含フッ素オレフィンのラジカル付加反応

犬 飼 鑑*

The Radical Addition Reactions of Fluorine Containing Olefins.

Kan INUKAI*

I. ま え が き

有機フッ素化合物は他の有機ハロゲン化合物に見られない特異な化学的、物理的性質を持つことが認められ、現在ポリマー（樹脂、ゴムなど）、冷媒（フロンガス）の他に溶剤、噴霧剤、発泡剤や繊維処理剤、界面活性剤、医薬、農薬または染料などとして用いられており、今後応用分野はますます拡がるものと考えられている¹⁾。有機フッ素化合物の特性は主として次の原因によるものと考えられている。(1) フッ素の電気陰性度が大きいこと。F 4.0, Cl 3.0, Br 2.8, I 2.5。(2) 炭素-フッ素結合が安定であること。結合解離エネルギー (Kcal/mol) : C-F 105.4, C-Cl 78.5, C-Br 65.9, C-I 57.4。(3) フッ素原子のサイズが小さいこと。van der Waals 半径 (Å) : H 1.2, F 1.35, Cl 1.80, Br 1.95。

有機フッ素化合物の合成法も他のハロゲン化合物のそれとは異なる面が多く、フッ素化反応は一般的に困難且つ特異的である。このため合成目的である炭素数の多い比較複雑な構造の化合物をうるためには、簡単なフッ素化合物を出発原料として使用するのが好ましく、中間工程でのフッ素化では目的物が得られにくい場合が多いようである。これらの点より、現在工業的に製造されているフロン類は第一次の出発原料として適当であり、この熱分解または脱ハロゲン化により合成できる含フッ素オレフィンにより高度な有機フッ素化合物を合成する原料として学問的にも、工業的にも非常に有用なものである。

含フッ素オレフィンは通常のオレフィンと同様にC=C結合を利用していろいろの反応を行なうことができる。

電気陰性度の大きいフッ素原子が入っているため、二重結合の電子密度が通常のオレフィンより小さく、求核付加反応、環化反応^{1,2,3)}が容易で特徴的である。しかしラジカル付加反応も比較的容易に起こり、いろいろな化合物が合成されている。著者らは含フッ素オレフィンのラジカル付加反応による新しい化合物の合成について以前より研究を進めているので、本稿ではこれらを中心に記述することとした。

II. 合成原料としての含フッ素オレフィン

現在含フッ素ポリマー用のモノマーとして工業的に製造されている含フッ素オレフィンは四フッ化エチレン ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、三フッ化塩化エチレン ($\text{CF}_2=\text{CFCl}$)、六フッ化プロピレン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$)、フッ化ビニリデン ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$)、フッ化ビニル ($\text{CH}_2=\text{CHF}$) などである。これらはフロン類の熱分解反応または脱塩素反応など^{1,3)}により製造されている。

これらの他に、重合用モノマーとして、または合成の出発原料として合成されている含フッ素オレフィンもいろいろある。二、三の例をあげればジクロルジフルオルエチレン ($\text{CFCl}=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$)、三フッ化エチレン ($\text{CF}_2=\text{CHF}$)、含フッ素シクロブテン類

などで、その合成法は上記の例とほとんど同一の方法によっている^{1,3)}。

* 工業技術院名古屋工業技術試験所 ()

* Government Industrial Research Institute, Nagoya. ()

脱塩素反応はアルコール溶媒中、亜鉛末と加熱することにより容易に進行する。

III. ラジカル付加反応

含フッ素オレフィンと付加試薬とのラジカル付加反応^{3,4)}については現在までかなりの報告が発表されており、一般は通常のオレフィンの場合と同様に、過酸化物、熱、光または γ 線によって円滑に、また容易に進行する。反応における特徴を強いてあげれば、(i) フッ素の電子吸引性により、C=C結合の電子密度が小さいため、反応は求核的となり、分子内に電子吸引性基を持つ付加試薬（たとえばカルボン酸誘導体など）の付加は困難となり、目的物が得られたとしてもその収率は悪い。(ii) フッ素の置換による立体障害はほとんど認められない。(iii) 反応においてフッ素のラジカル的な離脱は起らないようである。(iv) 非対称オレフィンの場合には、

付加の方向はオレフィンの極性および反応の中間ラジカルの共鳴安定化能（置換基の安定化： $\text{Cl} > \text{F} > \text{H}$ ）により決まる。

以下に付加試薬の種類によって述べる。

1. アルコールとの付加 アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-および2-プロパノールが用いられている。含フッ素オレフィンのうち、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレンとの反応ではいろいろな過酸化物、アゾビス化合物が開始剤として用いられるが、いずれの場合にもテロメル化反応が起こり、1:1付加物のみは生成しない。他の使用されているオレフィンの場合は1:1付加が主反応である。メタノールとの付加の例を表1にあげる。

エタノール、プロパノールとの付加においてもほぼ同一の含フッ素オレフィンが使用されて、対応する付加物が得られている。

表1の $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ の場合には開始剤によりテロマー、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ の n の分布が異なってくる。たとえばジエチルペルオキシドでは $n=1\sim 12$ 、 t -ブチルオク

表1 メタノールとの付加

オレフィン	開始剤	生成物	収率(%)	文献
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	過酸化物, アゾ化合物	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$		5), 6)
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	アゾビス	$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl})_n\text{CH}_2\text{OH}$		5)
$\text{CFCl}=\text{CFCl}$	γ 線	$\text{CHFClCFClCH}_2\text{OH}$	16	7)
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$	"	$\begin{cases} \text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{H}(\text{CCl}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	4 2	"
$\text{CCl}_2=\text{CFCl}$	"	$\text{CHCl}_2\text{CFClCH}_2\text{OH}$	13	"
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	"	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76	8)
"	BPO	"	90	9)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CF}_2$	"	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76	"
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	"	$\text{CF}_3\text{CHFCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	70	"
$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CF}=\text{CF}_2$ ($n: 3\sim 7$)	"	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	85~90	"
γ 線	(cis + trans)	85	10)
"	(cis + trans) 57 + 43	21	11)
BPO	(cis + trans)	80	12)
γ 線		29	11)

チルペルオキシドでは $n=1\sim 8$ となり、また γ 線¹³⁾でもテロメル化が起こる。このテロメルアルコールは du Pont より市販されており、合成中間体として有用なものである。たとえば過マンガン酸カリウムで容易に酸化されて対応するカルボン酸を与える¹⁴⁾。

このカルボン酸の $n=1$ のものは農薬として、また $n=3\sim 5$ のものは含フッ素ポリマーの重合における乳化剤として使用されている。

また $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ とエタノールとの γ 線照射下での付加では 99% の収率で対応する 1:1 付加物が得られるが⁹⁾、これは次の反応式に示すように、新しい含フッ素オレフィンに誘導¹⁵⁾することができる。

このペンタジエンは γ 線の照射により、1,4-重合して白色固体ポリマーとなる¹⁶⁾。 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ とエタノールとを $400\sim 700^\circ\text{C}$ の反応管を通過させると、次のように

反応し、これも含フッ素ブタジエンの原料となる¹⁷⁾。

このようなラジカル付加生成物を利用して新しいオレフィンへ誘導することは他の場合にも円滑に進むようであり、たとえば次式の例^{10),18)}もある。

生成物はラジカル重合によって透明性、熱安定性の良好なポリマーとなる¹⁹⁾。

2. アルデヒドとの付加 アルデヒドとの付加反応はあまり研究されていない。現在までの研究を表2にまとめて示す。

表2の例のほか、 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ ^{21,22)}、 $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ ^{21,22)}、

表2 アルデヒドとの付加

オレフィン	アルデヒド	開始剤	生成物	収率(%)	文献
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	CH_3CHO	U.V.	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{COCH}_3$	7.2	20)
			$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHCH}_3$	2.8	
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	"	"	$\text{CHFClCF}_2\text{COCH}_3$	10	"
			$\text{CFCl}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{OCHCH}_3$	1.3	
$\text{CF}_2=\text{CFBr}$	"	"	$\text{CHBrCF}_2\text{COCH}_3$	20.3	"
			$\text{CFBrCF}_2\cdot\text{OCHCH}_3$	1.1	
$\text{CFCl}=\text{CFCl}$	"	BPO	CHFClCFClCOCH_3	20	21)
"	"	γ 線	"	5	22)
"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	BPO	$\text{CHFClCFClCOC}_2\text{H}_5$	15	21)
"	"	γ 線	"	23	22)
"	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	BPO	$\text{CHFClCFClCOC}_3\text{H}_7$	17	21)
"	"	γ 線	"	32	22)
"	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	BPO	$\text{CHFClCFClCOCH}(\text{CH}_3)_2$	3	21)
"	"	γ 線	$\text{CHFClCFClCH}(\text{CH}_3)_2$	15	
"	"	γ 線	$\text{CHFClCFClCOCH}(\text{CH}_3)_2$	17	22)
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$	CH_3CHO	BPO	$\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{COCH}_3$	38	21)
"	"	γ 線	"	2	22)
"	"	U.V.	"	5.5	20)
			$\text{CCl}_2\text{CF}_2\cdot\text{OCHCH}_3$	2.1	
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	BPO	$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{COC}_3\text{H}_7$	70	9)

の反応が報告されており、表2に示したと同様の反応生成物が得られている。表2に示したように、開始剤として過酸化化物、紫外線、 γ 線の場合にも同一の対応するケトンが生成するが、紫外線照射下ではオキセタンの生成が認められる。 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ の場合に、過酸化化物触媒下の反応では、生成する $i\text{-C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O}$ よりの脱カルボニル化が起こり、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$ の付加が主反応となっている。

反応生成物であるケトンは脱ハロゲン、脱ハロゲン化水素により新しいビニルケトンに誘導されうるが、たとえば CHFClCFCICOCCH_3 では脱塩素反応は起こるが、生成するビニルケトンが非常に重合しやすいため、分離することはできなかった。

3. エーテルとの付加 通常のアレフィンとエーテルとのラジカル付加についてはかなりの報告⁴⁾があるが、含フッ素アレフィンではアルデヒドの場合と同様あまり研究されていない。含フッ素エーテルの合成法にはいろいろの方法が知られており³⁾、たとえば含フッ素アレフィンとアルコールとの求核付加反応によるエーテルの合成²⁾は広く研究されている。

Hanford²³⁾ は四フッ化エチレンとテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルなどの過酸化ベンゾイル存在下での反応により、対応するテロマーを得ているが、著者らはいろいろな含フッ素アレフィンを使用して反応を行ない、新しいフッ素置換のエーテル類を

表3 エーテルとの付加

オレフィン	エーテル	開始剤	生成物	収率(%)	文献
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	BPO	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$		23)
"		"			"
$\text{CFCI}=\text{CFCI}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	γ 線	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CFCICFCI} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CFCICFCI})_2\text{H} \end{cases}$	28 30	24)
"		"		84	"
"		"		27	"
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$		"	$\begin{cases} \text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H} \\ (\text{CF}_2\text{CCl}_2)_2\text{H} \end{cases}$	65 4	"
$\text{CFCI}=\text{CCl}_2$		"	$\text{CFCICCl}_2\text{H}$	89	"
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	"	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3 \\ [\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2(\text{CH}_3)\text{CH}]_n\text{O} \end{cases}$	43.5 56.5	8)
"		"	$\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$	90.5	"
"	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"	$\begin{cases} \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3 \\ \text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CF}_3\text{CHOCH}(\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3)\text{CH}_3 \\ \text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3 \end{cases}$	67 0.3 5.3	"
"	(<i>cis + trans</i>)	76.3	10)
"	"	(<i>cis + trans</i>)	81	25)
"	"		61	"

合成した。これらの結果の主なものを表3にまとめて示す。

環状オレフィンにおいては、ペルフルオル体ではすべて飽和の付加物が生成するが、塩素置換のシクロブテンの場合はジエチルエーテル、ジオキサンとの付加では不飽和の付加物が副生し、またシクロペンテンではすべて不飽和化合物のみが得られる。これは塩素による立体障害に原因して、反応の中間におけるラジカル転移により塩素が離脱するためと考えられる²⁵⁾。

クロルフルオルエチレンとエーテルとの付加物は脱塩素または脱塩化水素により、それぞれ対応する新しいフルオルビニル基を持つエーテルに誘導することができ²⁶⁾、これらはいずれも重合によりポリマーを容易に生成する。

4. 臭化水素との付加 オレフィンと臭化水素とのラジカル付加反応については多数の研究があり、含フッ素オレフィンについてもいろいろなオレフィンについて報告がある。これらはすでにいろいろな成書^{1,3,4)}にまとめてあるので、ここでは省略し、三フッ化塩化エチレン²⁷⁾の場合のみを述べる。

付加物を塩化アルミニウムで処理すると異性化する²⁸⁾。

この化合物は毒性の非常に少ない吸入麻酔剤として国内外で使用され、“Halothane”という商品名で市販されている¹⁾。

現在までに付加に使用されたオレフィンには次のようなものがあり、いずれも 1:1 付加物が生成し、また開始剤として紫外線が主として用いられている。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCl}$, $\text{CF}_2=\text{CHF}$, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CFCl}=\text{CFCl}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CFCl}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}(\text{Et})$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ のほかに $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ などである。

5. ハロゲン化炭素化合物との付加 含フッ素オレフィンとハロゲン化炭素化合物とのラジカル付加反応は炭素数の多い新しいフッ素化合物を合成する最も有用

な方法であるため、現在までに多数の報告が発表されている。付加試薬としては、 CCl_4 , CCl_3Br , CF_2ClBr , CF_2Br_2 , CF_3Br , R_fI ($\text{R}_f: \text{CF}_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , など), $\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$, $\text{CF}_2\text{ClCFClH}$, $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{I}$, $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$, $\text{I}(\text{CF}_2)_n\text{I}$ ($n: 4, 6$ など) のほか $\text{CF}_2=\text{CFI}$, $\text{CF}_2=\text{CClH}$, $\text{CF}_2=\text{CHI}$ などが用いられ、また含フッ素オレフィンには前記(4)のもの以外に $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{BrCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ など各種のものが報告されている。これらはすでに成書、総説^{1,3,4)}にまとめられているものが多いので、ここでは省略し、二、三の有用な誘導体への合成例について述べる。四フッ化エチレンでは²⁹⁾,

三フッ化塩化エチレンの場合にも同様なカルボン酸が得られ、これらはいずれも強酸で界面活性剤¹⁾として有用なものである。また次式の例³⁰⁾もある。

この反応ではペルフルオルカルボン酸が得られる。ペルフルオルカルボン酸は通常対応するカルボン酸、アルコール、エステルなどの無水フッ酸中での電解フッ素化^{1,31)}により合成されているが、上記の方法により奇数炭素数のカルボン酸が合成できる。このカルボン酸は非常に大きな界面活性を示し、繊維の撈水撈油剤¹⁾の原料として重要なものであるため、類似の反応³²⁾がいろいろ報告されている。

6. シラン類との付加 含フッ素オレフィンと各種のシラン類、特にトリクロルシランとのラジカル付加反応はいろいろ報告されている^{1,3,4)}。オレフィンとして、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CHF}$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CFCl}=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ などが使用され、紫外線、熱、過酸化物存在下で行なわれて、テロマーを生成する $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 以外は 1:1 付加物が得られている。これらの詳細は省略し、3,3,3-トリフルオルプロペン³³⁾について述べる。

付加物は Dow Corning より市販されている含フッ素シリコン樹脂の原料と推定される。また著者らはいろいろな含フッ素シクロブテン類とシラン類との γ 線照射下での付加³⁴⁾を行なった。

ペルフルオル体では反応は円滑に進行するが、塩素が置換した場合にはラジカル的な還元、離脱などが起こり、反応生成物は複雑となる。

7. その他の試薬との付加 前記までに述べた付加反応のほかに、いろいろな試薬とのラジカル付加反応が報告^{1,3,4)}されているが、ここではその代表例についてのみ述べる。ジアルキルホスファイトとの反応では、四フッ化エチレン³⁵⁾の場合はテロマーが生成する。

著者らは $\text{CFCl}=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ のようなクロルフルオルエチレンとの γ 線照射下での反応を行ない、対応する 1:1 付加物³⁶⁾を得たが、ペルフルオルシクロブテン³⁷⁾では、

の不飽和化合物が生成した。これらの付加物の加水分解により得られるホスホン酸は強い酸性を示し、また界面活性を持っている。またいろいろなオレフィンとホスフ

インとの紫外線照射下での付加も研究されている^{1,3,4)}。

メルカプタン類(たとえば CH_3SH , CF_3SH など)、硫化水素といろいろな含フッ素オレフィンとの紫外線、X線または過酸化物による付加も報告^{1,3,4)}されている。また、 SF_5Cl との付加は Case ら³⁸⁾によりいろいろ研究されている。

イオウ化合物としては NaHSO_3 , SO_2FCl , S_2Cl_2 , CF_3SCl などとの付加^{3,4)}がある。

窒素化合物との付加反応では最近四フッ化ヒドラジンについて多くの研究が発表されている¹⁾。

含フッ素オレフィンの反応例はあまりないが、通常のオレフィンとの反応は詳細に検討されている。これはロケット燃料としての用途を期待してのことと考えられる。たとえば次式の例³⁹⁾がある。

このほか、 $(\text{CF}_3)_2\text{NBr}$ といろいろな含フッ素オレフィンとの付加が報告されている。1例⁴⁰⁾をあげると、

8. 非対称の含フッ素オレフィンにおける付加の方向

前記までに、含フッ素オレフィンといろいろな試薬とのラジカル付加反応を概観してきた。反応の一般的問題は通常のオレフィンの場合と同様であるので成書⁴⁾にゆずり、ここでは非対称オレフィンへの攻撃ラジカルの付加の方向について、二、三の例によって説明する。

1,1-ジフルオル-2,2-ジクロルエチレンとメタノールとの付加⁷⁾においては、攻撃ラジカルは $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ であり

生成する中間ラジカルは (a) または (b) であるが、最終生成物は $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ であるため、(a) のみが

中間に生成していることとなる。これは次の反応により確認されている。

もし (b) よりの生成物であれば、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ が生成するはずであるが、このオレフィンは分離されない。 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ の付加反応では、アルコール²³⁾のみならず、アルデヒド^{21,22)}、エーテル²⁴⁾、メルカプタン⁴¹⁾、ホスファイト²⁶⁾との付加でもラジカルはいずれも $\text{CF}_2=$ 側の炭素を攻撃している。即ち中間ラジカルの安定性は (a) > (b) であり、これはフッ素と塩素の共鳴安定化能の差にもとづくものと考えられている。 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ でもラジカルは $\text{CF}_2=$ 側の炭素に付加する。 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ では $\text{CH}_2=$ 側の炭素をラジカルは攻撃することより、置換基の中間ラジカルの安定性におよぼす効果は $\text{Cl} > \text{F} > \text{H}^{3,4)}$ の傾向にある。

六フッ化プロピレンは $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ に分極し、求核付加反応^{2,42)}を受けやすい。ラジカル付加反応でも攻撃ラジカルの求核性によって、付加の方向が変化してくる。この関係を表 4 にまとめて示す。

表 4 六フッ化プロピレンへの付加の方向

攻撃ラジカル	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (%)	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (%)	文 献
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$	100	0	8)
"	"	"
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot$	96	4	43)
$\text{CF}_3\cdot$	80	20	"
$\text{PH}_2\cdot$	66	34	"
$\text{Br}\cdot$	62	38	44)
$\text{SF}_5\cdot$	50	50	38)
$\text{CF}_3\text{S}\cdot$	45	55	45)

* 攻撃される炭素

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ では中間ラジカル、 $\text{CF}_3\text{CFR}\dot{\text{C}}\text{F}_2$ と $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2\text{R}$ との安定性にあまり差がなく、このため攻撃ラジカルの性格によって $\text{C}=\text{C}$ 結合のいずれの炭素に付加するかの程度が変わってくるようである⁴²⁾。この現象は $\text{CF}_2=\text{CHF}$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ においても認められ、たとえば次の例⁴⁶⁾がある。

含フッ素オレフィンの反応性については通常のオレフィンの場合と同様に、いろいろな試薬と良好な付加を示

す。しかしペルフルオロオレフィン、フルオロオレフィンと比較すると、クロルフルオロオレフィンでは塩素の数が増すにつれて反応は困難となるが、これは塩素の立体障害によるものと考えられる。それぞれのオレフィン相互の反応性の比較は省略するが、一般的に $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ などは高収率で付加物を生成する。

IV. お わ り に

有機フッ素化合物は現在までにかなりの数、種類のものが合成されているが、フッ素化学の学問分野が比較的新しいため、応用分野はフロン類、ポリマーを除けばそれほど多くはない。希望の目的化合物を合成するため、どのようなフッ素化の方法を採るか、どのようなフッ素化合物を合成原料として選択するかは問題の多い点である。これら合成上の難点も加わって、応用面が期待ほど急速に発展しない一原因となっているようである。含フッ素オレフィンは比較的入手、合成し易い化合物であり、これらの合成原料としての価値は非常に大きいものがある。本稿では含フッ素オレフィンのラジカル付加反応によるフッ素化合物の合成について概説した。紙数などの関係で各反応の詳細にはふれず、また理論的な面は一切省略したため、お解りにくい点がいろいろあると思いますが、今後の発展が期待されるフッ素化学の一分野について何らかのご参考になれば幸いです。

(昭和 45 年 9 月 12 日受理)

文 献

- 1) フッ素化学に関する成書はいろいろあるが、主なものは次のようである。
J.H. Simons, "Fluorine Chemistry" Vol. 1~5, Academic Press; M. Stacey, J.C. Tatlow, A.G. Sharp, "Advances in Fluorine Chemistry" Vol. 1~5, Butterworths; P. Tarrant, "Fluorine Chemistry Review" Vol. 1~4, Marcel Dekker
- 2) 村松広重, 犬飼鑑, 有化 22 861 (1964)
- 3) A.M. Lovelace, D.A. Rausch, W. Postelnek, "Aliphatic Fluorine Compounds" Rheinhold Publishing Corp. (1958)
- 4) C.W. Walling, "Free Radicals in Solution" John Wiley & Sons (1957); "Organic Reactions", Vol. 13 91, 150 (1963); G. Sosnovsky, "Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry" Mac Millan (1964) など
- 5) USP 2559628 (1951)
- 6) D.R. Bear, Ind. Eng. Chem. 51 829 (1959)
- 7) H. Muramatsu, J. Org. Chem. 27 2325 (1962)
- 8) H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda, Bull. Chem. Soc. Japan 40 903 (1967)

- 9) J.D. La Zerte, R.J. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 910 (1955)
- 10) H. Muramatsu, S. Moriguchi, K. Inukai, *J. Org. Chem.* **31** 1306 (1966)
- 11) H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda, *ibid.* **30** 2546 (1965)
- 12) R.F. Stockel, M.T. Beacham, *ibid.* **32** 1568 (1967)
- 13) A.A. Beer, P.A. Zagorets et al., *Chem. Abst.* **58** 8885 (1963)
- 14) USP 2559629 (1951)
- 15) H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 2129 (1968)
- 16) 伊藤勝清, 村松広重, 松田竜夫, 高分子化学 印刷中
- 17) 特許公報, 昭 39-26948
- 18) H. Muramatsu, S. Moriguchi, K. Inukai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1482 (1966)
- 19) 特許公報, 昭 44-21348
- 20) E.R. Bissell, D.B. Fields, *J. Org. Chem.* **29** 249 (1964)
- 21) H. Muramatsu, K. Inukai, *ibid.* **27** 1572 (1962)
- 22) 村松広重, 犬飼鑑, 工化 **65** 1992 (1962)
- 23) USP 2433844 (1948)
- 24) H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda, *J. Org. Chem.* **29** 2220 (1964)
- 25) H. Muramatsu, K. Inukai, *Ibid.* **30** 544 (1965)
- 26) H. Muramatsu, K. Inukai, Y. Iwata, S. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1284 (1967)
- 27) R.N. Haszeldine, B.R. Steele, *J. Chem. Soc.* **1954** 3747
- 28) *Can. P* 652239 (1962)
- 29) C.G. Krespan, R.J. Harder, J.J. Drysdale, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3424 (1961)
- 30) R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1949** 2856
- 31) 長瀬俊治, 化学の領域 **24** 34 (1970)
- 32) BP 1092141 (1967)
- 33) E.T. McBee, C.W. Roberts, G.W. Puerckhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2329 (1957); A.M. Geyer, R.N. Haszeldine, K. Leedham, R.J. Marklow, *J. Chem. Soc.* **1957** 4472
- 34) 植田昭男, 犬飼鑑, 村松広重, 日化第22年会講演 (1969)
- 35) USP 2559754 (1951); N.O. Brace, *J. Org. Chem.* **26** 3197 (1961)
- 36) K. Inukai, T. Ueda, H. Muramatsu, *ibid.* **29** 2224 (1964)
- 37) T. Ueda, K. Inukai, H. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 1684 (1969)
- 38) J.R. Case, N.H. Ray, H.L. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1961** 2070
- 39) G.N. Sausen, A.L. Logothetis, *J. Org. Chem.* **33** 2330 (1968)
- 40) R.N. Haszeldine, A.E. Tipping, *J. Chem. Soc.* **1965** 6141
- 41) K. Inukai, T. Ueda, H. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2191 (1966)
- 42) R.E. Banks "Fluorocarbon and their Derivatives" Oldbourne Press (1964)
- 43) G.M. Burch, H. Goldwhite, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1963** 1083
- 44) F.W. Stacey, J.F. Harris, *J. Org. Chem.* **27** 4089 (1962)
- 45) J.E. Harris, F.W. Stacey, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 840 (1961)
- 46) R. Gregory, R.N. Haszeldine, A.E. Tipping, *J. Chem. Soc.* **1968** 3020