

フッ素置換エチレン誘導体の π -結合強度に関する計算化学的解析○内丸 忠文^{1,2}, 都築 誠二³, 陳 亮¹, 水門 潤治¹¹産総研機能化学, ²未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, ³産総研機能材料

t-uchimaru@aist.go.jp

【諸言】最近、エアコンなど冷凍空調機器向けの新たな冷媒として、分子内に C=C 二重結合とフッ素原子を含む不飽和化合物 (hydrofluoroolefin: HFO) が検討されている。一方、二重結合へのフッ素原子の導入が、大気中分解速度など反応性に与える影響は明らかにされていない。一般に、エチレン分子にフッ素等のハロゲン原子が導入されると、C=C 二重結合に対するラジカル付加反応の熱力学収支が大きく変化することが知られている。例えば、テトラフルオロエチレンのポリメリゼーションや4員環への二量化反応は、対応するエチレンの反応に比べて C2 ユニットあたり、16~18 kcal/mol 発熱量が大きいと報告されている。こうした付加反応の熱力学収支の変化は、フッ素原子の導入により二重結合の π -結合強度が少なからず変化することを示唆している。本研究では、HFO 開発の一環として、エチレンと6つのフルオロエチレン誘導体 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、*cis*- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、*trans*- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に着目し、計算化学的アプローチによって、フッ素原子による置換と C=C 二重結合の π 結合強度の間の関係を調査した。

【計算方法】二重結合の π -結合強度は、C=C 二重結合の熱的な回転の Barrier height によって見積もることができる。そこで、C=C 二重結合の σ , π , π^* , σ^* の4軌道を active space に含む CASSCF(4,4)計算によって、C=C 二重結合の熱的な回転のポテンシャルエネルギー面を追跡し、CASPT2 計算や CASPT2-F12 計算によって回転の Barrier height を見積もった。そして、フルオロエチレン誘導体の π -結合強度を相互に比べるとともに、エチレンの π -結合強度と比較した。計算は、Gaussian09 および Molpro 2012 を用いて行った。

【結果・考察】図1に C=C 二重結合の熱的な回転の Barrier height の計算結果を図示する。計算結果は、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ の π -結合が、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の π -結合よりも強く、フルオロエチレン誘導体の中で最も強い π -結合であることを示唆する。そして、 π -結合は、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ からフッ素原子の数が増えるにつれ弱くなる傾向にあり、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ の π -結合強度は $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ に比べて 10~15 kcal/mol 程度小さくなることが示された。当日は、フッ素原子による置換と π -結合強度の関連の詳細や Benson の方法論^[1]による π -結合強度の見積もりの結果についても議論する。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の一環として実施した。

[1] Benson, S. W. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 502-518.

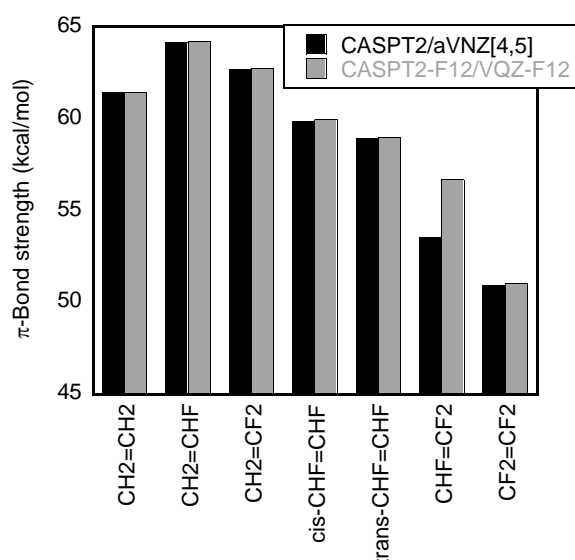


Figure 1. Thermal rotational barrier heights calculated at the computational levels of CASPT2/aug-cc-pVnZ (extrapolated to the CBS limit) and CASPT2-F12/cc-pVQZ-F12.