

## A-7. フロン等代替物質の開発と環境影響評価に関する研究

### (1) フロン等代替物質の開発及び環境影響評価に関する研究

#### ① フロン代替物質の開発に関する基礎的研究

研究代表者 物質工学工業技術研究所 白田利勝

通商産業省 物質工学工業技術研究所

有機合成化学部

白田利勝

有機合成化学部

フッ素化学研究室

関屋 章、有村隆志、黒澤 茂

田村正則

平成2～4年度合計予算額 51,168千円

#### [要旨]

オゾン層のオゾンを破壊する効果の大きいクロロフルオロカーボン(CFC)等の化合物は全廃することが国際的に決められており、代替化合物の開発が必要不可欠となっている。本研究は代替化合物として最も期待されている低沸点のフッ素系代替物に焦点を合わせ、合成法を中心に検討した。

フッ素系代替物としてはヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、ヒドロフルオロカーボン(HFC)、酸素原子を含む化合物について検討し、以下の合成法を開発することができた。

HCFCの合成としては、アレンとフッ素化試剤とフッ化塩素との反応の検討から、フッ化ナトリウム及びフッ化セシウム存在下で、反応温度を効果的にコントロールすることで、プロパン系のHCFCであるHCFC-253caを81%の高収率で合成することに成功した。

HFCの合成としては、アセチレン類にフッ化水素の付加を効率的に行うこと、及びその付加体の選択的なモノフッ素化反応を比較的低温での間接フッ素化反応で行うことができた。また、このモノフッ素化反応の理論的研究も行い、反応機構について知見を得た。

酸素を含むフッ素化合物の合成としては、トリフルオロメチルハイポフロリトを用い、フッ素系オレフィン類及び塩素を含んだフッ素系オレフィン類への付加反応から種々の含フッ素エーテル及び塩素とフッ素を含むエーテルを合成した。これらエーテル化合物の直接フッ素化法による検討から、ペルフルオロエーテルの高収率での合成法、及び塩素を含むエーテル類の塩素をフッ素化する合成法を開発することができた。

また、基本物性としては熱安定性に、環境影響評価としては温室効果算出に必要な地球からの放射エネルギーを考慮した赤外線吸収量について知見を得ることができた。

#### [キーワード]

フロン、CFC、代替物、フッ素、合成

## 1. 序

特定フロン（クロロフルオロカーボン：CFC）は洗剤、発泡剤、洗剤、エアゾル等に使用され、社会生活に重要な化合物である。<sup>1)</sup>しかし、CFCがオゾン層のオゾン破壊の原因となることが明らかになるに従い、国際的にCFCを全廃することが決められている。<sup>2)</sup>CFCが全廃になると、CFCの使用用途に代用できる無公害な代替物の開発が必要不可欠となる。

オゾン層破壊の原因としては、CFCから放出される塩素、臭素が最終的にオゾン層のオゾンを破壊することが明かとなってきた。またCFCの構成原子の一つであるフッ素原子はオゾン層の破壊には殆ど寄与しないばかりでなく、CFCの優れた特性から、安全性や機器類の省エネルギーにつながるとさえ言われている。これらのことから代替物としては水素原子の導入で大気寿命を短くし、環境影響を抑えたヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、さらに塩素原子を含まないヒドロフルオロカーボン（HFC）、未検討の化合物として期待されるヘテロ原子を含むフッ素化合物（いわゆる第三世代の代替物）の3種類がCFCに近い特性を有する化合物として期待され、早急な開発が望まれている。<sup>1)</sup>

## 2. 研究目的

本研究では、無公害な代替化合物として、特定フロンに見られるフッ素化合物の特性を維持した、新しいタイプの代替化合物の可能性を探索するために、HCFC、HFC、いわゆる第三世代の代替物についての基礎的知見に貢献することを目的とする。

## 3. 研究方法

特定フロン代替物の探索では代替物として可能性のある種々の化合物を抽出し、これらの化合物をまず合成し、合成した化合物の基本的な物性の測定、環境影響についての目安を検討することで、その中から代替物候補としてふさわしい化合物を選択していくことが必要である。この観点から本研究では合成法の開発に主力を置き、これら化合物の環境影響と耐熱性についても一次スクリーニングとしての簡単な検討を行った。

## 4. 研究結果と考察

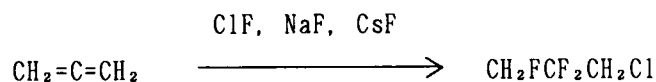
### 4. (1). 代替候補化合物の合成

クロロフルオロカーボン（CFC）の代替候補化合物としてはヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、ヒドロフルオロカーボン（HFC）、第三世代の代替物として酸素原子等を含んだ含フッ素エーテル系の化合物等が有力とされていた。本研究ではこれら3つの化合物群について新規合成法の開発を行い、いくつかの新規合成法を見いだすことができた。

#### 4. (1). ① HCFCの合成法の開発

比較的沸点が高く、洗剤として期待されるプロパン系の含フッ素化合物の新規合成法の開発を行った。つまり、原料として工業的にも有用で、二重結合の集積したアレンとフッ素化試剤との反応性を検討した。フッ素化試剤としてフッ化塩素を用いてアレンとの反応を検討したところ、

多成分のフッ素化合物を得た。しかし、この反応系にフッ化ナトリウム及びフッ化セシウムを加え、反応温度を効果的にコントロールすることで、プロパン系のH C F CであるH C F C-253caを81%の高収率で選択的に合成することに成功した。



この反応の詳細な検討結果を表1に示す。

表1 アレンとClFとの反応<sup>a)</sup>

| 実験<br>番号        | アレン<br>(mmol) | ClF<br>(mmol) | 生成物<br>(%) <sup>b)</sup>  |
|-----------------|---------------|---------------|---|
| 1               | 1             | 2.2           | allene(10), CH <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(25)<br>CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(8), CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (10)<br>CH <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (13), CH <sub>3</sub> CFC1CH <sub>3</sub> (6) |
| 2 <sup>c)</sup> | 1             | 7             | CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(10), CH <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(72)   |
| 3 <sup>d)</sup> | 1             | 7             | allene(45), CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(31), CH <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(5)  |
| 4 <sup>d)</sup> | 1             | 7             | CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(81), CH <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(8)  |

a) 反応条件：-120 to -10 °C, 12h；反応例4：-120 to 20 °C, 16h.

b) 収率はアレンを基準とし、<sup>19</sup>F-NMRより算出.

c) NaF(300mg).

d) NaF(300mg), CsF(1.2g).

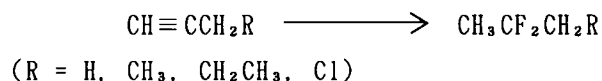
この新規合成法はフロン代替物の開発のみならず、フッ化セシウムのユニークな効果を利用してることから化学的にも興味深い。H C F Cは2030年に全廃することにモントリオール議定書で1992年に改訂されたが、フッ素化合物の特異的な性質を有することや、水素原子を含み大気寿命もC F Cに比べて短いことから、高性能でより無公害な代替物として、C F Cのエッセンシャルユースの分野で期待される。

#### 4. (1). ②. H F Cの合成法の開発

H F Cは塩素原子を含まないことからオゾン層を破壊しない化合物として、最も有力な代替物候補の一つである。しかし、合成法の確立された化合物は少なく、新しい選択的なフッ素化法の開発が望まれている。この意味から選択的なフッ素化法について検討した。

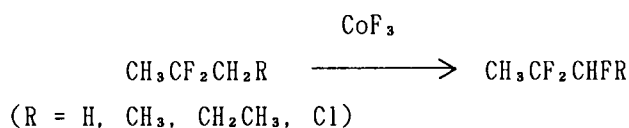
炭素数の3から5の種々のアセチレン化合物に無水のフッ化水素を付加し、2,2-ジフルオロメ

チレン基を有する反応原料であるHFCを90%以上の収率で得ることができた。



これら付加体は新規HFCの中間原料として期待される。

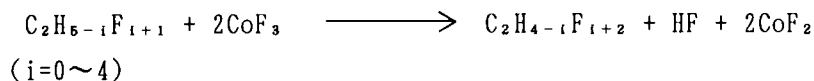
さらに、この付加体であるgem-ジフルオロメチレン基を有するHFCのフッ素化として、三フッ化コバルトを用いる間接フッ素化法を検討した。その結果、高温の反応条件では、HFC中の複数の水素原子の位置が選択性なくフッ素化された化合物の混合物を得た。しかし、低温の反応条件ではgem-ジフルオロメチレン基の隣のメチレン基の一つの水素原子のみが選択的にフッ素化されることを見いだした。



位置選択的なモノフッ素化収率は80%以上であり間接フッ素化法としては高い収率を得ることができた。

従来三フッ化コバルトを用いるフッ素化反応は、原料である炭化水素中の多くの水素原子に反応性の差がないことから、選択的なフッ素化が進行した報告はない。しかし、gem-ジフルオロメチレン基を導入することで反応性に差をもたせ、低温で選択的なフッ素化が進行することを見いだしたものである。

また、間接フッ素化試薬である高次金属フッ素化合物として、三フッ化コバルト、三フッ化マンガン、カリウム四フッ化コバルトのエタン系HFC等に対するフッ素化の反応性を検討し、モノフッ素化反応の最適条件をも明らかにした。以下に三フッ化コバルトを用いた場合の反応式を示す。



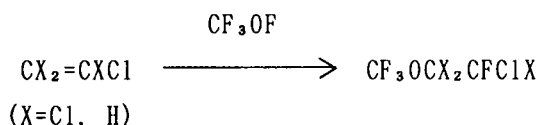
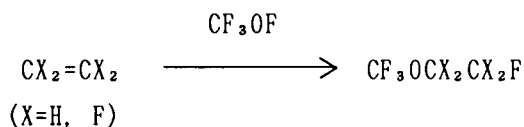
さらに、ab initio 分子軌道法を用い、三フッ化コバルトによるCH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>HおよびCFH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Hのモノフッ素化反応の理論的研究を行った。その結果、モノフッ素化反応はジフルオロメチル位のカチオン経路で進行することが示された。

代替フロン分子設計はどのように代替物の大気寿命を短くするかが重要であり、このために水素原子をいかに特定の位置に残すかが決め手となる。この意味からこのような選択的なフッ素化反応の開発は重要な意味を持つといえる。

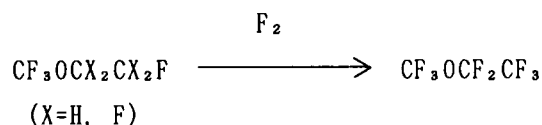
#### 4. (1). ③ 酸素を含んだフッ素系化合物の合成法の開発

含フッ素エーテル系化合物はCFC代替物としての物性、毒性、環境影響等の基本的な知見が殆どなく、これらの知見を得るためには、化合物を合成することが第一に必要となる。ここでは主にトリフルオロメチル基を有するエーテル化合物に焦点を合わせ合成法の検討を行った。

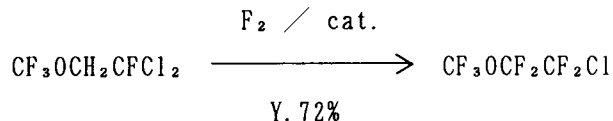
トリフルオロメチル基の導入源としてトリフルオロメチルハイポフロリトを用い、フッ素系オレフィン類及び塩素を含んだフッ素系オレフィン類への付加反応から種々の含フッ素エーテル及び塩素とフッ素を含むエーテルを合成した。



得られた含フッ素エーテルの直接フッ素化により、ペルフルオロエーテル化合物の高収率（収率：94%）な新規合成法を開発することができた。



また、塩素とフッ素を含むエーテル化合物のフッ素ガスによるフッ素化反応で、塩素をフッ素に置換する反応を見いだした。



塩素を含む化合物は成層圏で分解し、オゾン層を破壊するので、この塩素のフッ素への置換反応は環境保全のための新しい合成ルートとして期待される。

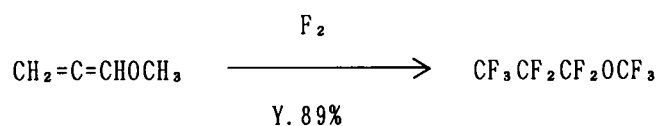
また、含フッ素エーテル化合物の高次金属フッ化物によるモノフッ素化反応を検討し、代替フロンとして期待される含フッ素エーテル（ $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{H}$ ）を収率良く合成することにも成功した。これらの結果を表2に示した。

表2 2,2,2-トリフルオロエチル-ジフルオロメチルエーテルのフッ素化反応

| 実験<br>番号 | フッ素化剤             | 反応温度<br>(°C) | 反応時間<br>(h r) | 生成物  | 収率 <sup>a)</sup><br>(%) |
|----------|-------------------|--------------|---------------|--|-------------------------|
| 1        | MnF <sub>3</sub>  | 75           | 6             | CF <sub>3</sub> CFHOCF <sub>2</sub> H            | 85                      |
|          |                   |              |               | CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub> | 5                       |
| 2        | MnF <sub>3</sub>  | 100          | 2             | CF <sub>3</sub> CFHOCF <sub>2</sub> H            | 72                      |
| 3        | CoF <sub>3</sub>  | 100          | 2             | CF <sub>3</sub> CFHOCF <sub>2</sub> H            | 10                      |
| 4        | CoF <sub>3</sub>  | 200          | 1             | CF <sub>3</sub> CFHOCF <sub>2</sub> H            | 65                      |
|          |                   |              |               | CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub> | 3                       |
| 5        | KCoF <sub>4</sub> | 200          | 1             | CF <sub>3</sub> CFHOCF <sub>2</sub> H            | 10                      |

a) <sup>19</sup>F-NMRより算出.

更にオゾン層を破壊する塩素原子のかわりに脂溶性を上げるため、酸素原子を含んだ含フッ素エーテルの合成をアレン等を出発原料として行い、高収率で合成することができた。



#### 4. (2). 基本物性の測定

物性としてこれら化合物の熱安定性を簡易法により測定し、それらの結果を同一条件で比較検討した。これらのHFCの結果の一部を表3に示す。

表3 HFCの分解温度

| HFC                                 | 分解開始温度 (°C) |
|-------------------------------------|-------------|
| CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -F | 分解しない       |
| CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -H | 分解しない       |
| CF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>    | 440         |
| CF <sub>2</sub> H-CF <sub>2</sub> H | 430         |
| CF <sub>2</sub> H-CH <sub>3</sub>   | 370         |
| CFH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   | 260         |

注) 本表は 50°C ~ 500°C までの温度範囲で検討した結果である。

その結果、代替候補化合物の熱安定性はCFCよりも少し低下することが認められた。また、数種の含フッ素エーテル化合物の検討では、短時間ならば300℃以上でも熱分解しない化合物が認められた。

#### 4. (3). 環境影響評価

代替物の環境影響として温室効果について検討した。代替化合物の探索においては環境影響をできるだけ早く評価することが、次の化合物の分子設計につながることで重要である。本研究では温室効果の簡易的な測定法について検討し、代替候補化合物の赤外吸収量の測定を行い、地球からの輻射エネルギーの量で補正し、更に大気中の赤外吸収曲線で補正することで、赤外吸収量を算出した。

表2 大気の窓領域を考慮した赤外吸収量

| 化合物           | CFC1 <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F |
|---------------|-------------------|--|--|--|
| 赤外吸収量(mol)    | 1.00              | 1.61   | 1.32   | 1.39   |
| 赤外吸収量(weight) | 1.00              | 1.08   | 1.08   | 1.45   |

この赤外吸収量と、大気寿命を掛け合わせるという簡易的な方法で得られた値と、温室効果の値(HGWP)とが比較的一致することを示した。

#### 5. まとめ

無公害なCFC代替化合物として、特定フロンに見られるフッ素化合物の特性を維持した、新しいタイプの代替化合物の可能性を探索するために、代替物として可能性のある種々の化合物の新規な合成法を開発することができた。また、一次スクリーニングとしてこれら化合物の環境影響と耐熱性についても知見を得ることができた。これらの結果を基に、種々の用途に用いられるCFCの代替物としての使用の促進に寄与することができた。

#### 6. 本研究により得られた成果

##### 6. (1) 誌上発表

- 1) Akira Sekiya and Kunimasa Ueda, "Synthesis of Perfluoroethylmethylether by Direct Fluorination," Chem. Lett., 1990(4), 609. (日本化学会)
- 2) 関屋 章, 田村正則, 「フルオロカーボン類の赤外吸収と温室効果」、化技研報告, 85(7), 245 (1990). (化学技術研究所)
- 3) Akira Sekiya and Kunimasa Ueda, "Fluorination of Chlorinated Trifluoromethyl Ethers," Chem. Lett., 1991(8), 1421. (日本化学会)

- 4) Shigeru Kurosawa and Akira Sekiya, "Fluorination of Fluorinated Ethanes by the Use of Cobalt Trifluoride", Chem. Express, 6(11), 829 (1991). (近畿化学協会)
- 5) Takashi Arimura, Shigeru Kurosawa, and Akira Sekiya, "Synthesis of Perfluoropropan from Allene with Elementary Fluorine," Chem. Express, 6(12), 973 (1991). (近畿化学協会)
- 6) Akira Sekiya, Shigeru Kurosawa, and Toshiro Yamada, "Regioselective Monofluorination of Hydrofluorocarbons by the Use of Cobalt Trifluoride," Chem. Lett., 1991 (12), 2183. (日本化学会)
- 7) Akira Sekiya, "Toward Development of CFC Alternatives," IEA Newslett, 9(2), 7 (1991). (オランダ)
- 8) Shigeru Kurosawa and Takashi Arimura, "Theoretical Studies of Monofluorination Reactions. Reaction of  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{H}$  and  $\text{CH}_2\text{FCHF}_2$  over  $\text{CoF}_3$ ," Chem. Express, 7(6), 429 (1992). (近畿化学協会)
- 9) Shigeru Kurosawa and Takashi Arimura, "The Fluorination of Hydrofluorocarbons by the Use of High-valency Metal Fluorides," Chem. Express, 7(7), 593 (1992). (近畿化学協会)
- 10) Takashi Arimura, Shigeru Kurosawa, and Akira Sekiya, "A New Preparative Method for 1-Chloro-2,2,3-trifluoropropane (HCFC-253ca)," Chem. Lett., 1993(1), 35. (日本化学会)
- 11) Shigeru Kurosawa, Akira Sekiya, Takashi Arimura, and Toshiro Yamada, "The monofluorination of Hydrofluorocarbons over Cobalt Trifluoride," J. Fluorine Chem., 62 (1), 69-76 (1993). (オランダ)
- 12) Takashi Arimura, Motonari Shibakami, Masanori Tamura, Shigeru Kurosawa, and Akira Sekiya, "Synthesis of Pentafluoro ethyl Trifluoroacetate by Low-Temperature Direct Fluorination," Bull. Chem. Soc., Japan, 66(8), 2454-2456 (1993). (日本化学会)

#### 6. (2) 口頭発表

- 1) 関屋 章、植田邦政、「塩素を含むトリフルオロメチルエーテル類のフッ素ガスを用いるフッ素化反応」、日本化学会第59回春季年会、平成2年4月4日。
- 2) 関屋 章、黒沢 茂、山田俊郎、「三フッ化コバルトによる炭化水素の選択的フッ素化反応」、日本化学会第60秋期年会、平成2年10月2日。
- 3) 黒沢 茂、関屋 章、「三フッ化コバルトによるエタン系ヒドロフルオロカーボンのフッ素化反応」、日本化学会第61春季年会、平成3年4月1日。
- 4) 有村隆志、黒澤 茂、関屋 章、「アレンのフッ素化による脂肪族フッ素化合物の合成」、日本化学会第63春期年会、平成4年3月30日。
- 5) 黒澤 茂、有村隆志、関屋 章、「高次金属フッ化物によるヒドロフルオロカーボンのフッ素化」、日本化学会第63春期年会、平成4年3月30日。
- 6) 有村隆志、関屋 章、黒澤 茂、「アレン類とフッ素化試剤との反応」、日本化学会第64



秋期年会、平成4年10月4日。

- 7) 黒澤 茂、関屋 章、有村隆志、「高次金属フッ化物を用いた含フッ素エーテル化合物のフッ素化反応」、日本化学会第64秋期年会、平成4年10月4日。
- 8) 有村隆志、黒澤 茂、関屋 章、「直接フッ素化による含フッ素エステル化合物の合成」、日本化学会第65春季年会、平成5年3月28日。
- 9) 有村隆志、関屋 章、田村正則、芝上基成、黒澤 茂、「アレンを基体とした含フッ素エーテル化合物の合成」、日本化学会第65春季年会、平成5年3月30日。
- 10) 黒澤 茂、関屋 章、有村隆志、「C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>によるヒドロフルオロカーボンのモノフッ素化反応の理論的検討」、日本化学会第66秋期年会、平成5年9月30日。
- 11) 有村隆志、黒澤 茂、関屋 章、「直接フッ素化による低沸点含フッ素化合物の合成」、第24回構造有機化学討論会、平成5年10月6日。

## 7. 参考文献

- 1a) 関屋 章、石川延男、日本化学会編、季刊化学総説、フロン環境化学と対策技術、学会出版センター、6章、(1991)。
- 1b) 関屋 章、化学、化学同人、47, 380 (1992)。
- 2) 通産省フロン等規制対策室、工業技術、31, 1 (1990)。