

A-2 臭化メチル等の環境中挙動の把握と削減・代替技術の開発に関する研究

(2) 臭化メチル等の削減・代替技術の開発に関する研究

⑥ 高性能ハロン代替物質の分子設計及び基礎性能評価に関する研究

研究代表者 名古屋工業技術研究所化学部 フッ素化学研究室 阿部 隆

通商産業省 工業技術院 名古屋工業技術研究所

化学部 フッ素化学研究室 阿部 隆・林 永二・小野泰蔵・西田雅一・

深谷治彦・早川由夫・寺沢直弘

(委託先) 上智大学 猪俣忠昭・高橋和夫

平成8-10年度合計予算額 38,317千円
(平成10年度予算額 12,349千円)

[要旨] 臭素を含まない、高性能のハロン代替物質の開発に関する基礎的な研究を目的として、ペルフルオロカーボン骨格中にヘテロ原子として窒素、酸素や硫黄を導入することにより、ペルフルオロアルキルラジカル発生の機能を付与させたポリフルオロアミン、ペルフルオロエーテルやペルフルオロ硫黄化合物などの消火性能評価を、層流燃焼速度や消炎濃度を測定することにより行った。その結果、それらの中ではアミン系化合物が最も高い消火能力を示した。ペルフルオロエーテルやペルフルオロ硫黄化合物などは、アミン系化合物には及ばないものの、代替ハロンとして実用化されているFM200(HFC227ea, 分子式: $CF_3CH_2CF_3$) やHFC23(分子式: CF_3H) よりは、高い消火性能を示すことが分かった。また、理論計算により、ペルフルオロアルキルラジカル($CF_2\cdot$ 及び $C_2F_5\cdot$)の種類による消火性能の違いを検討した。その結果、水素原子や水酸基ラジカルとの反応から見た限りでは、トリフルオロメチルラジカルより、ペンタフルオロエチルラジカルの方が高い消火性能を持つという結果が得られた。

[キーワード] オゾン層破壊, ハロン代替物質, 消火剤, ペルフルオロアミン, 消火メカニズム, ペルフルオロアルキルラジカル

1. 序

地球的規模の環境問題として、酸性雨や地球温暖化などとともに、オゾン層破壊が、国際的協調の下に解決すべき重要課題になっている。その原因としては、フロン、ハロン、メチルクロロホルムや四塩化炭素などに含まれる塩素や臭素の原子が触媒的にオゾンを破壊するためとされている。そこで、オゾン層保護のための国際的な取り決めとして、1985年に「ウィーン条約」、1987年に「モントリオール議定書」が採択されて、難分解性のフロンやハロンの使用規制が行われた。ハロン系の消火剤は、1) 人体に無害で、2) 高い消火能力を持ち、3) 消火後は気体となつてすばやく拡散するために対象物を汚さず、また、4) 電気絶縁性に優れるなどの性質を持つ。その

ために、コンピュータールームや美術館・図書館などから駐車場に至るまで、幅広く利用されてきた。ところが、上述の様にオゾン層破壊問題により、それらの製造および使用が規制の対象となっている。

当所では、平成2年度から4年度まで当推進費の中で、『ハロン代替物質の開発に関する基礎的研究』を行ってきた。そこでは、従来のハロンの骨格中に窒素原子などのヘテロ原子を導入することにより、分解性を付与し、対流圏中で分解しやすくし、成層圏オゾン層への影響の少ない代替ハロンの開発をめざしてきた。ところが、オゾン層破壊が予想以上の速度で進行していることが明らかとなり、1992年のモントリオール議定書締約国会議では、少しでもオゾン層を破壊する恐れのある物質も規制の対象となり、また大幅な規制時期の前倒しが行われた。このような社会情勢の中、われわれの研究においても、「オゾン層を破壊する恐れのない代替品」から「オゾン層を破壊する恐れのない代替品」の開発へとその研究目的を変更する必要に迫られた。上記基礎研究のなかで、塩素や臭素を含まない（すなわちオゾン層を破壊する恐れのない）物質にも、ある程度の消火能力があることが明らかとなった。この成果を踏まえ、平成5年度から7年度まで重点研究課題として、より大きな研究体制で、ハロン代替物質の開発に取り組んで来た。

ハロン1301(分子式:CF₃Br)などの特定ハロンに関しては、すでに1993年末で全廃規制を受けている。しかしながら、特定ハロンに匹敵する、高性能のガス系ハロンの代替物質は、まだ見つかっていない。そのため、現在でも、一部のハロンについては新たな製造は禁止されているものの、今までに製造された分の使用は認められており、消火器メーカーはハロンバンクを利用して対応している。ハロンは、フロンに比べて使用量は少ないが、臭素原子が塩素原子に比べてオゾン層破壊能が高いことから、一旦大気圏中に放出されると、オゾン層への影響は大きく、特定ハロンの使用はすぐにも中止することが望ましい。そのためには、従来のハロンに匹敵する、高性能な消火能力を持つ代替品の開発が望まれる。

2. 研究目的

環境問題としてオゾン層を破壊する恐れのない代替ハロン化合物には、その原因となっている塩素や臭素原子を含まないような化合物にすればよい。しかし、従来のハロンでは、分子中に含まれる臭素原子の化学的作用による消火メカニズムが、その高い消火能力に大きく関与している。したがって、分子中から臭素原子を取り除くと消火能力の低下は免れ得ないために、臭素原子を含まずに如何にその高い消火能力を維持するかが、重要な研究要素となる。

我々は、上記重点研究の中で、ペルフルオロアルキルアミン類が、臭素原子を含まなくても高い消火性能を示すことを発見した。また、その高い消火性能は、トリフルオロメチルラジカルの関与する新しい消火メカニズムによるものであることを明らかとした。本研究では、その新しい消火メカニズムを基に、代替ハロンの分子設計を行い、従来のハロンに匹敵する高性能な消火能力をもつ代替品の開発を目的としている。

3. 研究方法

(1) 試料の調製

臭素を含まない代替ハロンとして、火炎中で臭素原子と同じ負の触媒作用（化学的消火作用）を有すると考えられる $CF_3\cdot$ や $C_2F_5\cdot$ を発生し易い分子構造を持つ化合物に着目した。すなわち、そのための分子構造を持つ化合物として、窒素、酸素やイオウなどのヘテロ原子に CF_3- や C_2F_5- 基を持つフッ素化合物を消火能力の評価の対象とした。それらの多くは、対応するアミン、エーテルやイオウ化合物（ジスルフィド、メタンスルホン酸クロリド）の電解フッ素化反応により合成し²⁾、次いで低温蒸留により精製して用いた。また、一部の含フッ素アミンについては、まず合成中間体として含窒素ペルフルオロカルボン酸を電解フッ素化により合成し³⁾、更にそれらを用いて誘導化して合成した。トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルエーテル(分子式: $CF_3OCH_2CF_2$, 沸点: $-9.6^\circ C$, 記号:MEE-H)、及びペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(分子式: $CF_3OCF=CF_2$, 沸点: $-22^\circ C$, 記号:MVE)は、市販品をそのまま用いた。また、比較のための試料として、プロモトリフルオロメタン(ハロン1301: CF_3Br)、ペルフルオロブタン(PFC-410)、FM200 ($CF_3CH_2CF_3$)、トリフルオロメタン(分子式: CF_3H)、炭酸ガス、窒素ガスを用いた。

(2) 消火性能評価

① 層流燃焼速度の測定

層流燃焼速度の測定には、図1に示すような内径20.0cm、高さ30.0cmの円筒型燃焼容器を用いた。容器内に、化学量論比のメタン-空気混合気体あるいはn-ヘプタン混合気体に、添加剤を0.5%加えたものを充填した後、中心で火花点火し、火炎の伝播速度をイオンプローブにより測定した。火炎は初期段階においてほぼ定圧で伝播するので層流燃焼速度 S_u と火炎伝播速度 S_b との間には次式が成立する。 $S_u = S_b(T_u M_b) / (T_b M_u)$ (T:温度、M:平均モル質量、b:既燃側、u:未燃側) T_b には断熱火炎温度、 M_b には各化学種の平衡濃度から得られた値を用いた。 S_u の計算は、PREMIXにより行い、熱力学定数は、CHEMKIN, JANAF, NBSの表から得、報告値のないものは、Bensonの方法あるいは統計計算から求めた。熱伝導率、拡散係数などもPREMIXに含まれていないものは推定値を用いた。

② カップバーナーによる消炎濃度の測定

測定装置は図2に示すように、従来、一般に使われてきたカップバーナー（ICI社の仕様）よりも小型化されたものであり⁴⁾、内径30mmで、長さが30cmのパイレックス硝子製円筒容器のバーナー部とガス（空気及び消火薬剤）の流量制御部（マスフローコントローラー）より構成されている。円筒容器の下部より、空気と消火薬剤のガスの混合ガスをガラスピースの層を通じて導入する。容器の中央には、燃料（n-ヘプタン）の満たされた容器（カップ：直径6mm×深さ5mm）があり、この中には燃焼中も常に一定の水準で燃料が供給される仕組みになっている。消火能力試験は、容器内の燃料に着火して、一定時間の予備燃焼後に、空気及び消火薬剤の混合ガスを導入し、徐々に消火薬剤の混合比を上げて、消火した時の消火薬剤の濃度（消炎濃度）を測定することにより行った。

(3) 熱分解反応

熱分解反応は、所定の温度に加熱した電気炉中にガスサンプルを導入し、分解ガスをそのまま

図1 層流燃焼速度測定チャンバー

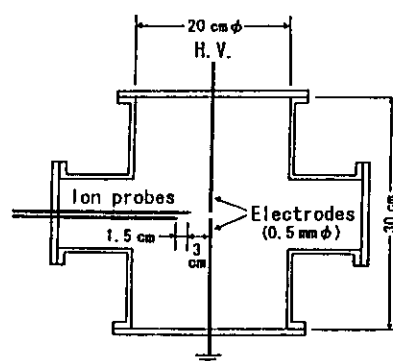


表1 メタン、n-ヘプタンの層流燃焼速度に及ぼす添加物の効果

添加剤	メタン		n-ヘプタン	
	燃焼速度/cm·s ⁻¹	減少率/%	燃焼速度/cm·s ⁻¹	減少率/%
無添加	39.0	----	44.5	----
CO ₂	38	3	41	3
CF ₃ Br	22.9	41.3	31.1	30.1
FM200	33.7	13.6	38.0	14.6
CHF ₃	35.0	10.3	38.6	13.3
C ₄ F ₁₀	34.3	12.1	38.0	14.6
(CF ₃) ₃ N	27.6	29.2	33.0	25.8
(CF ₃) ₂ NC ₂ F ₅	27.7	29.0	32.6	26.7
(C ₂ F ₅) ₃ N	28.2	27.7	29.3	34.2
(CF ₃) ₂ NCF ₂ H	28.3	27.4	33.4	24.9
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CF ₃	28.3	27.4		
(CF ₃) ₂ NCF=CF ₂	28.8	26.2	34.0	23.6
(CF ₃) ₂ NCF ₂ CF ₂ H	29.4	24.6	33.2	25.4
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CHF ₂	30.8	21.0		
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃	30.9	20.8		
CF ₃ OCF ₃	33.8	13.3	----	----
C ₂ F ₅ OC ₂ F ₅	30.4	22.1	36.0	19.1
C ₂ F ₅ SF ₅	30.7	21.3	35.7	19.8
CF ₃ SF ₅	33.7	13.6	35.9	19.3
CF ₃ SO ₂ F	32.3	17.2		

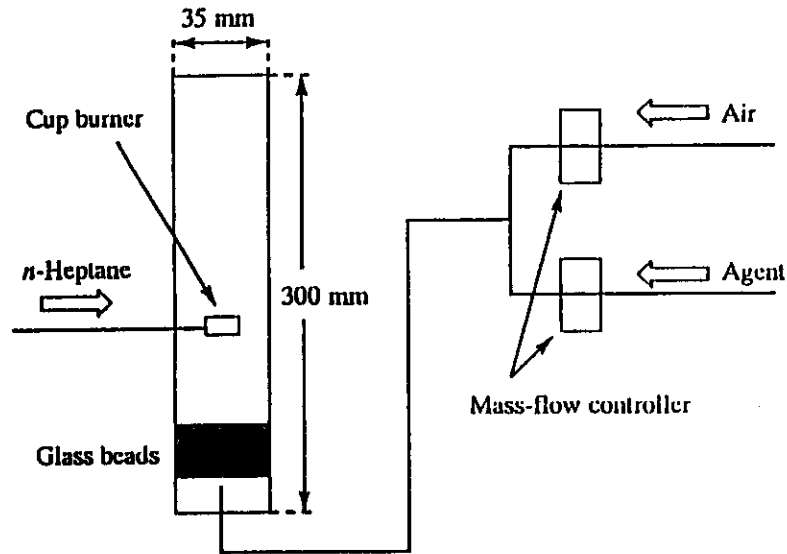


図2 カップバーナー装置

表2 消炎濃度データ

消火剤		文献値 (%)	消炎濃度(AM1)	標準誤差	消炎濃度(PM3)	標準誤差
CF3Br	Halon1301	2.9-3.9	3.27	0.04	3.36	0.04
(CF3)2NCF2CF3	DMEt		5.18	0.08	5.21	0.08
(CF3)3N	TMA		5.31	0.09	5.32	0.09
(CF3)2NCHF2	TMA-H		5.50	0.06	5.44	0.06
n-C4F10	PFC-410	5.0-5.9	6.02	0.03	6.13	0.03
CF3CHF2CF3	FM-200	5.8-6.6	6.90	0.05	6.96	0.05
CF3OCF2CF3	MEE		7.53	0.13	7.53	0.13
CF3OCHF2CF3	MEE-H		11.05	0.12	10.95	0.11
CF3H		12.0-13.0	13.02	0.05	12.87	0.05
CF3OCF=CF2	MVE		15.85	0.01	15.77	0.01
CO2		-22	19.32	0.08	19.25	0.08
N2			35.44	0.10		

文献値: Montreal Protocol on Substrates that Deplete the Ozone Layer.
Report of the Halon Fire Extinguishing Agents Technical Options Committee, UNEP (1994.12).

GC/MSで分析した。

(4)消火メカニズムの検討

消火メカニズムの解明のために、分子軌道計算を行った。計算は、工業技術院情報計算センター (RIPS) のスーパーコンピュータ (CRAY C916)、DECクラスター、およびスカラー計算サーバー (IBM RS/6000) 上の Gaussian 94プログラムを使用して行った。

4. 結果及び考察

(1)消火能力評価

①層流燃焼速度による消火能力評価

ポリフルオロアミン、ペルフルオロエーテル、及びペルフルオロ硫黄化合物の消火性能評価を、メタン炎及びヘプタン炎中で層流燃焼速度を測定することにより行った (表1)。表1において、減少率が大きいほど高い消火能を示す。最も高い減少率を示したのは、 CF_3Br (例えば、メタン炎で41.3%)であり、次いで、臭素を含まない化合物では $(CF_3)_3N$ や $(CF_3)_2NC_2F_5$ (例えば、メタン炎でいずれも29%)が高い減少率を示している。また、エーテルや硫黄化合物は、いずれもアミン系化合物には及ばないものの、代替ハロンとして実用化されているFM200やCF3Hよりは、高い消火性能を示すことが分かった。

②カップバーナー法による消火能力評価

消炎濃度の計算には、マスフローメーターによる正確な流速測定に基づくことが必要である。マスフローメーターの流速の計算に必要なConversion Factors (CFs)は対象とする流体のHeat Capacityに反比例する。そこで、まず種々のガスのHeat CapacityをMOPAC7によりAM1及びPM3 Hamiltonianを使って求め、これを使って消炎濃度を計算した。

得られた消炎濃度の結果を表2にまとめた。消炎濃度は、数値が低いほど優れた燃焼抑制能を示す。表2より明かなように、最も優れた消火能力を示しているのは、比較の試料として用いたHalon1301の3.3~3.4であり、次いで本実験の試料である $(CF_3)_2NC_2F_5$ 、 $(CF_3)_3N$ 及び $(CF_3)_3NCF_2H$ は、5.2~5.5の数値を示している。この結果は、それらのポリフルオロアミン類の層流燃焼速度の測定により、優れた燃焼抑制能を持つという評価の結果と一致している。また、トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルエーテル (MEE-H)、及びペルフルオロ (メチルビニルエーテル) (MVE)はそれぞれ、11.0と15.8~15.9の値を示している。それらの値は、MEE-H及びMVEの燃焼抑制能 (消火性能)は現在代替ハロンとしてデュポン社より上市中の CHF_3 とほぼ同等であることを示している。

③熱分解反応

熱分解装置により、アミン系化合物の熱分解反応を行った。その結果、ペルフルオロトリメチルアミンは、900℃程度で分解するのに対して、水素原子の1つ残ったオクタフルオロトリメチルアミンは、800℃程度で分解することが分かった。また、ペルフルオロトリメチルアミンに燃料としてイソブタンを添加して熱分解反応を行った結果、ペルフルオロトリメチルアミンやイソブタン単独の熱分解では生成しなかった新たな物質が生成しており、ペルフルオロトリメチルアミンやイソブタン、若しくはそれらの分解生成物間の反応が起こっていることが示唆される。

④ペルフルオロアルキルラジカルの消火メカニズムの検討

これまでの基礎研究の中で、我々はトリフルオロメチルラジカルが臭素ラジカルと同様な働きでOHラジカルやHラジカルに触媒的に作用する新しい消火メカニズムがあることを明らかとした。

ペルフルオロトリメチルアミンとペルフルオロトリエチルアミンでは、後者の方が分子量が大きく、高い消火性能を示すことが期待される。ヘプタン中の層流燃焼速度では、予想通りの結果が得られているが、メタン中の層流燃焼速度の測定では、むしろ前者の方が消火性能が高い結果が得られている。このことはペルフルオロアルキルラジカルの種類によって消火性能に差があることを示唆するものと考えられる。そこで、トリフルオロメチルラジカルの消火能力の場合と比較するために非経験的分子軌道法計算により、ペンタフルオロエチルラジカルと燃焼反応の活性種である水素ラジカルや水酸基ラジカルとの反応性を考察した。

図3のようにペンタフルオロラジカルとH・やOH・の関与する素反応の遷移状態を分子軌道法により構造最適化し、エネルギーを求めた。その結果、(E3), (E4), (E5), (E7)及び(E8)の5つの反応に関しては、図4に示すような遷移状態が見つかった。それらのエネルギーから各反応の活性化エネルギーや反応熱を求めた(表3)。

図3 C₂F₅ラジカルが燃焼中に関与すると考えられる反応

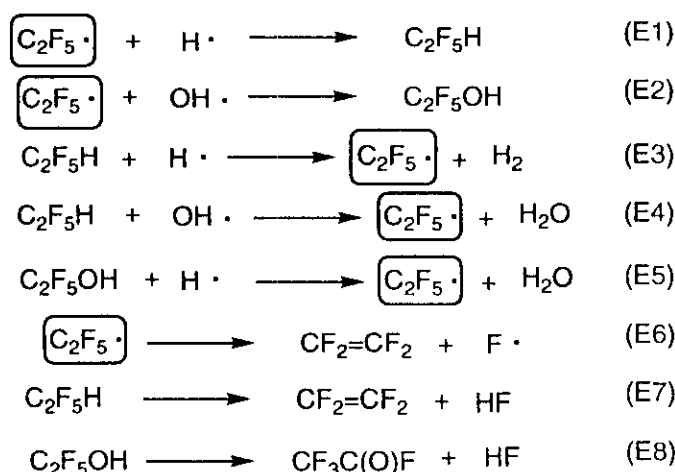


図4 遷移状態の最適化構造 (MP2(FU)/6-31G^d)

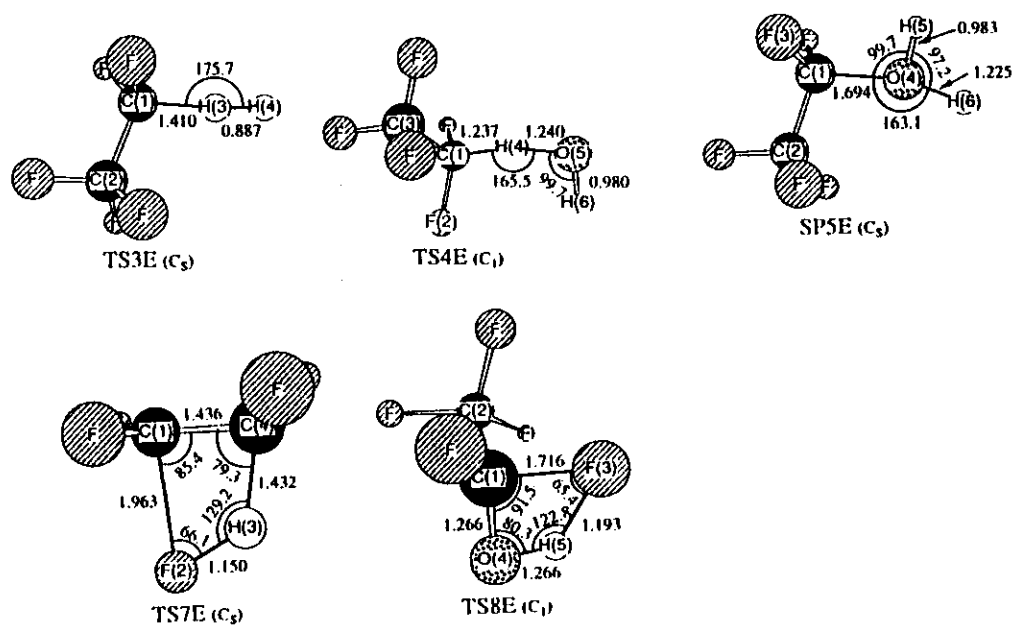


表3 分子軌道計算結果^a

Reaction		ΔE_a^b / kcal.mol ⁻¹	ΔH^c / kcal.mol ⁻¹
$C_2F_5 \cdot + H \cdot \longrightarrow C_2F_5H$	(E1)	-----	-105.1
$C_2F_5 \cdot + OH \cdot \longrightarrow C_2F_5OH$	(E2)	-----	-114.7
$C_2F_5H + H \cdot \longrightarrow C_2F_5 \cdot + H_2$	(E3)	12.9	-0.2
$C_2F_5H + OH \cdot \longrightarrow C_2F_5 \cdot + H_2O$	(E4)	4.7	-14.7
$C_2F_5OH + H \cdot \longrightarrow C_2F_5 \cdot + H_2O$	(E5)	38.6	-5.1
$C_2F_5 \cdot \longrightarrow CF_2=CF_2 + F \cdot$	(E6)	-----	74.1
$C_2F_5H \longrightarrow CF_2=CF_2 + HF$	(E7)	88.2	41.5
$C_2F_5OH \longrightarrow CF_3C(O)F + HF$	(E8)	46.3	8.3

^a Calculated at the MP2(FU)/6-31G(d) level with zero-point energy correction.

^b Activation energy relative to isolated reactants.

^c Reaction enthalpy calculated by $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta nRT$ at 298.15 K.

^d No transition state was found.

(E1)や(E2)の反応は、105, 115 kcal/mol の発熱反応であり、ペンタフルオロメチルラジカルは、トリフルオロメチルラジカルと同様に燃焼反応の活性種であるH・やOH・等を安定化できることが分かった。(E3), (E4)と(E5)の反応は、ペンタフルオロエチルラジカルの再生反応であるが、それぞれ遷移状態が見つかり、12.9, 4.7, 38.6 kcal/mol の活性化エネルギーを持つことが分かった [同様のCF₃・の関与する反応では、それぞれ、14.8, 6.5, 41.1 kcal/molである]。その結果、C₂F₅Hから効率よくC₂F₅・が再生されると考えられる。

(E6)の反応はC₂F₅・の分解反応であり、(E7)と(E8)はC₂F₅・誘導体の分解反応である。(E6)の反応については遷移状態は認められず、74 kcal/molという大きな吸熱反応であり、不利な反応である。(E6)の反応はC₂F₅・の分解反応であるが、濃度[C₂F₅・]が濃度[H・]や濃度[OH・]と比べて小さい場合には無視できる。(E7)と(E8)の反応は、それぞれ88 kcal/mol及び46 kcal/molの活性化エネルギーを必要としているために起こりにくい反応と考えられる。以上の結果より、ペンタフルオロラジカルは C₂F₅・ \leftrightarrow C₂F₅H というサイクルを通して、燃焼の活性種であるH・やOH・などを安定化できることが分かった。

その結果、トリフルオロメチルラジカルと比較した場合、ペンタフルオロエチルラジカルの方が、ラジカルの再生が効率よく起こって、分解反応が起こりにくいことがわかり、消火メカニズムとしてはペンタフルオロエチルラジカルの方が優れているということがわかった。

5. 本研究により得られた成果

臭素を含まない高性能のハロン代替物質の開発のために、CF₃・やC₂F₅・の化学的消火作用を最大限に活用することを基本指針とした。すなわち、火炎中でそれらを容易に放出できる分子構造を有する化合物として、窒素、酸素やイオウにCF₃-やC₂F₅-基が結合した化合物に着目した。ポリフルオロアミン、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロ硫黄化合物などを候補化合物として、それらの消火性能評価を、層流燃焼速度や消炎濃度を測定することにより行った。その結果、評価の対象とした化合物の中では、(CF₃)₂N, (CF₃)₂NCF₂H, (CF₃)₂NC₂F₅, (CF₃)₂NCH₂CF₃などのアミン系化合物が高い消火能力を持つことが分かった。これらの化合物は、物性（沸点）を考慮すると、局所放出用のハロンとして最適であることが分かった。また、ペルフルオロエーテルやペルフルオロ硫黄化合物は、アミン系化合物には及ばないものの、代替ハロンとして実用化されているFM200やCF₃Hよりは、高い消火性能を示すことが分かった。更に、含フッ素アミンの示す優れた消火能力の機構を探るために、理論計算によりペルフルオロアルキルラジカルの種類による消火性能の違いを検討した。その結果、水素原子や水酸基ラジカルとの反応から見た限りでは、トリフルオロメチルラジカルより、ペンタフルオロエチルラジカルの方が高い消火性能を持つという結果が得られた。

5. 参考文献

- 1) M. J. Molina, and F. S. Rowland, Nature, 249, 810-812 (1974).
- 2) N. L. Weinberg, in Electrororoganic Chemistry; N. L. Weinberg ed., Technique of Chemistry Volume V; John Wiley & Sons: 1975; Part II, pp.1~82.
- 3) T. Abe, E. Hayashi, H. Fukaya, Y. Hayakawa, and H. Baba, J. Fluorine Chem., 57, 101 (1992).
- 4) T. A. Moore, J. L. Lifke, A. Martinez, R. E. Tapscott, Proceedings of the Halon Opt

ions Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico, 6~8 May 1997, pp.388~395.

[国際共同研究等の状況]

日米科学技術協力協定・地球科学および地球環境リエゾン「新規代替ハロンの評価に関する研究」で、ニューメキシコ大学地球環境技術センター(CGET)と研究協力を行っている。平成10年度には、当所で合成、精製した含フッ素アミンのうち(CF₂)₂NC₂F₅をCGETに送付し、これについての消炎濃度の測定が行われた。その結果、当所での実験結果と同じく、その化合物は、臭素やヨウ素を持たない化合物の中では最高レベルの消火能力を持つことが確かめられた。

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① H. Fukaya, E. Hayashi, Y. Hayakawa, T. Ono, and T. Abe, "A Fire Suppression Mechanism of Perfluoroalkylamines", 212th American Chemical Society National Meeting, ORGN 335, 1996 Aug. (Florida, USA).
- ② K. Takahashi, T. Inomata, T. Abe, and H. Fukaya: 21st International Symposium on Shock Waves (1997). "Flame inhibition mechanism of HFC-23: Kinetic studies on the reaction of CHF₃+H, CF₃+O, and CHF₂+O" (なお、本講演は、査読付きProceedingが発行されている)
- ③ 深谷治彦、阿部隆、猪俣忠昭、高橋和夫：日本学術振興会フッ素化学第155委員会第32回研究会(1998)「ペルフルオロアルキルアミン代替ハロンの開発」
- ④ 深谷治彦、阿部隆、猪俣忠昭、高橋和夫：日本学術振興会フッ素化学第155委員会第32回研究会：芝欄会館(京都)「ペルフルオロアルキルアミン代替ハロンの開発」、平成10年1月29日
- ⑤ 深谷治彦：平成9年度工業技術院集中型移動研究室：大阪工業技術研究所「ペルフルオロアルキルラジカルの消火メカニズム」、平成10年2月6日
- ⑥ 深谷治彦、小野泰蔵、林永二、阿部隆：日本化学会第74春季年会(1998)「ペルフルオロアルキルアミン系代替ハロンの開発」、同志社大学(京都)、平成10年3月30日。「なお、本講演は「講演ハイライト」に選定された。{「日本化学会 第74春季年会(1998)各分野の講演ハイライト」、P.35}
- ⑦ 深谷治彦、林永二、小野泰蔵、阿部隆、高橋和夫、猪俣忠昭："Development of Halon replacements and evaluation as fire extinguishers", 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, (Berlin, Germany)1998年7月31日
- ⑧ 阿部隆、深谷治彦、林永二、小野泰蔵、西田雅一、伊ノナヲシヨカ、奥原邦夫：「N,N-ジアアルキルアミノアルコール類の電解フッ素化反応」、第22回フッ素化学討論会、1998年11月20日

(2) 論文発表

- ① H. Fukaya, T. Matumoto, E. Hayashi, Y. Hayakawa, and T. Abe, "Facile conversion

of perfluoroalkyl acidfluorides into other acyl halides", J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 915 (1996).

② 深谷治彦, 阿部隆, 「ハロン代替物質の開発」, 名古屋工業研究所報告, 45, 487 (1996).

③ 阿部隆, 深谷治彦, 「オゾン層を破壊しない代替ハロンの開発—ハロゲン化合物を中心とした代替ハロン技術の動向—」, 建築設備と配管工事, 34, 20 (1996).

○④ H. Fukaya, T. Ono, T. Abe, "Theoretical study of reaction of trifluoromethyl radical with hydroxyl and hydrogen Radicals." J. Comput. Chem., 19, 277 (1997).

⑤ 深谷治彦, 林永二, 小野泰蔵, 西田雅一, 早川由夫, 寺沢直弘, 阿部隆, "ハロン代替物質の開発と消火能力評価に関する研究", 名古屋工業技術研究所報告, 46, 267 (1997).

⑥ 地球環境研究総合推進費 平成8年度成果報告集(分冊1) . ●オゾン層の破壊, pp.75~78. 環境庁企画調整局地球環境部 環境保全対策課研究調査室編, 阿部隆, 林永二, 小野泰蔵, 西田雅一, 深谷治彦, 早川由夫, 寺沢直弘, 猪俣忠昭, 高橋和夫

○⑦ H. Fukaya, T. Ono, and T. Abe: "ab initio Molecular Orbital Study of Reaction of Pentafluoroethyl Radical with Hydroxyl and Hydrogen Radicals", Bulletin of The Chemical Society of Japan, Vol.72, No.2, p.207, (1999)

○⑧ 深谷治彦: 「オゾン層を破壊しない代替ハロンの開発」, 化学と工業, 第52巻, 第2号, p.167, (1999)

○⑨ T. Abe, H. Fukaya, T. Ono, E. Hayashi, I. Soloshonok, K. Okuhara: "Electrochemical fluorination of N-containing carboxylic acids. Part 5. Fluorination of the methyl esters of cis-2,6-dimethylamino-morpholino-group substituted carboxylic acids.", J. Fluorine Chemistry, 87, 193 (1998).

○⑩ 高橋和夫, 猪俣忠昭, 阿部隆, 深谷治彦: "Inhibition of combustion by bromine-free Polyfluorocarbons 2. Burning velocities of methane and n-heptane flames with polyfluorocarbons containing oxygen, nitrogen, or sulfur", Combustion Science and Technology, Vol.131, p.187, (1998)

○⑪ 高橋和夫, 猪俣忠昭, 阿部隆, 深谷治彦: "Flame inhibition mechanism of HFC-23: kinetic studies on the reaction of CHF_3+H , CF_3+O , and CHF_2+O ", Proceedings of 12st International Symposium on Shock Waves, Issue 21, p.1, (1998)

○⑫ 深谷治彦, 林永二, 阿部隆: "Evaluation of fire suppression ability of perfluoroalkylamines by cup burner method", Journal of Fluorine Chemistry, 印刷中

○⑬ 高橋和夫, 猪俣忠昭, 深谷治彦, 林永二, 阿部隆: "窒素、酸素、イオウを含むフルオロカーボンによる燃焼抑制", 第36回燃焼化学シンポジウム(札幌, 主催 日本燃焼学会), 講演論文集, p. 118~120 (1998年11月18日)。

○⑭ 阿部隆, 深谷治彦, 林永二, 小野泰蔵, 西田雅一, 伊藤・ワシヨク, 奥原邦夫: "Electrochemical fluorination of (N,N-dialkylamino)alcohols", Journal of Fluorine Chemistry, in press.

(3) 出願特許、受賞等

① 阿部隆, 深谷治彦, 林永二, 早川由夫, 「火災消火方法」, 日本特許2545735 (1996). (なお, 本特許は「第58回注目発明」に選定された)

- ② 阿部隆, 林永二, 深谷治彦, 早川由夫, 大森浩太, 「モノヒドリル化ペルフルオロ第3級アミンの製造方法」, 日本特許2587158 (1996).
- ③ Takashi Abe, Haruhiko Fukaya, Eiji Hayashi, Yoshio Hayakawa: " Method for Extinguishing ", United States Patent No. 5,609,787 , 平成9年5月11日
- ④ 田窪征司, 秋山稔, 猪俣忠昭, 阿部隆, 関屋章: 「火災の消火方法」, 特願平10-243870 (平成10年8月28日)
- ⑤ 阿部 隆, 深谷治彦, 奥原 邦夫: 「ガス系消火薬剤及びそれを用いる火災の消火方法」, 特願平10-53848(平成11年3月2日)
- ⑥ 深谷 治彦: 「オゾン層を破壊しない代替ハロンの開発」と題する論文が, " 化学のフロンティア'99ーはばたけ若き研究者たち" に入選した〔化学と工業, 第52巻, 第2号, p.167~170 (1999)〕。