図1 (a) フッ化硫黄 ($S_{(VI)}-F$) 化合物, (b) フッ化硫黄 ($S_{(VI)}-F$) 化合物

2000 年以降, CF_3 基の代替として注目を集め, 2024 年現在では SciFinder[®] に 4 万例以上の $C-SF_5$ 部位を持つ化合物が登録されている⁷⁾。一方, SF_4 化合物の例は少なく, 例えば $C-SF_4-C$ 構造を持つ化合物は 1950 年代に初めて報告されたものの, その発展は遅く, 現在もその登録数は約 1000 例に留まっている⁷⁾。 $S_{(VI)}-F$ 化合物の合成は特定の反応形式に依存しており, その構造的多様性は $C-F$ 化合物に比べて著しく制限されている。しかし近年, $S_{(VI)}-F$ 化合物の合成法が急速に進展しており, より多様な構造の合成が可能になりつつある。本総説では, 2020 年以降に報告された新しい合成法を中心に, $C-SF_5$ および $C-SF_4-C$ 構造を持つフッ化超原子価硫黄化合物 ($S_{(VI)}-F$) の合成について詳述する。なお, $C-SF_4-C$ 構造は, 硫黄原子が超原子価構造であるため, シス型 (*cis-SF₄*) とトランス型 (*trans-SF₄*) の 2 種類が存在するが, 特に断りのない限り, 本節では *trans-SF₄* 体を指すものとする。

2.2 塩化ペンタフルオロスルファニル (SF_5Cl) およびアリール塩化テトラフルオロスルファニル ($Ar-SF_4Cl$) を用いたフッ化硫黄 ($S_{(VI)}-F$) 化合物合成

2.2.1 SF_5Cl および $Ar-SF_4Cl$ の合成

$C-SF_5$ 化合物の合成では常温で気体の塩化ペンタフルオロスルファニル (SF_5Cl) の利用が大きな貢献を果たしている。当初は毒性の高い SF_4 を用いる手法で SF_5Cl を合成していたが, 2009 年に硫黄 (S_8), フッ化カリウム (KF), 塩素 (Cl_2) を用いる手法が報告され, 合成が容易になった (図 2 (a))⁸⁾。2019 年に Togni らは, Cl_2 の代わりにトリクロロイソシアヌル酸 (TCCA) を用いる代替法を報告しているが純度と収率に課題があった (図 2 (b))⁹⁾。その後 2021 年に Qing らは Togni らの手法を改良し, 反応後にヘキサンまたはペンタンで分液操作を行い不純物を除去することで, 安定な溶液を平均収率 47% で得られることを報告している (図 2 (c))¹⁰⁾。これら SF_5Cl 合成法の発展により, SF_5Cl を用いた $C-SF_5$ 化合物合成が盛んに研究されるようになった。なお, 柴田 (筆者) らも 2016 年に *m*- および *p*- SF_5 ピリジンの合成法を報告した際に, 無置換の 4,4'-ピリジンジスルフィドを Cl_2 と KF を用いて反応させると SF_5Cl が生じることを論文中で述べている (図 2 (d))¹¹⁾。

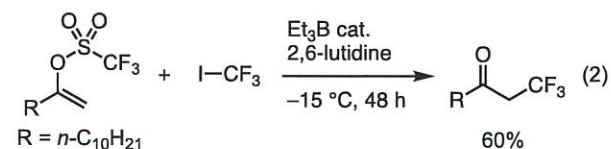
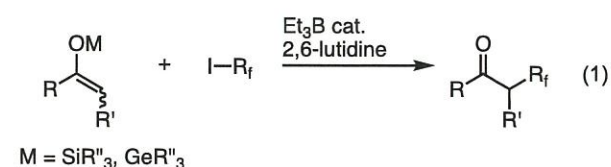
2022 年に Tlili らは SF_6 とテトラキス (ジメチルアミノ) エチレン (TDAE) の CH_3CN 溶液に青色 LED を照射すると SF_5^- アニオンと F^- アニオンをもつ塩が得られることを見出し, SF_5 化およびフッ素化を達成している。また, この塩に TCCA を反応させると SF_5Cl が発生することを見出し, H 型の反応容器を用いて, アルケンまたはアルキンとの付加反応を報告した (図

10.2 ビニルトリフラートのラジカル反応

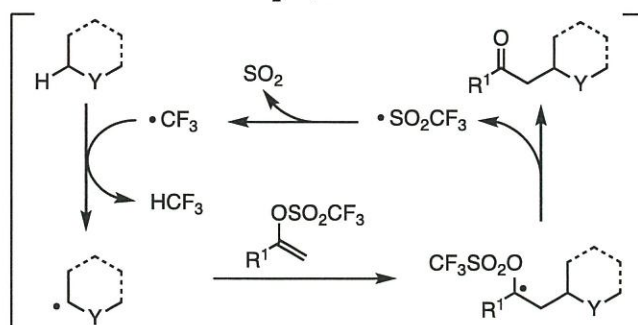
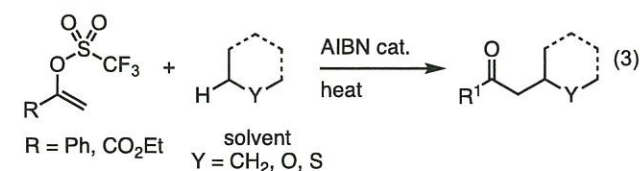
10.2.1 トリフルオロメチル基の導入を伴わないラジカル反応 (1)

筆者らが研究を開始した当初、ビニルトリフラートを用いるラジカル反応は数例にとどまっていた。1990年、大瀧・内本らのグループはシリルエノールエーテルのラジカル付加反応を報告した(スキーム2, 式(1))。その報告の中で、ビニルトリフラートに対してラジカル開始剤および外部のトリフルオロメチル化剤としてヨウ化トリフルオロメチル(CF_3I)を添加すると、ケトンの α 位にトリフルオロメチル基が導入可能であることを報告した(スキーム2, 式(2))¹⁰⁾。しかし、トリフルオロメチル基がビニルトリフラートもしくはヨウ化トリフルオロメチルのいずれ由来かが明らかになっていなかった。2010年、Kimらのグループはビニルトリフラートに対してAIBNを炭化水素溶媒中で作用させると、アルキル化反応が進行することを報告した(スキーム2, 式(3))¹¹⁾。系内で生成したトリフルオロメチルラジカルが炭化水素溶媒から水素を引き抜きアルキルラジカルが生成する。このアルキルラジカルがビニルトリフラートへ付加しアル

Oshima and Utimoto 1990

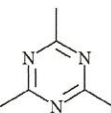
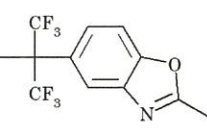
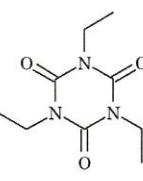


Kim 2010



スキーム2 初期の研究例：ビニルトリフラートを用いたラジカル反応

表3 各種 FFKM 架橋系の比較

CSM	架橋方法	架橋構造	耐熱目安	耐蒸気目安
CN	架橋触媒 [リン, スズ化合物]	 トリアジン環	320℃	100℃
	BOAP	 オキサゾール	280℃	100℃
I, Br	パーオキサイド	 トリアリルイソシアヌレート	200℃	200℃
		$\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\cdot$ フッ素化ビスオレフィン	280℃	280℃

量化したトリアジン環を誘導するトリアジン架橋や2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BOAP) などの架橋剤⁶⁾を用いる方法がある。特にトリアジン架橋は非常に耐熱性に優れ、耐熱性が求められる半導体製造装置用のシール材として多く使われている。しかし、架橋速度が遅く成形性に難があることや高温の水蒸気やアミンに弱いといった弱点もある。

6.3 新しい FFKM の架橋技術

FFKM は半導体製造装置や化学プラントの中でも特に過酷な環境下でのシール材として使用されている。半導体の微細化や3D化、化学プラントの高温化などから FFKM に要求される特性も年々厳しくなっており、FFKM の架橋系に関する研究も数多く行われている。比較的新しい FFKM の架橋研究例について紹介する。

6.3.1 純粋性の高い高耐熱架橋

表3に示すようにトリアジン架橋は非常に耐熱性に優れているが、架橋触媒には有機スズや有機リン化合物などが用いられており、スズやリンといった元素を極端に嫌う一部の半導体関連用途では、これらの元素を含まず純粋性の高いトリアジン架橋 FFKM が求められている。そこで、アミンを用いたトリアジン架橋触媒についての研究開発が行われている⁷⁾。その一例を紹介する。