

分解・劣化・安定化の精密材料科学  
2021 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

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 量子ビーム科学部門 所長)

## 研究成果の概要

柴田グループは、従来必要とされていた金属触媒を使用することなく、有機フッ化物からフッ素を切断して、ベンジル部位およびアミン類とのクロスカップリング反応の開発に成功した。室温条件下で有機フッ化物の炭素-フッ素結合を選択的に変換することが可能な環境調和型の反応である。また、代替フロン(HFC)の HFC-23 と HFC-125 を用いて、スルフィニルイミンに対する、フロー式立体選択的ペルフルオロアルキル化を見出した。本手法は、破棄する HFC を、医薬・農薬品の開発に有用な光学活性な  $\alpha$ -フルオロアルキルアミン類に連続的に変換することが出来る。

網井グループは、有用フッ素化合物の合成を目的に、 $\text{CF}_3$  アニオン種ストレージ化合物による触媒的芳香族トリフルオロメチル化反応を研究した。共生産物の再利用プロセスにおいて、第三級アミンを添加することにより、収率が 90%以上に向上した。また、フッ素系長鎖カルボン酸の部分変換・部分分解法を開発を行い、ペルフルオロオクタン酸類に対しナトリウムナフタレニドを作用させると、炭素粉末が良好な収率で得られた。

堀グループでは、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、VDF-ヘキサフルオロポリプロピレン共重合体 [Poly(VDF-co-HFP)]、およびエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) を、アルカリ試薬を添加して 250 °C という比較的低温の亜臨界水で反応させると、脱フッ素化して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。得られたフッ化物イオンとカルシウム源を反応させて純粋な人工蛍石を合成することに成功した。

前川グループは、フッ素系高分子の高効率分解・フッ素化合物の高収量化を目的とし、空气中室温で電子線を 10MGy 照射した PTFE を加熱した時、未照射の場合(約 520°C)よりも大幅に低い、約 160°C から顕著な熱分解が起こり、それに伴って二酸化炭素/フッ素酸化物/フッ素化合物(含有率:77%)が発生することを明らかにした。

### 【代表的な原著論文情報】

1) Zhou, J.; Jiang, B.; Zhao, Z.; Shibata, N.

Etherification of Fluoroarenes with Alkoxyboronic Acid Pinacol Esters via C-F Bond Cleavage  
Organic Letters 24, 5084-5089 (2022)

DOI: 10.1021/acs.orglett.2c01864

2) Fujihira, Y.; Iwasaki, H.; Sumii, Y.; Adachi, H.; Kagawa, T.; Shibata, N.

Continuous-Flow Synthesis of Perfluoroalkyl Ketones via Perfluoroalkylation of Esters Using HFC-23 and HFC-125 under a KHMDS-Triglyme System

Bulletin of the Chemical Society of Japan 95, 1396-1406 (2022)

DOI: 10.1246/bcsj.20220162

3) Sumii, Y.; Iwasaki, H.; Fujihira, Y.; Mahmoud, E.; Adachi, H.; Kagawa, T.; Cahard, D.; Shibata, N.  
KHMDS/Triglyme Cryptate as an Alternative to Phosphazene Base in Stereodivergent Pentafluoroethylation of *N*-Sulfinylimines Using HFC-125

The Journal of Organic Chemistry 87, 15806-15819 (2022)

DOI: 10.1021/acs.joc.2c01821

4) Zhou, J.; Zhao, Z.; Jiang, B.; Yamamoto, K.; Sumii, Y.; Shibata, N.

Synthesis of triarylmethanes by silyl radical-mediated cross-coupling of aryl fluorides and arylmethanes

Chemical Sciences, 14, 4248 (2023)

DOI: 10.1039/d3sc00154g

5) Zhou, J.; Zhao, Z.; Shibata, N.

Transition-metal-free silyl boronate-mediated cross-couplings of organic fluorides with amines

Nature Communications 14, 1847 (2023)

DOI: 10.1038/s41467-023-37466-0

6) Hamaura, J.; Hori, H.; Manseri, A.; Ameduri, B.

Efficient fluoride recovery from poly(vinylidene fluoride), poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene) copolymer and poly(ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) copolymer using superheated water with alkaline reagent

European Polymer Journal, 182, 111724 (2023)

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111724

7) Matsubara, K.; Chou, L. C.; Amii, H.; Kakuchi, R.

Fast-track computational access to reaction mechanisms provides comprehensive insights into aminolysis postpolymerization modification reactions

Molecular Systems Design & Engineering, 7, 1263-1276 (2023)

DOI: 10.1039/d2me00083k

8) Sugiishi, T.; Motegi, R.; Amii, H.

Intramolecular Cyclization of N-Propargylic Amides without Transition-Metal Catalysis for Synthesis of Fluoroalkylated Oxazoles: Using Carboxylic Acid Anhydrides as the Fluoroalkyl Source

Synthesis, 55, 1984-1995 (2023)

DOI: 10.1055/a-2029-0345