電解フッ素化によるエーテル類からペルフルオルカルボン酸の製造

(昭和 37 年 2 月 28 日 受理)

長瀬 俊治・馬場 甫・小島 林平*

エーテル類を電解フッ素化し、ペルフルオルカルボン酸を得ることを試みた。

ニッケル製電解槽中の無水フッ化水素酸 1 l に、試料 25 g を溶解し、ニッケル板製電極 (有効面積 9.2 dm²) により、浴温 4~6°C, 陽極電流密度 2.5~3.5 A/dm² で電解した。

ジエチルエーテル, ジ-*n*-プロピルエーテル, エチル-*n*-ブチルエーテル およびジ-*n*-ブチルエーテルからは, 19~36% の収率でペルフルオルカルボン酸が得られた。テトラヒドロフラン, プロピレンオキシド, あるいはエチレンオキシドなどからのペルフルオルカルボン酸の収率は低く, これらは反応中に大部分が裂断, あるいは重合した。一般に陽極電流密度の変化によって, 得られたペルフルオルカルボン酸の組成はほとんど変わらなかった。

このフッ素化反応ではペルフルオルカルボン酸のほかに, ペルフルオルエーテルが生成した。

1 緒 言

さきにアルコール¹⁾, エステル²⁾, ケトン³⁾あるいはそれらの不飽和化合物⁴⁾, およびアルデヒド⁴⁾ から電解フッ素化により, ペルフルオルカルボン酸が得られることを示した。さらにこの研究を広げ, エーテル類を電解フッ素化した結果について報告する。

エーテル類の電解フッ素化はすでに行なわれており^{5~9)}, ペルフルオルエーテルが得られることが知られている。しかし, ペルフルオルカルボン酸フルオリドの生成についての詳細は全く明らかになっていない¹⁰⁾。

著者らは環状エーテルを含めて, 数種のエーテルを電解フッ素化したところ, ジエチルエーテル, ジ-*n*-プロピルエーテル, エチル-*n*-ブチルエーテル, ジ-*n*-ブチルエーテルなどから割合収率よくペルフルオルカルボン酸が得られることがわかった。

既報^{1~4)}のように, 主として陽極電流密度と生成するペルフルオルカルボン酸の収率, 電流効率, 組成の関係を調べた。また反応の機構についても考察を加えた。

2 実 験

2.1 試 料

無水フッ化水素酸は純度約 99.4% のものを用いた。

ジエチルエーテル (試薬一級) とテトラヒドロフラン (特級)

* 名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

1) 長瀬, 小島, 工化 64, 1397 (1961)。

2) S. Nagase, R. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 1468 (1961)。

3) 長瀬, 馬場, 小島, 工化 64, 2126 (1961), 65, 38 (1962)。

4) S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中 (Electrochemical Fluorination of Aldehydes)

5) J. H. Simons, "Fluorine Chemistry", J. H. Simons Ed. Vol. I, p. 416 (1950). Academic Press Inc., New York. J. H. Simons, T. J. Brice, Vol 2, p. 341 (1954)。

6) J. H. Simons, U. S. P. 2, 500, 388 (1950), U. S. P. 2, 519, 983 (1950). 日本特許 224, 948 号 (昭 31)。

7) A. R. Diesslin, E. A. Kauck, J. H. Simons, U. S. P. 2, 567, 011 (1951), U. S. P. 2, 593, 737 (1952)。

8) E. A. Kauck, J. H. Simons, U. S. P. 2, 594, 272 (1952), U. S. P. 2, 644, 823 (1953)。

9) J. H. Simons et al., *J. Electrochem. Soc.* 95, 64 (1949)。

10) J. Burdon, J. C. Tatlow, "Advances in Fluorine Chemistry" M. Stacy, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe Ed. Vol. 1 p. 140 (1960), Butterworths Scientific Publications, London.

は精留により精製した。エチレンオキシドは市販のボンベから留出させたものをそのまま使用した。プロピレンオキシド, ジ-*n*-プロピルエーテル, エチル-*n*-ブチルエーテル, およびジ-*n*-ブチルエーテルは, いずれもガラスアンブル入り (25 g, 特級) のものをさらに精製することなく用いた。

2.2 実験装置および方法

実験に用いた装置は既報¹⁾のそれと同じであり, 電解槽, 還流冷却器, フッ化ナトリウム管およびペルフルオルカルボン酸吸収ビンよりなりたっている。実験方法も大体既報^{1~4)}にしたがった。すなわち, 無水フッ化水素酸 1 l を電解槽に導入し, 不純物 (主として水) を除くため, 25 A の電流を通し, 槽電圧が 5.5 V になるまで窒素気流下で予備電解をした。ついで 25 g の試料を加え, 陽極電流密度 3.3 A/dm², 浴温 4~6°C, 槽電圧はほぼ 4.8~5.2 V で電解を行ない, ふたたび槽電圧が 5.5 V に達するまで電解を続けた。他の電流密度 (2.5, 2.7, 3.0 あるいは 3.5 A/dm²) で電解を行なった場合も, これと同じ電気量を通した。

採取したペルフルオルカルボン酸ナトリウムの組成の分析も既報¹⁾にしたがって行なった。

なお, 陽極電流密度 3.3 A/dm² で実験を行なった場合は, ペルフルオルカルボン酸吸収ビンのつぎにドライアイス-アセトンで冷却したトラップを連結し, 生成するフルオルカーボンに捕集した。また電解槽中に生成する黒色タール状の重合体の量も, この陽極電流密度で実験を行なった場合のみ調べた。

3 実験結果および考察

まず, ジエチルエーテルを電解フッ素化した結果を表 1 に示した。トリフルオル酢酸が比較的収率よく得られた。なお, 以下の表中の電流効率はエチル-*n*-ブチルエーテルを例にあげると, その 1 mol のフッ素化反応のためには, 次式で示されるようにフッ素が必要であると仮定して計算した値である。

表 1 ジエチルエーテルの電解フッ素化 (通電量: 190 A·hr)
実験 陽極電流密度

番号	(A/dm ²)	CF ₃ COONa		
		収量(g)	収率(mol %)	電流効率(%)
1	2.5	15.5	33.8	32.3
2	2.7	14.6	32.0	30.6
3	3.0	15.0	32.6	31.3
4	3.3	16.6	36.2	34.6
5	3.5	14.8	32.3	30.9

表2 ジ-*n*-プロピルエーテルの電解フッ素化 (通電量: 195 A·hr)

RfCOONa								
実験番号	陽極電流密度 (A/dm ²)	収 量 (g)	存 在 比(wt %)		収 率 (mol %)			電流効率 (%)
			CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	合 計	
1	2.5	10.0	10	90	3.0	19.7	22.7	20.8
2	2.7	10.0	9	91	2.7	20.0	22.7	20.8
3	3.0	8.5	9	91	2.3	16.9	19.2	17.7
4	3.3	9.1	11	89	3.0	17.8	20.8	18.9
5	3.5	10.4	9	91	2.8	20.8	23.6	21.6

表3 エチル *n*-ブチルエーテルの電解フッ素化 (通電量: 209 A·hr)

		RfCOONa								
実験番号	陽極電流密度 (A/dm ²)	収量 (g)	存在比 (wt %)			収率 (mol %)			電流効率 (%)	
			CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	C ₃ F ₇ COONa	CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	C ₃ F ₇ COONa		合計
1	2.5	15.2	34	3	63	15.5	1.0	16.6	33.1	29.5
2	2.7	15.4	34	3	63	15.7	1.0	16.8	33.5	29.9
3	3.0	15.6	38	4	58	17.8	1.4	15.7	34.9	30.3
4	3.3	15.6	38	3	59	17.8	1.0	15.9	34.7	30.3
5	3.5	16.3	36	2	62	17.6	0.7	17.5	35.8	31.6

表4 ジ-*n*-ブチルエーテルの電解フッ素化 (通電量: 197 A·hr)

		RfCOONa								
陽極電流密度		収量 (g)	存 在 比 (wt %)			収 率 (mol %)				電流効率 (%)
実験番号	(A/dm ²)		CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	C ₃ F ₇ COONa	CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	C ₃ F ₇ COONa	合 計	
1	2.5	9.0	10	6	84	3.4	1.5	16.7	21.6	18.8
2	2.7	9.2	10	7	83	3.5	1.8	16.9	22.2	19.2
3	3.0	10.4	11	6	83	4.4	1.7	19.0	25.1	21.7
4	3.3	10.9	11	8	81	4.6	2.4	19.5	26.5	22.7
5	3.5	9.6	9	8	83	3.3	2.2	17.5	23.0	20.0

表5 テトラヒドロフランの電解フッ素化 (通電量: 92 A·hr)

実験番号	陽極電流密度 (A/dm ²)	RfCOONa								電流効率 (%)
		収量 (g)	存 在 比 (wt %)			収 率 (mol %)				
			CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	C ₃ F ₇ COONa	CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	C ₃ F ₇ COONa	合 計	
1	2.5	0.9	16	31	53	0.3	0.4	0.6	1.3	1.8
2	3.0	0.9	16	34	50	0.3	0.5	0.6	1.4	1.8
3	3.3	1.2	14	31	55	0.4	0.6	0.8	1.8	2.4

表6 エチレンオキシドの電解フッ素化 (通電量: 57 A·hr)

実験番号	陽極電流密度 (A/dm ²)	CF ₃ COONa		
		収量(g)	収率(mol %)	電流効率(%)
1	2.5	1.9	2.5	5.3
2	3.0	1.1	1.4	3.0
3	3.3	0.9	1.2	2.5

すなわち、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、およびプロピレンオキシドを電解フッ素化するための電気量はそれぞれ 10, 14, 14, 18, 8, 4 および 6 mol のフッ素を F⁻ の放電によって生成するに相当する量とした。ジ-*n*-プロピルエーテルをフッ素化した結果を表2に示した。ペルフルオルプロピオン酸に少量のトリフルオル酢酸の混合したものが得られた。その組成は *n*-プロピルアルコール¹⁾、プロピオン酸 *n*-プロピル²⁾ あるいはジエチルケトン³⁾ のフッ素化により得た生成物のそれと、ほぼ類似している。

つぎにエチル *n*-ブチルエーテルをフッ素化した結果を表3に示した。主としてトリフルオル酢酸と *n*-ペルフルオル酢酸の混合物が得られた。ケトンの電解フッ素化³⁾ では炭素数の多いアルキル基のほうが、フッ素化にさいして裂断される割合が著しく増加したが、エチル-*n*-ブチルエーテルでは、エチル基側とブチル

基側とより、だいたい等しい割合でペルフルオルカルボン酸が生成しているのは興味のあることである。

つぎに、ジ-*n*-ブチルエーテルをフッ素化した結果を表4に示した。生成物の組成は *n*-ブチルアルコール¹⁾ や *n*-酢酸 *n*-ブチル²⁾ のそれと類似しており、主として *n*-ペルフルオル酢酸が得られた。さきに示した分子量の小さいジ-*n*-プロピルエーテルからよりはむしろよい収率で、ペルフルオルカルボン酸が得られていることは、アルコールのフッ素化¹⁾ の場合などと比べて対照的な結果である。

さらに、テトラヒドロフラン、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを電解フッ素化した結果を表5, 6, 7にそれぞれ示した。これらはフッ素化反応により、激しく裂断し、また重合し、かつテトラヒドロフランはペルフルオルエーテルも与えたため、ペルフルオルカルボン酸の収率は非常に低かった。これらについては、陽極電流密度が 2.5, 3.0, 3.3 A/dm² で実験を行なった場合のみの結果を示した。

テトラヒドロフランからは、トリフルオル酢酸、ペルフルオルプロピオン酸および *n*-ペルフルオル酢酸の混合物が生成した。エチレンオキシドからは、トリフルオル酢酸が得られたが、その赤外吸収スペクトルによると、10.92, 12.70 μ など吸収をも

表7 プロピレンオキシドの電解フッ素化 (通電量: 87 A·hr)

実験番号	陽極電流密度 (A/dm ²)	RfCOONa						
		収量 (g)	存在比 (wt %)		収 率 (mol %)			電流効率 (%)
			CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	合 計	
1	2.5	4.6	33	67	2.6	3.9	6.5	9.2
2	3.0	4.8	33	67	2.7	4.0	6.7	9.6
3	3.3	4.4	37	63	2.8	3.5	6.3	8.8

つ不明の化合物が少量混在していることがわかった。なおエチレンオキシドの電解のさい、電解槽内の銅製蛇管がはなはだしく侵されたことが認められたが、その理由は明らかではない。プロピレンオキシドからは相当量のトリフルオル酢酸を混在したペルフルオルプロピオン酸が生成した。

以上の表から明らかなように、エーテルのフッ素化反応では、陽極電流密度とペルフルオルカルボン酸の収率との間には、アルコールの電解¹⁾などの場合にみられたような、最適電流密度の存在は認められなかった。一方、既報^{1~4)}の結果と共通した傾向として、実験に適用した条件下では陽極電流密度の変化によって、得られるペルフルオルカルボン酸の組成はあまり変わっていないのは、この種のフッ素化反応の特徴として興味のあることである。

ドライアイス-アセトンで冷却されたトラップ中には、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル *n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、およびプロピレンオキシドを試料とした場合、それぞれ約 11, 9, 11, 5, 8, 0.5 および 3 ml のフルオルカルボンの混合液体が捕集された。これらをさらに各成分に分離することは行なわれなかったが、このうちジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランからの生成物は、それぞれペルフルオルジエチルエーテルおよびペルフルオルテトラメチレンオキシドから大部分なり立っていることが、既知の赤外吸収スペクトル¹¹⁾から明らかになった。

電解を終了し、無水フッ化水素酸を蒸留回収したのちの電解槽残留分より、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル *n*-ブチルエーテルおよびジ-*n*-ブチルエーテルを電解した場合、フッ化水素酸に不溶の透明な液体が得られた。炭酸ナトリウム飽和水溶液で、これらと共存するフッ化水素酸を取り除き、水洗し、乾燥した。その量はそれぞれ約 0.5, 0.5, および 7 ml であった。このうちジ-*n*-ブチルエーテルからのものは、それが大部分ペルフルオルジ-*n*-ブチルエーテルであることが赤外吸収スペクトル¹¹⁾によりわかったが、他の場合は、その組成を確認するまでには至らなかった。

た。

電解槽の残留分中には既報^{3,4)}の実験でも認められたように、タール状の重合体が見出されたが、その量はジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル *n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを電解した場合、それぞれ 0.5, 0.4, 0.5, 1.0, 1.4, 13.6 および 8.1 g であった。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのように、環に歪を生ずる構造をもつ環状エーテルは、この反応では重合しやすいことがわかる。エチレンオキシドが無水フッ化水素酸に溶解すると、フルオルヒドリンが生成することはよく知られており、そのフッ素化によりペルフルオルカルボン酸が得られることを期待したが、用いた条件下ではもっとも多量の重合体を与えた。

また既報¹⁾の方法にしたがって電解槽の残留分より約 0.3~1.2 g の酢酸ナトリウムを主体とした固体を抽出した。しかし環状エーテルをフッ素化した残留分から、この操作により得たものは (0.8~1.9 g)、褐色の粘ちょうな物質で、いずれも明確な赤外吸収スペクトルを与えなかった。

さて、エーテルからペルフルオルカルボン酸フルオリドが生成する反応機構として、Burdon ら¹⁰⁾はペルフルオルアルキルラジカルへの酸素の付加反応を想定している。しかし、著者らは電解槽残留分中にカルボン酸が見出されたことから、フッ素化反応で、まずエーテルのいずれかのアルキル基と酸素との結合が裂断され、酸フルオリドとなり、これがさらにフッ素化され、ペルフルオルカルボン酸フルオリドになる過程を経るものもあると考える。すなわち、アルコール¹⁾、エステル²⁾、ケトン³⁾、アルデヒド⁴⁾などからペルフルオルカルボン酸フルオリドが電解フッ素化により生成する場合と共通した酸フルオリド中間体を経て進む反応もあると思われる。一方、ペルフルオルエーテルが生成していることより、エーテルの炭素-酸素-炭素結合は電解フッ素化反応に対してかなり安定であることも認められる。

無水フッ化水素酸は大阪金属工業株式会社から寄贈をうけた。記して謝意を表する。

11) D. G. Weiblen, "Fluorine Chemistry" J. H. Simons Ed., Vol. 2, p. 479 (1954). Academic Press Inc., New York.