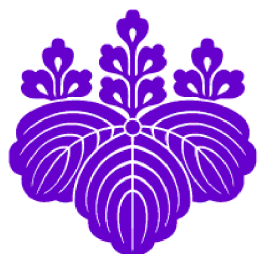


フロン類の再利用による 含フッ素化合物の合成法



筑波大学
University of Tsukuba

筑波大学 数理物質系 化学域
助教 藤田 健志

2023年3月9日

フロンの使用規制

1987年 モントリオール議定書

オゾン層破壊物質の規制：

クロロフルオロカーボン (CFC)

ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC)

特定ハロン



冷媒

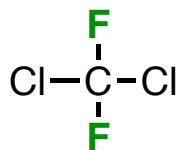
消火剤

1997年 京都議定書

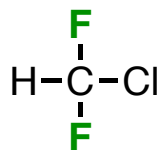
2016年 モントリオール議定書キガリ改訂

温室効果ガスの規制：

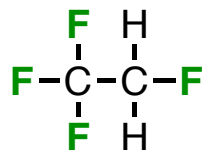
ハイドロフルオロカーボン (HFC)



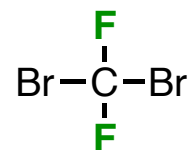
CFC-12



HCFC-22



HFC-134a

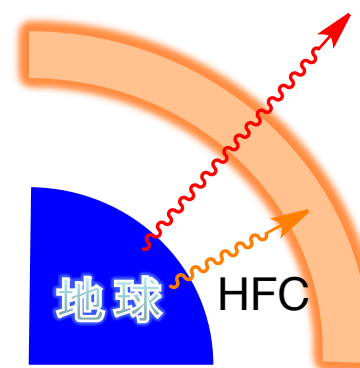


ハロン-1202

オゾン層

温室効果
ガス

CFC, HCFC

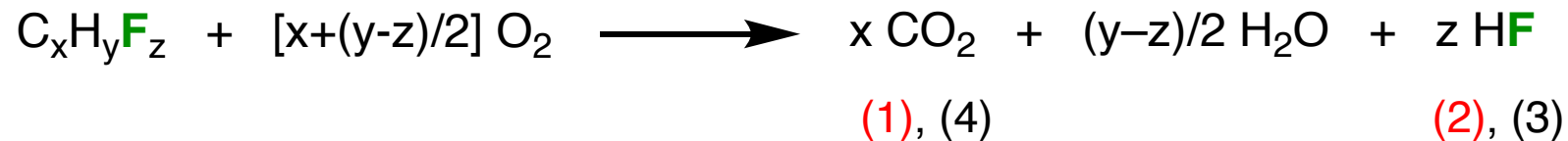


フロン類の効率的な処理法の開発が求められている

- フロンの再利用： 分別蒸留による精製
→ いつまでも再利用できない

CFC	2009年全廃
HCFC	2020年全廃(先進国)
HFC	2019年削減開始(先進国)

- フロン(や HFO)の破壊： 燃焼法



(1) 炭素骨格が失われる

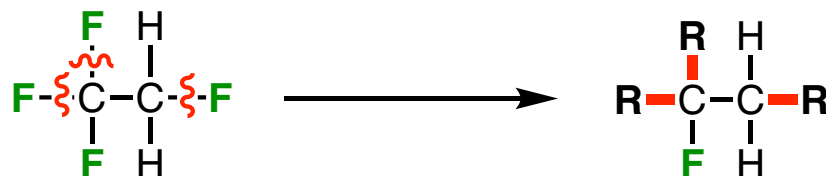
(2) フッ素資源の喪失

(3) 有毒なフッ化水素の発生

(4) 温室効果のあるCO₂の発生

有機合成化学を用いた効率的な非破壊処理法の開発

(1) フロン（や HFO）の選択的なフッ素変換反応



材料・医農薬へ有望な含フッ素化合物としてアップサイクル

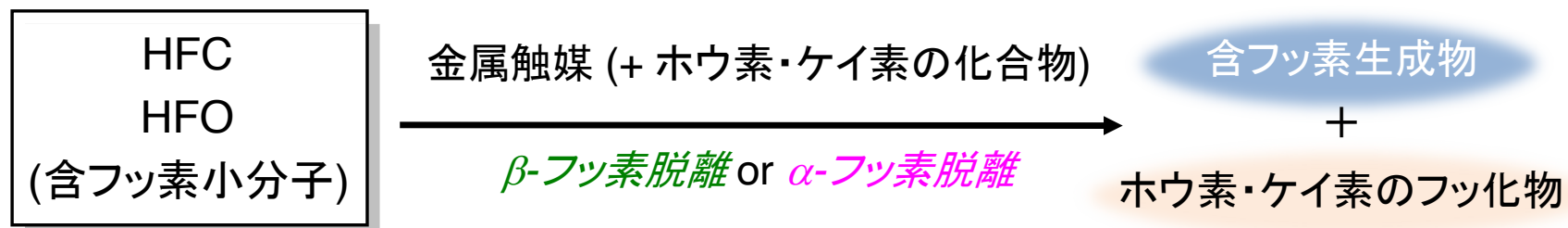
(2) フロン（や HFO）のフッ素を失わない変換反応

フッ素資源の持続可能な社会の実現（フロンのフッ素を全て使う）

(3) 生成物の実用化に向けた物性評価

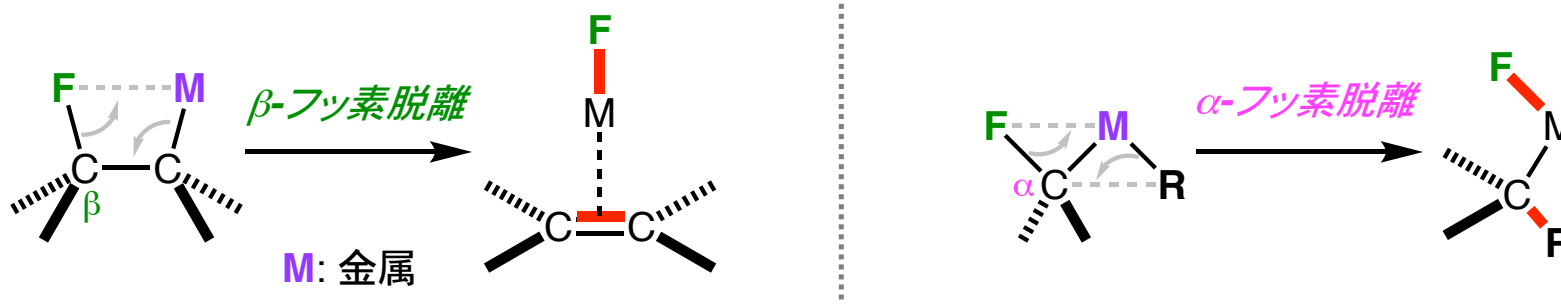
企業との共同研究で、材料・医農薬への応用に向けた評価を実施したい

◆ フロン類のフッ素変換反応



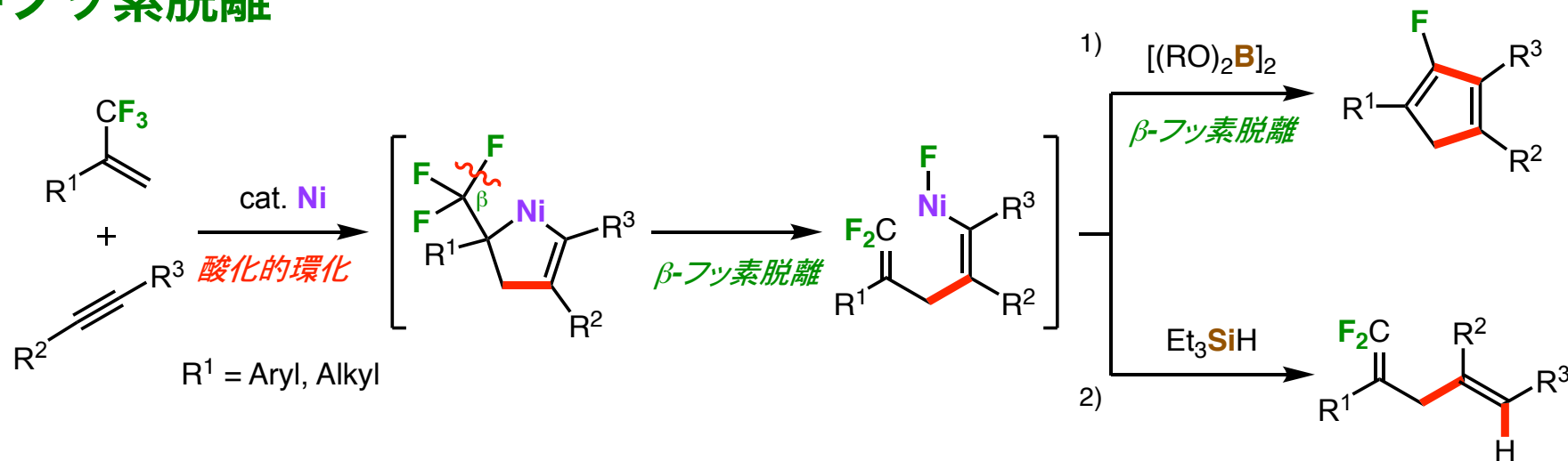
これまでに開発した炭素-フッ素結合変換反応をフロン類へ応用

総説： *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 390.



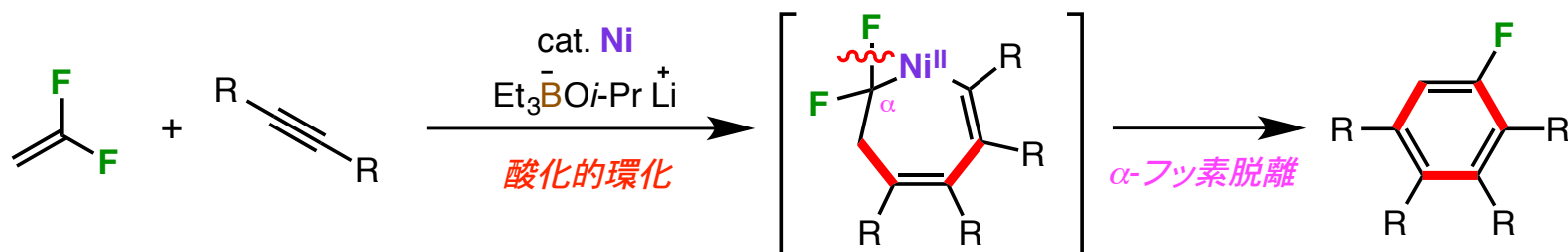
本来変換し難いC-F結合を穏和な条件で変換する手法を開発している

◆ β-フッ素脱離



1) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7371.; *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19460. 2) *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5947.

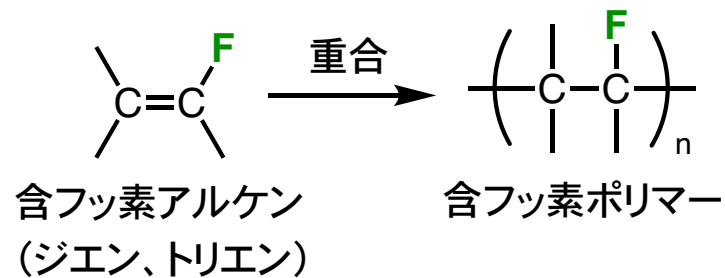
◆ α -フッ素脱離



Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 13225.

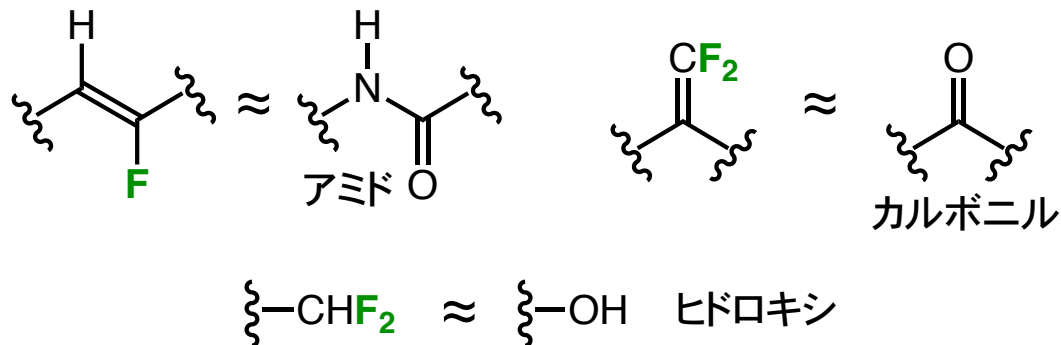
➤ C-F結合切断とC-C結合形成

◆ 機能性ポリマーとして



撥水性、撥油性、耐熱性、耐候性
電子材料、電池材料

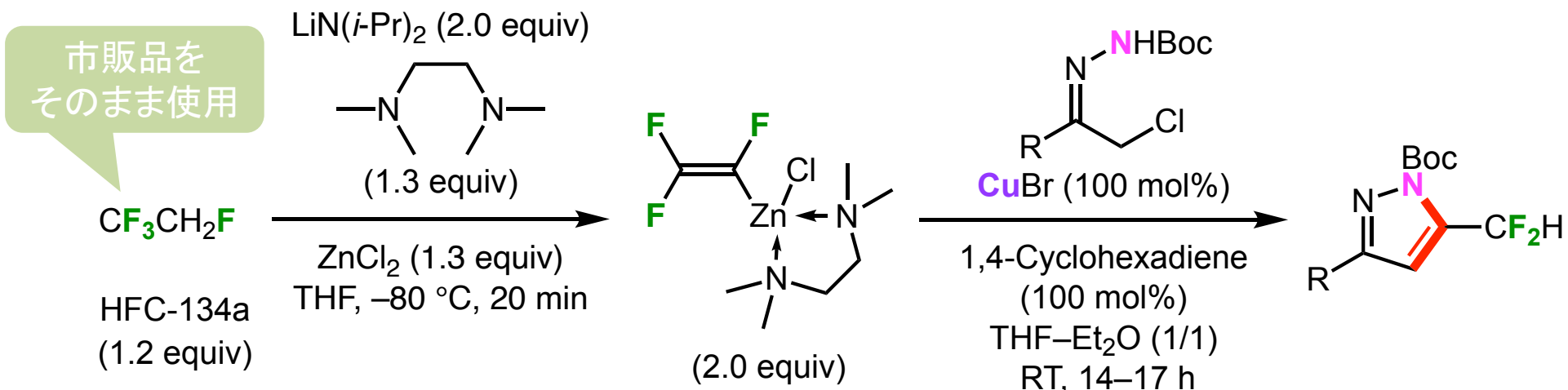
◆ 医農薬を目指した生理活性物質として



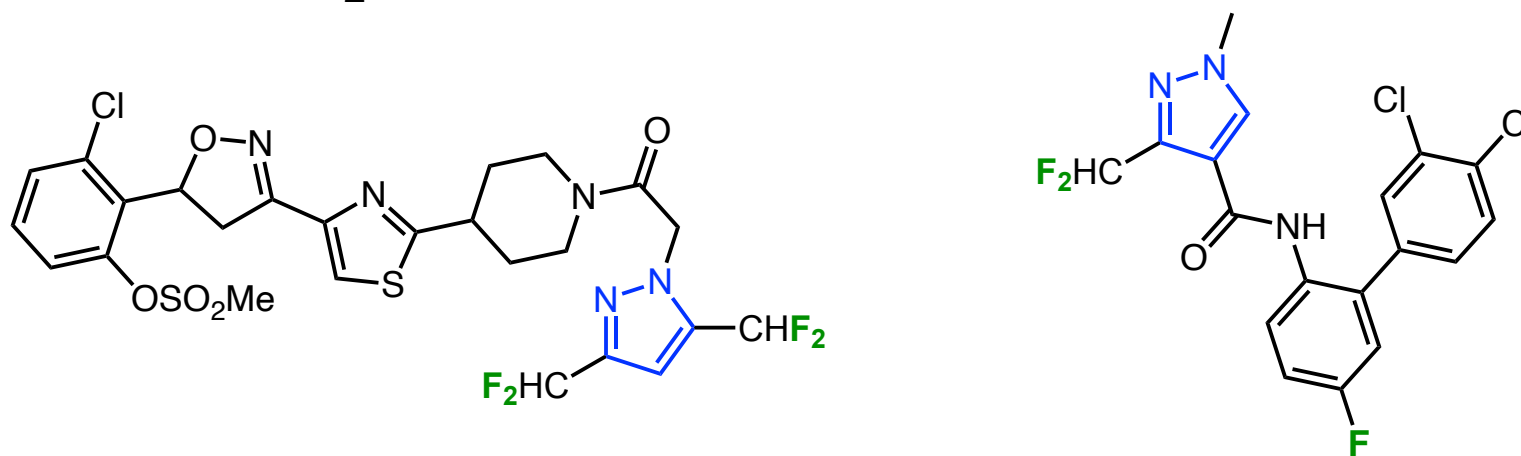
生物学的等価体
→ 医農薬として有望

HFCの変換反応

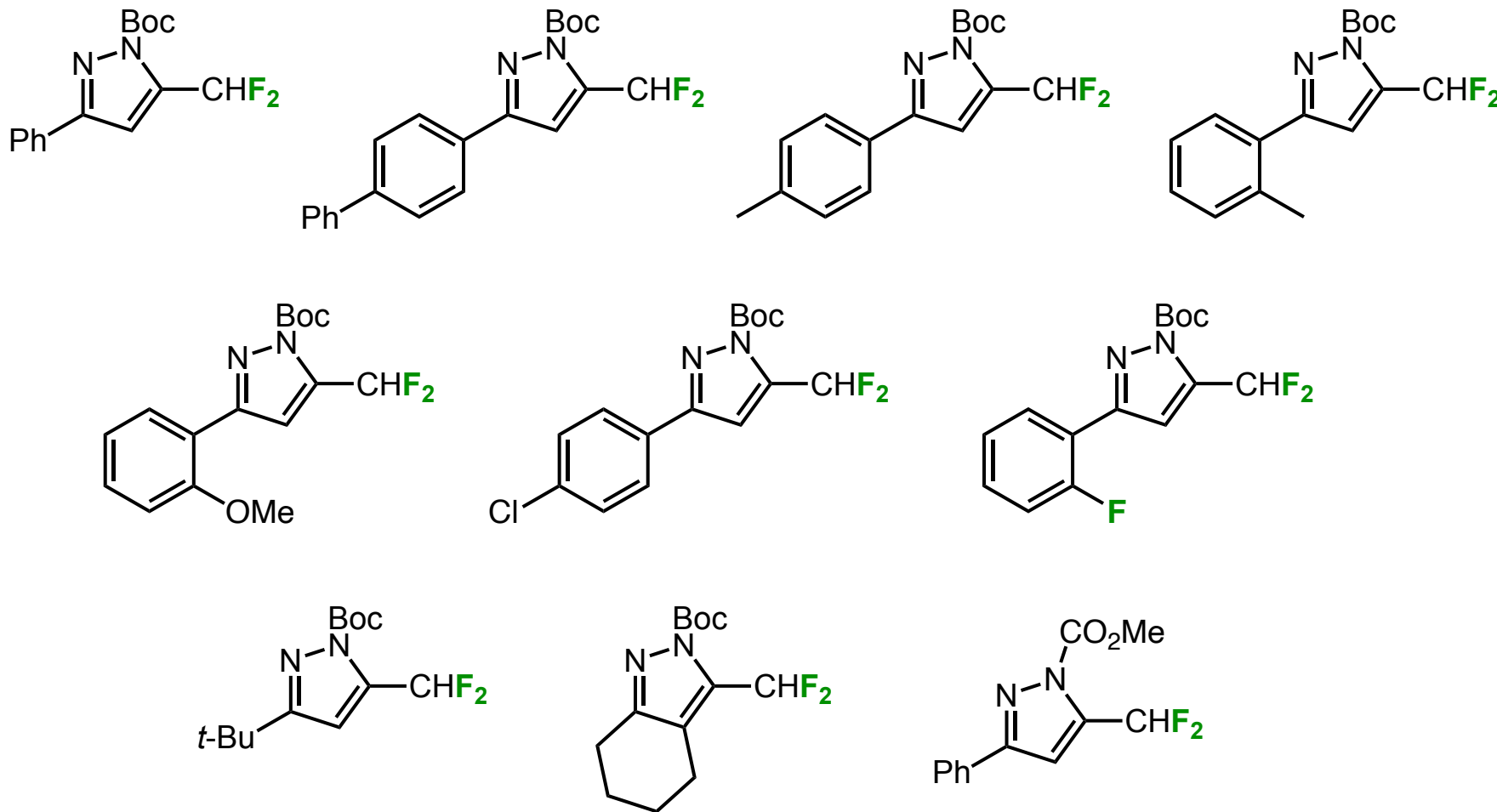
HFC-134aの新たな変換反応



殺菌剤としてのCHF₂-ピラゾール

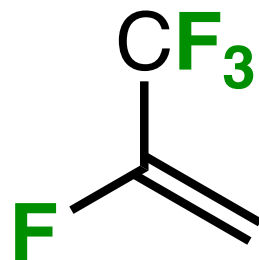


提供可能なサンプル



医薬・農薬への応用を期待(生理活性評価を希望)

HFOの変換反応

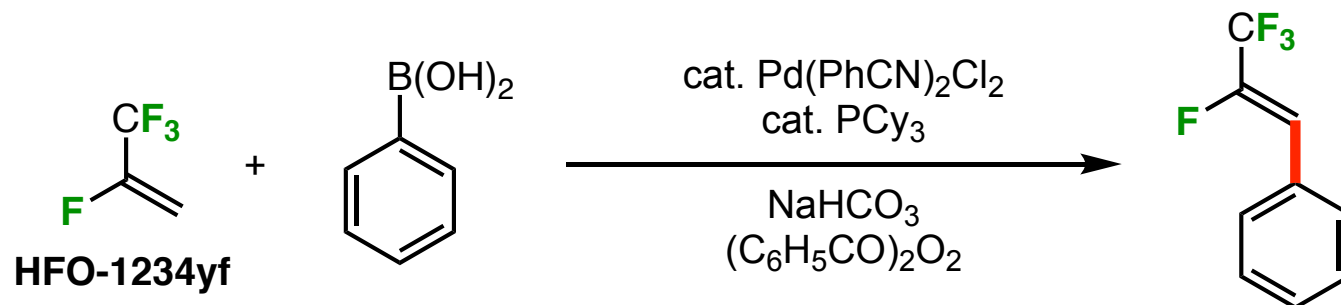


- ハイドロフルオロオレフィン
- オゾン層を破壊しない
- 温室効果無し

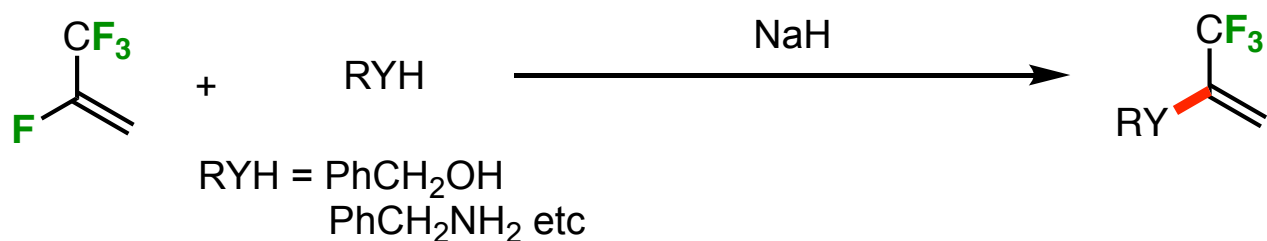


次世代冷媒として利用開始

HFO-1234yf変換の従来法



Liu, Z.-T.; Lu, J. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4340.

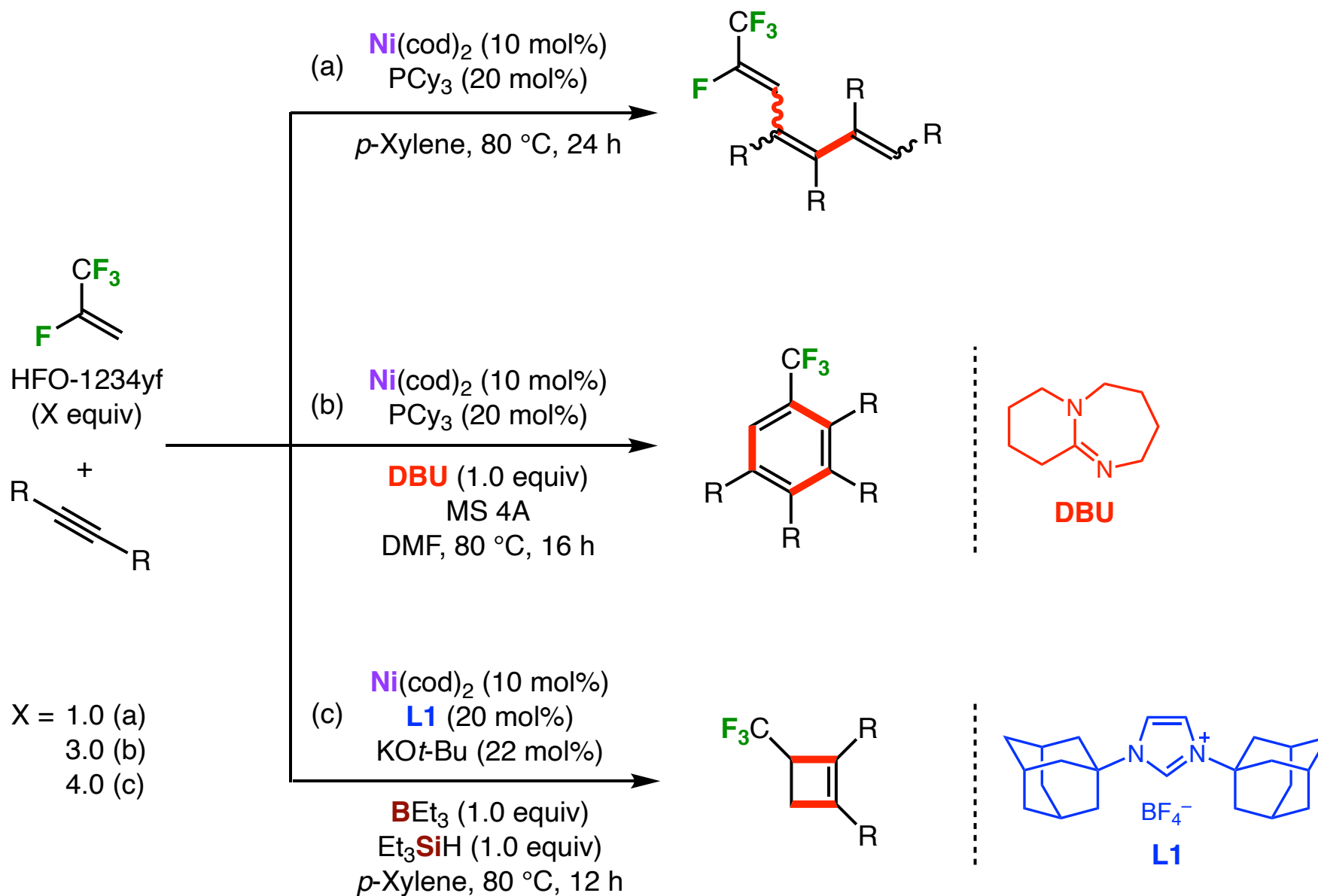


Yamasaki, T. et al. *J. Fluorine Chem.* **2015**, 179, 71.

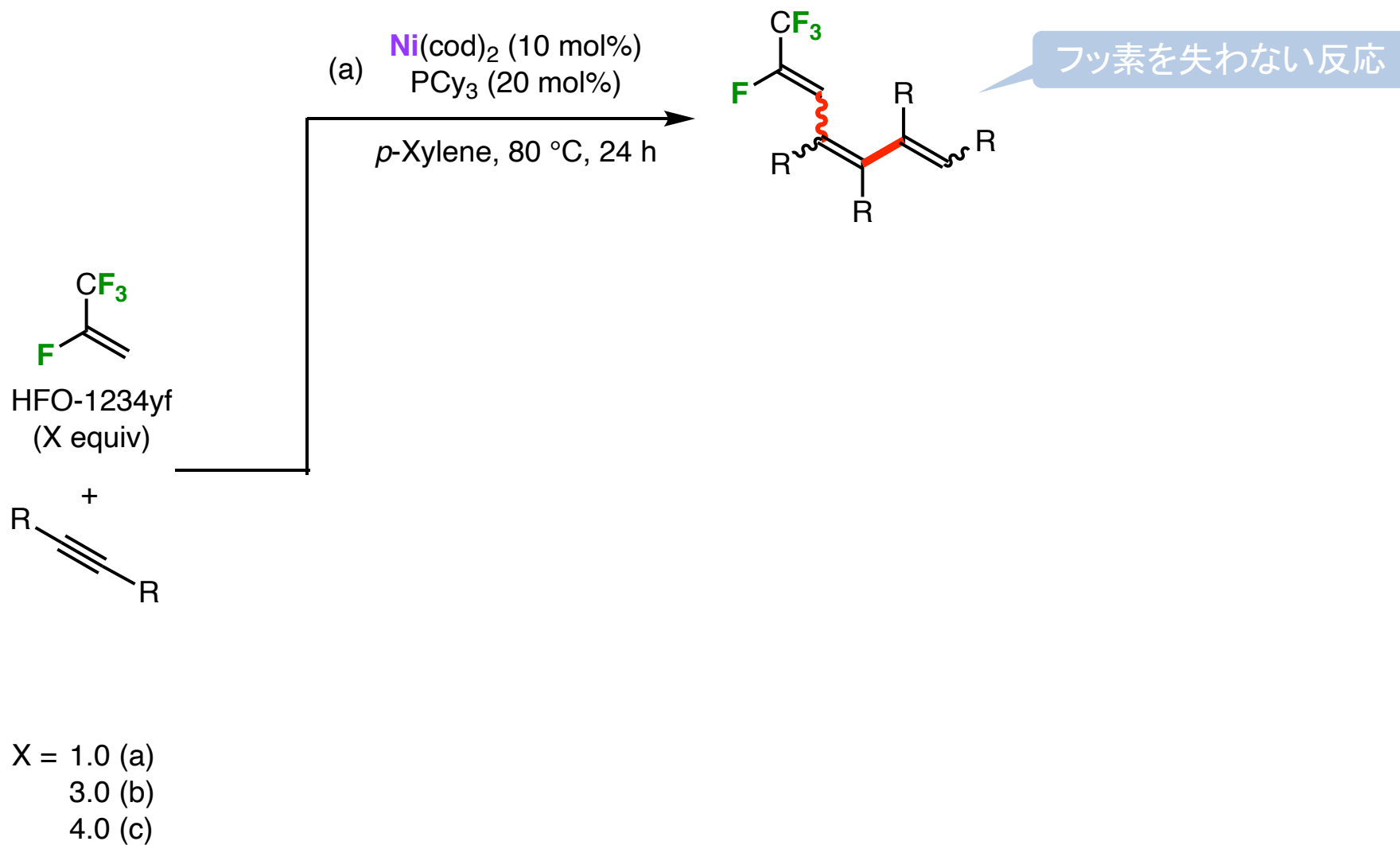
See also: Niwa, T.; Ogoshi, S.; Hosoya, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12855.

変換反応の例は少ない

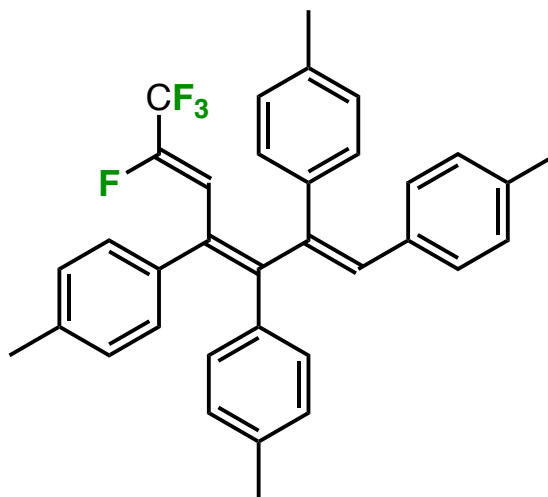
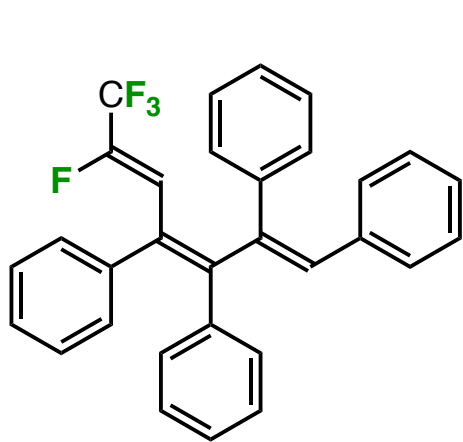
HFO-1234yfの新たな変換反応



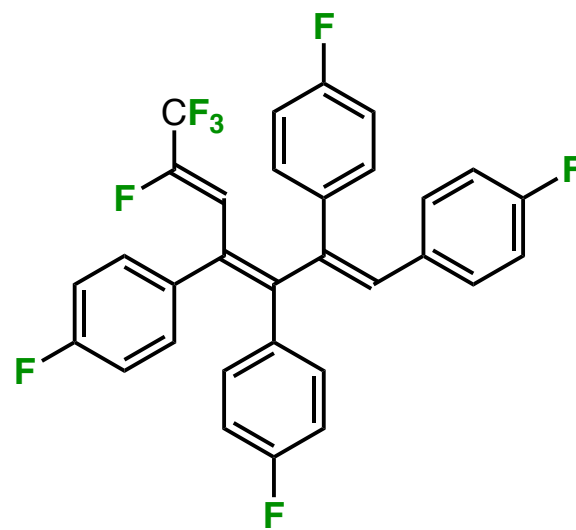
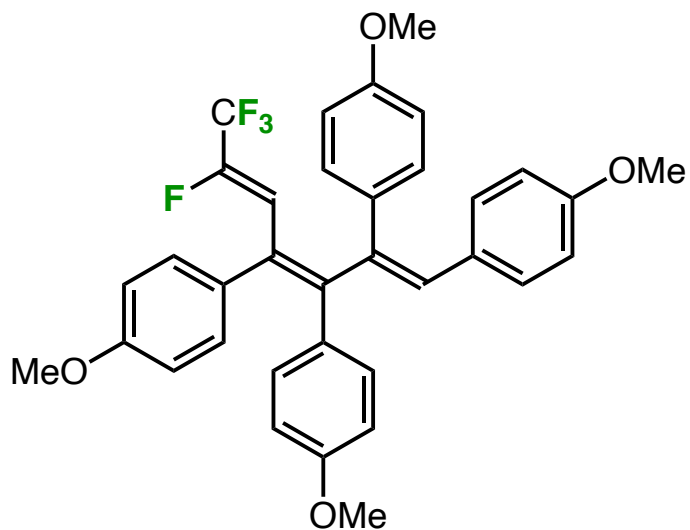
HFO-1234yfの新たな変換反応



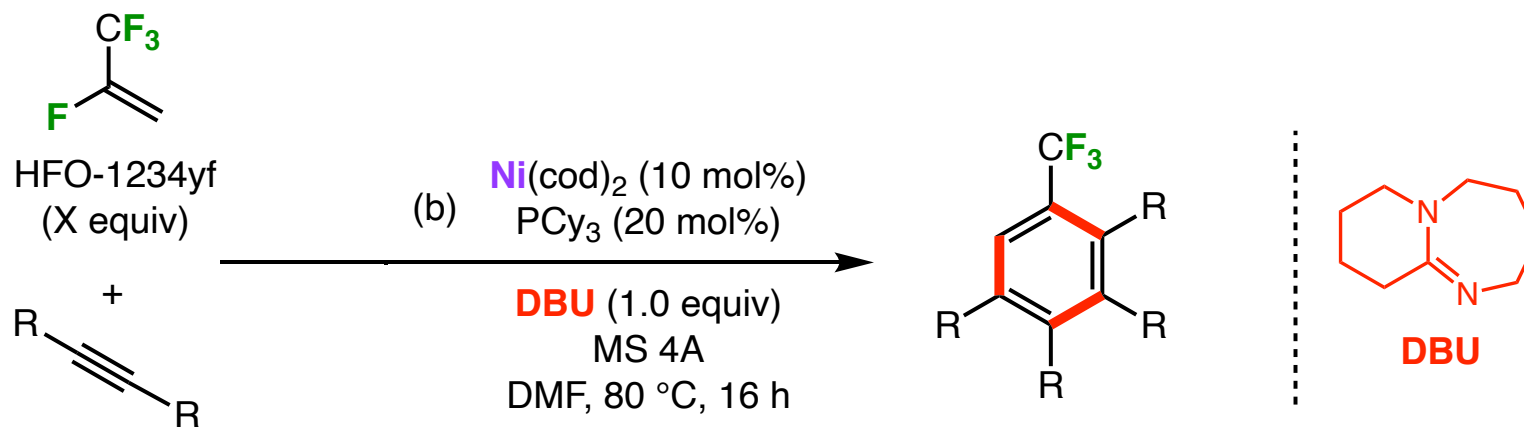
提供可能なサンプル



含フッ素ポリマーの
原料として期待
(重合・物性評価を希望)

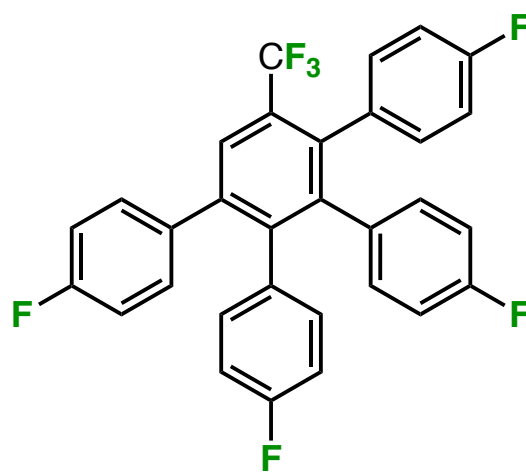
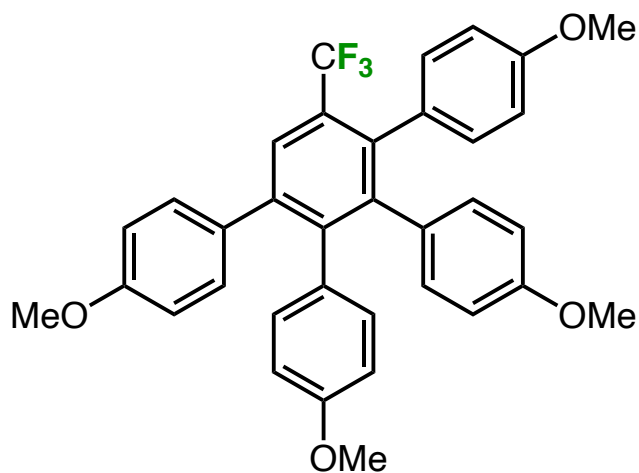
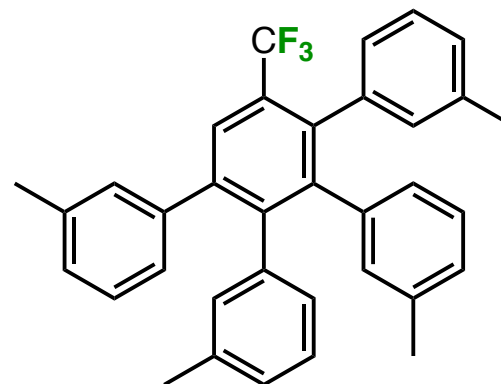
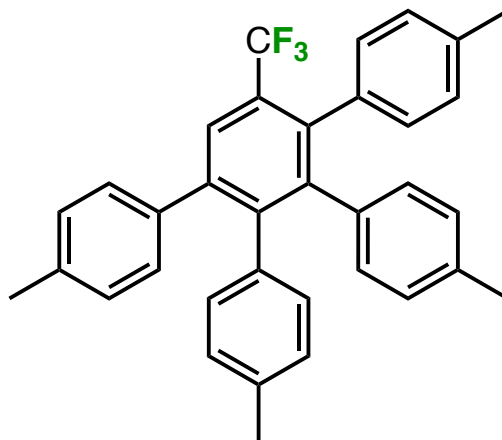
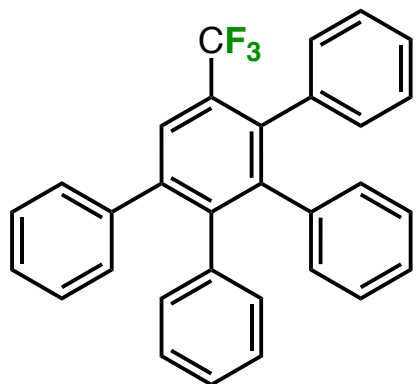


HFO-1234yfの新たな変換反応



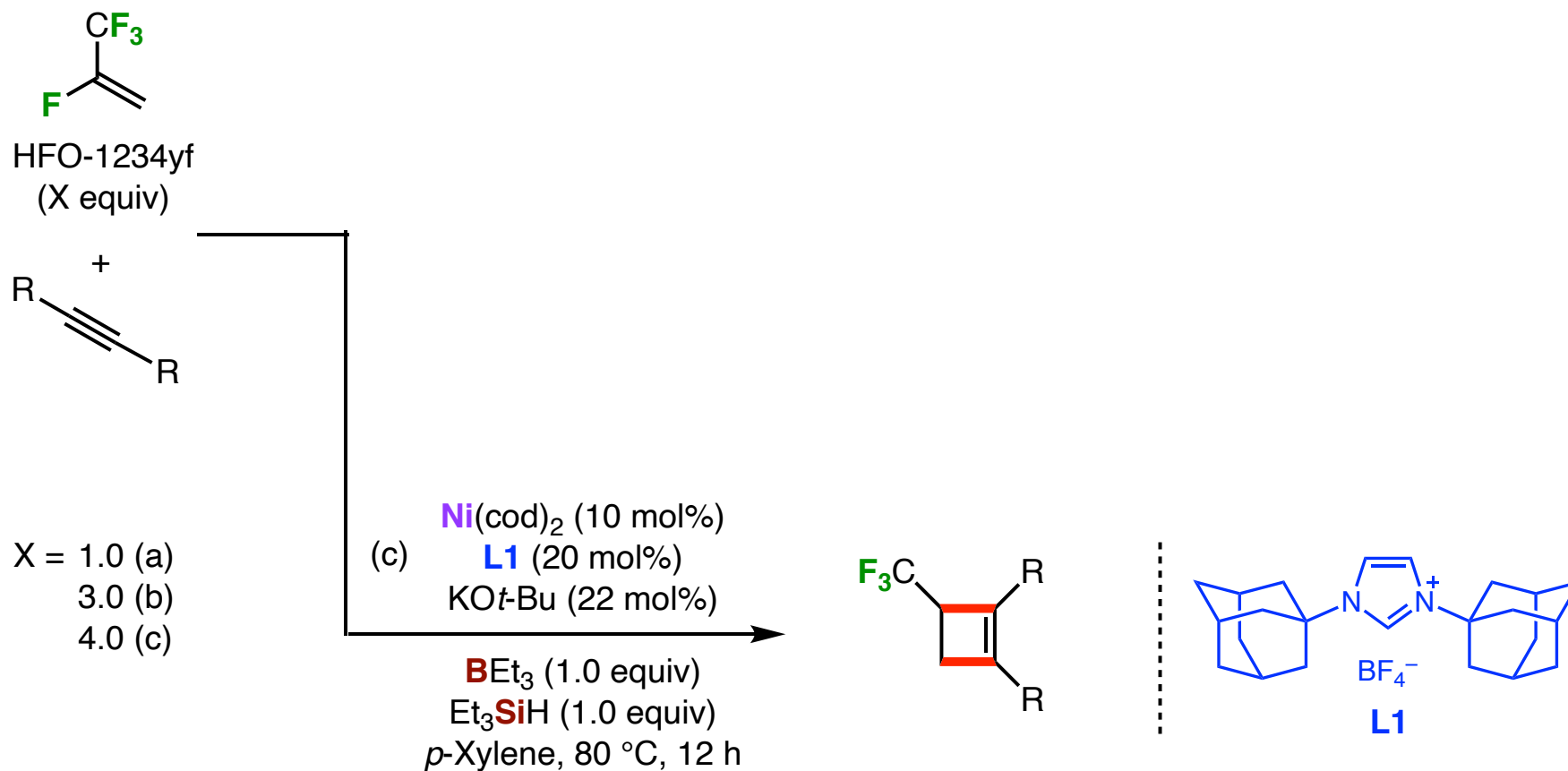
X = 1.0 (a)
3.0 (b)
4.0 (c)

提供可能なサンプル

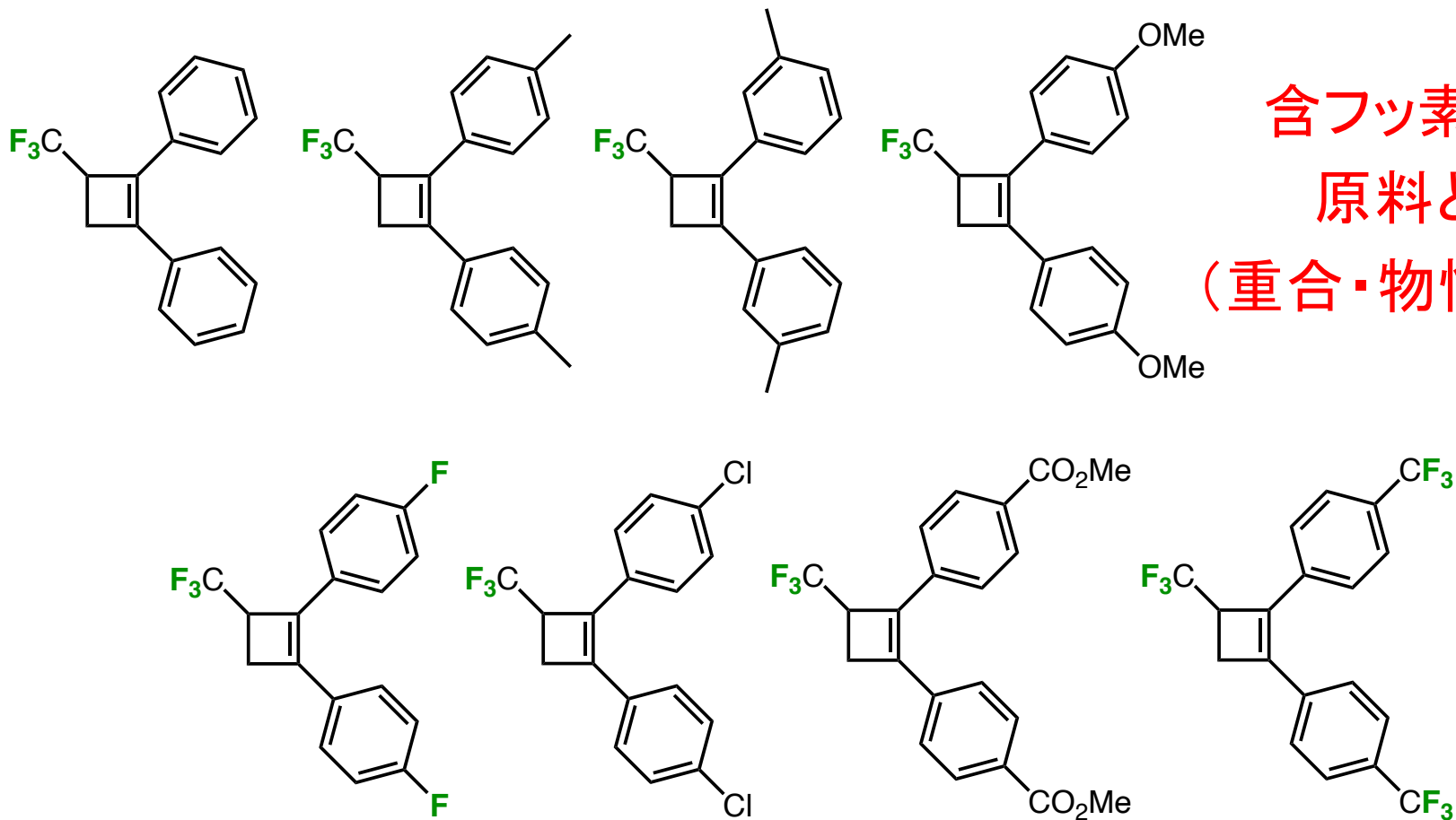


電子材料、電池材料
として期待
(物性評価を希望)

HFO-1234yfの新たな変換反応



提供可能なサンプル



含フッ素ポリマーの
原料として期待
(重合・物性評価を希望)

本技術に関する知的財産権1

- 発明の名称 : HFC-134aを出発物質とする
ジフルオロメチル置換ピラゾールの合成法
- 出願番号 : 特願2022-035453
- 出願人 : 筑波大学
- 発明者 : 市川淳士、藤田健志、有本日南人、佐野公祐

本技術に関する知的財産権2

- 発明の名称 : HFO-1234yfを用いるテトラフルオロトリエン、
(トリフルオロメチル)アレーン、および
(トリフルオロメチル)シクロブテンの合成法
- 出願番号 : 特願2022-035313
- 出願人 : 筑波大学
- 発明者 : 市川淳士、藤田健志、北島昌樹、高橋一光

お問い合わせ先

筑波大学

産学連携部 産学連携企画課

TEL 029-859-1486

e-mail event-sanren@un.tsukuba.ac.jp