

2017年7月20-21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、学術的にも大変興味深い元素で、住まいや日用品、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、私たちの暮らしで快適、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

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)

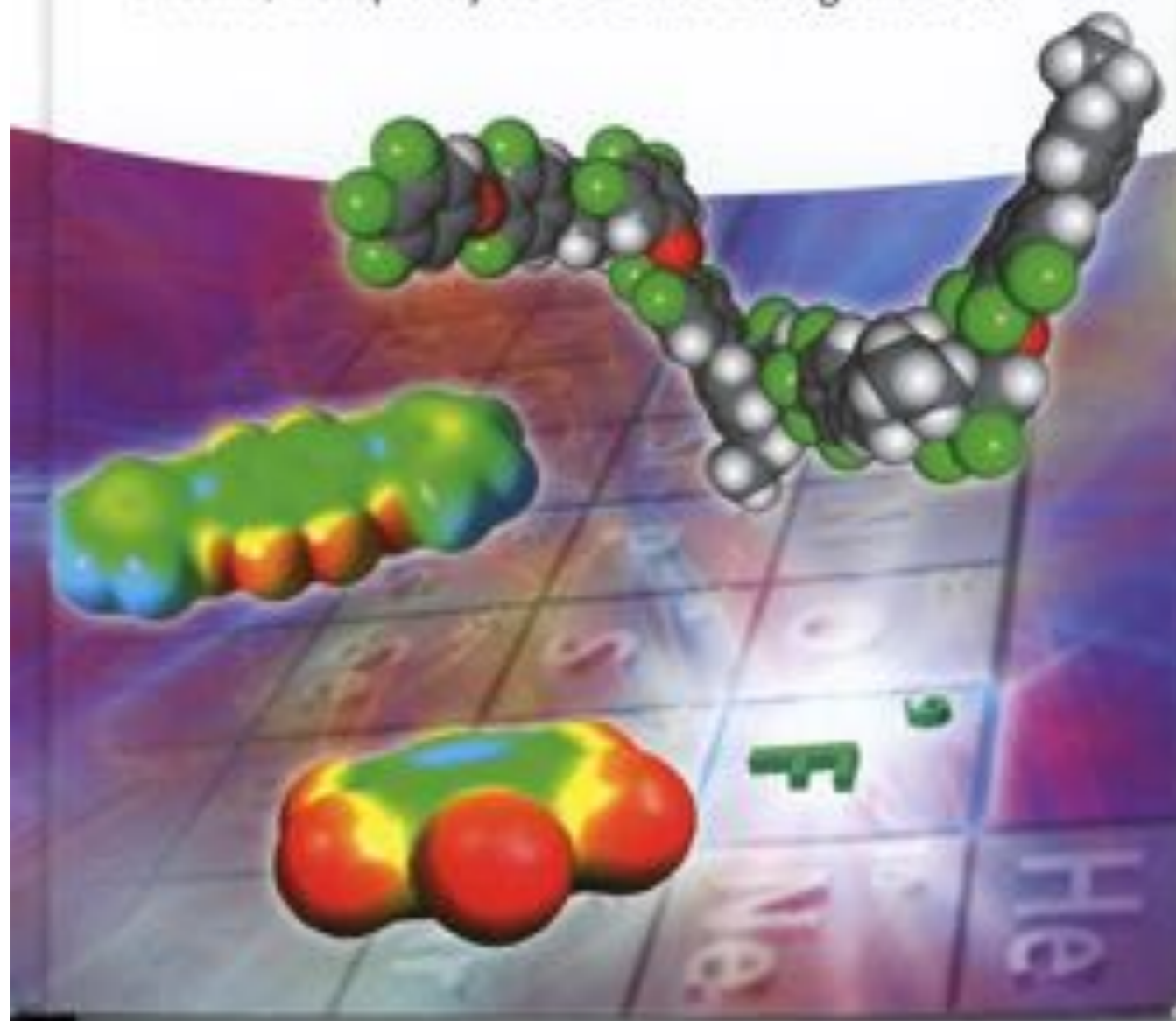
- 第①章…………… フッ素ってなんだろう？
- 第②章…………… 身の回りにあるフッ素を探そう！
- 第③章…………… 家電製品を支えているフッ素
- 第④章…………… 交通・輸送で活躍するフッ素
- 第⑤章…………… 半導体、情報通信で活躍するフッ素
- 第⑥章…………… お医者さんの処方箋にもフッ素の入った薬が…
- 第⑦章…………… 21世紀のクリーンエネルギー、環境のカギを握るフッ素

Peer Kirsch

# Modern Fluoroorganic Chemistry

Synthesis, Reactivity, Applications

Second, Completely Revised and Enlarged Edition



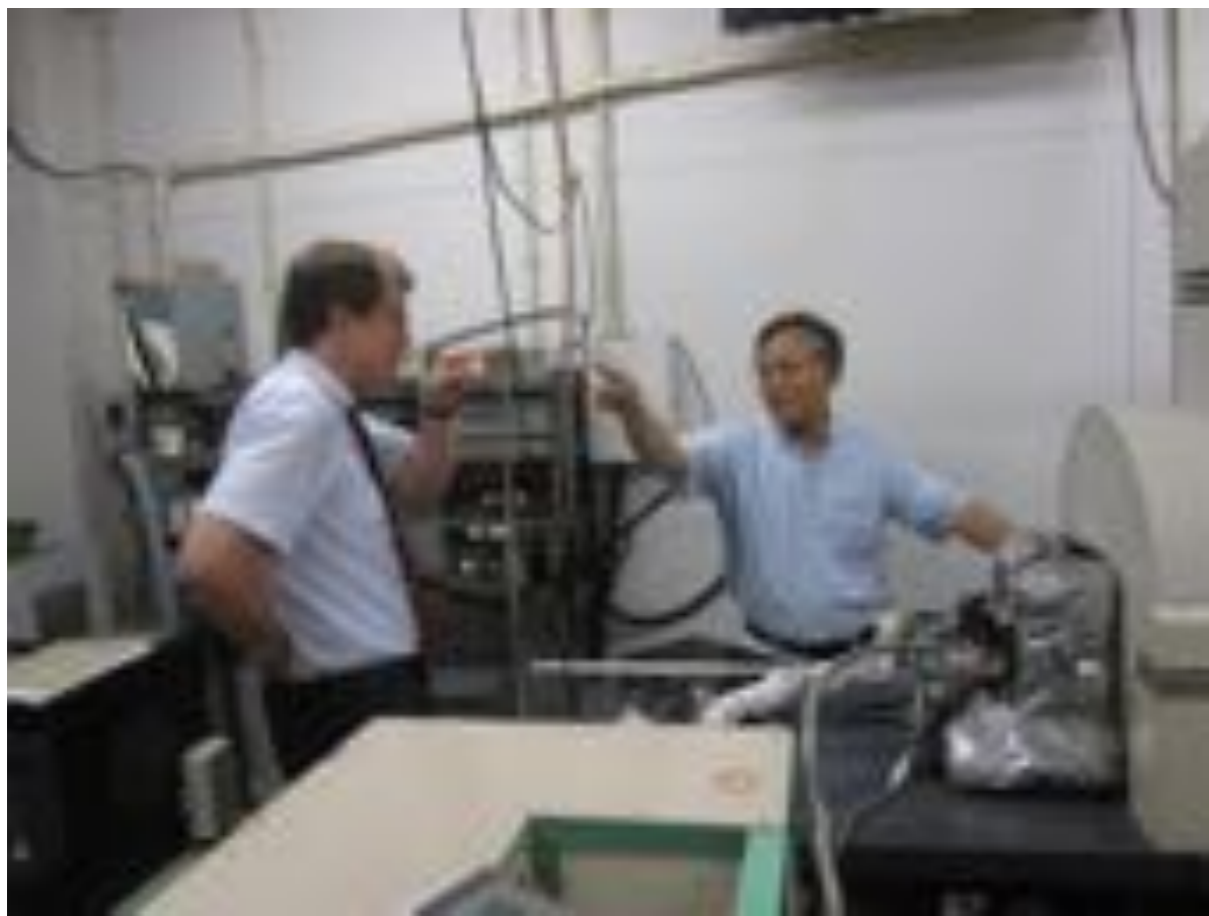
## 参考文献2：

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	Fluorous Chemistry
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	

# 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.

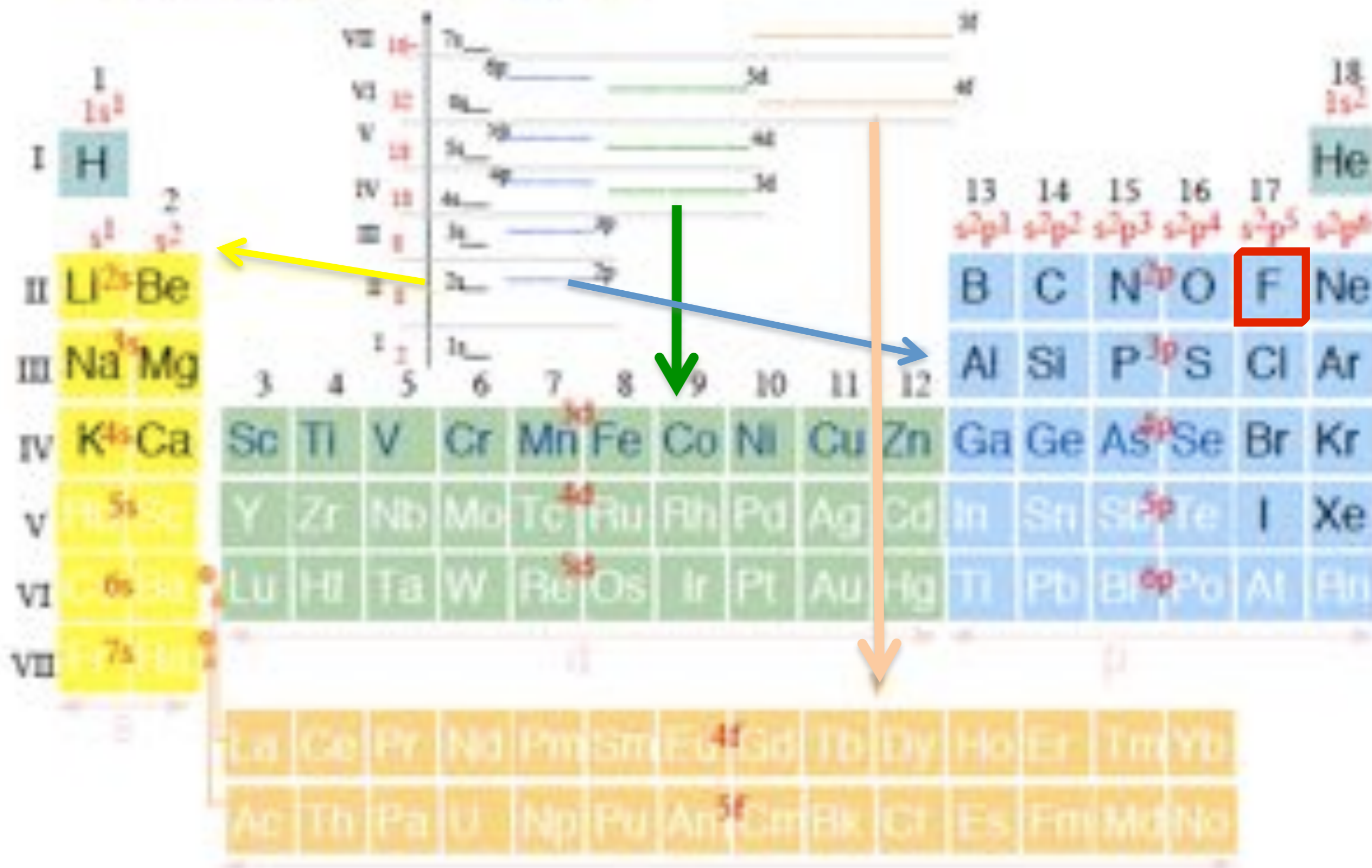
Time	Key event
1764	First synthesis of hydrofluoric acid from fluorspar and sulfuric acid by A. S. Marggraf, repeated in 1771 by C. Scheele $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HF}$
1863	Synthesis of benzoyl fluoride as the first fluoroorganic compound by A. Borodin $\text{PhCOCl} + \text{MF} \rightarrow \text{PhCOF} + \text{MCl}$
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





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—

# 原子と原子核／核分裂連鎖反応

「原爆の父」の一人として知られるオットー・ロバート・オッペンハイマーは、第二次世界大戦中に、アメリカ合衆国のマンハッタン計画の一員として、原子爆弾の開発に重要な役割を果たした。彼は、核分裂連鎖反応の理論を確立し、原子爆弾の設計に貢献した。戦後、彼は核兵器の非核化を主張し、核エネルギーの平和利用を推進した。彼の業績は、現代の原子力エネルギーの基礎を築いた。この本は、彼の人生と業績を詳しく紹介している。著者は、オッペンハイマーの科学者としての側面だけでなく、政治家としての側面にも触れている。彼の人生は、科学と政治の交差点にあり、その複雑な経緯は、現代の核問題に大きな影響を与えている。この本は、オッペンハイマーの人生を詳しく紹介している。著者は、オッペンハイマーの科学者としての側面だけでなく、政治家としての側面にも触れている。彼の人生は、科学と政治の交差点にあり、その複雑な経緯は、現代の核問題に大きな影響を与えている。この本は、オッペンハイマーの人生を詳しく紹介している。著者は、オッペンハイマーの科学者としての側面だけでなく、政治家としての側面にも触れている。彼の人生は、科学と政治の交差点にあり、その複雑な経緯は、現代の核問題に大きな影響を与えている。

著者：藤永茂

オッペンハイマーは、第二次世界大戦中に、アメリカ合衆国のマンハッタン計画の一員として、原子爆弾の開発に重要な役割を果たした。彼は、核分裂連鎖反応の理論を確立し、原子爆弾の設計に貢献した。戦後、彼は核兵器の非核化を主張し、核エネルギーの平和利用を推進した。彼の業績は、現代の原子力エネルギーの基礎を築いた。この本は、彼の人生と業績を詳しく紹介している。著者は、オッペンハイマーの科学者としての側面だけでなく、政治家としての側面にも触れている。彼の人生は、科学と政治の交差点にあり、その複雑な経緯は、現代の核問題に大きな影響を与えている。この本は、オッペンハイマーの人生を詳しく紹介している。著者は、オッペンハイマーの科学者としての側面だけでなく、政治家としての側面にも触れている。彼の人生は、科学と政治の交差点にあり、その複雑な経緯は、現代の核問題に大きな影響を与えている。



## 物理学に 罪はあるか。

「原爆の父」、初の本格的評伝

著者：藤永茂

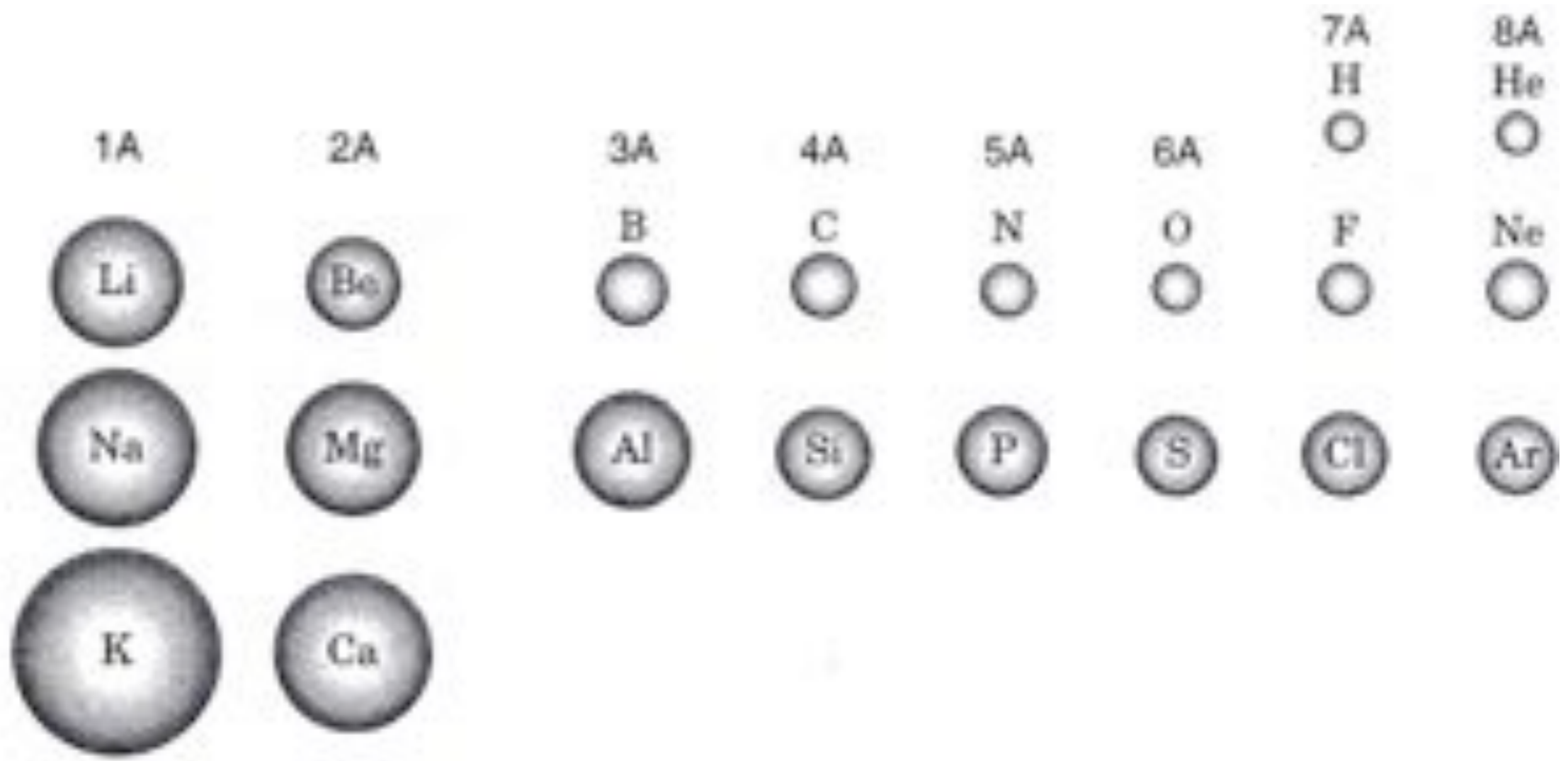
朝日選書 319



# 藤永茂

## ロバート・オッペンハイマー

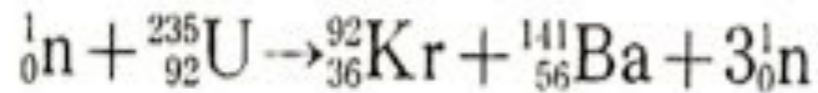
著者：藤永茂



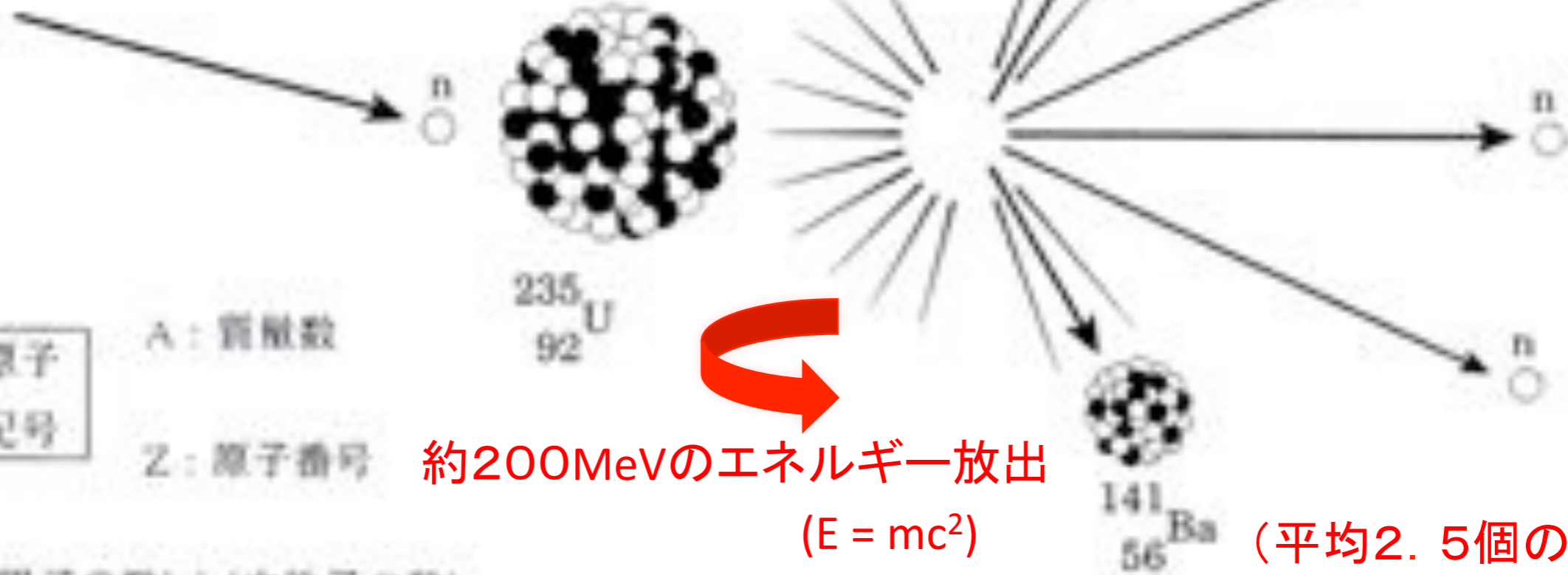
周期表9 2番目

周期表20番目までの原子の大きさとう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: 質量数  
Z: 原子番号

原子記号

$A = (\text{陽子の数}) + (\text{中性子の数})$

$Z = (\text{陽子の数})$

同位体比率

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

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

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**

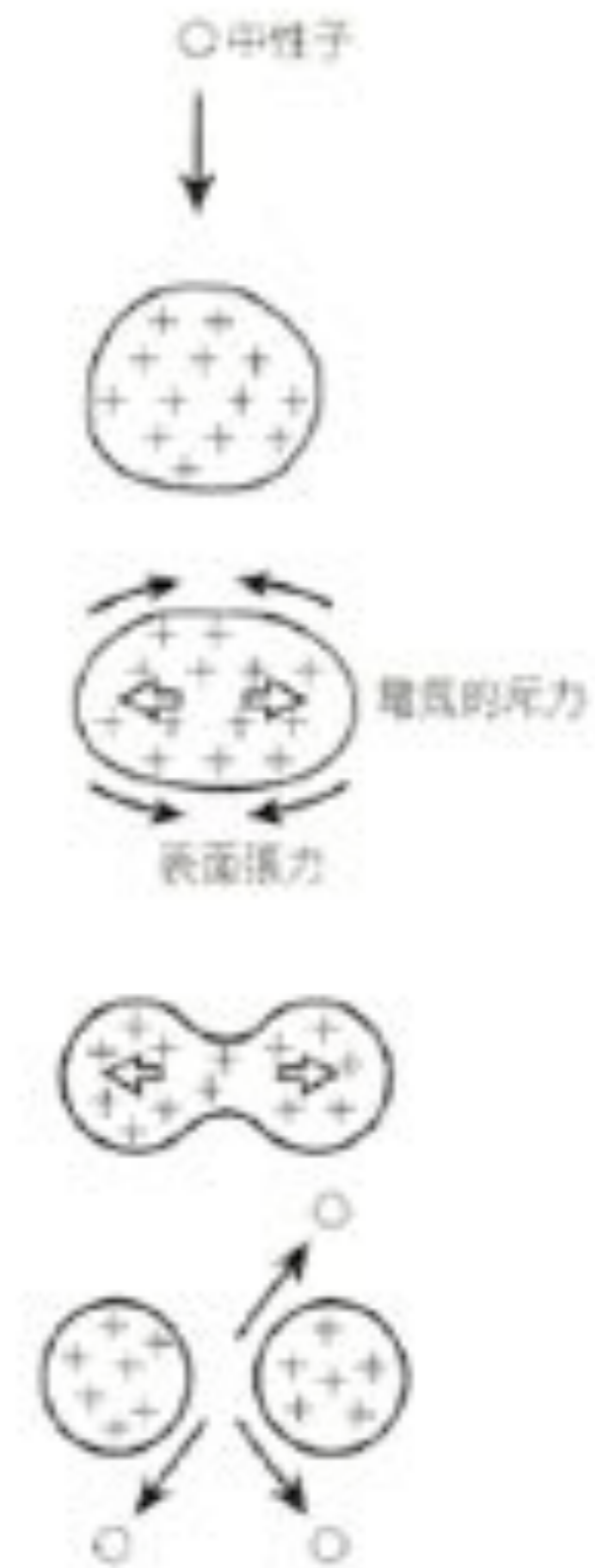
**（1938年） オーストリア併合、マイトナーのスウェーデン亡命**

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

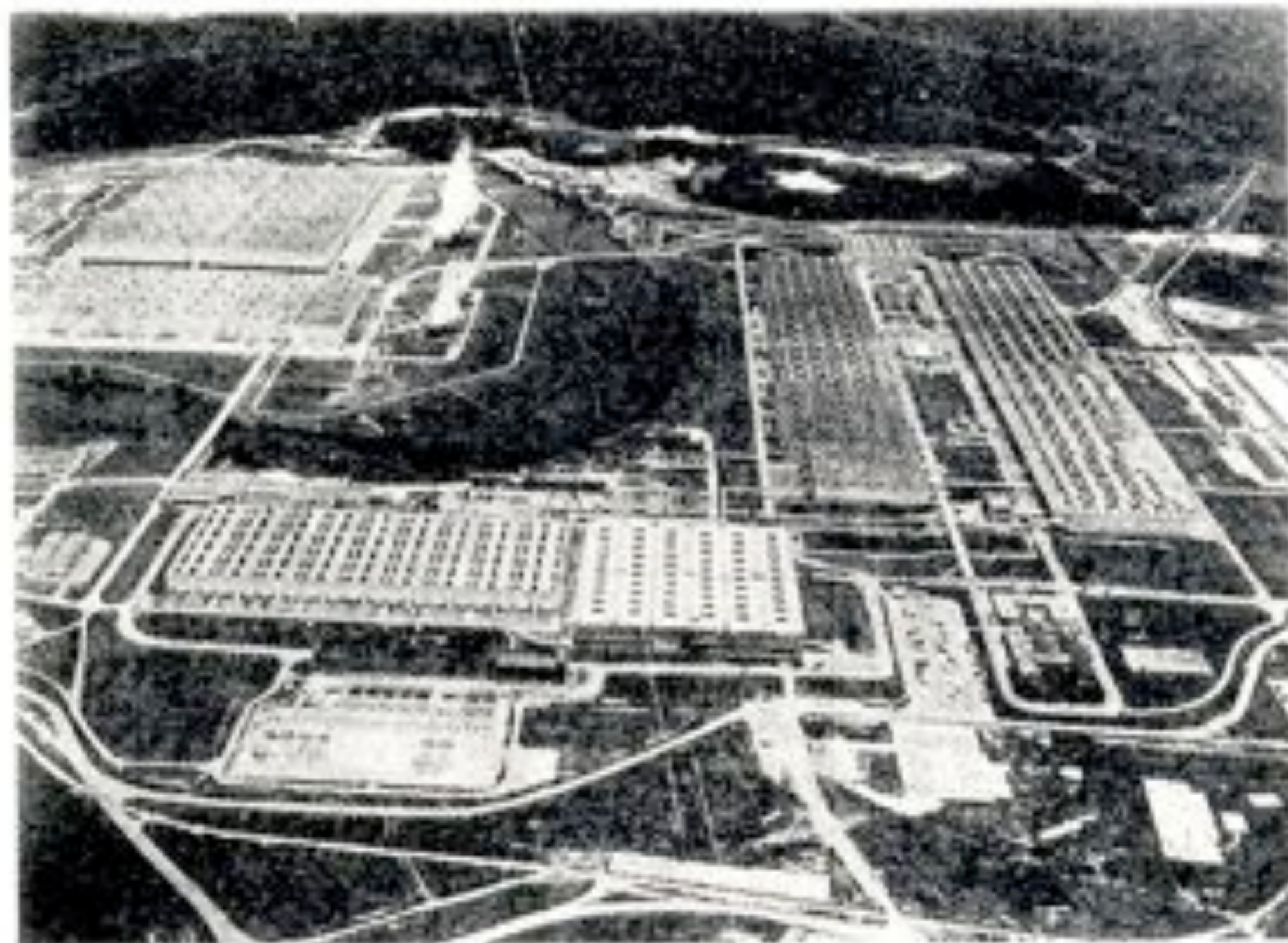
N.ボーアによるアメリカへのウラン核分裂発見の  
ニュースの伝搬、  
亡命ユダヤ系科学者たちによるルーズベルト大  
統領への原爆製造の提言、  
第2次大戦中の米国による「マンハッタン計画  
(原子爆弾製造計画)の開始(1942年8月)

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。



Small text captions below the portraits, likely identifying the individuals shown in the rows above.





**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)

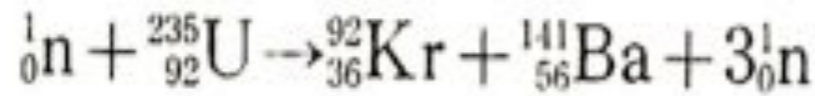
Freeman John Dyson (1923- )

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。

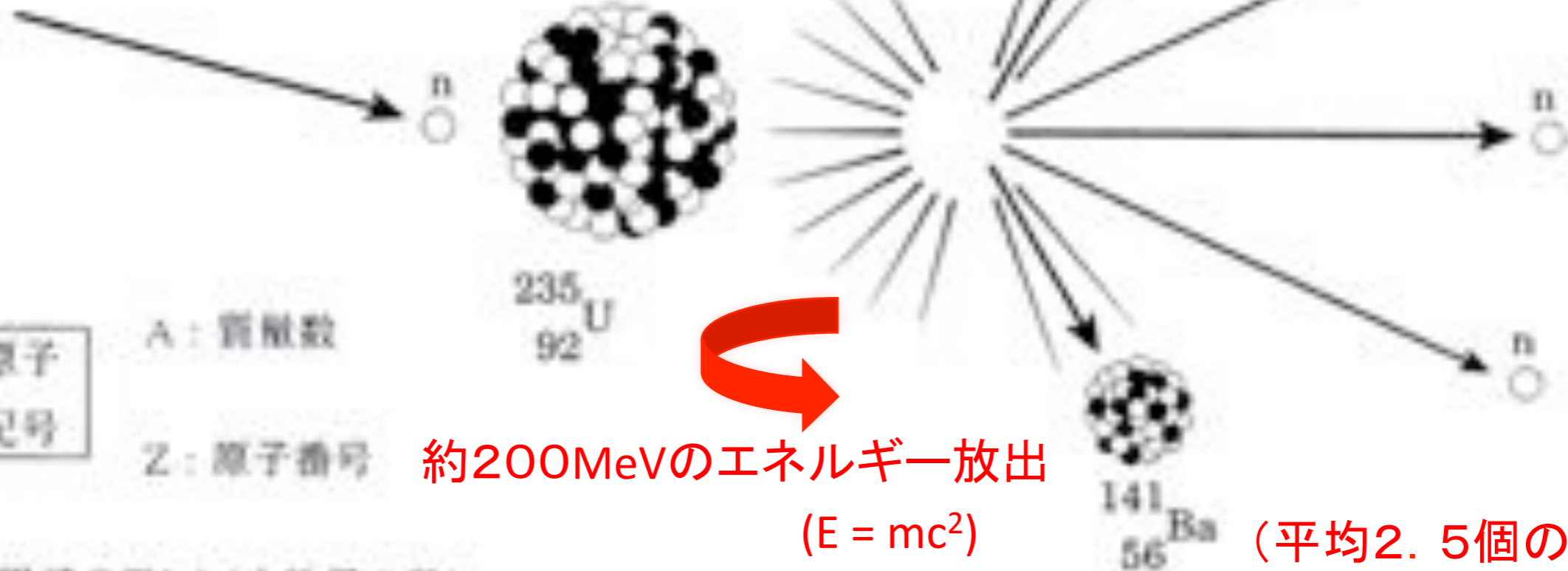
**1923年**イギリス、ク로우ゾン生まれ。ケンブリッジ大学、コーネル大学大学院卒業。プリンストン高級研究所名誉教授。理論物理学者、宇宙物理学者。**1957年**アメリカ合衆国に帰化。アメリカ合衆国兵器研究所、国防省、航空宇宙局、軍備管理軍縮局の嘱託を務めた。



# 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: 質量数  
Z: 原子番号

原子記号

$A = (\text{陽子の数}) + (\text{中性子の数})$

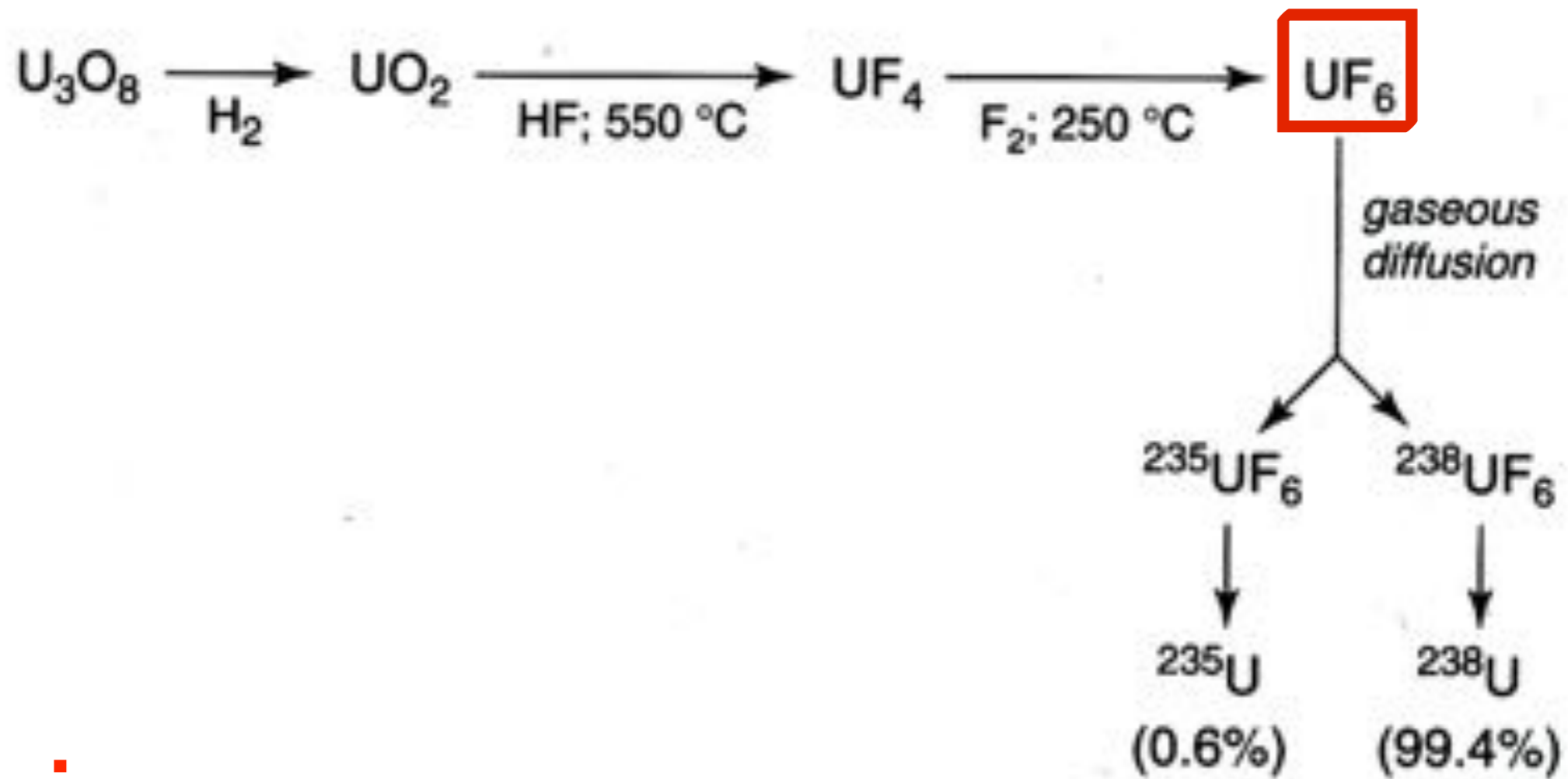
$Z = (\text{陽子の数})$

同位体比率	
<sup>238</sup> U	(99.275 %)
<sup>235</sup> U	( 0.720 %)

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)**



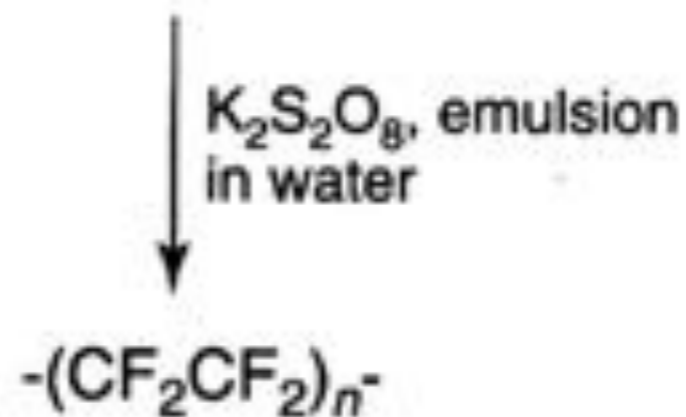
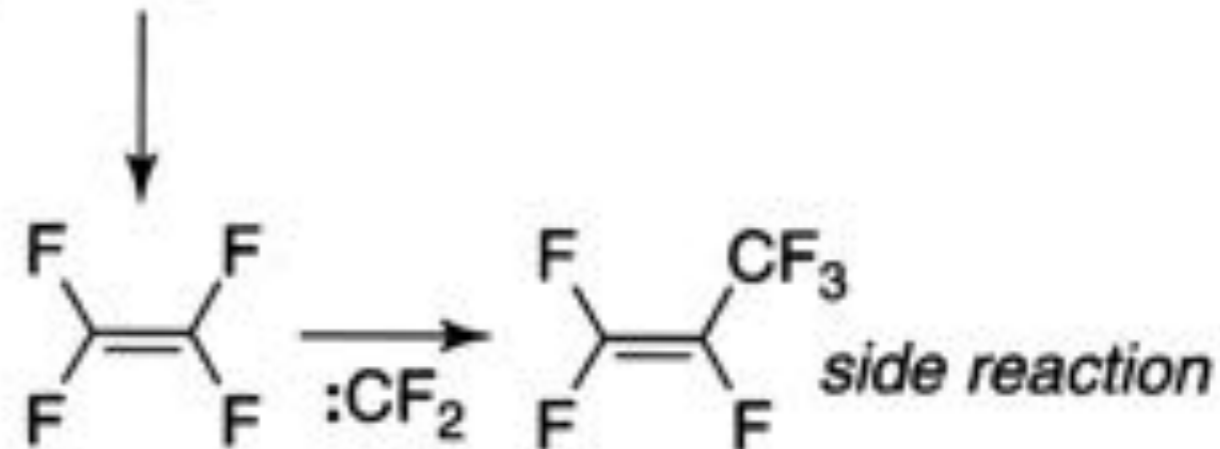
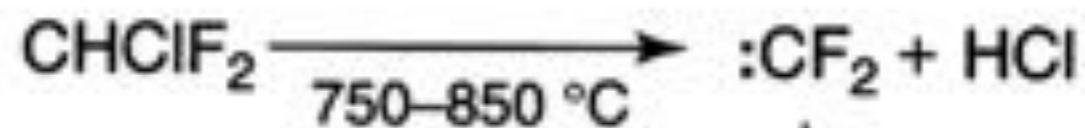
## UF<sub>6</sub> :

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)**

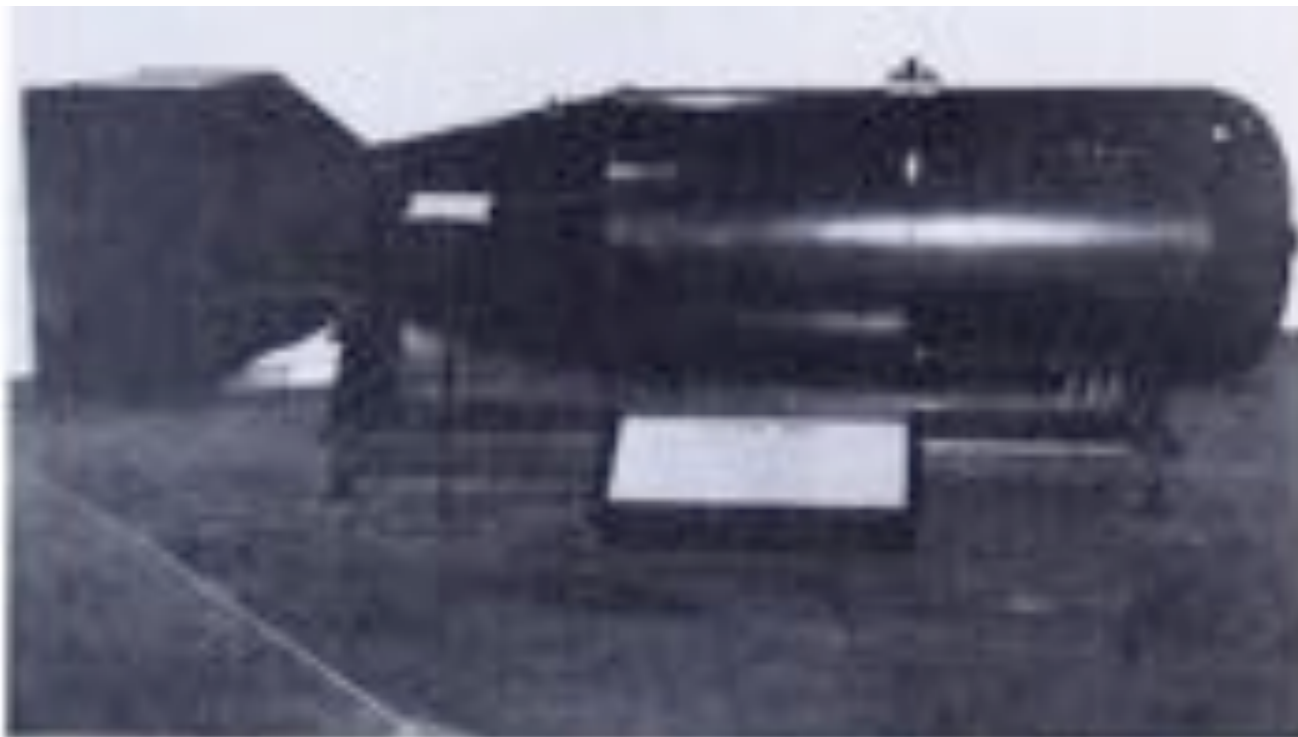
**J.K. Plunkett with a cut cylinder of polymerized tetrafluoroethylene  
at Du Pont(1938)**



**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)



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

米従軍カメラマンの非公式記録

ジョー・オダネル

ジョニファー・オドリック

著

著



ジョー・オダネル

Joe O'Donnell

1922年10月、アメリカ・ペンシルバニア州ピッツバーグ生まれ。

1941年4月、ペンシルバニア州ピッツバーグ生まれのハイスクール卒業生、ジョンズ・ホプキンス大学にて社会学専攻として入学。その年の夏にアメリカ合衆国海兵隊に入隊する。

1942年8月より従軍カメラマンとして、ボストン近郊マサチューセッツ工科大学などで兵隊の訓練を受け、2001年秋ペンシルバニア州を離れ、国内で航空写真撮影の訓練を受ける。

1943年8月、兵隊としての任務として広島へ長期移動。空襲による日本の都市の惨状が次々と記録される区画を歩みながら、戦時体制の内幕へ目撃した。その後、7ヵ月間、軍の記録写真とすることを広島へ長期滞在と化した日本各地を撮影した。

1946年3月、帰国し結婚。私生活の中で撮影したフィルムを自宅へ持ち帰り、その残りに残った数枚の写真をトランクにしまう。

1948年7月より、アメリカ合衆国情報機関に勤務する。そのうちハロルド・ヒルマン・メカ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、ニクソンの時代の大統領に仕えた。「私は決して売れっ子のジャーナラー、【私には権威がある】と誇りに感じたキング牧師、ケネディ大統領の時、大統領権から遠く離れたペンタゴンスタッフで働くジョージ・アーンスト人など、数々の歴史的瞬間をカメラでとらえた。

1962年8月、結婚上の都合により退職。

1969年、反戦を訴えて作られた兵に連行される等々10年間にわたる、軍関係にしまい込んだままのトランクを開ける。

1980年8月、戦時写真展をオーストラリア・シドニーにて開く。戦時史の回顧と評価される一方、戦時を正面からものと数多く持っているアメリカ人から批判される。

1986年夏にエス・エム・エム博物館で企画されている写真展に、アメリカ国内の従軍カメラマン、オーストリの議論などによってアメリカ人の記憶の抹消が中止に追い込まれる。

その後、この写真展を世界で開演し、歴史的証人として講演活動も続ける。





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。死に償う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。



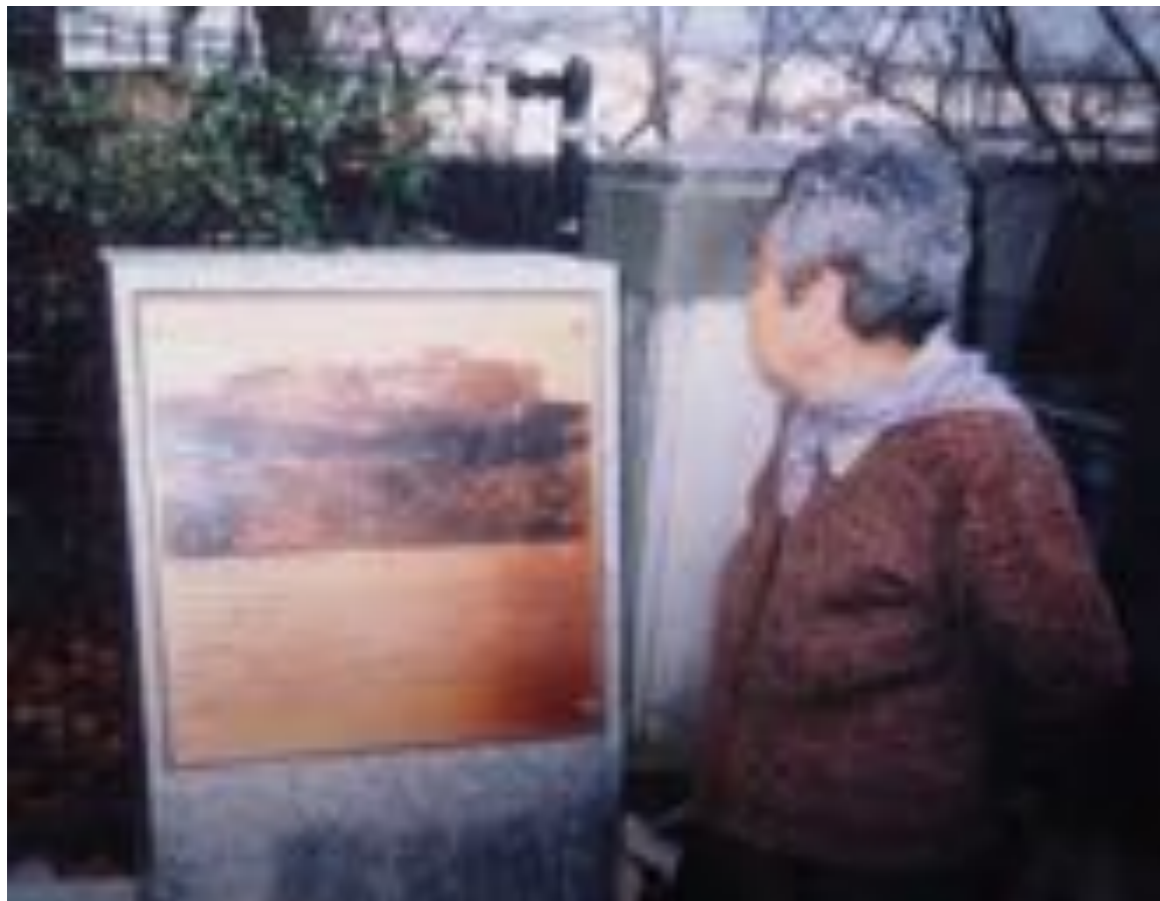
With thermal burns over his entire body, he clung to life. His massive burns caused excruciating agony. Watching him suffer and the stench of burned flesh made me sick. I wanted to stop breathing, to stop seeing the maggots and flies feasting on his open wounds. You will see few pictures such as this 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。

Working in the woods was interrupted by phone  
calls during the "twelve hour" interval of Super  
Operation. The forest was very quiet. The forest was  
with a silence in the forest. I could not hear the  
thunder and other noise. I could not hear the  
wind. I could not hear the rain. I could not hear  
the birds. I could not hear the insects. I could not  
hear anything. I could not hear anything.



Working in the woods was interrupted by phone  
calls during the "twelve hour" interval of Super  
Operation. The forest was very quiet. The forest was  
with a silence in the forest. I could not hear the  
thunder and other noise. I could not hear the  
wind. I could not hear the rain. I could not hear  
the birds. I could not hear the insects. I could not  
hear anything. I could not hear anything.







昭和初期のトランプを開け、  
写真に見えるジョー・オグボーンとジョー・ブローカー・オグボーン。



<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)**

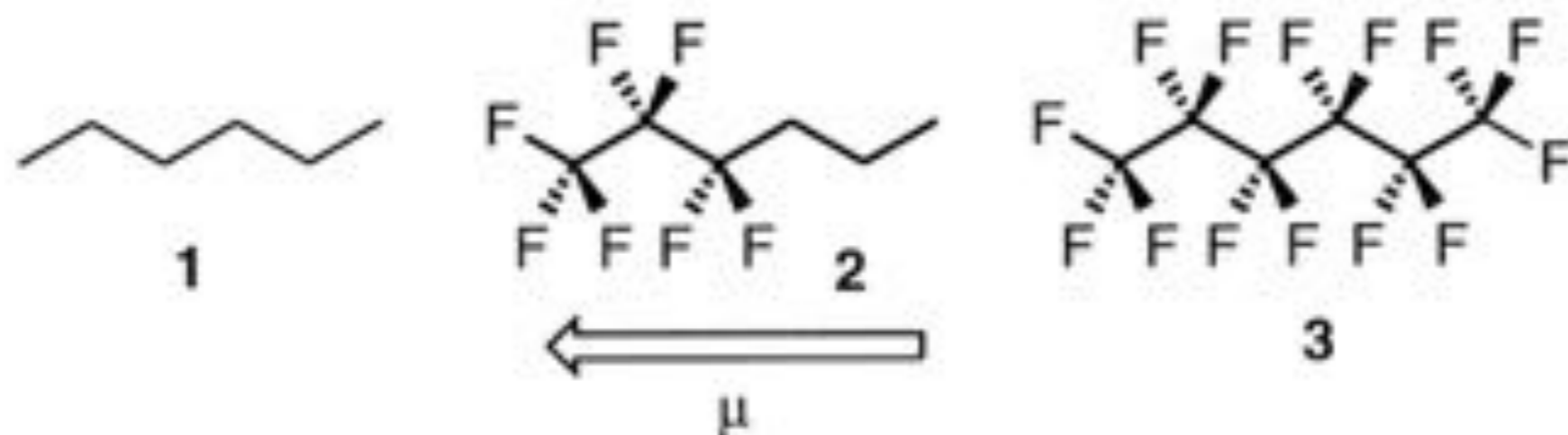
**Table. Comparison of several properties of C-X bonds and C-C bond**

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>	radius	<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)  $\mu$ (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].



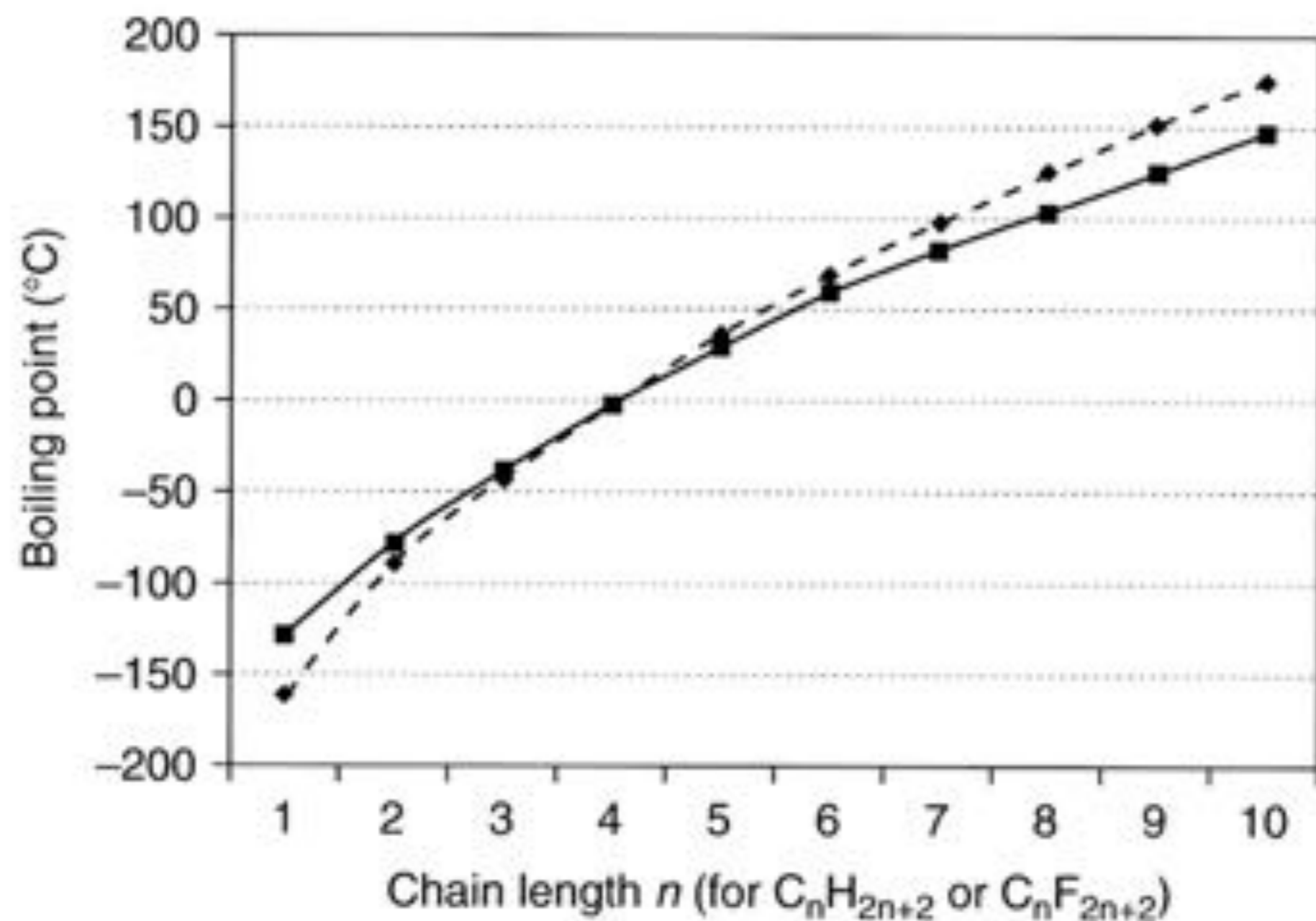
Property	1	2	3
B.p. ( $^{\circ}\text{C}$ )	69	64	57
Heat of vaporization, $\Delta H_v$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	6.9	7.9	6.7
Critical temperature, $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	235	200	174
Density, $d^{25}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0.655	1.265	1.672
Viscosity, $\eta^{25}$ (cP)	0.29	0.48	0.66
Surface tension, $\gamma^{25}$ ( $\text{dyn cm}^{-1}$ )	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



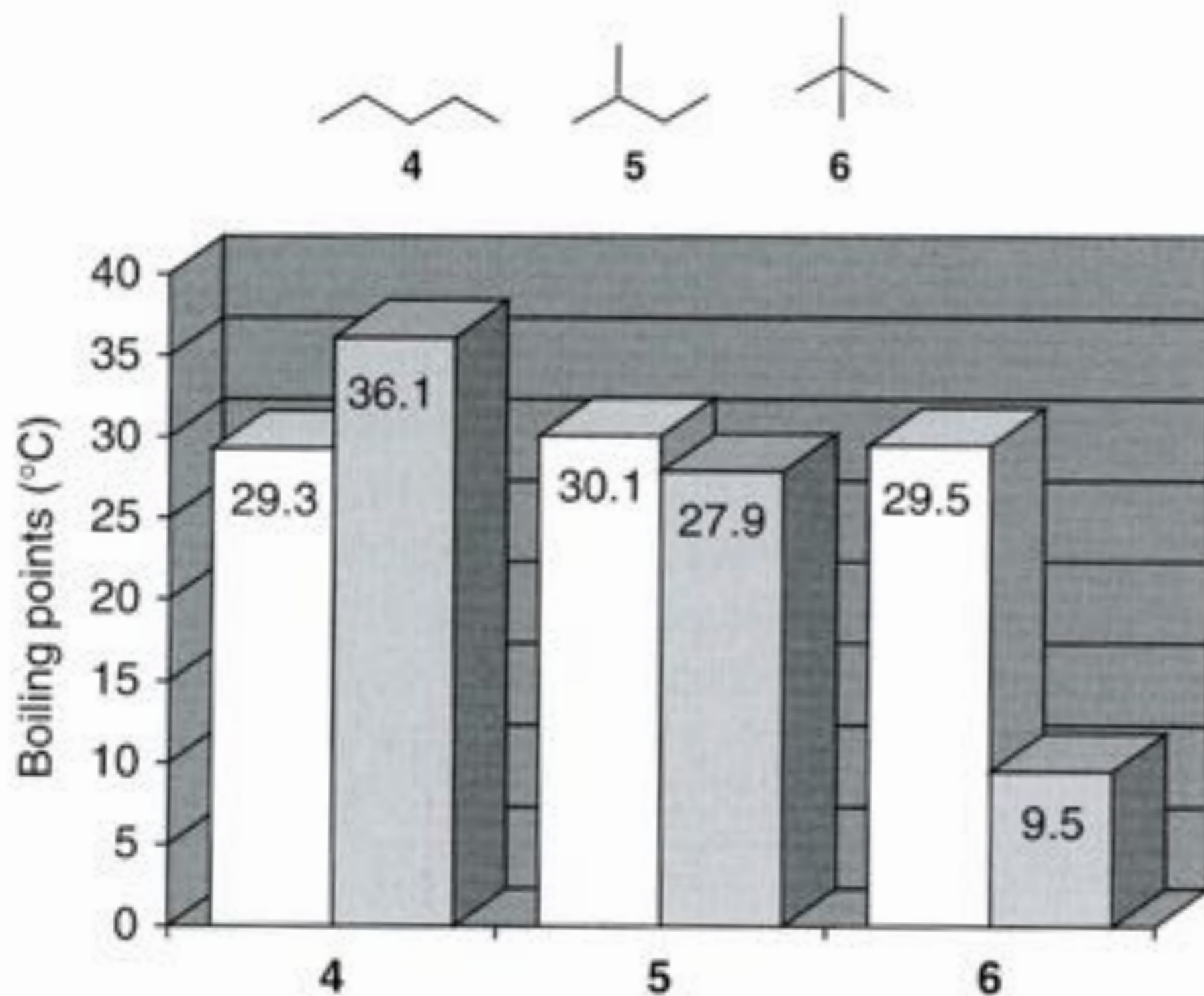
# オクタデカンのジグザグ構造と ペルフルオロオクタデカンの螺旋構造



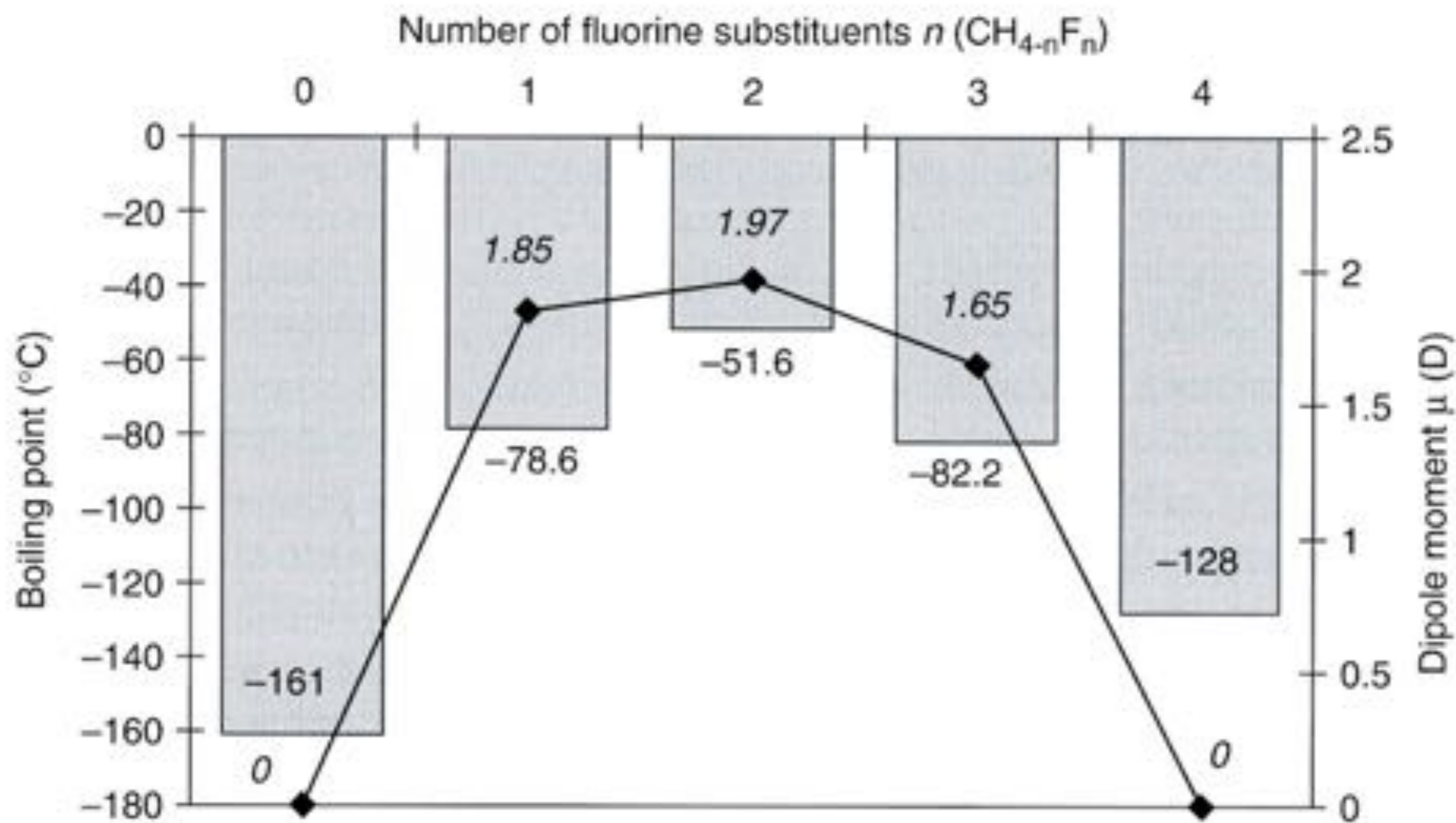
Figure 1.2 The zigzag conformation of octadecane (a) compared with the helical perfluorooctadecane (b), modeled at the PM3 level of theory [39, 40].



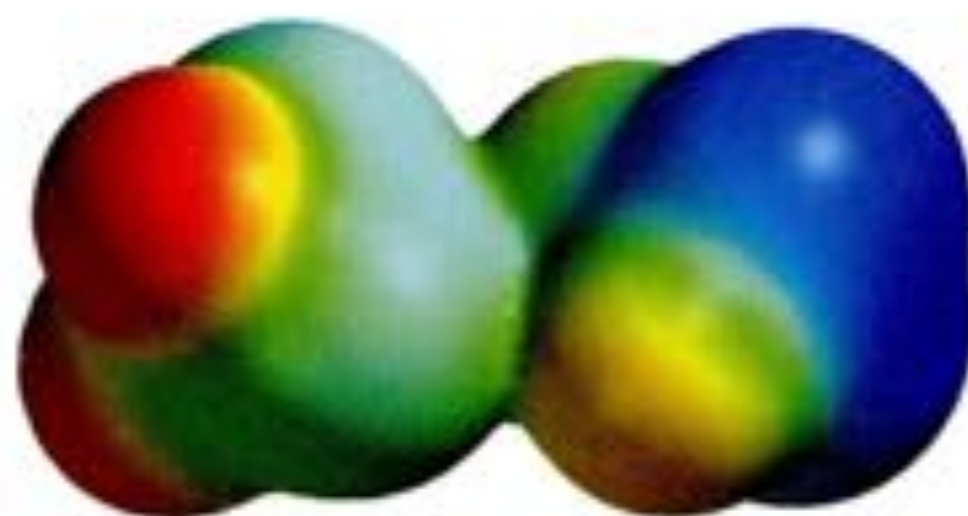
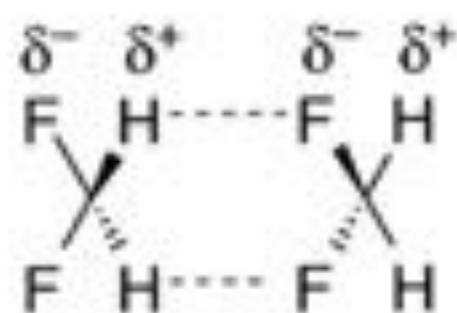
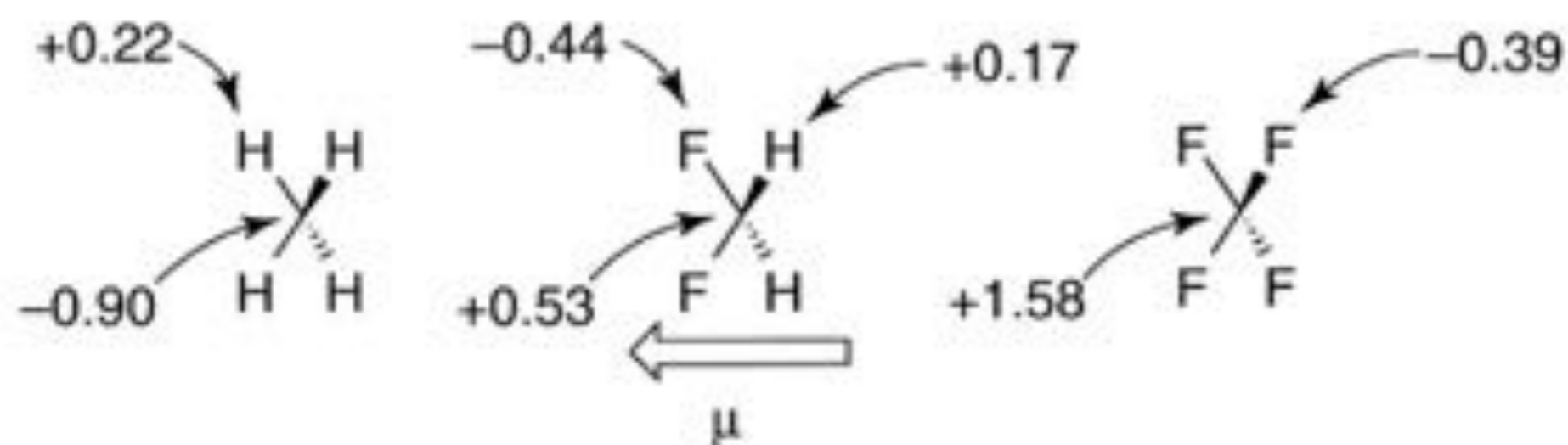
**Figure 1.3** The boiling points of homologous alkanes (◆) compared with those of the corresponding perfluoroalkanes (■) [36].



**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].



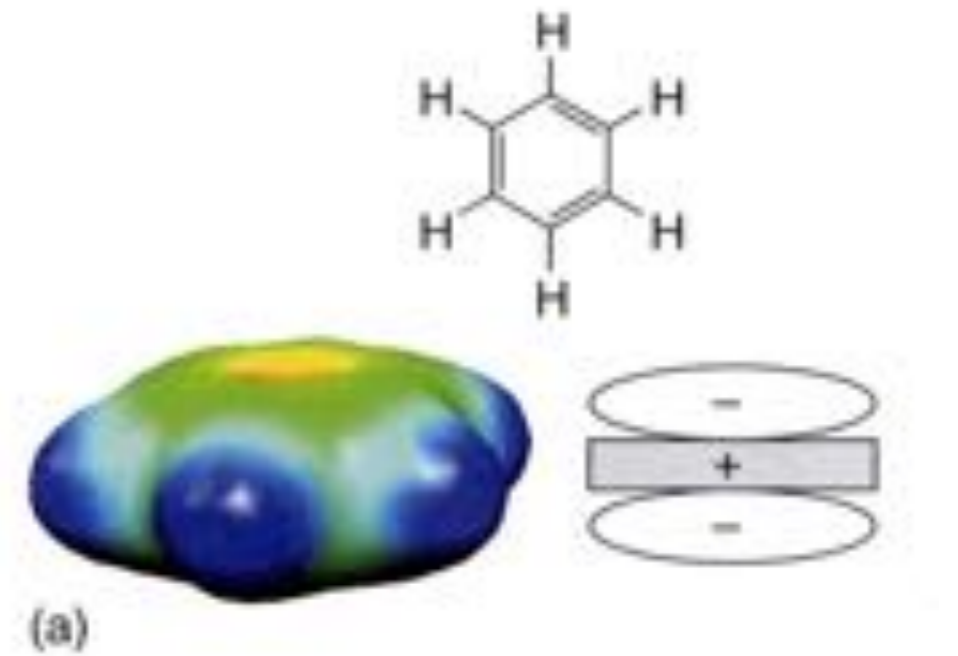
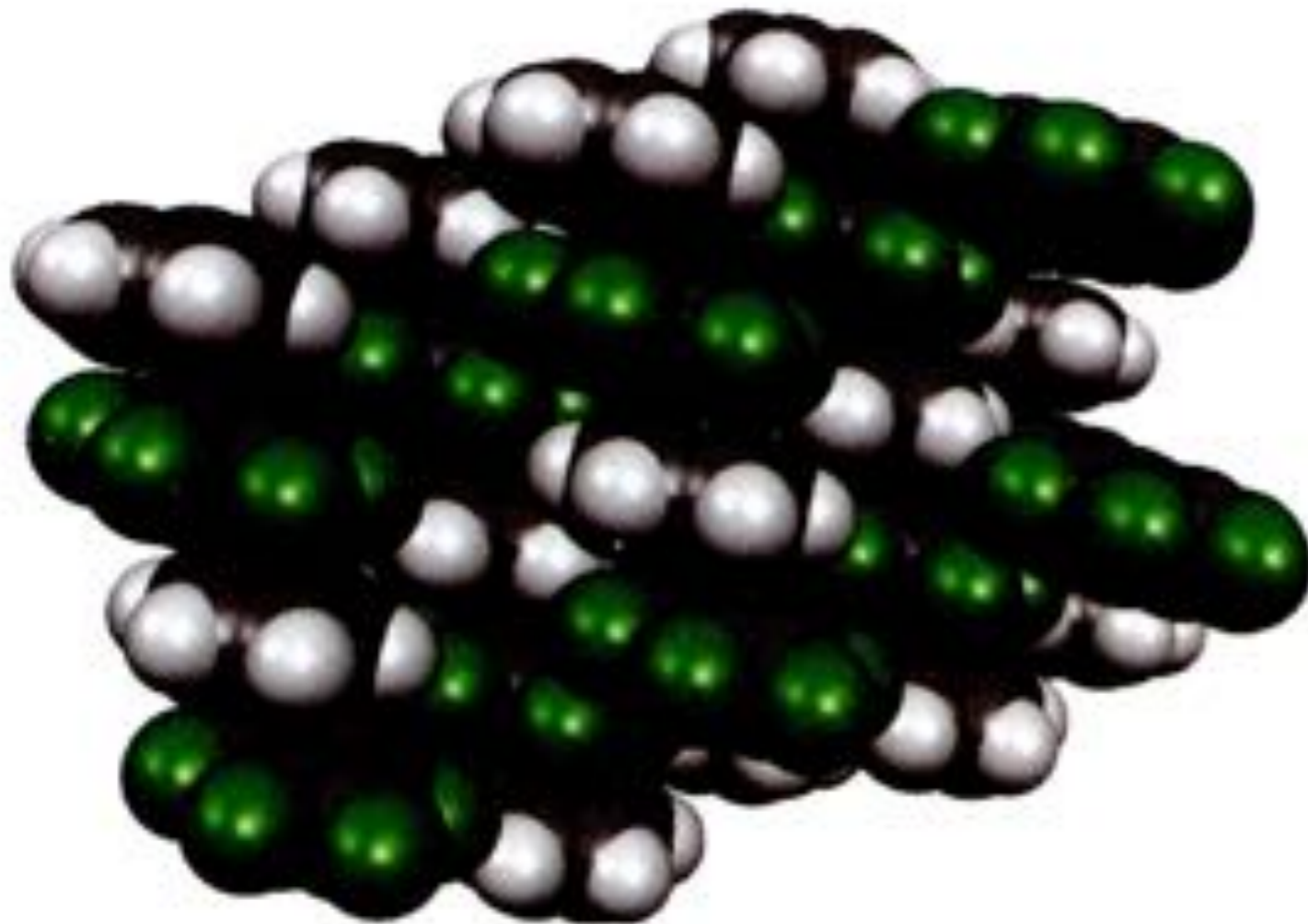
(a)

(b)

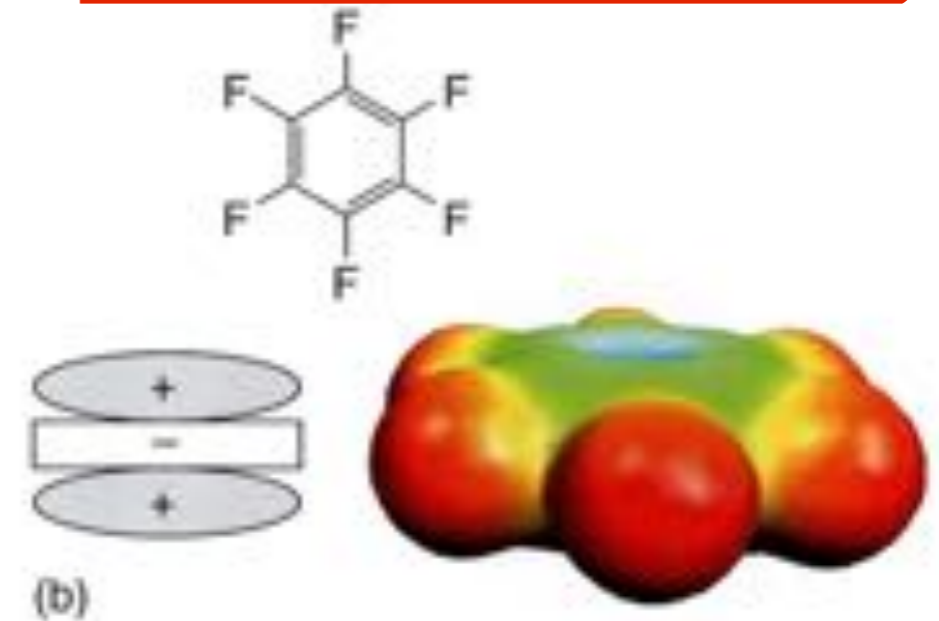
**Figure 1.6** (a) Comparison of the distribution of natural partial charges  $q$  (e) on  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , and  $\text{CF}_4$  (MP2/6-31+G\*\* level of theory) [46] and (b) the calculated structure (AM1) of a doubly

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



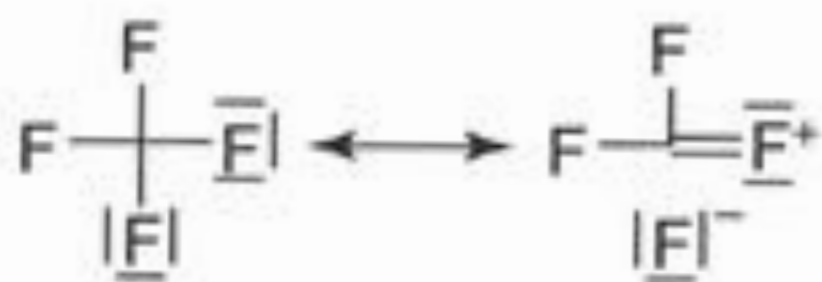
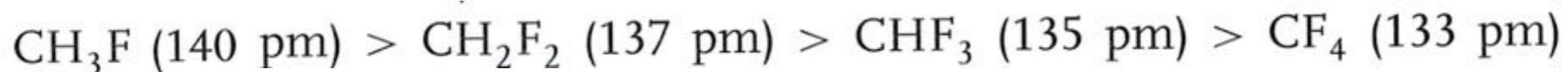
$$-29.0 \times 10^{-40} \text{ C m}^{-2}$$



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

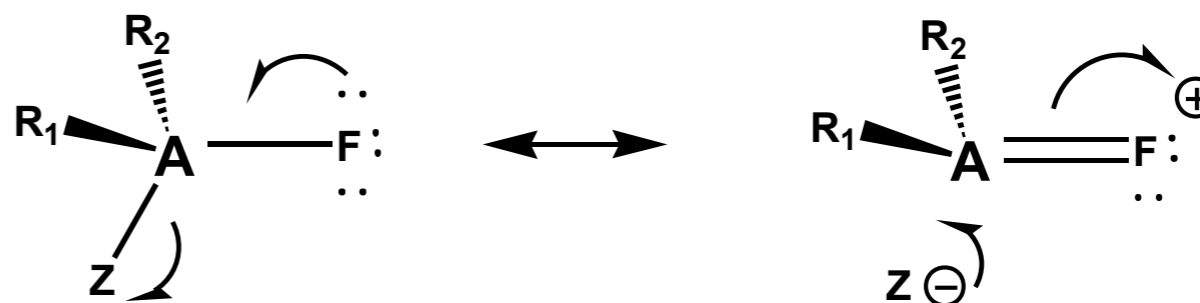
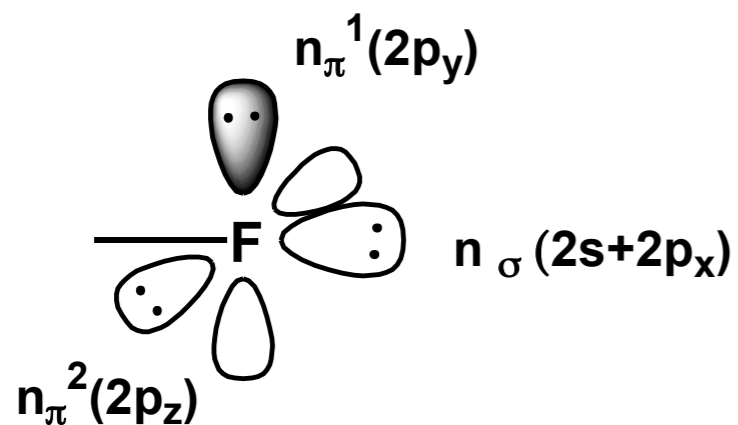
Figure 1.7 X-ray crystal structure of the benzene-hexafluorobenzene 1:1 complex, measured at 30 K in the lowest-temperature modification [49b].

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



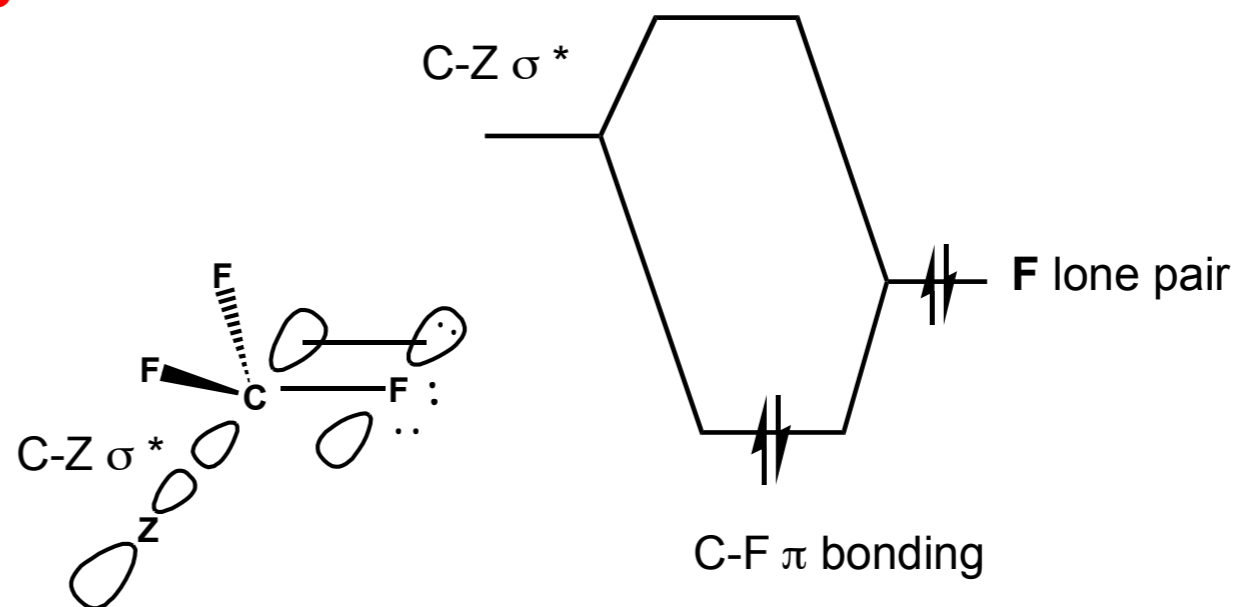
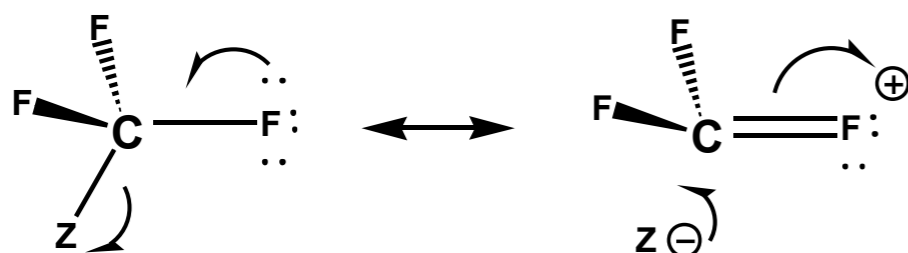
**Figure 1.9** Resonance stabilization of the carbon–fluorine bond in tetrafluoromethane, and electrostatic and steric shielding against nucleophilic attack on the central carbon atom. The electrostatic potentials are mapped on the electron isodensity surface (calculation at the MP2/6–31+G\* level of 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  $\text{CF}_3$  group



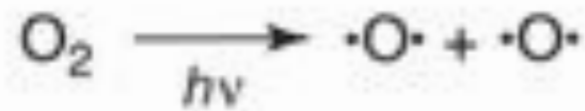


## Table Acidities(pKa) of organic acids in comparison with their fluorinated analogs

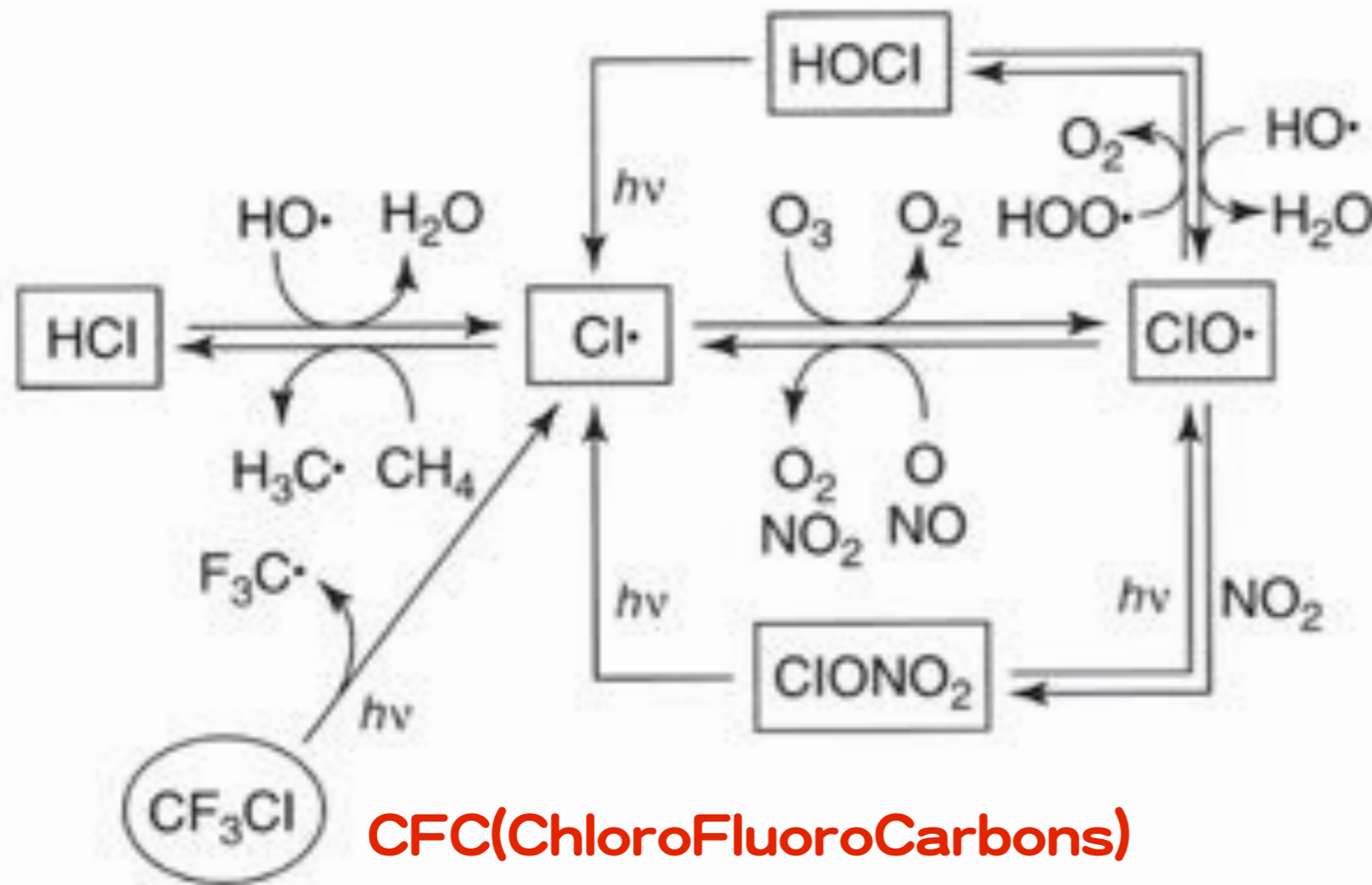
Acid	pK <sub>a</sub>
<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>	<u>4.76</u>
<u>CF<sub>3</sub>COOH</u>	<u>0.52</u>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.21
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COOH	1.75
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	12.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	16.1
(CF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

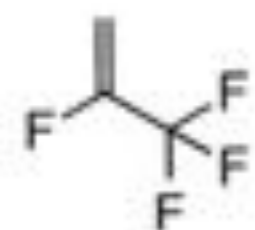


塩素ラジカルによる  
触媒的オゾン層破壊

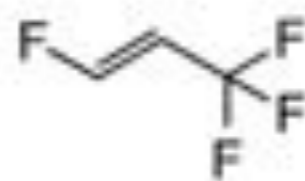
**Figure 1.10** Catalytic ozone degradation by CFCs in the stratosphere [59].

**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].

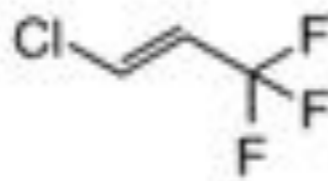
Compound	Atmospheric lifetime (years)	GWP	ODP
CF <sub>4</sub>	50 000	5 700	—
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	10 000	11 400	—
CF <sub>3</sub> Cl (CFC-13)	640	14 000	1.0
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl (CFC-115)	1 700	10 300	0.6
CF <sub>3</sub> Br (Halon 1301)	65	6 900	10.0
SF <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	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

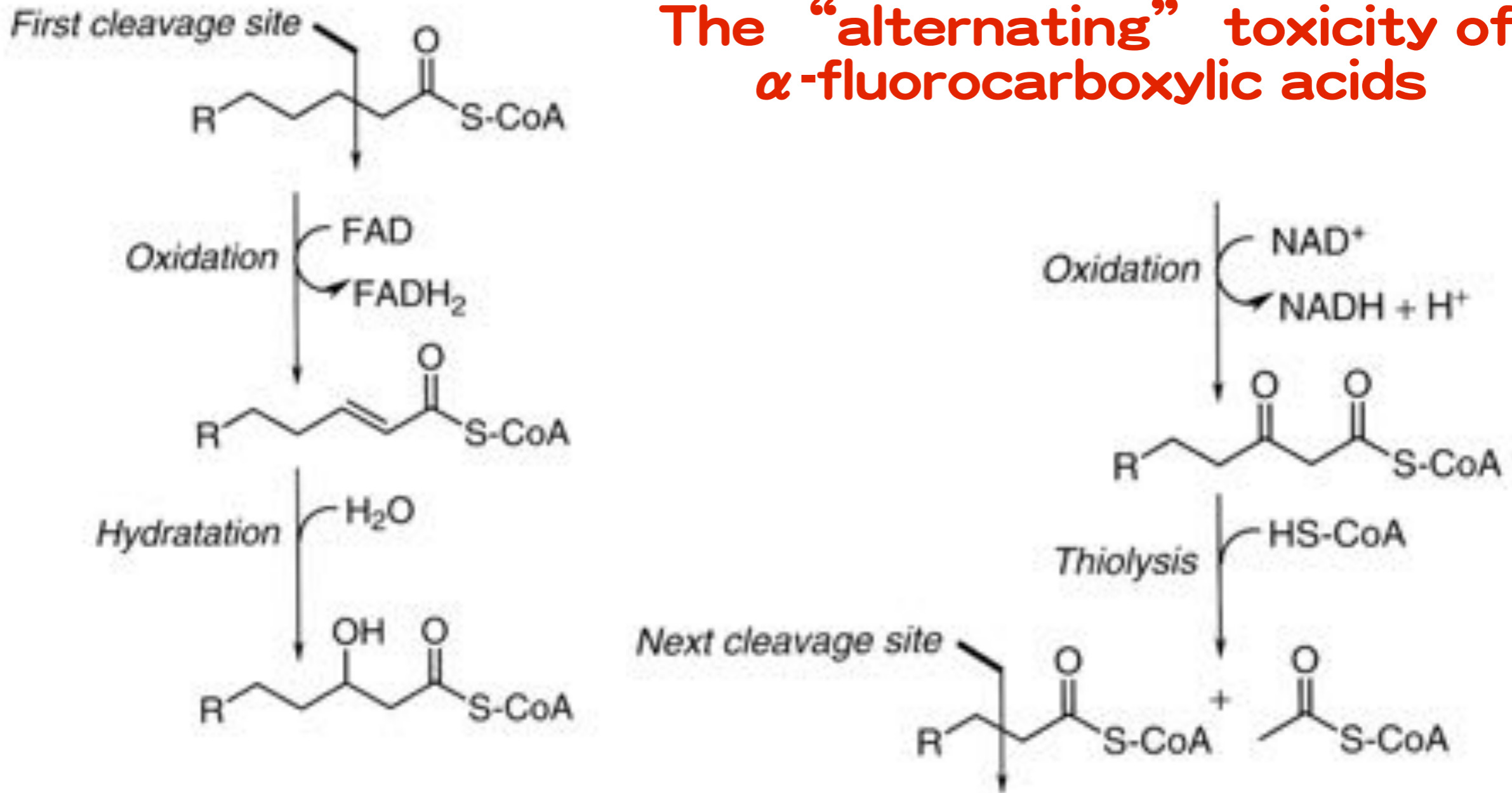


HFO-1233zd

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

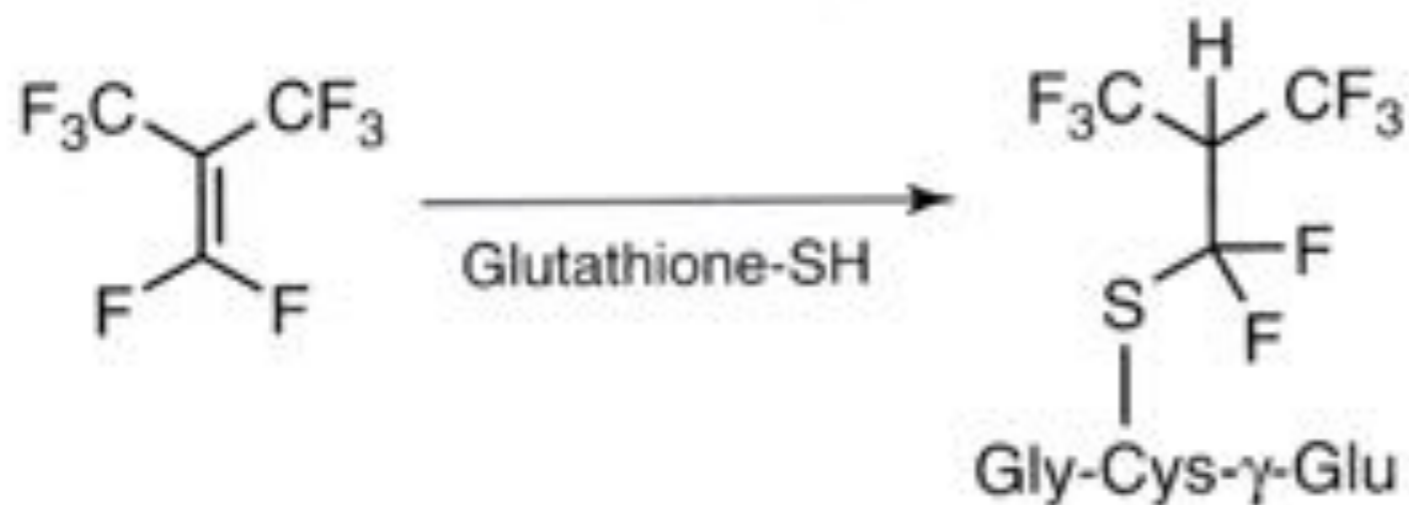
**HFO(HydroFluoroOlefins)**

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

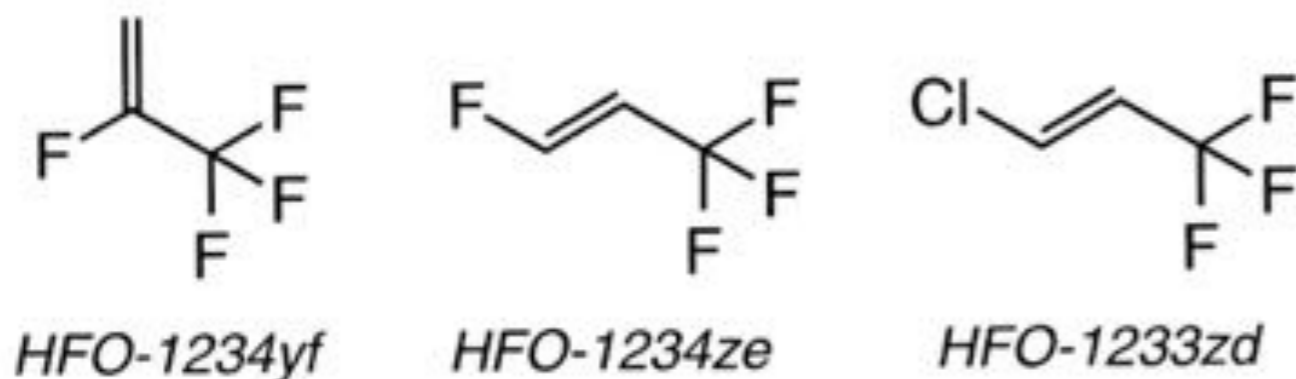


偶数炭素脂肪酸 からフルオロ酢酸 (highly toxic)が生成  
奇数炭素脂肪酸から3-フルオロプロピオン酸(less toxic)が生成

**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.



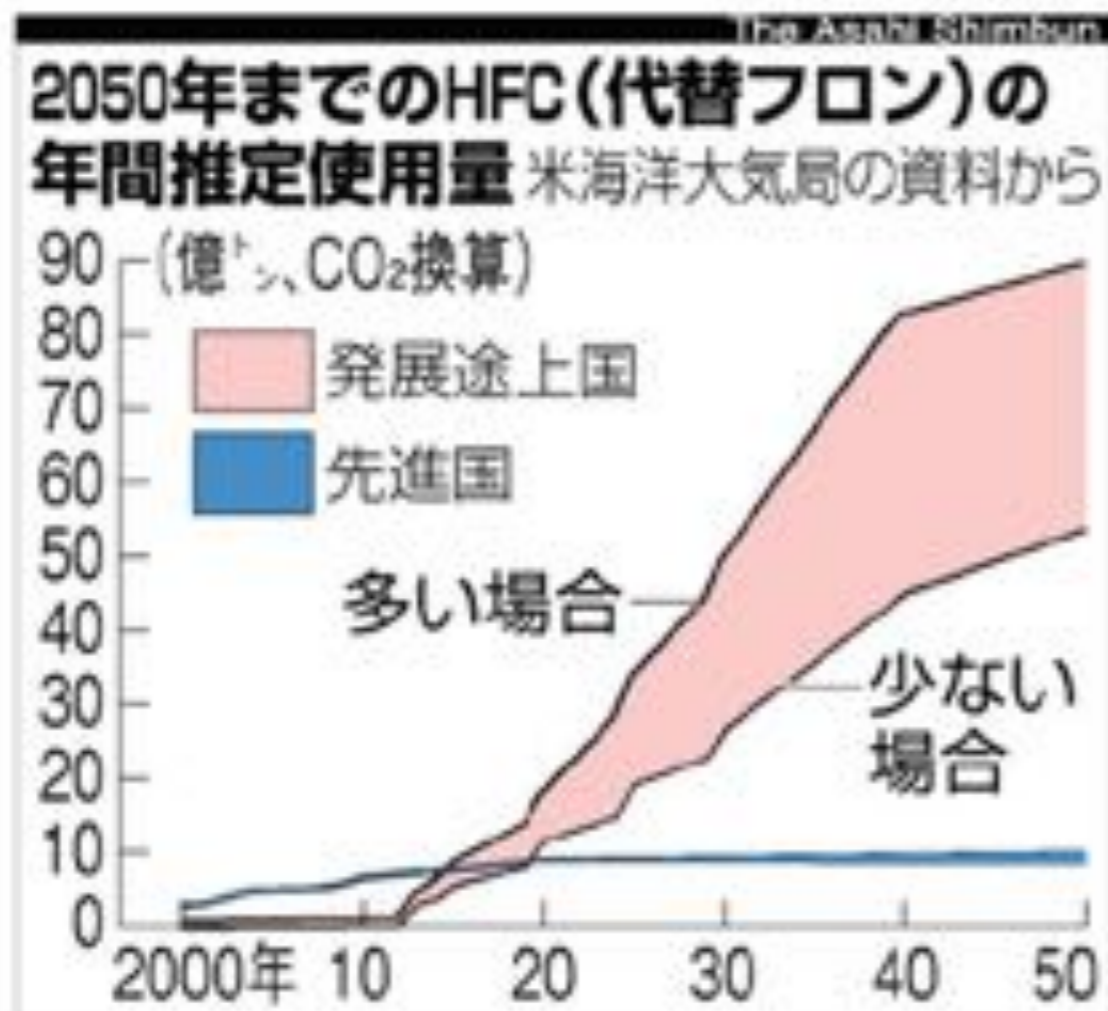
**Scheme 1.5** Formation of the toxic glutathione–perfluoroisobutene adduct.



**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。

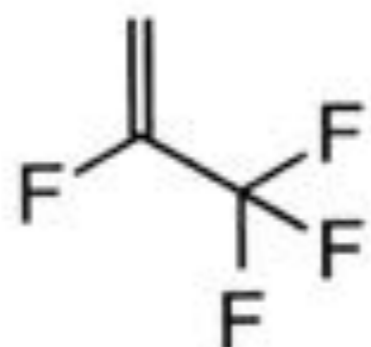
中国はなぜ、大きく路線を転換したのか。



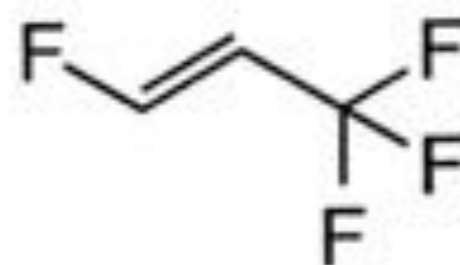
背景には、HFCの有力な代替物質 ハイドロフルオロオレフィン (HFO) 1234yf があると見られている。米国のデュポンとハネウェルが開発、オゾン層を破壊せず、温室効果もCO<sub>2</sub>の4倍程度と相対的に低い。価格はHFCの数倍から10倍と高いが、商業ベースに乗ってくれば低下が見込める。中国国内での生産の動きもある。

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。

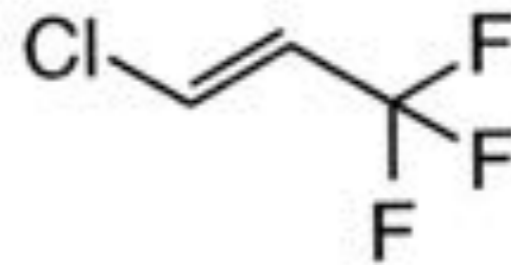
ホワイトハウスは、取り組みの結果、50年までに削減できるHFCの量はCO<sub>2</sub>換算で約900億トンに達し、世界の温室効果ガス排出量の2年分にあたるとしている。



HFO-1234yf



HFO-1234ze



HFO-1233zd