

# 目 次

まえがき	飛田 満彦	i
<b>1 フッ素化学へのイントロダクション</b>	石川 延男	1
1 フッ素の資源と基礎的原料		3
1.1 フッ素資源		3
1.2 フッ化水素		3
1.3 フッ素		4
2 フッ素化合物の応用		5
2.1 高フッ化物の物性と応用		6
2.1.1 イナートガスおよびリキッドと してのポリフルオロカーボン		6
2.1.2 人工血液としてのフルオロカー ボンリキッド		8
2.1.3 フルオロポリマー		9
2.1.4 フッ素系界面活性物質		11
2.2 低フッ化物の物性と応用		12
2.2.1 含フッ素医薬		13
2.2.2 含フッ素麻醉剤		14
2.2.3 含フッ素農薬		14
2.2.4 含フッ素染料		15
文 献		16
<b>2 電解フッ素化反応</b>	長瀬 俊治, 犬飼 鑑	17
1 適用範囲と反応条件		17
2 酸素化合物		18
2.1 アルコール, アルデヒド, ケトン, およびエーテル		18
2.2 カルボン酸およびその誘導体		21
3 窒素化合物		22
4 硫黄化合物		27
5 炭化水素およびハロゲン化炭化水素		30
文 献		33
<b>3 フッ化黒鉛の化学</b>	渡辺 信淳	37
1 炭素電極反応		38
2 フッ化黒鉛の合成		40
2.1 フッ化黒鉛の生成反応		40
2.2 (CF) <sub>n</sub> 型フッ化黒鉛の生成熱		41
2.3 フッ化黒鉛生成の速度論的考察		42
2.4 (C <sub>2</sub> F) <sub>n</sub> 型フッ化黒鉛		44
3 フッ化黒鉛の結晶構造		46
3.1 X線および電子回折		46
3.2 <sup>19</sup> F-NMR		47
3.3 密 度		48
4 フッ化黒鉛の性質		49
4.1 表面エネルギー		49
4.2 化学的性質		51
4.3 熱的性質		52
4.4 その他の性質		53
5 フッ化黒鉛の応用		53
5.1 固体潤滑剤		53
5.2 電池活物質		55
5.3 低表面エネルギー性の応用		56
文 献		57
<b>4 希ガスフッ素化物の化学</b>	桜井 勉, 岩崎 又衛	59
1 ニフッ化キセノン (XeF <sub>2</sub> )		60
1.1 製 法		60
1.2 物理的性質		61
1.3 化学的性質		61
1.4 ニフッ化キセノン錯体		62
2 四フッ化キセノン (XeF <sub>4</sub> )		63

2.1 製法	63	5 二酸化二フッ化キセノン ( $\text{XeO}_2\text{F}_2$ )	69
2.2 物理的性質	64	5.1 製法	69
2.3 化学的性質	65	5.2 物理的性質	70
2.4 四フッ化キセノン錯体	65	5.3 化学的性質	70
3 六フッ化キセノン ( $\text{XeF}_6$ )	65	6 ニフッ化クリプトン ( $\text{KrF}_2$ )	70
3.1 製法	65	6.1 製法	70
3.2 物理的性質	65	6.2 物理的性質	71
3.3 化学的性質	66	6.3 化学的性質	71
3.4 六フッ化キセノン錯体	67	7 応用	72
4 酸化四フッ化キセノン ( $\text{XeOF}_4$ )	68	7.1 有機化合物のフッ素化	72
4.1 製法	68	7.2 エキシマーレーザーとの関連	73
4.2 物理的性質	69	文献	74
4.3 化学的性質	69		
5 V族元素のフッ素化合物の化学	田坂 明政, 渡辺 信淳		
1 リンのフッ素化	77	との反応	86
1.1 はじめに	77	1.5.2 有機金属化合物との反応	87
1.2 環状ホスファゼンの合成	78	1.5.3 フルオロホスファゼン置換体の化学反応	92
1.3 方法環状フルオロホスファゼンの物理的性質	81	1.6 直線状フルオロホスファゼン	93
1.4 環状フルオロホスファゼンの構造	83	1.6.1 直線状フルオロホスファゼンの合成	93
1.4.1 3量体のフルオロホスファゼン	84	1.6.2 直線状フルオロホスファゼンの化学的性質	109
1.4.2 4量体のフルオロホスファゼン	85	2 ヒ素およびアンチモンのフッ化物	112
1.5 環状フルオロホスファゼンの化学的性質	85	文献	114
1.5.1 アンモニアおよびアミン化合物			
6 VI族元素のフッ化物およびフッ化ペルフルオロアルキル化合物の化学	石川 延男, 北爪 智哉		
1 フッ化酸素およびフッ化ペルフルオロアルキル酸素	120	2.2 フッ化ペルフルオロアルキル硫黄	124
1.1 フッ化酸素	120	2.2.1 フッ化ペルフルオロアルキル硫黄(VI)化合物	124
1.1.1 ニフッ化酸素	120	2.2.2 フッ化ペルフルオロアルキル硫黄(IV)化合物	125
1.1.2 ニフッ化二酸素	121	2.3 フッ化硫黒およびフッ化ペルフルオロアルキル硫黄の反応	126
1.2 ペルフルオロアルキル酸素化合物	121	2.3.1 六フッ化硫黄置換体の反応	126
1.2.1 次亜フッ素酸=ペルフルオロアルキル	121	2.3.2 四フッ化硫黄およびその置換体の反応	127
1.2.2 過酸化=ペルフルオロアルキル	122	3 フッ化セレンおよびフッ化(ペルフルオロアルキルセレン)	130
2 フッ化硫黄およびフッ化ペルフルオロアルキル硫黄(IV, VI)	122	3.1 フッ化セレン	130
2.1 フッ化硫黄	122	六フッ化セレン	130
2.1.1 六フッ化硫黄	123	四フッ化セレン	130
2.1.2 四フッ化硫黄	123	3.2 フッ化ペルフルオロアルキルセレン	131
2.1.3 十フッ化二硫黄	123		
2.1.4 塩化および臭化五フッ化硫黄	123		

4	フッ化テルル……………	131	四フッ化テルル……………	131
	六フッ化テルル……………	131	文献……………	131
<b>7 フルオロオレフィンへの付加反応</b>				
	……………		石川 延男, 犬飼 鑑, 村松 広重…	135
1	イオン付加……………	136	2.2.2 極性効果……………	155
1.1	置換基としてのFおよびRf*の電 子の効果……………	136	2.3 付加試剤……………	156
1.2	求電子付加……………	137	2.3.1 ポリハロゲン化炭化水素……………	156
1.3	求電子試剤……………	139	2.3.2 活性水素をもつ有機化合物……………	157
1.3.1	フッ化ハロゲン……………	139	a) アルコール……………	157
1.3.2	三酸化硫黄……………	140	b) アルデヒド……………	157
1.3.3	カルボン酸ハロゲン化物— Friedel-Crafts 付加……………	141	c) エーテル……………	157
1.4	求核付加……………	142	d) エステル……………	158
1.5	求核試剤……………	143	e) ジメチルホルムアミド……………	153
1.5.1	アルコールおよびフェノール……………	144	f) 芳香族化合物……………	158
1.5.2	チオールおよびジチオ酸……………	145	2.3.3 ヘテロ原子ラジカルを生成す る化合物……………	158
1.5.3	アミンその他の窒素求核試剤……………	146	a) 酸素ラジカル……………	158
1.5.4	リン求核試剤……………	148	b) 硫黄ラジカル……………	159
1.5.5	炭素求核試剤……………	149	c) 窒素ラジカル……………	159
2	ラジカル付加……………	150	d) リンラジカル……………	159
2.1	相対的反応性……………	151	e) ケイ素ラジカル……………	159
2.2	配向性……………	153	f) ハロゲン原子……………	159
2.2.1	立体効果……………	154	3 環化付加反応……………	159
文献……………				
<b>8 ペルフルオロ芳香族の化学</b> ……………小林 宏… 165				
1	芳香核フッ素の求核的置換反応……………	166	1.2 複素芳香族誘導体……………	175
1.1	ベンゼン誘導体……………	166	1.2.1 ポリフルオロピリジン……………	175
1.1.1	ペルフルオロベンゼン……………	166	2 炭素フッ素芳香核に対する求電子 試剤の反応……………	177
1.1.2	ペルフルオロフェニル誘導体……………	167	文献……………	179
1.1.3	配向性に対する溶媒の効果— <i>ortho</i> 2 置換体の生成……………	173		
<b>9 ペルフルオロアルキル芳香族の化学</b> ……………小林 義郎, 熊懷 稜丸… 183				
1	合成法……………	183	を用いる方法……………	188
1.1	側鎖のフッ素化による方法……………	184	1.2.3 ペルフルオロアルキルラジカ ルの関与する反応……………	189
1.1.1	直接法……………	184	1.2.4 その他……………	190
1.1.2	間接法……………	185	1.3 閉環反応……………	190
1.1.3	四フッ化硫黄による方法……………	185	1.3.1 従来の反応……………	190
1.2	芳香環にペルフルオロアルキル基 を導入する方法……………	186	1.3.2 環化付加反応……………	191
1.2.1	ペルフルオロカルボアニオン を用いる方法……………	186	2 性質と反応……………	194
1.2.2	ペルフルオロアルキル銅錯体		2.1 一般的性質……………	194
			2.2 ペルフルオロアルキル芳香族化合	

物の反応	196	2.3 原子価結合異性体の生成	202
2.2.1 CF <sub>3</sub> 基の芳香環の反応性及び ばす効果	196	2.3.1 ペルフルオロ(アルキルペン ゼン)の異性体	202
2.2.2 ペルフルオロアルキル基自身 の関与する反応	198	2.3.2 複素6員環化合物	203
a) 強酸性条件下での反応	198	2.3.3 複素5員環化合物	204
b) 求核試薬との反応	199	文献	205
<b>10 フッ素化合物を用いる有機合成</b>	中井 武		209
1 有機フッ素試薬を用いる合成反応 の組み立て方——一般的考察	210	4.3 カルボニル化合物のジフルオロメ チレン化反応を経る合成反応	219
2 トリフルオロエタノール誘導体の 合成試薬としての可能性	212	4.4 α-フルオロカルボン酸の新合成法	221
3 <i>gem</i> -ジフルオロビニル型試薬を 用いる有機合成	214	5 フッ素原子によって促進される Claisen 転位を用いる合成反応	222
3.1 α-フェノキシ-α, β-不飽和カル ボン酸合成	214	5.1 その背景	222
3.2 α-ケトカルボン酸合成	214	5.2 共役ジエン酸の立体選択的合成	222
3.3 α-フルオロ-α, β-不飽和カルボ ニル化合物の合成	215	6 最近の2,3の話題	224
4 <i>gem</i> -ジフルオロオレフィン型試 薬を用いる有機合成	216	6.1 フッ化アンモニウムを用いるシリ ルエノールエーテルからのエノレ ートアニオンの発生	224
4.1 チオイナミンの簡易合成法	216	6.2 有機ペンタフルオロシリケートを 経る有機合成	225
4.2 アルキニルエーテルおよびアルキ ニルスルフィドの簡易合成法	217	6.3 超強酸性樹脂(Nafion H)を触媒 とする有機合成	227
		文献	228
<b>11 クロロフルオロカーボンの光化学</b>	富永 健		231
1 クロロフルオロカーボンの光化学 反応	231	2 クロロフルオロカーボンの光化学 と大気中における挙動	238
1.1 紫外領域における光化学反応	231	文献	243
1.2 赤外領域における光化学反応	236		