

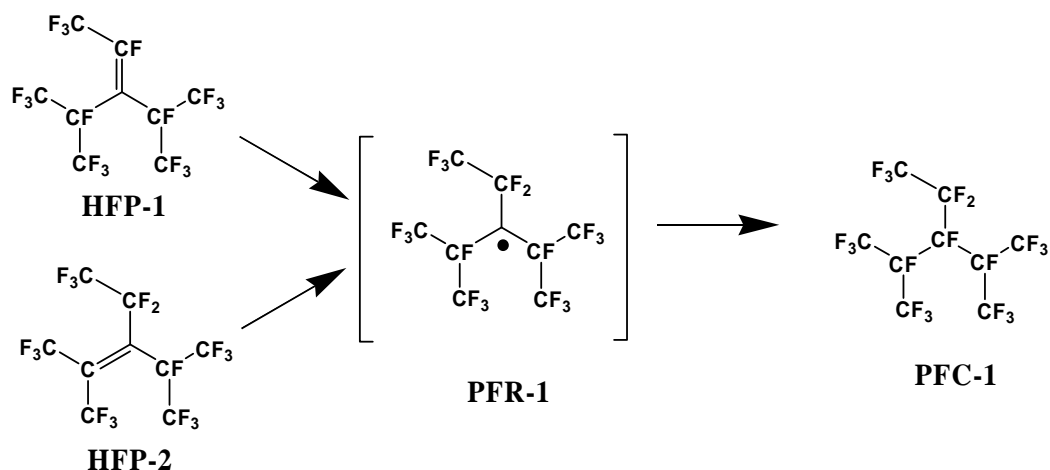
## 4C16

### フッ素化反応における反応中間体ラジカル生成メカニズムと分子構造

(産総研\*, 九大先導研\*\*) ○小野泰蔵\*, 深谷治彦\*, 園田高明\*\*

#### 【序】

我々は以前にフッ素樹脂の原料であるヘキサフルオロプロペンの三量体 **HFP-1** (Perfluoro-4-methyl-3-isopropyl-2-pentene) と **HFP-2** (Perfluoro-3-ethyl-2,4-dimethyl-2-pentene) の混合物を直接フッ素化すると中間体ラジカル **PFR-1** (perfluoro-3-ethyl-2,4-dimethyl-3-pentyl) を経てフッ素が付加した飽和体 **PFC-1** (perfluoro-3-ethyl-2,4-dimethylpentane) となることを報告した(**Fig. 1**)<sup>1)</sup>。本反応で得られる反応中間体ラジカルは、ガスクロマトグラフィーで分析可能な程に安定であることから、その物性や応用に興味を持たれるが<sup>2)</sup>、今回は、出発原料の **HFP-1** と **HFP-2** のフッ素化反応速度について検討を行い、perfluoroolefin の構造とフッ素ガスの反応に関するメカニズムについて考察を行った。



**Fig. 1** HFP混合物の直接フッ素化反応による中間体ラジカルとフッ素付加体の生成反応

#### 【実験】

**HFP-1** と **HFP-2** の混合物 (**HFP-1** ; 6.8%, **HFP-2** ; 91.4%, perfluoro-unknown; 1.2%) を 28℃ で 100%のフッ素ガスが常に過剰量存在するようにバブリングしながら直接フッ素化反応を行った。反応生成物については、液相として Fomblin を用い、固定相として Gas Chrom RZ を用いたガスクロマトグラフィーで分析を行った。**HFP-1** と **HFP-2** の消失、生成物の生成割合は、全ての成分の相対感度が等しいことから面積比率より求めた。

#### 【結果と考察】

**HFP-1** と **HFP-2** の消失過程の時間変化を **Fig.2** および、**Fig.3** に示した。**Fig. 2** は片対数プロットで (縦軸を対数表示)、**HFP-1** の量が時間に対して直線的に減衰していた。従って、**HFP-1** については一次の反応であることが判った。一方、**Fig.3** から、**HFP-2** については0次の反応と考えられた。

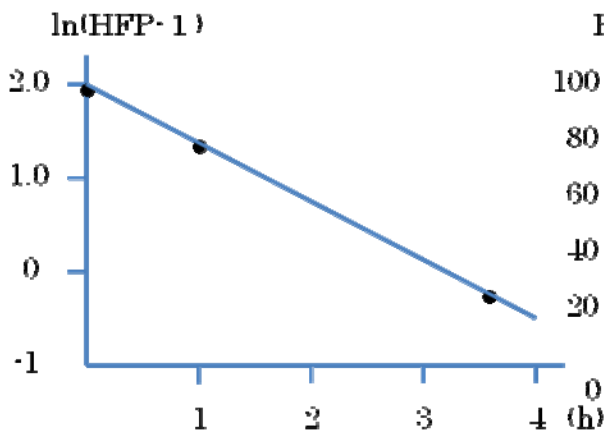


Fig. 2 フッ素化反応時のHFP-1の経時変化

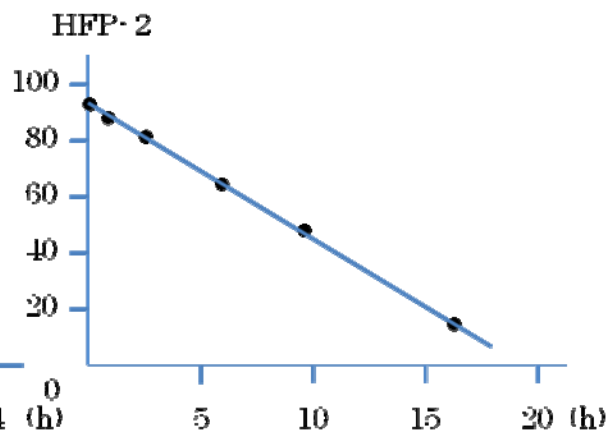


Fig. 3 フッ素化反応時のHFP-2の経時変化

ア prioriに考えられる5つの素反応過程を Fig.4 に示した。反応次数に関する実験結果は、5つの素過程のうち (1) (2) (4) (5) のみに関与し、(5) の平衡はフッ素分子側に大きくずれていると仮定することで定性的には説明できる。すなわち、**HFP-1** のフッ素化は(2) の素反応過程のフッ素ラジカルとの反応だけでなく、フッ素分子との反応でも進行する(素反応1) のに対し、**HFP-2** は分子状フッ素とは反応せず、(4) の素反応過程に示したようにフッ素ラジカルとのみ反応すると仮定して説明できる。フッ素ガスは紫外領域のみに吸収があり、可視光下では(5) の平衡は極端に原系側によっており、室温付近ではフッ素ラジカルはほとんど存在しないことが知られている<sup>3)</sup>。基質分子の立体障害とフッ素化との関係について、さらに多くの例を紹介し、本フッ素化メカニズムの妥当性について議論をする予定である。

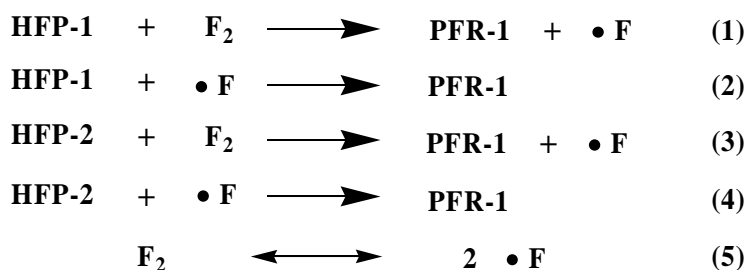


Fig. 4 HFP-1 とHFP-2の直接フッ素化反応における素反応過程

#### 【文献】

- 1) a) K. V. Scherer, Jr., T. Ono, K. Yamanouchi, R. Fernandez and P. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 718-719 (1985); (b) T. Ono, H. Fukaya, M. Nishida, N. Terasawa, and T. Abe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1579-1580 (1996).
- 2) T. Ono, H. Fukaya, E. Hayashi, H. Saida, T. Abe, P. B. Henderson, R. E. Fernandez, and K. V. Scherer, *J. Fluorine Chem.* **97**, 173-182 (1999).
- 3) R. N. Doescher, *J. Chem. Phys.* **20**, 330-334 (1952).