

UDC : 546.16 : 547.221' 321

4. 旭硝子のフッ素化学とその展開

Fluorine Chemistry at Asahi Glass; Present and Future

森澤 義 富*
Yoshitomi Morizawa

フッ素系有機化合物は、その特異な性質を組合せながらさまざまな分野で幅広く使われている工業材料である。耐熱性プラスチック、エラストマー、各種の膜、繊維処理剤、塗料、さらには医薬品や農薬などをその例として挙げることができる。特にフッ素原子を多く含むポリマーは、高い耐熱性、低い誘電率、低吸湿性、優れた耐候性、難燃性、低表面エネルギー特性、高い耐薬品性などを示すことが知られている。そして過去数十年に渡って、これらの特性の改良と新しい機能性材料の創出が盛んに行われてきた。旭硝子においては、例えば一般的なフッ素ポリマーの特徴を維持しつつ、しかも透明なアモルファス型ペルフルオロポリマー「サイトップ」を開発しており、GI型光ファイバー・ルキナや光導波路などとして応用展開を図ってきた。

上記に述べた含フッ素材料の製造にはテトラフルオロエチレン、そのヨウ素誘導体、ヘキサフルオロプロペン、さらにその酸化体などが一般的に使用されているが、その種類は限定されているのが実情である。この限界を打破すべく、旭硝子では炭化水素を出発原料とし、フッ素ガスを用いてペルフルオロ化合物を製造する新規なフッ素化法・PERFECT法を開発した。本手法は幅広い有機化合物に適用が可能であり、また単に対応する炭化水素骨格を構築しておきさえすれば、望みのままに含フッ素化合物を合成することができるという優れた手法となっている。

PERFECT法とは、ROHと $R_f\text{COF}$ との反応により部分フッ素化エステルとし、これを不活性溶媒中でフッ素ガスを用いてフッ素化する手法である。ついで、金属フッ化物を用いて熱分解することにより、所望のペルフルオロ化合物を得、同時にリサイクル可能な $R_f\text{COF}$ を回収するというプロセスである。この手法を用いれば、第1級アルコールからはペルフルオロアシルフロリドを、第2級アルコールからはペルフルオロケトンが合成できる。さらに得られたカルボニル基は、例えばカルボン酸、アミド、アルコール、ビニルエーテルなどさまざまな官能基に変換することができる。このように本プロセスは、論理的に構築された分子を具現化し、望みのままに含フッ素材料を創出する真の手法となりうると考える。

Organofluorine compounds have been widely used in industry as thermoplastics, elastomers, membranes, textile finishes, coatings, and functional materials, including pharmaceutical and agricultural drugs, based on their unique combinations of properties. Especially, highly fluorinated polymers show high thermal stability, a low dielectric constant, low moisture absorption, excellent weatherability, low flammability, low surface energy, and outstanding resistance to most chemicals. Much attention has been paid to the synthesis of fluorinated organic compounds, for improving and creating specialty chemicals in the last several decades. For example, Asahi Glass has developed

*中央研究所 主幹研究員 (E-mail : yoshitomi-morizawa@agc.co.jp)
Manager of Research Center

an amorphous type perfluorinated transparent polymer, CYTOP, maintaining the conventional properties of fluoro-polymers. CYTOP was modified for use as a graded index type optical fiber, Lucina[®], and an optical waveguide.

A limited number of raw materials, such as tetrafluoroethylene, its iodo-derivatives, hexafluoropropene, its oxide, and so on, has been commonly used for the production of the above-mentioned fluorine-containing materials. Recently, we have developed a novel fluorination method (PERFECT process) to produce perfluorinated compounds with elemental fluorine, starting from hydrocarbon precursors. The method is applicable to a wide range of organic compounds and has a great advantage for synthesis of a fluorine-containing molecule at will, simply by construction of the corresponding hydrocarbon skeleton.

The PERFECT process is as follows; the partially fluorinated ester with ROH and R_FCOF is fluorinated with elemental fluorine (F₂ gas) in an inert solvent, and then thermally decomposed with metal fluoride to furnish the desired perfluoro compound and recyclable R_FCOF. Perfluoro acyl fluoride is obtained from the corresponding primary alcohol, and perfluoro ketone is obtained from the secondary one. The obtained carbonyl group, for example, is smoothly transformed to various kinds of functional groups such as carboxylic acid, ester, amide, alcohol, and vinyl ether. The process is a truly promising method to create desired fluorine-containing materials, realizing rationally well-designed molecules.

1. フッ素化学技術の展望 (PERFECT技術)

フッ素原子はその特異な性質から“magic element”と呼ばれる。有機フッ素化合物は、それが最初に合成されてからわずか100余年しか経ていない。しかしその間に人類の科学の発展に大きく貢献し、そして私たちの生活に多大な恩恵をもたらしてきた。大きなエゴを持った小さな原子 (“A small atom with a big ego”⁽¹⁾) は、今後も扱い方次第では環境に優しく人の生活に真に役に立つ新しい材料創製の鍵を担っていると言って過言ではない。そしてその可能性の実現は、これまで以上に大きく期待されているのである。本稿では、有機フッ素化学を概観した上で旭硝子の最近のフッ素化学を振り返り⁽²⁾、独自に開発したフッ素ガスを用いるペルフルオロ化合物の製造法を紹介しながら今後を展望してみたい。

2. 有機フッ素化学

フッ素は1771年Scheeleによって同定され、1886年Moissanによって単離されて以来、科学の発展とイノベーションに大きな役割を果たしてきた。ごく周りを見渡すだけでも、フッ素ポリマーやエラストマーは住居・自動車・航空用などの材料として用いられ、フルオロカーボンも冷媒・エアコンディショニング用・医療用などとして使用されている。フッ素原子を含んだ医薬品・農薬は枚挙に暇がない。飲

料水や歯科用途で使用されている無機フッ素もある。

フッ素原子の性質は、その大きな電気陰性度、小さな分極率、大きな結合エネルギーなどによって説明される。つまり、水素原子の次に“最も小さく”、しかし“最も電子陰性度が高い”原子であることから、フッ素原子が存在することで分子に大きな電子の偏りをもたらすにもかかわらず、立体的にはあまり大きな影響を及ぼさない。さらに、フッ素原子はもっぱら炭素原子と結合し、しかも大きな結合エネルギーを有する。このため、先に述べたように低分子化合物から高分子化合物に至るまで、さまざまな分野で特異な性質を如何なく発揮し、優れた材料として広く使われてきているのである (Fig. 1)。特にここ50年の間に“フッ素”は、その“規模”と同時に、“分野”においても際立つ進歩と進化を遂げてきている。

その中でもフッ素ポリマーは、その高い耐熱性、抗酸化性、低誘電率、低水蒸気透過性、低燃焼性、低い表面エネルギー、特異なガス透過性、優れた化学的安定性、さらには優れた生体適合性などの特性を有していることから、耐熱性プラスチック、エラストマー、塗料、潤滑油、イオン交換膜、分離膜などとして幅広い技術分野で使用されている。

3. 旭硝子の最近のフッ素化学

旭硝子は透明な材料を扱うプロフェッショナルである。光を取り込み、制御し、自由に操る技術の探

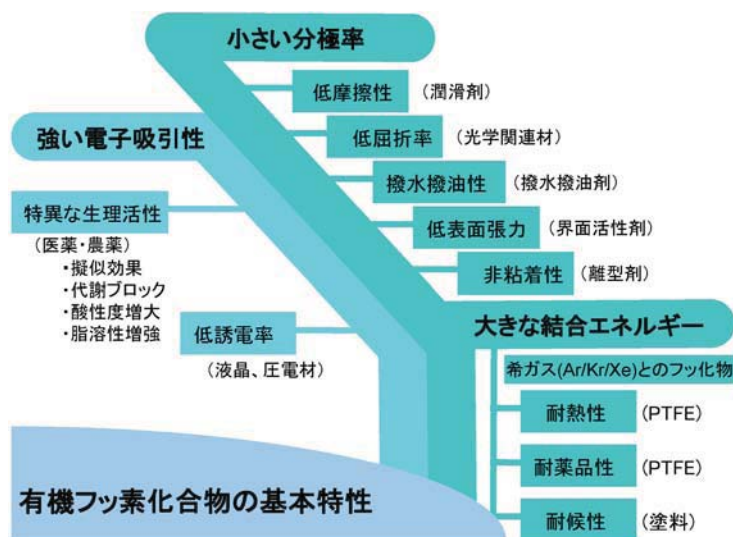


Fig. 1 Properties of organofluorine compound.

求が、独自の技術を生み出してきた。そして、高度な技術力によりエレクトロニクスやエネルギーなどの先端分野・成長分野に活動領域を拡げてきている。まさに「フッ素」を自由に操り、「光の世紀」を拓いてきた。

透明フッ素樹脂サイトップ®がその一例である。サイトップ®は、ペルフルオロ（ブテンルビニルエーテル）の環化重合体である。完全非晶質であり、可視光線透過率が95%以上と透明性が極めて高く、またペルフルオロ溶媒に溶解してサブミクロンの薄膜コーティングが可能である。しかも本来フッ素樹脂が持っている耐熱性、耐薬品性、電気的な特性、撥水撥油性、および熔融成形性を併せ持っている。

開発当時はまだ「光」が「電子」と並ぶ機能の主役としてそれほど認識はされていなかったが、時代の変遷とともに光学分野では低反射コート、光学セル、光学レンズ、光ファイバー、光導波路と展開され、エレクトロニクス分野では半導体保護膜、半導体フォトリソグラフィ用ベリクル膜などとして活用されている。

このサイトップ®を応用したのが、グレーデッドインデックス型光ファイバー（GI型POF）ルキナ®である。サイトップ®をベースとし、GI型の屈折率分布はドーパントと呼ばれるサイトップ®に比較して高屈

折率な材料を添加することにより付与している。これによって従来のプラスチック光ファイバーで使用できなかった近赤外領域（波長850-1300nm）の光が使える、高速伝送も可能になった。

この屋内LAN向け光ファイバーであるルキナ®に加え、電話・インターネットなどの公衆情報通信向けとして、サイトップ®を基本材料とした透明フッ素樹脂による光導波路部品の開発も行っている。光導波路部品とは、光の通路を基板上に作りこんだ「光の配線板」、「光の集積回路」である。光の強さをほとんど損なうことなく1260-1650nmの幅広い波長域で用いることができる。光分岐素子（例えば1本の光を32本に分ける）がその例である。

一方、上記のようなペルフルオロ化合物（ポリマー）に関わる有機フッ素化学を“原料”の観点で見ると、意外にその種類は少ないのが実態である。すなわちFig. 2に示すように、クロロホルムを原料としてテトラフルオロエチレン（TFE）に変換してこれを用いる方法、その含ヨウ素誘導体によるテロマー化反応を用いる方法、もしくはヘキサフルオロプロペンもしくはその酸化体を用いる方法などである。従って、ペルフルオロ化合物の骨格のバリエーションには限界があると言える。

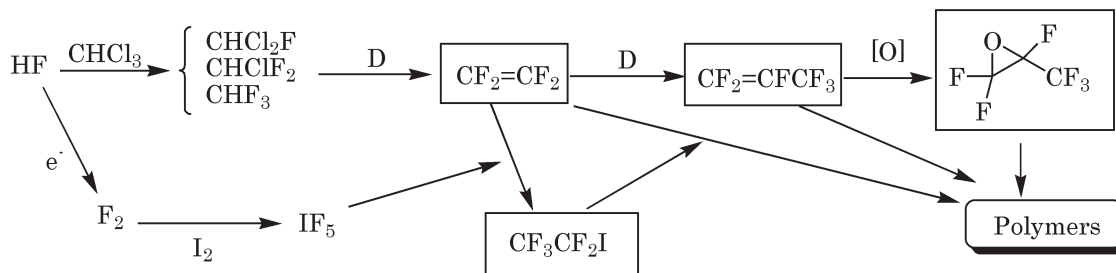
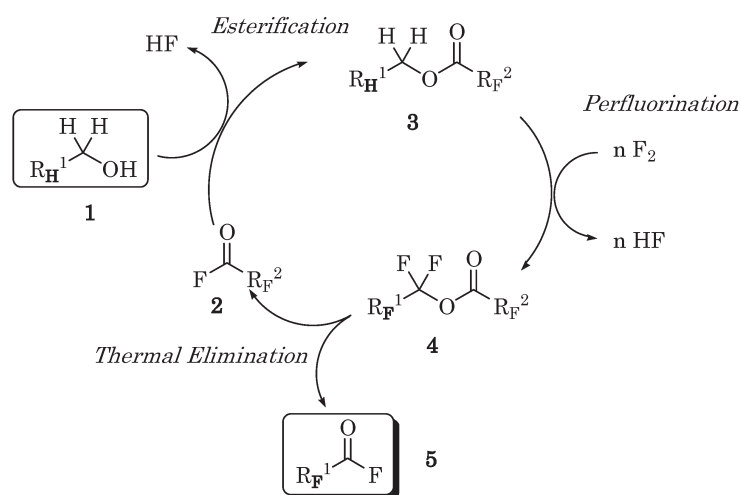


Fig. 2 Raw materials of fluoropolymer production.



式(1) PERFECT Process

4. 新しいフッ素化学の時代へ

旭硝子では、PERFECT (PERFluorination of Esterified Compound then Thermal elimination) 法と称するフッ素ガス (F₂) を用いるペルフルオロ化合物の効率的な製造法を開発した⁽³⁾。もちろん、フッ素化合物の合成法としては上記のようにTFEを用いる方法の他に、含フッ素ビルディングブロックを用いる方法、フッ素化剤を用いる方法など多様で有効な手段が開発されてきてはいるが、工業的な観点では原料ソースやその種類がきわめて限定されているという難点があった。フッ素ガスを用いる方法では、所望の炭化水素骨格を構築しておけばフッ素化反応によってペルフルオロ化合物を自由に構築することができ、官能基を共存させておけば、その後の変換反応も可能であることになる。しかしながら、そのようなフッ素ガスを用いる直接フッ素化方法では、原料ソースの制約は無い代わりに、揮発性がある基質を用いると気相爆発の危険があることや、フッ素ガスとは反応せずかつ炭化水素系化合物を溶解する適当な溶媒が無い、という問題があった。公知技術としては例えば、Lagow-Exfluorによる液相法がある。しかし低分子化合物にLagow-Exfluor法を実際に適用してみると、原料の揮発性のために気相部分で爆発が起こってしまうという難点があった。つまり、フッ素ガスは有機化合物を直接フッ素化するには、余りに反応性が高いため適切な反応剤(原料)ではなかったのである。

しかしながら本PERFECT法では、上記の問題をすべて解決することができた。すなわち、

- ①アルコール (ROH) を原料とし、R_FCOFと反応させて揮発性が低くかつR_FCOFに溶解するエステル (R_FCOOR) とした上で、
- ②フッ素ガスで直接フッ素化し、
- ③エステル結合を分解して目的化合物を得て、R_FCOFを再生する。

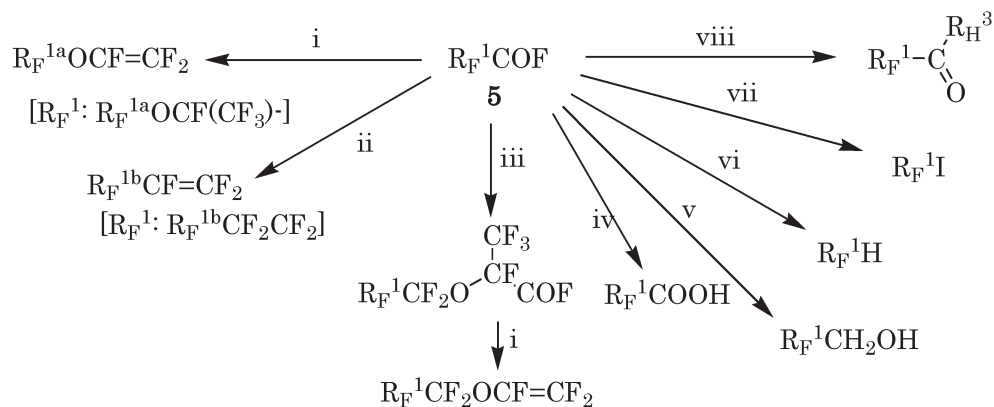
この手法を用いれば、第1級アルコールからペル

フルオロアシルフロリドを、第2級アルコールからはペルフルオロケトンが合成できる。さらに、得られたペルフルオロ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、また、炭素-炭素結合形成の足掛かりにも利用できる。その結果、これまでは入手困難であったペルフルオロ化合物を簡便に合成することが可能になったのである。

さらにプロセス全体を見ると(式(1))、反応原料そのものを反応溶媒とし一般的な有機溶媒を使用しない。また、共生物がフッ化水素のみであり、フッ化水素は電気分解でフッ素と水素に変換される。これらのことは、工程をなるべく短く、廃棄物をなるべく少なくするいわゆる環境に優しいプロセスであるということができる。

このようにして、有機合成手法で作られる第1級アルコールを原料に用いれば、さまざまなペルフルオロアシルフロリドを製造することが可能である。さらに合成したペルフルオロアシルフロリドは官能基変換や炭素-炭素結合形成によってさまざまな誘導体に変換可能である。式(2)にその一部を示した。

以上、旭硝子が新規に開発したフッ素ガスを用いる完全フッ素化PERFECT法について概観した。本手法を用いれば、望みの構造を持つペルフルオロ化合物が非常に効率的に合成することが可能になる。炭化水素化合物を用いて望みの炭素骨格を合成しておけば、その後はフッ素ガスによるペルフルオロ化に賦せば良いのである。くしくもSchlosserはその文献のなかで、「これまでフッ素の歴史は意外性と驚嘆そのものだった。しかし今後は、論理性をもった予見の上に構築されるだろう」と述べている。これからの優れたフッ素系材料は、求められる機能を分子構造に落とし込み、コンピュータをも駆使した論理的な考察に基づく分子設計によって創造される。しかも、地球との共存、継続・持続する環境を見据えた材料でなければならない。「フッ素化合物の分



- i. Δ on Na_2CO_3 or glass beads. ii. Δ .
 iii. $CF_3CF(-O)CF_2$, $MtIF$. iv. H_2O . v. reduction.
 vi. Δ in a solvent. vii. KI . viii. R_H^3MgX

式(2) Transformations of Perfluoroacyl Fluoride

子構造に多様性をもたせ、フッ素化合物を自由に操り、また自由な発想を具現化して夢の材料を創出する」PERFECT法は、まさにその真の手法になりうるのである。

本稿の作成にあたっては、岡添隆氏を中心とするPERFECT法の構築に関与された多くの研究員の助言をいただきました。ここに深く謝意を表します。なお、本PERFECT法は、2006年度有機合成化学協会賞（技術的なもの、「直接フッ素化法を用いた新しい含フッ素化合物合成法“PERFECT”法の創出」として表彰を受けました（2007年2月）。

—参考文献—

(1) A fluorine view of the 21st century, Hammond, Proceeding of the 219th ACS National Meeting, San

Francisco, 2000.
 (2) F&Fインターナショナル編集, “フッ素とわが社 – 各社のアプローチ, 先人の取り組み–”, 化学工業日報社, 東京, pp. 3-30 (2006).
 (3) a) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, H. Murofushi, H. Okamoto, S. Tatematsu, *Adv. Synth. Catal.*, **343**, 215 (2001), b) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **112**, 109 (2001), c) T. Okazoe, E. Murotani, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, K. Kawahara, I. Kaneko, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1695 (2004), d) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, K. Kawahara, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 521 (2005), e) K. Murata, S.-Z. Wang, Y. Morizawa, K. Oharu, *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1125 (2006), f) T. Okazoe, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **61**, 164 (2003), g) G. Sandford, “Elemental Fluorine in organic chemistry (1977-2006)”, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 90-104 (2007).
 (4) M. Schlosser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **110**, 1496 (1998).