

芝浦工大がフッ化カリウムから無水フッ化水素を定量的に生成するオンデマンド合成法を開発

新規フッ素化剤のテーラーメイド合成を実現

* * *

芝浦工業大学（東京都江東区／学長 山田純）工学部・田嶋稔樹教授（有機電気化学研究室）ら研究チームは、安全・安価なフッ化カリウム（KF）から無水フッ化水素（HF）を定量的に生成するオンデマンド合成法を開発しました。KF は最も安全かつ安価なフッ素化剤の一つとして知られていますが、ほとんどの有機溶媒に難溶であることが課題となっていました。これに対し、アルカリ金属イオンとのカチオン交換能を有する Amberlyst 15DRY に着目し、KF と Amberlyst 15DRY のカチオン交換反応を利用することで、KF から無水 HF を定量的に生成することに成功しました。

一方、HF は毒性、腐食性を有し、さらに室温で気体（沸点：19.5℃）であることから、特別な設備がない限りその取扱いは極めて困難でした。これに対し、本合成法では特別な設備を必要とせず、安全な KF から無水 HF を必要な時に必要な場所で生成することができます。

さらに、生成した無水 HF に対して種々のアミンを作用させることで、新規フッ素化剤として有望な Amine-3HF 錯体のテーラーメイド合成を実現しました。これにより、従来から用いられる 70%HF と 30%ピリジンの混合物である Olah's 試薬や Et₃N-3HF 錯体と比較して、より高い反応性が期待される有機強塩基-3HF 錯体などを自由自在に合成することができます。

※この研究成果は、国際学術誌 [Chemistry – A European Journal](#) オンライン版に掲載されています。

ポイント

- 安全・安価なフッ化カリウムから無水フッ化水素を定量的に生成
- 特別な設備を必要としない、無水フッ化水素のオンデマンド合成法を開発
- 新規フッ素化剤（Amine-3HF 錯体）のテーラーメイド合成を実現

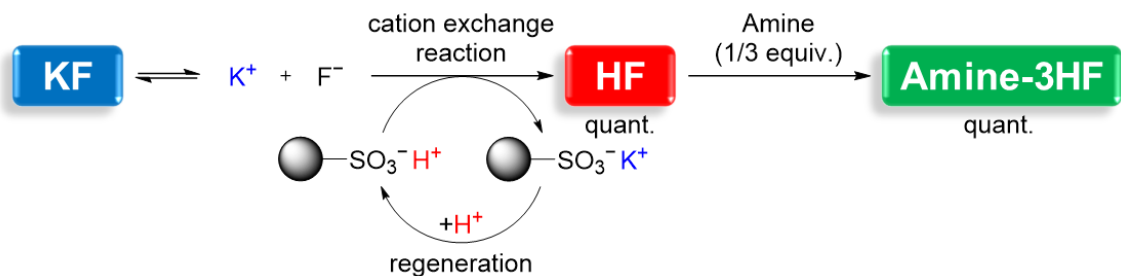


図. KF から無水 HF のオンデマンド合成法とそれに続く Amine-3HF 錯体のテーラーメイド合成

■ 研究の背景

有機フッ素化合物は、医薬品、農薬、機能性材料、さらには陽電子放出断層撮影（PET）など多様な分野で利用されています。しかし、有機フッ素化合物は天然にはほとんど存在しないことから、必要に応じて合成する必要があります。これに対し、天然に存在する蛍石（主成分： CaF_2 ）から直接生産される HF は、最もシンプルかつ安価なフッ素化剤と位置付けられます。しかし、HF は毒性、腐食性を有し、さらに室温で気体（沸点：19.5℃）であることから、特別な設備がない限りその取扱いは極めて困難です。一方、HF と炭酸カリウムから生産される KF は安全かつ安価であり、取り扱いが容易なフッ素化剤として注目されています。しかし、KF はほとんどの有機溶媒に難溶であることから、KF の有機溶媒中での利用は困難でした。

■ 研究の概要

カチオン交換樹脂である Amberlyst 15DRY が、そのスルホン酸末端のプロトンとアルカリ金属イオンを交換する性質（※水の浄化などに利用されています）に着目し、最も安全かつ安価なフッ素化剤の一つである KF とのカチオン交換反応を利用することで、アセトニトリル（MeCN）中で KF から無水 HF を定量的に生成することに成功しました。通常、KF は MeCN に対して難溶であるのに対し、カチオン交換反応が KF の溶解を劇的に促進し、KF から無水 HF が定量的に生成しました。また、使用した Amberlyst 15DRY は再生可能であり、繰り返し利用可能でした。さらに、カチオン交換反応によって生成した無水 HF に対して 1/3 当量のアミンを加えることで、新規フッ素化剤として有望な種々の Amine-3HF 錯体を合成することに成功しました。

■ 今後の展望

本研究で得られた種々の Amine-3HF 錯体は、新規フッ素化剤として医薬品、農薬、機能性材料、さらには PET 検査用分子プローブの合成などへの応用が想定されます。また、本研究で開発した KF から無水 HF のオンデマンド合成法を利用することで自由自在に Amine-3HF 錯体を合成できることから、目的とするフッ素化反応に適したフッ素化剤（Amine-3HF 錯体）をテーラーメイドに合成可能になるものと見込まれます。これにより、新たな有機フッ素化合物への道を大きく切り拓くことが期待されます。

■ 論文情報

著者：

芝浦工業大学大学院理工学研究科 修士課程 2 年 本間 晴香
 芝浦工業大学大学院理工学研究科 修士課程修了 山田 真秀

芝浦工業大学工学部 教授 田嶋 稔樹

論文名：Quantitative Generation of HF from KF and Formation of Amine-3HF Complexes by Using Cation Exchange Reaction Between KF and Amberlyst 15DRY

掲載誌：Chemistry – A European Journal

DOI：10.1002/chem.202500789

URL：https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202500789

芝浦工業大学とは

工学部／システム理工学部／デザイン工学部／建築学部／大学院理工学研究科

<https://www.shibaura-it.ac.jp/>

理工系大学として日本屈指の学生海外派遣数を誇るグローバル教育と、多くの学生が参画する産学連携の研究活動が特長の大学です。東京都（豊洲）と埼玉県（大宮）に2つのキャンパス、4学部1研究科を有し、約9,500人の学生と約300人の専任教員が所属。2024年には工学部が学科制から課程制に移行。2025年にデザイン工学部、2026年にはシステム理工学部で教育体制を再編し、新しい理工学教育のあり方を追求していきます。創立100周年を迎える2027年にはアジア工科大学トップ10を目指し、教育・研究・社会貢献に取り組んでいます。

取材に関する問い合わせ先

学校法人 芝浦工業大学 入試・広報部企画広報課 時田

TEL 03-5859-7070 FAX 03-5859-7071 E-mail koho@ow.shibaura-it.ac.jp

以上