

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05460

研究課題名（和文）環状含フッ素化合物の創製と機能開拓

研究課題名（英文）Synthesis of Cyclic Fluorinated Compounds and Their Applications

研究代表者

相川 光介（Aikawa, Kohsuke）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任准教授

研究者番号：30401532

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：フッ素原子が高い電気陰性度を持つことや炭素-フッ素結合が強固であることなどにより、高度にフッ素化された化合物は特異な性質を示すため、有用な化合物群として注目されている。本研究では、フッ素ガスを用いた液相フッ素化法で、世界で初めて環状のペルフルオロアルキル化合物の簡便な合成法を確立することに成功した。本研究成果を利用することで、新しいフッ素化高分子を開発できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペルフルオロアルキル基を側鎖に持つポリマーは熱安定性や撥水撥油性を示す。そうした化合物のうち、鎖状のものは合成例が数多く報告されており、螺旋構造を取り剛直であるなど構造・物理的性質もよく知られている。しかし、長鎖ペルフルオロアルキル化合物は生体蓄積性があるといった社会的な問題点が指摘されている。これに対して、環状のペルフルオロアルキル化合物は、その合成例が1論文に限られており、その性質も融点と沸点しか明らかになっていない。本研究の成果で得られた環状化合物は、長鎖ペルフルオロアルキル化合物の撥水撥油剤の代替化合物としての利用が期待できるだけでなく生体蓄積性を改善できる可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：Due to the high electronegativity of the fluorine atom and the strong carbon-fluorine bond, highly fluorinated compounds can exhibit unique properties and are attracting attention as a useful group of compounds. In this research, we have succeeded in establishing a simple method for synthesizing cyclic perfluoroalkyl compounds for the first time in the world by a liquid-phase fluorination method (PERFECT method) using fluorine gas. It is expected that the results of this research can be used to develop new fluorinated polymers.

研究分野：有機合成化学

キーワード：フッ素化合物 フッ素化 ペルフルオロ化合物 撥水撥油性 生体蓄積性 環状フッ素化合物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子構造中にフッ素原子を含む有機化合物は、他の原子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、農薬原体の開発研究に欠かせないものとなっている。しかしながら、含フッ素化合物は一般に高価で、入手できる化合物も決して多くない。従って、これまでにない含フッ素化合物群やその実用的合成法を新たに開発することが、この分野のブレークスルーに繋がると考えられる。

一方で高分子の分野では、不溶不融の耐熱性樹脂として知られているポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が発見されて以来、含フッ素高分子は我々の生活のいたるところで活躍し、現代社会を維持するうえで欠くことができない物質となっている。これは、炭素-フッ素結合がもたらす様々な性質が、含フッ素高分子材料の特異な機能(化学的安定性、電気特性、光学特性、屈折率や光透過性など)として発現した結果である。

ここで使われているペルフルオロアルキル( $R_F$ )基は、螺旋構造を有し、リニアで剛直な性質がある。この剛直さゆえに、長鎖の  $R_F$  基をペンダント側鎖として導入したポリマーは、配向や結晶化などの秩序構造を形成しやすく、自由エネルギーのより低い表面を形成する。また、炭素鎖の表面がフッ素で覆われることや C-F 結合エネルギーが大きいため、優れた耐熱性などの特徴が発揮され、様々な機能性材料等に应用されている。このように鎖状  $R_F$  基は、新たな機能性材料を設計する上で欠かせないものとなっている。しかし、鎖状  $R_F$  基の合成例と応用は数多くあるが、PFAS 規制という社会的問題点がある。すなわち生体蓄積性や毒性が指摘され、一部の化合物はすでに規制が始まっているのが現状である。したがって、鎖状  $R_F$  基に代わる新しいフッ素化官能基の創製が急務とされている。

### 2. 研究の目的

鎖状  $R_F$  基とは全く異なり、6員環を除いた環状  $R_F$  基の合成研究は極めて限られており、その応用研究に至ってはこれまで報告例はない。何故ならば、構造の剛直さゆえに通常の有機合成で用いられる環化反応が利用できないためである。上記のような現状に対して、我々は新たな合成アプローチを提案することで、PFAS 問題を回避できる環状  $R_F$  化合物の実用的合成法の開発にチャレンジする。即ち、本研究では、フッ素源(フッ素ガス)を用いた理想的物質変換である炭素-フッ素結合形成の開拓を行うことで、これまでに類のない多種多様な環状含フッ素化合物を自在合成できる革新的合成プロセスの開発を目指す。さらに、構造・物性調査を通して構造多様性に富む機能性材料の精密な分子設計へと結実させる。フッ素官能基導入において新規触媒反応の開発が主流となっている今、新たな有機フッ素化合物を創製でき得る本研究は、学術的価値のみならず産業界へのインパクトは計り知れないものがあると考えている。

### 3. 研究の方法

フッ素ガスは工業プロセスでの高い実績があることや、他のフッ素源と異なり地球温暖化係数ゼロであるため、低環境負荷を重要視する現代化学において最も理想的なフッ素源といえる。したがって、フッ素ガスを安全に扱える技術力と有機合成化学や高分子化学における最先端の科学的知見との融合のもとで遂行される本研究は、フッ素化学における革新的な技術創出を可能することが期待される。

具体的な方法として、まず初めに、反応に用いるフッ素系溶媒に基質を可溶にするため入手容易な鎖状  $R_F$  部位を基質に導入する。調製したエステル誘導体を基質として、フッ素ガスによる C-H 結合の全フッ素化反応を行うことで対応する全フッ素化エステルを得る。続いて、カルボン酸に変換した後、脱炭酸フッ素化により環状ペルフルオロアルキル化合物を合成する。続いて、合成した環状ペルフルオロアルキル化合物の物性調査を行う。融点( )、凝固点( )、密度( $\text{gcm}^{-3}$ )、粘土( $\text{mP}\cdot\text{s}$ )、表面張力( $\text{mNm}^{-1}$ )、溶解性等、基本的な物性値のみならず、相溶性、屈折率( $n_D^{20} = 1.3$  である  $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$  との比較など)、ガス溶解度および生体内蓄積性の調査を行う。また、構造調査に関しては、螺旋構造を好む剛直な鎖状  $R_F$  基と比較して、環状  $R_F$  基がどのような構造を有するのか、単結晶 X 線構造解析を含めてその三次元立体構造を明らかとする。

### 4. 研究成果

環状化合物の水素原子を効率的にフッ素原子に変換する方法として、フッ素ガスを用いた液相直接フッ素化法 (PERFECT 法)<sup>[1]</sup>を用いることとした。この手法により、生成した環状ペルフルオロアルキル化合物の官能基化も容易になると期待した。入手可能な環状アルコールとペルフルオロアルキル ( $R_F$ ) 基を持つ化合物とを縮合させて含フッ素エステルを高収率で得た。得られたエステルを溶解できるフッ素系溶媒中でフッ素ガスによる液相直接フッ素化反応を行うことで、フッ素原子が導入された目的の環状  $R_F$  化合物を含む混合物を得た。この混合物の  $^{19}\text{F}$  NMR の結果から約 30%の目的の全フッ素化反応が進行していることが分かった。続いてこの混合物をフッ化ナトリウム共存下、各種芳香族アルコールやアミンとエステル交換およびアミド化反応を試みた。検討の結果、ベンジルアルコールとのエステル交換反応により、安定な全フッ素化環

状  $R_F$  化合物であるエステルをシリカゲルカラムと GPC によって単離精製することに成功した。これにより世界で初めて官能基化された環状ペルフルオロアルキル化合物を得ることができた。現在は、基礎物性の調査および得られた化合物を高分子モノマーとしてフッ素化高分子合成に応用している段階である。

<引用文献>

[1] Okazoe, T.; Watanabe, K.; Itoh, M.; Shirakawa, D.; Murofushi, H.; Okamoto, H.; Tatematsu, S. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *323*, 215.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 相川光介
2. 発表標題 フッ素原子およびフッ素官能基を導入する新反応剤の開発研究
3. 学会等名 第10回フッ素化学若手の会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 K. Aikawa, T. Okazoe	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 39
3. 書名 Perfluoroalkyl Substances: Synthesis, Applications, Challenges and Regulations, Chapter 11	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------