

論文の内容の要旨

論文題目 Development of Catalysts for the Production of Dichloropentafluoropropanes as a CFC-Alternative, and NMR Analysis of the Related Compounds
(CFC 代替フロン (ジクロロペンタフルオロプロパン) 合成用触媒の開発と
関連化合物の NMR 解析)

氏名 田沼 敏弘

1. はじめに

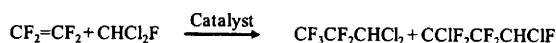
1974年に米国のRowlandらは、大気中に放出されたCFC(フロン)類がオゾン層を破壊する可能性を指摘した。1985年には南極上空にオゾンホールが観測されたことから、1987年にフロン規制のための国際的な枠組みを定めるモントリオール議定書が採択され、1996年までの特定フロン全廃が決まった。一方、オゾン層保護に関する国際的なプロジェクトとして、世界17の主要化学企業が協力し、代替フロンの環境への影響を研究するプロジェクトと、8種の代替フロンの毒性試験プロジェクトが行われた。1987年の時点で、特定フロンのうち洗浄溶剤用途の1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CCl₂FCFClF₂: CFC-113)のみ代替化合物が見つかっていなかった。1989年に旭硝子株式会社は、ジクロロペンタフルオロプロパンCF₃CF₂CHCl₂(HCFC-225ca), CClF₂CF₂CHClF(HCFC-225cb)が有力な代替候補となり得ると発表し、これらは、オゾン層破壊係数(ODP)が特定フロンの数十分の一で、人体への影響も非常に小さいことが国際的に確認された。このHCFC-225ca, cbの開発は世界的にも評価され、米国EPA(環境保護庁)より「オゾン層保護賞(1994年)」、「Best of the Best オゾン層保護賞(1997年)」を受賞した。現在、HCFC-225ca, cbは工業生産され、多くの分野で使用されているが、HCFC類は温室効果ガスであることから、その後のモントリオール議定書の改正で、先進国では2020年までに、開発途上国では2030年までに生産を中止することが定められている。

本研究は、代替フロン HCFC-225ca, cb 合成用のルイス酸触媒に関する研究と、開発の過程で得たハロゲン化エタン、プロパン類の ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR 化学シフトの分子構造相関、化学シフト計算に関する研究をまとめたものである。

2. ジクロロペンタフルオロプロパン合成のための金属ハロゲン化物触媒

1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ (HCFC-225ca), 1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ (HCFC-225cb) は、ルイス酸である AlCl_3 を触媒とし、ジクロロフルオロメタン(CHCl_2F) のテトラフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) への付加反応で得られる (Scheme 1) ことは知られていた¹⁾。しかし、 AlCl_3 を触媒として用いると反応副生物として HCFC-225ca, cb の構造異性体である 2,2-ジクロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHF}_2$ (HCFC-225aa), 1,2-ジクロロ-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン $\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$ (HCFC-225ba)が多く生成する問題があり、これらの副生物の毒性などは不明なことから、反応副生物の少ない HCFC-225ca, cb の合成法を開発する必要があった。

Table 1 に示すように、種々の金属ハロゲン化物触媒を探索した結果、 TiCl_4 , HfCl_4 , ZrCl_4 の触媒活性が高く、異性体副生成物が少ないことを見出した。触媒の活性、入手容易性から ZrCl_4 を選定し、HCFC-225ca, cb の工業的製造法を確立した。アルミニウムクロロフルオリド等に関する 2006 年の Krahl らによるレビュー²⁾



Scheme 1. Synthesis of dichloropentafluoropropanes (HCFC-225s).

Table 1 Reactions of CHCl_2F with $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ using metal chloride catalysis.

Catalysts	BCl ₃	GaCl ₃ *	TaCl ₅ *	TiCl ₄ *	TiCl ₄	HfCl ₄	ZrCl ₄	AlCl ₃
Reaction conditions								
Catalyst (mol %/ CHCl_2F)	11.9	1.7	2.4	9.1	9.1	3.1	4.3	7.5
Temperature (°C)	40	25	25	25	25	0	0	0
Pressure (MPa)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5
Time (h)	14	3	6	6	8	2	2	2
CHCl_2F conv. (%)	12	29	60	100	100	100	100	100
Selectivity (%)								
HCFC-225ca	trace	4.7	26.3	32.5	29.0	43.7	44.4	59.5
HCFC-225cb	trace	6.5	27.8	38.2	30.0	44.4	44.0	28.5
HCFC-225aa, ba	-	-	-	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	2.0
HCFC-224ca	trace	11.0	44.4	27.6	27.0	9.3	9.3	6.5
CHCl_3	> 99	77.0	0.5	1.2	13.2	2.1	1.7	2.9
Others	-	0.9	1.0	0.5	0.8	0.8	0.6	0.5
(Total)	100	100	100	100	100	100	100	100
225cb/225ca ratio	-	1.38	1.06	1.18	1.04	1.02	0.99	0.48
225s/224ca ratio	-	1.02	1.22	2.56	2.19	9.49	9.49	13.51

* Catalysts were treated with CHCl_2F before using for the reaction.

の中で、 ZrCl_4 は触媒としての可能性はあるものの、触媒活性は認められなかったと報告されていた。 CHCl_2F の $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ への付加反応に ZrCl_4 を用いると反応誘導期が見られるが、トリクロロフルオロメタン(CCl_3F)で前処理した ZrCl_4 を用いると誘導期はなくなることから、 ZrCl_4 が触媒活性を発現するためには CCl_3F とのハロゲン交換反応によりジルコニウムクロロフルオリド ($\text{ZrCl}_x\text{F}_{4-x}$)となる必要があることを明らかにした。 CCl_3F で前処理した ZrCl_4 触媒の X 線回折と熱重量/示差熱同時分析 (TG-DTA) 分析から、触媒はアモルファス状態で、塩素原子は ZrCl_4 としては存在していないことを示した。また TiCl_4 は常温で液体であるが、 CCl_3F で前処理すると固体のチタニウムクロロフルオリド ($\text{TiCl}_x\text{F}_{4-x}$)となり、ルイス酸触媒として有用であることも見出した。

3. ジクロロペンタフルオロプロパン合成のための金属酸化物触媒

毒性試験により HCFC-225ca, cb の実用上の安全性は証明されたが、これらの異性体のうち、より安全性の高い HCFC-225cb の選択性を高める検討を行った。種々の金属酸化物について検討した結果、 CHCl_2F の $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ への付加反応に対し、部分フッ素化した ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 に触媒活性があり、常温でも反応が進行することを見出した。部分フッ素化した Al_2O_3 , Cr_2O_3 は、CFC, HCFC 類のフッ素化反応、異性化反応、不均化反応等での触媒として研究されていたが³⁾、反応はすべて 350 °C 以上の高温で行われ、部分フッ素化した酸化物触媒を用いる常温での炭素-炭素結合の生成反応は知られていなかった。部分フッ素化した酸化物触媒を用いた場合、

生成する HCFC-225cb/HCFC-225ca の比は、対応する金属クロロフルオリド触媒の場合より大きくなり、部分フッ素化した ZrO_2 触媒で 2.05、 TiO_2 触媒では最大 3.03 と HCFC-225cb の選択性を高められた。フッ素ガスにより部分フッ素化した酸化ジルコニウム (F-ZrO_2) について元素状態分析を行った。比較試料 ZrO_2 , ZrF_4 の分析結果ともに、ナローズキャン X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを Fig.1 に、分析結果のまとめを Table 2 に示す。これらと Zr3d ス

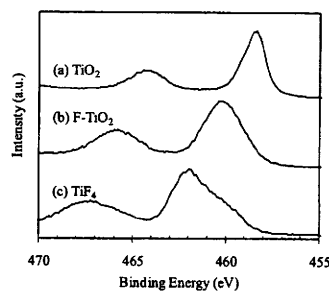


Fig. 1. Narrow-scan XPS spectra of Zr3d spectra for (a) ZrO_2 , (b) F-ZrO_2 , and (c) ZrF_4 .

Table 2. XPS analytical results of ZrO_2 , F-ZrO_2 , and ZrF_4 .

	Zr3d _{5/2} (eV)	Zr3d _{3/2} (eV)	F1s (eV)	O1s (eV)	Zr (at.%) ^a	F (at.%) ^a	O (at.%) ^a	F/Zr ratio
ZrO_2	182.1	184.6	-	530.0	30	0	70	0
F-ZrO_2	183.8	-	685.5	530.7	21	65	14	3.07
ZrF_4	185.6	187.7	686.0	533.2	20	77	3	3.94

^a C (at.%) is excluded.

ペクトルのカーブ・フィッティング解析の結果から、 F-ZrO_2 は、 ZrO_2 (18 at.%)、 ZrF_4 (59 at.%)と部分フッ素化 ZrO_2 (23 at.%) から成ることを示した。 F-ZrO_2 と $\text{ZrCl}_x\text{F}_{4-x}$ について、 CHCl_2F の $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ への付加反応に対する触媒活性を 1,1,1-トリクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン溶媒中での反応速度を測定することで比較した。その結果、部分フッ素化酸化ジルコニウムの方が、初期の活性は高く、 CHCl_2F と触媒の反応で副生するクロロホルムの割合も少ないことを見出した。

4. 代替フロン関連化合物、ハロゲン化エタンおよびプロパン類の ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR 化学シフトの計算機化学を利用した分子構造相関解析

代替フロン関連化合物、ハロゲン化エタンおよびプロパン類に対し、MOPAC 5.0 プログラムを用い構造最適化を行い、MNDO または AM1 計算法により分子の安定な立体配座解析を行い、分子構造と NMR 化学シフトとの相関を解析した。

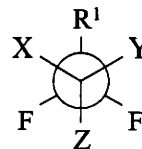


Fig. 2. Gauche positions (X, Y) to R^1 .

CF_3 基を有するプロパン類 ($\text{CF}_3-\text{CXY}-\text{R}$) の CF_3 基の ^{19}F NMR 化学シフトは、 CXY 基の磁気異方性の影響を受ける。 CF_2 基を有するプロパン類 ($\text{R}^1-\text{CF}_2-\text{R}^2$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CXYZ}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}: \text{H}, \text{Cl}, \text{F}$ の全組合せ) の CF_2 基の ^{19}F NMR 化学シフトについては、 CF_2 基に対してゴ

ーシュの位置にある R¹, R²に含まれる原子のペア (X, Z or Y, Z) の磁気異方性が影響し、F, F > H, F > Cl, F > H, Cl > Cl, Cl > H, H のペアの順に高磁場シフトさせる効果大きい。また、R¹が立体的に嵩高くなると末端基 R¹, R²の空間を通しての相互作用が大きくなり、反対側末端の R²の ¹⁹F NMR 化学シフトは低磁場シフトする。CH₃基を有するプロパン類 (CH₃-CF₂-R)、エタン類 (CH₃-R) の CH₃基の ¹H NMR 化学シフトも末端基 R が嵩高くなると低磁場シフトする。¹³C NMR 化学シフトについても解析し、CF₃基を有するプロパン類 (CF₃-CXY-CHCl₂) の CXY 基の化学シフトは X,Y の電気陰性度に依存し、CF₃基の化学シフトは X,Y の磁気異方性に依存することを見出した。

5. 代替フロン関連化合物、ハロゲン化エタンおよびプロパン類の ¹³C, ¹⁹F NMR 化学シフト計算

GAUSSIAN 94 プログラムを用いた ab initio GIAO 計算により CF₃基を有するエタン類 (CF₃-CXYZ) の ¹⁹F NMR 化学シフトについて必要な計算レベルを検討した。計算値と観測値の相関は、HF/6-31G(d)//HF/6-31G(d)レベルの計算結果が、密度汎関数法による B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)レベルの計算結果よりも高かった。そこで HF/6-31G(d)レベルで、CF₃基を有するプロパン類 (CF₃-CF₂-R)、CF₃基を有する 2,2-置換プロパン類 (CF₃-CXY-CHCl₂)、CClF₂基を有するプロパン類 (CClF₂-CF₂-R) について、¹³C,

¹⁹F NMR 化学シフトを計算したところ、計算値と観測値の間に良好な相関が得られた。本研究は、一連の化合物について NMR 化学シフト計算の精度を初めて系統的に検証したものであり、この結果、

Table 3. Observed and calculated ¹⁹F NMR chemical shifts (ppm) of CF₃ in CF₃-CXYZ (X, Y, Z, H, Cl, or F).

CXYZ	Observed δ _F ppm	HF/3-21G(d)//	HF/6-31G(d)//	HF/6-311G(d)//	HF/6-311+G(d)//	B3LYP/6-31G(d)//
		HF/3-21G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
		calc.	calc.	calc.	calc.	calc.
CH ₃	-65.0	-56.0	-46.9	-56.9	-51.2	-87.5
CH ₂ Cl	-72.1	-59.9	-53.6	-65.1	-60.1	-94.1
CH ₂ F	-78.5	-65.5	-58.6	-70.2	-65.3	-99.6
CHCl ₂	-78.5	-61.6	-57.2	-69.2	-64.8	-97.2
CCl ₃	-82.1	-62.2	-59.3	-71.4	-67.1	-98.8
CHClF	-82.3	-66.5	-61.2	-73.3	-68.8	-101.5
CCl ₂ F	-84.1	-66.0	-62.2	-74.2	-69.8	-101.5
CHF ₂	-86.2	-71.1	-64.7	-76.9	-72.1	-105.4
CClF ₂	-86.7	-69.9	-64.4	-76.4	-71.8	-103.9
CF ₃	-88.2	-72.7	-65.3	-77.5	-72.6	-105.3
r ^a		0.918	0.992	0.992	0.992	0.978

^ar: correlation coefficient.

ハロゲン化エタン、プロパン類の ¹³C, ¹⁹F NMR 化学シフトの計算には、HF/6-31G(d)レベルの計算が実用レベルとして有用であることを示した。

引用文献

- (1) O. Paleta, A. Posta, and K. Tesarik, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1971, **36**, 1867-1875.
- (2) T. Krahl, R. Strösser, E. Kemnitz, G. Scholz, M. Feist, G. Silly, and J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6474-6483.
- (3) E. Kemnitz and D-H. Menz, *Prog. Solid St. Chem.*, 1998, **26**, 97-153.