

界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopic Study of Surface Chemistry

京都大学 化学研究所 分子環境解析化学領域 長谷川 健

研究成果概要

パーフルオロアルキル( $R_f$ )鎖は、鎖内で隣接する  $CF_2$  基間の立体反発に起因するねじれ構造をとるため[1, 2], 不斉炭素を持たないものの右・左巻き 2 つのねじれ構造をとりうるアトロプ異性を示す。 $R_f$ 鎖が凝集していない孤立鎖では、この 2 つの構造間のポテンシャル障壁は低い[3], 溶液試料はラセミ混合で光学活性を示さないことがわかっている。Stratified Dipole-Arrays (SDA)理論[1, 2]によると、 $R_f$ 化合物はねじれ構造と大きな双極子支配の相互作用による自発的な二次元集合能を有し、集合体中では同じねじれ構造の  $R_f$ 鎖の集合が予想される。すなわち、溶液状態の  $R_f$ 化合物を自己集合させると、右巻きまたは左巻きのねじれ構造の  $R_f$ 鎖が集合したドメインの形成が予想され、これらは光学活性を示すはずである。本研究では、数 $\mu m$  程度の微小領域を制御できるラマン分光イメージング装置を用いたラマン光学活性 (ROA; Raman Optical Activity)解析を検討し、これまで測定例がほとんどなかった固体試料の ROA 測定に成功し、集合能が高い長鎖の  $R_f$ 化合物の集合体は、予想通り同じねじれ構造の  $R_f$ 鎖どうしが集合していることを明らかにした。

$R_f$ 化合物の ROA 解析を行う前に、不斉炭素を有するアラニンの 2 つの光学異性体(L 体および D 体)について、それぞれ水溶液から再結晶させて得た粒子を用いて ROA 解析を検討した。円偏光の崩れに注意しながら、試料表面からの照射深さを変えた ROA 測定を行ったところ、アラニンの L 体および D 体でシグナルが反転した ROA スペクトルが得られる条件を見出し、固体試料の ROA 解析に成功した。この最適化した測定条件で、自己集合能が高いことがわかっている  $R_f$ 鎖( $CF_3(CF_2)_9-$ )をもつ化合物[4]の ROA 解析を行った。 $R_f$ 化合物を有機溶媒に溶かし、ROA 解析が容易にできる数 mm のサイズになるまで、溶液をゆっくりと濃縮して得た複数の粒子について解析したところ、いずれも明瞭な ROA シグナルが観測された。これらの ROA シグナルは、量子化学計算により得た ROA スペクトルでほぼ再現できた。これは、それぞれの粒子がラセミ混合物の集合体ではなく、右・左巻きの存在量が偏っていることを意味し、SDA 理論が示唆する同じねじれ構造の  $R_f$ 鎖どうしが二次元集合する性質を裏付けることができた[5]。

参考文献

[1] T. Hasegawa, et al., *ChemPlusChem* **79**, 1421 (2014). [2] T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **17**, 903 (2017). [3] G. D. Smith et al., *Macromolecules* **27**, 3166 (1994). [4] T. Shimoaka, et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **483**, 353 (2016).

発表論文(謝辞なし)

[5] T. Shimoaka, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, and T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. A* in press (2019).