

## 地球温暖化ガスを資源に変える — HFC を高密度フッ素材料に変換する新技術 —

### 【発表のポイント】

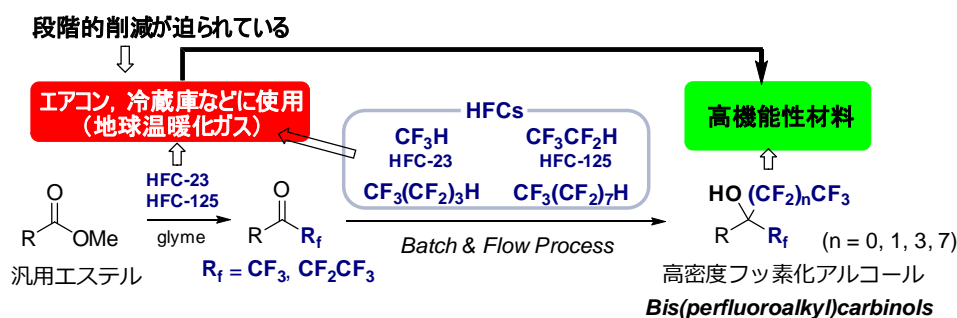
- HFC から高密度フッ素化アルコールを合成する新手法を開発
- フロー合成により高効率・高収率を実現
- 温室効果ガスのアップサイクルによる環境・資源問題解決に貢献

### 【概要】

高密度フッ素化アルコールとは、アルコールの  $\alpha$  炭素上に高度にフッ素化されたアルキル基を有する化合物群であり、MRI の造影剤や不斉合成反応に使用するキラルリガンド (\*1) などへの応用が期待されています。名古屋工業大学の岩崎皓斗氏（共同ナノメディシン科学専攻 3 年）、服部雅史氏（同 2 年）と柴田哲男客員教授（生命・応用化学類）らの研究グループは、地球温暖化係数の高いハイドロフルオロカーボン（HFCs）から、高密度フッ素化アルコールの一種であるビス（ペルフルオロアルキル）カルビノールを合成する新手法を開発しました。本手法では、エアコンや冷蔵庫の冷媒として用いられる HFC-125（ペンタフルオロエタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ ）や、フッ素樹脂（テフロン）の製造過程で副生する HFC-23（フルオロホルム、 $\text{CF}_3\text{H}$ ）を出発原料とし、さまざまなビス（ペルフルオロアルキル）カルビノールへと分子変換することができます。さらに長鎖の HFC である HFC-329p（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{H}$ ）や 1H-ヘプタデカフルオロオクタン（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{H}$ ）へと展開可能です。また、本手法はフロー合成にも拡張可能で、室温条件下で高密度フッ素化アルコールを高収率合成できます。

近年、HFC の段階的削減が国際的に進められる中、本研究は温室効果の高い HFC 類を高付加価値なフッ素化合物へと変換する「アップサイクル (\*2)」技術として、環境負荷低減と有用物質創製の両立に貢献することが期待されます。

本成果は、イスラエル化学会が発行する国際学術誌「*Israel Journal of Chemistry*」に 2026 年 3 月 31 日に掲載されました。同誌は特定テーマに焦点を当てた特集号形式で最先端研究を発信しており、世界中の著名な研究者の論文が掲載されています。本論文は、有機合成化学およびフッ素化学の発展に大きく貢献してきた G.K.SuryaPrakash 教授（ノーベル化学賞受賞者 George A. Olah 博士と長年にわたり共同研究を行った研究者）に捧げられた特集号に掲載されたものです。



## 【研究の背景】

ハイドロフルオロカーボン (HFCs) は、オゾン層を破壊するクロロフルオロカーボン (CFCs) やハイドロクロロフルオロカーボン (HCFCs) に代わる冷媒や消火剤として広く利用されてきました。しかしながら、HFCs も、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の数百倍から数万倍に相当する高い地球温暖化係数を有することが明らかとなり、地球温暖化への影響が大きな問題となっています。これを受け、2016年に採択された「キガリ改正」(モントリオール議定書 (\*3) の改正) により、HFCs の生産・消費は国際的に段階的削減が進められています。現在、HFCs の処理は主に高温での熱分解に依存していますが、エネルギーコストが高く、効率的とは言えません。また、大量に蓄積された未使用 HFCs の有効活用も重要な課題となっており、環境負荷を低減しつつ有用物質へと変換する持続可能な技術の開発が求められています。

一方、ビス (ペルフルオロアルキル) カルビノールは、中心炭素に2つのペルフルオロアルキル基 (\*4) を有するアルコールであり、強い電子吸引性、高い脂溶性および細胞透過性を示すことが知られています。さらに、その嵩高い構造と極めて高い酸性度を持つ水酸基により、従来のアルコールとは異なるユニークな電子特性を示し、医薬や機能性材料分野での応用が期待されています。しかし、その合成手法は限られており、効率的な合成法の開発が課題となっていました。

柴田研究室ではこれまで、HFCを単なる環境負荷物質としてではなく「フッ素化資源」として捉え、その有効活用を目指した研究を進めてきました。これまでに、HFC-23やHFC-125を原料とし、強塩基であるカリウムビス (トリメチルシリル) アミド (KHMDs) とグライム系溶媒 (\*5) を用いることで、カリウムカチオンによるアニオン安定化を利用した求核フルオロアルキル化反応を開発し、トリフルオロメチルケトンやペンタフルオロエチルケトンの合成に成功しています。しかしこの反応では、中間体の安定化および後処理によりケトンで反応が停止するため、2段階目の付加によるビス (ペルフルオロアルキル) カルビノールの生成は抑制されていました。

このような背景から本研究では、HFC から得られるペルフルオロアルキルケトンに対して再度 HFC を作用させることで、温室効果ガスの削減に貢献すると同時に、高密度フッ素化アルコールであるビス (ペルフルオロアルキル) カルビノールを効率的に構築する手法を開発しました (図 1)。

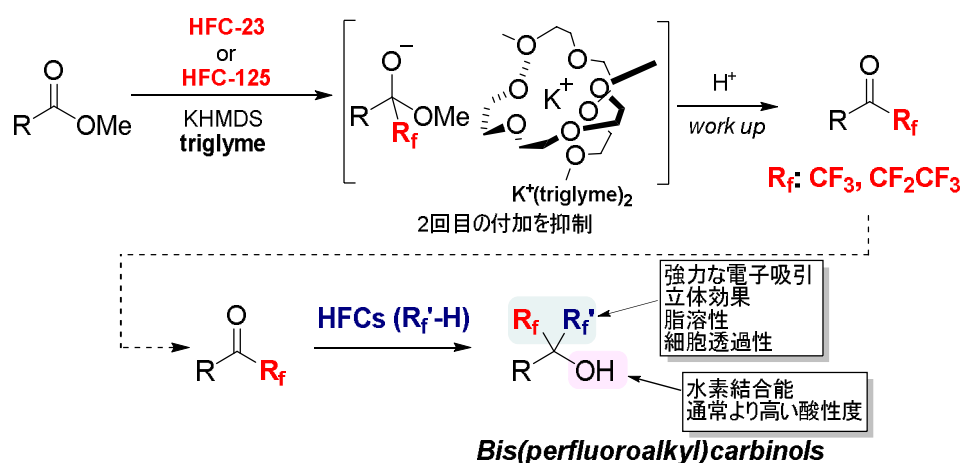


図 1 HFC を用いたビス (ペルフルオロアルキル) カルビノール合成

## 【研究の内容】

トリフルオロメチルケトンに対して HFC-125 を作用させる反応では、トルエン中で強塩基 KHMDs を用いることにより、オクタフルオロカルビノールを高収率で合成することに成功しました。詳細な条件検討の結果、従来フルオロアルキルアニオンの安定化に用いていたグライム系溶媒 (triglyme) を使用せずとも反応が進行することが明らかとなり、簡便かつ効率的な反応系を確立しました。また、本手法は芳香族基

質や複素環基質を含む幅広い基質に適用可能であることが示されました (図 2A)。HFC-125 の代わりに HFC-23 を用いたビス (トリフルオロメチル) カルビノールの合成 (図 2B) や、トリフルオロメチルケトンの代わりにペンタフルオロエチルケトンを用いた反応系 (図 2C) においても、本手法が有効に機能することを確認しました。加えて、長鎖ペルフルオロアルキル基を有する HFC である HFC-329p や 1H-ヘプタデカフルオロオクタンを用いた場合には、フルオロアルキルアニオンの求核性低下や  $\beta$ -フッ素脱離 (\*6) による副反応が課題となりますが、溶媒や金属カチオン ( $K^+/Li^+$ ) の選択を最適化することで、付加反応を進行させることに成功しました (図 3)。さらに本反応を連続フロー合成へと展開した結果、室温条件下においてバッチ法を上回る収率でビス (ペルフルオロアルキル) カルビノールを得ることに成功し、本手法の高効率性とスケールビリティが実証されました (図 4)。

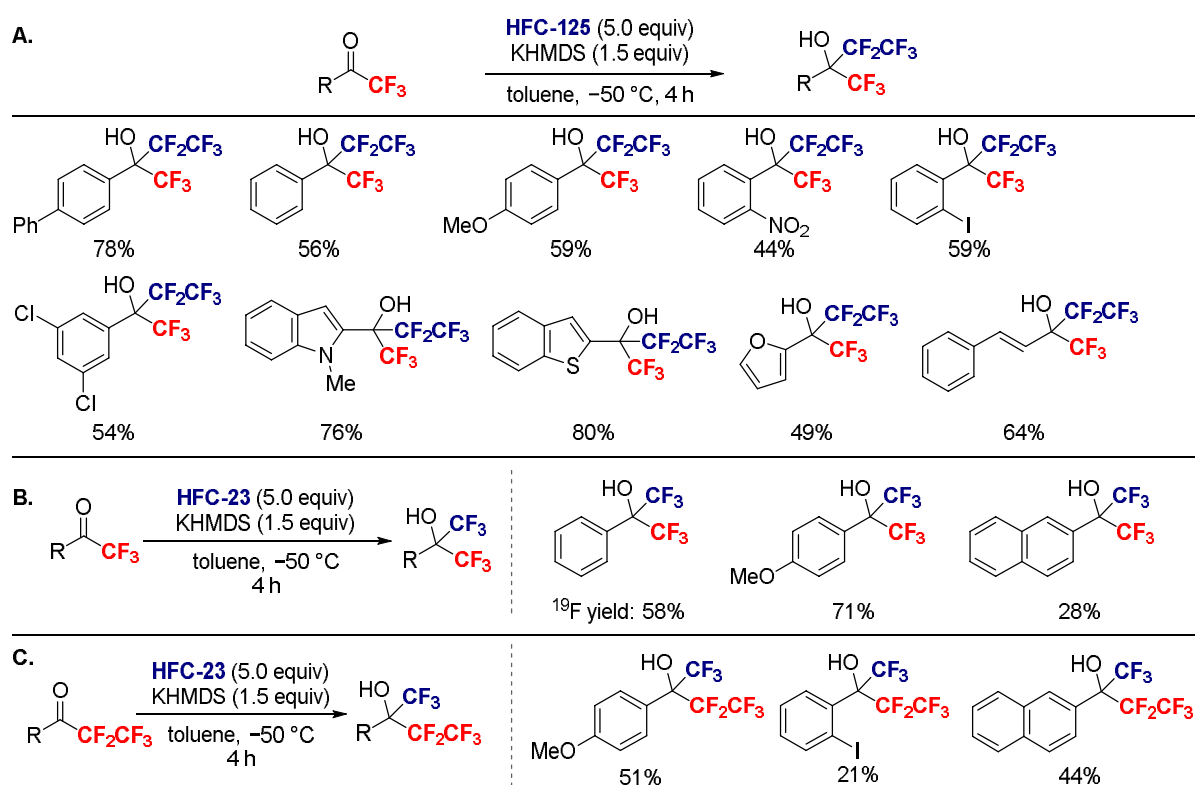


図 2 開発したビス (ペルフルオロアルキル) カルビノール合成の基質展開 (一部抜粋)

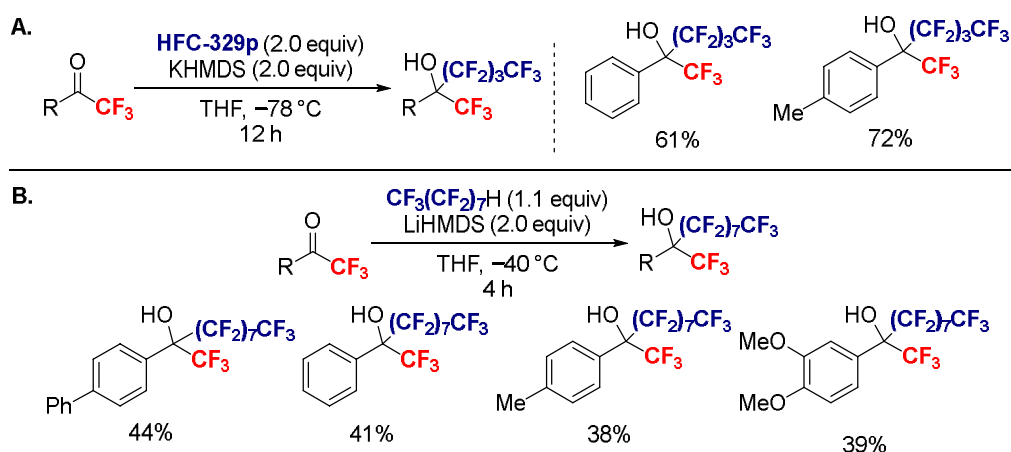


図 3 長鎖ペルフルオロアルキル鎖を有する HFC を用いた反応の基質展開

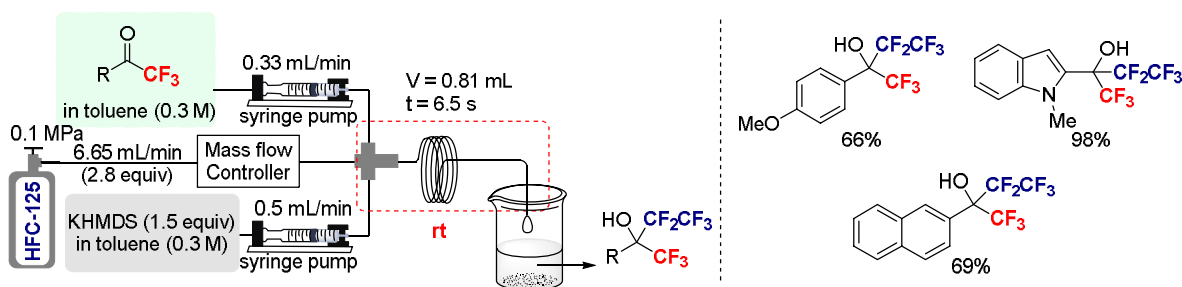


図4 連続フロー合成によるオクタフルオロカルピノールの合成

#### 【社会的な意義】

本研究の成果は、医薬品や配位子設計、機能性材料の分子設計において有用な構造単位である高密度フッ素化カルピノールを効率的に供給する新たな合成ツールとなります。また、HFC-23およびHFC-125は、それぞれ二酸化炭素の約14,800倍および3,450倍という高い地球温暖化係数を有することが知られており、これらを有用化学物質へと変換することは温暖化対策の観点からも重要です。

本研究は、環境負荷の高いHFCを高付加価値なフッ素化ビルディングブロックへと変換するアップサイクル技術を提供するものであり、温室効果ガス削減と資源循環の両立を実現する新しいアプローチです。これにより、フッ素資源の有効利用を促進し、持続可能な社会の実現に貢献することが期待されます。

#### 【今後の展望】

今後は、本技術の産業応用に向けたスケールアップの検討を進めていきます。特に、連続フロー合成との組み合わせにより、大量のHFCを安全かつ効率的に処理可能なプロセスの構築が期待されます。さらに、多様なHFCや基質への適用拡大を図ることで、フッ素化合成素子の持続的供給技術としての確立を目指します。将来的には、環境負荷低減と高機能材料創製を両立するフッ素化学基盤技術へと発展させることを目指します。

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業（CREST）研究領域「分解・劣化・安定化の精密材料科学」（研究総括：高原淳（九州大学 ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 特任教授））における研究課題「フッ素循環社会を実現するフッ素材料の精密分解」（研究代表者：柴田哲男）（課題番号JPMJCR21L1）、元島栖二博士（CMC 総合研究所）の支援を受けて実施しました。

#### 【論文情報】

論文名：Upcycling Hydrofluorocarbons to Valuable Bis (perfluoroalkyl) carbinols via Nucleophilic Fluoroalkylation

著者名：Hiroto Iwasaki, Masashi Hattori, Norio Shibata\*

\*責任著者

掲載誌：Israel Journal of Chemistry, DOI: 10.1002/ijch.70015

公表日：2026年3月31日

Journal link：<https://doi.org/10.1002/ijch.70015>

#### 【用語解説】

(\*1) キラルリガンド

分子内に不斉要素（鏡像異性）を持ち、金属中心に配位した際に反応場へ立体的な非対称性を与え

る配位子である。これにより、生成物の一方のエナンチオマーを選択的に得る不斉合成が可能となる。

(\*2) アップサイクル

廃棄物や不要品を単に再利用するのではなく、新たな価値や機能を付加してより高付加価値の製品へと再生する考え方である。資源の有効活用と環境負荷低減を両立する持続可能な取り組みとして注目されている。

(\*3) モントリオール議定書とキガリ改正

フロン類などのオゾン層破壊物質の生産・消費を段階的に削減・廃止するための国際的な枠組みである。キガリ改正はその後の改正で、代替物質として普及した HFC も温室効果ガスとして削減対象に加え、気候変動対策を強化したものである。

(\*4) ペルフルオロアルキル

アルキル基中のすべての水素原子がフッ素原子に置換された官能基。強い C-F 結合により、化学的・熱的に非常に安定で、疎水性や撥水・撥油性といった特異な性質を示す。そのため、界面活性剤や高機能材料などに広く利用される。

(\*5) グライム

エチレングリコールのメチルエーテル誘導体からなるエーテル系溶媒の総称であり、一般に  $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  の構造を持つ。分子内に複数の酸素原子を有するため金属カチオンと強く配位し、高い溶解性や配位能を示すことから、電解液や有機合成溶媒として広く用いられる。

(\*6)  $\beta$ -フッ素脱離

$\beta$  位のフッ素が脱離し、C=C 二重結合を形成する脱離反応。強力な C-F 結合によって、他の水素や塩素などの  $\beta$  脱離反応と比較して起こりにくい反応なため、通常は遷移金属の存在が必要なことが多い。

本件への問い合わせ先

研究に関すること

名古屋工業大学 生命・応用化学類

客員教授 柴田 哲男

TEL: 052-735-7543 E-mail: nozshiba@ni-tech.ac.jp

広報に関すること

名古屋工業大学 企画広報課

TEL: 052-735-5647 E-mail: pr@adm.nitech.ac.jp