

氏名(本籍)	鈴田哲也(東京都)		
学位の種類	博士(学術)		
学位記番号	博甲第5044号		
学位授与年月日	平成21年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	地球温暖化防止のための代替フロン(HFE)の開発とその評価		
主査	筑波大学教授	農学博士	杉浦則夫
副査	筑波大学教授	農学博士	佐竹隆顕
副査	筑波大学教授	学術博士	水匏揚四郎
副査	筑波大学准教授	理学博士	繁森英幸

## 論文の内容の要旨

本研究では、地球温暖化防止のため、代替フロンの分野において、ハイドロフルオロエーテル(HFE)の新規な合成方法の開発とそのLCA評価について研究を行った。日本では、温室効果ガス削減は、国家レベルでの最重要課題である。温室効果ガス放出量の4%(基準年)を占める代替フロン等の分野において、カーエアコン冷媒に使用されているHFC-134aは、EU等では2017年に廃止が決まっているが、解決策は未だ見出されていない。また、新たなエネルギー合理化策として、様々な低温熱源からのヒートポンプ利用が今後発展することが考えられる。

これらカーエアコン冷媒及びヒートポンプ冷媒について、筆者はまずOHラジカルとの反応性を高めるために分子内に酸素を持つ含フッ素エーテル系の代替フロンの開発を目的として検討を行ってきた。検討の結果、カーエアコン冷媒には、トリフルオロメチルメチルエーテル(HFE-143m)、ヒートポンプ冷媒には、ペンタフルオロエチルメチルエーテル(HFE-245mc)を代替フロン化合物とした。しかし、これらの化合物の経済的な合成方法の検討はなされていなかった(1章)。

そこで本研究では、この2つの化合物について、文献検索及び経済的な合成方法の検討を行った。文献検索より、HFE-143mについては、 $\text{COF}_2$ と $\text{Me}_2\text{SO}_4$ を原料とする合成ルートを選定した。HFE-245mcの合成方法については、文献検索の結果、有望な工業的な合成方法が見つからなかったため、新規な効率的な合成方法の検討を行い、フッ素( $\text{F}_2$ )とメタノール( $\text{MeOH}$ )から合成されるメチルハイポフルオライト( $\text{MeOF}$ )とテトラフルオロエチレン( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ )を用いた全く新しい合成方法を開発した。これらの原料は、フッ素、メタノールは、工業的に入手可能であり、また、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ は、テフロンの原料として、工場内で大量に自家消費されているものである。これら工業的に入手可能な原料から、 $\text{MeOF}$ と $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ よりHFE-245mcを収率96%で合成することができた。

さらに、 $\text{MeOF}$ と様々なフルオロオレフィンの反応より、様々なフルオロエーテルを合成することができた。また、 $\text{BuOF}$ と様々なフルオロオレフィンの反応より、嵩高い置換基を用いても、収率および選択率が $\text{MeOF}$ を用いた場合に比較しあまり変化を受けないことが確かめられた。このことから、従来知られていたオキシニウムブリッジ中間体を經由する反応機構ではなく、ラジカル反応を經由する反応機構でこの反応は

進むものと結論付けられた。このように、MeOF がラジカル反応で進むことを実験的に確かめたのは、本研究が初めてである。

このことから、MeOF を NaF の存在下で無溶媒で反応させる生成工程を必要としない経済的な合成方法を開発した。

この反応は、二重結合に一つの反応によりにフッ素と MeO 基を導入することができ、既存の反応では、微量の副生成物としてのみ得られていた化合物を合成することが見出され、今後さらに多くの類縁体を合成に応用することが期待される (2 章)。

この2つの化合物について、カーエアコン、ヒートポンプそれぞれについて、LCA 分析を行った結果、HFE-143m は、HFC-134a に比較して、トータルで 13% もの温暖化削減効果が見込まれ、代替により大きなメリットがあるものと判断された。つまり、カーエアコン分野では、HFE-143m により、HFC-134a は代替すべきものと判断された。

一方、ヒートポンプ分野では、エコキュートの代替には、HFE-245mc は、実用化される可能性はないと判断された。しかし、CO<sub>2</sub> 冷媒は、高圧で使用する必要があるため、構造的に大きすぎて高圧では運転できない用途、また供給される熱源の温度が高い場合など、低圧でより高温まで運転できる HFE-245mc の特徴を活かせる分野では、実用化が可能であると考えられる。(3 章)。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、地球温暖化防止のため、代替フロン分野において、経済的な合成方法がなかったハイドロフルオロエーテル (HFE) の新規な合成方法の開発とその LCA 評価について研究することを目的としたものである。

ヒートポンプ用冷媒である HFE-245mc の新規合成方法として、メチルハイポフルオライト (MeOF) とテトラフルオロエチレン (CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) を用いた工業的に入手可能な原料から、全く新しい合成方法を開発した。さらに、MeOF または BuOF と様々なフルオロオレフィンの反応より、ラジカル反応を経由する反応機構でこの反応は進むものと結論し、MeOF を NaF 存在下で無溶媒で反応させる生成工程を必要としない経済的な合成方法を開発した。また、LCA 分析結果より、HFE-143m は、HFC-134a に比較して、全体として 13% もの温暖化削減効果が見込まれ、代替により大きなメリットがあるものと判断された。

以上の様に、HFE の開発とその LCA 評価について、本研究では MeOF を用いた新規で経済的な合成方法を開発し、LCA 分析より HFE の有用性が示唆され、フッ素化学並びに代替フロン研究などの分野に貢献できるものである。

よって、著者は博士 (学術) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。