

筑波大学
University of Tsukuba

2022年6月30日

環境研究総合推進費 事後評価ヒアリング

【2RF-1901】

回収フロン^①の直接的化学変換による再利用法

(JPMEEERF20192R01)

【重点課題⑥】 気候変動の緩和策に係る研究・技術開発

【重点課題⑩】 廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

【行政ニーズ】 冷凍冷蔵及び空調機器等からのフロン類の回収技術高度化に関する研究開発

筑波大学 藤田 健志

研究実施期間：令和元年度～令和3年度

1. はじめに：フロンの使用規制

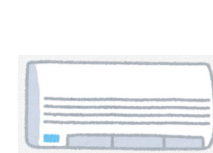
1987年 モントリオール議定書

オゾン層破壊物質の規制：

クロロフルオロカーボン (CFC)

ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC)

特定ハロン



冷媒



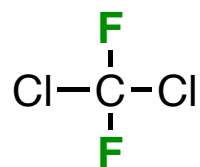
消火剤

1997年 京都議定書

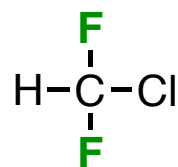
2016年 モントリオール議定書キガリ改訂

温室効果ガスの規制：

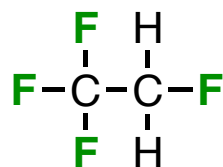
ハイドロフルオロカーボン (HFC)



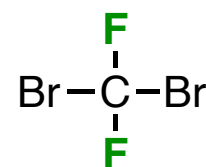
CFC-12



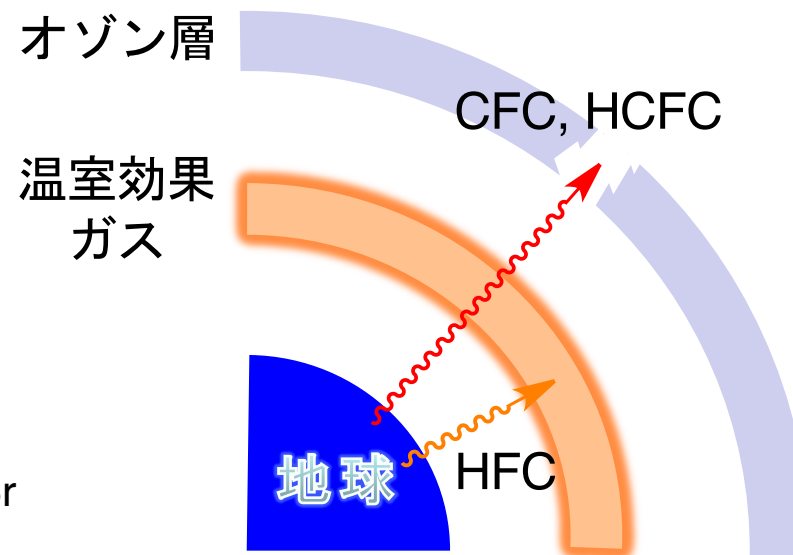
HCFC-22



HFC-134a



ハロン-1202



フロン類の効率的な処理法の開発が求められている

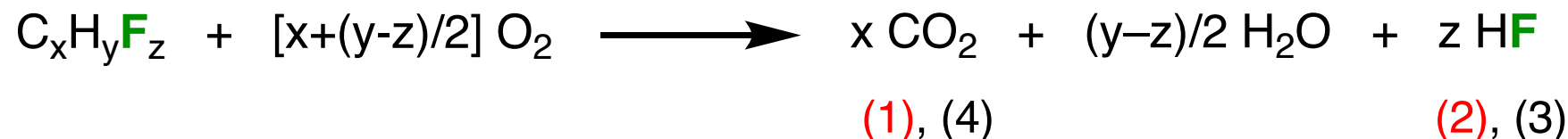
1. はじめに：現状の問題点

➤ フロンの再利用： 分別蒸留による精製

→ いつまでも再利用できない

CFC	2009年全廃
HCFC	2020年全廃(先進国)
HFC	2019年削減開始(先進国)

➤ フロン(や HFO)の破壊： 燃焼法



(1) 炭素骨格が失われる

(2) フッ素資源の喪失

(3) 有毒なフッ化水素の発生

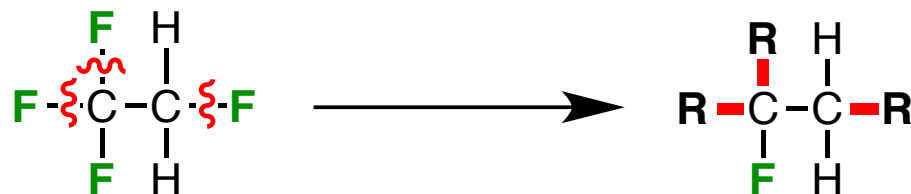
(4) 温室効果のあるCO₂の発生

2. 研究開発目的

有機合成化学を用いた効率的な非破壊処理法の開発



(1) フロン（や HFO）の選択的なフッ素変換反応



材料・医農薬へ有望な含フッ素化合物としてアップサイクル

(2) 副生成物による環境調和型フッ素化反応

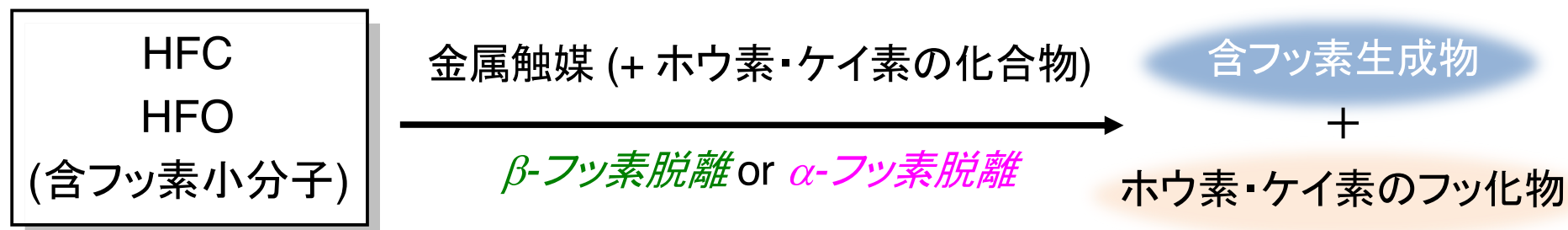
フッ素資源の持続可能な社会の実現（フロンのフッ素を全て使う）

3. 研究目標

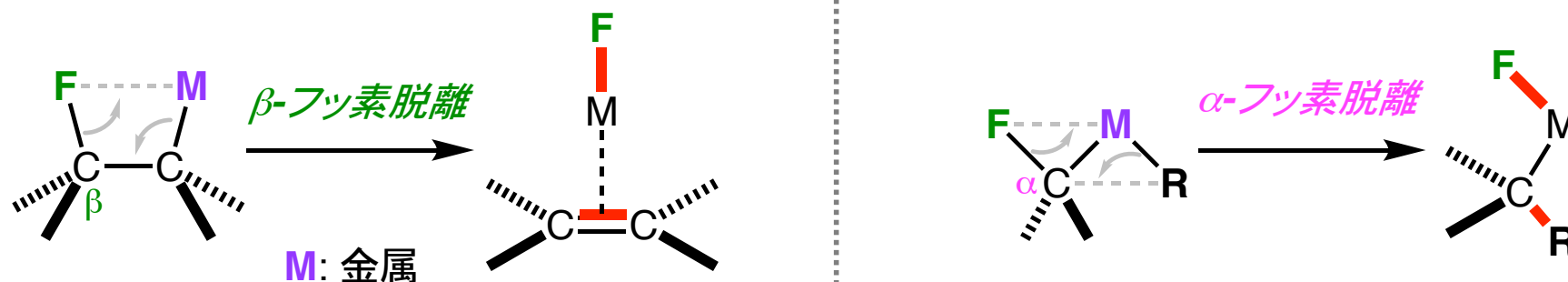
- (1) HFC, HFO, ハロン類の炭素-フッ素結合を変換する新規反応の開発
収率80%以上、触媒ターンオーバー数10以上
- (2) 副生成物のホウ素・ケイ素フッ化物を用いたフッ素化反応の開発
収率80%以上
- (3) 応用研究に向けた企業との共同研究
研究対象のフロン類の入手から生成物の物性評価まで

4. 研究開発内容：変換反応の開発 1

◆ フロン類のフッ素変換反応



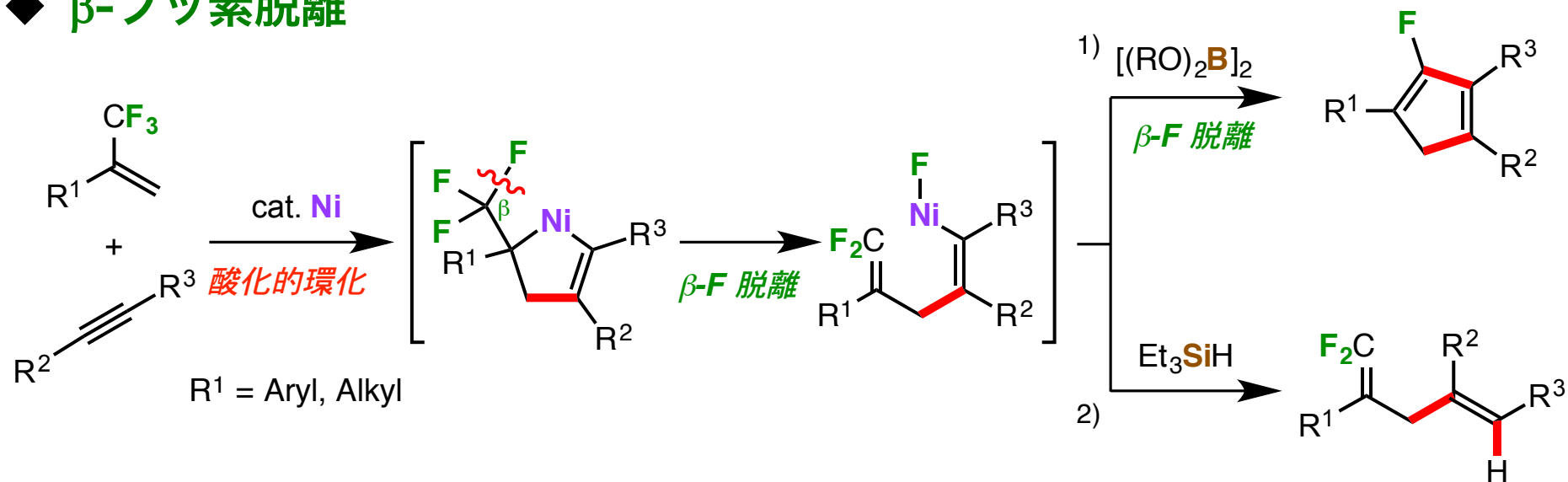
これまでに開発した炭素-フッ素結合変換反応をフロン類へ応用



本来変換し難いC-F結合を穏和な条件で変換する手法を開発している

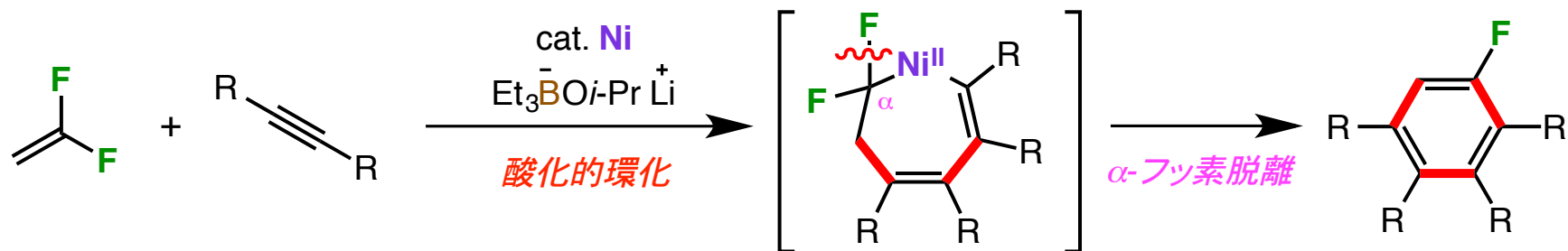
4. 研究開発内容：変換反応の開発 1 (参考論文)

◆ β -フッ素脱離



1) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7371.; *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19460. 2) *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5947.

◆ α -フッ素脱離

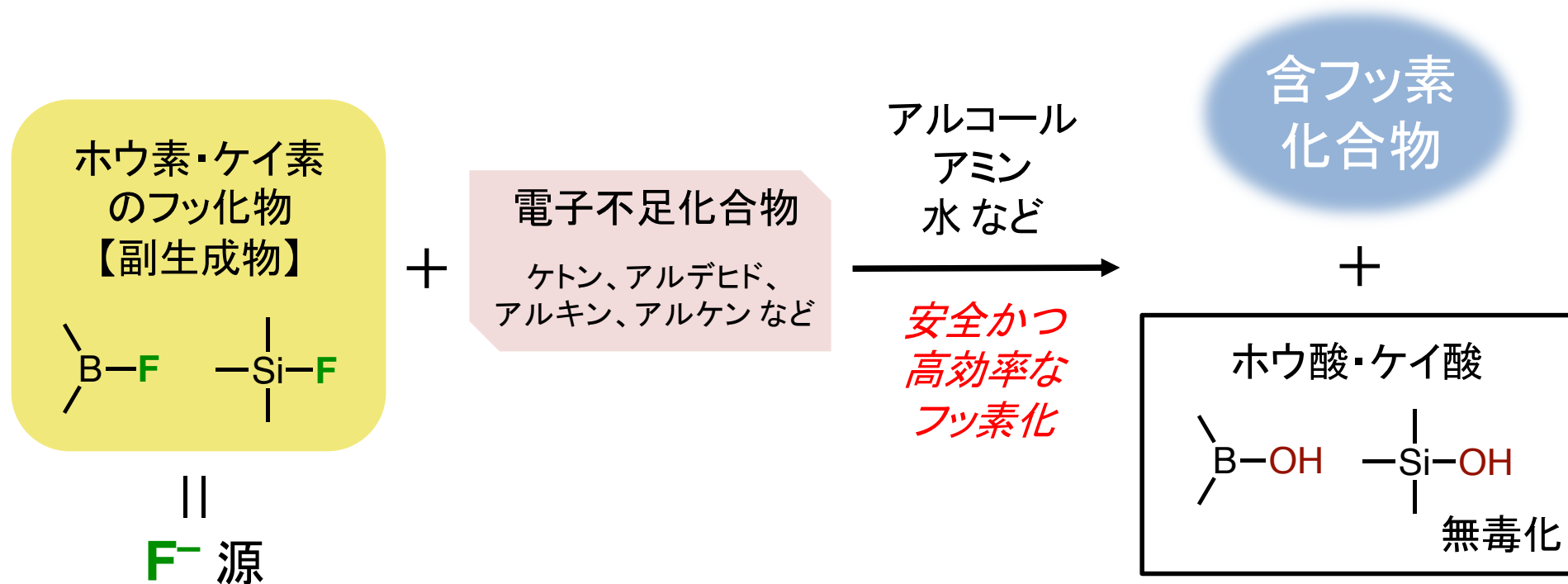


Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 13225.

➤ C-F結合切断とC-C結合形成

4. 研究開発内容：環境調和型フッ素化法の開発

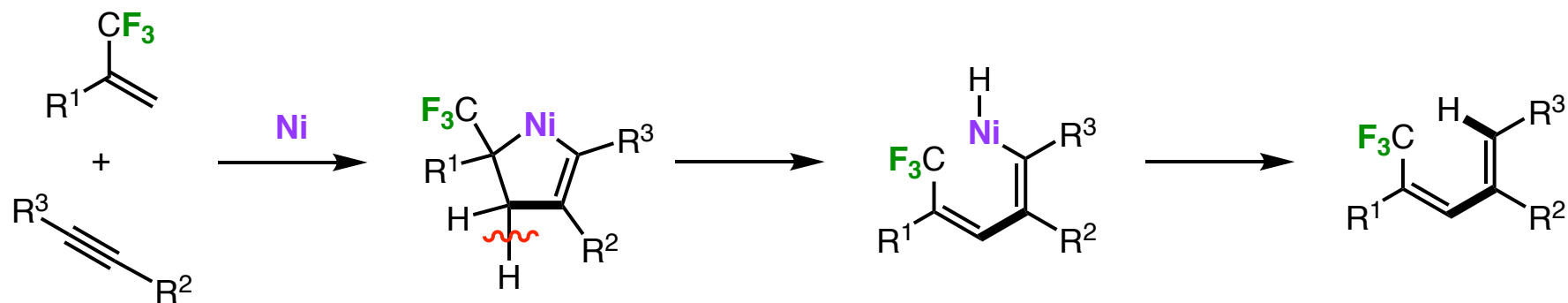
◆ 副生成物のホウ素・ケイ素フッ化物を用いたフッ素化反応



目的： フロン類のフッ素を余すところなく使う

4. 研究開発内容：変換反応の開発2(追加目標)

◆ フロン類の炭素-フッ素結合の切断を伴わない反応



当初目的：変換反応で副生するフッ化物を用いたフッ素化反応

= フッ素を余すことなく使う

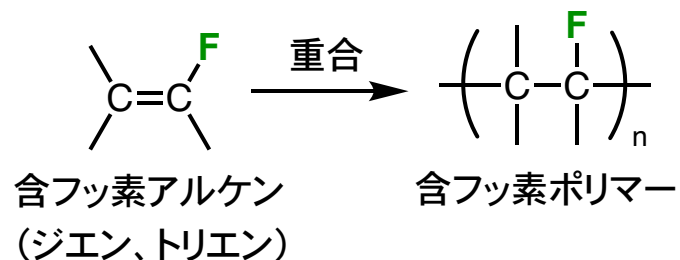
= **フッ素を失わない反応の開発**

(2019年度AD会合の議論による)

4. 研究開発内容：応用研究

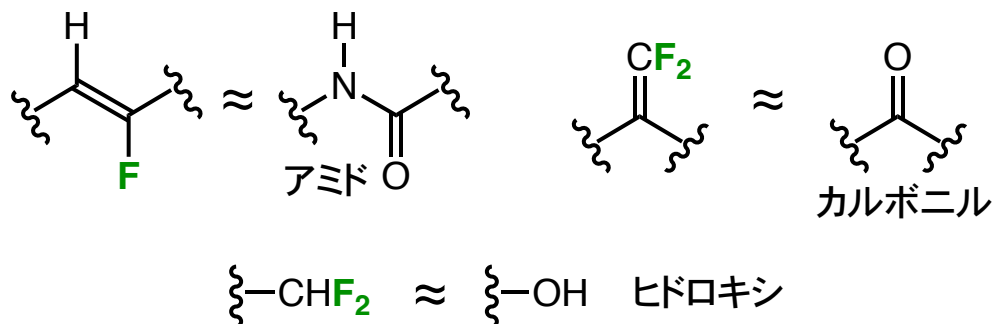
➤ 生成物の実用化に向けた企業との共同研究

● 機能性ポリマーとして



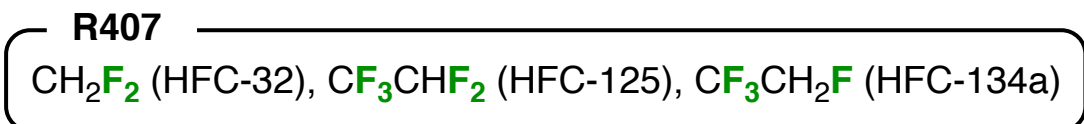
テフロン類似の
撥水性、撥油性、耐熱性材料

● 医農薬を目指した生理活性物質として



生物学的等価体
→ 医農薬として有望

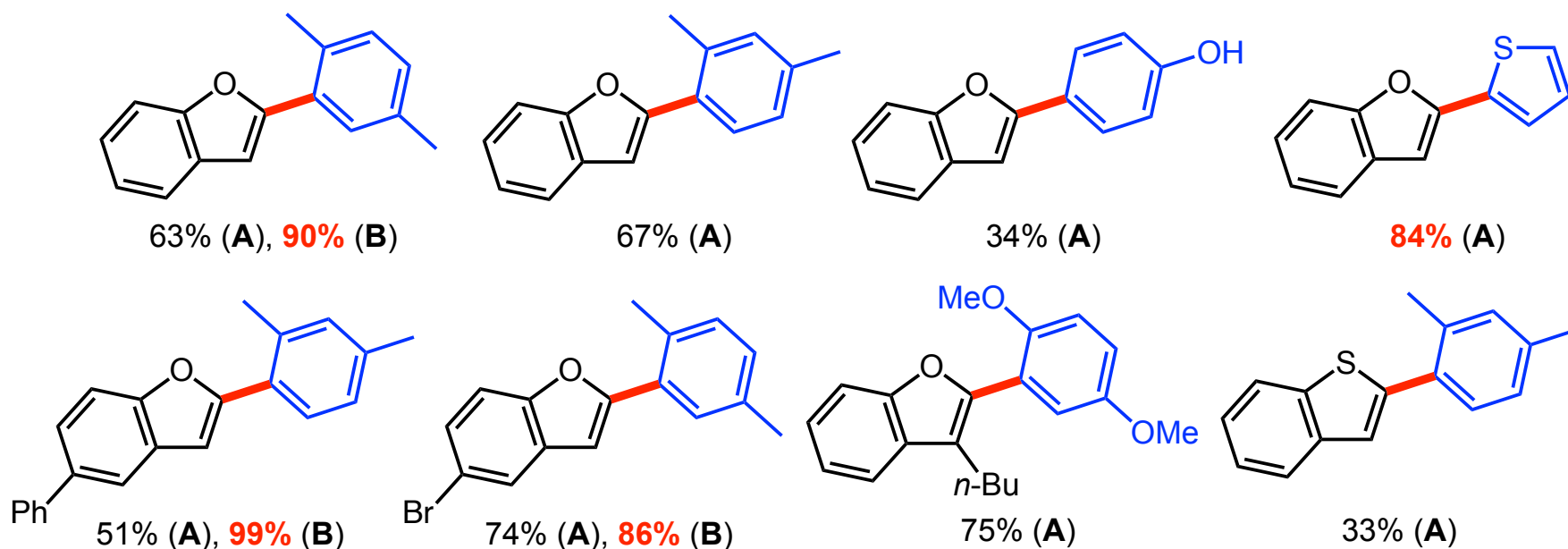
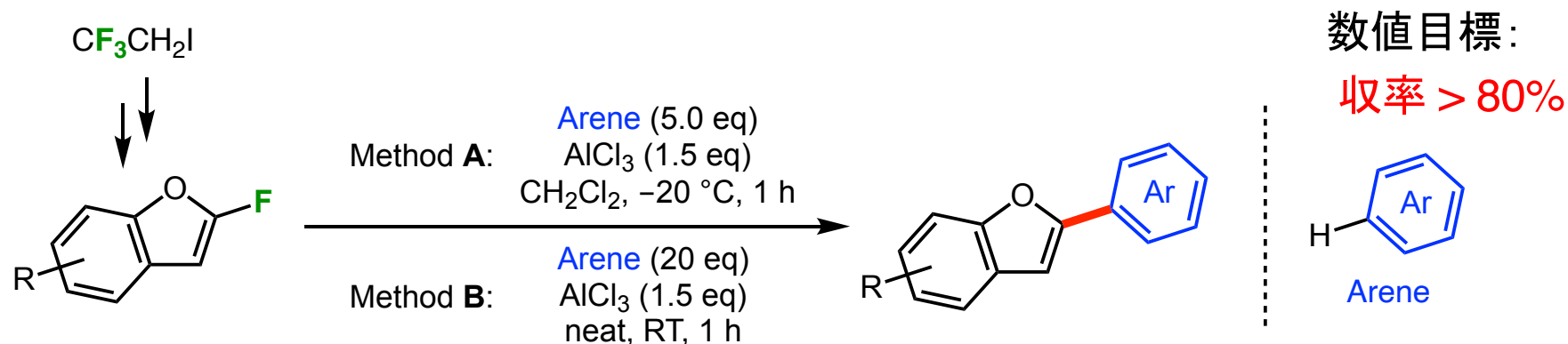
➤ 回収される混合フロンの直接変換



どうやって入手？
どうやって扱う？

5. 研究成果

5-1. 成果の概要：CF₃CH₂Iの変換反応

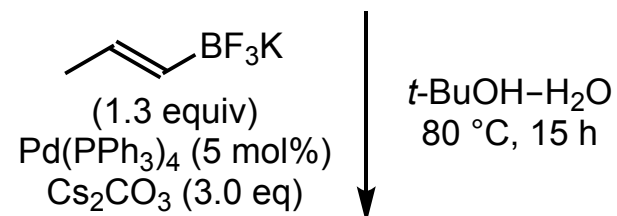
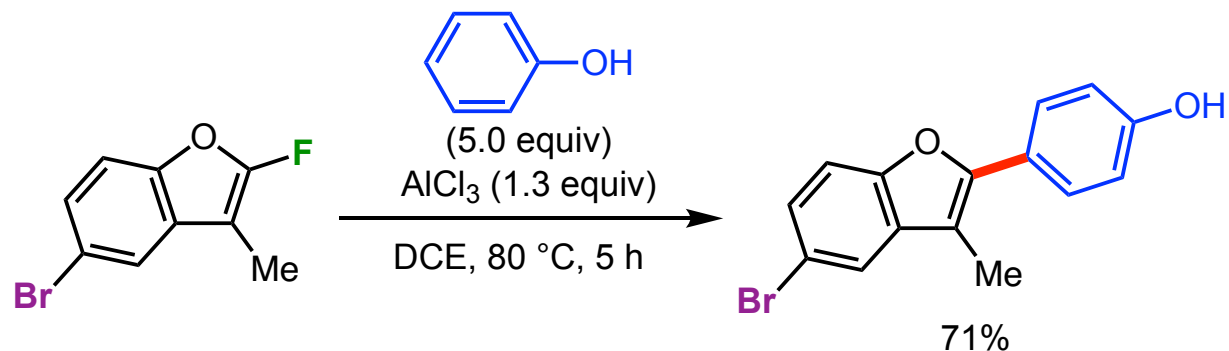


Other 16 examples

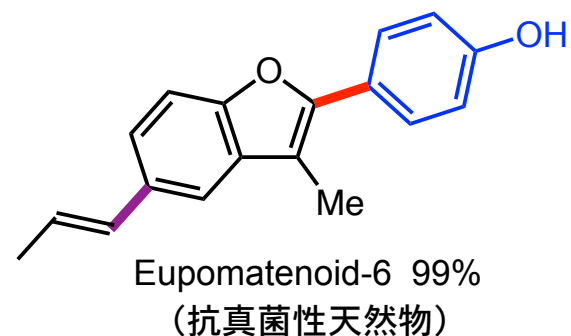
論文受理

T. FUJITA, R. MORIOKA, T. FUKUDA, N. SUZUKI, J. ICHIKAWA:
Chem. Commun., **57**, 8500–8503 (2021) (IF: 6.222)

5-1. 成果の概要：CF₃CH₂Iの変換反応



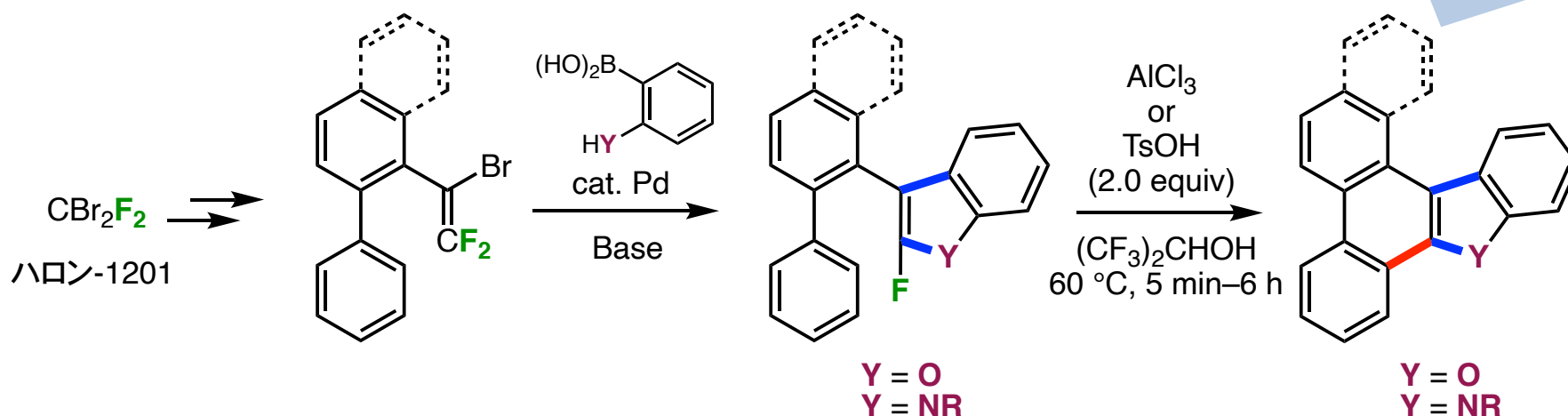
生理活性天然物の合成に成功



5-1. 成果の概要：ハロン-1202の変換反応

規制対象のハロンの変換反応

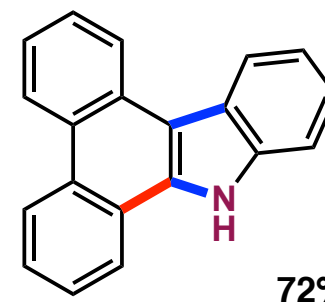
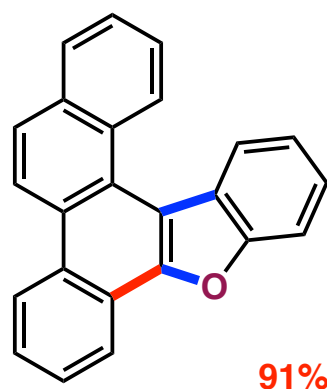
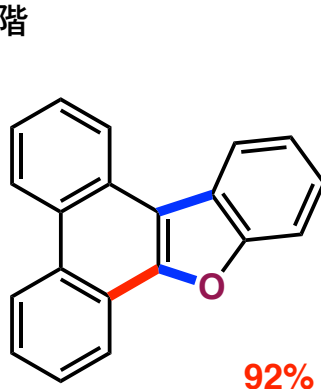
有機電子材料として有望



最終段階

数値目標:

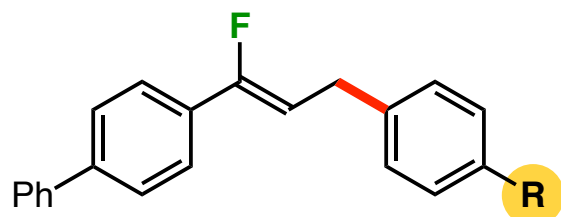
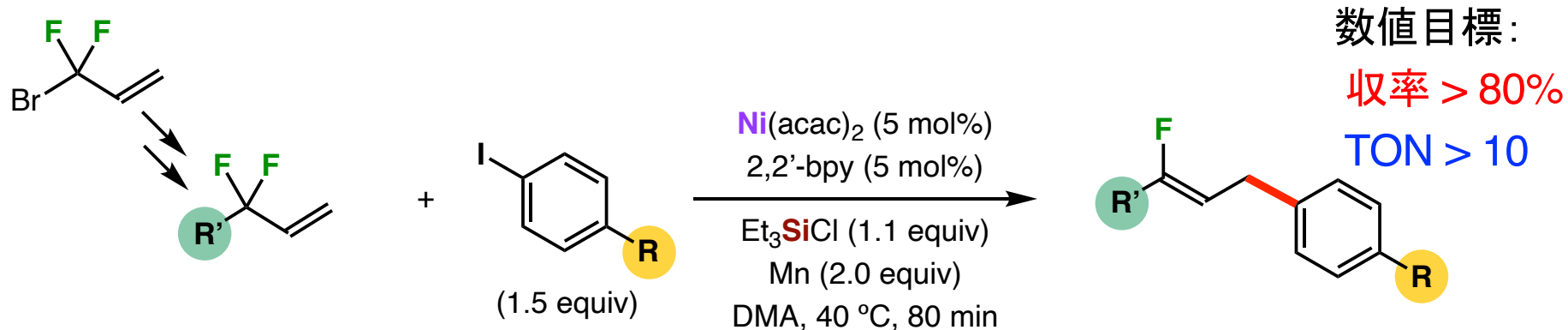
収率 > 80%



論文投稿中

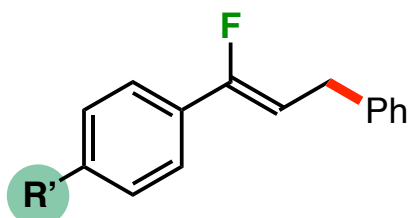
T. FUJITA, T. FUKUDA, N. SUZUKI, J. ICHIKAWA:
Eur. J. Org. Chem., 投稿中 (IF: 3.021)

5-1. 成果の概要：CH₂=CHCFBr₂の変換反応

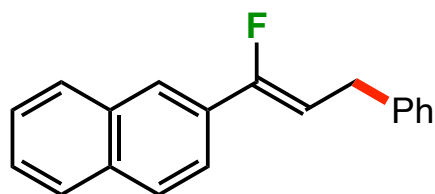


R = H **94%**
 Me **70%**
 OMe **77%**
 NHTs **67%**

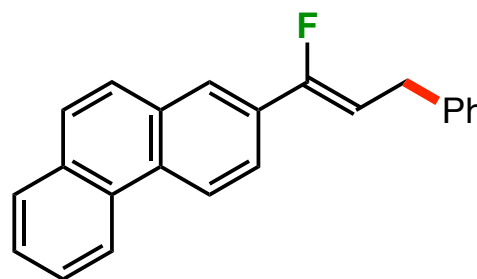
R = F **77%**
 Cl **75%**
 Ac **52%**
 CO₂Et **64%**



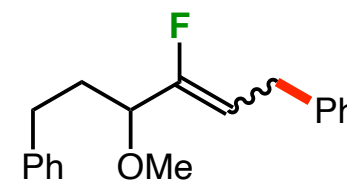
R' = Me **76%**
 H₂C=CH **59%**
 Cl **86%**



63%



79%



60% (E/Z = 26/74)

DMA = *N,N*-Dimethylacetamide.

Other 5 examples

論文受理

T. FUJITA, Y. KOBAYASHI, I. TAKAHASHI, R. MORIOKA, T. ICHITSUKA, J. ICHIKAWA:
Chem. Eur. J., **28**, e202103643 (2020) (IF: 5.236)

6. 研究成果の発表状況

(謝辞記載の学術論文) 2件

1. T. FUJITA, R. MORIOKA, T. FUKUDA, N. SUZUKI, J. ICHIKAWA: *Chem. Commun.*, **57**, 8500–8503 (2021) (IF: 6.222) “Acid-Mediated Intermolecular C-F/C-H Cross-Coupling of 2-Fluorobenzofurans with Arenes: Synthesis of 2-Arylbenzofurans”.
2. T. FUJITA, Y. KOBAYASHI, R. MORIOKA, I. TAKAHASHI, T. ICHITSUKA, J. ICHIKAWA: *Chem. Eur. J.*, **28**, e202103643 (2022) (IF: 5.236), “Nickel-Catalyzed Reductive Allyl–Aryl Cross-Electrophile Coupling via Allylic C–F Bond Activation”.

他1件、投稿中

(特許出願) 2件

1. 市川淳士、藤田健志、北島昌樹、高橋一光: 筑波大学; 「HFO-1234yfを用いるテトラフルオロトリエン、(トリフルオロメチル)アレーン、および(トリフルオロメチル)シクロブテンの合成法」、特願2022-035313、令和4年3月8日
2. 市川淳士、藤田健志、有本日南人、佐野公祐: 筑波大学; 「HFC-134aを出発物質とするジフルオロメチル置換ピラゾールの合成法」、特願2022-035453、令和4年3月8日

(受賞) 2件

1. 藤田健志、令和元年度有機合成化学奨励賞、有機合成化学協会、2019年12月
2. 藤田健志、2020 BEST FACULTY MEMBER、筑波大学、2020年12月

(口頭発表) 15件(うち招待講演3件、詳細略)