



大阪大学
OSAKA UNIVERSITY

平成23年4月22日

大阪大学
Tel: 06-6879-7029 (工学研究科 総務課)

有用な含フッ素化合物を四フッ化エチレンから 1段階で合成する反応を開発 (燃料電池の実用化・普及などに貢献)

独立行政法人科学技術振興機構助成事業である「研究成果最適展開支援事業 (A-STEP)」^{注1)}において、大阪大学大学院工学研究科の大橋 理人助教、生越 専介教授らは、含フッ素化成品の基幹工業原料である「四フッ化エチレン^{注2)}」から次世代エネルギー源として期待されている燃料電池の高効率化に欠かせない「トリフルオロスチレン誘導体^{注3)}」を1段階で合成する新規反応を開発しました。

四フッ化エチレンは、フライパンのコーティング剤としてなじみの深いテフロン®樹脂の原料として知られており、工業的に安価で利用できる化合物です。しかし、その用途はテフロンをはじめとする含フッ素樹脂^{注4)}の合成に限られていました。

本研究グループは今回、四フッ化エチレンの分子中に含まれる4つのフッ素 (F) 原子のうちの1つを選択的に変換する開発に取り組みました。具体的には、2010年ノーベル化学賞を受賞した「根岸クロスカップリング反応^{注5)}」の手法を用いて、炭素-フッ素結合の切断と新たな炭素-炭素結合の形成がどのような条件で達成されるか調べました。その結果、非常に困難とされている四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合の切断がパラジウムとリチウムという2種類の金属の協奏効果により室温で達成されること、また、有機亜鉛化合物を作用させることにより、1段階で四フッ化エチレンから有用なトリフルオロスチレン誘導体へと変換されることが明らかとなりました。

トリフルオロスチレン誘導体は、次世代のエネルギー源として有望な燃料電池の高効率化を達成するために欠かせない原料ですが、地球温暖化ガスの1つである代替フロン^{注6)}を原料とし、かつ多段階を要したこれまでの合成法からの脱却が強く求められていました。今回の発見は今後、四フッ化エチレンを原料とした新たな含フッ素機能性材料の開発や、燃料電池の実用化・普及の一層の促進につながるものと期待されます。

本研究は、大阪大学ダイキン (フッ素化学) 共同研究講座のご支援のもとで行われ、本研究成果は、2011年2月15日に米国化学会雑誌「Journal of the American Chemical Society」で公開されました。発表月の最もよく読まれた論文の1つに選ばれてもいます。

注1) 本成果は、独立行政法人科学技術振興機構助成事業である以下の事業・研究課題によって得られました。
研究成果最適展開支援事業 (A-STEP) フィージビリティスタディ シーズ顕在化タイプ (平成22年6月採択)

研究課題名: 「四フッ化エチレンから有用含フッ素化合物への高効率変換反応の開発」
プロジェクトリーダー: 柴沼 俊 (ダイキン工業(株) 化学研究開発センター 主席研究員)
研究責任者: 生越 専介 (大阪大学 大学院工学研究科 教授)
研究期間: 平成22年7月~平成23年6月

《研究の背景と経緯》

四フッ化エチレンは、テフロン®をはじめとする含フッ素樹脂の基幹工業原料であり、工業的スケールで大量に生産されています。しかし、その用途は含フッ素樹脂の製造に限られており（図1）、医薬品・農薬・機能性材料など多岐に渡る含フッ素化成品の製造原料として利用されることはほとんどありませんでした。

一方、四フッ化エチレンの分子中に含まれる4つのフッ素（F）原子のうちの1つがベンゼン環に置換されたトリフルオロスチレンは、次世代のエネルギー源として期待されている燃料電池中の重要な構成部品（イオン交換膜）の原料として知られており（図2）、これを安価に、かつ大量に合成できる手法が確立されれば燃料電池の実用化・普及に弾みがつくと期待されています。

しかし、これまでのトリフルオロスチレン誘導体の代表的な合成法は、複数の工程からなる多段階反応であることに加え、地球温暖化ガスの1つである代替フロンを原料とする手法であることから、新たな合成法の開発が喫緊の課題でありました。

《研究の内容》

本研究グループは、工業的に安価な四フッ化エチレンの1つの炭素-フッ素結合を選択的に切断するとともに、切断されたフッ素原子の代わりにベンゼン環を導入できればトリフルオロスチレンの新たな合成法が確立できると考え、研究に着手しました（図3）。ベンゼン環を導入する方法としては、亜鉛（Zn）原子にベンゼン環が結合した構造を有する化合物（有機亜鉛化合物）を用いた『根岸クロスカップリング反応』の手法を利用することとしました（図4）。

その結果、以下のことが明らかとなりました：

- 1）通常、非常に困難とされている四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合の切断がパラジウムとリチウムという2種類の金属の協奏効果により、室温という極めて穏和な条件下で達成されること（図5）。
- 2）有機亜鉛化合物を用いた根岸カップリングの手法を用いることにより、四フッ化エチレンから有用なトリフルオロスチレンへの変換が一段階で達成されること（図6）。
- 3）四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合のうち、1つのみを選択的にベンゼン環に置換できること。すなわち、生成したトリフルオロエチレン中に含まれる炭素-フッ素結合は切断されない（図7）。

これらの発見は、効率のよい燃料電池を製造する上で欠かせないトリフルオロスチレンを四フッ化エチレンから一工程で合成する画期的なものです。さらに、単純なベンゼン環以外が亜鉛と結合した種々の有機亜鉛化合物を用いることにより、多種多様なトリフルオロスチレン誘導体の合成を可能にするものです。本発見により燃料電池の実用化・普及の一層の促進につながるものと期待されます。

《今後の展開》

四フッ化エチレンは安価な工業原料ですが、日々の生活を快適に過ごす上で欠かせない、多様な含フッ素化成品の製造原料として利用されることはほとんどありませんでした。本研究の成果は、四フッ化エチレンを原料とした新たな含フッ素機能性材料の開発につながるものであり、四フッ化エチレンの新たな用途展開に繋がると期待されます。

また、非常に困難とされる炭素-フッ素結合の切断を達成した本研究の知見をもとに、四フッ化エチレン以外の含フッ素化合物中の炭素-フッ素結合切断を経由する新たな有用化合物への変換反応の開発が期待されます。

《参考図》

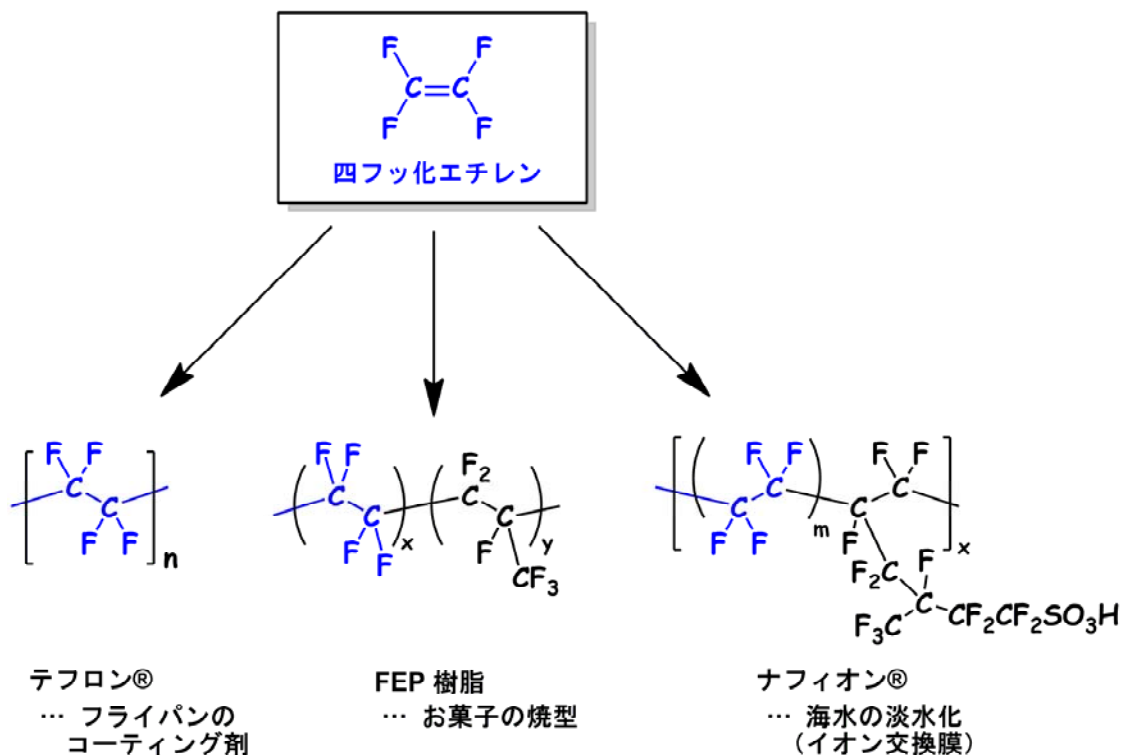


図 1 : 四フッ化エチレンから製造される主な含フッ素樹脂

四フッ化エチレンは2つの炭素 (C) 原子と4つのフッ素 (F) 原子からなる分子であり (図中 青色で示した分子)、テフロン®をはじめとする含フッ素樹脂の基幹工業原料として工業的スケールで大量に生産されています。しかし、その用途は含フッ素樹脂 (高分子) の製造に限られているのが現状です。

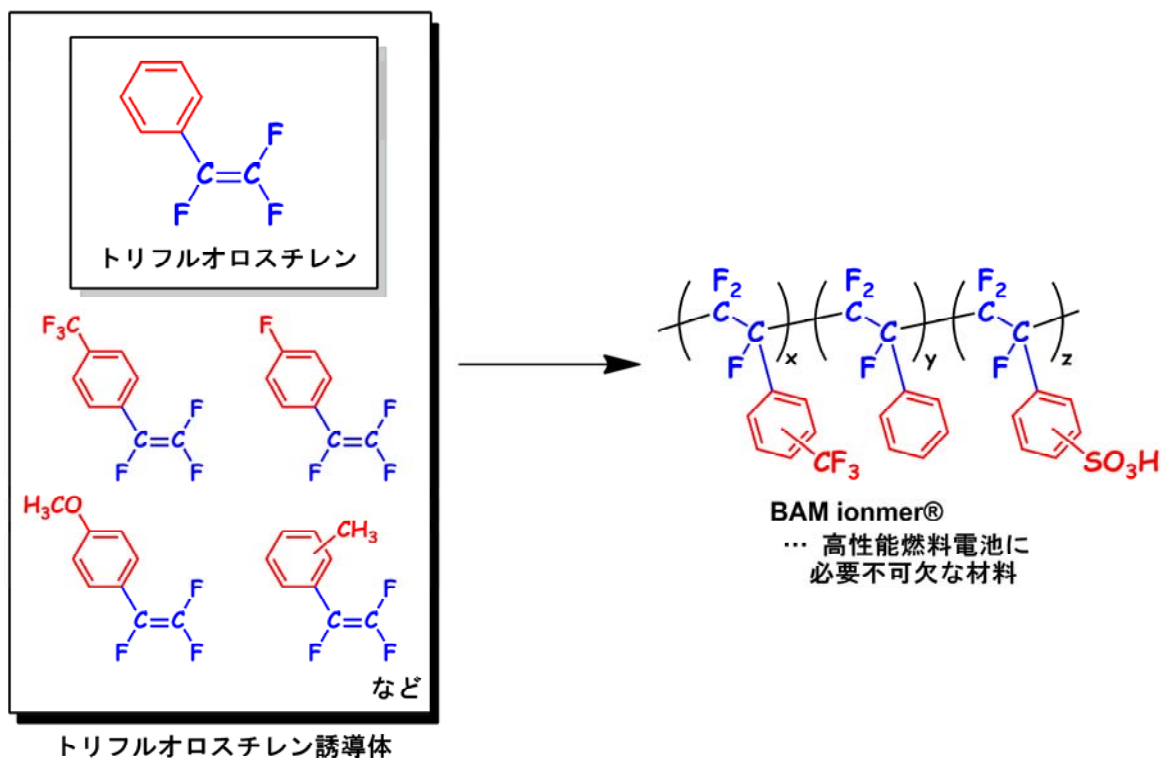


図2：トリフルオロスチレン、およびその誘導体から作られる燃料電池用のイオン交換膜

トリフルオロスチレンは、四フッ化エチレンの分子中に含まれる4つのフッ素（F）原子のうち1つがベンゼン環に置換された構造を有する分子です。ベンゼン環上に様々な置換基が結合したものを総称して「トリフルオロスチレン誘導体」といいます。これを原料として次世代のエネルギー源として期待されている燃料電池中の重要な構成部品（イオン交換膜）が作られています。トリフルオロスチレンを安価に、かつ大量に合成できる手法が確立できれば、燃料電池の実用化・普及に弾みがつくと期待されています。

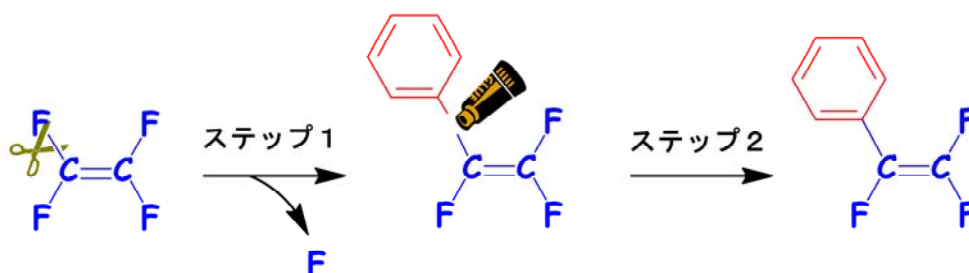


図3：四フッ化エチレンからトリフルオロスチレンを合成するための戦略

本件研究グループは、工業的に安価な四フッ化エチレンの1つの炭素—フッ素結合を選択的に切断するとともに（ステップ1）、切断されたフッ素原子の代わりにベンゼン環を導入（新たな炭素—炭素結合を形成）できれば（ステップ2）、これまでにないトリフルオロスチレンの直接的な合成法が確立できると考え、研究に着手しました。



C-X 結合を切断するために
必要なエネルギー

結合	エネルギー [kcal·mol ⁻¹]
C-F	116.8
C-H	98.2
C-O	84.0
C-C	83.1
C-Cl	77.1
C-N	69.7
C-Br	64.2
C-I	50.7

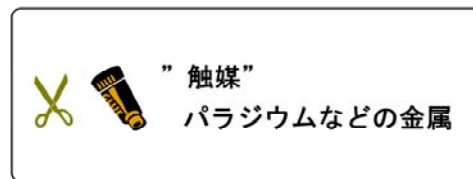


図4：根岸クロスカップリング

2つの化合物を選択的に結合させる『クロスカップリング反応』のうち、C-X結合を含む化合物と有機亜鉛化合物（Zn-C結合を有する化合物）との反応から新たな炭素-炭素結合を形成するクロスカップリング反応は、特に『根岸クロスカップリング反応』として広く知られており、この反応を開発した根岸英一博士は昨年、ノーベル化学賞を受賞しております。

種々の元素（X）と炭素（C）間結合を有する化合物がこの反応に用いられるが、もっとも強固な結合である炭素-フッ素結合（C-F結合）の切断は、一般に非常に困難とされており、それゆえ、クロスカップリング反応でフッ素原子を炭素原子に置換する反応例は非常に限られていました。

なお、一連の反応の過程で、C-X結合の切断や炭素-炭素結合の形成の役割を担う物質を“触媒”といい、一般に、パラジウムなどの金属がよく用いられています。

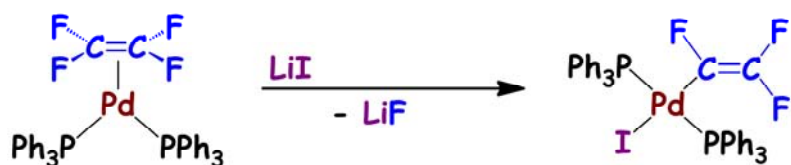


図5 a : パラジウム (Pd) 上での四フッ化エチレンのC-F結合切断

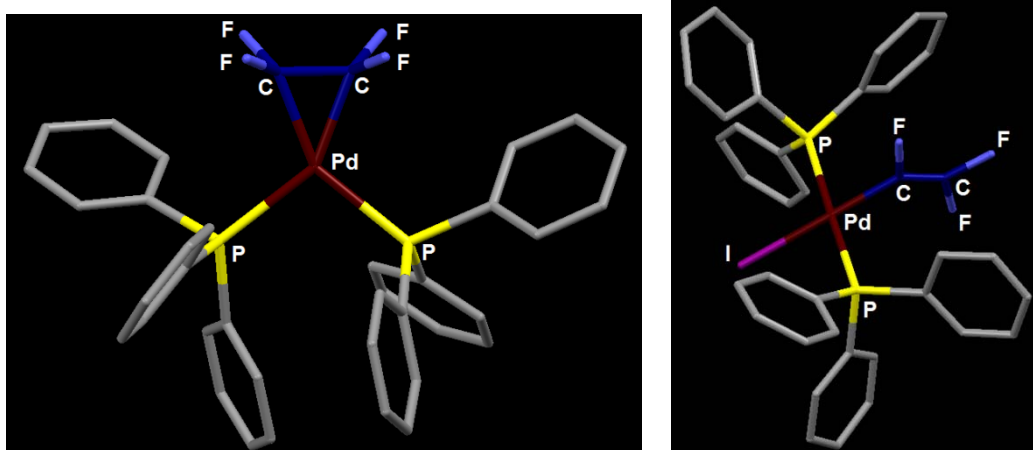


図5 b, c : パラジウム (Pd) 上での四フッ化エチレンのC-F結合切断前 (5 b ; 左)、および切断後 (5 c ; 右) の分子構造

四フッ化エチレンはパラジウムに配位する(近傍に位置する)だけでは炭素-フッ素結合の切断は起こりませんが、ここにリチウムを含む化合物(ヨウ化リチウム; LiI)を加えると、室温という穏和な条件下で四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合の切断が達成されることを見出しました(図5 a)。リチウムはフッ素との親和性が高い元素の1つであり、化学的に安定なフッ化リチウム(LiF)を形成することにより、室温という穏和な条件下でも炭素-フッ素結合の切断が促進されたと考えています。

図5 b、5 cには、炭素-フッ素結合の切断過程の前後の分子構造を、直接観察、可視化した結果を示しています。ご覧頂くとわかるように、四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合の1つが切断されて生じたユニットがパラジウムと結合していることが明らかです。

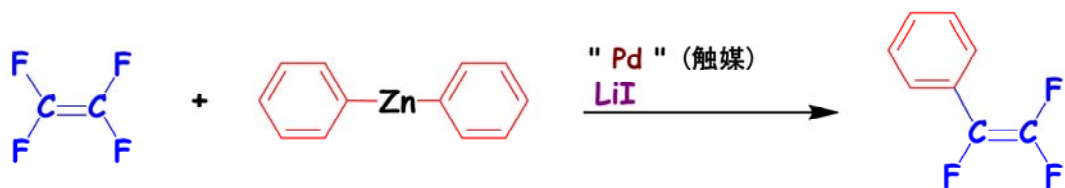


図6：パラジウム触媒を用いた四フッ化エチレンと有機亜鉛化合物との根岸クロスカップリング反応（トリフルオロスチレンの直接合成）

パラジウムとリチウムが共存すると、容易に四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合切断が進行することが明らかとなりましたので、これらの中に有機亜鉛化合物を加えたところ、根岸クロスカップリング反応が進行し、当初企図したトリフルオロスチレンが選択的に得られることを明らかにしました。

この反応で利用しているパラジウムは、四フッ化エチレンの炭素-フッ素結合切断を担うのみならず、新たな炭素-炭素結合の形成過程においても鍵となる役割を担う“触媒”として作用しています。この反応の効率はたいへんよく、パラジウム 1 に対して 5000~8000 の比でトリフルオロスチレンを与えることが可能です。

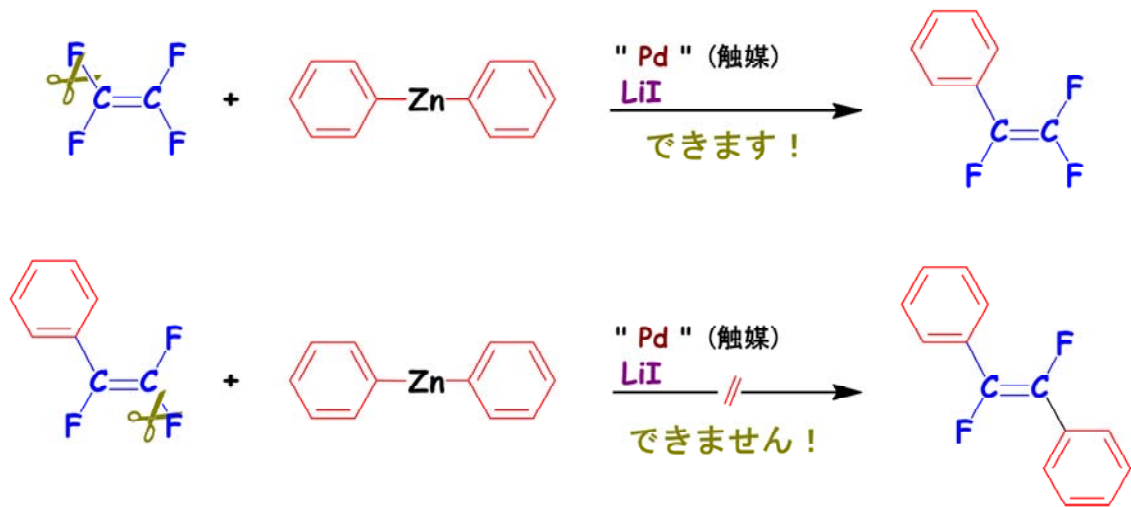


図7：四フッ化エチレンの選択的炭素—フッ素結合切断

本反応の利点は、複数の炭素—フッ素結合の中から選択的に四フッ化エチレンの1つの炭素—フッ素結合だけを切断できることが挙げられます。すなわち、本反応で得られるトリフルオロスチレン中にも3つの炭素—フッ素結合が存在しますが、これらはパラジウムやリチウムが共存している反応条件下においても一切切断されることはありません。したがって、有用なトリフルオロスチレンがさらに別の化合物へと変換されることもありません。

《用語解説》

注2) 四フッ化エチレン

炭素（2つ）とフッ素（4つ）の2種類の原子からなる分子（分子式 C_2F_4 ）。テフロン®や他の含フッ素樹脂の工業原料として、国内外で広く利用されている。参考図1を併せて参照のこと。

注3) トリフルオロスチレン誘導体

四フッ化エチレンのフッ素原子の1つがベンゼン環に置換された化合物をトリフルオロスチレンと呼ぶが、ベンゼン環にさまざまな置換基を有する一連の化合物を総称して「トリフルオロスチレン誘導体」と呼ぶ。参考図2を併せて参照のこと。

注4) 含フッ素樹脂

フッ素原子を含む合成樹脂（いわゆるプラスチック）のこと。通常のプラスチックと比較して、耐熱性や耐摩耗性、耐薬品性に優れるものが多い。四フッ化エチレンのみから合成される含フッ素樹脂はテフロン®として有名。参考図1を併せて参照のこと。

注5) 根岸クロスカップリング反応

2つの化合物を選択的に結合させる『クロスカップリング反応』のうち、C-X結合を含む化合物と有機亜鉛化合物（Zn-C結合を有する化合物）との反応から新たな炭素-炭素結合を形成するクロスカップリング反応のこと。本反応を開発した根岸英一博士は2010年、ノーベル化学賞を受賞した。参考図4を併せて参照のこと。

注6) 代替フロン

かつて、エアコンや冷蔵庫の冷媒として用いられていたオゾン層破壊効果の高い産業用ガス（特定フロン）の代替品として開発された産業用のガス。オゾン層破壊効果は特定フロンより低いとされてきたが、塩素（Cl）を含む代替ハロンのオゾン層破壊能はゼロではないので、将来の生産禁止が義務付けられている。さらに、近年では、代替フロンが地球温暖化を促進する強力な「温室効果ガス」であることが明らかにされ、その使用が問題となっている。