m, 6F), -123.38 (m, 2F), -123.95 (m, 6F), -126.67 (m, 2F).

Synthesis of Vinylene-Bridged Fluoroalkyl (Meth)acrylates.



Synthesis of 8a. To a solution of **4** (5.00 g, 7.24 mmol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (276 mg, 1.45 mmol) and hydroquinone (10 mg) in toluene (20 mL), acrylic acid (783 mg, 10.9 mmol) was added. The vigorously stirred reaction mixture was heated under reflux for 12 h. A Dean-Stark apparatus was used for the continuous removal of the water. The reaction mixture was then cooled, and water (50 mL) was added. The reaction mixture was extracted with diisopropyl ether (100 mL) in a separating funnel. The organic phase was evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/hexane 1:4) to give **8a** (4.42 g, 5.94 mmol, 82%) as a colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.51 (m, 2H), 6.43 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 5.89 (m, 1H), 4.46 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.51 (tt, *J* = 18.4, 6.4 Hz, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -81.29 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -114.01 (m, 2F), -114.13 (m, 4F), -122.02 (m, 4F), -122.22 (m, 2F), -123.30 (m, 2F), -123.82 (m, 4F), -123.90 (m, 2F), -126.54 (m, 2F); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.65, 131.37, 128.20, 127.81, 121.52 to 107.98, 56.40, 30.63; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₁₉H₉F₂₅O₂Na ([M+Na]⁺): 767.0096. Found: 767.0096.



Synthesis of 8b. To a solution of **4** (5.00 g, 7.24 mmol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (276 mg, 1.45 mmol) and hydroquinone (10 mg) in toluene (20 mL), methacrylic acid (936 mg, 10.9 mmol) was added. The vigorously stirred reaction mixture was heated under reflux for 8 h. A Dean-Starck apparatus was used for the continuous removal of the reaction water. The reaction mixture was then cooled, and water (50 mL) was added. The reaction mixture was extracted with diisopropyl ether (50 mL) in a separating funnel. The organic phase was evaporated under reduced pressure. The residue was then purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/hexane 1:4) to give **8b** (5.21 g, 6.87 mmol, 95%) as a colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.52 (m, 2H), 6.13 (m, 1H), 5.61 (m, 1H), 4.45 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.51 (tt, *J* = 18.4, 6.4 Hz, 2H), 1.95 (m, 3H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -81.29 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -113.98 (m, 2F), -114.10 (m, 4F), -121.98 to -122.21 (m, 6F), -123.30 (m, 2F), -123.79 to -124.06

(m, 6F), -126.54 (m, 2F); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 166.60, 135.58, 127.83, 125.75, 121.21 to 107.67, 56.25, 30.33, 17.61; HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_{25}\text{O}_2\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 781.0252. Found: 781.0257.

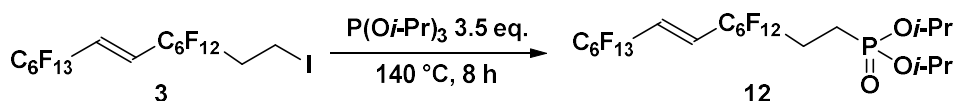
Synthesis of Polymers.

A solution of acrylate monomer (5.28 mmol) and AIBN (8.7 mg, 0.053 mmol) in 2-butanone (20 mL) was purged with nitrogen for 20 min and then heated up to 70 °C and stirred for 12 h under a nitrogen atmosphere. The polymers produced were precipitated in the solvent during polymerization and recovered by means of solvent evaporation. The polymers were purified by first dissolving in methyl nonafluorobutyl ether and then reprecipitating in hexane. The purified polymers were dried in a vacuum oven at 60 °C, overnight. Polymer **9a** appeared as a rubbery solid, while polymers **9b**, **11b** were colorless solid and the other polymers were obtained as white solids.

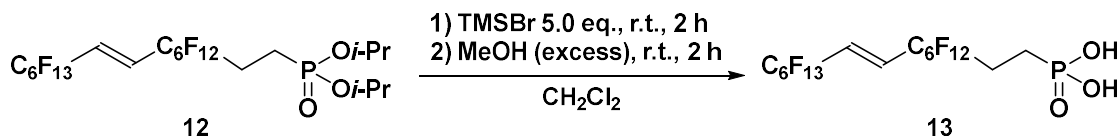
Preparation of Polymer Films.

Polymer samples were dissolved in decafluoropentane (concentration: 1wt%), and a Si wafer was coated with this solution by the spin-coating method (2000 rpm, 30 s). The films described in this paper were not annealed, unless mentioned otherwise.

Synthesis of Phosphonic Acids.



Synthesis of 12. A mixture of **3** (5.00 g, 6.25 mmol) and P(O^{*i*}Pr)₃ (4.55 g, 21.9 mmol) was heated to 140 °C under nitrogen for 8 h. The volatile compounds were removed under vacuum (140 °C, 1 kPa) and the residue was then purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/hexane 1:4) to give **12** (4.09 g, 4.88 mmol, 78%) as a colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.50 (m, 2H), 4.73 (m, 2H), 2.35 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.334 (dd, *J* = 6.4, 2.8 Hz, 12H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -81.32 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -114.42 (m, 4F), -115.86 (m, 2F), -122.16 to -122.41 (m, 6F), -123.42 (m, 2F), -123.94 to -124.04 (m, 6F), -126.73 (m, 2F); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 127.78, 118.56 to 107.11, 70.42, 25.12, 23.51, 17.98; ³¹P NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 26.02; HRMS (APCI⁺): *m/z* calcd for C₁₆H₆F₂₅O ([M+H]⁺): 839.0824. Found: 839.0828.



Synthesis of 13. In a 100 mL three-necked flask equipped with a magnetic stirrer, a condenser, and a dropping funnel, and under nitrogen flow, 4.00 g (4.77 mmol) of **1** and 40 mL of CH₂Cl₂ were introduced. Then, 3.10 mL (23.9 mmol) of bromotrimethylsilane were added in a dropwise manner and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. Then, solvent and volatile residues were evaporated (40 °C, 10 kPa). The alcoholysis of the silylated intermediate was realized by adding an excess of methanol (10 mL). The mixture was stirred at 25 °C for 2 h, and the resulting precipitate was filtered and dried under vacuum to give **13** (3.40 g, 4.31 mmol, 90%) as a white solid. ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 6.96 (m, 2H), 2.42 (m, 2H), 1.93 (m, 2H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃OD): δ = -81.32 (t, *J* = 11.3 Hz, 3F), -113.83 (m, 4F), -115.55 (m, 2F), -121.59 to -121.90 (m, 6F), -122.95 (m, 2F), -123.48 to -123.62 (m, 6F), -126.39 (m, 2F); ¹³C NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 130.27 to 129.45, 120.84 to 108.26, 26.64, 19.30; ³¹P NMR (100 MHz, THF-*d*8): δ = 26.14; HRMS (ESI⁻): *m/z* calcd for C₁₆H₆F₂₅O ([M-H]⁻): 752.9739. Found: 752.9732.

Pretreatment of Substrates for SAM deposition.

ITO-coated glass substrates (AS ONE CORPORATION; thickness 0.7 mm, 25 × 25 mm for contact angle measurements, 10 × 10 mm for AFM and XPS measurements) were cleaned by sonication in 2-propanol and then dried under flowing nitrogen, followed by UV-ozone (UVO) cleaning for 30 min using Desktop UV Ozone Cleaning Equipment PL16-110 (AS ONE CORPORATION). After the UVO treatment, the substrates rinsed successively by 2-propanol and deionized water, then dried thoroughly. Stainless steel plates (SUS304; KASUGAI CO. LTD.; thickness 2 mm, 30 × 15 mm) with a mirror polished side were cleaned by successive sonication in 2-propanol and deionized water and dried in an oven at 120 °C, overnight. All substrates were used immediately after preparation.

Protocols for SAM deposition.

SAMs of fluorinated phosphonic acids were formed on the ITO-coated glass and stainless steel substrates by immersing in 1 mM 2-propanol solution at room temperature for 24 h followed by rinsing with 2-propanol. These samples were provided for investigation of surface free energy, contact angle hysteresis, thermal stability and surface characterization using XPS and AFM measurements. For kinetics studies, SAMs of fluorinated phosphonic acids were formed on the ITO-coated glass and stainless steel substrates by immersing in 1 mM 2-propanol solution at room temperature for desired time interval and after removal from solution they were rinsed with 2-propanol. The contact angle was measured and then sample was dried and returned to the solution for the next time interval. This sequential process was continued until saturation in contact angle was observed.

Thermal stability studies of SAMs.

Thermal treatment was carried out for 6 h under air in a muffle furnace FM27 (Yamato Scientific Co., Ltd.). Samples were subsequently cooled down to room temperature.

References

- S1 Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.

List of Abbreviations.

SAMs	self-assembled monolayers
PFOA	perfluorooctanoic acid
POPs	persistent organic pollutants
PFHxS	perfluorohexanesulfonic acid
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
BPO	benzoyl peroxide
DTBPO	di- <i>tert</i> -butyl peroxide
GC	gas chromatography
MS	mass spectrometry
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
NMR	nuclear magnetic resonance
ESI	electrospray ionization
DSC	differential scanning calorimetry
TGA	thermogravimetric analysis
XRD	X-ray diffraction
ITO	indium tin oxide
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
AFM	atomic force microscopy
RMS	root mean square

論文リスト

本研究に関する論文

1. “Synthesis, structure, and surface properties of Poly(meth)acrylates bearing a vinylene-bridged fluoroalkyl side chain” Shirai, T.; Fukumoto, H.; Kanno, Y.; Kubota, T.; Agou, T. *Polymer* **2021**, *217*, 123478.
2. “Synthesis, Characterization, and Formation of Self-Assembled Monolayers of a Phosphonic Acid Bearing a Vinylene-Bridged Fluoroalkyl Chain”, Shirai, T.; Yamauchi, S.; Kikuchi, H.; Fukumoto, H.; Tsukada, H.; Agou, T. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *577*, 151959.

その他の論文

1. “Visible-Transparent Aromatic Polymers Obtained by the Polycondensation of a Bis(trifluorovinyl)benzene with Bisphenols” Agou, T.; Yoshinari, K.; Shirai, T.; Yamada, S.; Konno, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Yasuda, S.; Yamazaki, T.; Fukumoto, H.; Kubota, T. *Macromolecules* **2020**, *53*, 8, 2942–2949.
2. “Facile preparation of α,ω -diynes bearing a perfluoroalkylene linker $-(CF_2)_n-$ ($n = 4,6$) and their application for Co- or Rh-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reactions affording aromatic compounds with perfluoroalkylene units” Agou, T.; Saruwatari, S.; Shirai, T.; Kumon, T.; Yamada, S.; Konno, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Sei, Y.; Fukumoto, H.; Kubota, T. *J. Fluorine Chem.* **2020**, *234*, 109512.

謝辞

本研究を行うにあたり、丁寧なご助言、ご指導を賜りました茨城大学大学院理工学研究科 吾郷 友宏 准教授に心より感謝の意を表します。同時に多くのご指導およびご助言を賜りました茨城大学大学院理工学研究科 福元 博基 教授に深く感謝申し上げます。

AFM および XPS 測定において便宜を図ってくださった茨城大学大学院理工学研究科 山内 智 教授に厚くお礼申し上げます。高分解能質量分析を行っていただいた京都大学化学研究所技術職員 藤橋 明子 氏に深く感謝申し上げます。元素分析を実施いただいた京都大学化学研究所技術職員 平野 敏子 氏に深く感謝いたします。NMR 測定を行っていただいた京都大学化学研究所技術職員 前野 綾香 氏に深く感謝申し上げます。

種々の研究活動においてお世話になった茨城大学工学部物質科学工学科 有機機能性材料化学グループの皆様にご心より感謝いたします。

原料の提供、種々の研究活動に関してお世話になった東ソー・ファインケム株式会社の皆様にご深く感謝申し上げます。

最後に、生活面で常に私を支えてくれた家族にご心より感謝いたします。

2022 年 1 月

白井 智大