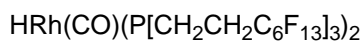


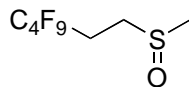
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	11. 新合成手法
中項目	11-2. 反応場
小項目	11-2-2. フルオラス

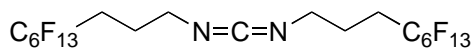
概要（200字以内）	
<p>フルオラス (fluorous) は aqueous に対応した造語であり 1994 年に Horváth と Rábai により Science 誌の論文で使用された。ペルフルオロアルキル基の性質に基づく親フルオロカーボン性の意味として使われる。フルオラス溶媒は水と混和しない、有機溶媒と温度に依存した混和性を示す、密度が大きい、などの特徴を持つ。フルオラス性は有機合成や分離技術に利用されている。</p>	
現状と最前線	
<p>1994年に Horváth と Rábai らはオレフィンのヒドロホルミル化を有機・フルオラス二相系 (FBS: fluorous biphasic system) で行った。このロジウム触媒 1 はトリ (ペルフルオロヘキシルエチル) ホスフィン を配位子として用いており、反応後にはフルオラス相より触媒を簡単に分離回収できる。以来、フルオラス触媒反応 (FBC: fluorous biphasic catalysis) は水素化還元、ヒドロシリル化、酸素酸化反応など、数多くの触媒反応に応用され、生成物と触媒の効率的な分離と触媒の再利用に供されてきた。化学量論量の反応においても試薬をフルオラス化することで生成物との分離を簡便化する手法 (フルオラス・タグ法) が Curran らにより開発された。例えばペルフルオロブチル基で置換したエチルメチルスルホキシド 2 を用いる Swern 酸化反応やペルフルオロヘキシル基を有するカーボジイミド 3 とフルオラスホスフィン 4 を用いた光延反応や 5 のようなフルオラス・ルイス酸による反応も報告されている。最近ではフルオラス・タグ法はフルオラス保護基の開発と共に糖鎖合成やペプチド合成にも応用がなされている。また、フルオラス溶媒が際だって高密度である性質を利用し、より高密度の試薬と組み合わせた三相系のフェイスバニシング法も開発された。なお、フルオラス試薬に導入されたペルフルオロアルキル基をフルオラス・ポニーテイルと呼ぶことも今では一般的である。</p>	



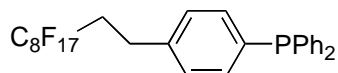
1



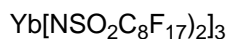
2



3



4



5

分離に関しては当初の有機・フルオラス二相系の液・液抽出法に加えて、シリカゲルを用いた固・液系の分離法が大きく進展している。例えば、ペルフルオロアルキル基で修飾したフルオラス・シリカゲルはフルオラス化合物を保持できるため、有機系の生成物との分離に威力を発揮する。フルオラス・シリカゲルがフルオラス鎖の識別能力に優れることを利用し、複数の基質に鎖長の異なるフルオラス・タグを導入し、同一フラスコで反応させ、フルオラス・シリカゲルで分離するフルオラス・ミクスチャー合成法も開発された。この10年あまりに報告されたフルオラス関連の論文数は900を越えており、極めて活発な新規分野となっている。

フルオラス化学の総説

(a) Horváth, I. T.; Rábai, J. *Science* **1994**, 266, 72. (b) Curran, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1174. (c) Luo, Z.; Zhang, Q.; Oderaotoshi, Y.; Curran, D. P. *Science* **2001**, 291, 1766. (d) *Handbook of Fluorous Chemistry*, Horváth, I. T.; Gladysz, A.; Curran, D. P. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. (e) 大寺純蔵監修「フルオラスケミストリー」シーエムシー出版、2005年

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

テフロンテープに触媒を吸着・脱着する Gladysz 法の効率化と一般化。

マイクロリアクターと組み合わせた多相系反応の迅速化。

回収率が高く安価で低揮発性のフルオラス反応溶媒の開発。

糖鎖やペプチドの簡潔合成に有用なフルオラス保護基の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

フルオラス化学の工業的応用

フルオラス・タグ化試薬の低価格化とそれに伴う一般化と普及

有機溶媒に置き換わる環境調和型フルオラス溶媒の一般化と普及

高い分子認識能力を持つフルオラス素子の開発

キーワード

フルオラスタグ、FBS、触媒回収、多相系、フルオラスポニーテイル

(執筆者： 柳 日馨)