

2015年5月13-15日 筑波大学

# 有機フッ素化学序論

Introduction to Organofluorine Chemistry

フッ素化学—戦争と平和—  
Fluorine Chemistry in War and Peace

園田 高明  
Takaaki SONODA

[uapfukuro@icloud.com](mailto:uapfukuro@icloud.com)

今日から  
モノ知り  
シリーズ

トコトンやさしい

# フッ素の本

フッ素は科学的、学問的にも大変興味深い元素で、住まいや日常品、健康関連、交通運輸、半導体・情報産業など多くの分野で使われ、私たちの便利で快適、安全・安心な暮らしに役立っています。

山辺 正顕 監修  
F&Fインターナショナル 編著



傘や衣服が水や油をはじくのはフッ素の役目  
住宅や車両でフッ素が省エネに貢献  
半導体とフッ素の関係

知りたいことが  
よくわかる

B&Tブックス  
日刊工業新聞社

## 参考文献1：

山辺正顕監修／  
F&Fインターナショナル編

「トコトンやさしいフッ素の本」

(日刊工業新聞社／2012年)

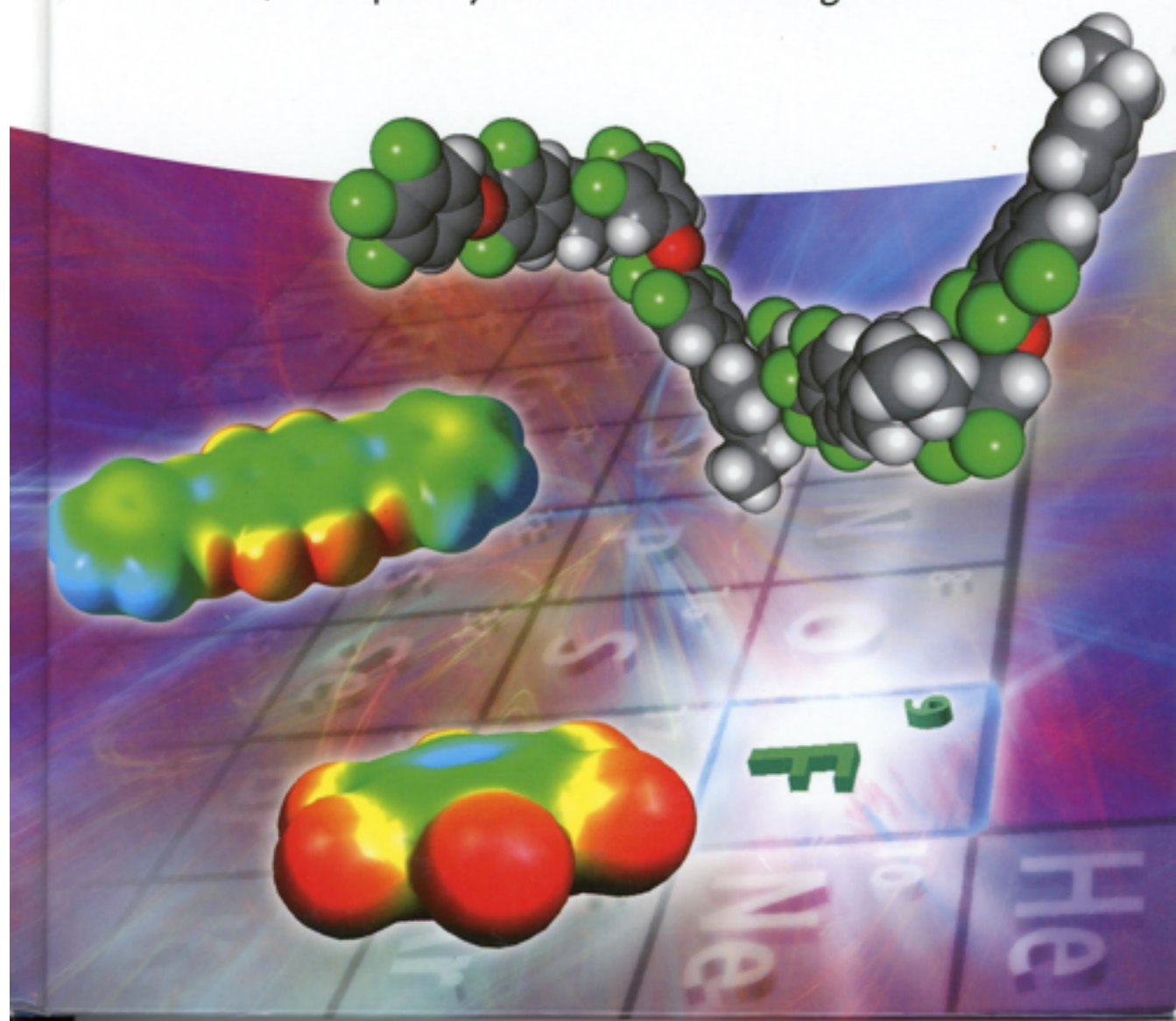
- 第1章…………… フッ素ってなんだろう？
- 第2章…………… 身の回りにあるフッ素を探そう！
- 第3章…………… 家電製品を支えているフッ素
- 第4章…………… 交通・輸送で活躍するフッ素
- 第5章…………… 半導体、情報通信で活躍するフッ素
- 第6章…………… お医者さんの処方箋にもフッ素の入った薬が…
- 第7章…………… 21世紀のクリーンエネルギー、環境のカギを握るフッ素

Peer Kirsch

# Modern Fluoroorganic Chemistry

Synthesis, Reactivity, Applications

Second, Completely Revised and Enlarged Edition



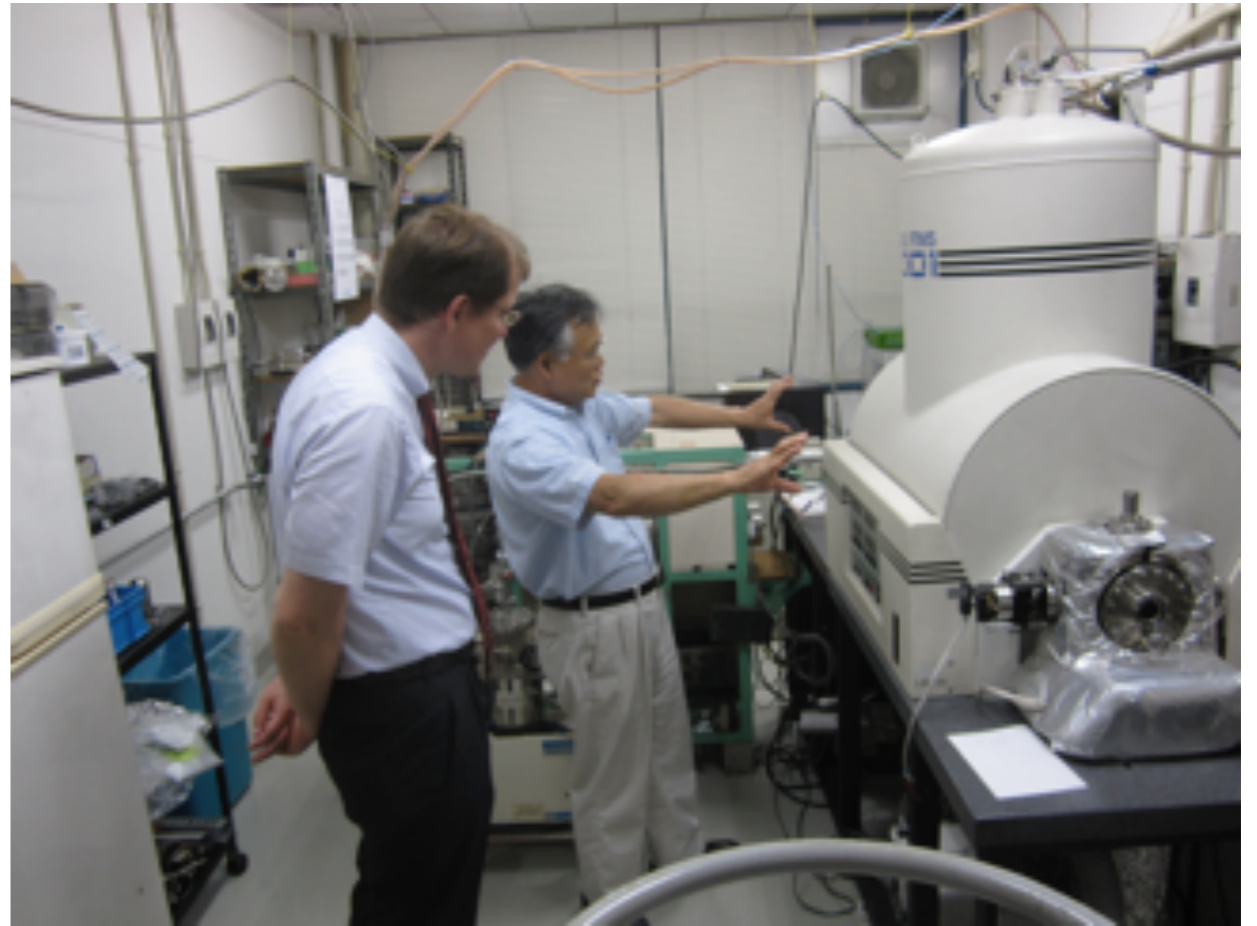
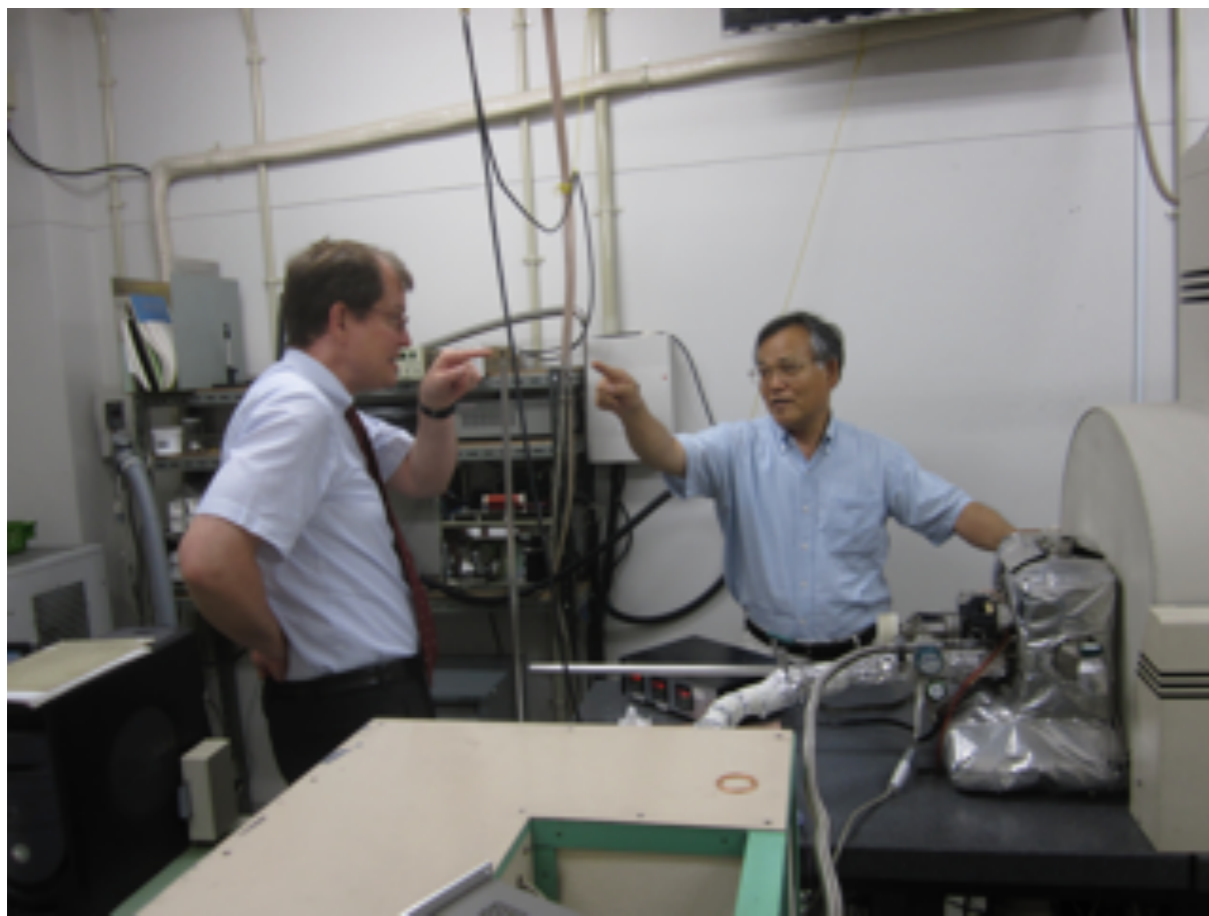
## 参考文献2：

Peer Kirsch著

Modern  
Fluoroorganic Chemistry  
-Synthesis, Reactivity,  
Applications

(second edition)  
(Wiley-VCH, 2013)





**Jun 22, 2010, at Kyushu University**



Sep 5, 2010, Zen meditation at Dazaifu Kai-Dan-In Temple in Fukuoka



**Peter Kirsch**  
**Die Barbaren aus dem Süden.**  
**-Europäer im alten Japan 1543 bis 1854-**  
**(Mandelbaum Verlag, Wien, 2004)**

1	<u>Introduction</u>
Part I	<u>Synthesis of Complex Organofluorine Compounds</u>
2	Introduction of Fluorine
3	Perfluoroalkylation
4	Selected Fluorinated Structures and Reaction Types
5	The Chemistry of Highly Fluorinated Olefins
Part II	<u>Fluorous Chemistry</u>
6	<u>Fluorous Chemistry</u>
7	Fluorous Synthesis and Combinatorial Chemistry
Part III	<u>Applications of Organofluorine Compounds</u>
8	Halofluorocarbons, Hydrofluorocarbons, and Related Compounds
9	Pharmaceuticals and Other Biomedical Applications
Appendix A: Typical Synthetic Procedures	

## 参考文献3：

化学工学, 74巻, 第9号, 494-496(2010)

小特集—フッ素化学の新たな展開—

園 田 高 明  
フッ素化学の応用技術最新動向

1. はじめに
2. 有機フッ素化合物の物性
3. 有機フッ素化合物を用いたリチウムイオン電池材料研究
4. 新しい代替冷媒HFOの研究

# 有機フッ素化学発展の歴史

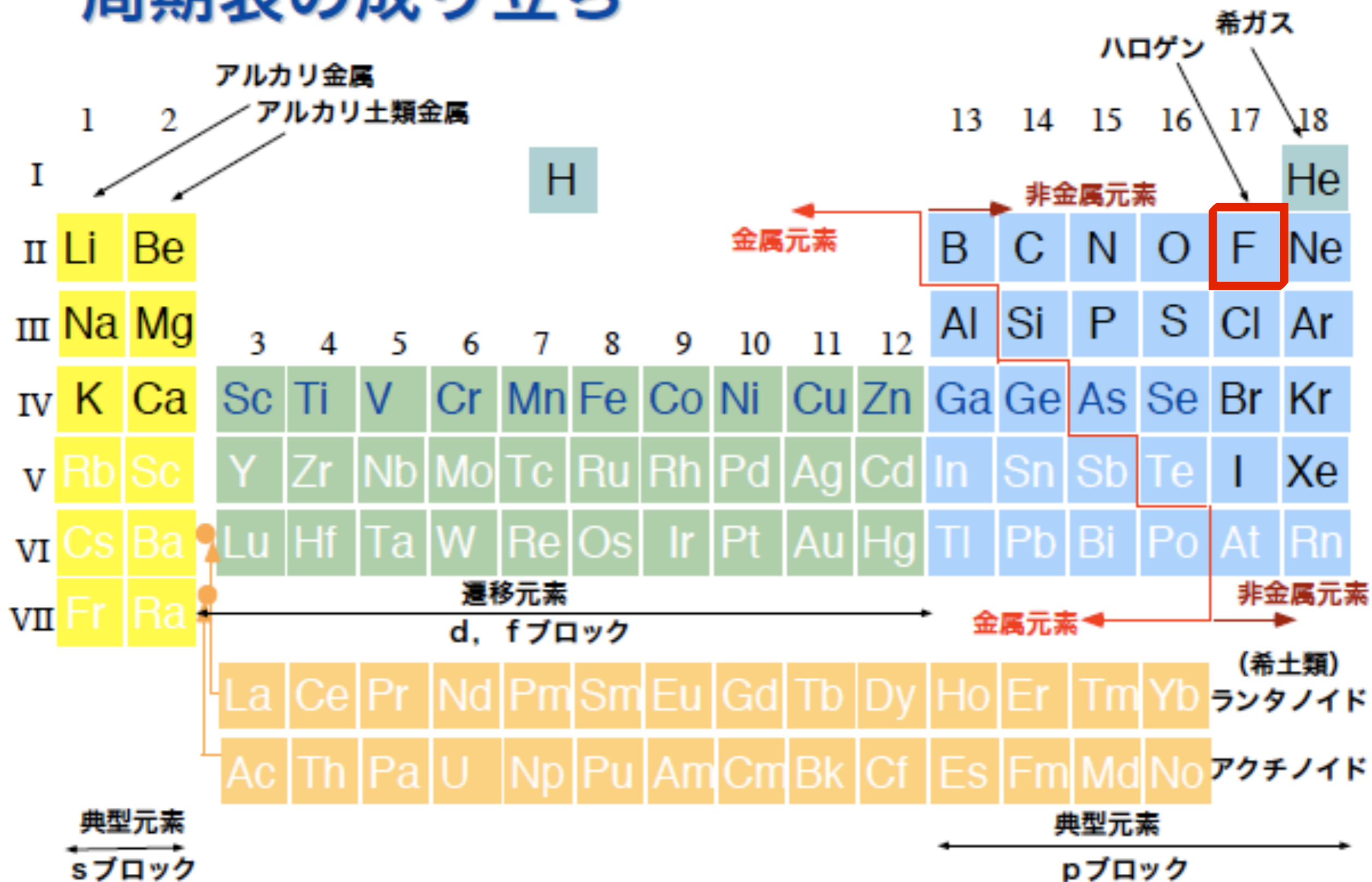
Table 1.1 Dates and historical key events in the development of fluoroorganic chemistry.

Time	Key event
1764	First synthesis of hydrofluoric acid from fluorspar and sulfuric acid by A. S. Marggraf, repeated in 1771 by C. Scheele $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HF}$
1863	Synthesis of benzoyl fluoride as the first fluoroorganic compound by A. Borodin $\text{PhCOCl} + \text{MF} \rightarrow \text{PhCOF} + \text{MCl}$
1886	First synthesis of elemental fluorine by H. Moissan (Nobel Prize in 1906) by electrolysis of an HF–KF system $\text{HF-KF} \rightarrow \text{F}_2 (\text{gas})$
1890s	Beginning of halofluorocarbon chemistry by direct fluorination (H. Moissan) and Lewis acid-catalyzed halogen exchange (F. Swarts) $\text{XCH} + \text{MF} \rightarrow \text{FCH}$
1920s	Access to fluoroarenes by the Balz–Schiemann reaction $\text{Ar-N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow \text{ArF}$
1930s	Refrigerants (Freon, in Germany Frigen), fire extinguishing chemicals (Halon), aerosol propellants. Fluorinated dyes with enhanced color fastness.
1940s	Polymers (PTFE = Teflon), electrochemical fluorination (H. Simons)

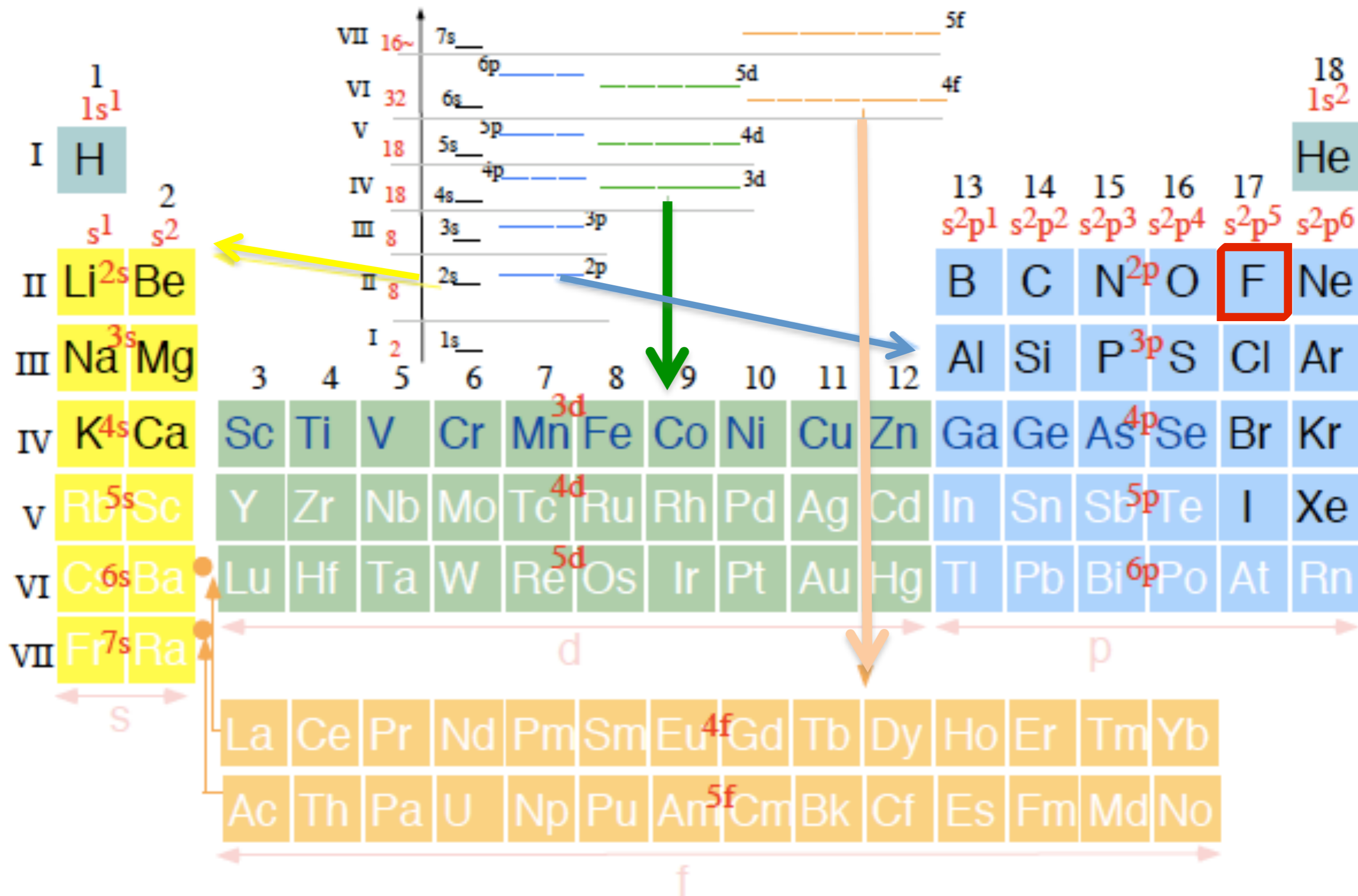
1941–1954	Manhattan Project: highly resistant materials for isotope separation plants, lubricants for gas centrifuges, and coolants <b>原爆の開発 (Manhattan Project)</b>
1950s	Fluoropharmaceuticals, agrochemicals, artificial blood substitutes, respiratory fluids, and chemical weapons
1980s	Gases for plasma etching processes and cleaning fluids for the semiconductor industry
1987	The Montreal Protocol initiates the phasing-out of CFCs <b>オゾン層の破壊</b>
1990s	Fluorinated liquid crystals for active matrix liquid crystal displays (AM-LCDs)
2000s	Fluorinated photoresists for the manufacture of integrated electronic circuits by 157 nm photolithography

---

# 周期表の成り立ち

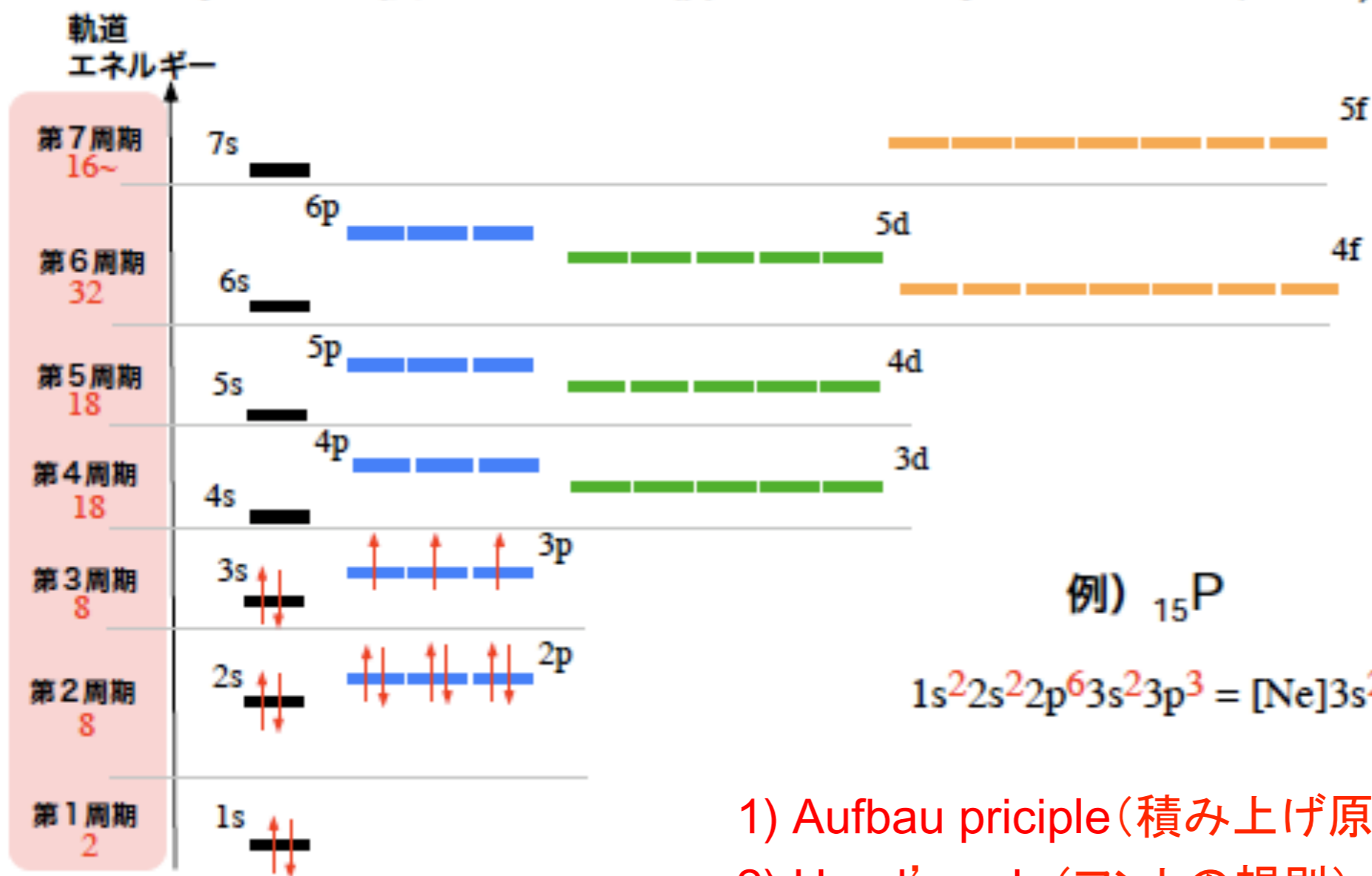
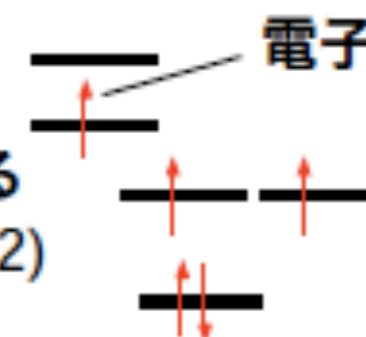


# 周期表の成り立ち

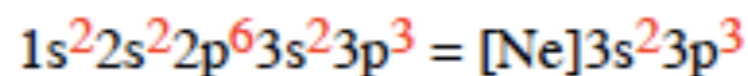


# 構成原理（電子のつまり方）

- 規則
- 1) 電子はエネルギーの低い軌道から順に入る
  - 2) 軌道のエネルギーが同じ場合は、できるだけ1つずつ入る
  - 3) 1つの軌道に電子は2個まではいる（スピン =  $+1/2$ ,  $-1/2$ ）

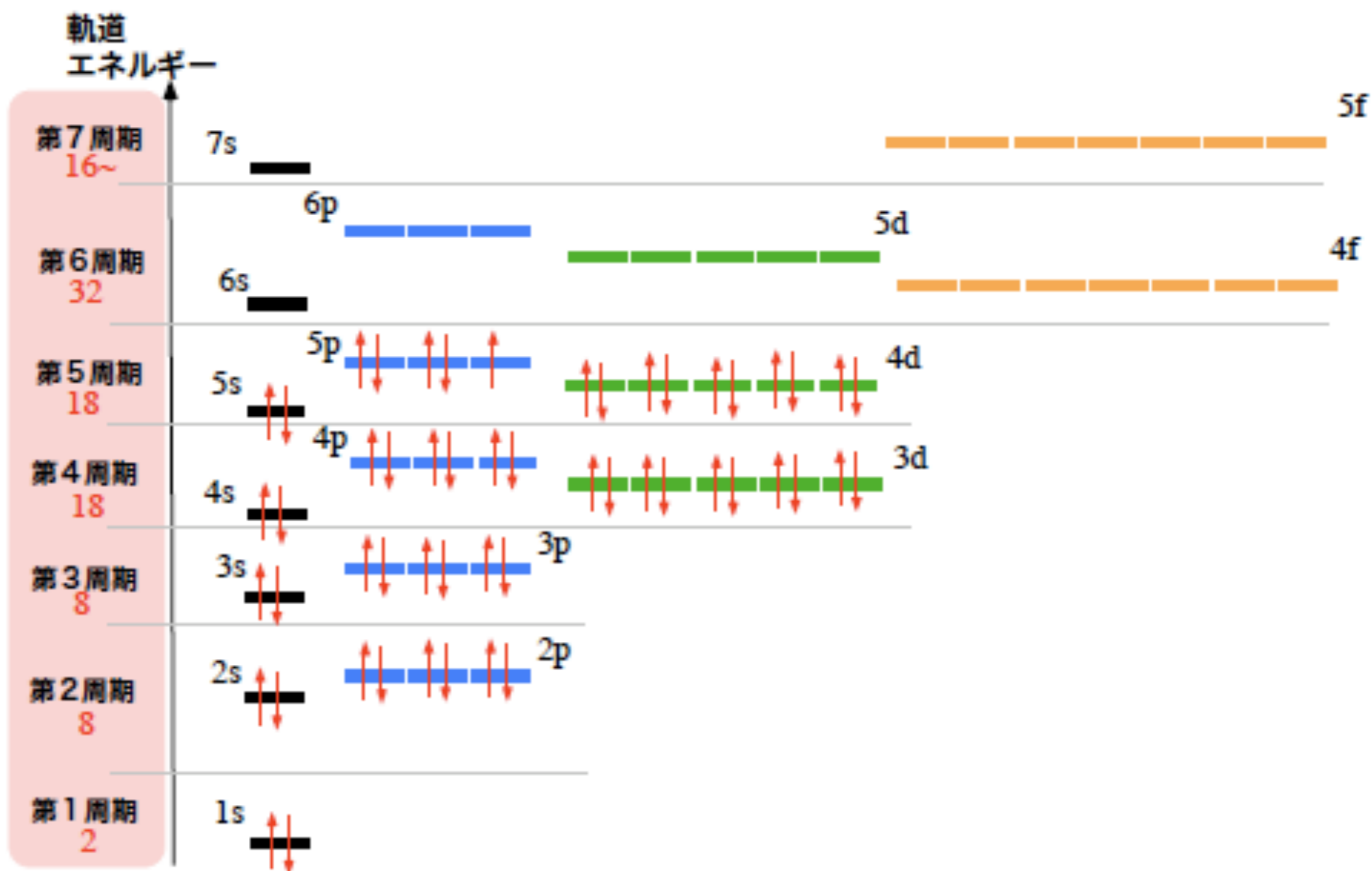
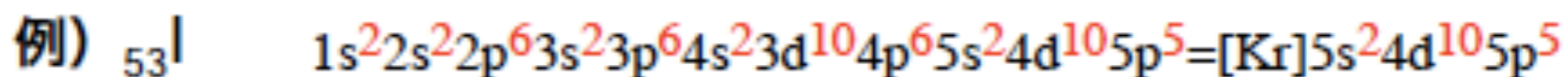


例)  ${}_{15}\text{P}$

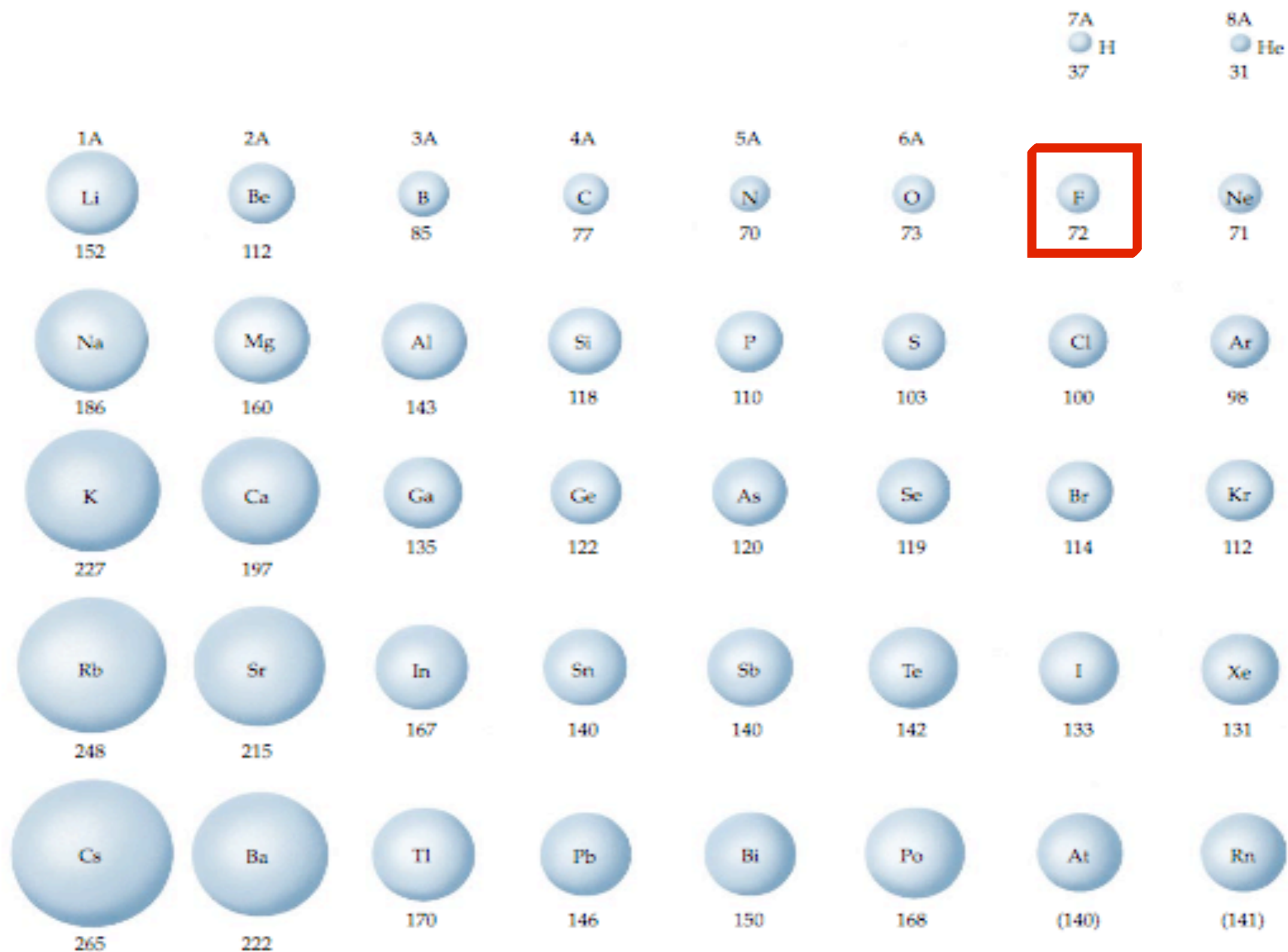


- 1) Aufbau principle (積み上げ原理)
- 2) Hund's rule (フントの規則)
- 3) Pauli exclusion principle (パウリの排他原理)

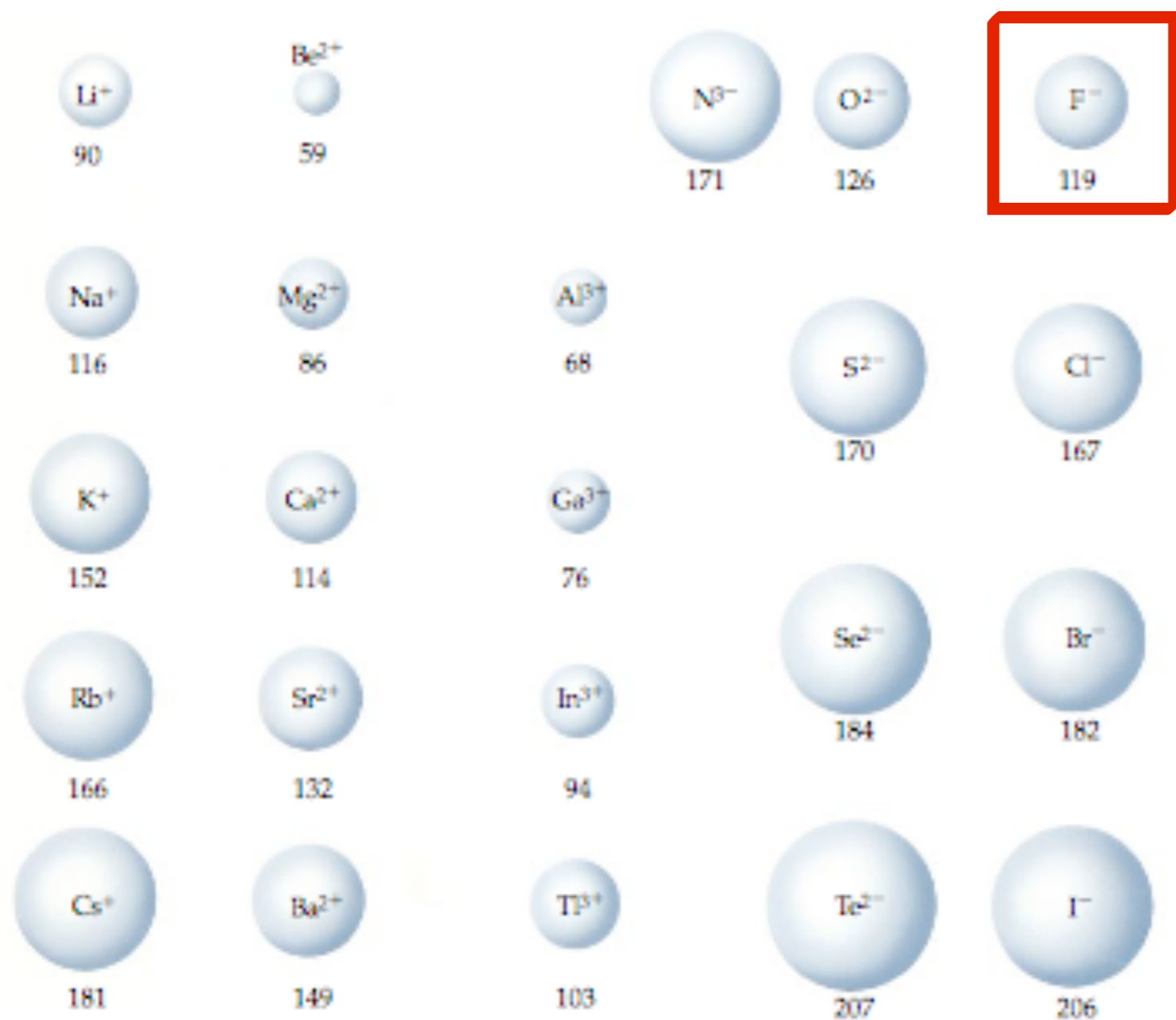
# 電子のつまり方 (例)



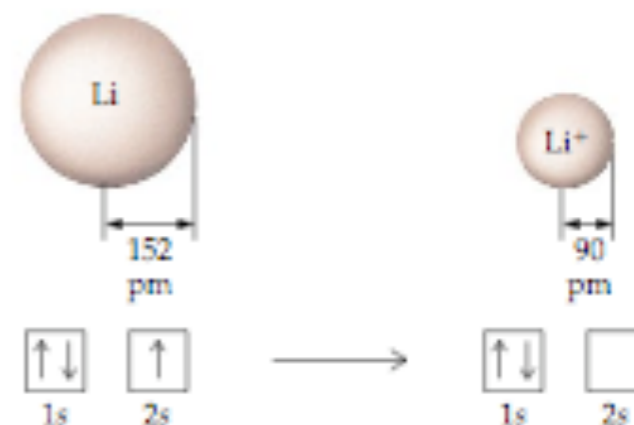
# Atomic radii (原子半径) in picometer ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ )



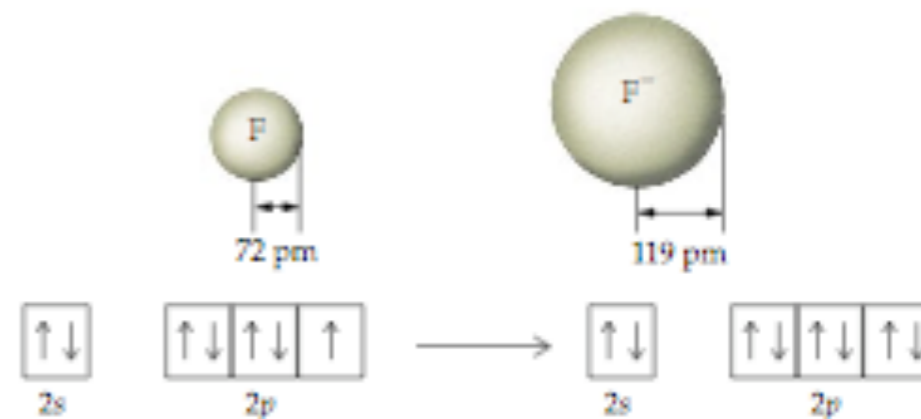
# ionic radii (イオン半径) in picometer ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ )



Li atom (radius = 152 pm)      Li<sup>+</sup> cation (radius = 90 pm)



F atom (radius = 72 pm)      F<sup>-</sup> anion (radius = 119 pm)



竹内 敬人著「人物で語る化学入門」(岩波新書)(2010年3月)

## 序 章 物質は原子からできている

ドルトン／アインシュタイン／ペラン／トムソン／ラザフォード

## 第1章 物質世界の役者たち—元素と原子

### 1 世界をつくる元素

パスカル／ボイル／ラヴォアジエ

### 2 増え続ける元素

アヴォガドロ／ブンゼン／メンデレーエフ／ラムゼー

### 3 あふれ出る元素

マリ・キュリー／モーズリー／小川正孝／シーボーグ

## 第2章 電気と化学の切っても切れない関係

### 1 電気が新しい元素を生み出す

フランクリン／ヴォルタ／デイヴィー／ベルセーリウス

### 2 電気の正体

ファラデー／アレニウス

### 3 電子が原子を結びつける

ボーア／ド・ブロイ／シュレーディンガー／ルイス

### 4 反応は電子のやりとり

ウェーラー／インゴルド／ケクレ／福井謙一／ポーリング

(以下、3-7章、終章 21世紀の化学)



米沢富美子著 「人物で語る物理入門」(上)(下)(岩波新書)  
(2005-2006年)

発見の物語を楽しみながら、物理の基礎がわかる！



科学史(第1章)、力学(第2章&第3章)、  
光学(第4章)、電磁気学(第5章)、  
熱力学・統計力学(第6章)、特殊相対論(第7章)、  
一般相対論(第8章)、量子力学(第9章)、  
宇宙論(第10章)、原子核物理(第11章&第12章)、  
素粒子物理(第13章&第15章)、物性物理(第14章)

- 第 1章 人類と科学との出会い —アリストテレス、アルキメデス、プトレマイオス—
- 第 2章 近代科学の夜明け —コペルニクス、ガリレイ、ケプラー—
- 第 3章 月とりんごを統一する法則 —アイザック・ニュートン—
- 第 4章 光の本質を求めて —クリスティアン・ホイヘンス—
- 第 5章 電気と磁気の謎を追う —ジェームズ・C・マクスウェル—
- 第 6章 エネルギーとエントロピー —ルートヴィヒ・ボルツマン—
- 第 7章 「時空」への旅 —特殊相対性理論— —アルバート・アインシュタイン1—
- 第 8章 空間がひずむ —一般相対性理論— —アルバート・アインシュタイン2—
- 第 9章 「コペンハーゲン精神」の誕生 —ニールス・ボーア—
- 第10章 宇宙の果てを覗く —エドウィン・ハッブル—
- 第11章 原子核物理学を築いた女性たち —マリー・キュリーとリーゼ・マイトナー—
- 第12章 「原爆の父」の刻印を背負って —ロバート・オッペンハイマー—
- 第13章 日本の物理学の揺籃期 —湯川秀樹と朝永振一郎—
- 第14章 情報化社会の開拓者 —ジョン・バーディーン—

朝日選書 549



藤永茂

# ロバート・オッペンハイマー

愚者としての科学者



## 物理学に 罪はあるか。

「原爆の父」、初の本格的評伝

朝日新聞社 ● 定価 1600円(本体1553円)

の死まで続いた。

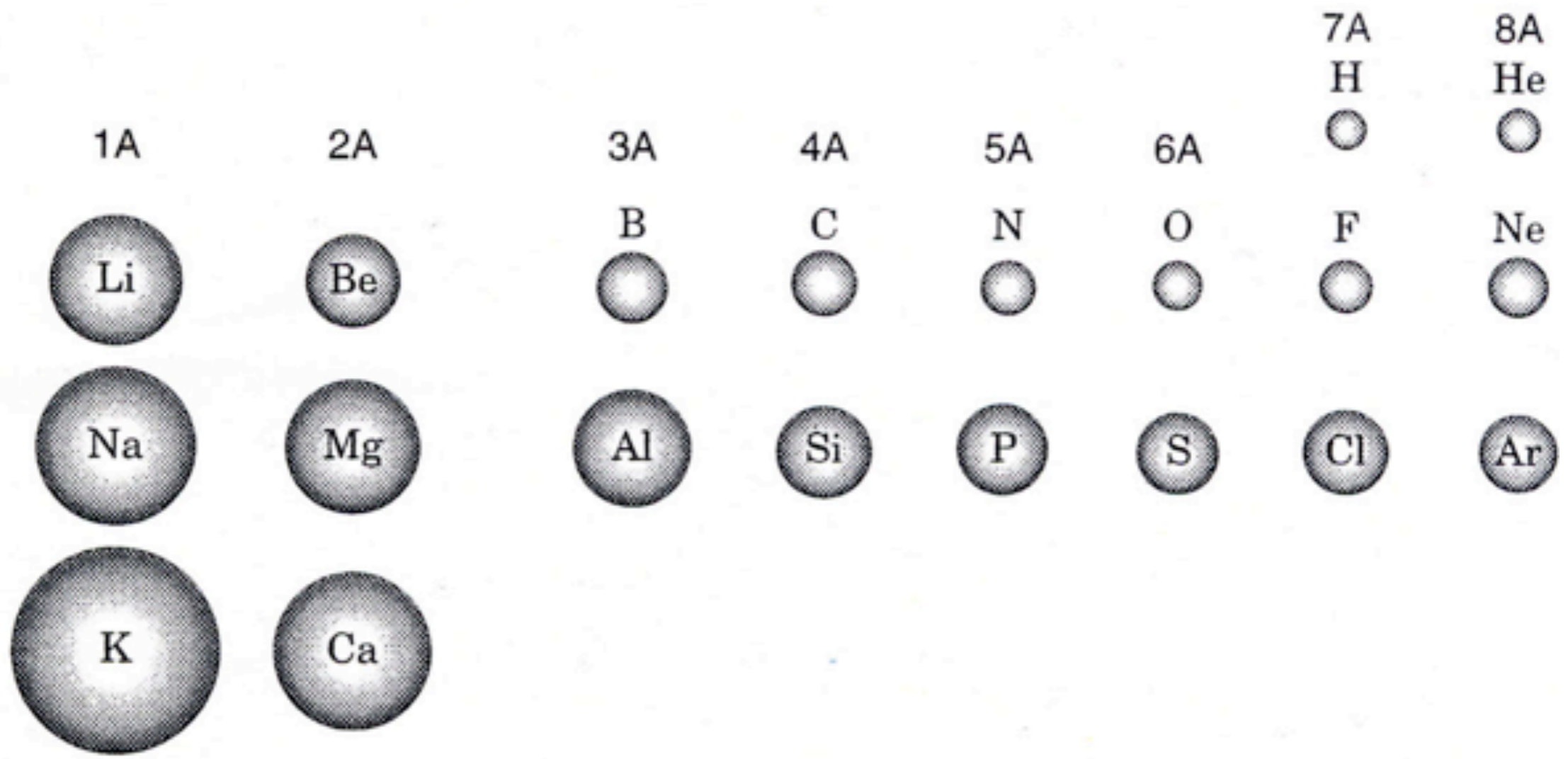
行列力学を発表した時(一九二五年夏)ハイゼンベルクはゲッティンゲン大学のマックス・ボルンの助手だったが、そのボルンが一九二六年の晩春にキャヴェンディッシュ研究所を訪れた。ボルンはオッペンハイマーの「連続スペクトル」の仕事が高く評価し、その研究をゲッティンゲン大学で続けることをすすめた。同年秋、ロバート・オッペンハイマーは当時の量子力学のメッカ、ゲッティンゲン大学に移る。

### 12 原子と原子核

この世界は分割できない極微不変の粒子である原子からできているという考えを具体的に化学の基礎に置いたのは、イギリスの独学の化学者J・ドルトンだった(一八〇五年頃)。第1図(二二三ページ参照)には周期表のはじめから二〇個の原子とウラン原子の大きさが示してある。全部で一〇〇ほどの違った原子があり、それが千変万化のやり方で付いたり離れたりして、私たちの住む世界が営まれている。ひとりぼっちの時は丸い団子のような原子が、他の原子と出会うと、相手に応じ、状況に応じて、個性にあふれた結合をする。ダイナマイトを発明(一八六六年)したノーベルが使ったニトログリセリンも、そのあとで出来た高性能火薬TNTも、H、C、N、Oという四種の団子を適当につなぐと出来あがる。化学者は、こうして物をつくることには熱中したが、団子(原子)の中味を覗いてみようとはしなかった。

一八九六年、H・ベケレルはウランから妙な荷電粒子がとび出してくることに気がついた。原子の

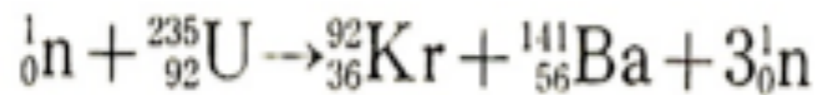
原子と原子核／核分裂連鎖反応



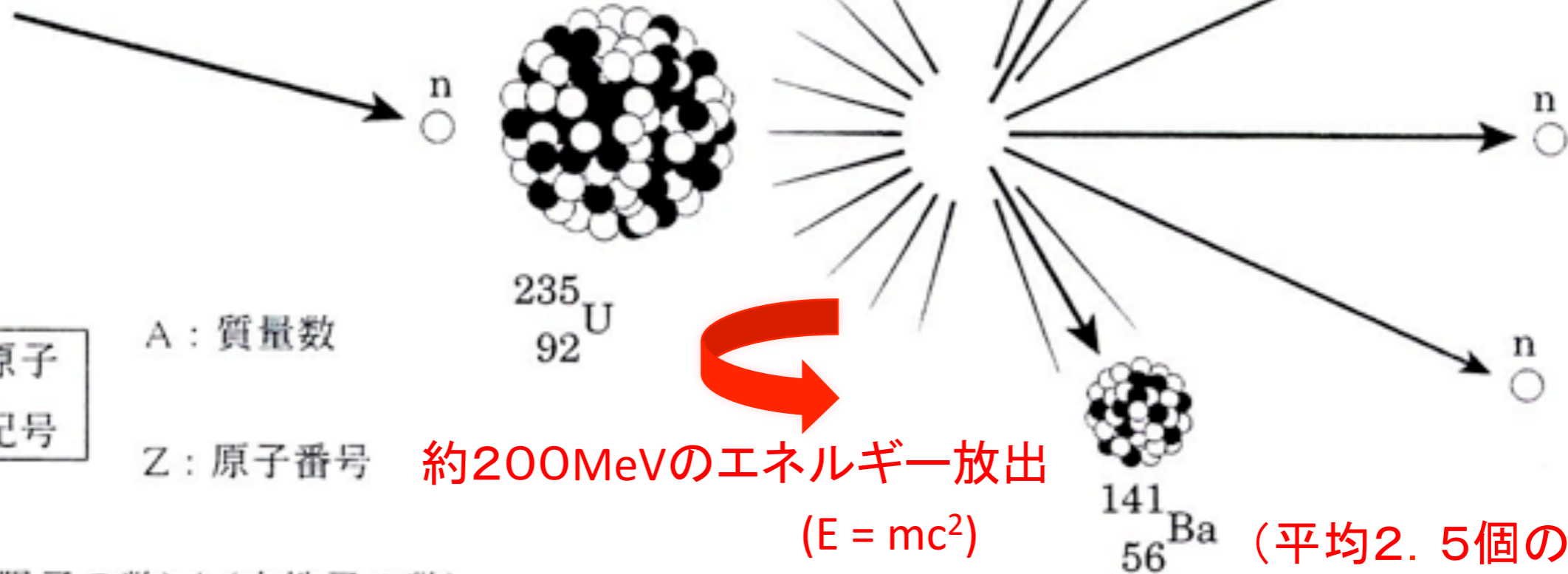
周期表9 2番目

周期表20番目までの原子の大きさとウラン原子の大きさの比較

# 熱中性子を用いたウラン<sup>235</sup>Uの核分裂反応の発見



熱中性子(0.025 eV)



A  
Z

原子 記号
----------

A : 質量数

Z : 原子番号

A = (陽子の数) + (中性子の数)

Z = (陽子の数)

同位体比率

<sup>238</sup>U (99.275 %)

<sup>235</sup>U ( 0.720 %)

約200MeVのエネルギー放出  
(E = mc<sup>2</sup>)

(平均2.5個の  
中性子の発生)  
(核分裂連鎖反応の  
可能性)

第2図 ウラン原子核の分裂

O. ハーン、F. シュトラスマン(1938年12月)

**UF<sub>6</sub> : 65 °C (昇華温度)**



リーゼ・マイトナー（左、物理学者）と  
オットー・ハーン（右、化学者）（1913年）



リーゼ・マイトナー（1946年）  
Lise Meitner (1878- 1968)

**（1933年） アドルフ・ヒトラー政権取得、マイトナー教授職解任**

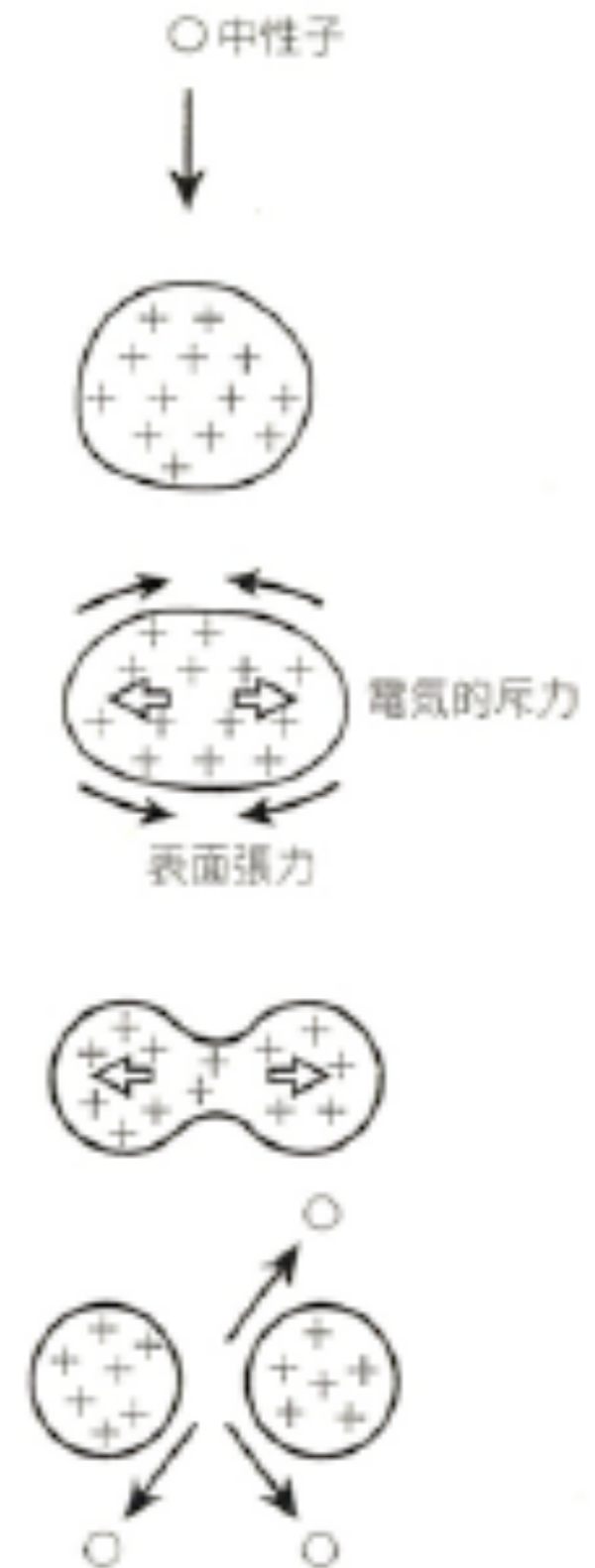
**（1938年） オーストリア併合、マイトナーのスウェーデン亡命**

L.マイトナーとO.フリッシュによる  
N. ボーアの原子核の液滴モデルによる  
ウランの核分裂反応の機構解明  
(1939年1月)

マイトナーによる200MeVの巨大なエネルギー  
放出の計算

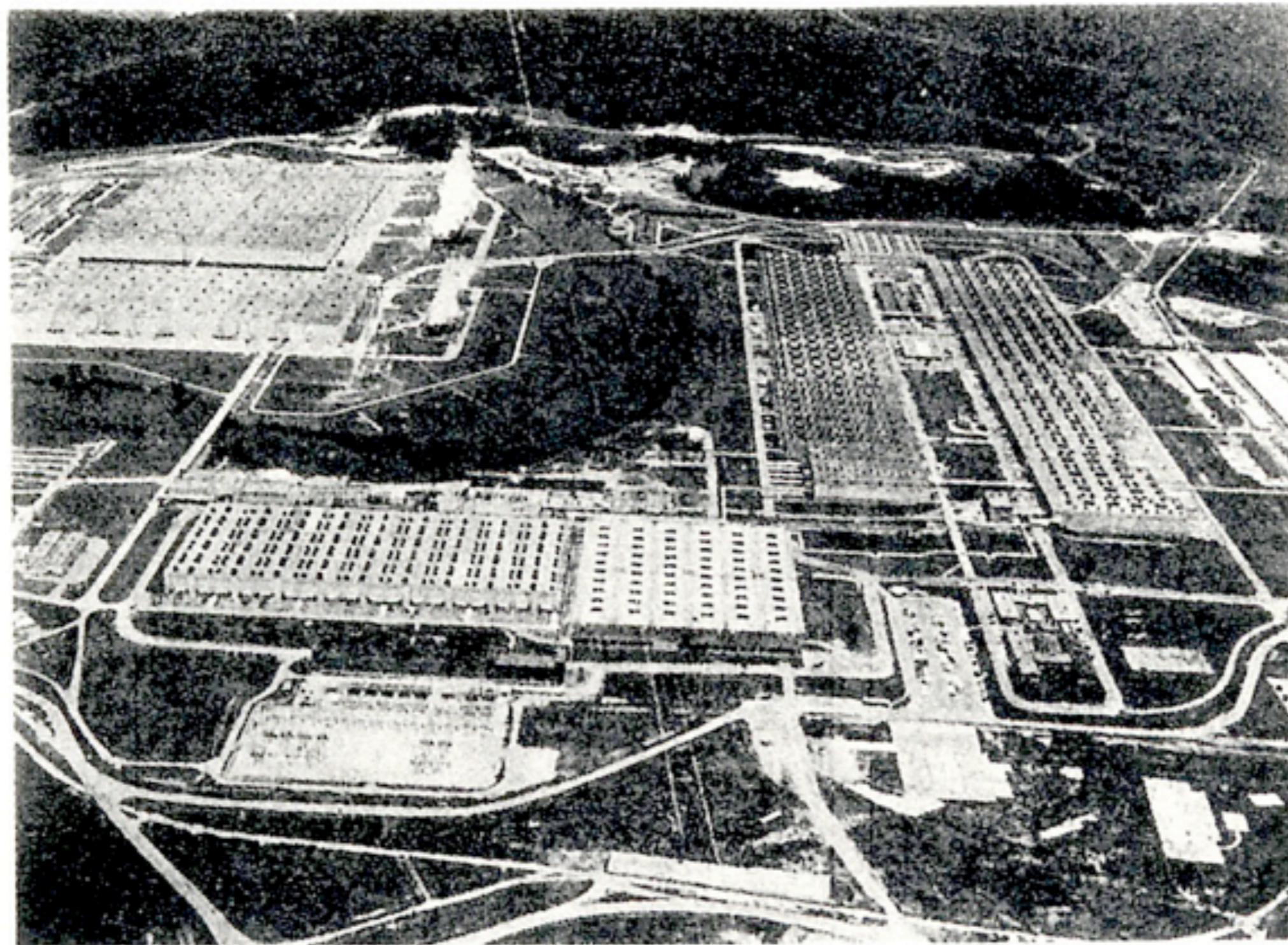
N.ボーアによるアメリカへのウラン核分裂発見の  
ニュースの伝搬、  
亡命ユダヤ系科学者たちによるルーズベルト大  
統領への原爆製造の提言、  
第2次大戦中の米国による「マンハッタン計画  
(原子爆弾製造計画)の開始(1942年8月)

藤永茂著「ロバート オッペンハイマー  
—愚者としての科学者」(朝日選書)





ベルリンのカイザーウィルヘルム研究所で、マイトナーがハーン、シュトラスマンと共に行った実験の装置・器具。ウランの核分裂はこのような簡素な装置で**1938年12月**に発見された。



オークリッジのウラン同位元素分離工場 気体拡散法にもとづいた巨大な施設が建設された。長大な建物は、長さ数百メートル，総床面積20万平方メートルに及んだ。

## ロスアラモス研究所における 原爆開発に関わった物理学者

J. ロバート オッペンハイマー  
研究所長

2年間週6日制6000人の科学  
者と技術者が数万人の事務技  
士関係者と一っしょに二重の鉄  
条網に囲まれた研究所で暮らし  
た。



①ジョン・マンレー  
②ロバート・ウィルソン  
③リチャード・ファインマン  
④ロバート・サーバー  
⑤ロバート・バッカー

ロスアラモスの物理学者たち  
⑥オットー・フリッシュ  
⑦ルドルフ・バイエルス  
⑧ハンス・ベーク  
⑨ジョージ・キスチャコフスキー  
⑩ジョン・フォン・ノイマン

⑪エドワード・テラー  
⑫スタニスロウ・ウラム  
⑬ヴィクター・ワイスコップ  
⑭クラウス・フックス

朝日選書 549



藤永茂

ロバート・オッペンハイマー

愚者としての科学者

の死まで続いた。

行렬力学を発表した時（一九二五年夏）ハイゼンベルクはゲッチンゲン大学のマックス・ボルンの助手だったが、そのボルンが一九二六年の晩春にキャヴェンディッシュ研究所を訪れた。ボルンはオッペンハイマーの「連続スペクトル」の仕事が高く評価し、その研究をゲッチンゲン大学で続けることをすすめた。同年秋、ロバート・オッペンハイマーは当時の量子力学のメッカ、ゲッチンゲン大学に移る。

## 12 原子と原子核

この世界は分割できない極微不変の粒子である原子からできているという考えを具体的に化学の基礎に置いたのは、イギリスの独学の化学者J・ドルトンだった（一八〇五年頃）。第1章（二二三ページ参照）には周期表のはじめから二〇個の原子とウラン原子の大きさが示してある。全部で一〇〇ほどの違った原子があり、それが千変万化のやり方で付いたり離れたりして、私たちの住む世界が営まれている。ひとりぼっちの時は丸い団子のような原子が、他の原子と出会うと、相手に応じ、状況に応じて、個性にあふれた結合をする。ダイナマイトを發明（二八六六年）したノーベルが使ったニトログリセリンも、そのあとで出来た高性能火薬TNTも、H、C、N、Oという四種の団子を適当になくとも出来あがる。化学者は、こうして物をつくることには熱中したが、団子（原子）の中味を覗いてみようとはしなかった。

一八九六年、H・ベクレルはウランから妙な荷電粒子がとび出してくることに気がついた。原子の



物理学に  
罪はあるか。

「原爆の父」、初の本格的評伝

朝日新聞社 ● 定価1600円(本体1553円)

原子と原子核／核分裂連鎖反応



**Disturbing The Universe**  
**宇宙をかき乱すべきか—ダイソン自伝**  
**Freeman Dyson著/鎮目恭夫訳**  
**ダイヤモンド社(1982年)**



(1982)



(2005)

Freeman John Dyson (1923- )



宇宙をかき乱すべきか 〈上〉 〈下〉  
(ちくま学芸文庫) (2006年)





(1982)



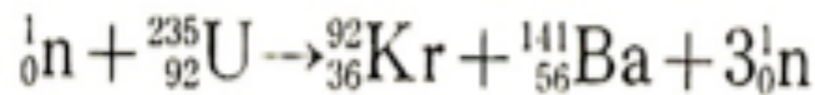
(2005)

Freeman John Dyson (1923- )

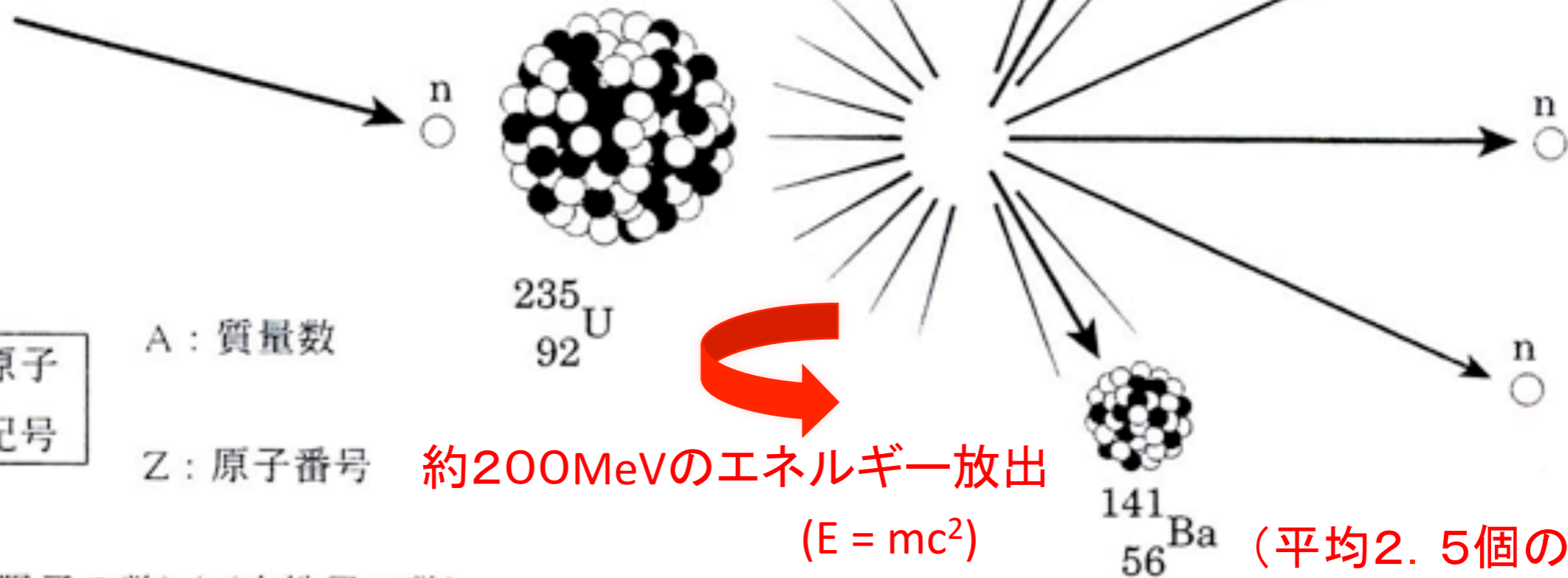
相対性理論と量子力学を量子電気力学的に統合した数式「ダイソン方程式」を24歳で発表し、その後物質の安定性、相転移、重力理論等純粋物理研究の他、地球外知的文明、原子炉設計、核軍縮問題等広汎な分野で研究を続けている知性の巨人による自伝。科学のみならず、哲学、芸術、宗教等への深い造詣に裏打ちされた言葉は、科学・技術のあり方、ヒトという種の未来について叡智に満ち溢れている。宇宙論的視野に立ち、遠大な未来展望を与えてくれる本書は、基礎的な科学教養書の名著として名高い。上巻は、生い立ちからファインマン、オッペンハイマー等一流の科学者たちとの交流などのエピソードを収録。下巻は、科学者の社会的良心、地球外生物の探索、宇宙空間の利用、心と思考の考察などのエピソードを収録。

1923年イギリス、ク로우ソン生まれ。ケンブリッジ大学、コーネル大学大学院卒業。プリンストン高級研究所名誉教授。理論物理学者、宇宙物理学者。1957年アメリカ合衆国に帰化。アメリカ合衆国兵器研究所、国防省、航空宇宙局、軍備管理軍縮局の嘱託を務めた。

# 熱中性子を用いたウラン<sup>235</sup>Uの核分裂反応の発見



熱中性子(0.025 eV)



A  
Z

原子 記号
----------

A : 質量数

Z : 原子番号

A = (陽子の数) + (中性子の数)

Z = (陽子の数)

同位体比率

<sup>238</sup>U (99.275 %)

<sup>235</sup>U ( 0.720 %)

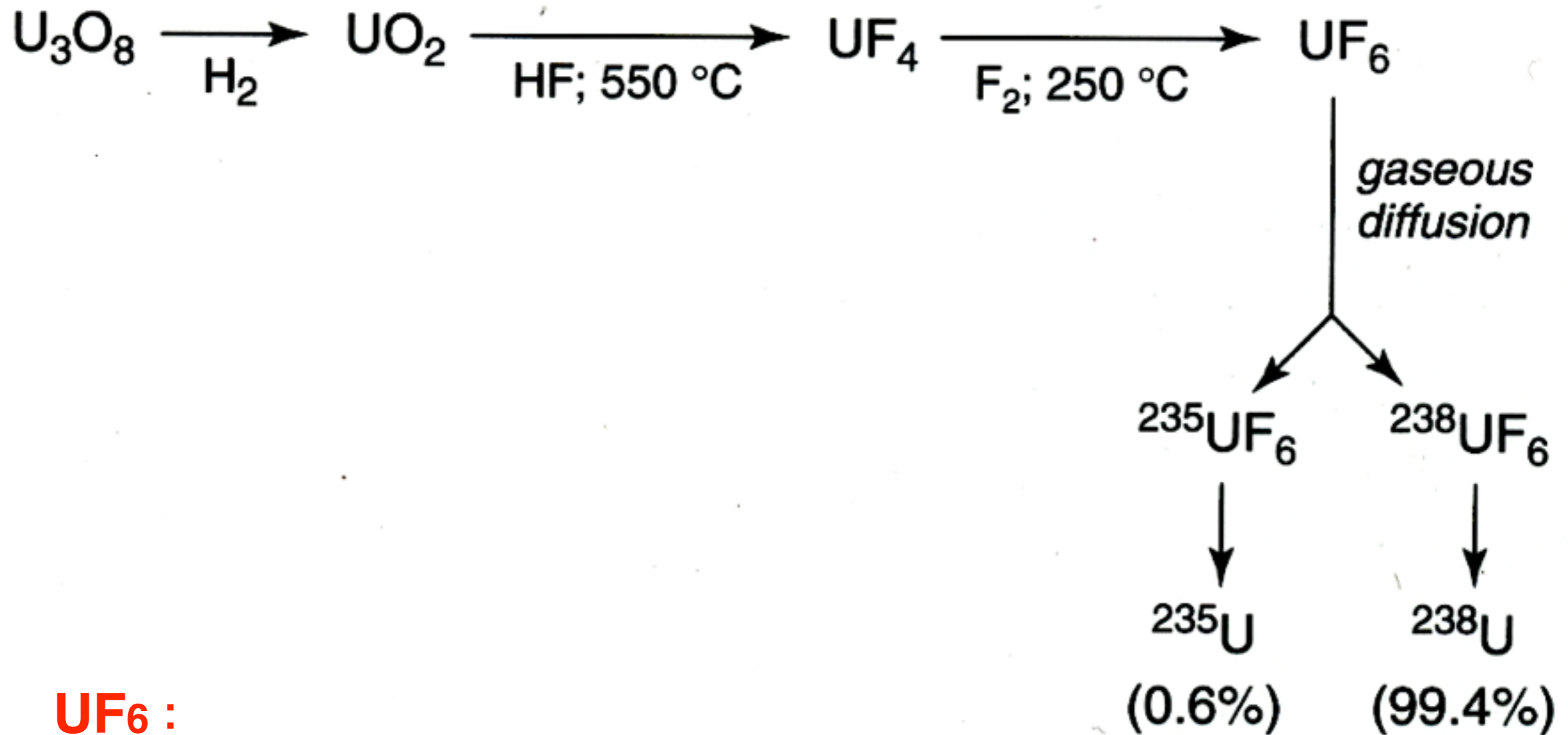
約200MeVのエネルギー放出  
(E = mc<sup>2</sup>)

(平均2.5個の  
中性子の発生)  
(核分裂連鎖反応の  
可能性)

第2図 ウラン原子核の分裂

O. ハーン、F. シュトラスマン(1938年12月)

**UF<sub>6</sub> : 65 °C (昇華温度)**



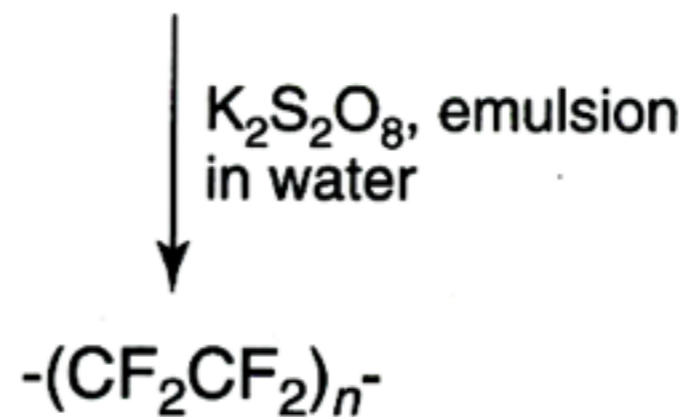
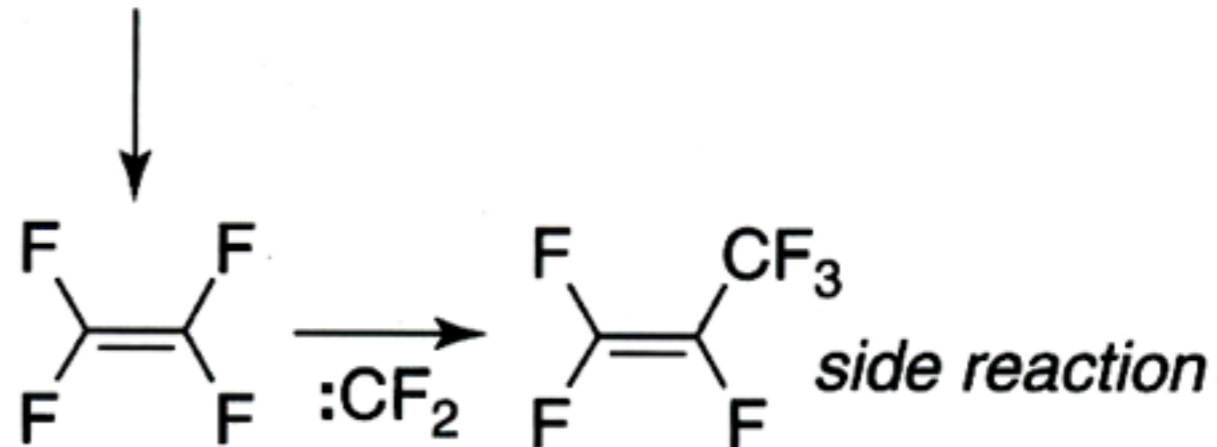
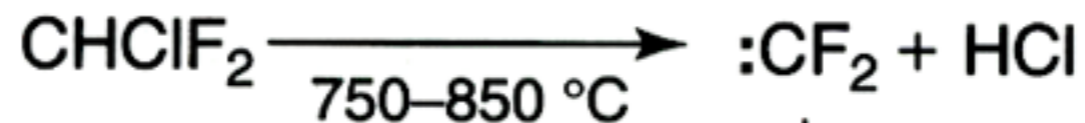
**UF<sub>6</sub> :**

腐食性で昇華性（昇華温度 65 °C）

F<sub>2</sub>分子と同様に酸化力が極めて大きい分子である。

ほとんどの金属を瞬時に酸化し、ほとんどの有機化合物と激しく反応する

**1943年**オークリッジK-25 facilityで行われた大量の気体UF<sub>6</sub>の同位体分離にはNi粉末と組み合わされたPTEF(polytetrafluoroethylene)シールが用いられた。



**PTEF (polytetrafluoroethylene)  
(Teflon)**

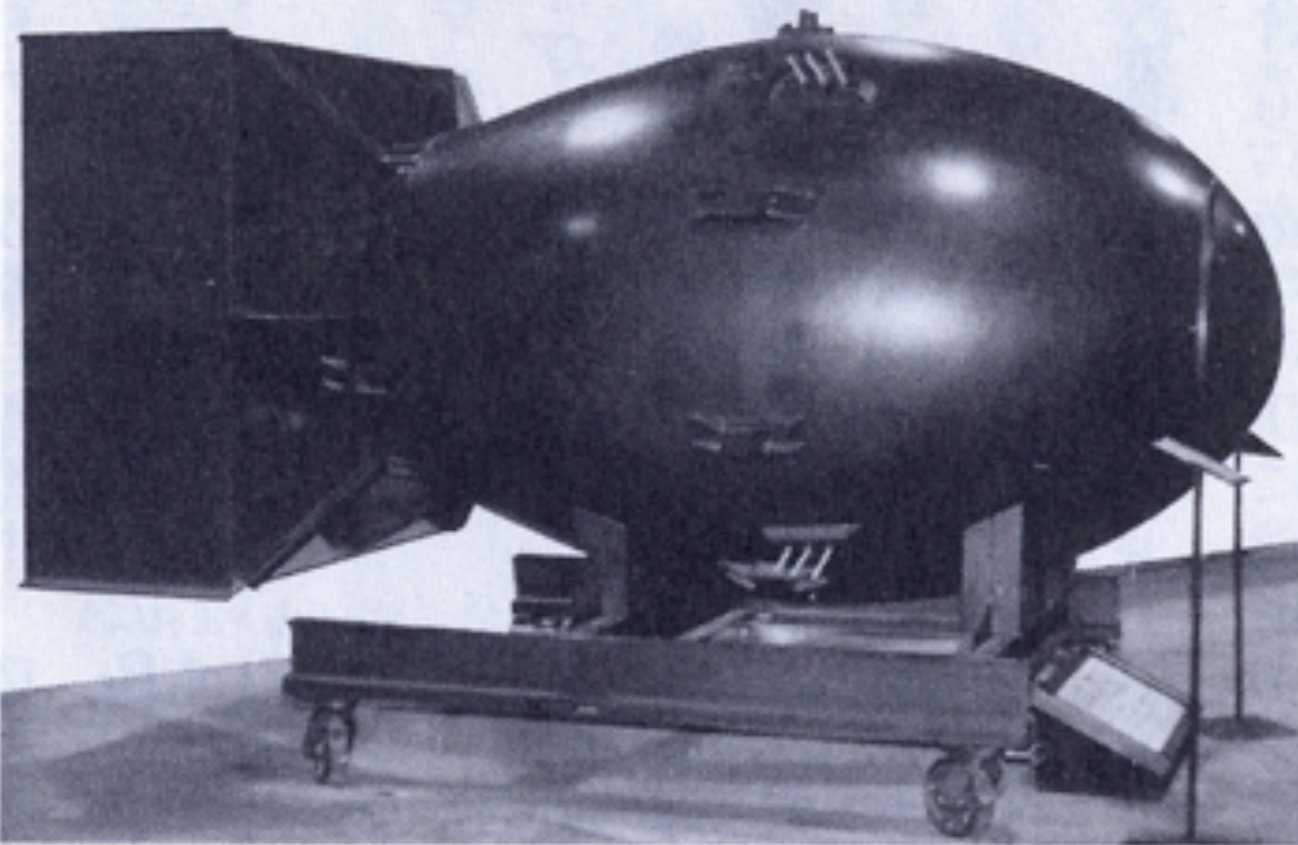
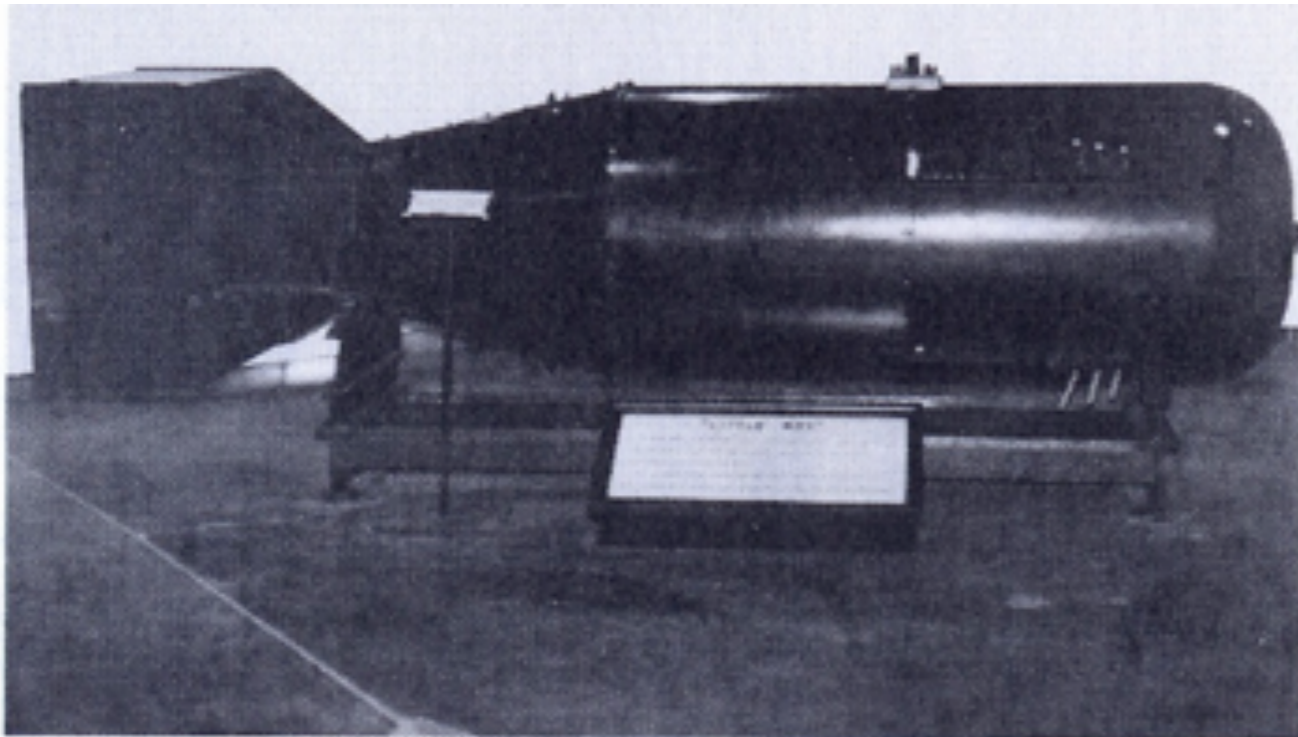
**J.K. Plunkett with a cut cylinder of polymerized tetrafluoroethylene at Du Pont (1938)**



**1945年7月16日**

ニューメキシコ州トリニティ  
実験地(アラモゴード)における  
**プルトニウム型原爆実験**  
(推定爆発力TNT20キロトン)

同じ型の原爆「ファットマン」が  
同年**8月9日に長崎**で使用された。  
**8月6日の広島**では**ウラニウム型**  
原爆「リトルボーイ」が使用された。

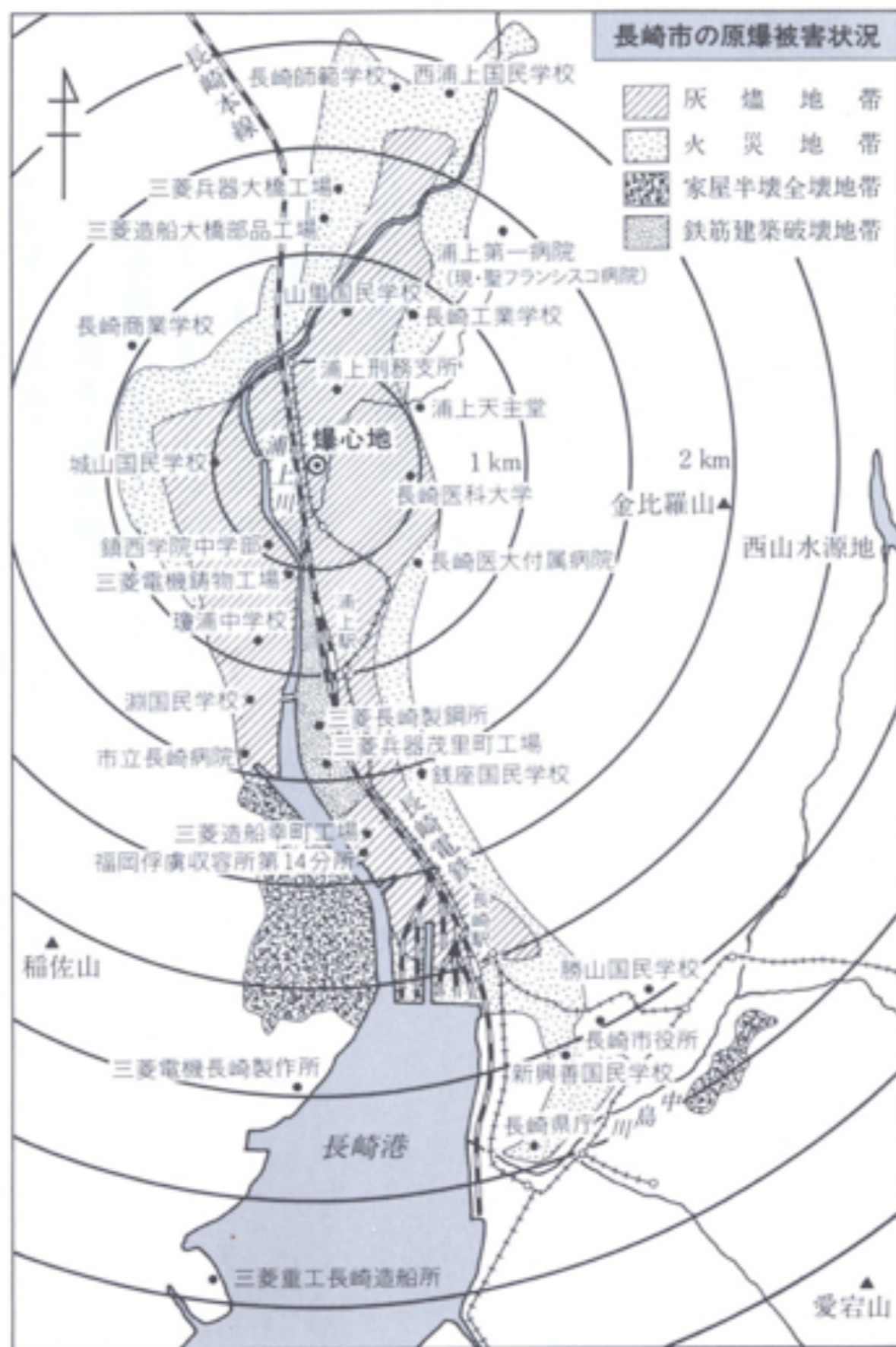


上 = 広島型ウラン爆弾「リトルボーイ」  
下 = 長崎型プルトニウム爆弾「ファットマン」



B29 エノラゲイ(広島)  
リトルボーイ(TNT 15キロトン相当)

B29 ボックスカー(長崎)  
ファットマン(TNT 21キロトン相当)



<http://www.peace-museum.org/welcome.htm>

## 翌日の長崎



山端 庸介長崎撮影メモ (1952)

1945年8月9日、西部軍報道部員**山端庸介**は特命を受け原子爆弾が投下された長崎に向った。

翌10日未明、長崎に入ると先ず長崎地区憲兵隊本部に足を向けた。

市内の状況を把握し、撮影の許可を憲兵隊から受けるためであった。

そして、ここから被爆翌日の長崎の記録がはじまった。

「人間の記憶は年々環境や生活の変化で批判が甘くなったり、誤ったりして行く。

しかし、カメラが把握した当時の冷厳なる事実は、今日でも少しも粉飾されず

八年前の出来事を冷静にそのまま皆様方の前に報告している。」

NHKスペシャル(2008年8月7日放映)  
「解かれた封印～米軍カメラマンが見たNAGASAKI～」

[http://www.youtube.com/watch?v=kLju7NmoHQ4&feature=player\\_embedded](http://www.youtube.com/watch?v=kLju7NmoHQ4&feature=player_embedded)



# トランクの中の日本

JAPAN 1945. IMAGES FROM THE TRUNK  
米従軍カメラマンの非公式記録

photographer  
ジョー・オダネル

Joe O'Donnell

editor  
ジェニファー・オールドリッチ

Jennifer Aldredge

producer  
平岡豊子

Tyoko Hirooka



ジョー・オダネル

Joe O'Donnell

1922年5月、アメリカ・ペンシルバニア州ジョンズタウン生れ。

1941年6月、ペンシルバニア州ジョンズタウン・ハイスクール卒業後、ジョンズタウン・デイリー・トリビューン社で暗室係として働き、その年の12月にアメリカ合衆国海兵隊に志願する。

1942年2月より従軍カメラマンとして、ボストンのマサチューセッツ工科大学などで現像の技術を学び、フロリダ州ペンサコーラをはじめ、国内で航空写真撮影の訓練を受ける。

1945年9月、占領軍のカメラマンとして広島・長崎その他、空爆による日本の都市の被災状況を記録する任務を与えられ、終戦直後の日本へ上陸した。その後、7ヵ月間、軍の記録写真とするために広島・長崎など焦土と化した日本各地を撮影した。

1946年3月、帰国し除隊。私用カメラで撮影したフィルムを自宅へ持ち帰り、その見るにたえない悲惨な写真をトランクにしまう。

1949年7月より、アメリカ合衆国情報局に籍を置き、ホワイトハウス付きカメラマンとしてトルーマン、アイゼンハワー、ケネディ、ジョンソン、ニクソンの5代の大統領に仕えた。「老兵は消えゆくのみ」のマッカーサー、「私には夢がある」と熱っぽく語ったキング牧師、ケネディ暗殺の後、大統領機から血に染まったピンクのスーツで降り立つジャクリン夫人など、数々の歴史的瞬間をカメラでとらえた。

1968年8月、健康上の都合により退職。

1989年、反核を訴えて作られた炎に焼かれるキリスト像に心打たれ、屋根裏にしまい込んだままのトランクを開ける。

1990年8月、原爆写真展をテネシー州ナッシュビルで開く。勇気ある行動と評価される一方、原爆を正当なものと教育されているアメリカ人からは非難される。

1995年夏にスミソニアン博物館で企画されていた写真展は、アメリカ国内の在郷軍人の声、マスコミの論調などによってエノラ・ゲイ以外の展示が中止に追い込まれる。

現在、この写真展を世界で開催し、歴史の証言者として講演活動を続ける。



Joe O' Donnell (1922-2007)

爆心地

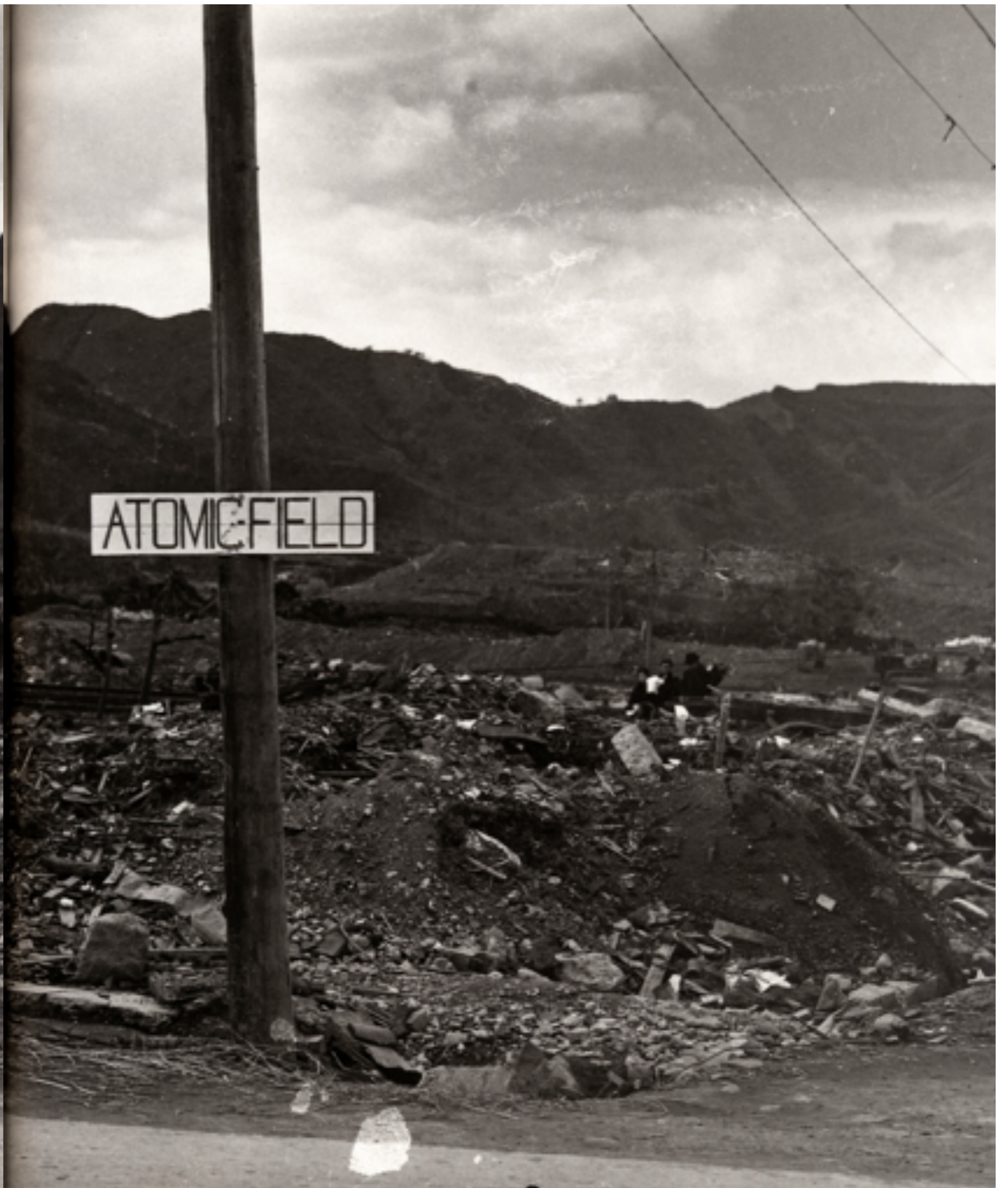
**ground  
zero**





This is an aerial view of Sasebo. Buildings of steel reinforced with concrete seemed like the only safe haven. People filled the rooms from the top floors down. As the fire neared the bottom floor of the structures, flames were sucked into the bottom floor and the buildings became a fiery inferno, roasting those inside.

空から見た佐世保市。鉄筋コンクリートの建物だけが安全な避難場所だと考えたのだろう。詰めかけた人で上から下までどの部屋も満員となった。一階に火が迫ると、吸い込まれた炎はたちまち全体に広がった。地獄絵のような火の海の中で人々は焼け死んで行った。







The children's playground was a pile of rubble and broken bits of debris. After offering them an apple, the oldest grabbed it from my hand; they were starving. But despite their intense hunger, they shared the apple, even the skin and core. I tried not to gag as I watched them eating the black flies which covered the entire apple until it was gone.

瓦礫の山が子供達の遊び場だった。私がりんごを差し出すと一番上の子がもぎ取った。3人とも飢えていたのだ。しかし、空腹にもかかわらず一つのりんごをみんなで分け、皮や芯まで食べた。りんごがなくなるまで一面真っ黒にたかっていたハエも一緒に食べているのを見て、私は思わず吐きそうになった。



Many of these children had lost both parents either to the war or to the bomb. Those who had no other living relatives became both mother and father to the babies. I don't know where they slept, what they ate, how or even if they survived. It is estimated that there were over 6,500 A-bomb orphans in Hiroshima alone.

多くの子供達は両親を戦場か空襲で亡くした。親戚も皆死んでしまった場合、年上の子が小さい弟や妹の父となり母とならなければならなかった。私は子供達がどこに寝て、何を食べていたのか知らない。どうやって生き延びたのか、あるいは果たして生き残れたのかも分からない。原爆孤児は広島だけでも6,500人以上とされている。



#### 着飾った少女

この少女とその母親にキャンディをあげると、私はどうしてこんなに着飾っているのかと尋ねた。母親は英語をほとんど話せなかったが、ジェスチャーと単語を使って、今日は特別な日で自分たちは神社に向かうところだと説明した。また彼女が娘の耳が不自由で何も聞こえないと言うと、不意に悲しみに襲われた私は思わずその理由を聞いた。この母親によると、アメリカ軍の爆撃機が最初に姿を見せると、母親たちは自分たちの子供のもとへ走り、爆音から耳を守るために子供たちの耳に木綿や柔らかい布を詰め込むのであった。しかし不幸なことにある日、この母親は娘のもとに行くのが遅れて、その結果爆音により少女の耳は完全にそして永遠に聞こえなくなったのである。

#### DRESSED LITTLE GIRL

After offering this child and her mother candy, I asked why the little girl was so dressed up. Although her mother spoke little English, through signs and broken words she explained it was a special day and they were going to the shrine. She also told me that the child couldn't hear anything. Saddened by this, I asked what happened. She told me that when American bombers were first sighted mothers would run to their children and stuff cotton or soft cloth into their ears to protect them from the devastating sound. Unfortunately this mother didn't get to her daughter in time, and the bombs left her totally and permanently deaf.



This older boy brought his dead brother to the cremation site to be removed from his back and placed on the hot bed of ashes -- his funeral pyre. The older brother stood at attention like a soldier, never looking down, his chin stern, and only the biting of his lower lip betraying his emotions. Afterwards, he quietly turned and walked away. |

この少年は弟の亡骸を背負って仮の火葬場にやって来た。そして弟の小さな体を背中から下ろし、火葬用の熱い灰の上に置いた。少年は兵隊の様に直立し、顎を引き締め、決して下を見ようとしなかった。ただ、ぎゅっと噛んだ下唇が心情を物語っていた。火葬が終わると少年は静かに背を向け、その場を去った。少年に会うことは二度となかった。



It saddened me to learn that this man had lived in America but was caught by the war when visiting family in Japan. He spoke frankly, "I lost my entire family and most of my friends. They were like you and me, innocent ones, and they did not deserve to die. I can forgive America, but don't ask me to forget. Like planting seeds in the dirt, buildings will rise out of these ashes, but unfortunately not in my lifetime. You tell your people what it was like after the bomb." Now, 50 years later, the burden of my promise to him is being fulfilled.

この人はアメリカに在住していたが、気の毒なことに日本にいる家族を訪問中、戦争に巻き込まれてしまった。彼が率直に語った。「私は肉親を全て亡くし、友人もほとんど死んでしまいました。あなたや私と同じ様に何の罪もない人々です。死に値することは何もしていません。アメリカを許すことはできます。でも忘れることはできません。土に種をまくのと同じで、この灰の中からも新しい建物が出来るでしょう。しかし残念ながらそれは私が死んでからのことです。どうか原爆投下後の様子をアメリカの人々に伝えて下さい。あれから50年。約束を果たすことでやっと肩の荷を下ろすことができる。



With thermal burns over his entire body, he clung to life. His massive burns caused excruciating agony. Watching him suffer and the stench of burned flesh made me sick. I wanted to stop breathing, to stop seeing the maggots and flies feasting on his open wounds. You will see few pictures such as this in my exhibit. I will not exploit these victims again.

全身に火傷を負いつつも必死に生きようとする男性。重度の火傷は耐え難い激痛を走らせる。その悶え苦しむ姿と焼けただれた肉体が放つ臭いで私は気分が悪くなった。息を止めたかった。傷口にわいたウジやハエから目をそらしたかった。この様な写真の展示はほとんど行っていない。被爆者を見世物にするようなことは二度としない。





**1945 Aug Nagasaki Epi Center of A-Bombing**





Outside the window, a grim scene. Inside, life goes on for a new generation of Japanese school children. The true story of a courageous girl who succumbed to radiation sickness, told in the book [A Thousand Cranes](#), is just one way Japanese people choose to remember the ongoing tragedies of Nagasaki and Hiroshima. Remembering, for we cannot, we must not, let anyone become the victim or the attacker again.

窓の外に広がる厳しい現実。だが、小学校の教室の中では次世代の子供達の生活が息づいている。『千羽鶴』という本の中に、原爆病に倒れた勇気ある少女の実話が載っている。今なお続く長崎と広島を忘れないための一つの方法である。二度とこのような犠牲者を出すことはできないし、出してはならない。そのためにも忘れてはならないのだ。



Children followed me everywhere, for they knew marines had candy, chewing gum, and food. This picture shows a typical scene with a young marine handing out sweets. Japan's food supply had been cut off from the Pacific for more than a year, and ships from Asia, Korea, and China had been sunk by our planes. The Japanese were starving.

どこに行っても子供達がついて来た。海兵隊員がキャンディーやガム、その他の食べ物を持っていることを知っていたからだ。この写真は若い海兵隊員が甘いものを子供達に分けているところで、当時よく見かけた光景である。日本への太平洋経由の食料補給は既に1年以上断ち切られており、アジア、韓国、中国からの輸送船も米軍の爆撃機によって撃沈されていた。日本人は飢えていた。

Locked up in this trunk, were 300 negatives of the pictures I took during the 7 months I was stationed in Japan, September 1945 to March 1946. I was just 23 at that time, with a camera in my hand I roamed through Hiroshima, Nagasaki and other cities— I met so many innocent people badly injured or burned. I strongly feel now, that the story of what I witnessed, should be told.



このカバンには、1945年9月から翌1946年3月にかけての7か月間にわたって撮り続けた300枚の写真のネガがしまいい込まれていた。まだ23歳だった私がカメラを手にして駆け巡ったヒロシマ、ナガサキ……。そしてそこで出会った傷ついた人々。私はあの体験を語り伝えなければならぬと思った。





屋根裏部屋のトランクを開け、  
写真に見入るジョー・オダネルとジェニファー・オールドリッチ。



<http://www.japanprobe.com/2008/08/08/joe-odonnells-photos-of-nagasaki/>

Joe O' Donnell  
2007年8月6日死去  
(87歳)



Tyge O'Donnell(middle) with Hibakushas Mr. Hayasaki(left) and Mr. Taniguchi(right)



マリー・キュリー



International Year of  
**CHEMISTRY**  
2011

国際化学年2011のロゴ

1911年マリー・キュリー、ノーベル化学賞受賞100周年  
スローガンは「化学、私たちの生命、私たちの未来」



Chemistry -  
Our life,  
Our future

日本委員会のロゴ

**2011年 UNESCO国際化学年**  
「化学、私たちの生命、私たちの未来」  
<http://www.chemistry2011.org>

マリー・キュリーのノーベル化学賞  
(ラジウムとポロニウムの発見) から  
100周年

物質の科学である化学はいたるところに存在する。  
気体、液体、固体、プラズマなど、すべての既知物質は、  
さまざまな化学元素や元素化合物で構成されている。

化学は生命、特に物質の構成要素、エネルギー、さらに  
生命そのものの構成要素を解明しようとするとき、化学はすべ  
ての科学と結びつく。(UNESCOイリナ・ボコヴァ事務局長)

この100年の間に化学においてめざましい発見や発明がなれ、その成果を活かして数々の優れた技術が生まれた。  
私たちの豊かな物質文明は多くの化学産業技術に支えられている。  
20世紀における人類の平均寿命の伸長への貢献は特筆に値する。

しかし、現在、我々は人口爆発に端を発し、資源の枯渇、気候変動、環境劣化、貧困をはじめとするさまざまな地球規模の問題に直面している。

科学が人類の生存に果たすべき役割は何か？  
真理を追究する本質は不変だが、科学と社会のかかわりは時代の宿命である。

化学界、産業界も社会の求めに応じて、今一度あり方を見つめ直す必要がある。

(野依良治 世界化学年日本委員会委員長、理化学研究所理事長、  
2001年ノーベル化学賞受賞者)

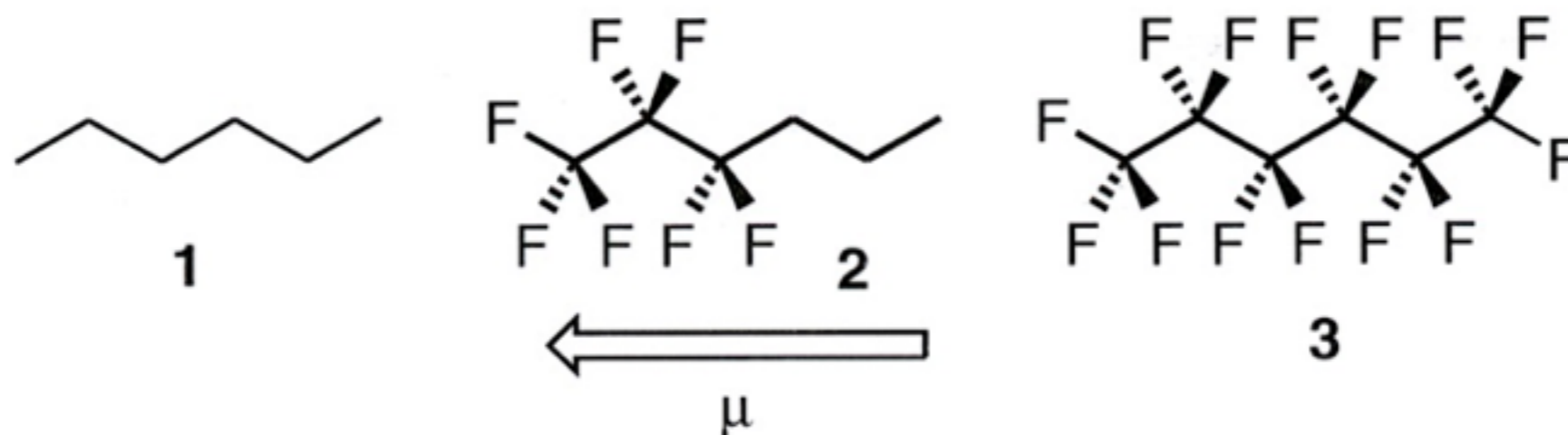
**Table. Comparison of several properties of C-X bonds and C-C bond**

X		H	F	Cl	Br	I	C
結合長C-X <sup>a</sup>	bond length	<u>109</u>	<u>138</u>	177	194	213	-
結合エネルギー <sup>b</sup>	bond energy	<u>98.0</u>	<u>115.7</u>	77.2	64.3	50.7	<u>~83</u>
電気陰性度(-)	electronegativity	<u>2.20</u>	<u>3.98</u>	3.14	2.96	2.66	<u>2.55</u>
双極子モーメント <sup>c</sup>	dipole moment	<u>(0.4)</u>	<u>1.41</u>	1.46	1.38	1.19	-
van der Waals radius <sup>d</sup>		<u>120</u>	<u>147</u>	175	185	198	-
原子分極率 $\alpha^e$	atomic polarizability	<u>0.667</u>	<u>0.557</u>	2.18	3.05	4.7	-

a) pm, b) kcal mol<sup>-1</sup>, c)  $\mu(\text{C-X})$  (D), d) pm, e) 10<sup>-24</sup> cm<sup>-3</sup>

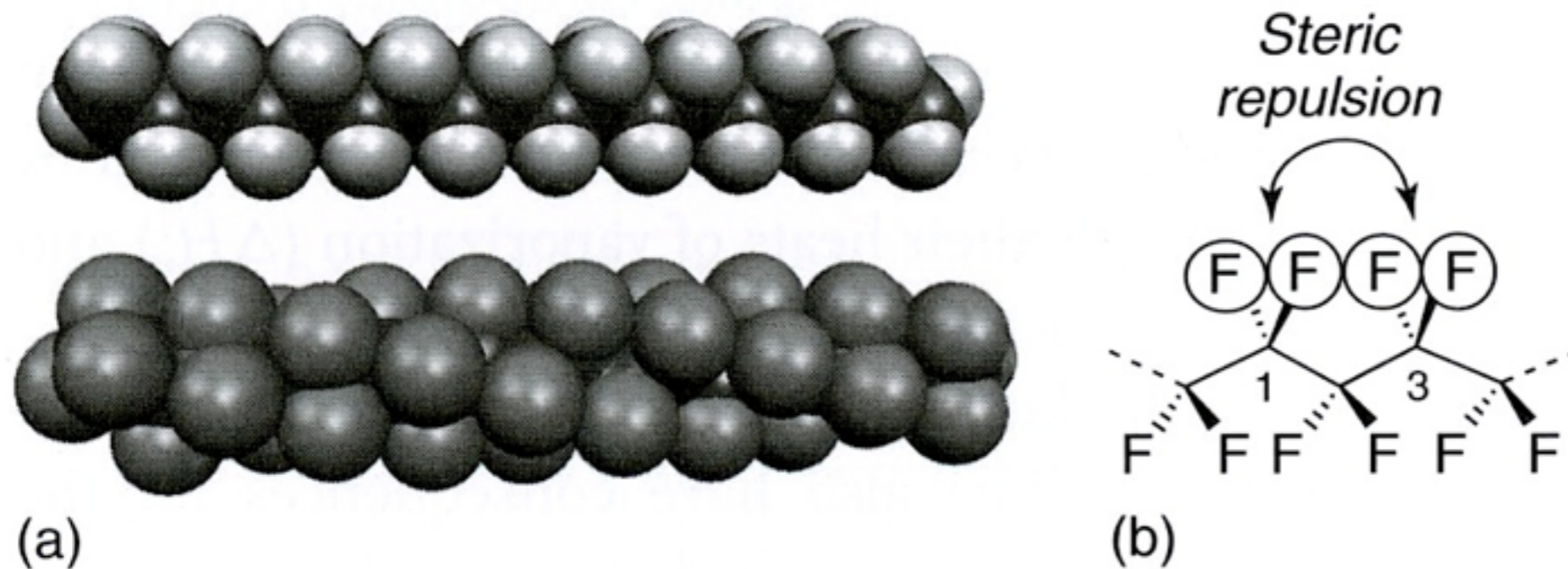
dielectric const. C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> (1.69) **vs** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (1.89) **vs** C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (5.99)

**Table 1.4** Comparison of selected physicochemical properties of *n*-hexane (**1**) and its perfluorinated (**3**) and semifluorinated (**2**) analogs [36].

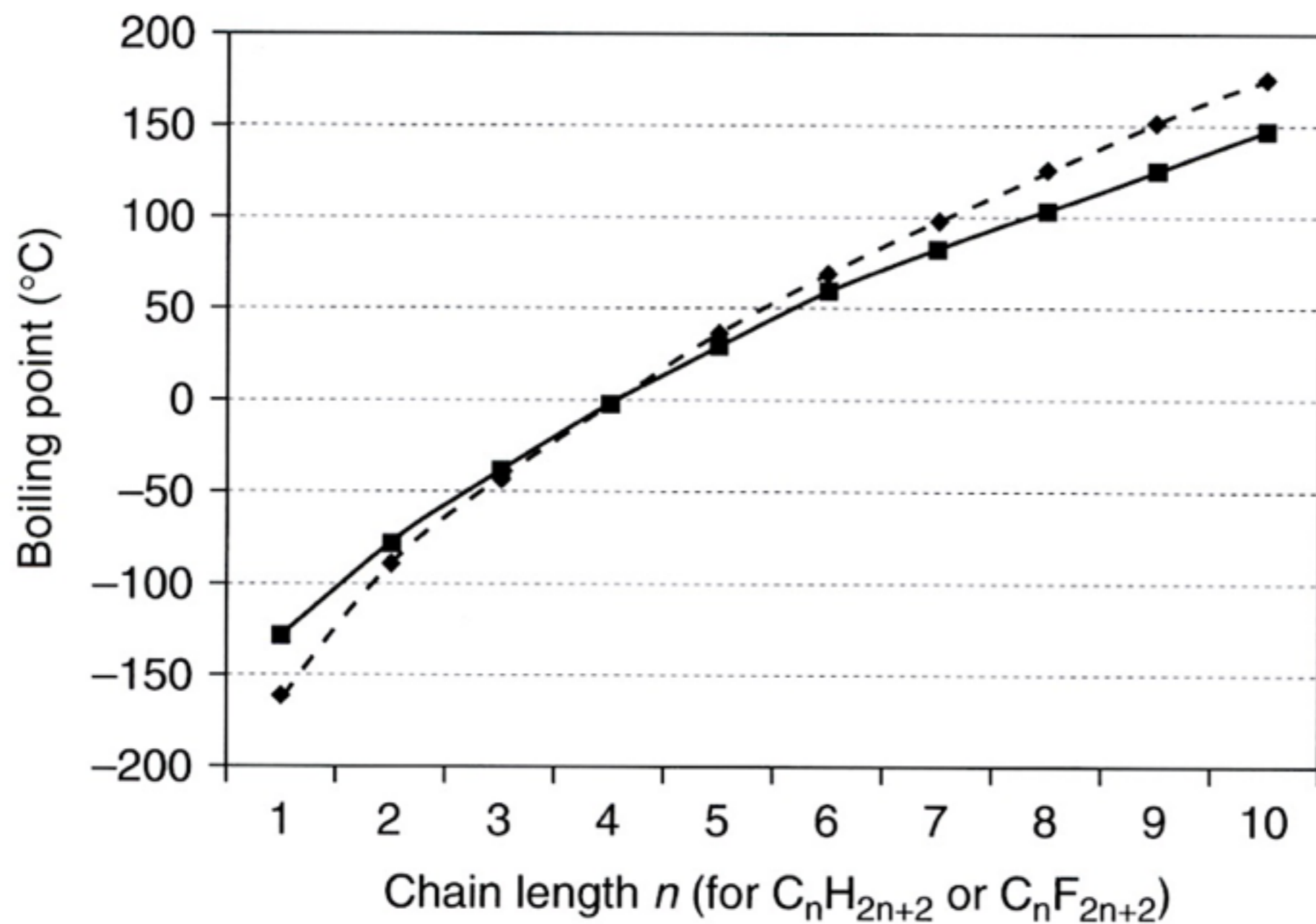


Property	1	2	3
B.p. ( $^{\circ}\text{C}$ )	69	64	57
Heat of vaporization, $\Delta H_v$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	6.9	7.9	6.7
Critical temperature, $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	235	200	174
Density, $d^{25}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0.655	1.265	1.672
Viscosity, $\eta^{25}$ (cP)	0.29	0.48	0.66
Surface tension, $\gamma^{25}$ ( $\text{dyn cm}^{-1}$ )	17.9	14.3	11.4
Compressibility, $\beta$ ( $10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ )	150	198	254
Refractive index, $n_D^{25}$	1.372	1.190	1.252
Dielectric constant, $\epsilon$	1.89	5.99	1.69

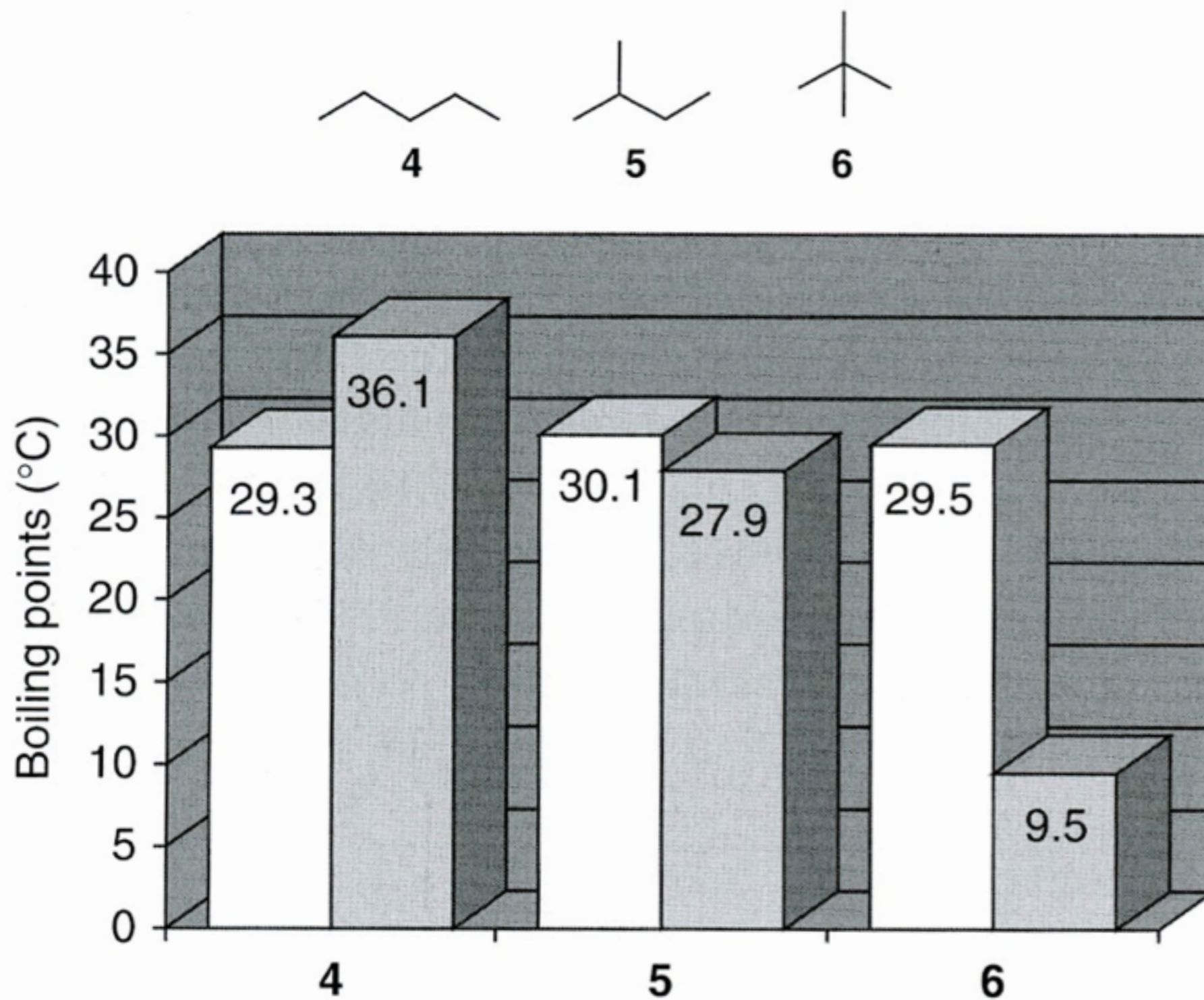
# オクタデカンのジグザグ構造と ペルフルオロオクタデカンの螺旋構造



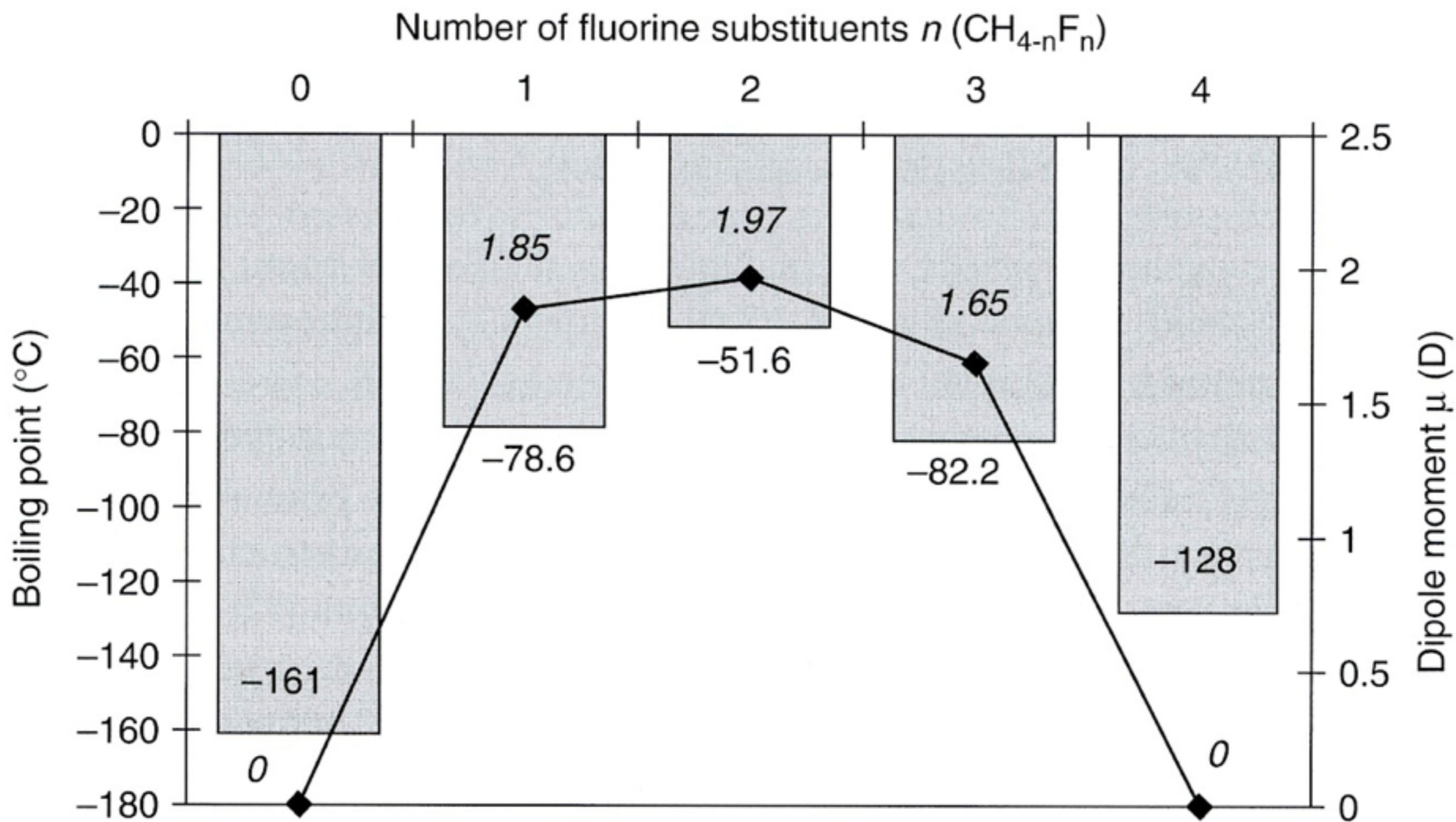
**Figure 1.2** The zigzag conformation of octadecane (a) compared with the helical perfluorooctadecane (b), modeled at the PM3 level of theory [39, 40].



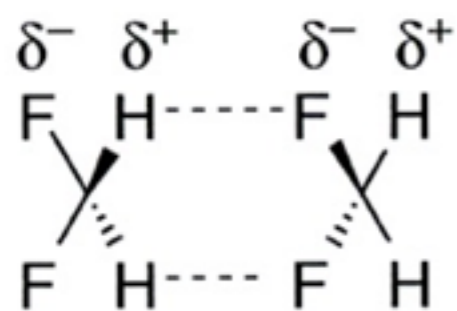
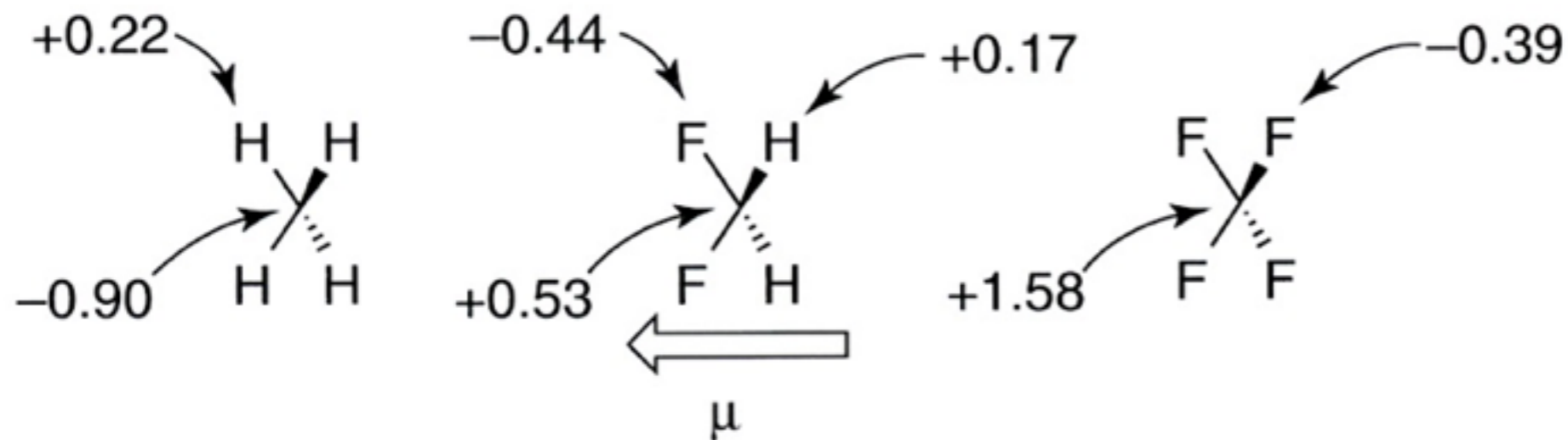
**Figure 1.3** The boiling points of homologous alkanes (◆) compared with those of the corresponding perfluoroalkanes (■) [36].



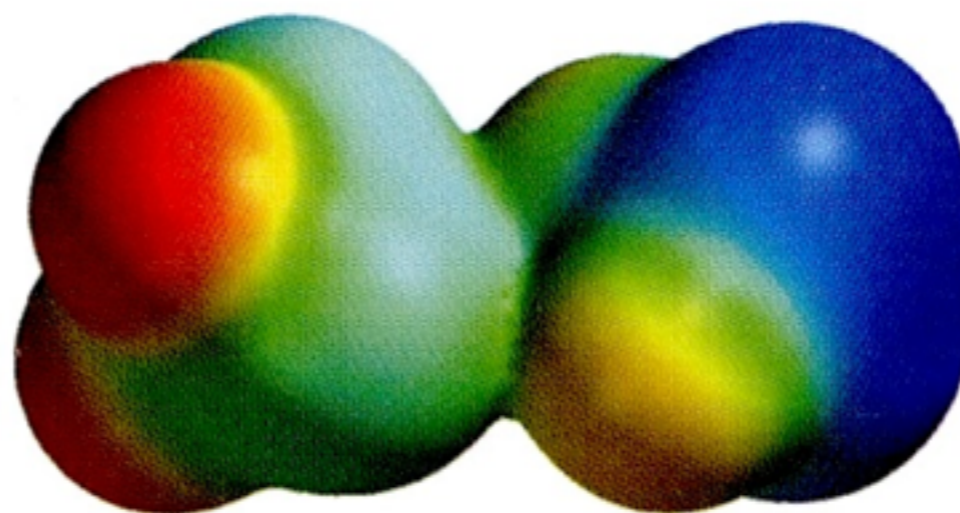
**Figure 1.4** Boiling points of linear and branched isomers of perfluoropentane (white bars) and pentane (gray bars) [36].



**Figure 1.5** Boiling points (gray bars) and dipole moments (D) ( $\blacklozenge$ , numerical values in italics) of methane and the different fluoromethanes  $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$  [36].



(a)

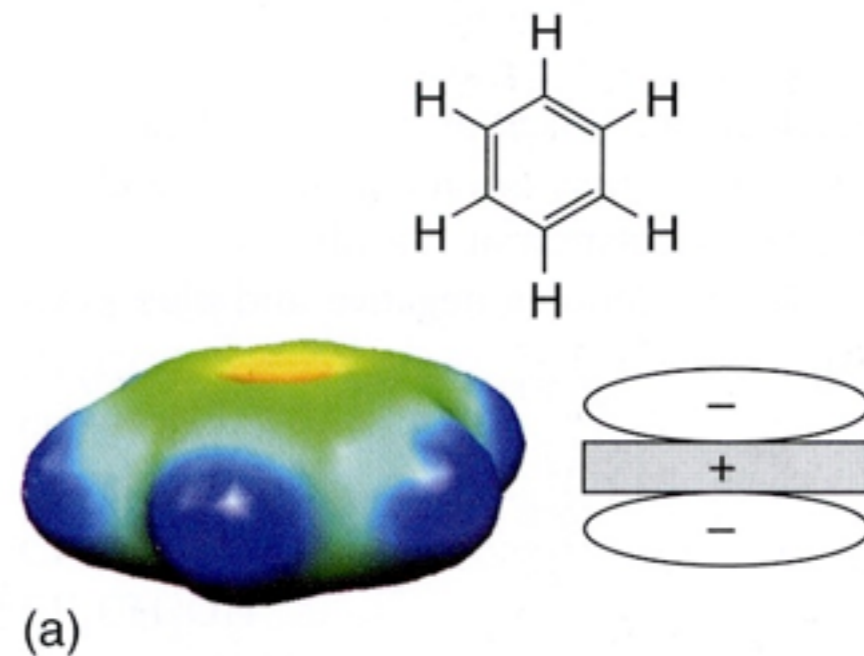
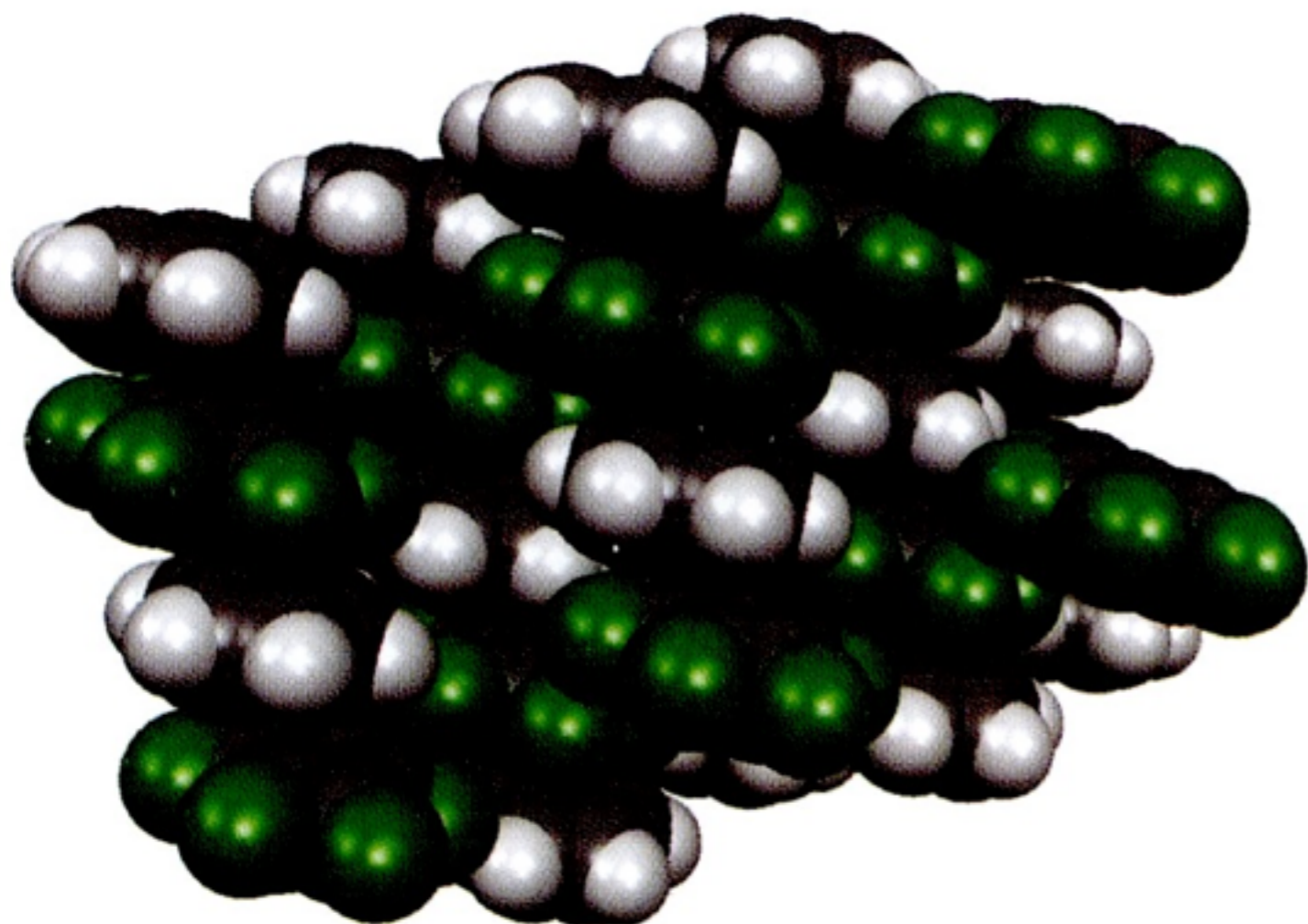


(b)

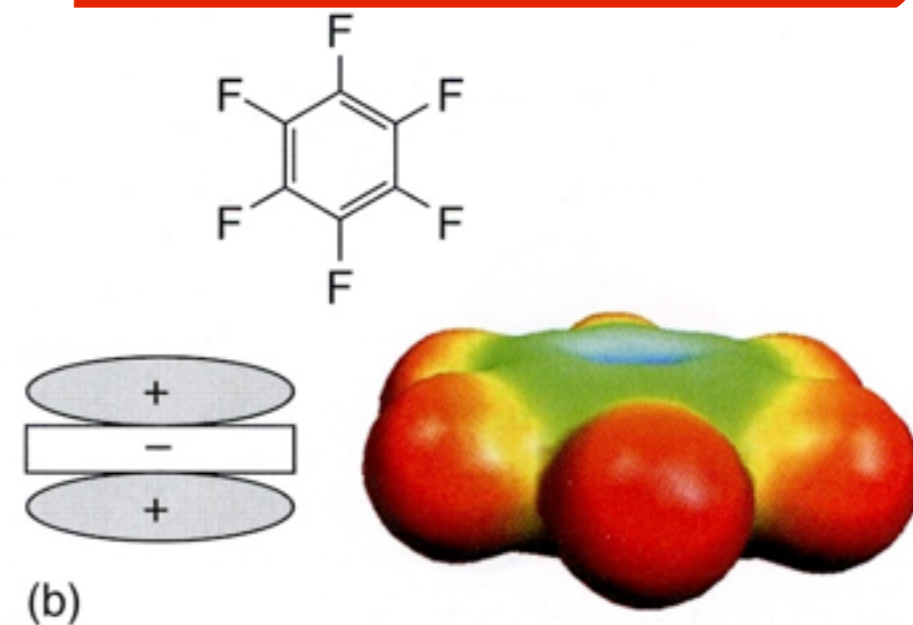
**Figure 1.6** (a) Comparison of the distribution of natural partial charges  $q$  (e) on  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , and  $\text{CF}_4$  (MP2/6-31+G\*\* level of theory) [46] and (b) the calculated structure (AM1) of a doubly

hydrogen-bridged difluoromethane dimer. The electrostatic potential (red denotes negative and blue positive partial charges) is mapped on the electron isodensity surface [40].

quadrupole moment  
四重極モーメント



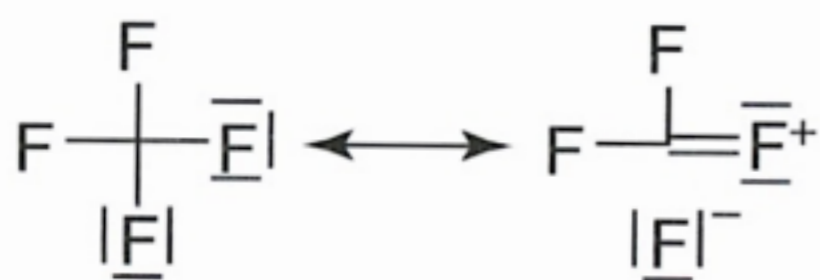
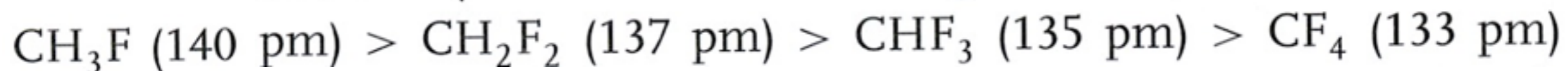
$$-29.0 \times 10^{-40} \text{ C m}^{-2}$$



$$+31.7 \times 10^{-40} \text{ C m}^{-2}$$

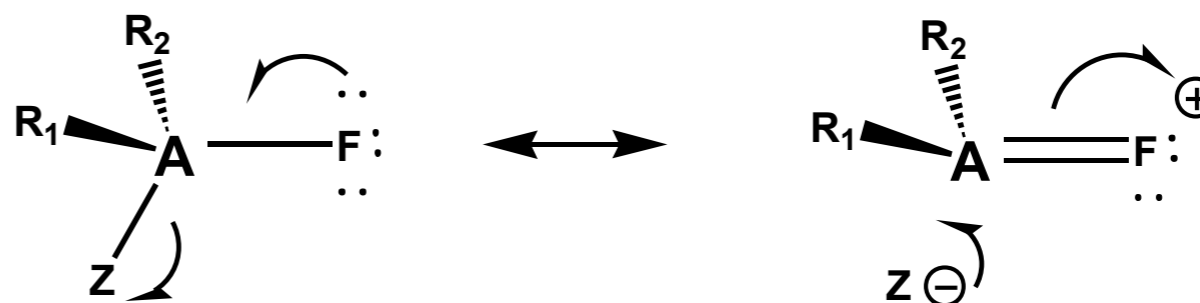
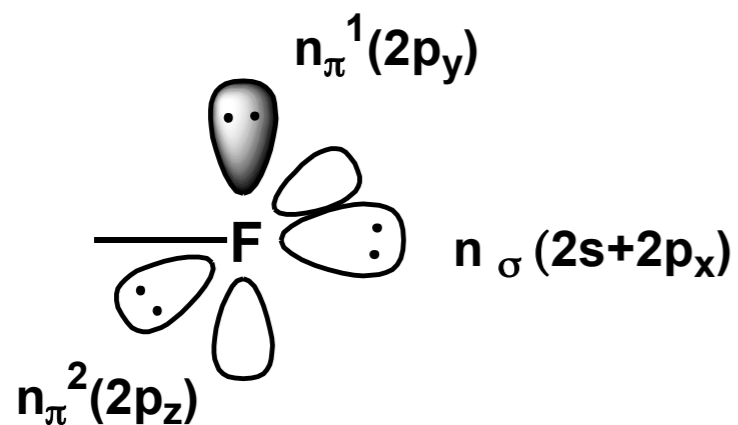
**Figure 1.7** X-ray crystal structure of the benzene–hexafluorobenzene 1:1 complex, measured at 30 K in the lowest-temperature modification [49b].

## C-F Bond Length calculated by MP2/6-31+G(d,p):



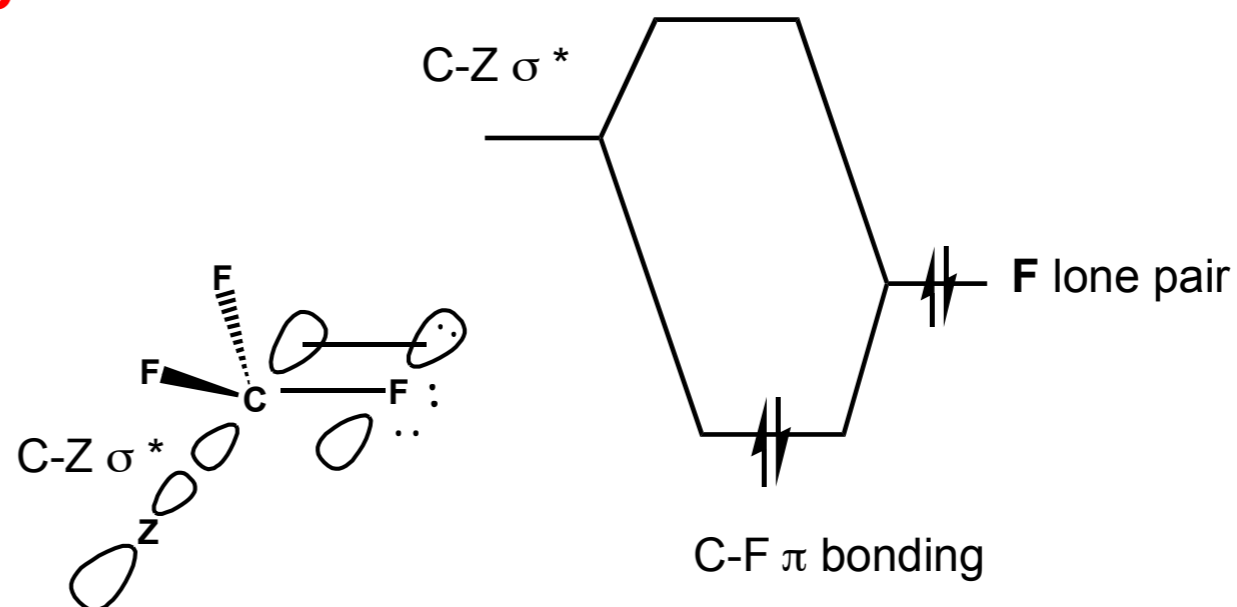
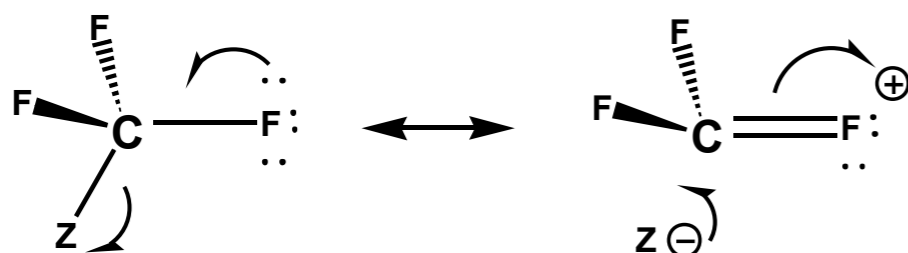
**Figure 1.9** Resonance stabilization of the carbon–fluorine bond in tetrafluoromethane, and electrostatic and steric shielding against nucleophilic attack on the central carbon atom. The electrostatic potentials are mapped on the electron isodensity surface (calculation at the MP2/6–31+G\* level of theory [40, 46]; red denotes negative and blue positive partial charges).

# Positive (Fluorine) Hyperconjugative Stabilization of A-F Bond



delocalization of lone pair( $n_{\pi}$ ) electrons on fluorine atom into A-Z  $\sigma^*$  bond

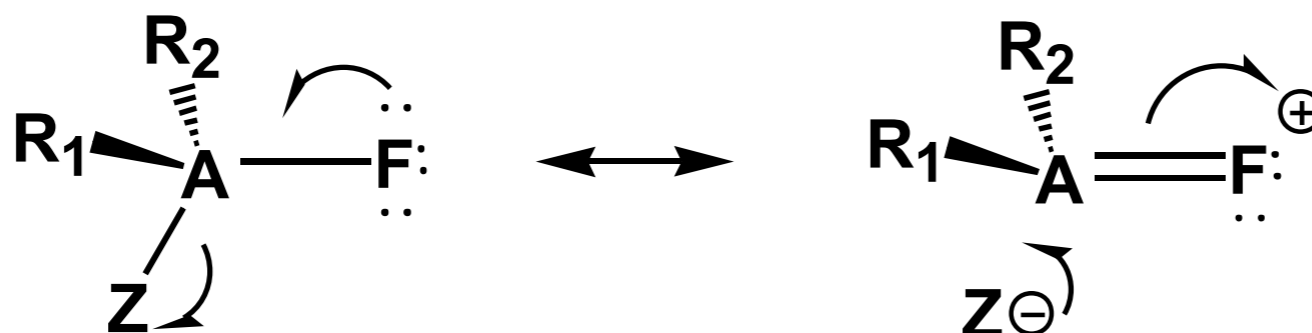
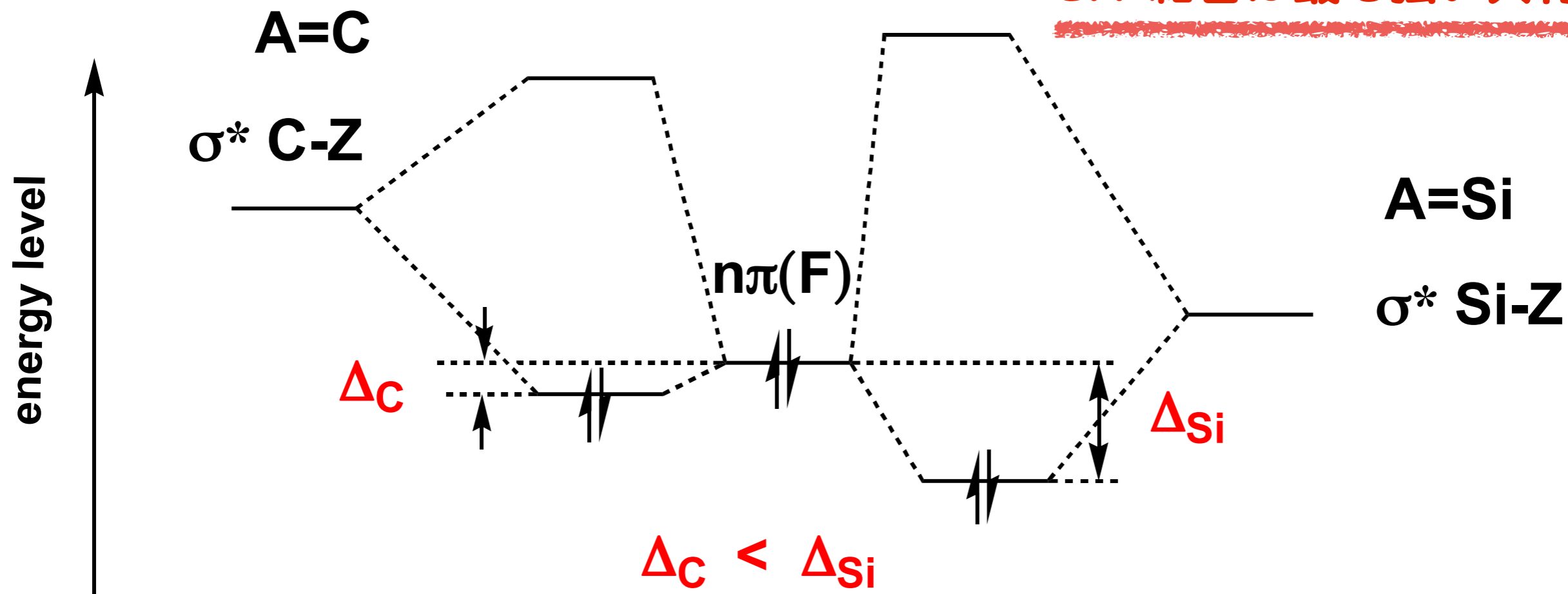
strong C-F bonds of  $CF_3$  group



Si-F bond is stronger than C-F bond

due to **positive** (fluorine) hyperconjugative stabilization

**Si-F結合は最も強い共有結合**



$\text{A} = \text{C or Si}$

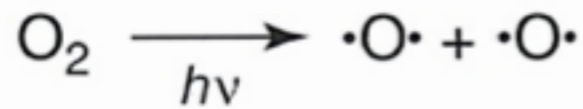
fluorine: electron-donor

## Table Acidities(pKa) of organic acids in comparison with their fluorinated analogs

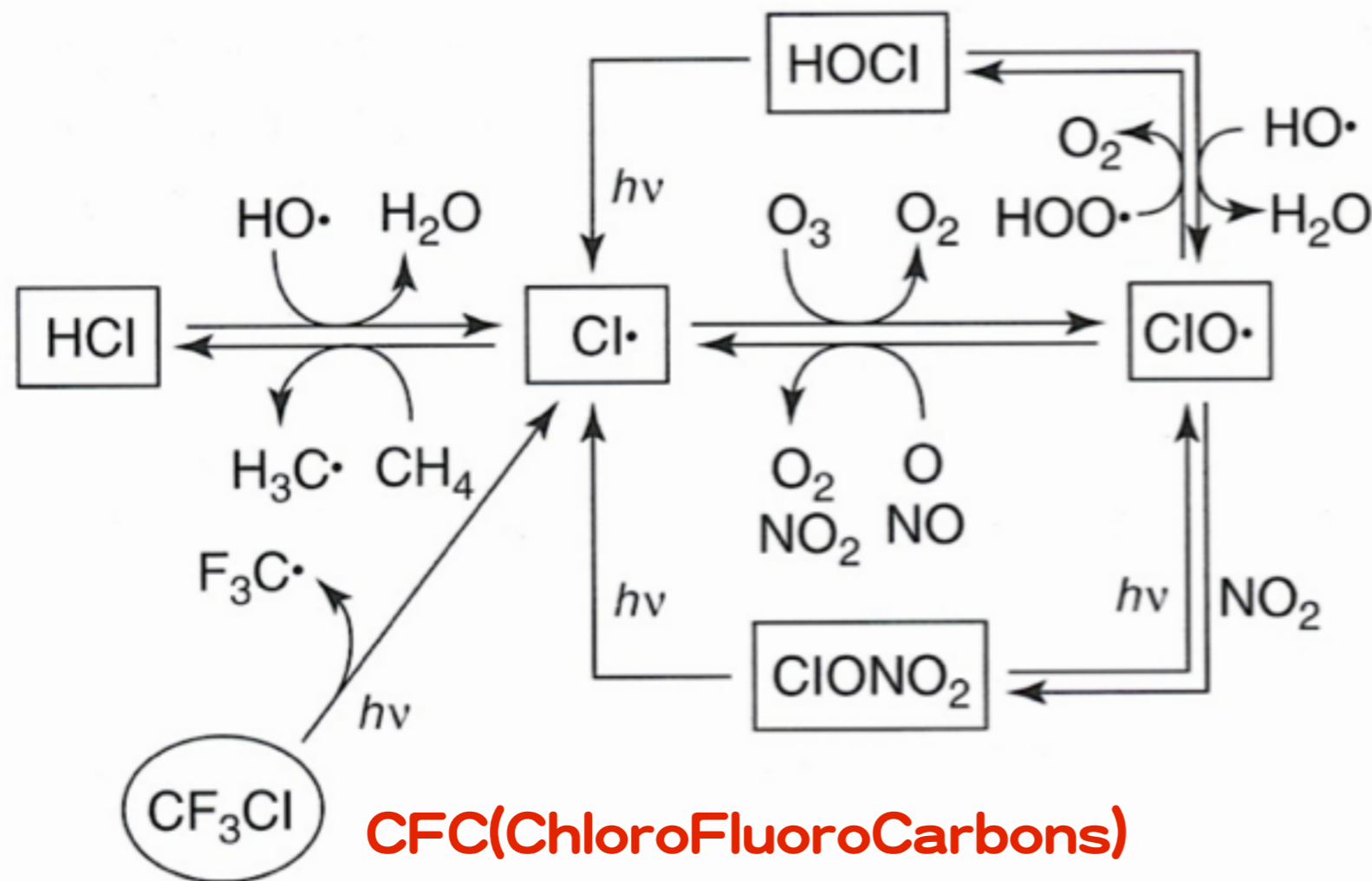
Acid	pK <sub>a</sub>
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>	<u>4.76</u>
<u>CF<sub>3</sub>COOH</u>	<u>0.52</u>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.21
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COOH	1.75
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	12.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	16.1
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	9.3
<u>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH</u>	<u>19.0</u>
<u>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH</u>	<u>5.4</u>
<u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH</u>	<u>10.0</u>
<u>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OH</u>	<u>5.5</u>

## Table Basicities(pK<sub>b</sub>) of organic bases in comparison with their fluorinated analogs

Base	pK <sub>b</sub>
<u>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></u>	<u>3.3</u>
<u>CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></u>	<u>8.1</u>
<u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></u>	<u>9.4</u>
<u>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></u>	<u>14.36</u>



**Scheme 1.2** Mechanism of ozone formation in the stratosphere [59]. Dioxygen is photochemically split into atomic oxygen, which adds to another dioxygen molecule. The excess energy from the recombination is carried away by a collision partner (M).



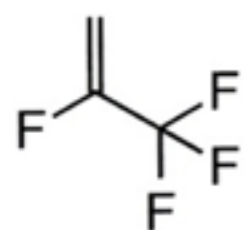
塩素ラジカルによる  
触媒的オゾン層破壊

CFC(ChloroFluoroCarbons)

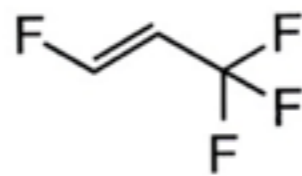
**Figure 1.10** Catalytic ozone degradation by CFCs in the stratosphere [59].

**Table 1.7** Atmospheric lifetimes, global warming potential (GWP), and ozone-depleting potential (ODP) of different fluorochemicals. The GWP of a material is the integrated radiative forcing over 100 years after release of 1 kg divided by the integrated radiative forcing over the same period from release of 1 kg of carbon dioxide [62, 65, 66a].

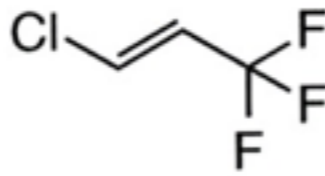
Compound	Atmospheric lifetime (years)	GWP	ODP
CF <sub>4</sub>	50 000	5 700	—
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	10 000	11 400	—
CF <sub>3</sub> Cl (CFC-13)	640	14 000	1.0
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl (CFC-115)	1 700	10 300	0.6
CF <sub>3</sub> Br (Halon 1301)	65	6 900	10.0
SF <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	1 000	17 500	—
SF <sub>6</sub>	3 200	22 200	—
CHF <sub>3</sub> (HFC-23)	243	14 800	—
CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> (HFC-134a)	13.6	1 600	—
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (HFE-7200)	0.77	55	—
HFO-1234yf	—	4	—
HFO-1234ze	—	6	—
HFO-1233zd	—	7	—



HFO-1234yf



HFO-1234ze

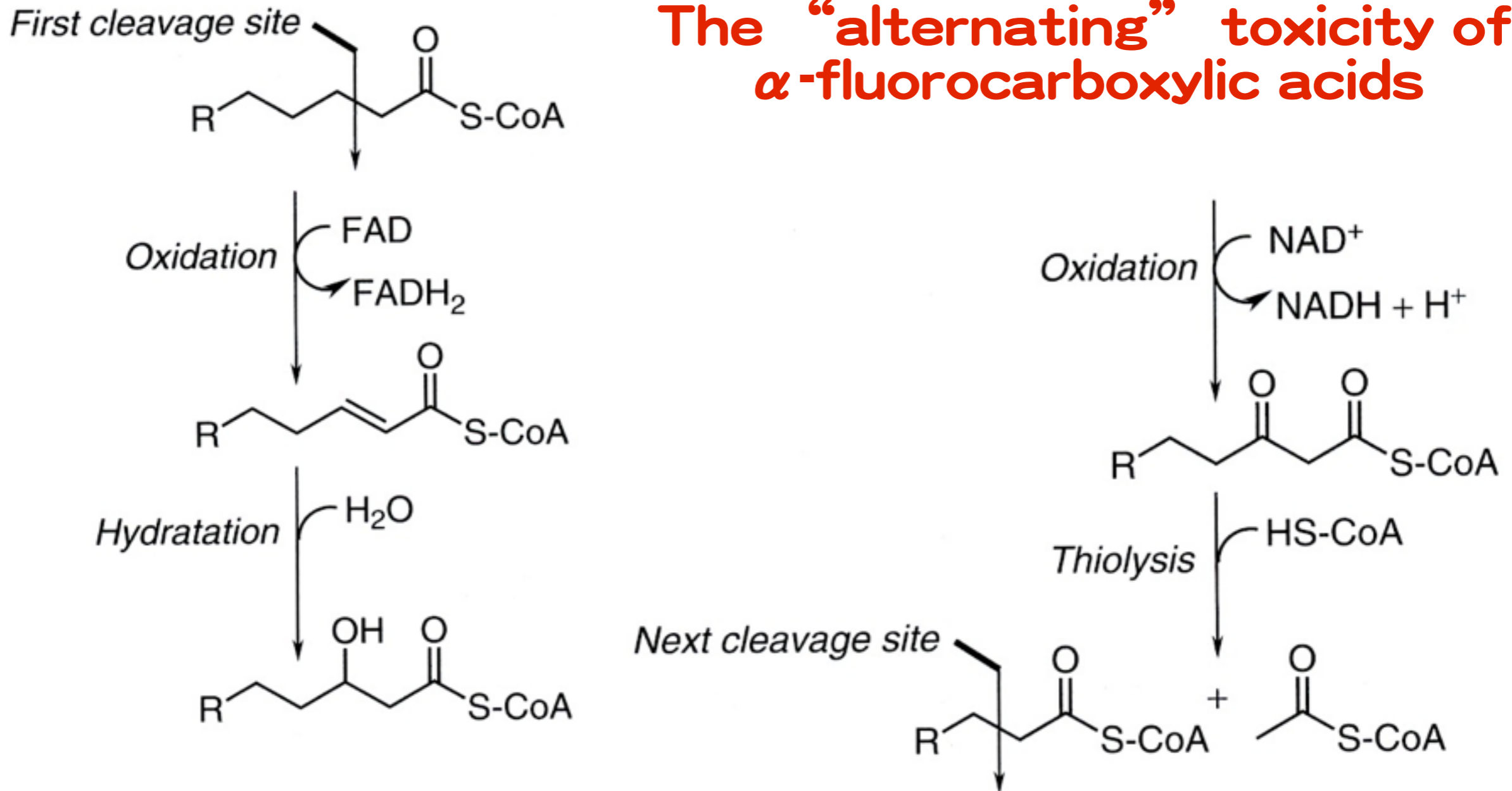


HFO-1233zd

**Scheme 1.3** Second-generation CFC replacements with reduced global warming potential [64].

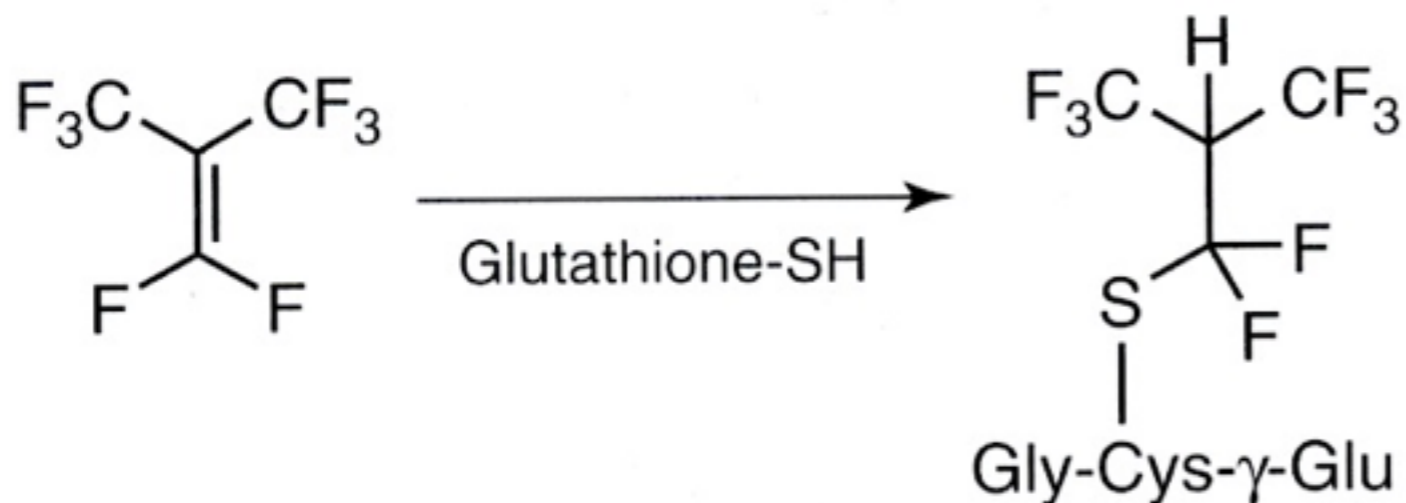
**HFO(HydroFluoroOlefins)**

## The “alternating” toxicity of $\alpha$ -fluorocarboxylic acids

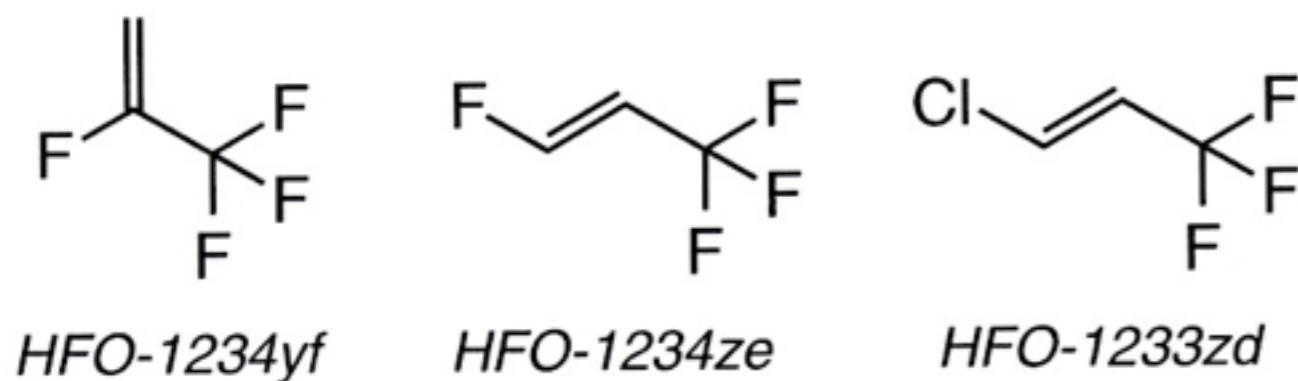


偶数炭素脂肪酸 からフルオロ酢酸 (highly toxic)が生成  
奇数炭素脂肪酸から3-フルオロプロピオン酸(less toxic)が生成

**Scheme 1.4** The “alternating” toxicity of  $\omega$ -fluorocarboxylic acids can be explained by the oxidative metabolism of fatty acids in C<sub>2</sub> units. Only if the number of carbon atoms is even is the final oxidation product the highly toxic fluoroacetate [72]. Odd-membered  $\omega$ -fluoro fatty acids are metabolized to the less toxic 3-fluoropropionate.



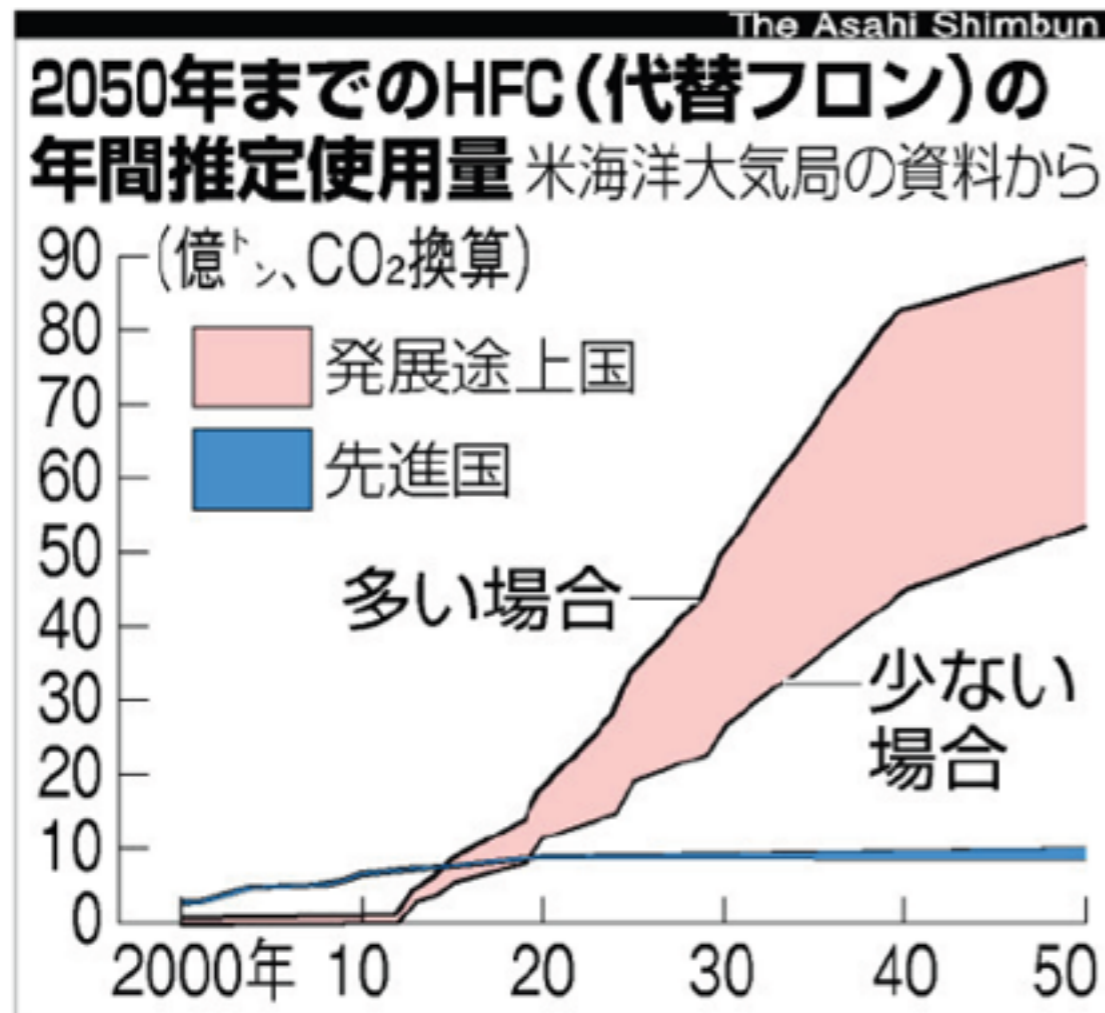
**Scheme 1.5** Formation of the toxic glutathione–perfluoroisobutene adduct.



**Scheme 1.3** Second-generation CFC replacements with reduced global warming potential [64].

**CF<sub>3</sub>基およびフッ素置換オレフィン類は求核的加水分解反応によるHF発生の可能性が大きい**

## 代替フロン削減、米中協力 別物質の商機狙う？



2050年までのHFC(代替フロン)の年間推定使用量

【石井徹】 オバマ大統領 と 習近平 国家主席 による米中首脳会談で、地球温暖化の原因 となる 代替フロン の ハイドロフルオロカーボン (HFC) の削減を目指して協力することが合意された。温室効果ガス の 二大排出国 が温暖化防止で手を結ぶのは初めてだが、合意からは両国の思惑も垣間見える。

HFCは、冷蔵庫の冷媒などに使われている。クロロフルオロカーボン(CFC)やハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)と違ってオゾン層は破壊しないが、温室効果は種類に

よって 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の約1万5千倍もある。

CFCやHCFCについては全廃の道筋がついているが、HFCは使用量が急増すると見られている。米海洋大気局によると、途上国のHFCの使用量は50年までにCO<sub>2</sub>換算で50億～90億トンに達し、先進国の8倍になる可能性がある。ホワイトハウスは、世界のCO<sub>2</sub>排出量の2割近くになる可能性を指摘する。

米中合意で両国は、オゾン層破壊物質を規制するモントリオール議定書の制度を生かしてHFCの生産や使用の削減に取り組むとしている。HFCは地球温暖化防止の京都議定書の対象物質で、モントリオール議定書の枠外だ。

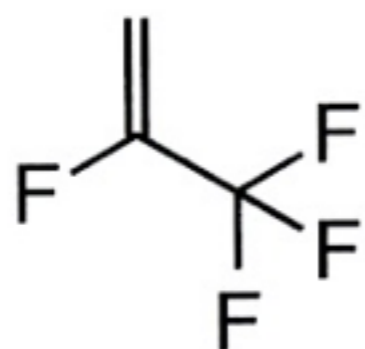
京都議定書から離脱した米国は、4年前からカナダやメキシコとともに、モントリオール議定書の下でHFCの生産や使用を減らす仕組みを締約国会合に提案している。この提案に対し、インドやブラジルとともに強硬に反対してきたのが中国だった。

中国はなぜ、大きく路線を転換したのか。

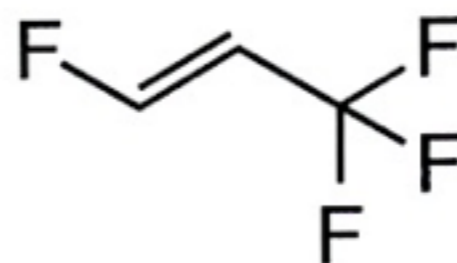
背景には、HFCの有力な代替物質 ハイドロフルオロオレフィン (HFO) 1234yf があると見られている。米国のデュポンとハネウエルが開発、オゾン層を破壊せず、温室効果もCO<sub>2</sub>の4倍程度と相対的に低い。価格はHFCの数倍から10倍と高いが、商業ベースに乗ってくれば低下が見込める。中国国内での生産の動きもある。

東北大の明日香寿川教授は「両国の間で何らかの取引があった可能性はある」と指摘する。世界各国がHFCからHFOへ転換すれば、かなりの温室効果ガスの削減が見込めるだけでなく、ビジネスとしても有望だ。モントリオール議定書の多国間基金を使えば、途上国への導入資金も担保できる。

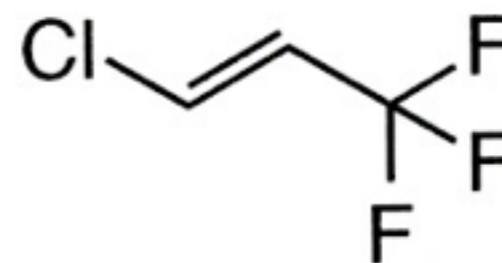
ホワイトハウスは、取り組みの結果、50年までに削減できるHFCの量はCO<sub>2</sub>換算で約900億トンに達し、世界の温室効果ガス排出量の2年分にあたるとしている。



HFO-1234yf

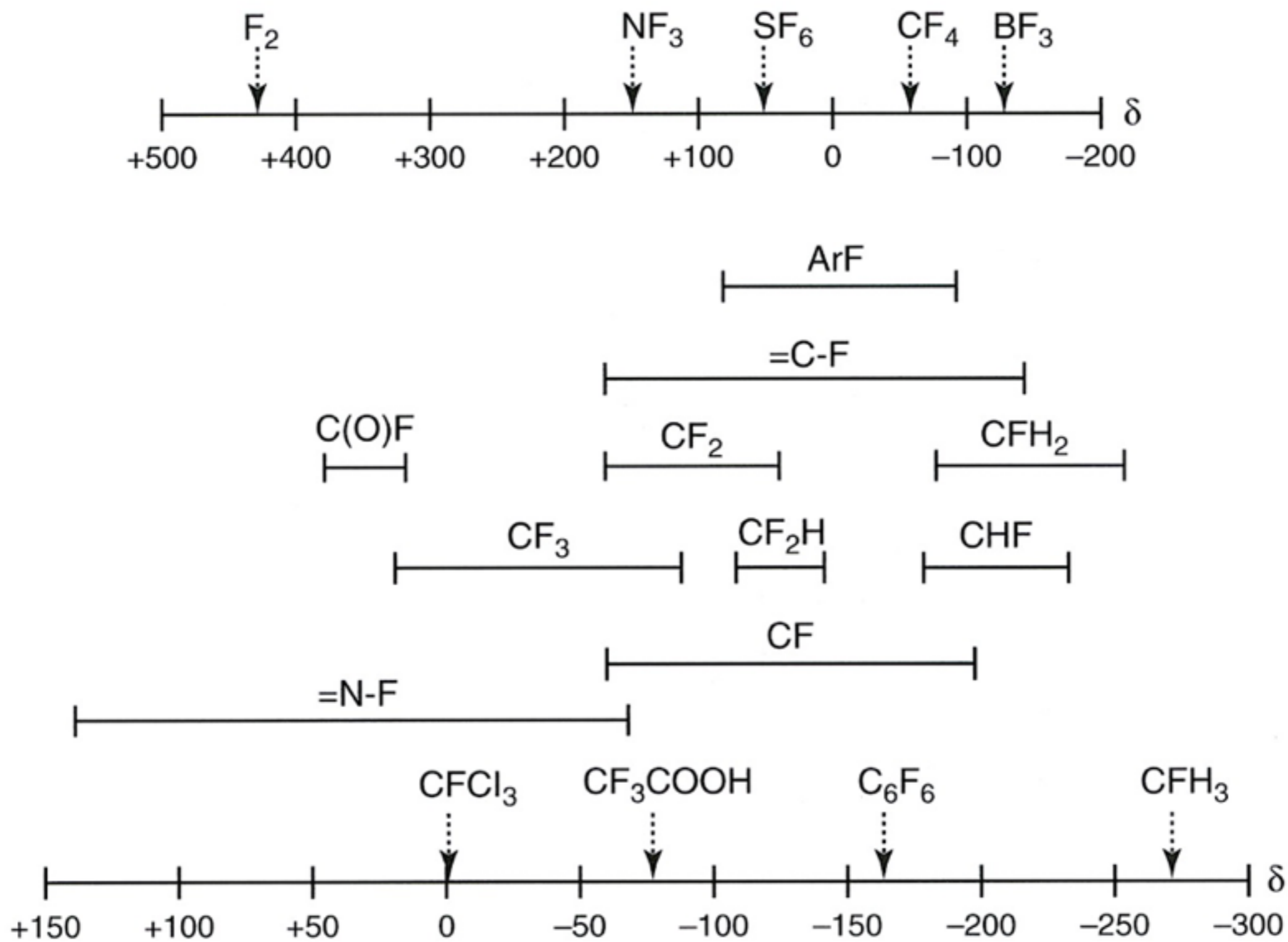


HFO-1234ze



HFO-1233zd

# $^{19}\text{F}$ -NMR chemical shift

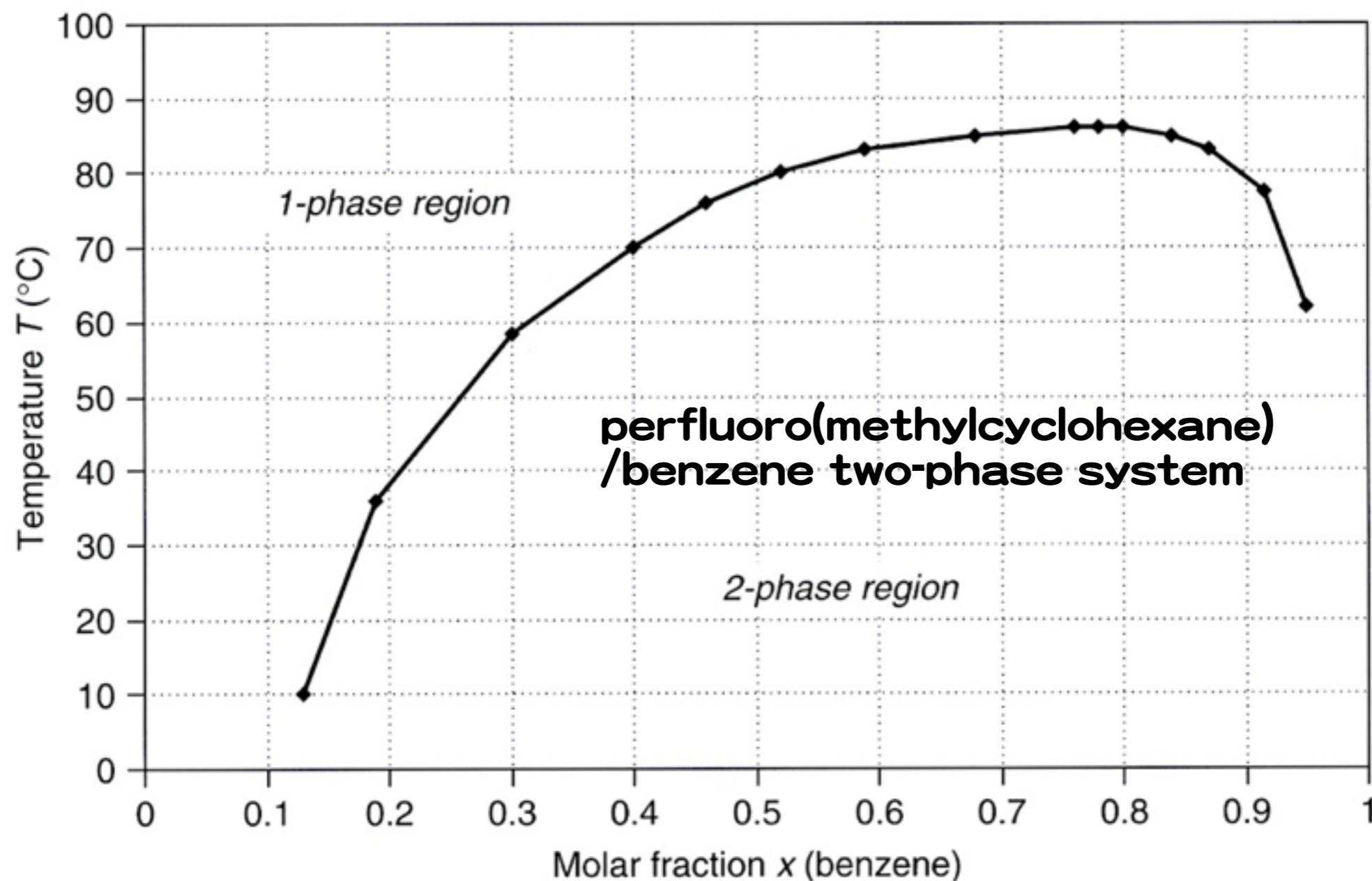


**Figure 1.11**  $^{19}\text{F}$  chemical shifts for different fluorochemicals and fluorinated fragments [80].

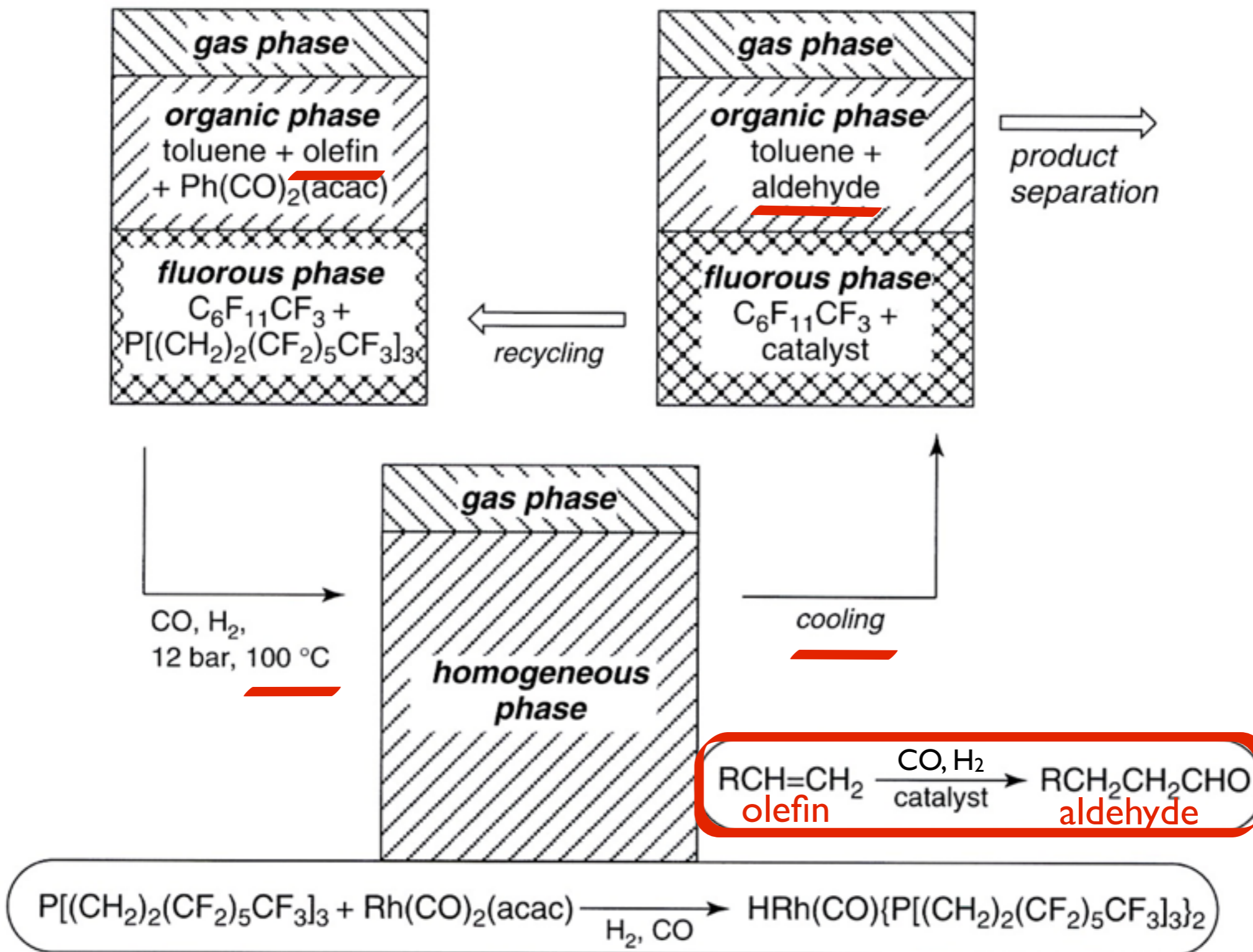
# Fluorous Chemistry フルオラス化学

aqueous **vs** fluorous  
水に親和性 **vs** フッ素系溶媒に親和性

cf. 水溶性 **vs** 脂溶性



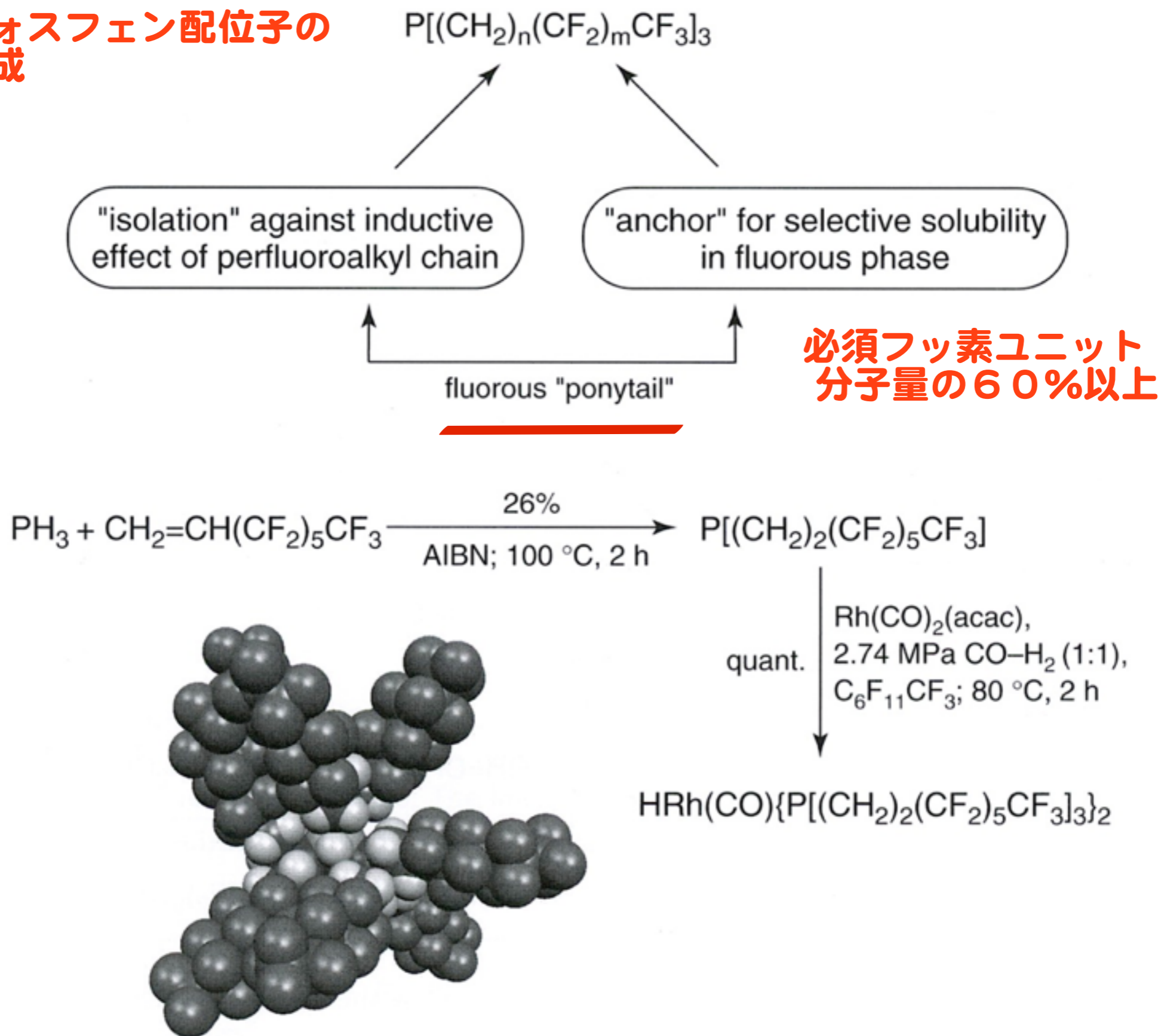
**Figure 6.1** Phase diagram of the perfluoro(methylcyclohexane)/benzene system ( $x$  denotes the molar fraction of benzene; The line marks the critical temperature  $T_c$  above which complete miscibility occurs [4, 7]).



**Figure 6.2** Principle of the Union Carbide hydroformylation process [12]. The reactants, precatalyst, and fluororous ligand in a fluorocarbon–hydrocarbon system are heated under carbon monoxide and hydrogen

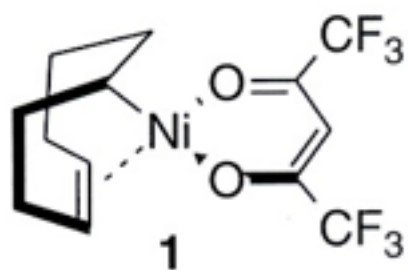
pressure to allow the catalyzed reaction in a homogeneous phase. On cooling, the system separates and the expensive catalyst can be separated and re-used with the fluororous phase.

フルオラスホスフェン配位子の  
デザインと合成

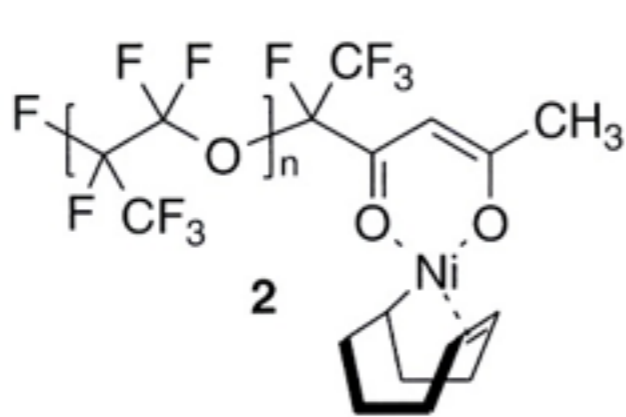


**Scheme 6.2** Design and synthesis of the fluoruous phosphane ligands and the catalyst for fluoruous biphasic hydroformylation [13].

# Olefin Dimerisation Catalysis オレフィン二量化反応

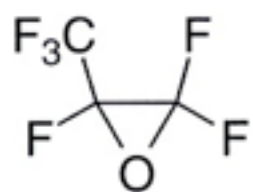


non-fluorous catalyst  
非フルオラス触媒

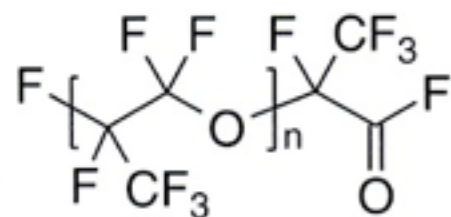


fluorous catalyst  
フルオラス触媒

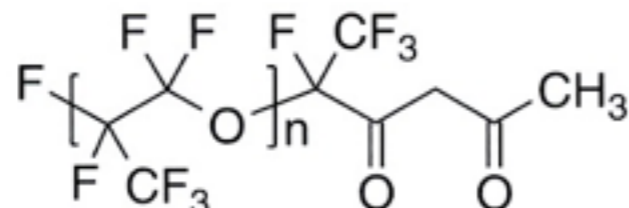
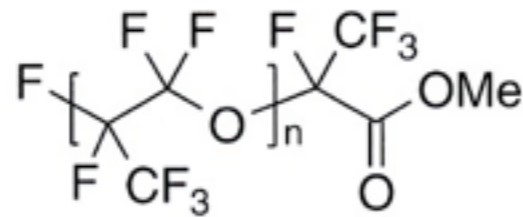
Ni(COD)<sub>2</sub>



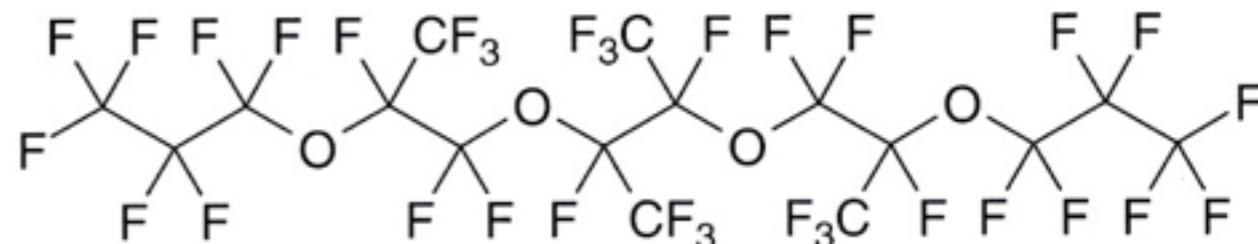
CsF, diglyme



MeOH



acetone



3

フルオラス溶媒相 // トルエン有機溶媒相

# Hildebrand-Scatchard Regular Solution Theory

$$T_c = \frac{K(\nu_1 + \nu_2)}{4R}$$
$$K = (\delta_1 - \delta_2)^2$$

**$T_c$ : critical temperature**

この温度 $T_c$ 以上ですべての割合で二相は均一に混じりあう

**$R$ : universal gas constant 気体定数**

**$\nu_i$ : molar volume 分子 $i$ のモル体積**

**$K(\text{J m}^{-3})$ :**

同種分子間相互作用エネルギーに対する異種分子間相互作用エネルギーの程度を示す尺度

異分子間相互作用エネルギーが小さくなると $K$ は大きくなり、 $T_c$ が高くなると、二相のmissibility (双溶性) は低くなる。

**$\delta (\text{MPa}^{0.5})$ : Hildebrand parameter**

**$\Delta H^\nu$ : enthalpy of vaporisation**

蒸発エンタルピー

$\delta_i$  =  $\sqrt{\frac{\Delta H_i^\nu}{\nu_i}}$

平均的なモル体積 100 ml に対して、 $|\delta_1 - \delta_2| < 7 \text{ MPa}^{0.5}$  の時  
室温で二相は混じりあう (miscible)。

$\delta$  (MPa<sup>0.5</sup>) : Hildebrand parameter

**very low**

perfluorohexane 12.1,  
perfluorotributylamine 12.7

**intermediate**

n-hexane 14.9, toluene 18.2,  
dichloromethane 19.8,  
acetonitrile 24.3

**high**

methanol 29.7, ethylene glycol 34.9,  
water 48.0

**Fluorous Biphasic-separation at Room Temperature  
with Organic Solvents with a Hildebrand Parameter of  
 $\delta = \sim 18\text{MPa}^{0.5}$**

**Green-Reaction Medium グリーン反応溶媒  
超臨界状態二酸化炭素相 / フルオラス溶媒 二相系**

**Supercritical Carbon Dioxide(scCO<sub>2</sub>) with a  
pressure-dependent  $\delta$  value between fluorous and  
organic solvents [ $\delta(\text{scCO}_2)$ ]**

$$\delta(\text{scCO}_2) = 18.2 \text{ MPa}^{0.5} \times \rho_{\text{sc}} / \rho_{\text{liq}}$$

**Fluorophilicity( $f_i$ ) フルオラス溶媒への親和性**

**Fluorous Partition Coefficient( $P_i$ ) フルオラス溶媒への分配係数**

$c_i$  ( $C_6F_{11}CF_3$ ) perfluoromethylcyclohexane中の分配溶解濃度  
 $c_i$  ( $C_6H_5CH_3$ ) toluene中の分配溶解濃度

$$f_i = \ln P_i = \ln \left[ \frac{c_i (C_6F_{11}CF_3)}{c_i (C_6H_5CH_3)} \right]; \quad T = 298 \text{ K}$$

- **Rule 1:** The fluorine content must be at least 60% by molecular weight.

### **分子量の少なくとも60%は含有フッ素量**

- **Rule 2:** The longer the fluorous ponytail, the higher is the partition coefficient and the lower is the absolute solubility in both phases. On the other hand, an increase in the proportion of “anti-fluorous” (fluorophobic) [19, 20] domains in the molecule increases the absolute solubility in the organic phase.

**フルオラス鎖が長くなると、フルオラス溶媒への分配係数は大きくなるが、両溶媒相への溶解度自身は下がる。一方、フルオラス溶媒を嫌う (fluorophobic) 反フルオラスな (anti-fluorous) 部分が分子中に増えると有機溶媒相への溶解度が増す。**

- **Rule 3:** Increasing the number of fluorous ponytails leads to an increase in the partition coefficient while retaining acceptable solubility in the fluorous phase [21].

**フルオラス鎖の数が増すと、フルオラス溶媒への分配係数は大きくなるが、フルオラス溶媒相への溶解度はそのままに保たれる。**

- **Rule 4:** The number of “anti-fluorous” functional groups capable of attractive intermolecular interactions, via electrostatic forces, hydrogen bonds, or dispersion interactions, must be minimized [22]. An example of such an “anti-fluorous” effect is the low fluorophilicity of hexafluorobenzene (12) and pentafluorobenzene (13), despite their high relative fluorine contents. Both compounds can participate in specific electrostatic interactions with electron-rich hydrocarbons, for example, the toluene component of the biphasic test mixture.

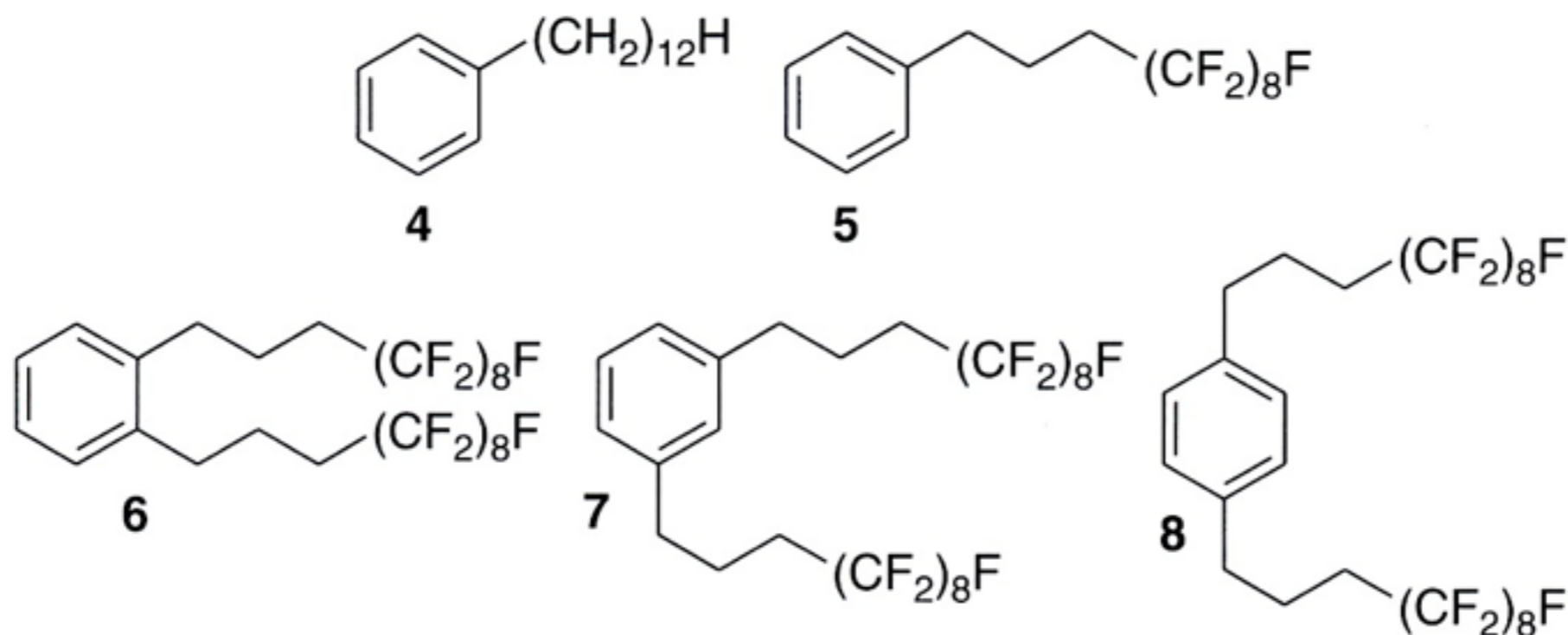
**静電力や水素結合や分散力などによる分子間相互作用が可能な反フルオラスな (anti-fluorous) 官能基の数は最小にするべきである。**

**反フルオラスな効果の例:**

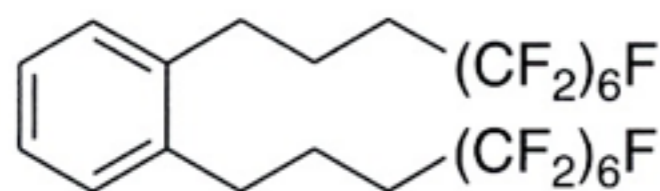
**多数個のフッ素を含有するhexafluorobenzeneやpentafluorobenzeneの低いfluorophilicity。両化合物ともに、特異な静電相互作用によって、トルエンのように電子リッチな炭化水素化合物（有機溶媒相）に分散可能となる。**

**Table 6.1** Partition coefficients ( $P_i$ ) at  $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$  in the perfluoro(methylcyclohexane)–toluene system, fluorophilicity parameters ( $f_i$ ), and fluorine content (fluorine as a percentage of molecular weight) of a variety of fluorinated and non-fluorinated compounds.

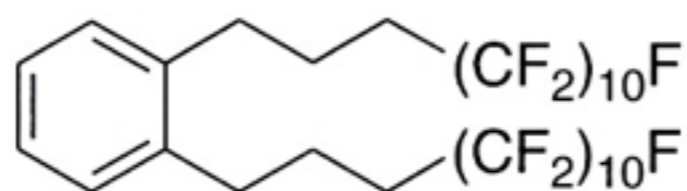
Compound	$P_i$	$f_i$	Fluorine content (%)
4	0.10	-2.31	0
5	0.98	-0.02	60
6	10.36	2.34	64
7	9.75	2.28	64
8	10.24	2.33	64



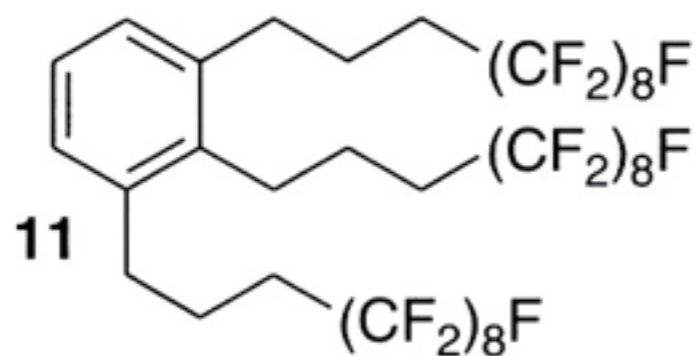
Compound	$P_i$	$f_i$	Fluorine content (%)
9	2.80	1.03	62
10	37.46	3.62	67
11	>3000	>8	66
12	0.39	-0.94	61
13	0.29	-1.24	57



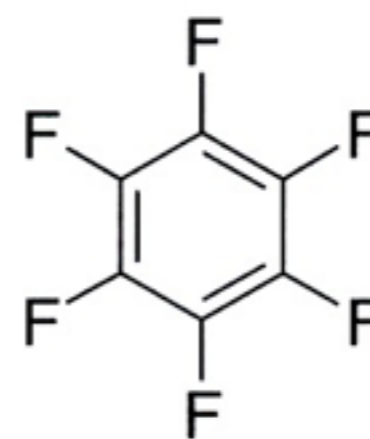
**9**



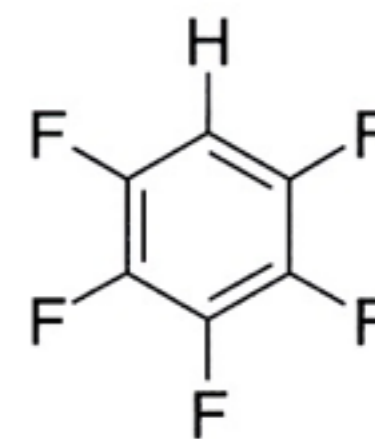
**10**



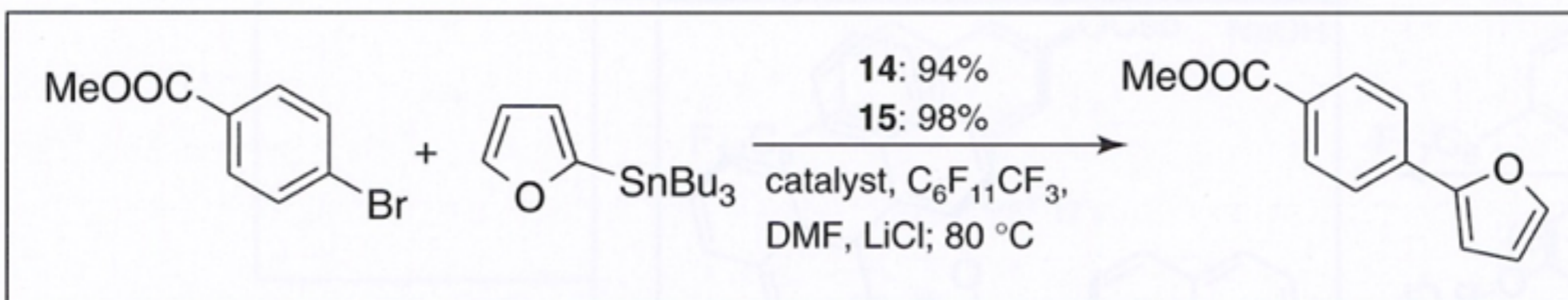
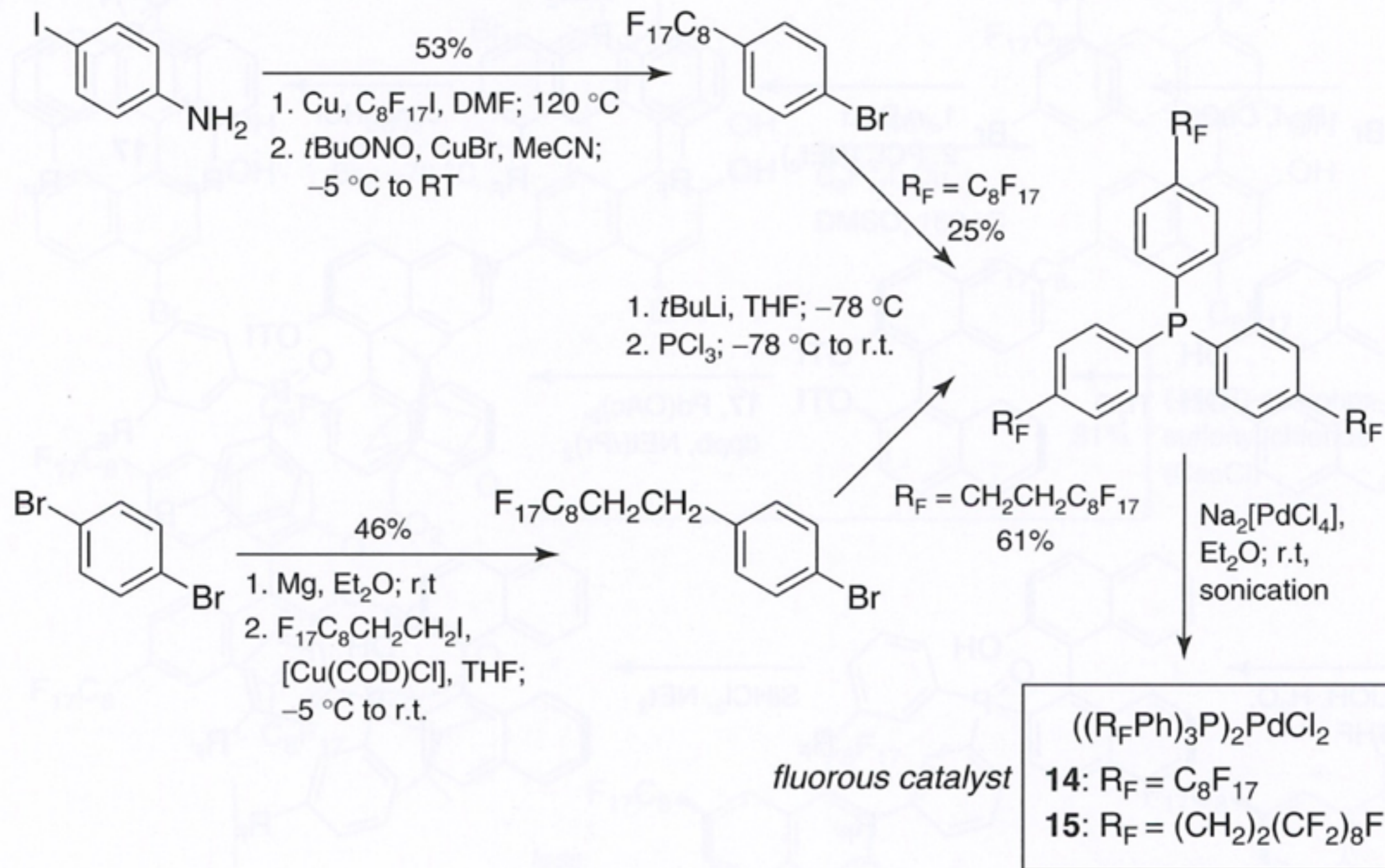
**11**

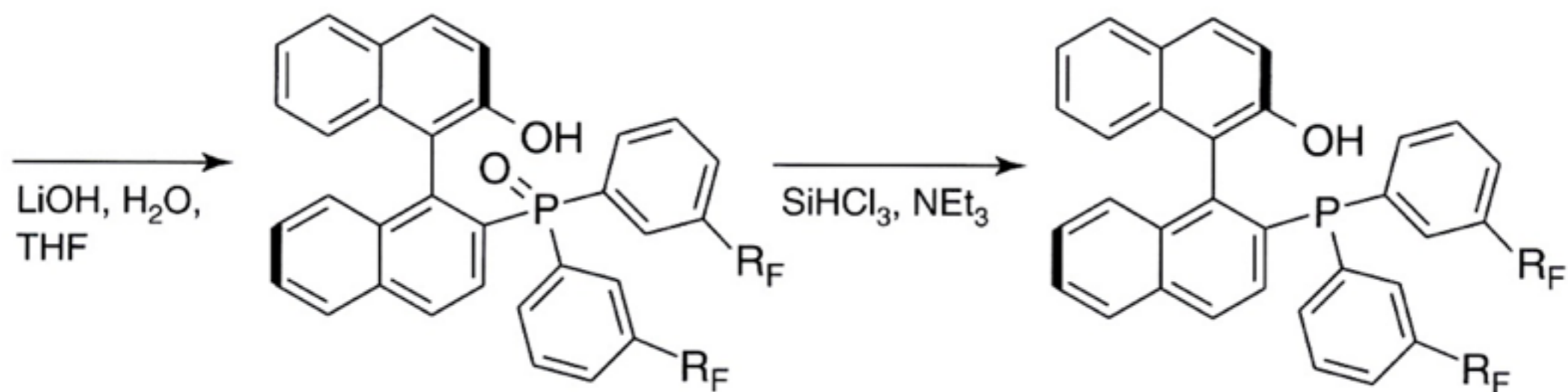
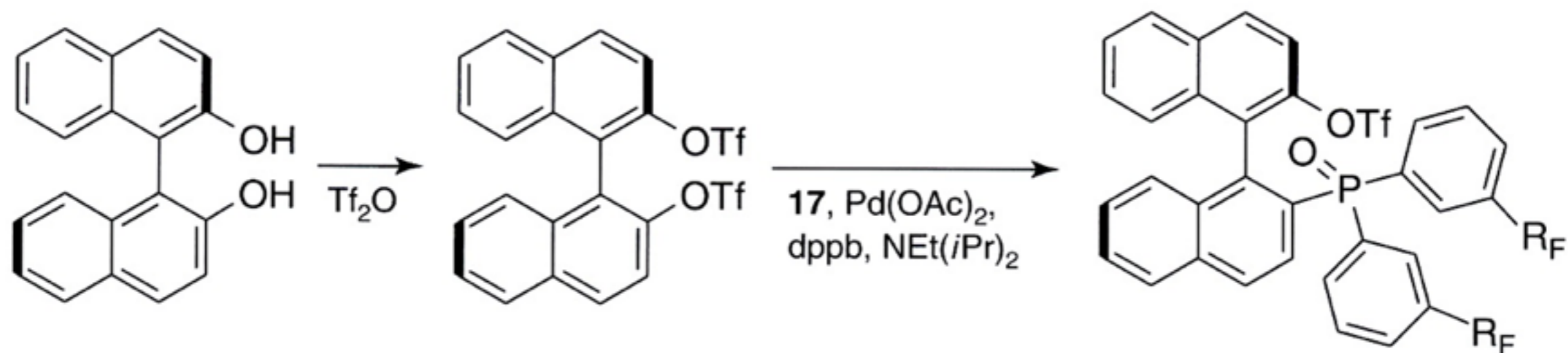
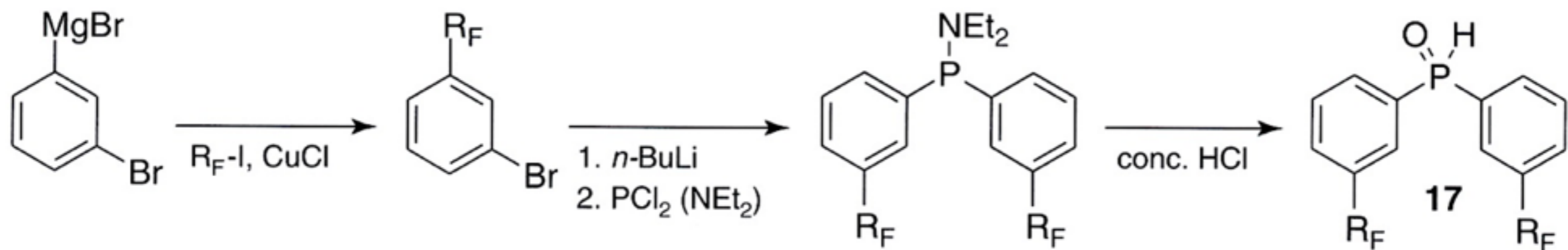


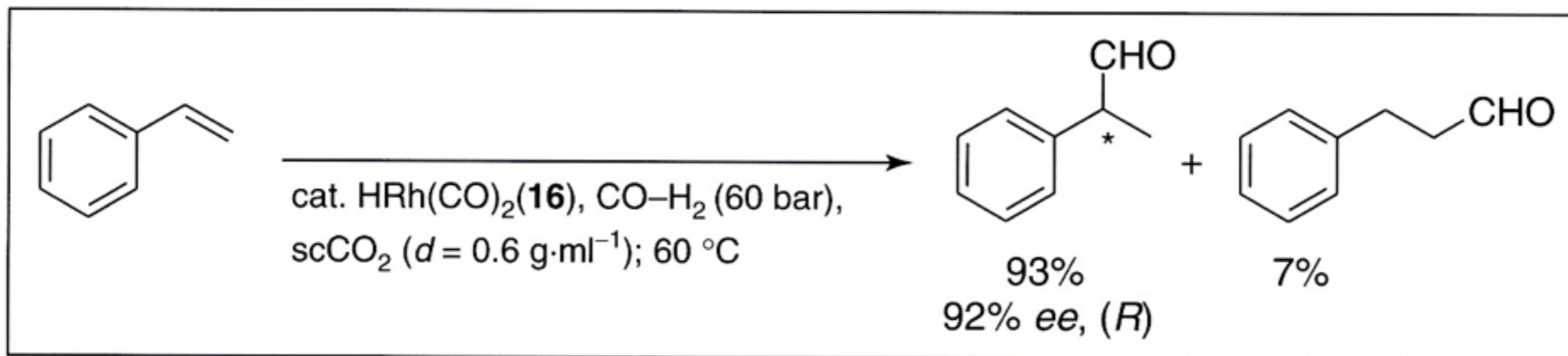
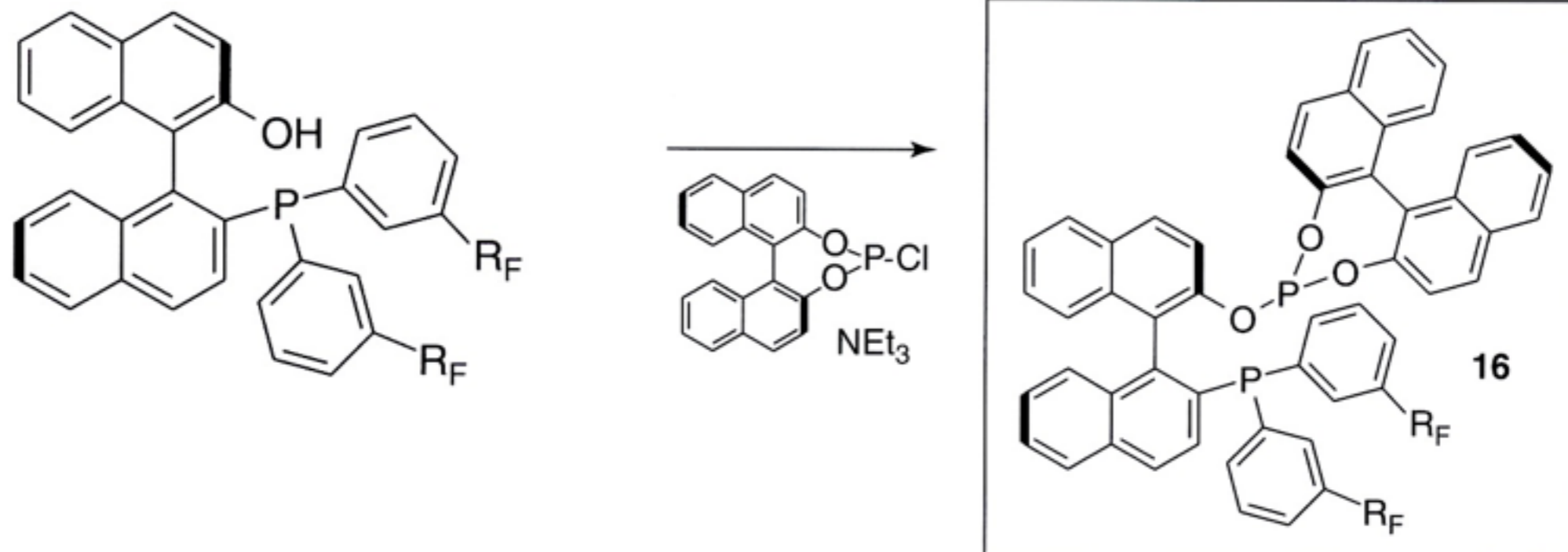
**12**

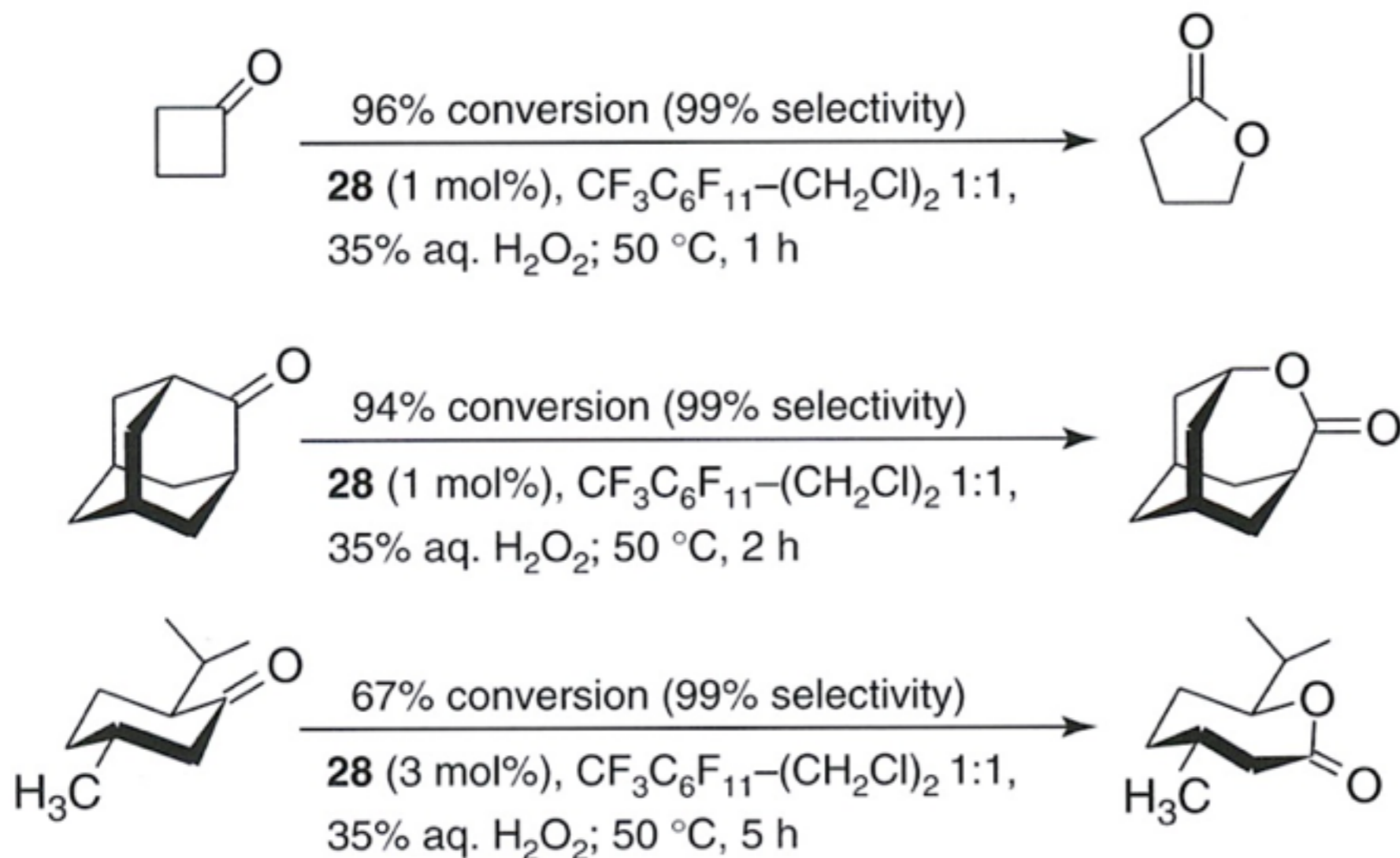
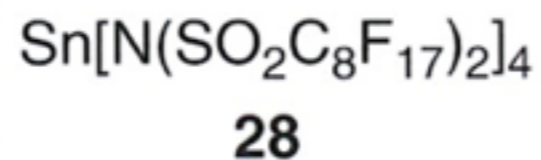


**13**

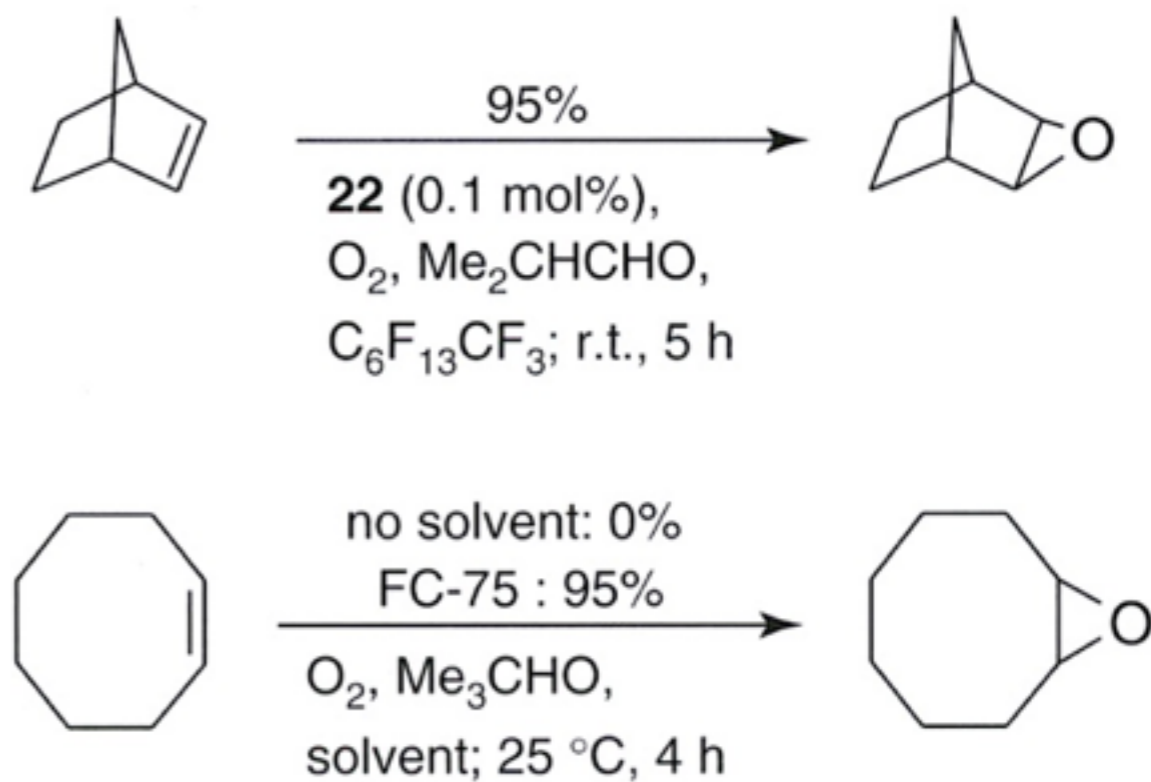
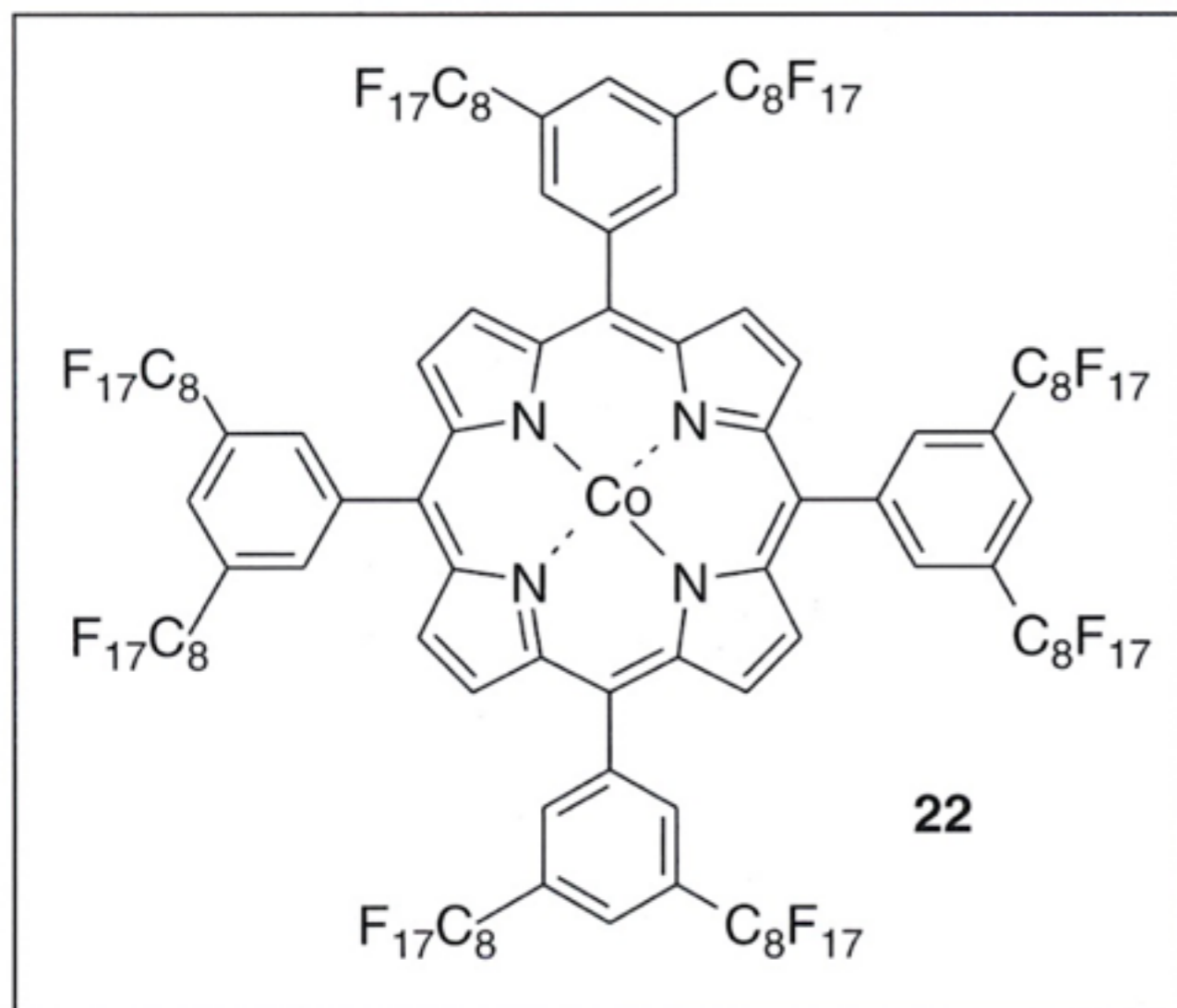




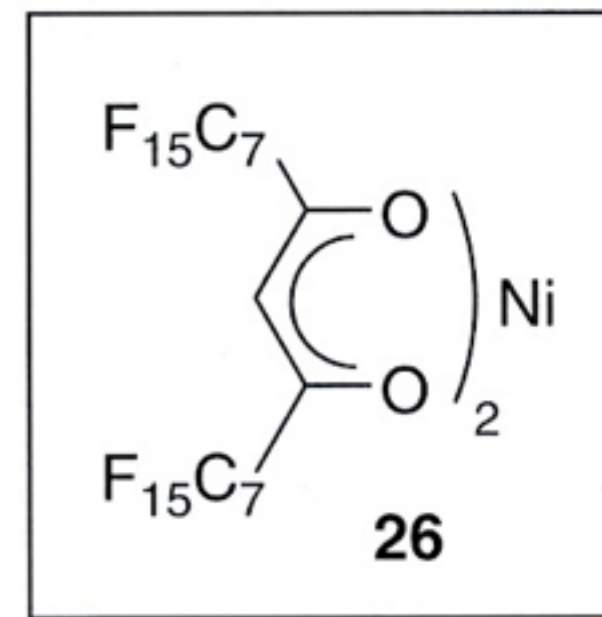
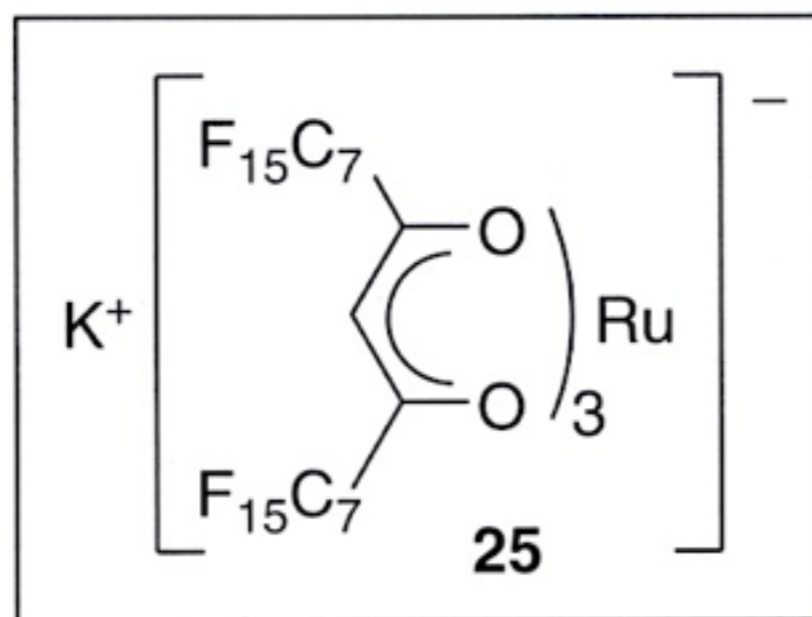
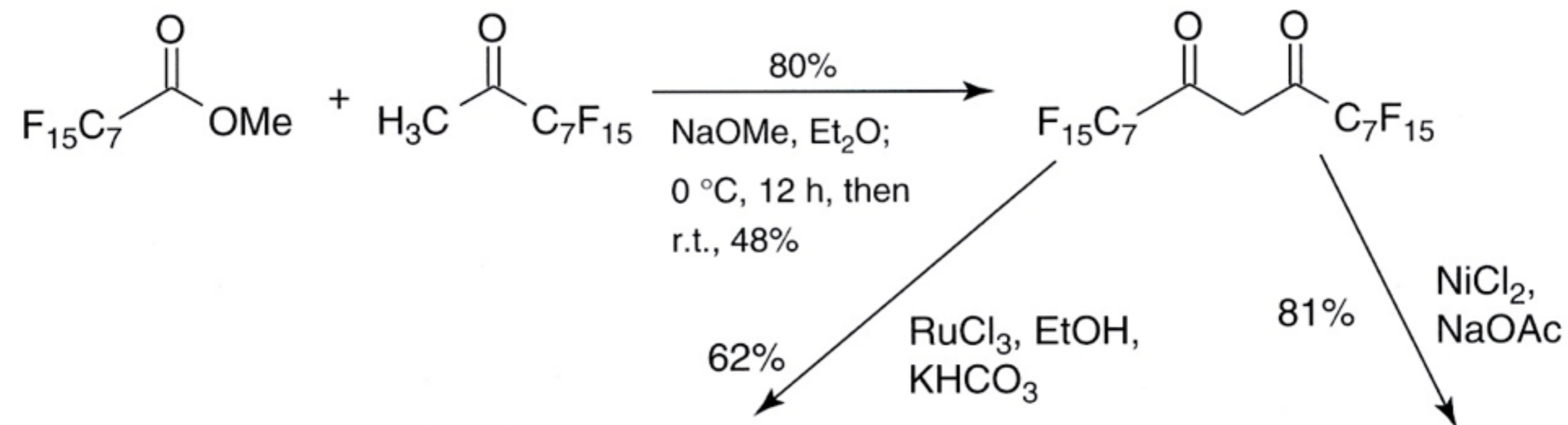


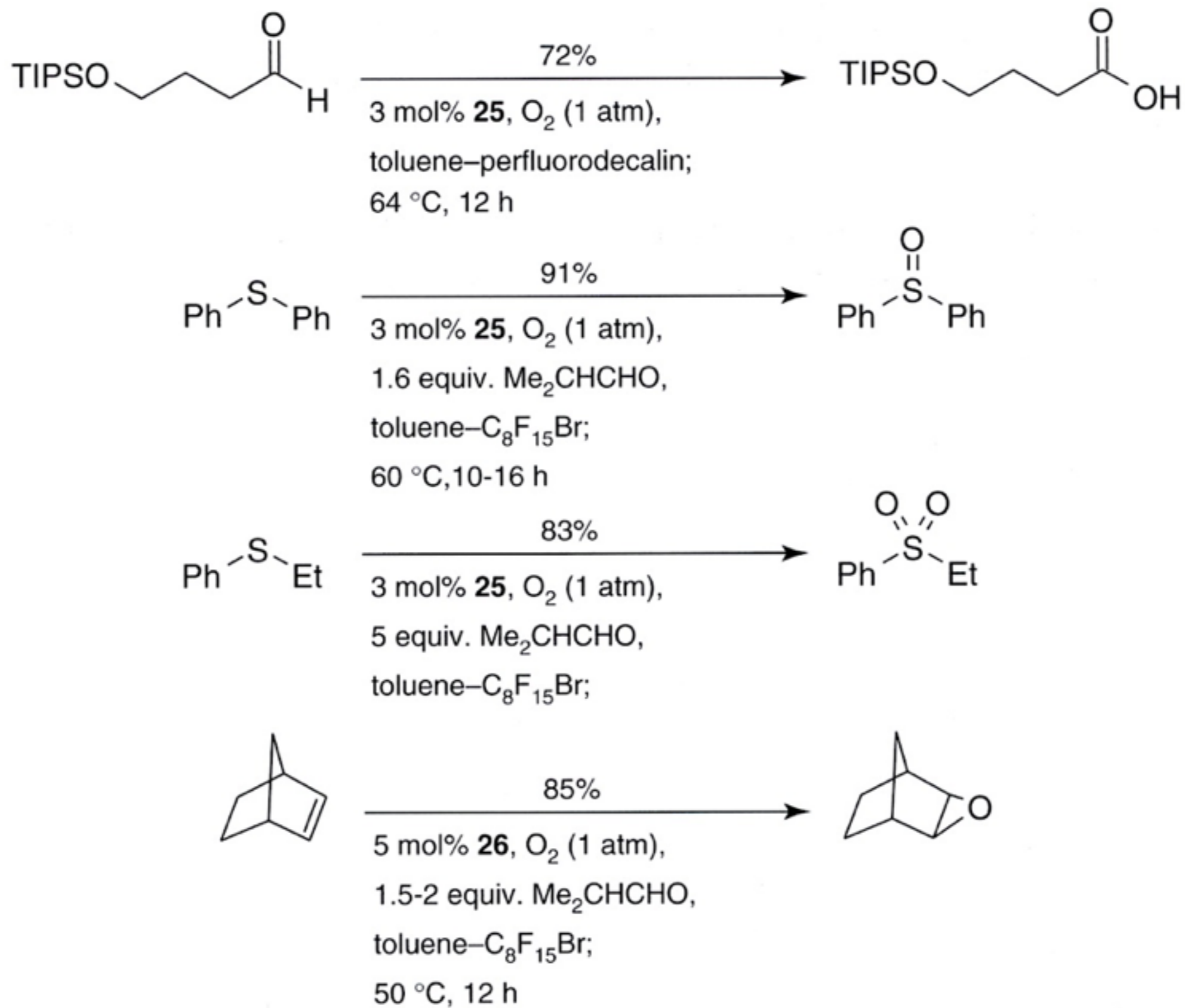


**Scheme 6.12** Baeyer–Villiger oxidation of ketones to the corresponding lactones. The oxidations were conducted in a fluorous biphasic medium in the presence of the fluorous tin(IV) complex **28** as Lewis acid catalyst. The selectivity is defined as the ratio of the quantity of lactone formed to that of ketone used [36].

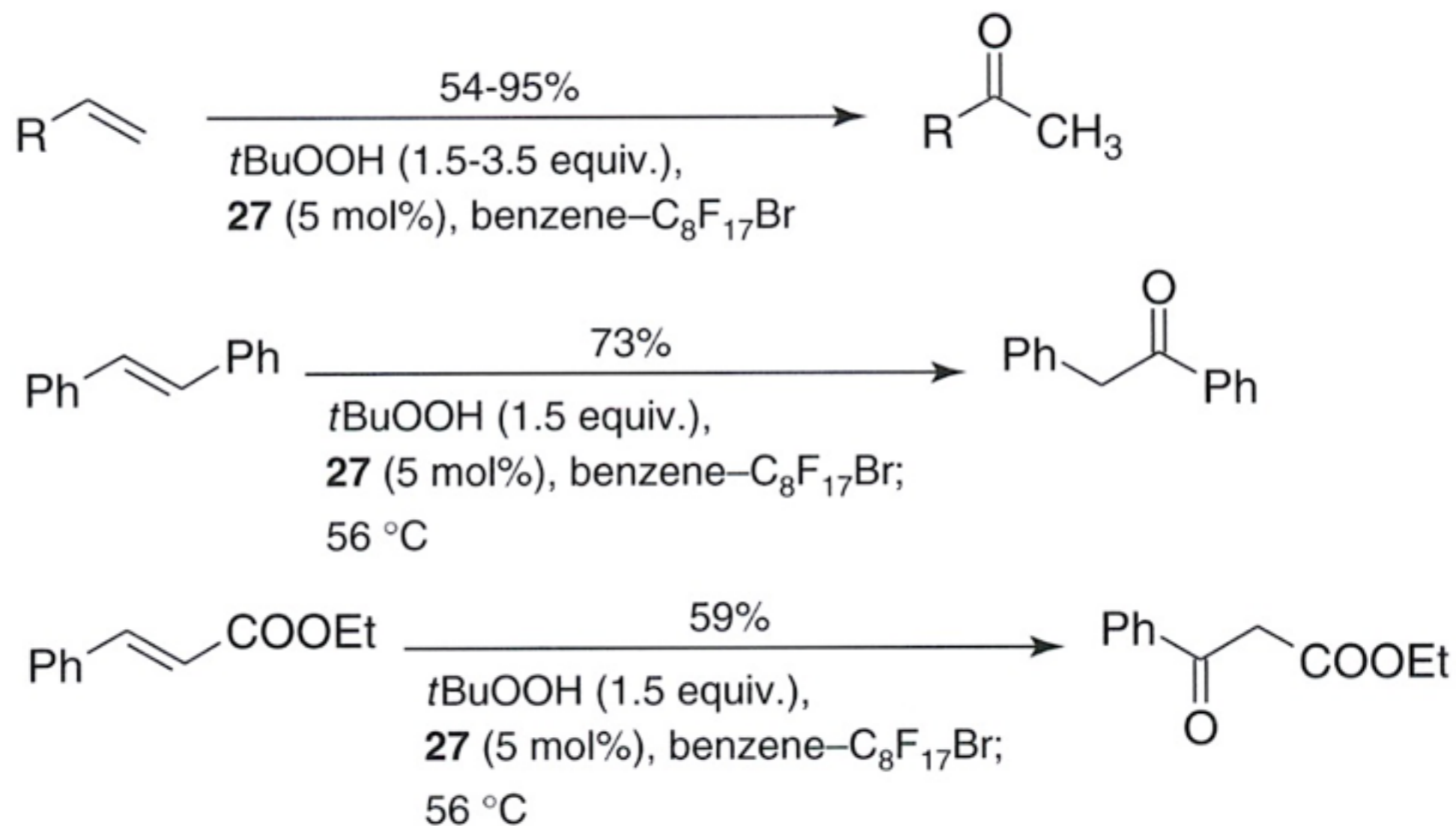
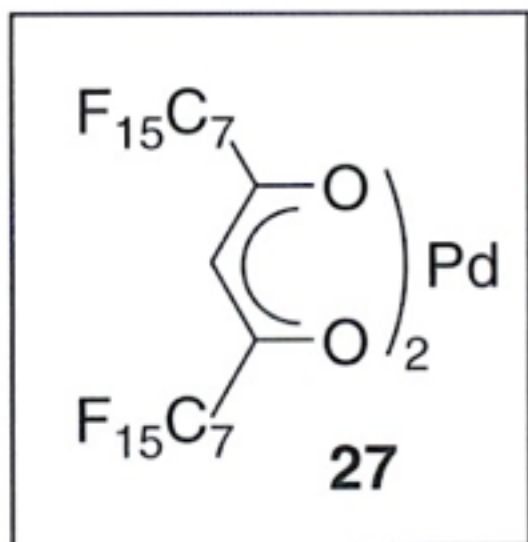


**Scheme 6.8** Catalyzed and uncatalyzed biomimetic oxidations in fluorous solvents (FC-75 consists mainly of perfluoro *n*-butyltetrahydrofuran, b.p. 102 °C, commercially available from 3M) [30, 31].

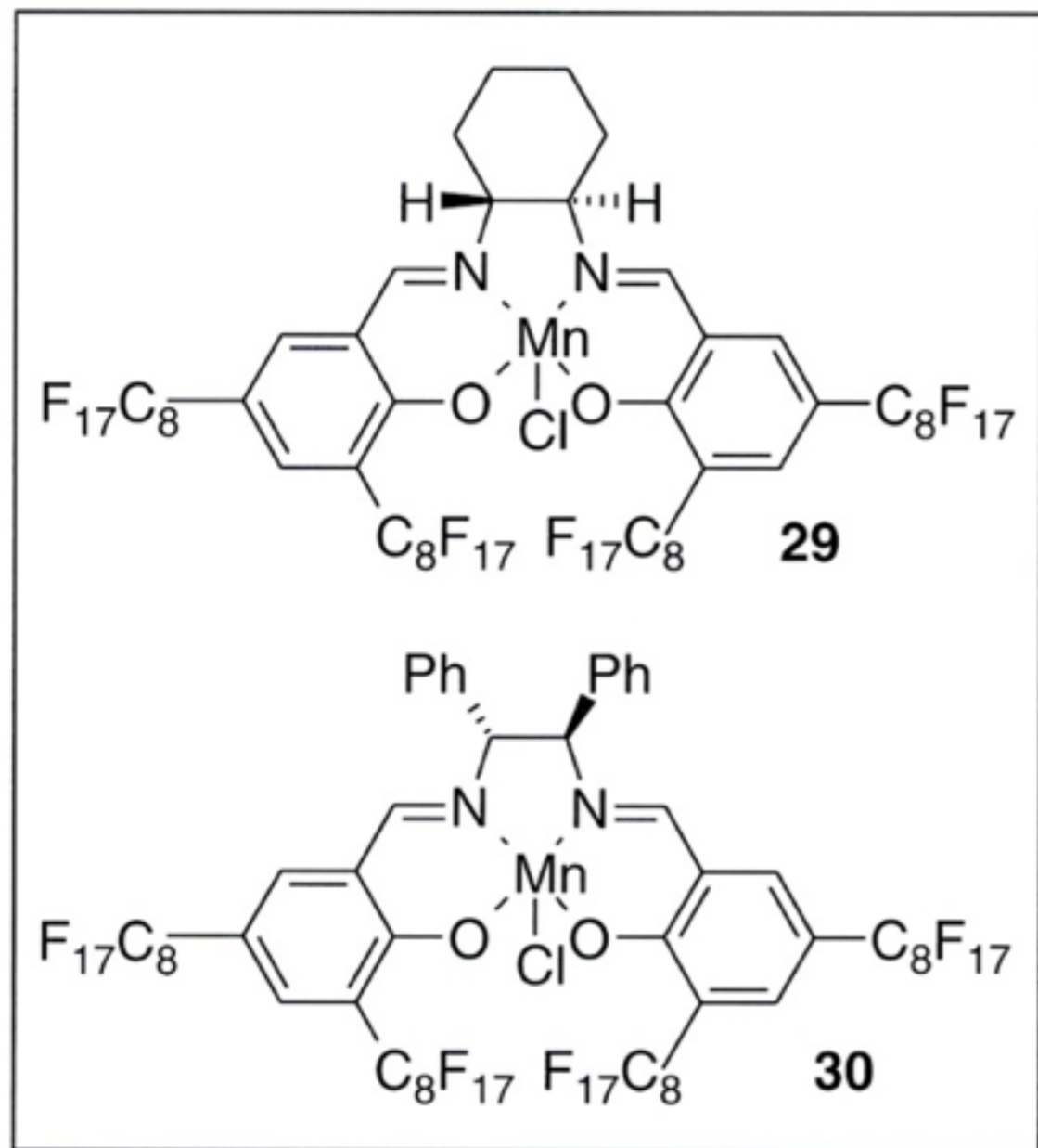




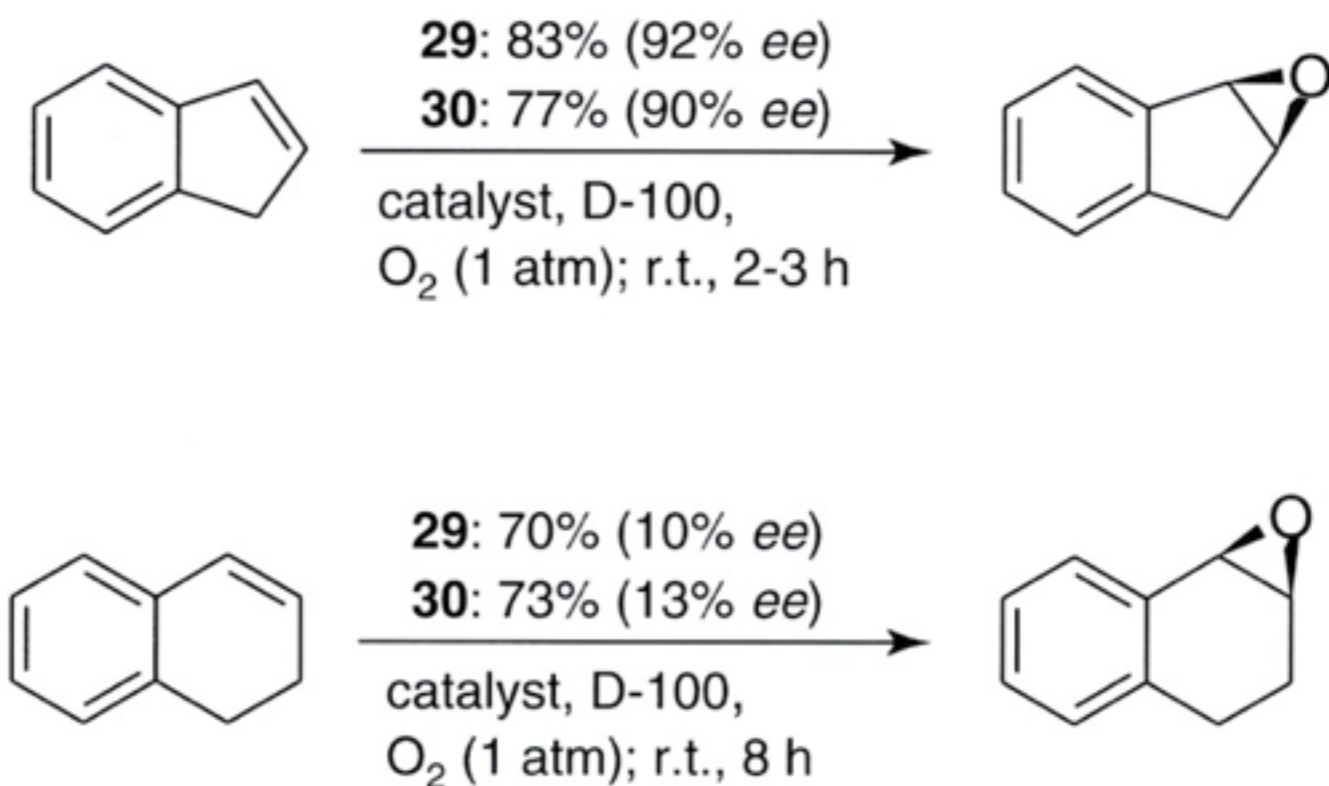
**Scheme 6.10** Oxidations with molecular oxygen, catalyzed by fluororous ruthenium and nickel  $\beta$ -diketonates (**25** and **26**) [33].



**Scheme 6.11** Wacker oxidation of olefins with a fluoros Pd(II) catalyst (**27**) in a biphasic system [34].



(a)



**Scheme 6.13** Enantioselective epoxidation of olefins with fluorinated Jacobsen–Katsuki catalysts **29** and **30** (a) [38a], and the synthesis of these catalysts (b) (D-100 consists mainly of *n*-perfluorooctane, b.p. 100 °C, and is commercially available from Ausimont).