

2023 年度年次報告書  
分解・劣化・安定化の精密材料科学  
2021 年度採択研究代表者

柴田 哲男

名古屋工業大学 大学院工学研究科  
教授

フッ素循環社会を実現するフッ素材料の精密分解

主たる共同研究者:

網井 秀樹 (群馬大学 大学院理工学府 教授)

堀 久男 (神奈川大学 理学部 教授)

前川 康成 (量子科学技術研究開発機構 量子技術基盤研究部門 所長)

## 研究成果の概要

柴田グループは、ホウ素、ケイ素、カリウムを組み合わせ、炭素-フッ素(C-F)結合のみを選択的に切断し、アミンやアレン化合物とクロスカップリングする手法を実現した。またテトラフルオロスルファニル(SF<sub>4</sub>)基やペンタフルオロスルファニル(SF<sub>5</sub>)基を持つ化合物の合成に成功した。SF<sub>4</sub>やSF<sub>5</sub>化合物はC-F結合を持たず分解容易であり、環境に配慮したフッ素化合物といえる。さらに、ボールミル装置を用いる無溶媒でのC-F結合生成及びC-F結合切断を開発し、フッ化アシル化合物合成とアミド化合物への変換法を見出した。

網井グループは、高分子型トリフルオロメチル(CF<sub>3</sub>)化剤の開発:スチレン/*p*-ベンゾイルスチレン共重合体を合成し、ベンゾイルスチレン部位をCF<sub>3</sub>化カルビノールに変換した。当該高分子型CF<sub>3</sub>化剤とジスルフィドとの反応ではトリフルオロメチルチオアリアル(CF<sub>3</sub>SAr)が高収率で得られた。またフッ素系カルボン酸類の部分分解法の開発:ペルフルオロカルボン酸誘導体をイミダゾールケトンに変換した後に部分的脱フッ素化を検討した。

堀グループは、典型的なフッ素ゴム材料であるフルオロエラストマーについて、非架橋体あるいは架橋体(ポリマー鎖が架橋してさらにカーボンブラックが加えられたもの)について、アルカリ試薬を添加した亜臨界水中で反応させた。その結果、200℃でこの材料中のフッ素原子が水中にフッ化物イオンとして完全に溶出することを見出した。さらにこのフッ化物イオンから純粋な人工蛍石を得ることができた。

前川グループは、フッ素系高分子の高効率分解を目的に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)にニッケル系触媒を添加して電子線を照射することにより、その後の熱分解過程において、約110℃まで熱分解開始温度が低下することを突き止めた(PTFE単体の場合:約160℃)。今後、電子線照射条件(雰囲気、温度等)と分解生成物の関係を明らかにし、分解技術の高度化を目指す。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) Ameduri, B. Hori, H. Recycling and the End of Life Assessment of Fluoropolymers: Recent Developments, Challenges and Future Trends, *Chem. Soc. Rev.*, **52**, 4208-4247 (2023).  
DOI: 10.1039/d2cs00763k
- 2) Hamaura, J. Hori, H. Fujishima, A. Mukae, H. Efficient Mineralization of Fluoroelastomers Using Superheated Water in the Presence of Potassium Hydroxide, *Molecules*, **28**, 7057 (2023).  
DOI: 10.3390/molecules28207057
- 3) Kitahara, T. Tagami, Y. Haga, Y. Fustero, S. Sugiishi, T. Amii, H. Alkylation and Silylation of  $\alpha$ -Fluorobenzyl Anion Intermediates, *Org. Biomol. Chem.*, **21**, 9210-9215 (2023)  
DOI: 10.1039/D3OB01586F
- 4) Miyazaki, M. Arisaka, C. Nakagawara, A. Sasaki, N. Takahashi, H. Takagi, T. Amii, H. Sonoyama, M. Thermodynamic Study on Hydrated Bilayers of Ether-linked Phosphatidylcholines with Terminal Perfluorobutyl Group, *BBA Biomembranes*, **1866**, 184261-184261 (2024)  
DOI: 10.1016/j.bbamem.2023.184261
- 5) Yu, H. Idesaki, A. Hiroki, A. Hasegawa, S. Hirota, K. Maekawa, Y. Effect of High-Dose

Electron Beam Irradiation on Thermal Decomposition Behavior of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Its Component Analysis, *Radiat. Phys. Chem.*, **216**, 111435 (2024)

DOI: 10.1016/j.radphyschem.2023.111435

- 6) Narra, S. R. Bacho, M. Z. Hattori, M. Shibata, N. Expanding the Frontier of Linear Drug Design: Cu-Catalyzed C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-Coupling of Electron-Deficient SF<sub>4</sub>-Alkynes with Alkyl Iodides, *Adv. Sci.*, **11**, 2306554 (2024).  
DOI: 10.1002/advs.202306554
- 7) Murata, Y. Hada, K. Aggarwal, T. Escorihuela, J. Shibata, N. Transition-Metal-Free Approach for Z-Vinyl Fluorides by Hydrofluorination of Alkynes bearing SF<sub>4</sub> and SF<sub>5</sub> Groups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202318086 (2024)  
DOI: 10.1002/anie.202318086
- 8) Yadav, A. K. Mohd Ariff, P. N. A. Kawai, K. Ochiai, S. Narra, S. R. Shibata, N. Cross Dehydrogenative Coupling of SF<sub>4</sub>-Alkyne with Tetrahydroisoquinolines, *Org. Lett.*, **26**, 1442-1446 (2024)  
DOI: 10.1021/acs.orglett.4c00080
- 9) Zhao, Z. Ikawa, S. Mori, S. Sumii, Y. Adachi, H. Kagawa, T. Shibata, N. Mechanochemical Deoxyfluorination of Carboxylic Acids to Acyl Fluorides and Successive Mechanochemical Amide Bond Formation, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **12**, 3565-3574 (2024)  
DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c06417
- 10) Zhou, J. Zhao, Z. Mori, S. Yamamoto, K. Shibata, N. Cross-coupling of Organic Fluorides with Allenes: a Silyl-radical-relay Pathway for the Construction  $\alpha$ -Alkynyl-substituted All-carbon Quaternary Centres, *Chem. Sci.*, **15**, 5113-5122 (2024)  
DOI: 10.1039/D3SC06617G