

有機含酸素化合物の電解フッ素化による ペルフルオルカルボン酸の製造

木 佐 木 尚
真 淵 俊 介
迫 村 寿 男

Preparation of Perfluorocarboxylic Acids by Electrochemical Fluorination of Organic Compounds containing Oxygen Atoms

Hisashi Kisaki
Shunsuke Mabuchi
Toshio Sakomura

The causes of the low yield of perfluorocarboxylic acids were discussed for the process of electrolytic fluorination of thirteen organic compounds containing oxygen atoms in the bath of anhydrous hydrogen fluoride.

Ten compounds, C_2H_5OH , $CH_3COOC_2H_5$, CH_3COCH_3 , CH_3COOH , $(CH_3CO)_2O$, $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3COF , CH_3COCl , CH_3CHO and $(CH_3CHO)_3$ were used to obtain trifluoroacetic acid under the conditions of temperature $3\sim 6^\circ C$, current density $5 A/dm^2$ and stirring. The yield of trifluoroacetic acid obtained from these raw materials were 34%, 48%, 35%, 17%, 32%, 43%, 76%, 38%, 24% and 24%, respectively.

The general causes of the low yield of trifluoroacetic acid seemed to be the removal of fluoroformyl group and the fluorination of carbonyl group to oxygendifluoride.

A high yield was obtained when acetyl fluoride was used as the electrolyte. The yield of trifluoroacetic acid was affected by current density, and not so much by temperature. The highest yield was about 83%, the current efficiency was about 71% and electric power consumed was about 14 kwh per kilogram of trifluoroacetic acid at the current density about $5.3A/dm^2$.

Other acid fluorides such as C_2H_5COF , C_3H_7COF , and $(CH_3)_2CHCOF$ were fluorinated by the same process to prepare corresponding perfluorocarboxylic acids. The total yields for these acids were about 56%, 43% and 30% respectively.

The purity of corresponding perfluoro-compounds was about 90% and the impurities contained in these ones were perfluorocarboxylic acids containing less number of carbon atoms than raw materials.

The one of the causes for yield lowering was ascertained to be degradation of carbon chain, and the other one was the production of cycloether in the process such as perfluorotrimethylene oxide (I) and perfluorotetramethylene oxide (II). The I was assumed on the basis of infra-red absorption spectra in fluorination of C_2H_5COF and much quantity of the II was identified in the fluorination of C_3H_7COF and $(CH_3)_2CHCOF$.

1. 緒 言

無水フッ酸浴中で各種の有機含酸素化合物を電解的にフッ素化し、トリフルオル酢酸を主とするペルフルオルカルボン酸の製造を行った。本実験に用いた含酸素化合物の大部分については次に示すごとくすでに報告されているが¹⁾、収率や電流効率の低い原因についてはほとんど述べられていないので、できる限り全電解生成物を捕集し分子裂断の状況をしらべた。

ペルフルオルカルボン酸は対応する酸フルオリドの加水分解によって製造した。電解によってペルフルオルカルボン酸フルオリドを与える物質としてはカルボン酸、2-4) エーテル、4) 酸無水物、3, 5) 酸ハロゲン化物、3, 6) ケトン、2, 3, 10) 酸アミド、4) アルコール、7) エステル、8) アルデヒド、9) などが報告されている。

最高の収率を与える条件は当然原料物質の種類によって異なるとされているが、11) 一応同一の条件で含酸素化合物十種からトリフルオル酢酸を製造した。これらのうちかなり収率のよかった酢酸エチルエステルとアセチルフルオリドについてやや詳しく電解条件の影響をしらべた。酸フルオリドはすぐれた原料であるため、さらに炭素数3, 4個の物質を電解フッ素化し、それぞれ対応するペルフルオルカルボン酸を製造した。

2. 実験装置および方法

2.1 装置 5cm×3cm のニッケル板 (厚さ 0.5%) 4枚を陽極、5枚を陰極とし、2% の間隔で交互に配列した電極を銅管製ソウ体内にとりつけた。各極の合計面積は 1.2dm² である。これを低い温度の定温ソウ内につけ、浴は磁力でかく拌しつつ電解した。

発生するガスは図1に示したそれぞれの吸収装置や流量計をへて最後に水素のみを放出した。

電解はスライダックの調節により一定電流下で行い、通電量は積算電量計で測った。試料の消失により浴電圧の急上昇があるため、電圧記録計をつけて電解終了時間を看視した。

2.2 試料 無水フッ酸はボンベ入り市販品 (ダイキン社製) を単蒸溜で取り出し、約1ℓ づつ別の電ソウで予備電解 (主として脱水) したものを貯ぞうして用いた。

トリフルオル酢酸をうるために用いたエチルアルコール、酢酸、酢酸エチルエステル、無水酢酸、アセトン、ジエチルエーテルは特級、塩化アセチル、パラアルデヒドは一級の試薬を使った。その他アセトアルデヒドはパラアルデヒドより常法に従って調製し、アセチルフルオリドは Calloway の方法¹²⁾ に従って調製したものを赤外

線吸収図で確認してから用いた。

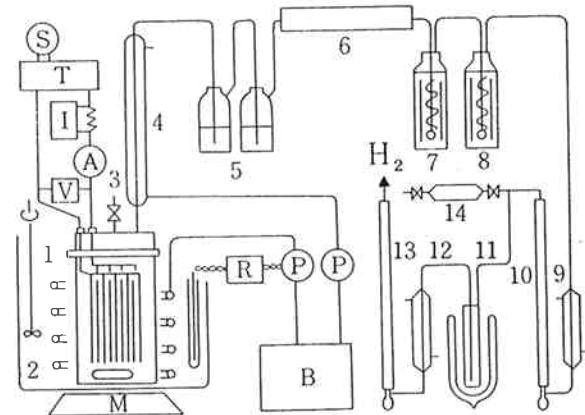
プロピオン酸フルオリドおよび n-, iso- 酪酸フルオリドはそれぞれ一級の酸無水物試薬から後述の方法で調整して用いた。

2.3 方法 電極が充分かくれるまで無水フッ酸 (95cc) を入れ、一定の条件 (温度 5°C, 電流 1A で 12V) に達するまで予備電解した後、上述の試料を加えた。

試料はすべて液体であるため、補正したポリエチレン製メスピペットを用いて所定のモル量を加えた。

発生ガス中のペルフルオルカルボン酸フルオリドは水と反応させて吸収せしめ、二フッ化酸素は亜硫酸ソーダ溶液、炭酸ガスは苛性カリ溶液にそれぞれ吸収させた。水素およびフロン類は第一の石けん膜流量計で合計流速を測り、次に液体酸素トラップでフロン類を固化してから第二の流量計で水素を測って放出した。

水に吸収されたペルフルオルカルボン酸は共存するフッ酸を除くため、過剰の炭酸カルシウムで中和し、フッ化カルシウムを汙過した。次に汙液の一部を水素型陽イオン交換樹脂のカラムに通して酸にもどし、中和滴定を行った。小島、長瀬らのアルコール抽出法⁷⁾ と比較した結果は良く一致したので大部分の分析は迅速に行えるイ



- 1 Electrolytic cell (Nickel electrode 1.2dm²)
- 2 Thermostat (-20°C~+15°C)
- 3 Inlet of material and AHF
- 4 Reflux condenser of AHF
- 5 Absorber (H₂O)
- 6 Absorber (Solid NaF)
- 7 Absorber (Na₂SO₃)
- 8 Absorber (KOH)
- 9,12 Const. temp. bath
- 10,13 Flow meter by soap film
- 11 Trap cooled by liq. oxygen
- 14 Gas sampling tube
- M Magnetic stirrer
- A Amperemeter
- I Electronic coulombmeter
- V Voltmeter
- S Slidac
- T Selenium rectifier
- R Temp. controller
- P Pump
- B Brain

Fig. 1 Experimental Apparatus

Table 1 Electrochemical fluorination of organic compounds containing oxygen atoms

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Name of Samples	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	$(CH_3CO)_2O$	$C_2H_5OC_2H_5$	CH_3COF	CH_3COCl	CH_3CHO	$(CH_3CHO)_3$
Necessary electricity (Fr./mol)	10	16	14	10	16	18	6	6	8	24
Time (exp.) /time (theo.)	1.14	1.05	1.02	0.90	0.86	1.29	1.14	1.17	1.33	1.77
Curr. efficiency for H_2 (%)	99.6	100.1	99.1	95.8	97.8	88.8	99.8	99.2	78.7	74.2
Curr. efficiency for CF_3COF (%)	29.9	45.1	35.2	18.8	20.3	32.7	70.1	32.0	18.3	13.3
Yield of CF_3COF (%)	34	48	35	17	32	43	76	38	24	24
" of OF_2 (%)	8	6	6	20	10	2	3	—	35	37
" of F_2CO (%)	20	24	37	58	48	7	19	—	22	29
Prod. rate of CF_3COF (m.mol/Fr.)	29.5	56.3	25.5	18.8	25.4	18.2	116.7	53.4	22.9	16.6
" of flons (m. mol/Fr.)	59.7	36.5	104.9	97.0	76.6	64.8	38.1	79.2	44.7	49.7
Composition of flons (%)	CF_4	79.6	79.3	74.3	79.2	18.1	74.2	89.9	39.5	34.2
	C_2F_6	6.0	4.9	2.9	1.2	1.9	4.7	4.3	26.9	27.0
others (No. of Species)	CF_3OCF_3	3.9	2.9	0.9	0.6	0.9	2.4	2.1	1.1	1.0
	CF_3H	2.6	3.2	1.2	20.6	15.4	16.1	2.5	6.6	6.3
	8.9(2)	9.5(4)	5.5(5)	3.2(3)	2.6(3)	1.0(2)	2.5(3)	1.2(3)	8.7(4)	9.4(4)
		C_3F_8 10.2				$CF_3OC_2F_5$ 0.5		unkn. prod.	16.2(1)	22.1(1)
						$C_2F_5OC_2F_5$ 35.5				

オン交換法に従った。

フロン類は水素と混合したまま、又はトラップ内容物を全部気化させたのちシリカゲルカラムのガスクロマトグラフで定量した。各ピークは気体セルで赤外線吸収図をとって同定した。組成は各ピーク面積が重量に比例するとして求めた。

3. 実験結果

3.1 各種含酸素化合物の電解フッ素化

トリフルオル酢酸を得るため表1に示した十種の含酸素化合物を同一条件の下で電解フッ素化し、副成物の量、種類についてしらべた。

各原料物質は 75m. mol を用い、電流密度 5A/dm²、浴温度 3~6°C の一定条件で電解した結果が表1である。試料の浴中濃度ははじめが約5%に相当するが、浴電圧が急上昇し9Vに達した時をもって試料の消失とみなした。

なお試料のうち酢酸エチルエステル、無水酢酸は1 mol から2 mol のトリフルオル酢酸を生ずるとして75 m. mol の半分を用い、パラアルデヒドは同じ理由で1/2を用いた。ジエチルエーテルは1 mol から1 mol のトリフルオル酢酸しか得られないが電解時間が長くなるため初めから37.5m. mol を用いた。

必要電気量は今までの報告などに従った。(表1第2行)すなわちフッ化水素またはフッ素によって酸素を一つ含む分子となり、生成した酸フルオリドや裂断片の水素はすべてフッ素による置換を受けると仮定したものである。

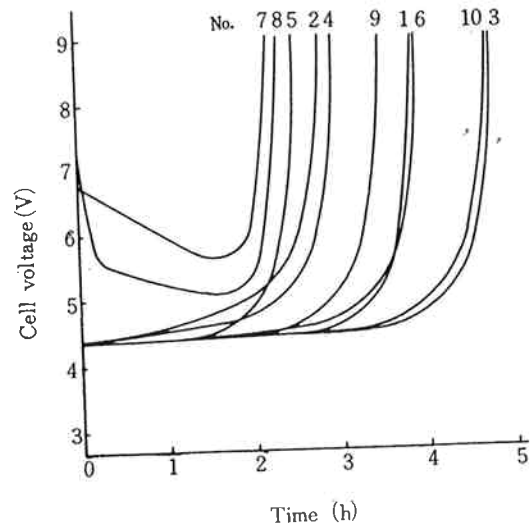
水素は陽極のフッ素と再結合することも考えられるので¹³⁾有効なフッ素の生成速度を推定するために測定した。

含酸素化合物の酸素、たとえばカルボニル基はフッ素化を受けてOF₂を生じ、また酸フルオリドのフルオルフォルミル基が離脱したときはF₂COになることが予想される。表1のF₂COは炭酸ガスの測定値から求めたものである。炭酸ガスはフルオルカーボニルが図1の吸収ピン(5)を通るとき加水分解を受けて生成したものとみなした。¹⁴⁾

なお、フッ化炭素を主とする気体はガスクロマトグラフの各ピーク面積が重量に比例するとして求めたものである。

水素ならびにフロン類の発生速度は図5の一例でもわかるごとく常に一定ではない。表1に示した値は電解中に測った3~7点の平均値である。

図2は表1の結果を得たときの電解時間と浴電圧を示したものである。表1と図2から次のことが見られる。



The No. correspond to the sample listed in table 1

Fig. 2 Variation of cell voltage against time

1) トリフルオル酢酸の製造にはアセチルフルオリドが最もすぐれ、つぎに酢酸エチルエステル、アセチルクロリドなどであった。

2) ジエチルエーテルはトリフルオル酢酸の生成に対する収率が比較的よいが、分子の構造上フッ酸ならびに電気の消費量が大きい。なおエーテル結合は切れにくいのがみられる。

3) アセトアルデヒドとパラアルデヒドからの生成物は非常に似ているが、後者は電解終了までに長い時間を要した。両者とも水素の発生効率も低い、とくに後者は初期に低かった。アルデヒド内のカルボニル基は非常にフッ素化を受けやすい点特徴的である。

4) 酢酸および無水酢酸はこの条件ではかなりはげしい破かいを受け、試料のほぼ半分はカルボキシル基の離脱したのがみられる。すなわちコルベ型反応がおこったと思われる。¹⁵⁾

5) アセチルクロリドは無水フッ酸に添加したさい、塩酸を遊離してアセチルフルオリドになるとされている。しかし収率はフルオリドの約半分であった。フロン類の発生が多く、大部分は四フッ化炭素であることから、無水フッ酸と作用するときかなりの分子裂断がおこるのではないと思われる。

6) 一般の含酸素化合物は図2にみられるごとく試料がほとんど消失するまで良好な電導度を与える。しかしアセチルフルオリドおよびクロリドは初期に浴電圧が高く、試料の減少につれて低くなった。電導性のよい中間化合物の存在が考えられるが明らかでない。

3.2 酢酸エチルエステルの電解フッ素化

本物質はトリフルオル酢酸の収率が大きかったものの

一つである。すでに長瀬ら⁷⁾によって電流密度 3.5A/dm²以下でアシル部とアルキル部の影響が検討されている。

ここでは十分浴をかきまぜつつさらに高い電流密度で濃度の影響をしらべた。

試料の浴中濃度は一般に約15%以下がよいとされているが¹¹⁾約75%まで試験した。電解条件は表2に示した。

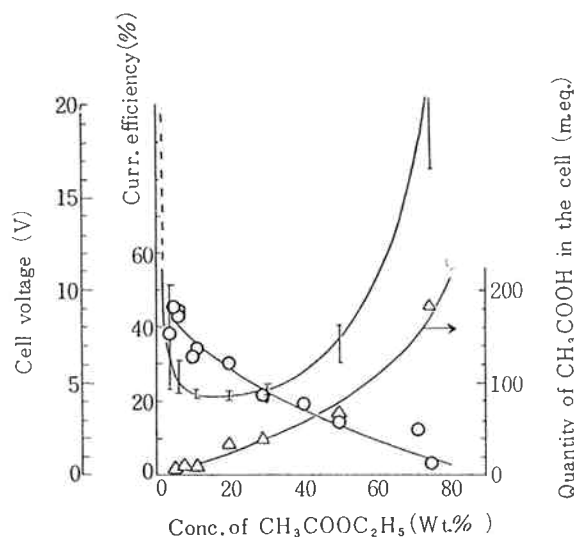
一定時間電解した後の浴を炭酸カルシウムで中和してから汙過し、汙液から浴中に存在せる酢酸およびフルオル酢酸の検出と定量を試みた。陰イオン交換樹脂(アンバーライト IRA-400-CI型)に吸着せしめたのち0.5N食塩溶液で溶離した結果は酢酸のみが存在し、部分的にフッ素化された酢酸は全く存在しなかった。汙液および各フラクションの乾燥物を用いた赤外線吸収図も酢酸のナトリウム塩のみ検出された。

図3はエステル濃度とトリフルオル酢酸の生成に対する電流効率、その時の浴電圧、浴中の酢酸フルオリドを示したものである。

表2はさらに代表的な3点をえらび、副成物の状況を示したものである。

これらからエステル濃度の増加は電流効率、浴電圧の点で不利な条件であることがわかった。

電流効率の低くなる原因として、二フッ化酸素やフルオルカルボニルの生成量が小さくなることから分子の裂



- Current efficiency for CF₃COOH
 - Cell voltage
 - △ Quantity of CH₃COOH produced in the cell
- C.D. 5A/dm², Temp. 3~6°C, Time 4 hrs.

Fig. 3 Effect of concentration of ethyl acetate on current efficiency, cell voltage and quantity of acetic acid produced in the cell

Table 2 Electrochemical fluorination of ethyl acetate

Conc. of CH ₃ COOC ₂ H ₅ (initial wt %)	10	47	72	
Curr. efficiency for gene. H ₂ (%)	95.4	93.8	86.9	
Producing rate of CF ₃ COF (m.mol/Fr.)	44.9	24.9	15.2	
" " of OF ₂ (m.mol/Fr.)	2.54	0.79	0.29	
" " of F ₂ CO (m.mol/Fr.)	30.7	27.6	12.8	
Generating rate of flon (m.mol/Fr.)	46	48	37	
Composition of flons (wt %)	CF ₄	69	75	80
	C ₂ F ₆	8	6	6
	CF ₃ H	8	6	4
	CF ₃ OCF ₃	3	3	2
	total of others	12	10	8

Curr. density 5A/dm², Cell temp. 3~6°C
Time 4hrs

断は考えにくい。一方浴中に酢酸フルオリドの状態で存在すると思われる部分が増していることから、濃度の高い時の電流は主に酸フルオリドの生成に消費されていると思われる。

なお、電流密度の影響をみるために7.5, 10A/dm²に上げ、他は表1と同じ条件で実験したが5A/dm²(表1 No.2)とほぼ同様な状況であった。

3.3 アセチルフルオリドの電解フッ素化

本物質は表1にも見られるごとくトリフルオル酢酸の製造に対すすぐれた原料である。

主として電流密度、浴温度、かく拌の有無、水分などの影響をしらべた。試料はいずれの場合も75m. molを95ccの無水フッ酸に添加して行った。一般に試料を添加してから通電を始めるまでの時間が収率に影響を与えられている¹⁶⁾ので長くとも2分以内に通電を始めた。

1) 電流密度の影響

図4は電流密度を変えて各種の生成物を測定した結果である。本実験の条件ではトリフルオル酢酸の生成に対する電流効率ならびに収率の最高値を与える電流密度は約5.3A/dm²であった。この時の電流濃度は約67A/lに相当する。

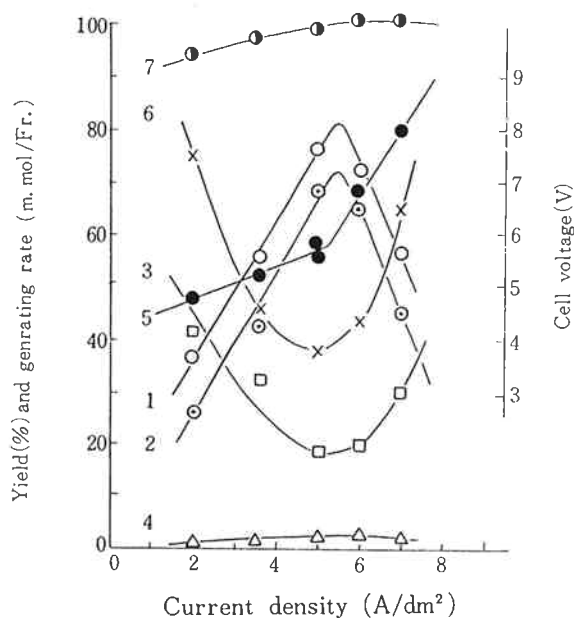
浴電圧はいずれの実験も図2の曲線7のごとく低下し、試料消失とともに急上昇した。ただし試料添

Table 3 Effect of current density upon the electrical fluorination of acetyl fluoride

Current density (A/dm ²)	2	3.5	5	6	7
Electrolysing time (h)	6.8	3.7	2.3	1.9	1.8
*Total prod. containing oxygen atom (m. mol)	60.8	68.9	73.1	71.2	66.1
CF ₃ COF per 1 faraday (m. mol/Fr.)	45.8	70.7	116.7	104.9	75.8
**Consumed power (kwh/kg CF ₃ COOH)	26	18	14	15	25

* Total quantity of CF₃COF, OF₂ and F₂CO. Sample was 75m. mol.

** Cell voltages were applied mean values shown in fig. 4.



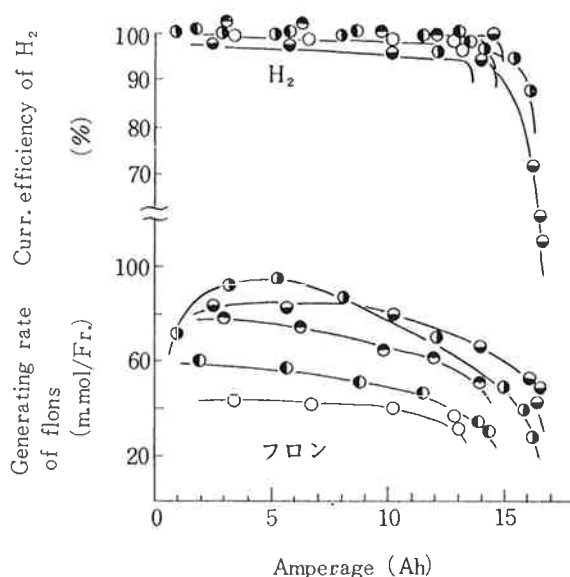
1. Yield of CF₃COF (%)
2. Current efficiency for CF₃COF (%)
3. Yield of F₂CO (%)
4. Yield of OF₂ (%)
5. Cell voltage (V)
6. Mean generating rate of Flons (m. mol/Fr.)
7. Current efficiency for H₂ (%)

Fig. 4 Effect of current density on the electrolytic fluorination of acetyl fluoride

加量が同一であるから所要時間は表3に示したように低電流密度ほど長くなる。

Scholberg らの特許⁶⁾によれば約 2 A/dm² における連続的電解で収率71%がえられている。その時の電流濃度は約 13A/l と推定される。同分的に行われた本実験の 2 A/dm² における電流濃度は約 25A/l に相当し、この時の収率は約37%であった。その他の条件はほぼ類似しているが収率の点でかなり異った結果をえた。

一方高い電流密度における収率の低下は浴電圧の変動



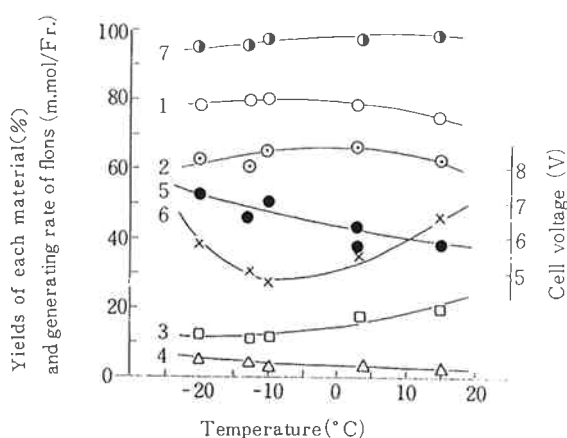
Temp. 3~6°C

- 7A/dm², ○ 6A/dm², ○ 5A/dm²
- ⊙ 3.5A/dm², ⊙ 2A/dm²

Fig. 5 Variation of generating rates of flons and hydrogen against time

状況から推定するに、一部単体フッ素が発生し激しいフッ素化が行われたのではないと思われるが明らかでない。

酸素を含む生成物は CF₃COF, F₂CO, OF₂ のほかフロン類ガス中に少量の CF₃OCF₃ が見出される。その他の未同定物質(3種)の量は非常に小さいので前記の4種でほとんど全部の含酸素生成物を占めるとみなされる。ペルフルオルジメチルエーテルは試料の種類にかかわらず生成し(表1), さらに酸素を持たぬ試料¹³⁾でも水分のあるときは微量ながら生成するので2フッ化酸素と試料裂断片などの反応によって得られる場合も考えられる。



Current density; 5A/dm²

- | | |
|--|---|
| 1 Yield of CF ₃ COF | 5 Cell voltage (V) |
| 2 Current efficiency for CF ₃ COF | 6 Generating rate of fions (m. mol/Fr.) |
| 3 Yield of F ₂ CO | 7 Current efficiency for H ₂ |
| 4 Yield of OF ₂ | |

Fig. 6 Effect of temperature on electrolytic fluorination of acetyl fluoride

全試料に対し電流密度 2A/dm² の例ではそのうちの約57%が、また 5A/dm² で約 18%が四フッ素化炭素を生じたことになった。フロン類ガス中の組成は70%以上が四フッ化炭素であった。

図5はフロン類ガスと水素の発生速度の時間的变化を示したものである。両者とも試料の減少につれて発生速度が低下している。とくに水素は試料がいちじるしく減少したときの発生効率が下ることからフッ素との再結合が考えられる。

2) 温度の影響

電流密度 5A/dm² に固定して浴温度 -20°C から +15°C の範囲で比べた結果が図6である。トリフルオル酢酸の生成に対する温度の影響はあまりみられない。しいて言えば収率、電流効率とも -10°C 前後が良好であった。しかし低温ほど浴電圧が高くなるので、操作の容易さ、消費電力量などの点から 0~10°C が適当と思われる。

なお、フロンの発生速度や組成は図5および表1 No.7 に示した値とほとんど同じようであった。

3) かく拌と水分の影響

無水フッ酸の予備的電解、試料濃度、電流密度、浴の温度などの条件を同一にし、ただかく拌を全く行わなかった場合とあえて同モルの水 (75m. mol) を添加した場合を表4にまとめて示した。かく拌がないときはフルオルカルボニルの生成が多くなることからかなり激しく炭素結合の切断がおこっていると思われる。

水分の存在は酢酸のフッ素化状況 (表1 No.4) に類似した結果を与えている。しかし酢酸そのものの例よりはやや良好な収率などを示した。

単体フッ素ガスによるアセチルフルオリドのフッ素化ではフッ素のモノまたはジ置換体が主で、トリ置換体は少いとされている¹⁷⁾ のに対し、この場合はトリ置換体のみ得られた。

3.4 炭素数の多いカルボン酸フルオリドの電解フッ素化

一般の試料については炭素数多くなるほど Degradation により対応するペルフルオルカルボン酸の収率は下るとされている。^{7, 8, 18)} 酸フルオリドについてもこれを確かめるためにプロピオン酸フルオリド、n- および iso- 酪酸フルオリドを用いて生成物をしらべた。これらの試料はそれぞれの酸無水物を塩化チオニルで酸塩化物とし、それを酸無水物溶媒中で酸性フッ化ナトリウムと反応させてつくった。おのおのは沸点と赤外線吸収図で純度を確認してから用いた。

これらの酸フルオリドは無水フッ酸によくとけるが、電導性は非常に小さい。そこで電導性付与のためのフッ化ナトリウムを約 0.5%添加して電解し、約 0.7V の電圧急上昇が見られる点をもって試料の消失とした。添加剤を入れると陽極板の腐食がかなり目立つようになった。

電解条件と結果は表4に示した。同表には先のアセチルフルオリドに対するかく拌と水分の影響を合わせて示した。

えられたペルフルオルカルボン酸は長瀬らの方法でナトリウム塩とし、赤外線吸収法⁷⁾とイオン交換樹脂法で分析した。

なお、2フッ化酸素、フルオルカーボニル、ペルフルオルカルボン酸フルオリド以外の含酸素フッ化物はアセチルフルオリドで試料の約2%、プロピオン酸フルオリドで34%、n- 酪酸フルオリドで47%、iso- 酪酸フルオリドで55%に相当した。これらは水素やフロン類ガスとまじってえられるが、その主なものはアセチルフルオリドの場合ペルフルオルジメチルエーテルであり、n- および iso- 酪酸フルオリドの場合とともにペルフルオルテトラヒドロフランであった。プロピオン酸フルオリドの場合未確認であるが、赤外線吸収図には CF₃- 基が見られずエーテル結合と -CF₂- 基の大きな吸収があること、¹⁹⁾ -30°C の温度では捕捉できないこと²⁰⁾ などからペルフルオル 1.3 プロピレンオキッドが予想される。

炭素数6個以上のカルボン酸を原料とした場合に五員および六員環のペルフルオルシクロエーテルが生成する

表4 各種カルボン酸フルオリドの電解フッ素化

Samples	*CH ₃ COF			C ₂ H ₅ COF		n-C ₃ H ₇ COF	iso-C ₃ H ₇ COF	
	Stirred	no st.	water	no NaF	NaF	NaF	NaF	
Cell vorage (V)	6.5→ 4.8	7.3→ 6.7	4.7→ 4.4	6.5→ 13.0	4.8→ 5.5	4.5→ 5.1	4.8→ 5.3	
Electrolyzed Time (h)	2.3	2.7	3.2	3.5	3.4	4.7	4.9	
Curr. eff. for H ₂ (%)	99.8	97.1	96.0	98.9	94.7	98.5	94.2	
Yield of R ₁ COF (%)	76.1	60.5	28.2	46.9	55.6	42.8	30.3	
" OF ₂ (%)	2.7	3.7	18.5	2.6	1.8	3.3	6.4	
" F ₂ CO (%)	19.2	35.0	48.7	26.1	8.8	6.9	7.7	
Gene. rate of flons (m.mol/Fr.)	38.1	72.0	92.7	35.3	16.3	35.9	28.5	
**Composition of gas (%)	CF ₄	74.2	95	76	7.5	1.9	1.5	6.7
	C ₂ F ₆	4.7	0.7	1.1	71.3	72.4	1.2	1.7
	C ₃ F ₈	—	—	—	2.8	1.9	29.8	35.5
	C ₄ F ₁₀	—	—	—	—	—	n- 3.0	i-) 3.8
	CF ₃ H	16.1	2.2	17.9	tra	tra	tra	tra
	C ₂ F ₅ H	tra	tra	tra	8.0	7.1	tra	tra
	unknown	—	—	—	9.8	14.9	—	—
	C ₄ F ₈ O	—	—	—	—	—	57	51
	CF ₃ OCF ₃	2.4	1.4	1.8	0.6	tra	tra	2.2
***Curr. eff. R ₁ COF (%)	70	46	18	45	52	43	29	

Electrolytic condition : Sample ; 75m. mol, AHF ; 95cc, NaF ; 0.85gr,
C.D ; 5A/dm², Temp ; 3~6°C
Cell was stirred magnetically.

* Additive NaF was not used in all experiment.

** Principal products was shown. The percent are area ratio of gas chromatograph.

*** Current effinecy was calculated as corresponding perfluoro-carboxylic acids to samples.

表5 ペルフルオルカルボン酸塩の組成

Samples	CH ₃ COF	C ₂ H ₅ COF	n-C ₃ H ₇ COF	iso-C ₃ H ₇ COF
Mol. weight of R _f COONa	136.01	186.02	236.03	236.03
Obs. Mw of R _f COONa 1)	136.0	183.4	227.7	227.5
CF ₃ COONa (mol %) 2)	100	8.5	5.1	} ca.10
C ₂ F ₅ COONa (mol %) 2)	—	91	4.3	
C ₃ F ₇ COONa (mol %) 2)	—	—	n-90	n-} ca. i-} 90

1) Weighed dry samples was titlated by alkali solution after they were exchanged Na⁺ to H⁺ with ion exch. resin.

2) Infra-red absorption method (ref. paper no. 7)

とされているが²¹⁾ 酸フルオリドの場合炭素数6個以下でも生成した。なお iso- 酪酸フルオリドは側鎖がいくらか切れやすいこと、また転位をおこし n- と同じようにシクロエーテルを生成することがわかった。

ナトリウム塩として取得したペルフルオルカルボン酸の組成は表5に示した。

4. 総 括

トリフルオル酢酸を製造する目的で含酸素化合物10種を電解フッ素化し、比較的収率のよかった酢酸エチルエステル、アセチルフルオリドについてくわしくしらべた。さらに炭素数の多い酸フルオリドを電解した。

1) 収率低下の主な原因としてアルデヒドはカルボニル基のフッ素化が主であり、その他の化合物は炭素間結合のフッ素化切断が主であった。カルボン酸、酸無水物はとくに炭素間結合の切断がはげしかった。

2) アセチルフルオリドはトリフルオル酢酸の原料としてすぐれている。電流密度の影響が大きく、本実験では 5.3A/dm² において最高収率約 83%、電流効率約 71%、消費電力量約 14kwh/kg でトリフルオル酢酸をえた。電導性付与のための添加剤は必要としなかった。

3) 炭素数の多い酸フルオリドからペルフルオルカルボン酸をうる時の収率低下は炭素間結合の切断も理由の一つであるが、ペルフルオルシクロエーテルの生成も大きな原因であった。iso- 酪酸フルオリドからの生成物に n- 化合物と同様な物をえたことからフッ素化中の転位が考えられる。

本研究で名古屋工業技術試験所の長瀬俊治氏のご厚意により討論および赤外線吸収法による分析を行って頂いた。なお同所村松広重氏、犬飼鑑氏からも熱心なご討論を頂いた。これら三氏に厚く感謝いたします。

(1965年8月溶融塩委員会にて発表。電化誌稿投中)

文 献

- 1) M. Schmeisser, P. Sartori, *Chemie-Ing-Techn.* **36**, 9 (1964).
- 2) J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 47 (1949) U. S. P. 2,519,983 (Aug. 22, 1950) 日特, 224, 948 (公告 昭 26-12465, 31.5.19)
- 3) 小島林平, 林禎一, 高木終司, *名工試報* **9**, 516 (1960)
- 4) A. R. Diesslin, E. A. Kauck, J. H. Simons, U.S.P. 2,567,011 (Sept. 4, 1951) U. S. P. 2,593,737 (Apr. 22, 1952)
- 5) E. A. Kauck, A. R. Diesslin, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2332 (1951)
- 6) H. M. Scholberg, S. P. Minn, H. G. Brice U.S.P. 2,717,871 (Sept. 13, 1955) 日特 221,494 (公告, 昭 31-268, 31.1.20)
- 7) 長瀬俊治, 小島林平, *工化*, **64**, 1397 (1961) *名工試報* **10**, 716 (1961)
- 8) 長瀬俊治, 小島林平, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **34**, 1468 (1961) *名工試報*, **11**, 91 (1962)
- 9) 長瀬俊治, 馬場甫, 小島林平, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1907 (1962) *名工試報* **12**, 84 (1963)
- 10) 長瀬俊治, 馬場甫, 小島林平, *工化*, **64**, 2126 (1961), *名工試報*, **11**, 229 (1962)
- 11) M. Stacey, J. C. Tatlow, A.G. Sharpe, "Advances in Fluorine Chemistry" Vol 1 p. 134 (1960) Butterworth Sci. Pub. London
- 12) N. O. Calloway, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1476 (1937)
- 13) 真淵俊介, 木佐木尚, 迫村寿男, 日化17年会講演要旨集, P10, (1964) 電化誌投稿中
- 14) O. Ruff, G. Miltschitzky, *Z. anorg. und allg. Chem.* **221**, 154 (1934)
- 15) 11) の p. 146
- 16) J. H. Simons "Fluorine Chemistry" vol 1 P 239 (1950) Academic Press Inc. Pub. New York および 11) の p. 145
- 17) W. T. Miller Jr, M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2602 (1948) 加藤薫, 秋山亭, 上吹越勉, 日化17年会講演要旨集 p. 232 (1964)
- 18) 11) の p 148
- 19) 犬飼鑑, 村松広重, "赤外線吸収スペクトル第12集" p. 119 (1961) 南江堂
- 20) E. A. Kauck, S. P. Minn, J. H. Simmons U.S.P. 2,594,272 (Apr. 29, 1952)
- 21) E. A. Kauck, J. H. Simmons USP 2,644,823 (July 7, 1953), B. P. 718,318 (Nov. 10, 1954)