

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

(2) ハロン代替物質の開発と環境影響評価に関する研究

①ハロン代替物質の開発に関する基礎的研究

研究代表者

名古屋工業技術研究所

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

深谷治彦・早川由夫

馬場 甫

平成2年度-4年度合計予算額 12,584千円

〔要旨〕本研究では、代替ハロン候補化合物としてペルフルオロアミン系化合物の合成を行い、さらにそれらの環境影響評価及び消火性能評価を行った。臭化ペルフルオロアルキルアミンの合成では、まず電解フッ素化法により酸フロリドを合成し、ついで臭化リチウムとの反応により酸ブロミドとし、さらに光化学反応により目的とする臭化物を合成した。電解フッ素化を除き、いずれの反応もほぼ定量的に進行することがわかった。分解性評価に関しては、ペルフルオロ（ジメチルアミノメチルブロミド）は、ハロン2402よりも、分解しやすいことがわかった。また、消火性能に関しては、ペルフルオロトリエチルアミンの場合、ハロン1301と同程度の消火性能を持っていることが明らかとなった

〔キーワード〕 ハロン、代替物質、消火剤、ペルフルオロアミン、臭化物

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としてクローズアップされている。その原因としては、フロン(国際的には、Chlorofluorocarbon, CFCと呼ばれる)、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層を破壊するためと言われている。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、難分解性のCFCやハロンの使用規制が行われた。その後、オゾン層の破壊が予想以上に進展していることが明らかとなり、1990年及び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。

CFCやハロンなどは、炭素、フッ素、塩素(ハロンの場合は臭素)から成る、非常に安定な化合物であるために、大気中に放出された場合、対流圏中ではほとんど分解されず、成層圏にまで達する。成層圏に入ったCFCやハロンは、そこで強力な短波長の紫外線を浴びて分解し、塩素や臭素ラジカルを生成し、それらが触媒的にオゾン層を破壊する¹⁾。したがって、代替品開発の手法としては、1)分解性を付与して対流圏中で分解させ、成層圏への影響を抑える方法や、2)オゾン層破壊の原因となる塩素や臭素の原子を含まないものにする方法などが考えられている²⁾。1)の方法としては、水素を導入したもの(Hydrochlorofluorocarbon, HCFC)や窒素、酸素などのヘテロ元素を導入したものが考えられており、HCFCについては、一部代替品として実用化段階にまで達している。

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、近年、オゾン層破壊問題が起こり、CFCなどとともに、その原因物質として規制の対象となっている。それらの代替消火システムとして、水噴霧、泡、二酸化炭素、粉末などの消火設備が検討されている。しかしながら、いずれも一長一短があり、決定的な代替設備とはなっておらず、オゾン層を破壊せず、かつ従来のハロンと同程度以上の性能を持つ代替品の開発が望まれている。

ハロンは、他のガス系消火剤(二酸化炭素、窒素など)に比べて飛び抜けた消火性能を示すが、これは他のガス系消火剤が、窒息効果(可燃物を酸素から遮断すること)により消火するのに対して、ハロンでは臭素の関与した負の触媒効果による化学的消火機構も働くからだと言われている³⁾。したがって、代替品の開発に当たっても、十分な消火能力を得るためには、臭素原子は不可欠とされている。

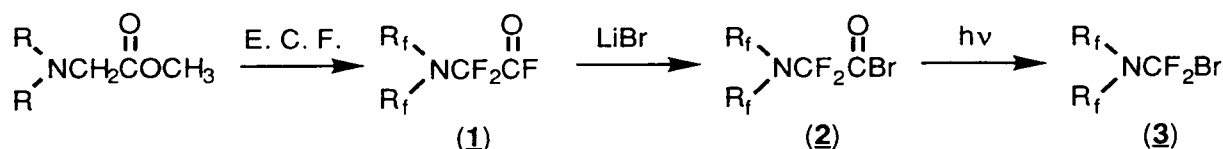
2. 研究目的

本研究では、ハロン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目的としている。

3. 研究方法

(1) 臭化ペルフルオロアルキルアミンの合成

まず対応するアミノ基置換のカルボン酸メチルエステルを電解フッ素化法により、ペルフルオロカルボン酸フロリド(1)とし、ついで臭化リチウムとの反応により、酸ブロミド(2)を合成した。さらに、光化学反応により、脱カルボニル化を行い、目的とする臭化ペルフルオロアルキルアミン(3)を合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of perfluoroalkyl bromides.

①電解フッ素化反応

電解フッ素化には、500mlのモネル製の電解槽を使用した⁴⁻⁶⁾。予備電解により精製した無水フッ化水素酸450ml中に、約40gの試料を溶解し、電流密度3.3A/cm²、電解電圧5.8～6.3V、浴温6～8℃の条件下で、所定の電気量に達するまで電解を行った。揮発性の生成物は-78℃のトラップで捕集し、高沸点分は電解槽下方よりドレインした。

②臭素化反応

臭素化反応に用いた酸フロリドは、電解フッ素化で合成したものを、フッ化ナトリウム上で蒸留したものを使用した。反応は、Hokeシリンダー中に酸フロリドと臭化リチウム (Aldrich, 99%以上) を入れ、加熱することにより行った。反応後、真空移送によりリチウム塩を取り除き、¹⁹F-NMRにより、定性・定量した。

③脱カルボニル化反応

光照射は、外部照射型 (100W水銀ランプ) もしくは内部照射型 (400W高圧水銀灯) で行った。アルゴン雰囲気下で、反応管中に酸ブロミドを仕込み、揮発成分捕集のために反応管上部を-78℃トラップに接続した。

(2) 分解性評価

石英製反応管中に、臭化物1.2mmolと硫酸第二鉄1.0g（キシダ化学，特級）を入れ、250 W高圧水銀灯で光照射をしながら、30%過酸化水素水（三徳化学，特級）を30分毎に0.5mlずつ計10回導入した。その際、激しく発泡・発熱するために、反応管上部をドライアイスで冷却し、臭化物を凝縮・還流した。過酸化水素水導入後は、発泡・発熱が終了した後、上部のcockを閉じ、合計で21時間の光照射を行った。反応後、真空移送により反応混合物から硫酸第二鉄と水を除き、 ^{19}F -NMRにより臭化物の分解量を定量した。

(3) 消火性能評価

20cm×20cm×20cmの箱中に置いた金属シャーレ（直径5cm）で、n-ヘキサン（ナカライテスク，特級）3mlを燃焼させ、7秒間の予備燃焼後、所定量のガス化した消火剤を導入し、完全に消火されるまでの時間を測定して、消火性能を評価した。比較のために使用したガス系消火剤は、四塩化炭素（関東化学，特級）及びハロン1301（日本ハロン）はそのまま使用、二酸化炭素はドライアイスを経由してtrap-to-trapにより精製したものを使用した。

4. 結果と考察

(1) 臭化ペルフルオロアルキルアミンの合成

①電解フッ素化反応

電解フッ素化反応では、目的とする酸フロリド体(1)が20~30%の収率で得られるが、それ以外にも裂断生成物や環化生成物も同程度の収率で得られる⁴⁻⁶⁾。これら裂断生成物や環化生成物は、酸フロリドという官能基を持たないため、後続反応で臭素を導入することはできない。しかし、それらもフッ素化されているために、ある程度の消火性能が期待できる。それらの消火性能については、(3)で述べる。

②臭素化反応

臭素化反応は、250℃以下の温度ではほぼ定量的に進行することがわかった（Table 1）。例えば、ペルフルオロ（モルホリノアセチルフルオリド）との反応では、120℃，200℃，250℃いずれの温度でも、90%以上の収率で、酸フロミド体(2)が得られた。ところが、温度を300℃以上に上げるとさらに脱カルボニル化が起こり、臭化物(3)であるペルフルオロ（モルホリノメチルフロミド）が、2.3時間で7.8%，7.8時間で46%の収率で得られた。そのほかの酸フロリドでも同様に、300℃以上の温度で臭化物の生成が認められた。

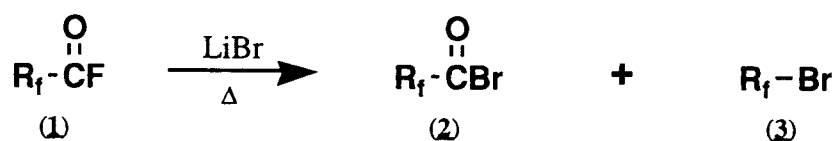
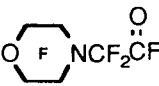
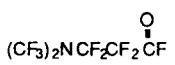


Table 1. Bromination reactions.

<u>1</u>	LiBr	Temp.	Time	Yields(%)	
mmol	mmol	°C	hr	<u>2</u>	<u>3</u>
0.691	2.99	120	17.0	97	0
1.01	3.11	200	19.0	97	0
 0.908	2.69	250	6.0	93	0
1.16	3.19	300	2.3	88	7.8
1.30	2.59	300	7.8	44	46
 0.67	7.80	330	5.0	65	31
 10.2	17.6	230	3.0	59	0
4.92	9.20	350	5.0	54	9

本研究の最終目的物は臭化物(3)であるので、300℃以上の温度で行えば酸フロリド(1)から一段階で合成できる。しかし、この2→3という反応では一酸化炭素を発生するので、封管中での大量合成には、圧力が高くなるため好ましくない。そこで、2→3の脱カルボニル化反応を光化学反応により行うことを検討した。

③脱カルボニル化反応

ペルフルオロ（モルホリノアセチルプロミド）の紫外吸収スペクトルには、カルボニル基のn→π*に相当する270nmの吸収が見られるが、光照射にしたがって、このピークは305nmに等吸収点を持ちながら減少して行き、ほぼ定量的に臭化物を与えることがわかった。

(2) 分解性評価

対流圏中での分解し易さの目安を得るために、OHラジカルによる臭化物の分解性を調べた。ペルフルオロ（ジメチルアミノメチルプロミド）とペルフルオロ（2-ジメチルアミノエチルプロミド）及び比較のためにハロン2402について分解反応を試みた。その結果、



の順番で分解しやすいことがわかった。ペルフルオロ（ジメチルアミノメチルプロミド）については、規制対象ハロンであるハロン2402より分解し易いことがわかった。さらに、ハロン2402が2個の臭素を持っているのに対して、ペルフルオロ（ジメチルアミノメチルプロミド）は1個しか持っていないため、オゾン層破壊能はハロン2402よりもかなり小さいと考えられる。

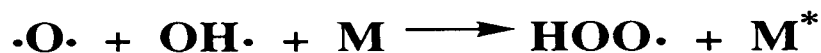
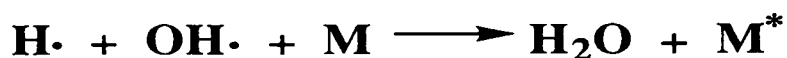
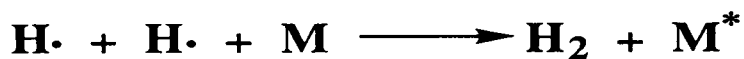
（3）消火性能評価

ペルフルオロ（2-ジメチルアミノエチルプロミド）とペルフルオロトリエチルアミン及び比較のために二酸化炭素，四塩化炭素，ハロン1301について消火性能の評価を試みた。その結果、



の順番で消火性能が高いことが見いだされた。

ペルフルオロトリエチルアミンは、（1）で示した裂断生成物の一種として調べたものだが、予想以上の消火性能が認められた。その消火機構については、さらに詳しく研究する必要があるが、1つの可能性として third body radical suppression mechanism⁷⁾による消火が考えられる（scheme 2）。すなわち、化学的作用による消火では、燃焼反応の活性種（例えばOHラジカル等）を効果的に取り除くことにより、消火が行われる。その際ラジカル同士のカップリングにより生じた過剰のエネルギーを取り去るのに、第3の分子（scheme 2におけるM）が関与するというのが、third body radical suppression mechanismであるが、third bodyとして見たとき、ペルフルオロトリエチルアミンは大きな分子であるため、より効果的に働くと考えられる。さらに、ペルフルオロトリエチルアミンから生じたペルフルオロアルキルラジカルが消火に係わっている可能性もあるが、これについては、現在研究中である。



Scheme 2. Third body radical suppression mechanisms.

5. まとめ

従来のハロンの骨格中に、窒素原子を導入することにより、分解性を付与した代替ハロンの開発について述べた。合成については、電解フッ素化を除き、ほぼ定量的に進行することがわかった。分解性評価については、ペルフルオロ（ジメチルアミノメチルプロミド）については、規制対象ハロンであるハロン2402より分解し易いことがわかった。ハロン2402が2個の臭素を持っていることを考えれば、ペルフルオロ（ジメチルアミノメチルプロミド）のオゾン層破壊への影響は、ハロン2402よりもかなり小さなものとなる。

しかしながら、1991年のN A S A（アメリカ航空宇宙局）の観測によれば、オゾン層破壊は予想以上の速度で進行しており、特に北半球においてその傾向は強い⁸⁾。この観測結果を受けて、1992年11月に開かれた第4回モントリオール議定書締約国会議では、1990年6月の第2回会議で決められた削減スケジュールを前倒しし、C F Cについては1996年、ハロンについては1994年までの全廃が決定された。さらに今回の会議では、代替フロン（H C F C）や代替ハロン（従来のハロンに水素を導入して分解性を付与したもの）についても、多少なりともオゾン層破壊能があるということで、具体的な削減スケジュールが決められた。

したがって、今後の代替品としては、従来の性能を保持し、かつオゾン層破壊能のないもの（塩素や臭素を含まないもの）が求められる。今回、ペルフルオロトリエチルアミンにハロン1301と同程度の消火性能が認められたことは、オゾン層破壊係数ゼロの代替ハロン開発への可能性を示唆するものとなる。

6. 本研究により得られた成果

本研究は、従来のハロン骨格中に窒素原子を導入することにより分解性を付与し、対流圏中で分解させることにより、成層圏オゾン層への影響の少ない代替ハロンの開発を目的としてきた。ところが、オゾン層破壊の予想以上の進展が明らかとなり、オゾン層破壊物質への規制が強化され、1992年11月の第4回モントリオール議定書締約国会議では、代替ハロンの一種であるHBFC (Hydrobromofluorocarbon, 水素を導入することにより分解性を付与したもの) にも、1995年末までに全廃という具体的な規制スケジュールが決められた。したがって、今後代替品として許されるものは、オゾン層破壊係数(ODP)ゼロのもののみである。今回得られた、ODPゼロのペルフルオロトリエチルアミンにも従来のハロンと同程度の消火性能を持つという結果は、オゾン層を全く破壊しない代替ハロン開発への可能性を示唆するものとなる。

7. 参考文献

- 1) M. J. Molina and F. S. Rowland: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone., *Nature*, 249, 810-812 (1974).
- 2) 関屋, 石川: CFC代替物質の開発, pp81-98, 「季刊化学総説No.11フロンと環境化学と対策技術」, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京(1991).
- 3) J. T. Clay, E. A. Walters, M. V. Willcox, D. L. Arneberg, and J. S. Nimitz: Fundamental studies on the chemical mechanism of flame extinguishment by Halons., *Proceedings of Halon alternatives technical working conference at Albuquerque, NM, USA*, 97-108 (1991) and cited therein.
- 4) T. Abe, E. Hayashi, H. Baba, and H. Fukaya: The electrochemical fluorination of nitrogen-containing carboxylic acids. Fluorination of dimethylamino- or diethylamino-substituted carboxylic acid derivatives., *J. Fluorine Chem.*, 48, 257-279 (1990).
- 5) T. Abe, E. Hayashi, H. Fukaya, and H. Baba: The electrochemical fluorination of nitrogen-containing carboxylic acids. Fluorination of methyl esters of cyclic amino-group substituted carboxylic acid derivatives., *J. Fluorine Chem.*, 50, 173-196 (1990).
- 6) T. Abe, E. Hayashi, H. Fukaya, Y. Hayakawa, H. Baba, S. Ishikawa, and K. Asahino: The electrochemical fluorination of nitrogen-containing carboxylic acids. Fluorination of methyl esters of 3-dialkylamino propionic acids., *J. Fluorine Chem.*, 57, 101-111 (1992).

- 7) J. L. Adcock, S. B. Mathur, H-Q Huang, P. Mukhopadhyay, and B-H Wang: Fluorinated ethers. A new family of Halons?, *Proceedings of Halon alternatives technical working conference at Albuquerque, NM, USA*, 83-96 (1991).
- 8) M. D. Lemonick: The ozone vanishes., *Time International*, No.7, 40-43 (1992).

研究発表の状況

講演

阿部, 深谷, 林, 早川, 馬場: ハロン代替物質の開発に関する研究 (第1報) ペルフルオロアミン系ソフトハロン前駆体の合成 第16回産業公害研究総合推進会議研究発表会, F9, つくば(1990).

T. Abe: Study for the Development of Halon Alternatives in Japan. *Halon Alternatives Technical Conference*, Albuquerque, USA (1991).

深谷, 林, 早川, 馬場, 阿部, 大森: 臭化ペルフルオロアルキルアミンの合成 日本化学会第62秋季年会, 4D306, 札幌 (1991).

深谷, 早川, 林, 阿部: 含窒素ペルフルオロアルキルヨウジド及びプロミドの合成 日本学術振興会フッ素化学第155委員会第9回研究会, 155-9-B-2, 京都 (1992).

深谷, 早川, 林, 馬場, 阿部: 代替ハロンの合成と評価 第1回環境化学討論会, 8, つくば (1992).

深谷, 林, 早川, 馬場, 阿部, 埴田, 尾崎: 代替ハロンの開発に関する研究 (第2報) - 合成と評価 - 第52回名工試研究発表会, ソフト06, 名古屋 (1992).

阿部: 特定フロン・ハロンの環境問題とその対策 環境調和型材料に関する講演会, 3, 名古屋 (1992).

深谷, 林, 早川, 馬場, 阿部, 埴田, 尾崎: ハロン代替物質の開発に関する研究 (第2報) 代替ハロンの合成とその分解性及び消火性能評価 環境技術研究総合推進会議大気環境委員会第1回研究発表会, K 6, つくば (1992).

阿部: オゾン層破壊物質の規制とその対策 脱フロン対策研究会, 津 (1993).

深谷, 阿部: ハロン代替物質の開発について 日本学術振興会フッ素化学第155委員会第12回研究会, 155-12-B-2, 東京 (1993).

論文

深谷, 阿部: ハロンの歴史 東海化学工業会会報, No.170, p.5 (1992).

T. Abe, E. Hayashi, H. Fukaya, H. Baba, S. Ishikawa, and K. Asahino: The electrochemical fluorination of nitrogen-containing carboxylic acids.

Fluorination of methyl esters of 3-dialkylamino propionic acids. *J. Fluorine Chem.*, 57, 101 (1992).

深谷, 林, 早川, 馬場, 阿部, 埤田, 尾崎: ペルフルオロアミン系代替ハロンの合成と評価
環境化学, 3, 271 (1993).

T. Abe, H. Fukaya, E. Hayashi, Y. Hayakawa, M. Nishida, and H. Baba, *J. Fluorine Chem.*, accepted for publication.

特許

阿部, 林, 深谷, 早川, 馬場, 大森: 含窒素ペルフルオロアルキルブロミドの製造方法, 特願
平4-73166.

深谷, 阿部, 林, 早川, 馬場: 新規な含窒素ペルフルオロアルキルブロミド及びその製造方法,
特願平4-78887.

T. Abe, E. Hayashi, and H. Fukaya: Method for direct conversion of
fluorocarbonyl group into halogenides. *U.S. Patent 5117055* (1992).

H. Fukaya, T. Abe, E. Hayashi, and Y. Hayakawa: Novel nitrogen-containing
perfluoroalkyl bromide and method for production thereof. *US Serial No.*
08/022463 (1993).