

理学研究科・機能性界面解析分科 | 化研

キーワード：分子集合系の化学 ▶ 世界最先端の PFAS の分子科学と、有機半導体の非晶構造解明



HASEGAWA GROUP | ICR, KYOTO UNIV. HOME

京都大学化学研究所
長谷川研究室

理学研究科
機能性界面解析分科

メッセージ 研究内容 メンバー 研究業績 ラボツアー 入試情報

機能性界面を自在に操るサイエンス

有機半導体

Visible light
AUDIO WAVES INFRARED UV X-RAYS GAMMA-RAYS
MAIRS

有機フッ素科学

About our RESEARCH

HASEGAWA LAB

研究室スタッフ

教授：長谷川 健

准教授：未定(秋着任予定)

助教：塩谷 暢貴

理学研究科・機能性界面解析分科 | 化研



研究室の3つの世界初

① 世界に注目される理学
PFASの分子科学

② 経験不要の構造制御へ
有機半導体

③ 薄膜構造解析の最先端
MAIRS: 非晶科学

“分子集合系”を自在に操るサイエンス

PFASは一般的な社会問題化 | SDA理論で未踏科学を解く！

R5年1月25日のNHKニュース



LIVE 日本海側中心に再び大雪のおそれ 各地の状況



“有害”指摘の「PFOS」「PFOA」目標値設定へ検討 環境省

2023年1月25日 6時17分 環境

有害性が指摘されている有機フッ素化合物の「PFOS」と「PFOA」について、環境省などが24日、水質の目標値について話し合う専門家会議を開き、国際的な基準を参考にするとともに、正式な目標値の設定に向け検討を進めることを確認しました。

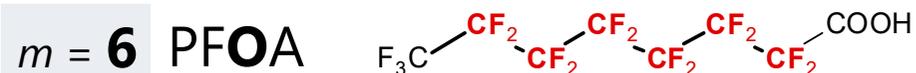
有害性が指摘されている有機フッ素化合物の「PFOS」と「PFOA」は、沖縄県や神奈川県などの、アメリカ軍基地周辺の河川や地下水などから、暫定的な目標値を超える値が相次いで検出されているとみられる。

フッ素の科学はこれから

世界が注目するSDA理論 | 分子科学, 環境化学, 毒性学へ
誰も知らない科学



BAFs = 3,548 (fish)

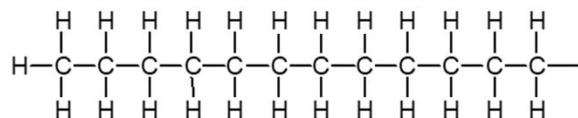


BAFs = 144 (fish)

Environ. Toxicol. Chem. **2021**, *40*, 1530.

① SDA 理論*で PFAS を徹底的に解く

*T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 903.



Alkyl (R)



PFAS: Perfluoroalkyl (R_f) substances

つい最近まで

現在および今後の展開

PFAS
有機化学
(炭化水素の化学)

物理化学 不在

非常に混乱

- 科学技術
- 国際政策

本質が見えない

炭化水素と根本的に異なる科学

PFAS
F の物理化学
SDA 理論

実績

- 大学・環境研
- 化学業界
- 内閣府・OECD

SDA を拡充し
未踏問題を解く

SDGsへの寄与
環境・健康・産業



SDA 理論：PFAS 科学の根幹を作る日本発の世界初

5.2. PFAS 分子種の知見収集の考え方の整理

PFAS 分子種のリスク評価に資する科学的知見の収集の優先度及びグルーピングの妥当性を検討することを目的に、5.1.で整理した PFAS 分子種について、物性、毒性、生産量、汚染実態の情報等を収集・整理した。物性については、stratified dipole arrays (SDA) 理論に基づく検討を行った。毒性については評価機関による評価状況や規制状況に基づく検討、生産量については化学物質審査規制法 (化審法) に基づく製造輸入数量の届出情報、汚染実態については、国内の環境水中モニタリングデータ及び血中濃度測定データを参照した。この他、海外でのモニタリング状況も参照した。

5.2.1 SDA 理論に基づく検討

PFAS は炭化水素化合物と異なるユニークな物理化学的特性を有し、PFAS の特性は SDA 理論により説明できることが報告されている (Hasegawa, 2017⁵)。本調査では、検討会での PFAS 分子種に関する検討に先立ち、長谷川委員より SDA 理論に関する情報提供を受け、PFAS の物性と毒性との関連性について議論を行った。

SDA 理論では、双極子間相互作用がパーフルオロアルキル (R_f) 鎖間の分子集合に直接影響し、理論上 CF₂ 鎖の鎖長 $m \geq 7$ ($m=7$: PFOS) の PFAS では自己集合が起こり、 $m \leq 6$ ($m=6$: PFOA) の PFAS は一分子として挙動すると考えられる。

SDA 理論を参考とした PFAS の毒性の考え方について、検討会での主な意見を以下に示す。

- ✓ PFAS については従来の炭化水素を中心とする考えは当てはまらず、体内動態 (PK 等) について、SDA 理論を考慮した再構築が必要と考えられる。
- ✓ SDA 理論に基づく、PFAS は CF₂ 鎖が 8 以上で自己集合し、理論上毒性は弱まると考えられる。CF₂ 鎖が 8 より短い場合、1 分子としてふるまい、分子としての毒性が発現すると考えられる一方、生体内でのタンパク質や水分が自己集合に与える影響は未解明であり、今後研究が必要である。
- ✓ 動物試験では、CF₂ 鎖が 8 のものより 10 や 11 のもので毒性が強い結果を示す場合もあり、生体内で PFAS は 1 分子としてふるまっている可能性が考えられる。
- ✓ 環境中で検出される濃度レベルでは自己集合が生じるかどうかは不明であり、集合しないまま拡散する可能性も考えられる。
- ✓ 分枝鎖 PFAS についても、部分構造に SDA 理論を適用でき、CF₂ 鎖が短い構造や自己集合を阻害する構造を有すると集合は起こりにくいと考えられる (エーテル構造を有する GenX 等)。
- ✓ エーテル構造を有する PFAS は、エーテル構造部分で結合が切れると化学的に不安定であり、毒性を考える上でのポイントとなると考えられる。

⁵ Hasegawa (2017) Physicochemical Nature of Perfluoroalkyl Compounds Induced by Fluorine. Chem. Rec. 17, 10, 903-917.

内閣府・食品安全委員会

検討会における検討において、PFAS の体内動態や毒性メカニズムについて、SDA 理論もふまえた PFAS 特有の検討が必要と考えられることが確認された。一方で、SDA 理論と毒性メカニズムとの関連性について、生体内でのタンパク質や水分が PFAS 分子の自己集合に与える影響、更には体内における動態等について更なる研究が必要な状況であるとの認識が示された。

2023年5月公開資料

SDA理論のポイント

- 一分子と分子集合系の区別が極めて重要
- vdW力の支配因子：双極子モーメント
- 骨格のねじれ

分子集合を引き起こす本質 | 双極子 >> 分散力

1. イオン間静電相互作用 ($\sim 250 \text{ kJ mol}^{-1}$)

2. 水素結合 ($\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- J. N. Israelachvili in *Intermolecular and Surface Forces, 2nd Ed.*, Academic Press, London, **1991**, pp. 83–136.
- P. Atkins, J. de Paula in *Physical Chemistry, 8th Ed.*, Oxford University Press, Oxford, **2006**, pp. 629–651.

3. van der Waals 力 ($\sim 2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

F. London *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).

炭化水素

i) 分散効果

$$\bar{U}_{\text{dispersion}} = -\frac{3}{4R^6} h\nu_0 \alpha^2$$

F の分子分極率 α は小さい



ii) 誘起効果

$$\bar{U}_{\text{induction}} = -\frac{2}{R^6} \mu^2 \alpha$$



PFAS

iii) 配向効果

$$\bar{U}_{\text{orientation}} = -\frac{1}{3R^6} \frac{\mu^4}{k_B T} (1 + 3 \cos^2 \theta)$$

C-F の双極子モーメント μ は大きい



双極子 vs 分散力

$$\bar{U} = -\frac{1}{R^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_I^2 \mu_{II}^2}{kT} + \mu_I^2 \alpha_{II} + \mu_{II}^2 \alpha_I + \frac{3h}{2} \alpha_I \alpha_{II} \frac{\nu_I \nu_{II}}{\nu_I + \nu_{II}} \right)$$

F. London *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).

TABLE III.—THE THREE CONSTITUENTS OF THE VAN DER WAALS' FORCES.

	$\mu \cdot 10^{18}$ Minkin	$\alpha \cdot 10^{24}$ Miller	$h\nu_0$ (Volts). NIST	Keesom Orientation Effect $\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k293^\circ \cdot 10^{60}}$ [erg cm. ⁶]. (6.96%)	Debye Induction Effect $2\mu^2\alpha \cdot 10^{60}$ [erg cm. ⁶]. (3.44%)	London Dispersion Effect $\frac{3}{2} \alpha^2 h\nu_0 \cdot 10^{60}$ [erg cm. ⁶]. (89.6%)
C-H	0.40	0.652	10.64	0.422	0.209	5.43
CO .	0.12	1.99	14.3	0.0034	0.057	67.5
HI .	0.38	5.4	12	0.35	1.68	382
HBr .	0.78	3.58	13.3	6.2	4.05	176
HCl .	1.03	2.63	13.7	18.6	5.4	105
NH ₃	1.5	2.21	16	84	10	93
H ₂ O .	1.84	1.48	18	190	10	47

炭化水素モデル

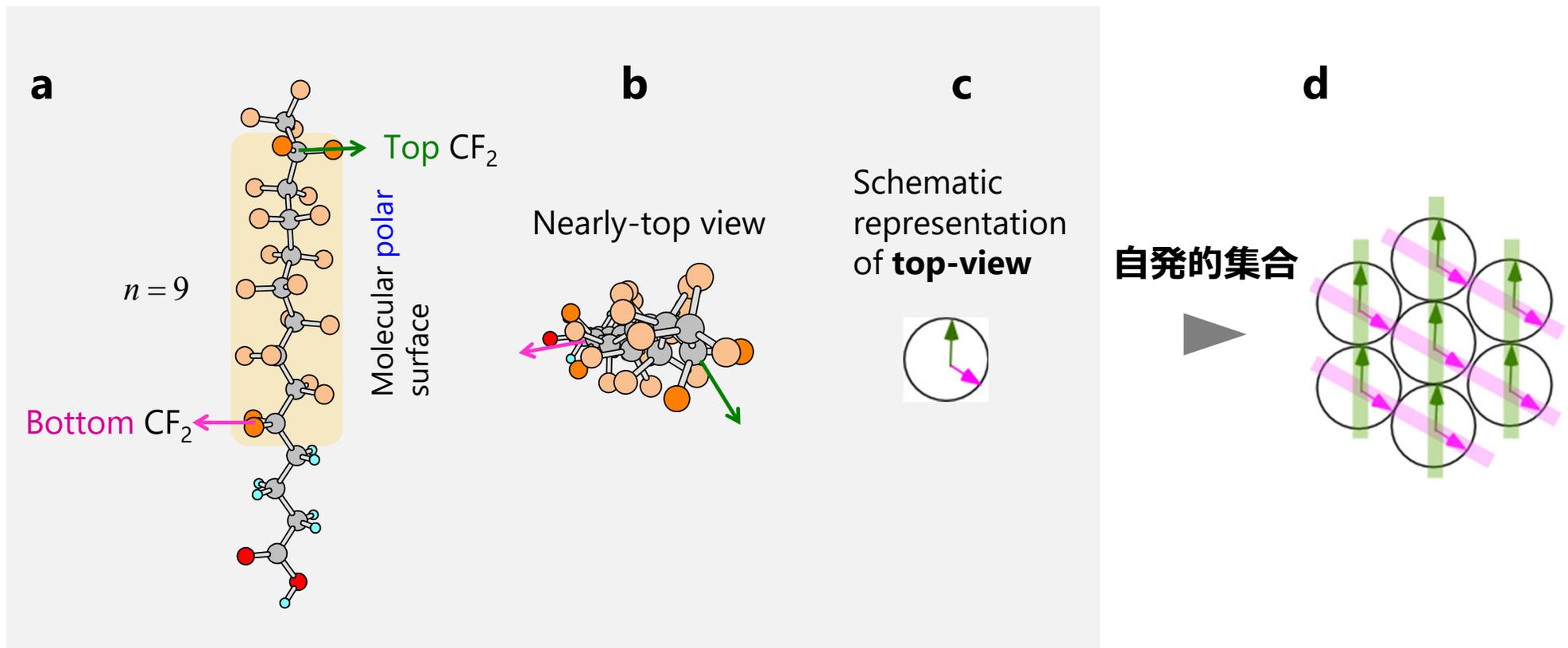
PFASモデル

C-F	1.39	0.555	9.11	61.5 (91.8%)	2.14 (3.20%)	3.37 (5.03%)
	at 293 K			双極子支配		分散力の寄与

"Understanding of the intrinsic difference between normal- and perfluoro-alkyl compounds toward total understanding of material properties"
T. Hasegawa *Chem. Phys. Lett.* **626**, 64 (2015).

3 有機フッ素化学 | 化学の未解明問題解明

1. F の原子半径：分子鎖のねじれ
2. F の電気陰性度：C-F 結合に大きな双極子



SDA (Stratified Dipole-Arrays) 理論

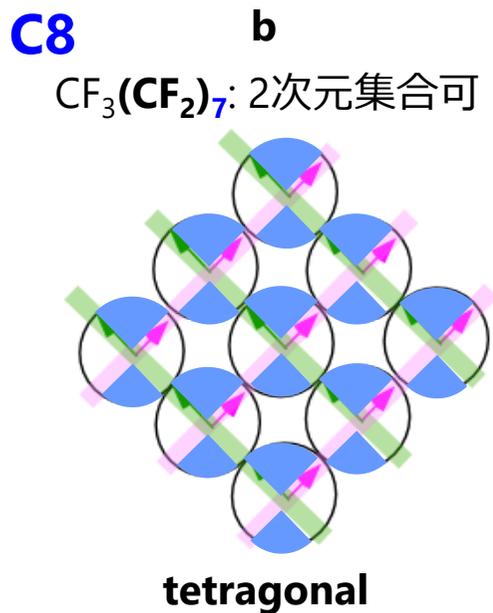
C7 a
CF₃(CF₂)₆ 以下の長さ

自己凝集しない

分極した性質が
むき出しのまま

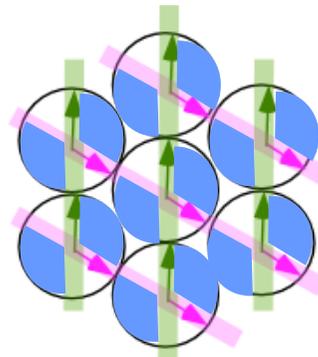
一分子の性質

Deep valley of material properties



$$P = \sum \vec{\mu}_j \approx 0 \quad (\text{マクロな視野})$$

c
CF₃(CF₂)₉ 以上の長さ:
自発的に2次元集合する



$$\frac{2}{\sqrt{3}} : 1$$

R_f favors hexagonal packing

分子自己凝集

世界で初めて
統一的に解明!

1. 撥水・撥油性
2. 高融点
3. 溶媒不溶性
4. 低誘電率
5. 鎖長依存物性
6. 密度変化

- ✓ 化学の長年の未解決問題を解く **SDA理論**
- ✓ フッ素に関連する **新領域を創る** 重要な考え方

Chem. Rec. 2017, 17, 903.



パーフルオロアルキル (R_f) 化合物 | 旧来の化学では説明不可能

分子間相互作用

高融点

強い分子間力

材料表面間の相互作用が弱い

伸ばして抑える
とくっつく

フルオラス性

撥水撥油性

なぜ低表面エネルギー？

C8以上で発現

短鎖では発現せず

フッ素系溶媒
以外に不溶

引き伸ばすと水蒸気が張り付く

振動分光学

IR吸収が異常に強い

ν_{CF} : ラマンがIRより
400 cm^{-1} も低い

ν_{CF} が鎖長とともに
高波数シフト

薄膜にすると表面
モードが現れる

光学物性

低誘電率
(低屈折率)

パーフルオロアルキル (R_f) 化合物 | 世界で初めて**統一的に**説明

分子間相互作用

フルオラス性

振動分光学

光学物性

高融点
強い分子間力

ChemPlusChem
2014

撥水撥油性
なぜ低表面エネルギー？

ChemPlusChem
2014

IR吸収が異常に強い

Chem. Lett.
2015

低誘電率 (低屈折率)

ChemPlusChem
2014

材料表面間の相互作用が弱い

ChemPlusChem
2014

C8以上で発現
短鎖では発現せず

ChemPlusChem
2014

ν_{CF} : ラマンがIRより
400 cm^{-1} も低い

JPC-A
2017

フッ素系溶媒以外に不溶

ChemPlusChem
2014

ν_{CF} が鎖長とともに
高波数シフト

JPC-A
2017

薄膜にすると**表面モード**が現れる

JCP 2020

マクロ (バルク) 物性

伸ばして抑える
とくっつく

Chem. Rec.
2017

引き伸ばすと水蒸気が張り付く

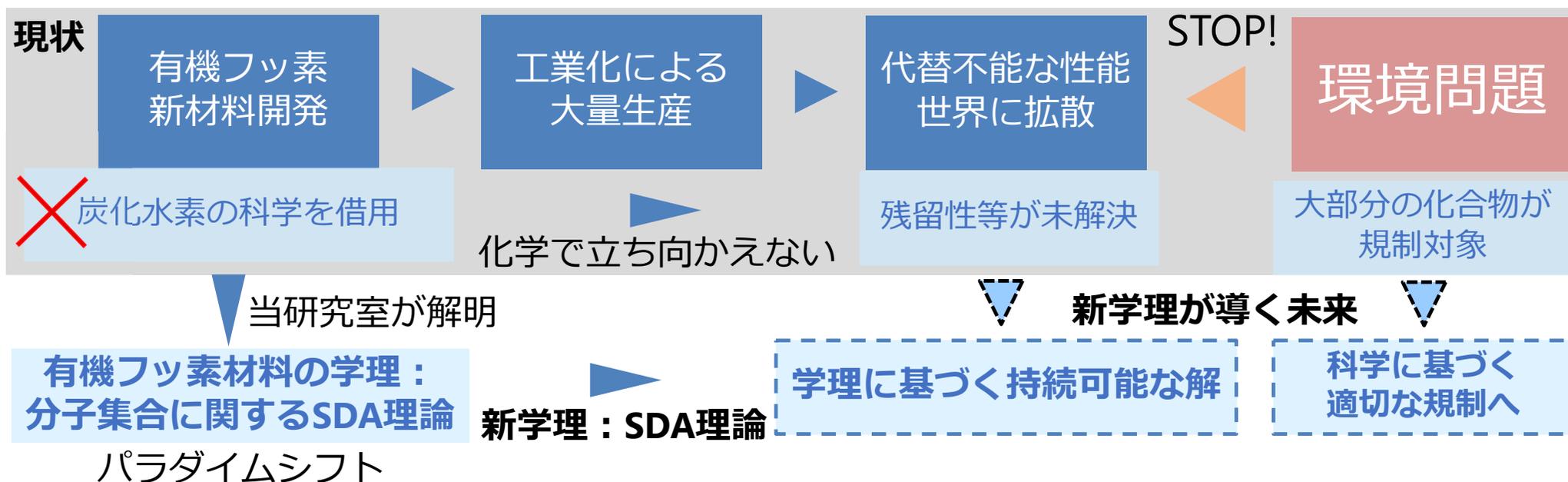
JPC-B
2016

一分子の物性

理解のポイント | **1分子と分子集合系**が極端に異なる物性を示す

SDA理論 | 階層構造の解明で産業と環境の両方を救う

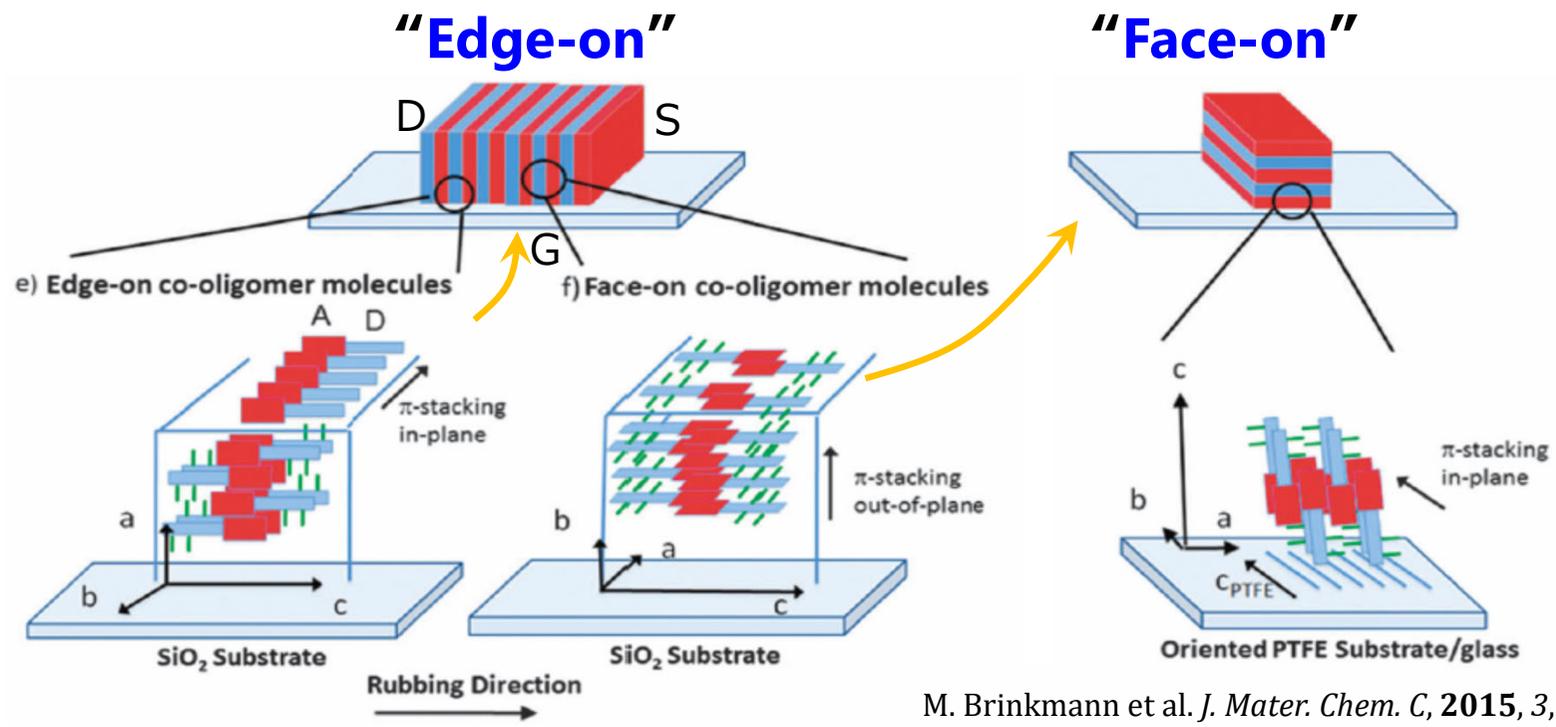
EU指針 (POPs条約) で議論中



化研 | 世界トップの環境：MAIRS, GIXD, AFM-IR, 3Dトモグラフィ

理学が世の中を変える研究へのご参加をお待ちします！

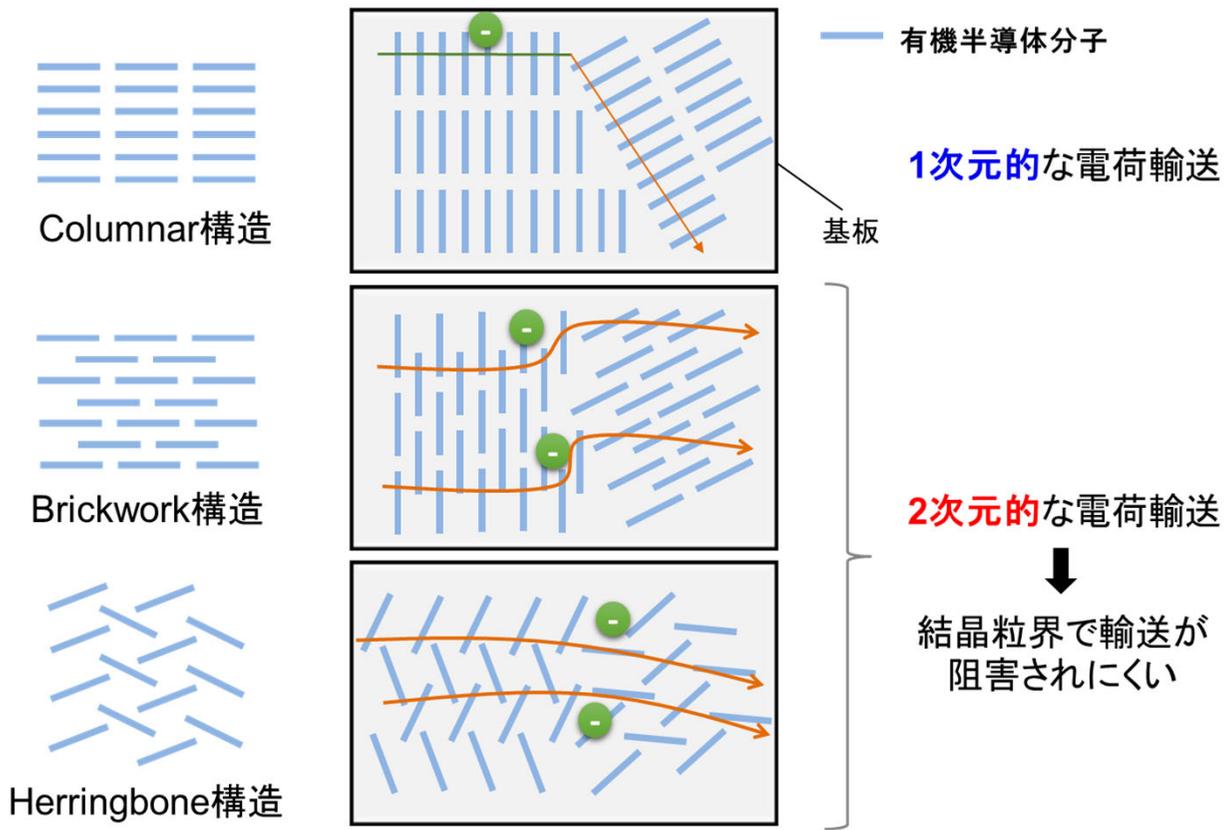
“分子集合系”の構造が物性や目的を大きく変える



M. Brinkmann et al. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 3342.

見てきたような絵の大半が想像図 ▶ **確実な絵に基づいて未来を予測！**

電荷輸送効率の向上に**結晶構造制御**も重要



分子集合系 と 分子1個 を想像ではなく実像で結びつける

我々の常識 | 物性

固体・薄膜

- 融点
- 誘電率・屈折率
- 撥水・撥油性

分子集合構造



絵に描くとき | 分子構造

分子 1 個

- ~~融点~~
- ~~誘電率・屈折率~~
- 撥水・撥油性??

結晶多形 | X線回折法
分子配向 | 分光学的解析

} ともに不可欠

集合構造解析



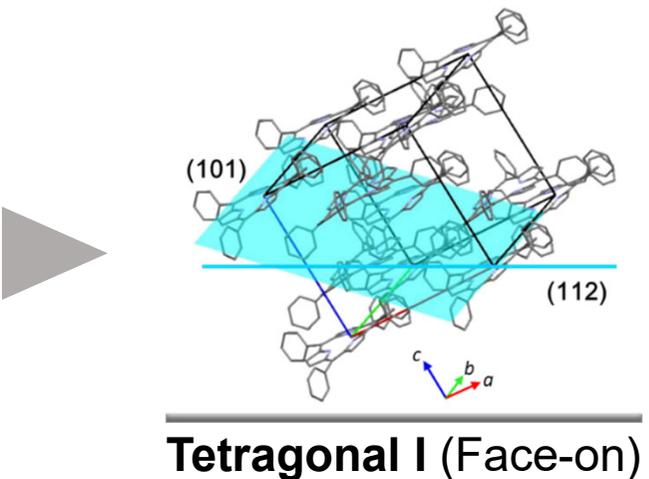
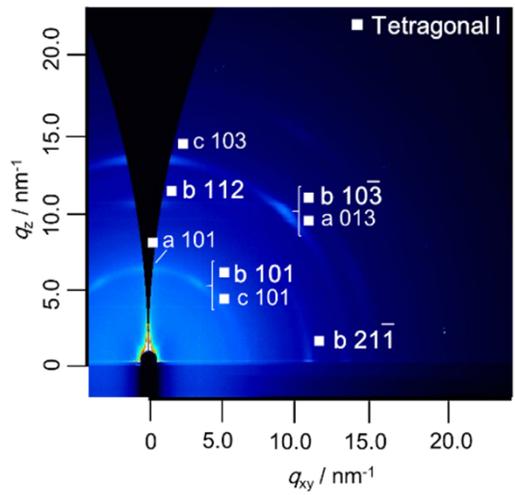
構造の自在な制御



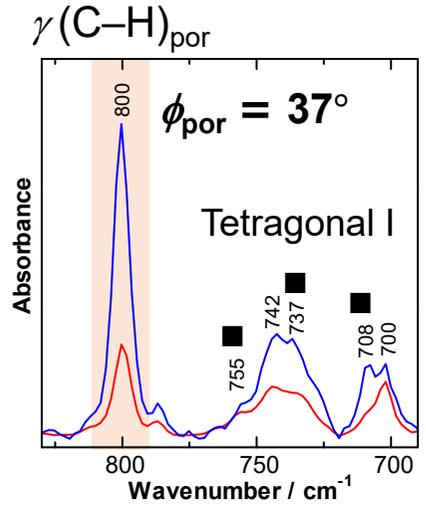
物性の自在な制御

② 経験不要の構造制御へ | 有機半導体

結晶多形 | X線回折法



分子配向 | 分光学的解析

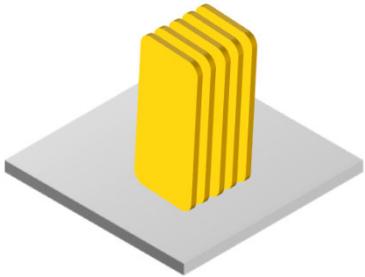


2D-GIXD: 放射光がほぼ不要

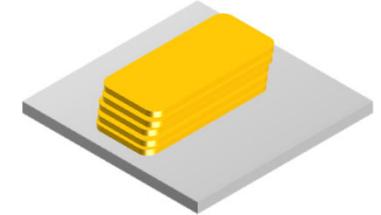
MAIRS: 当研究室で開発

スピコート膜でも定量的に解析できる**世界で唯一の環境**を実現

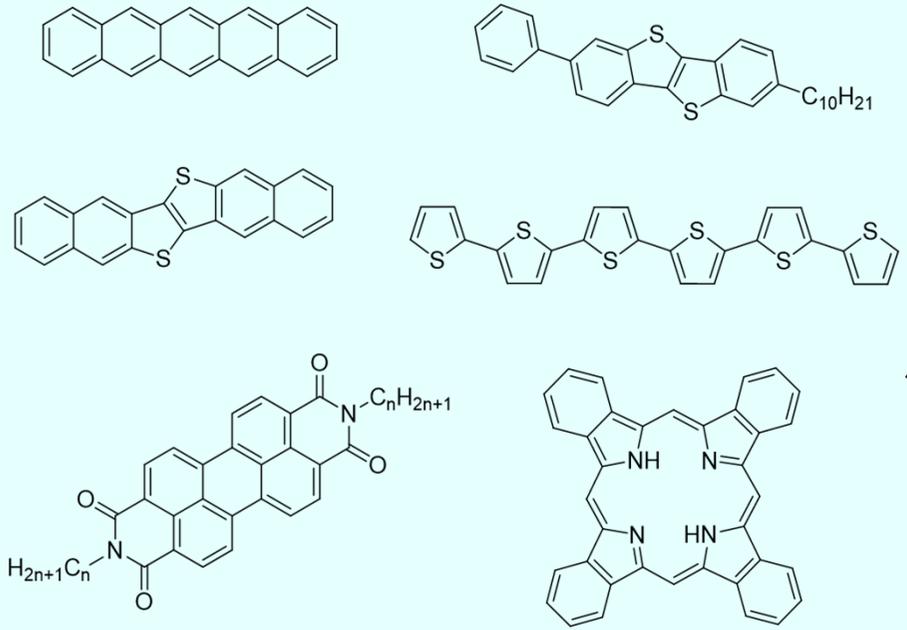
② 経験不要の化学へ | 有機半導体



“物質固有の構造” を乗越える！

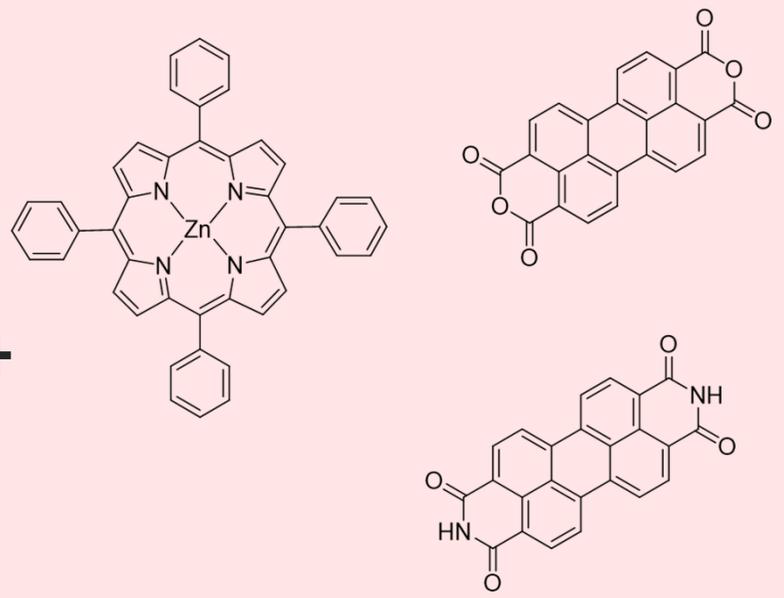


End-on

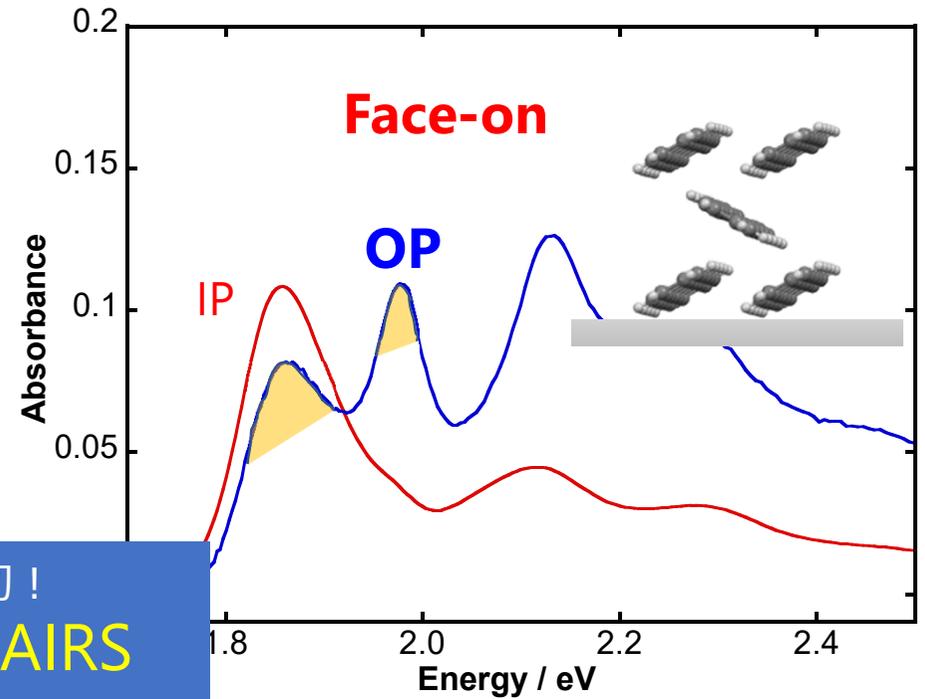
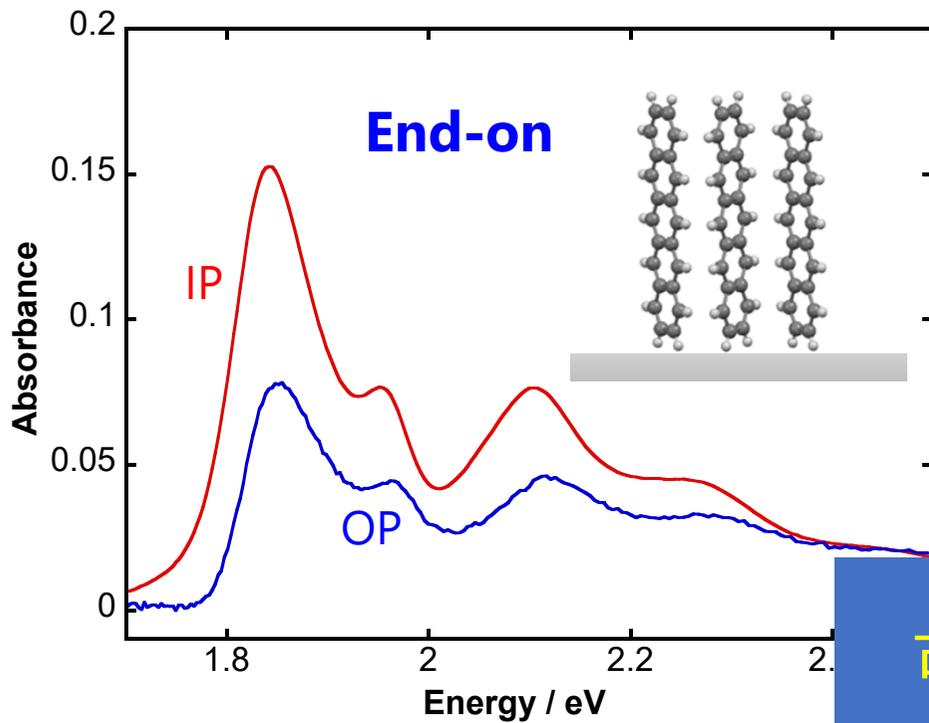


自在な
作り分け

Face-on



② 経験不要の化学へ | 有機半導体



世界初！
可視MAIRS

✓可視スペクトルで**OP**が初めて測れ**ダビドフ分裂**を発見

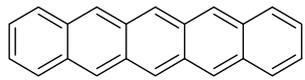
✓ペンタセンの**シリコン**基板上で**Face-on**配向は世界初

Sci. Rep. 2019, 9, 579.



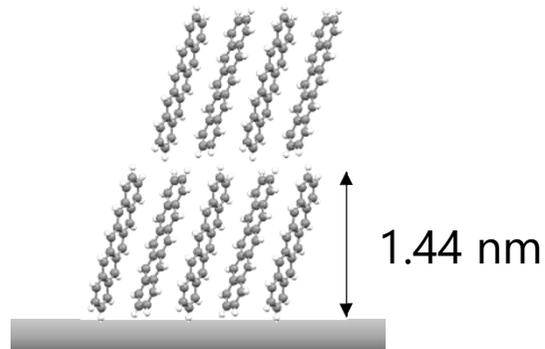
② 経験不要の化学へ | 有機半導体

先行研究

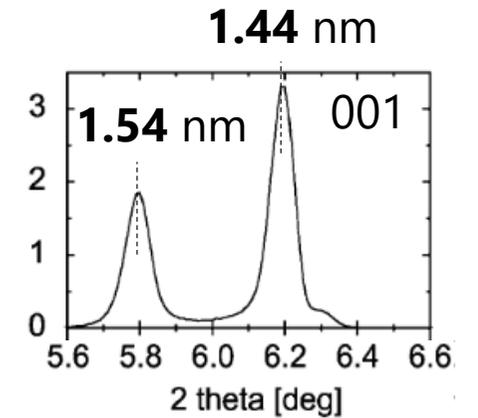
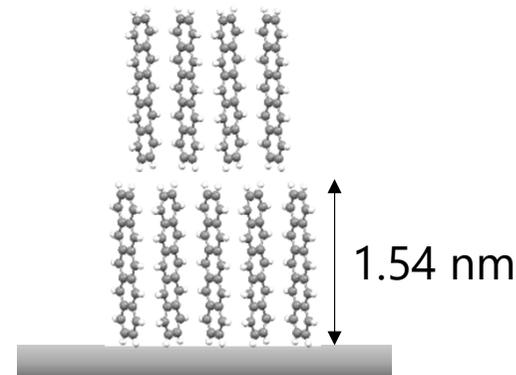


Pentacene

バルク相

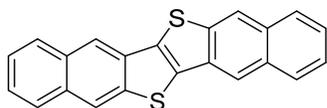


薄膜相



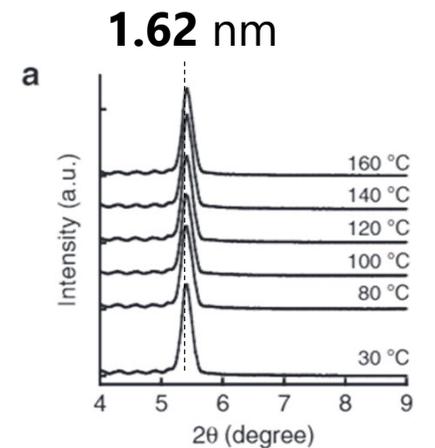
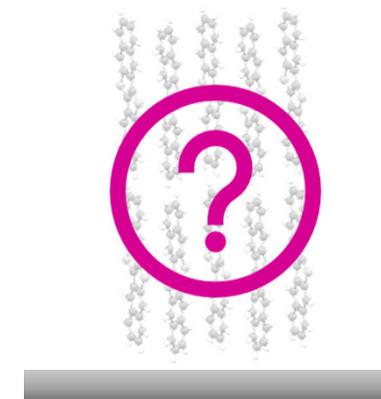
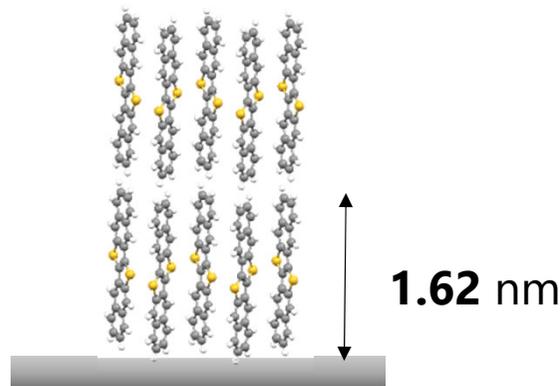
Synth. Met. **2003**, 138, 475.

今回



DNTT

バルク相



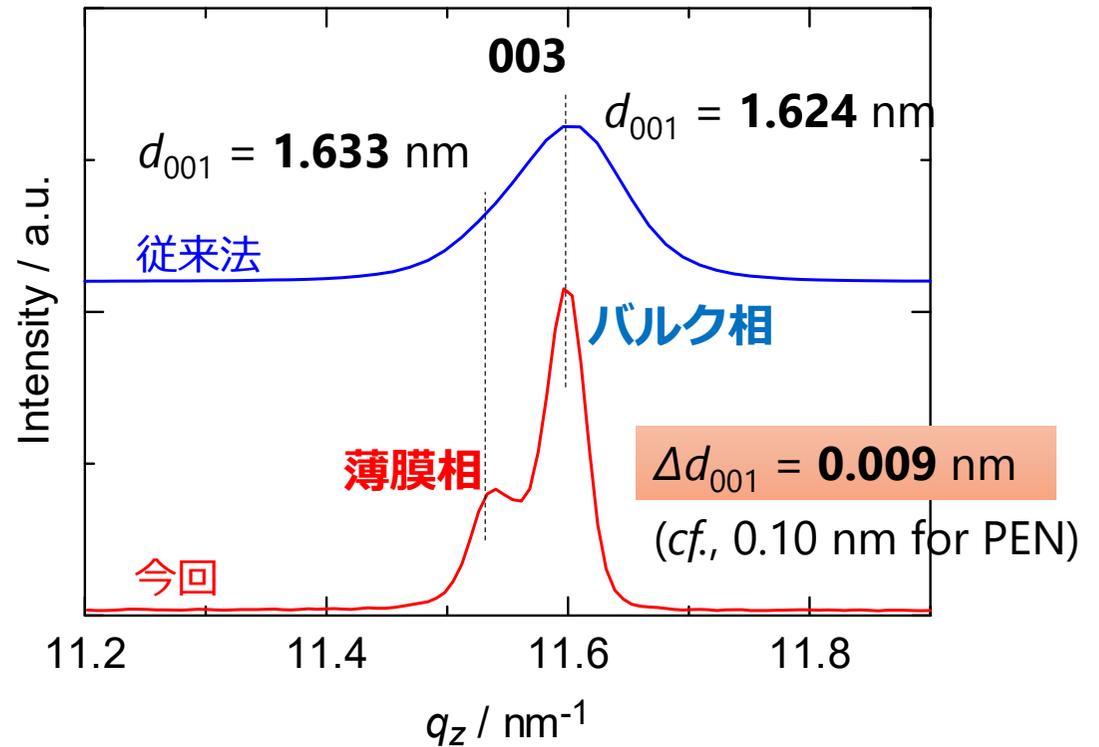
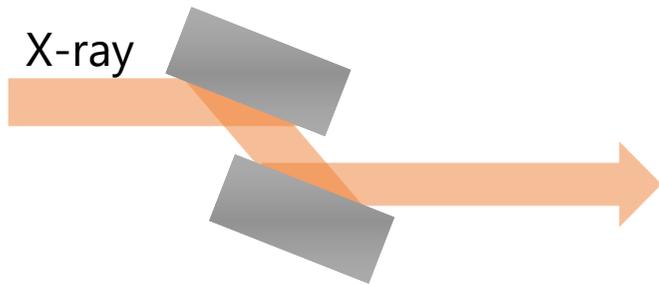
Nat. Commun. **2012**, 3, 723.

② 経験不要の化学へ | 有機半導体

Soller slit (従来法)



Ge monochromator (今回)



✓見逃されていたDNNTTの**薄膜相**を発見

✓**高分解能X線回折**を有機多結晶薄膜に初めて応用

Appl. Phys. Express **2020**, 13, 095505.



赤外 (IR) 分光法のポテンシャル



T. Hasegawa, *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*, Springer, 2017.

③ MAIRS | XRDで測れない非晶を解析できる唯一のツール（研究室オリジナルで社会実装）

一分子の構造 → 分子集合構造 → 新規材料の物性発現

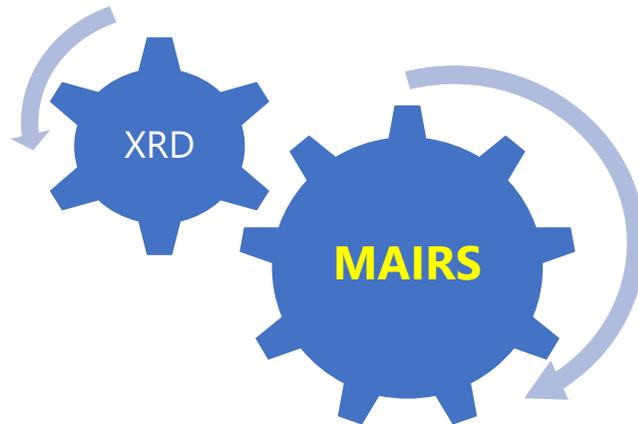
XRD ・ 結晶多形と結晶子の配向

・ 非晶での分子配向解析

MAIRS ・ 非平滑な薄膜も解析可：スピコート膜が扱える

・ 薄膜内部での反応解析が可能

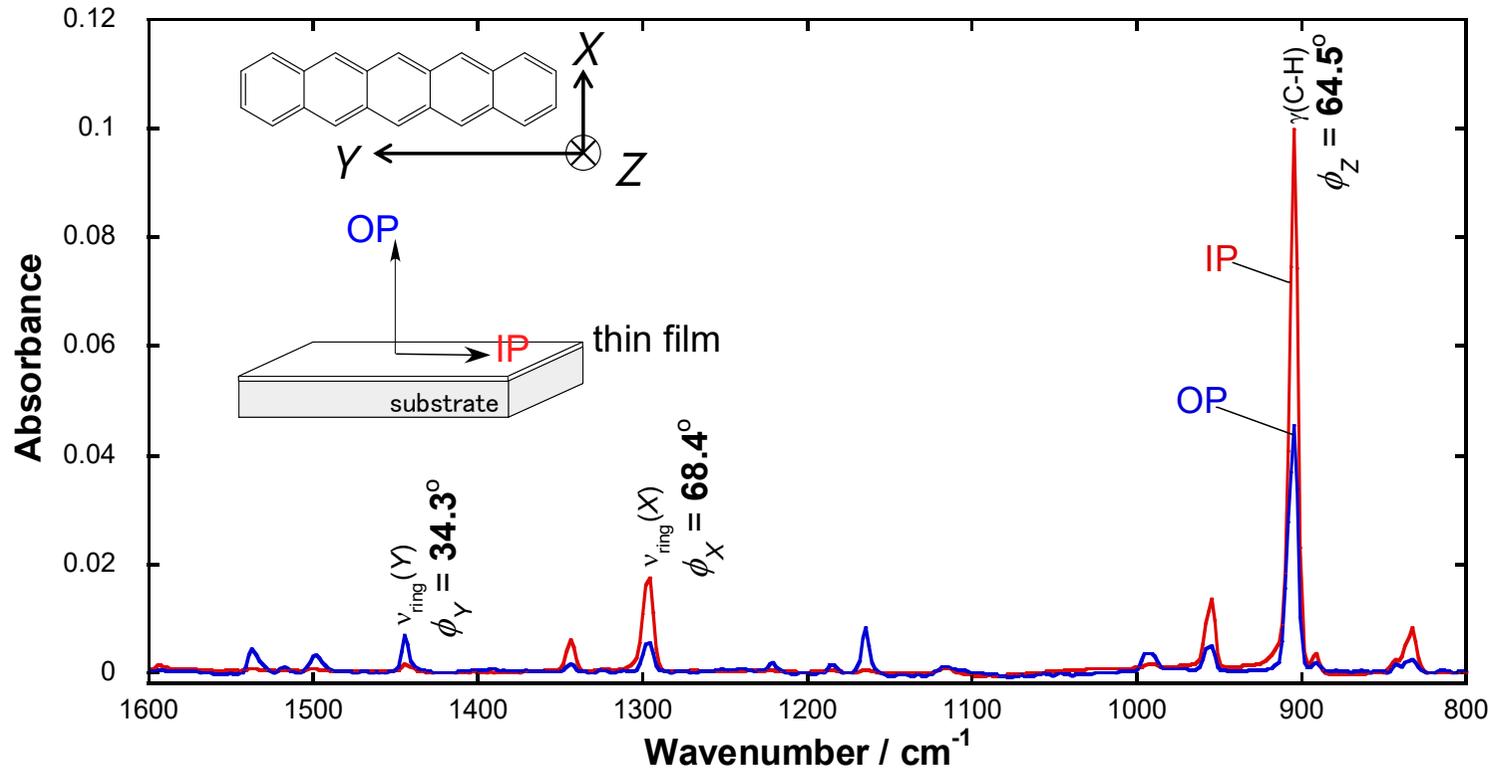
未踏の領域



欠けていたピースの実用化：MAIRS-XRDで結晶から非晶までフルカバー

3 MAIRS | 赤外分光の第二黎明期

ペンタセン蒸着膜 / Si のMAIRSスペクトル



IR 分光法を刷新!

MAIRSで分子配向解析

- 官能基ごとに解析可
- 精度は有効数字3桁
- 結晶化度によらない
- 非平滑膜でも解析可
- 膜中反応解析が可能

$$\phi = \tan^{-1} \sqrt{\frac{2A_{IP}}{A_{OP}}}$$

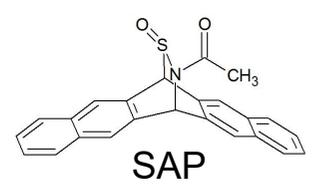


$$\cos^2 \phi_X + \cos^2 \phi_Y + \cos^2 \phi_Z = 1.00$$

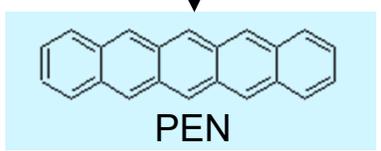
3 MAIRS | 赤外分光の第二黎明期

膜中反応解析が可能 | 今までできなかったこと

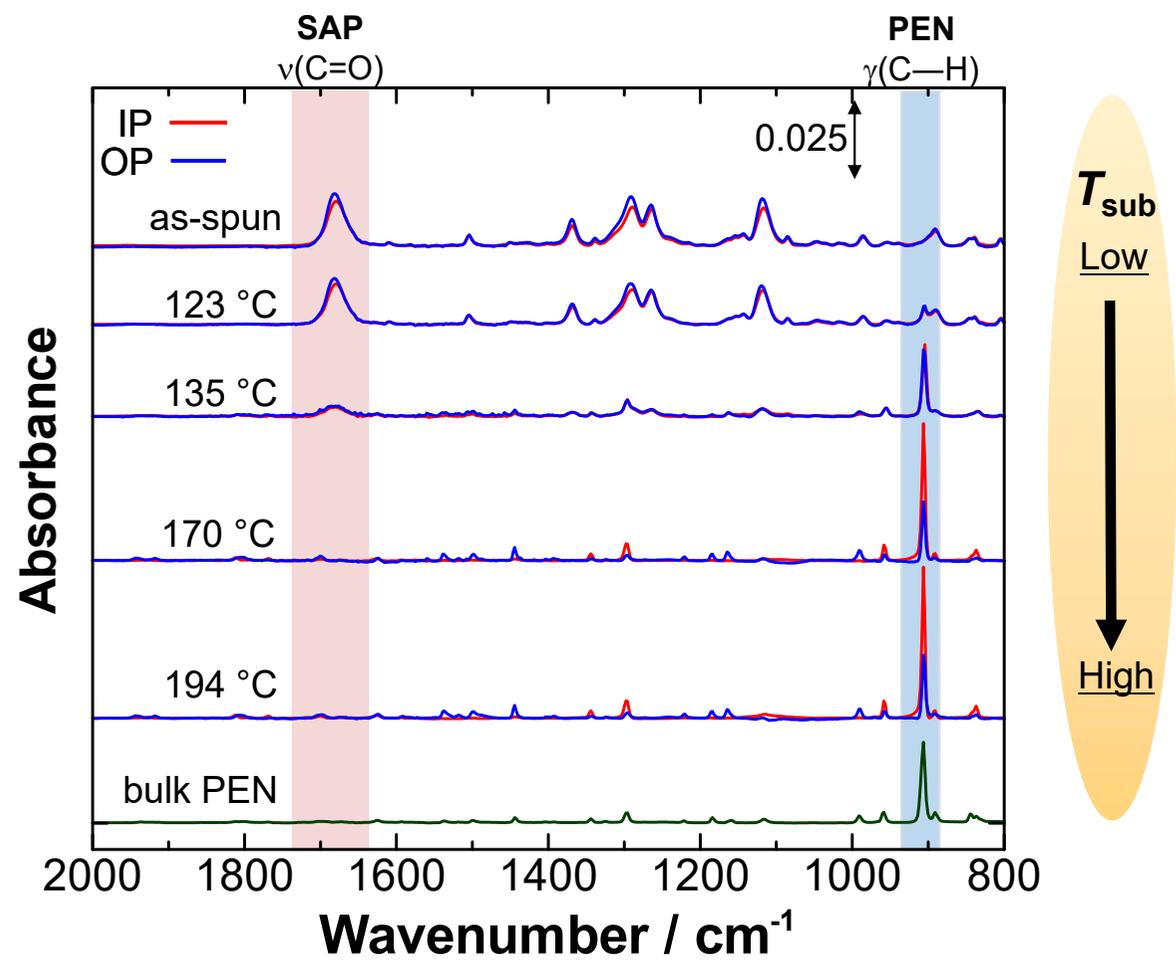
SAP: スピンコート可能



膜中で加熱

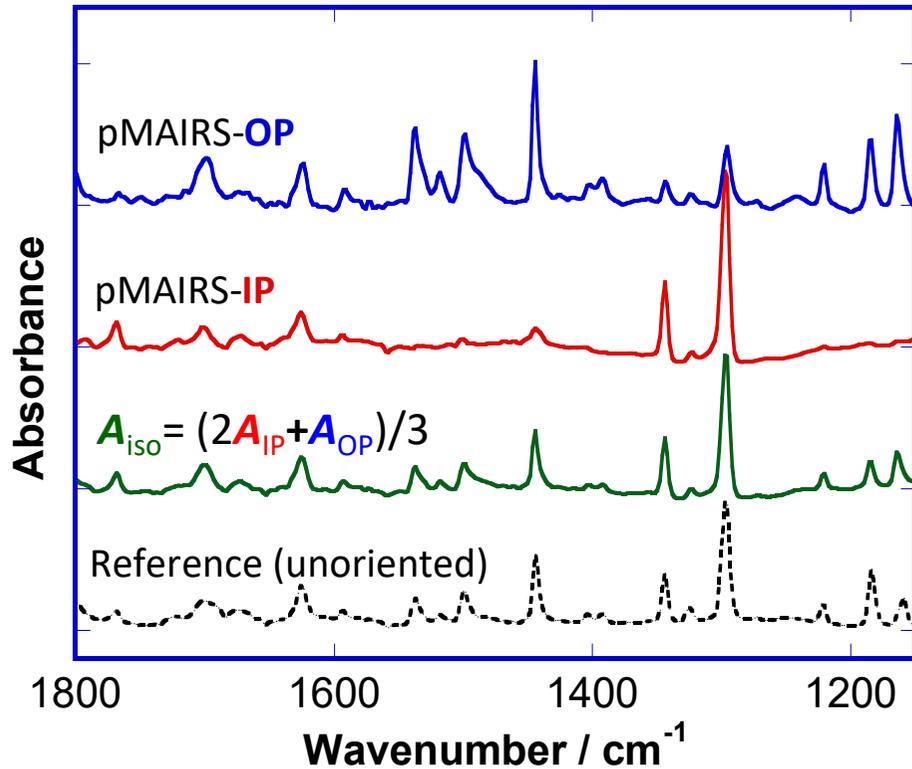


溶媒に不溶

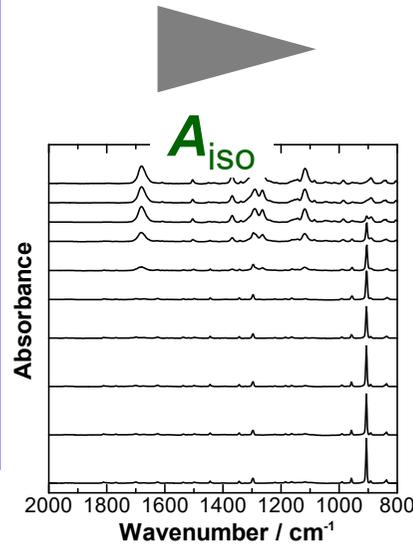


MAIRSの新たな機能 | 分光学の革新

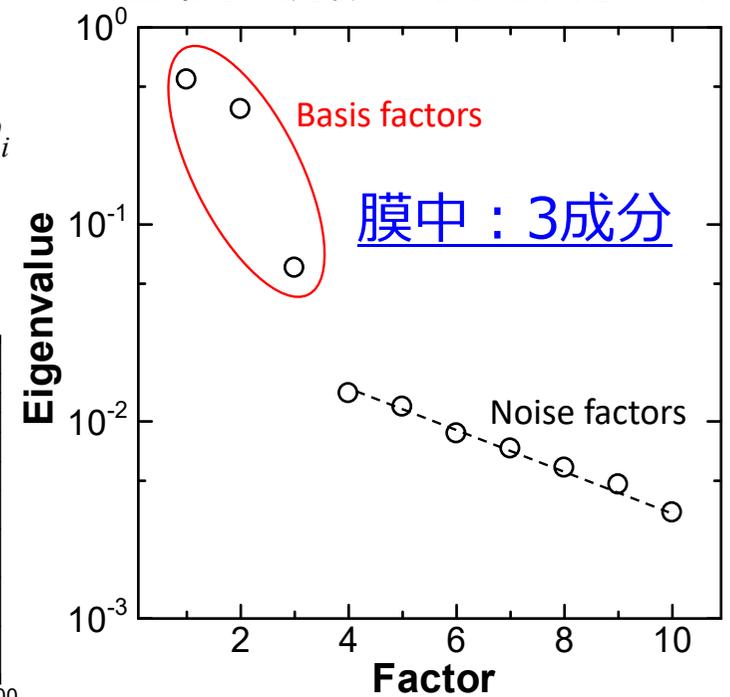
配向を消した A_{iso} スペクトルが得られる



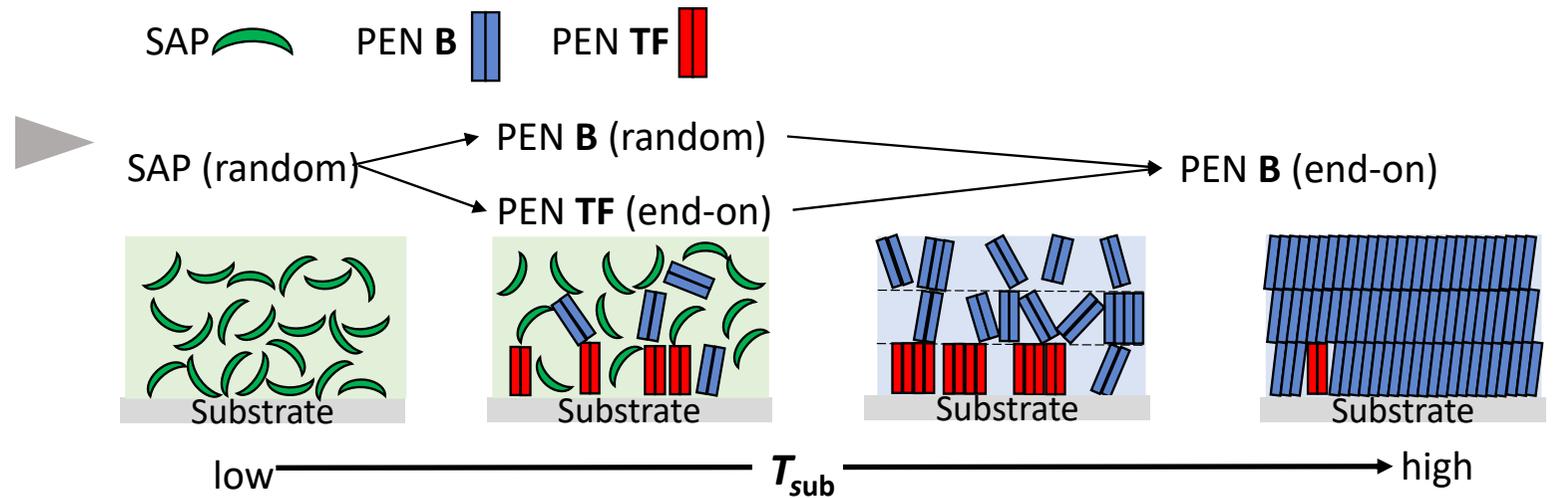
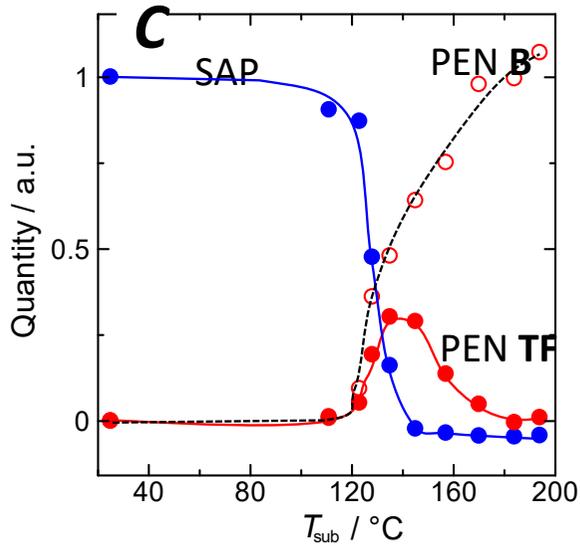
$$\left(A_{iso}^T A_{iso} \right) p_i = \lambda_i p_i$$



A_{iso} による多変量解析で
正確な成分数のあぶり出しに成功



3 MAIRS | 赤外分光の第二黎明期



$$C = A_{\text{iso}} K^T (K K^T)^{-1}$$

多変量解析

✓膜中で配向と反応が同時にわかる**唯一の方法**

✓もはや想像図ではない！

J. Phys. Chem. A **2020**, 124, 2714.



理学研究科・機能性界面解析分科 | 化研

世界に注目される理学
PFASの分子科学

経験不要の構造制御へ
有機半導体

薄膜構造解析の最先端
MAIRS: 非晶科学

世界トップの
集合構造解析 ▶ **世界初の理論を発展** ▶ **理学が世の中を変える**

理学研究科・機能性界面解析分科 | 化研

世界に注目される**SDA理論**
PFASの分子科学

経験不要の構造制御へ
薄膜デバイスの革新

薄膜構造解析の最先端
トランススケール解析

世界トップの
集合構造解析 ▶ **世界初の理論を発展** ▶ **理学が世の中を変える**

分子集合系の新しい化学を開拓

- **当研究室が見出したSDA理論**の拡張でPFAS科学を革新する
- 有機薄膜太陽電池・半導体の**分子集合構造を自在に制御**
- **分光学, 結晶学, 多変量解析**, 界面化学, 分子設計, などに没頭できる

1 研究活動の徹底サポート

- ✓ ほぼ全員の学生がM1の間に学会発表を経験
- ✓ 学振特別研究員（DC）：博士学生全員採択

2 就職活動にも使えるプレゼン力・文章力が身に付く

- ✓ 主要な就職先：東レ、ダイキン工業、住友電工、サカタインクス、キオクシアなど

3 出身大学/高専・バックボーンは不問

- ✓ **出身大学/高専**：京大理化・東北大学・慶應大学・東京都立大・千葉大学・神戸大学・同志社大学・大阪府立大学・大阪教育大学・熊本大学・熊本高専
- ✓ **バックボーン**：有機合成化学、無機化学、物理化学、電気化学、環境化学

研究室見学随時歓迎（オンライン可）

