

フッ素のキャラクターを生かした機能性材料の創製

日本フッ素化学会会長

米沢 晋 (福井大学)

Chairman of the Society of Fluorine Chemistry, Japan

YONEZAWA, Susumu (University of Fukui)

フッ素は周期表上で最も電気陰性度が高く、原子半径が小さいという特異なキャラクターをもつ元素である。この特性は、例えば、炭素との強固な C-F 結合の形成により、優れた耐薬品性や耐熱性、撥水性、独特の電子・光学特性等を持つ多彩な機能性材料を生み出す源泉となっている。Fig.1 に「環境」「エネルギー」「新素材」「生命」といったキーワードに対し、フッ素化学が大きく貢献している技術分野を示した。分子レベルからデバイス、システムレベルまで、様々な機能性制御を実現し、新しい材料やデバイスを創製する試みが進められている。Fig.1 は筆者の研究分野の関係上、無機化学分野が前面に出ているが、研究数、研究者数としてはもちろん、有機化合物分野の方が多。図中で機能性分子や医用品として物という文脈では、フッ素原子の特異な性質により、自動車、家電製品、医農薬などの実用面で大いに役立っている。その一方で、フッ素は、フロン関連でのオゾン層破壊、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) などの環境中での残留懸念などの負の側面を有している。実はこれらは決してフッ素が悪いわけではないが、ひとくくりにしてレッテルを貼りやすいという側面もあって、あたかもフッ素が含まれることがよろしくないと思われがちである。ただ、いずれにしても、地道に研究を重ね、化合物の製造において、環境や安全を配慮した手法を開発していくことが重要となっている。

フッ素化学の起源という意味では、フッ化水素と単体のフッ素ということになるが、このうちフッ化水素は、通常下記の反応式に従って合成される。



これは 1771 年に Scheele がフッ化水素を合成した手法と基本的に同じである。反応容器にはニッケルなど耐腐食性の金属の他に PFA などのフルオロプラスチックも低温なら使用できる。HF は、 -83.36°C および 19.51°C という融点、沸点を持つ物質であり、気体として取り扱われることも多いが、室温での蒸気圧が約 1.2 atm であるため、密閉した容器内であれば液体として取り扱えるという性質を持っている。工業的には各種フッ素化合物の原料として重要なものであり、年間 100 万 t 以上が世界で製造されている。また、水溶液 (フッ酸) としては弱酸性であるが、水を取り除くにつれ酸性度が上がる。HF-H₂O の気・液平衡線図には、HF 重量が 38.2% のところに共沸点が存在することでも

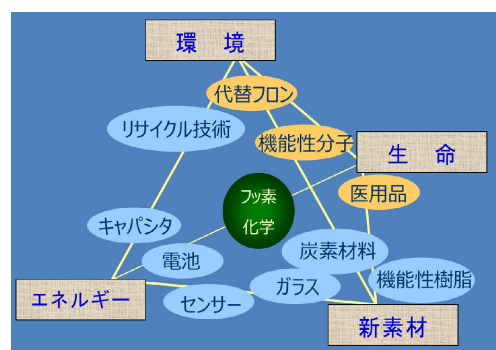


Fig.1 フッ素化学の多面展開例

わかるように、HF は水と非常に親和性が高く物理的および化学的な方法では完全には脱水することが困難である。究極、不純物量の水を電気分解により取り除く必要があるが、裏を返せば、フッ化水素はその水に対する強い親和力により、極めて強力な脱水剤として働く。そのほか、液体フッ化水素 (LHF)は非常に高い誘電率と低粘度を持つ優れたイオン性溶媒であり、 NiF_4 や AgF_3 などの高次フッ化物合成の際には無二の反応溶媒となる等、ユニークな利用がなされている。

単体のフッ素 (F_2 ガス) については、現在は中温浴と呼ばれる $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 電解浴を 90°C において、次反応式のように、電気分解することで工業的に製造されている。



初めて F_2 ガスを単離したのは、1886 年、フランスの Moissan であることは良く知られているが、その後様々な工夫を経て現在の手法に落ち着いている。

単体フッ素(F_2)は常温で淡黄色のガスであり、その融点と沸点は各々 -220°C と -188°C である。単体フッ素は強い酸化力を有し、極めて反応性に富む。単体ハロゲンの X-X 結合解離エネルギー(kJ mol^{-1})を比べると $\text{I}_2 (151) < \text{Br}_2 (193) < \text{Cl}_2 (243)$ の順に大きくなるが、F-F 結合解離エネルギーは 156 kJ mol^{-1} であり、この傾向から外れる。これはフッ素原子の周りにある非結合電子対間の反発に起因するものであるとされている。実は、フッ素原子の電子親和力は塩素原子に比べれば小さく、実際に F_2 ガスの高い反応性に寄与しているのは、この小さな F-F 結合解離エネルギーである。一方で、高い反応性の裏返しとして、フッ素と他の元素との結合は非常に安定であるという点で注目に値する。例えば、炭化水素のフッ素置換体中の C-F 結合 (552 kJ mol^{-1}) や、 SF_6 中の S-F 結合 (348 kJ mol^{-1}) は極めて強く、フッ素は他の元素と化合物をつくるとき、 UF_6 や IF_7 のように、その元素に最大原子価をとらせることができる。

以上、ある意味異端児的な性質を持つ HF や F_2 を起点に、有機化学、無機化学、高分子化学、物理化学等へと展開を続けているフッ素化学について、日本フッ素化学会*では、フッ素化学討論会(年 1 回、2025 年度は第 48 回)およびフッ素化学セミナー(年 1 回、2025 年度は第 19 回)に加え、フッ素化学に携わる産官学の若手研究者や次世代を担う学生が相互に学び、交流を深めるためのフッ素化学若手の会、フッ素化学の基礎と最新技術についての講演を通じて将来フッ素化学を担う人材の育成をめざすフッ素化学講習会、さらには講演会や国際会議等を適宜開催し、学術的な進展と産業応用展開を図っている。加えて、1990 年から 6 期 30 年にわたり活動してきた日本学術振興会フッ素化学第 155 委員会の後継として「産学連携部会」を置き、産業界と学界の忌憚のない対話の実現を通して、信頼関係を醸成している。

*日本フッ素化学会 HP : <https://www.sfcj.jp/index.html>

【ハロゲン科学に向けたメッセージ】

実は「フッ素化学討論会」はかつて、有機合成化学協会の中にハロゲン懇話会があり、ハロゲン化学討論会が開催されていた中から、1972 年にフッ素化学懇談会が設立され、第 1 回が 1975 年に開催された経緯を持っています。起源のところで既に密な連携があったことを鑑み、ハロゲン関連の様々な研究者の方々との対話が一層促進され、多面的、持続的に学術研究や研究成果の社会実装が進んでいくことを期待しています。