

含フッ素エーテル化合物の気相分解過程

○野原 香代 (地球環境産業技術研究機構)

忽那 周三、竹内 浩士、指宿 堯嗣 (資源環境技術総合研究所)

緒言 現在、冷媒や発泡剤に使用されているHFCsは地球温暖化の原因物質であるため、その代替物として従来より大気寿命が短い含フッ素エーテル化合物 (HFES)の研究開発が行われている。本研究では、RITE新規冷媒等プロジェクトで合成された3種類の直鎖の異なるメチルペルフルオロアルキルエーテルの環境影響評価をするため、塩素ラジカルにより水素引き抜き反応を行い、その分解生成物と最終生成物について同定し、大気中分解機構について考察した。

実験 3種類のメチルペルフルオロアルキルエーテル($C_2F_5OCH_3$, $C_3F_7OCH_3$, $C_5F_{11}OCH_3$; 各5ppm)、塩素ガス (10ppm)と乾燥空気を長光路セル (25L) 内で混合した。その時の全圧は760Torrである。これら混合ガスにブラックライト (40W)を用いて紫外線を照射し、塩素ラジカルを生成させて含フッ素エーテルの分解を行った。分解時間に対する分解生成物の同定と濃度変化をFT-IRで測定した。標準物質により定量できない生成物に関しては、ab initio (GAUSSIAN) 分子軌道計算により算出した赤外吸光係数を用い濃度計算を行った。

結果・考察 全てのメチルペルフルオロアルキルエーテルにおいて、主な初期分解生成物の吸収は、 $1805cm^{-1}$ と $1822cm^{-1}$ に、最終生成物は、 $1929cm^{-1}$ に観測された。 $1805cm^{-1}$ と $1822cm^{-1}$ のピークは含フッ素ギ酸エステル ($C_nF_{2n+1}OC(O)H$; $n=2,3,5$)のsynおよびantiの立体配座異性体のC=O伸縮にそれぞれ帰属され、 $1929cm^{-1}$ については COF_2 と同定された。分解時間200分後の COF_2 の生成量はペルフルオロアルキル基の炭素数と化学量論的にほぼ一致した。また分解により生成した CO_2 ($2360cm^{-1}$) はペルフルオロ基の長さによらず、炭素1つ分の生成量を示した。

これは CO_2 が末端のメチル基より生成していることを意味する。図1に反応時間に対する $C_5F_{11}OCH_3$ と含フッ素ギ酸エステルおよび CO_2 、 COF_2 の濃度変化を示す。これらの結果から分解過程を $C_5F_{11}OCH_3$ を例として次のように考察した。始めにメチル基の水素がClラジカルで引き抜かれアルキルラジカルが生成し、続く O_2 の酸化によりパーオキシラジカルが生成する。これらが2分子反応し、 $CF_3(CF_2)_4\cdot OCH_2O\cdot$ が生成する。 $CF_3(CF_2)_4OCH_2O\cdot$ がさらに O_2 で酸化され $CF_3(CF_2)_4OC(O)H$ が生成する。このペルフルオロギ酸エステルのO-C結合の切断により、 $CF_3(CF_2)_3CF_2O\cdot$ と CO_2 が生成し、その後ペルフルオロアルキル部分は徐々にC-C結合が切断され、 COF_2 が生成する。

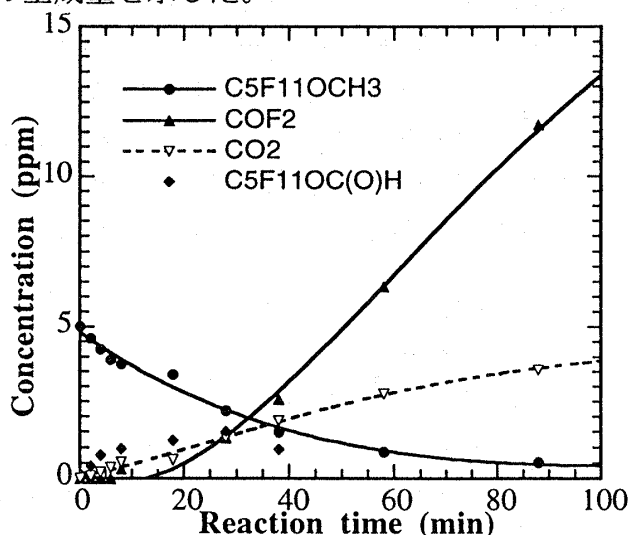


図1. 気相分解における $C_5F_{11}OCH_3$ の減少及び中間生成物 ($C_5F_{11}OC(O)H$)と COF_2 、 CO_2 の生成