

新しいフッ素化合物合成技術

An Entirely New Methodology for Synthesizing Perfluorinated compounds

旭硝子株式会社 中央研究所 主幹 岡添 隆
TAKASHI OKAZOE

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1. はじめに

「こんな分子構造のフッ素化合物があれば合成ビルディングブロックとして使えるのに」そういったニーズはユーザーの皆さんからたびたびお聞きすることである。

分子構造中にフッ素原子を含む有機化合物は、ほかのものでは得られない材料特性や生物活性を示すことから、今日の高機能材料や医薬品などに欠かせないものとなっていることが背景としてある¹⁾。しかしながら、フッ素化合物は一般に高価で、入手できる化合物の種類も決して多くないために、ユーザーの皆さんのご要望に必ずしもお応えできていないのが現状ではなかろうか。

では、なぜ、フッ素化合物は高価で種類も多くないのだろうか？

実は、工業的に実施できるフッ素化方法が限られていることと、フッ素化したあとの化合物の反応性に制約があることに起因しているのである。とくに、ペルフルオロ化合物による骨格形成反応には、工業的に利用できる反応があまりないうえ、フッ素化合物の反応が特殊で非常に限られている。

これに対し、「今日の有機合成化学の進歩をもってすれば、安定に存在できる通常の有機化合物であればどんな化合物でも合成できるのに」と考えていた筆者らは、ここで発想を変えて、「それならいっそ、骨格合成を通常の有機合成で行った後、あとから一気に炭素-水素結合を直接フッ素化できないか」と考えた。これが、直接フッ素化を応用して筆者らが開発した新しいペルフルオロ化合物合成法「PERFECT」に繋がった。

本稿では、PERFECT法確立のきっかけとなったペルフル

オロモノマーの合成と、PERFECT法による新しいペルフルオロ化合物合成の原理について概観する。

2. 直接フッ素化によるペルフルオロモノマー合成

F₂を用いるフッ素化は、反応性の激しいFラジカル(F[•])が関与する反応である。この反応を制御する際に最も重要なことは、反応熱を迅速に除去することである。Lagowらはペルフルオロ化された化合物などの不活性媒体中、基質とF₂の両方のフィードを厳密に制御しながら液相で反応を実施することによりこれを可能にした²⁾。筆者らは、これを工業的に有用なフッ素樹脂モノマーの原料合成に適用しようと試みた。

まず、分子構造が比較的単純な、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE]を直接フッ素化で合成しようと考えた。PPVEは半導体工業分野での需要が急速に伸びている、耐熱性かつ耐薬品性で熱熔融成形可能なフッ素樹脂PFA (TFE/ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)のモノマーである。

しかし、PPVEに対応する炭化水素化合物、プロピルビニルエーテルの二重結合を塩素化して保護した後F₂と反応させたところ、反応基質の沸点が低いために気相での激しい分解反応が起こってしまいうまく行かなかった³⁾。

標的化合物をPPVEの前駆体である酸フルオリド(1)に変更してみた。対応する炭化水素構造はアルコール(2)である。これをまず、目的物である酸フルオリド(1)自身と反応させて半フッ素化エステル(3)としたのち、25℃でF₂と反応させたところ、高収率で全フッ素化エステル(4)が得られた(図1)³⁾。

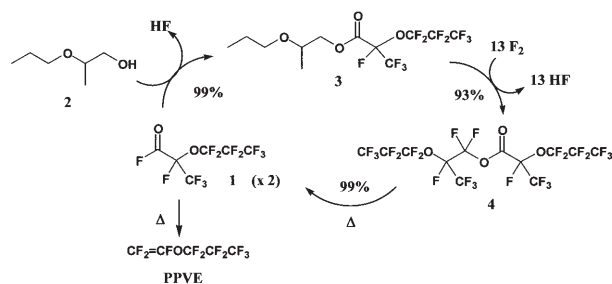


図1 PERFECT法によるPFA樹脂モノマーPPVEの合成

反応基質である炭化水素の分子をエステル化することによって大きくし、揮発性を低くしたことで気相での分解反応を抑制できたことがよい結果をもたらしたものと考えている。得られた全フッ素化エステル(4)をフッ化ナトリウム触媒の存在下に加熱すると、エステル結合が分解されて2倍モルの目的物酸フルオリド(1)が得られた。得られた酸フルオリド(1)は、最初エステル化に使用した酸フルオリド(1)の1.8倍量であったことから、理論的に、プロセスのサイクルを n 回繰り返すと、酸フルオリド(1)は 1.8^n 倍に増殖することになる。したがって、この一連のプロセスは酸フルオリド(1)の増殖プロセスであると言える。我々はこのプロセスを、PERFluorination of Esterified Compound then Thermal eliminationを略して、PERFECT法と呼んでいる。

3. 直接フッ素化による新しいフッ素化合物合成

3.1 さまざまなペルフルオロアシルフルオリドの合成

目的の酸フルオリドがあらかじめ入手可能でない場合には、目的物に対応する構造の炭化水素アルコール(I)を入手可能な酸フルオリド(II)と反応させることから出発すればよい(図2)⁴⁾。

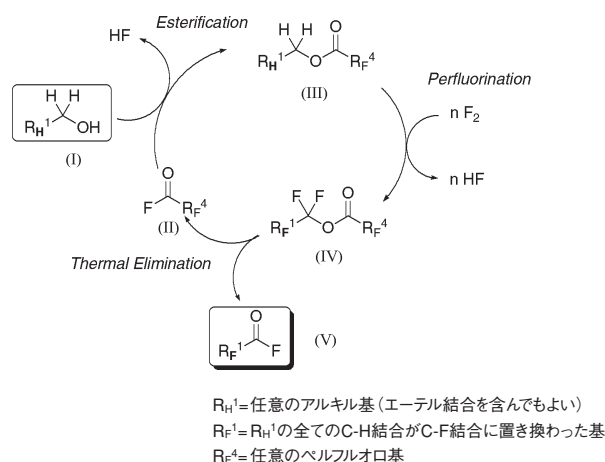


図2 PERFECT法によるペルフルオロアシルフルオリドの合成

まず、欲しいペルフルオロ化合物の骨格に対応する炭化水素構造をもつアルコール(I)を酸フルオリド(II)と反応させて、部分フッ素化エステル(III)を合成する。次に部分フッ素化エステル(III)をフッ素ガスと反応させ、全フッ素化エステル(IV)を得る。最後に全フッ素化エステル(IV)をフッ化ナトリウムまたはフッ化カリウム触媒の存在下で加熱することにより、エステル結合を分解し、目的物(V)を得る。最初に用いた酸フルオリド(II)は蒸留で分離して回収する。ひとたび目的の酸フルオリド(V)が得られれば、これを(II)として用いて図1と同様のプロセスで増殖させることができる。

このようにしてさまざまなペルフルオロアシルフルオリドが得られた⁴⁾。

ペルフルオロアシルフルオリドは、図1と同様にして二重結合を作り出すための前駆体となる。すなわち、重合するためのモノマーとすることができるので、フッ素化学においてはとりわけ重要な化合物である。

また、PERFECT法を用いて、ペルフルオロスルホン酸のような機能性構造を持った新しいペルフルオロ化合物を合成することも可能である。たとえば、図2において、 R_H^1 にスルホニルフルオリドを有する基質を用いることにより、 R_F^1 にスルホニルフルオリドを有するペルフルオロ化合物を合成することができた⁵⁾。

3.2 ペルフルオロケトンの合成

同様に、二級アルコールからはペルフルオロケトンが得られる(図3)⁶⁾。

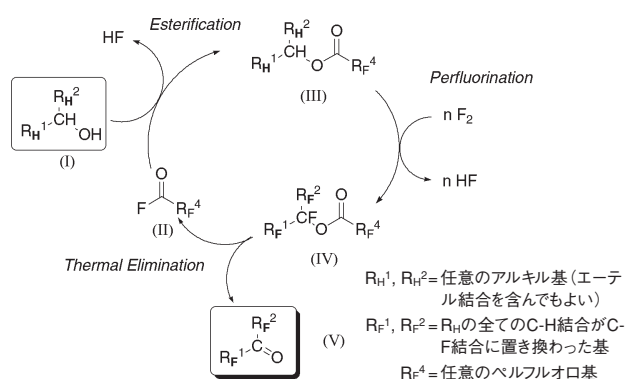


図3 PERFECT法によるペルフルオロケトンの合成

二級アルコール(I)として、合成したものを基質に用いることもできる。したがって、炭素骨格を自由にデザインしてペルフルオロケトンを作ることができる。

3.3 ペルフルオロジアシルフルオリドの合成

PERFECT法では、アシルフルオリドやケトンのような官能基を有するペルフルオロ化合物が合成されることが特徴である。このような官能基が複数ある化合物も、原料アルコールの水酸基を同じ数だけ有するようになれば合成可能である。

たとえば、一級ジオールからはペルフルオロジアシルフルオリドが得られる(図4)⁷⁾。

ペルフルオロジアシルフルオリドは、その片方のアシル基から重合基形成を行い、もう一方のアシル基はペルフルオロカルボン酸としてフッ素系イオン交換樹脂のモノマーとすることができる⁸⁾。この目的に用いるペルフルオロジアシルフルオリドの従来の合成法では、発煙硫酸を用いて含ヨウ素化合物を酸化する工程があったが、PERFECT法を用いればこの工程を経ずに合成することができる。

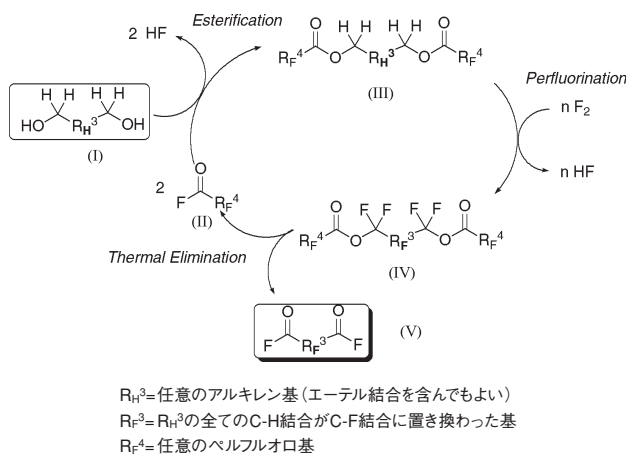


図4 PERFECT法によるペルフルオロジアシルフルオリドの合成

4. おわりに

PERFECT法の特徴をまとめると下記のようになる。

- ① 骨格形成を炭化水素化合物で行なうので、合成の自由度が飛躍的に向上し、新しい有用なフッ素化合物の創出が可能になる
- ② フッ素化合物を原料とする既存の手法に比べ、炭化水素化合物を原料とするので安価に合成することが可能になる

③ いずれの工程においても有機溶媒を使用しない(フッ素化工程においては、目的物自体を溶媒とする)ので、廃棄物が少ないプロセスである

④ 反応の副生物は本質的に水素のみ(副生フッ化水素は電気分解でフッ素と水素に変換される)、という廃棄物が少ないプロセスである

以上のように、PERFECT法によって、有機合成で得られるさまざまなアルコールから、新しいペルフルオロ酸フルオリド、ペルフルオロケトン、ペルフルオロジアシルフルオリドが得られるようになった。得られた化合物のアシル基やカルボニル基は、種々の官能基に変換することができる。また、炭素-炭素結合形成にも使える。

すなわち、これまでは入手困難であったペルフルオロ基を有する合成ビルディングブロックを作ることが可能になったのである。

現在弊社では、PERFECT法を用いて新しい機能性材料を開発検討中である。

参考文献

- 1) 日本学術振興会フッ素化学第155委員会 編、「フッ素化学入門 先端テクノロジーに果すフッ素化学の役割」、三共出版 (2004)。
- 2) T. R. Bierschenk, T. Juhlke, H. Kawa, R. J. Lagow, US Patent 5,093,432 (1992)。
- 3) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, H. Murofushi, H. Okamoto, S. Tatematsu, *Adv. Synth. Catal.* **343**, 215 (2001)。
- 4) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.* **112**, 109 (2001)。
- 5) T. Okazoe, E. Murotani, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, K. Kawahara, I. Kaneko, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1695 (2004)。
- 6) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, H. Takagi, K. Kawahara, S. Tatematsu, to be published.
- 7) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, K. Kawahara, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 521-527 (2005)。
- 8) M. Yamabe, S. Munekata, I. Kaneko, H. Ukihashi, *J. Fluorine Chem.*, **94**, 65 (1999)。