

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550045

研究課題名（和文） 含フッ素炭素化合物の酸性度に関する基礎的研究

研究課題名（英文） STUDY ON THE ACIDITY OF POLYFLUORINATED CARBON COMPOUNDS

研究代表者

園田 高明（SONODA TAKAAKI）

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：90108770

研究成果の概要：

環状、非環状、および、かご状構造を有する種々の多フッ化炭化水素（炭素酸）や多フッ化アルコール（酸素酸）を合成し、これらの化合物の気相酸性度を FT-ICR-質量分析法を用いて測定した。密度汎関数法を用いた気相酸性度の計算予測と既知のヘテロ原子を有する無機酸や有機酸との比較を行い、多フッ化炭素化合物が示す特異な物性と反応性について議論した。

交付額：

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

有機フッ素化学・物理有機化学

科研費の分科・細目：

基礎化学・有機化学

キーワード：

化学物理・有機フッ素化学・気相酸性度

1. 研究開始当初の背景

多数個の炭素—フッ素結合を有する有機フッ素化合物は、通常の炭素—水素結合を有する有機化合物とは異なった特異な物性や反応性を示すことが広く知られている。特に弱配位性含フッ素アニオン種は、近年、オレフィン重合反応触媒、リチウムイオン電池電解質、イオン液体などの材料分子の機能設計を行う際に、その特異な弱配位性が極めて重要な役割を果たすことが明らかになっている。しかしながら、有機フッ素化合物の物性に影響を及ぼす特異なフッ素原子効果に関する構造化学的解明がこれまで不十分であった。そのため、弱配位性含フッ素アニオン種の合成設計を行う際の指針となる有機フッ素化合物の熱力学的安定性や気相および溶液中における酸性度に関する構造化学的基礎研究が待望されていた。

2. 研究の目的

環状、非環状、および、かご状構造を有する種々の多フッ化炭化水素（炭素酸）や多フッ化アルコール（酸素酸）の気相酸性度から、多フッ化炭素化合物のアニオン種の安定性に及ぼす特異なフッ素原子効果の本質を明らかにし、新しい弱配位性含フッ素アニオン種の合成設計を行う際の指針を提示する。

3. 研究の方法

(1) 環状、非環状、および、かご状構造を有する種々の多フッ化炭素酸(Rf-H)や相当する多フッ化アルコール(Rf-OH)を合成した。

(2) これらの化合物の気相酸性度を FT-ICR(Ion Cyclotron Resonance)-質量分析法を用いて酸性度既知の酸との間のプロトン移動反応の平衡定数を測定し、ヘテロ原子を有する既知の無機酸や有機酸との比較を行った。

(3) B3LYP/6-311+G(d,p)レベルの密度汎関数法や MP2 レベルの電子相関を考慮した精密分子軌道法を用いて種々の含フッ素有機酸の相対的気相酸性度を Gaussian 03 プログラム上で求めた。

(4) これらの含フッ素有機酸の共役塩基アニオン種の安定性に及ぼす β 位炭素—フッ素結合および β 位炭素—フッ化炭素結合による超共役安定化効果(hyperconjugative stabilization)の程度を NBO(Natural Bond Orbital)法を用いて計算化学的に考察した。

4. 研究成果

種々の鎖状、環状、かご状構造を有する HFC 化合物の気相酸性度に関する計算および実験結果を以下の表に示した。 β -位に多数個の C-F および C-CF₃ (あるいは C-CF₂Rf) 結合を有する分岐鎖状構造やかご状構造を有するある種の多フッ化アルコールはメタンスルホン酸(CH₃SO₂OH)や硫酸(H₂SO₄)に匹敵する強酸性を示すことが明らかとなった(表 1)。また、三重に縮環した多フッ化トリアマンタン(triamantane)のアルコール誘導体の中には中性含フッ素イミド酸(CF₃SO₂)₂NH の最強気相酸性度に匹敵する超強酸性を示す化合物が存在することが予想され、新しい種類の固体超強酸の分子設計が可能であることが示された(表 2)。さらに強酸および超強酸性を示す種々の含フッ素有機酸素酸、窒素酸、および炭素酸の気相酸性度を新たに測定し、既知の化合物のデータと比較できる気相酸性度を一覧する図表を得た(図 1)。含フッ素有機化合物が示す特異な酸性度は共役塩基アニオン種に働く電気陰性フッ素原子による安定化効果に起因する。今回、多フッ化炭素アニオンおよび酸素アニオン中心の β -位に位置する C-F および C-CF₃ σ^* 結合によるアニオン種の超共役安定化効果を NBO 法(図 2)を用いて定量的に解析した結果、従来考えられていた β -位 C-F σ^* 結合による超共役安定化に匹敵する β -位 C-CF₃ (あるいは C-CF₂Rf) σ^* 結合による大きな安定化が働らくことが明らかになった(図 3)。

以上のように、本研究で対象とした環状、非環状、および、かご状構造を有する種々の多フッ化炭素酸や相当する多フッ化アルコール(酸素酸)の合成と気相酸性度に関する研究は、有機フッ素化学における化学結合論に新たな知見を加える基礎的研究であるのみならず、これらの化合物が有する特異な物性に起因した機能性を発現する新しい有機触媒の開発につながる研究と考えられる。

Table 1. Gas phase acidity $\Delta G_{ac}^0(\text{H-A})$ values related to this study

Compound (A-H)	Gas phase acidity $\Delta G_{ac}^0(\text{H-A})$
1H-undecafluorobicyclo[2.2.1]heptane	334.4 (exp) ¹⁾
undecafluorobicyclo[2.2.1]heptan-1-ol	320.0 (B3LYP)
perfluorobutane ((CF ₃) ₃ CH)	326.6 (exp) ¹⁾
perfluoro- <i>t</i> -butanol ((CF ₃) ₃ COH)	324.0 (exp) ¹⁾
1H-perfluoradamantane(C ₁₀ F ₁₈ H)	319.6(exp), 321.4(B3LYP)
HNO ₃	317.8 (exp) ¹⁾
CF ₃ COOH	316.3 (exp) ¹⁾
1H-perfluoradamantanol (C ₁₀ F ₁₈ OH)	315.6(exp), 308.1(B3LYP),312.4(MP2) ²⁾
CH ₃ SO ₂ OH	315.0 (exp) ¹⁾
((CF ₃) ₂ CF) ₂ (CF ₃ CF ₂)CH (C ₆ F ₁₄ H)	313.4(exp), 313.5 (B3LYP)
((CF ₃) ₂ CF) ₂ CH (C ₁₀ F ₂₂ H)	311.3 (B3LYP)
HI	309.2 (exp) ¹⁾
H ₂ SO ₄	302.2 (exp) ¹⁾
((CF ₃) ₂ CF) ₂ COH (C ₁₀ F ₂₁ OH)	300.3 (B3LYP)

1) I. Koppel et al., JACS, 116, 8654(1994)
2) R. Herrero et al. Int. J. Mass Spectr., 267 302 (2007)

Table 2. Calculated Gas-Phase Acidity [ΔG_a] of Diamantane and Triamantane Derivatives

Diamantane (congressane)	CF ₃	[ΔG_a]
H-Di-a (X = H)	(CF ₃) ₃ CH	[326.6]
HO-Di-a (X = OH)	C ₁₀ F ₁₈ OH	[321.4]
H-Di-b (X = H)	CH ₃ SO ₂ OH	[315.0]
HO-Di-b (X = OH)	C ₁₀ F ₂₁ H	[321.4]
	HI	[309.2]
	H ₂ SO ₄	[302.2]
	FSO ₂ OH	[299.8]
	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	[291.8]

Triamantane	X	[ΔG_a]
H-Tri-a (X = H)	H	[310.1]
HO-Tri-a (X = OH)	OH	[290.8]
H-Tri-b (X = H)	H	[311.7]
HO-Tri-b (X = OH)	OH	[300.5]
H-Tri-c (X = H)	H	[313.2]
HO-Tri-c (X = OH)	OH	[305.5]

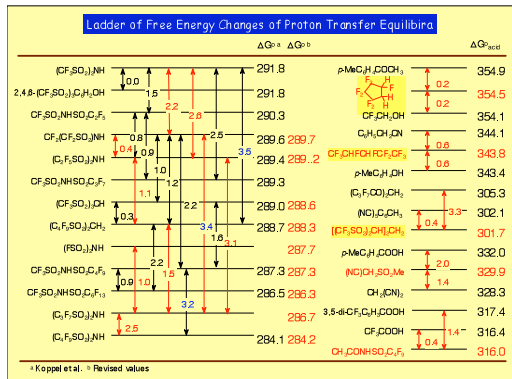


Fig 1. Gas-Phase Acidity of Strong Neutral Acids

NBO(Natural Bond Orbital) Analysis

•Gaussian 03 Calculation on Optimized Structural and Vibration Analysis with B3LYP/6-311+G(d,p)

Donor-acceptor (bond-antibond) Interaction by Second Order Perturbation Theory Analysis of Fock Matrix in NBO Basis with NBO 5

$$E(2) = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

q_i : donor orbital occupancy

ϵ_i, ϵ_j : diagonal elements (orbital energies)

$F(i,j)$: off-diagonal NBO Fock Matrix element

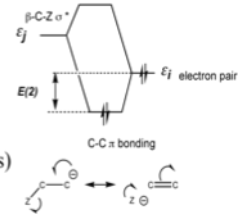
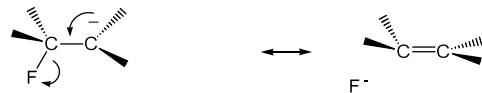
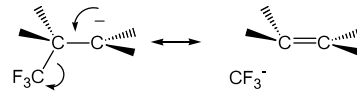


Fig 2.NBO Analysis



hyperconjugative stabilization by β -C-F σ^* bond ~ 25 kcal/mol



hyperconjugative stabilization by β -C-CF₃ σ^* bond ~ 15 kcal/mol

Fig 3. Negative Hyperconjugative Effects on Carbanion with β -Fluorine and CF₃ Group by NBO Analysis

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- 1) Ivo Leito, Masaaki Mishima (13 番目), その他 16 名, Pentakis(trifluoromethyl)phenyl, a Sterically Crowded and Electron-withdrawing Group: Synthesis and Acidity of Pentakis(trifluoromethyl)benzene, -toluene, -phenol, and -aniline, Journal of Organic Chemistry, (査読あり), 73, 2607-2620 (2008)
- 2) Y. Yokoyama, T. Ono, In vivo Temporal EPR Measurements in the Lung of Mice by a Selected-region Intensity Determination Method, Applied Magnetic Resonance, (査読あり), 33, 197-205 (2008)
- 3) 園田高明, 竹内宗孝, リチウム二次電池電解質設計の計算化学的アプローチ, Electrochemistry (電気化学および工業物理化学), (査読あり), 75 巻、5号、417-421 (2007)

〔学会発表〕(計20件)

- 1) 2009年03月27日, 多フッ素置換炭化水素の気相酸性度□ 実験と理論計算□, チャン ミン・三島 正章・園田 高明・深谷 治彦・小野 泰蔵, 第89回日本化学会春季年会, 東京
- 2) 2008年10月18日, ポリフルオロアルカンの気相酸性度の計算科学的推定, 深谷 治彦・小野 泰蔵・園田 高明・三島 正章・マグダレーナ パシコウスカ・張 敏・ホセールイス M アボード, 第32回フッ素化学討論会, 名古屋
- 3) 2008年10月18日, RfSO₂基で置換された炭素酸および窒素酸の気相酸性度, 張 敏・ソータン・三島 正章・園田 高明・深谷 治彦・小野 泰蔵・高橋 新・矢内 光・田口 武夫, 第32回フッ素化学討論会, 名古屋
- 4) 2008年10月17日, ハロゲン結合クラスターと水素結合クラスターの質量分析, 脇坂 昭弘・小野 泰蔵・深谷 治彦・園田 高明・三島 正章, 第32回フッ素化学討論会, 名古屋
- 5) 2008年11月17日, β-位にC- CF₃基を有する種々のアニオン種におけるnegative hyperconjugationの寄与, 深谷 治彦・小野 泰蔵・園田 高明・三島 正章, 第32回フッ素化学討論会, 名古屋

- 6) 2008年10月17日, 種々の鎖状、環状、かご状構造を有するHFC化合物の気相酸性度に関する研究, 張 敏・ソータン・三島 正章・マグダレーナ パシコウスカ・園田 高明・深谷 治彦・小野 泰蔵・ホセールイス M アボード, 第32回フッ素化学討論会, 名古屋
- 7) 2008年11月16日, 有機フッ素化合物の酸性度について: 計算、実測、そして応用, 園田高明, 第3回フッ素化学セミナー, 名古屋
- 8) 2008年10月11日, Superacidity of Fluorinated Organic Compounds in Gas-Phase. Computational and Experimental Studies, T. Sonoda, M. Mishima, M. K. Pasikowska, M. Zhang, S. Than, T. Ono, H. Fukaya, J.-L. M. Abboud, S. Than, 10th Chinese Symposium on Fluorine Chemistry, 武漢
- 9) 2008年10月03日, 超強酸の気相酸性度, 張 敏・ソータン・三島正章・園田高明・深谷治彦・小野泰蔵, 第19回基礎有機化学討論会, 大阪大学
- 10) 2008年09月27日, フッ素化反応における反応中間体ラジカルの生成メカニズムと分子構造, 小野泰蔵・深谷治彦・園田高明, 分子科学討論会, 福岡
- 11) 2008年09月24日, 密度汎関数法によるポリフルオロアルカンの気相酸性度の推定, 深谷治彦・小野泰蔵・園田高明・三島正章・マグダレーナ パシコウスカ・ミン チャン・ホセールイス M. アボード, 分子科学討論会, 福岡
- 12) 2008年05月23日, 計算化学を用いたリチウム電池電解質の設計と高性能化, 園田高明, 技術情報協会講演会セミナー「リチウム二次電池用電解質液におけるイオン伝導度の向上と高出力化・安全性向上」, 東京
- 13) 2007年10月25日, ポリフルオロアルカンの気相酸性度に関する理論化学的研究, 深谷治彦・小野泰蔵・園田高明・パシコウスカ・マグダレーナ・三島正章・アボード・ホセールイス, 第31回フッ素化学討論会, 弘前
- 14) 2007年10月, 含フッ素カルボン酸およびアルコール類の水およびアセトニトリル中における液体クラスター構造に関する研究—その1—, 園田高明・竹内宗孝・岩上 透・脇坂昭弘, 第31回フッ素化学討論会, 弘前
- 15) 2007年10月, 計算化学を用いたリチウム電池電解質の設計と高性能化, 園田高明, 技術情報協会講演会セミナー「リチウム二次電池用電解質液におけるイオン伝導度の向上と高出力化・安全性向上」大阪
- 16) 2007年10月, 超強酸性有機フッ素化合物の分子設計, 園田高明, 日本学術振興会F155委員会研究会, 東京工業大学 (長津田)
- 17) 2007年09月, Superacidity of Fluorinated

Organic Compounds, T. Sonoda, M. K. Pasikowska, M. Mishima, T. Ono, H. Fukaya, J.-L. M. Abboud, SIOC Fluorine Chemistry Seminar, 上海

18) 2007年09月, Molecular designing for lithium battery electrolytes, Takaaki Sonoda, The 7th Sino-Japanese Symposium on Fluorochemical Industry, 成都

19) 2007年09月, 1-X-ペルフルオロアダマンタン誘導体(X=H, OH, SO₃H)の気相酸性度について, 園田高明, マグダレーナ パシコウスカ, 三島正章, 小野泰蔵, 深谷治彦, ホセリス M. アボード, 第57回有機反応化学討論会, 広島

20) 2007年07月, The Intrinsic (Gas Phase) Acidities of 1H-perfluoroadamantane and some related compounds, T. Sonoda, M. Pasikowska, M. Mishima, T. Ono, H. Fukaya, J.-L. M. Abboud, The Post ISNA-12 Symposium on Physical Organic Chemistry in Fukuoka, 福岡

6. 研究組織

(1) 研究代表者

園田 高明 (SONODA TAKAAKI)
九州大学・先導物質化学研究所・准教授
研究者番号：90108770

2) 研究分担者

三島 正章 (MISHIMA MASAOKI)
九州大学・先導物質化学研究所・教授
研究者番号：20037279

小野 泰蔵 (ONO TAIZO)

産業技術総合研究所中部センター・計測フロンティア研究部門・研究グループ長

研究者番号：10356735

深谷 治彦 (FUKAYA HARUHIKO)

産業技術総合研究所中部センター・計測フロンティア研究部門・研究グループ主任研究員

研究者番号：20357883

脇坂 昭弘 (WAKISAKA AKIHIRO)

産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長

(3) 連携研究者

岩上 透 (IWAGAMI TORU)

産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究補佐員

(3) 研究協力者

中川 美樹 (NAKAGAWA MIKI)

産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究補佐員