ケミカルス覚え書き

トリフルオロメタンスルホン酸

荒 牧 稔*

Trifluoromethanesulfonic Acid ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)

Minoru ARAMAKI*

トリフルオロメタンスルホン酸はトリフリックアシッド (Triflic Acid) と呼ばれることもあるが、前者の名称の方が公式名称である。

1. 製法

トリフルオロメタンスルホン酸は最初に下式のルートで合成された。

さらに、ビストリフルオロメチルジスルフィド ($\text{CF}_3\text{S}_2\text{CF}_3$) からトリフルオロメタンスルホン酸クロリド ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) を経由する合成法も見いだされた。

その後、メタンスルホン酸ハロゲン化物をフッ化水素中でニッケル電極を使用し直接フッ素化反応を行う電解フッ素化法が開発された。この製造プロセスでは、電解槽からトリフルオロメタンスルホン酸フロリド (b.p. -21.7°C) がガス状態で生成し、つぎのようなルートで目的物が合成される。

現在、この方法がトリフルオロメタンスルホン酸の最も有利な工業的製法といわれている。

2. 性質

トリフルオロメタンスルホン酸は無色透明で強い刺激臭を有する吸湿性液体であり、湿った空気中では発煙する。沸点 162°C 、融点 -40°C で、比重 1.70 である。水には任意の割合いで溶解し、DMF、アセトニトリルな

どの極性有機溶媒には溶解するが、アルコール、エーテルなどとは反応する。

100 % 硫酸より強い酸強度を有する酸を超強酸 (Super Acid) と呼び、その酸強度は Hammett の酸度関数 (H_0) で表わされるが、表 1 のようにトリフルオロメタンスルホン酸は超強酸の 1 つである。

表 1 各種酸の酸強度

酸	酸度関数 (H_0)
H_2SO_4	-11.93
ClSO_3H	-13.41
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-14.6
FSO_3H	-15.07

3. 用途

トリフルオロメタンスルホン酸はそれ自身が有用な反応に利用できるけれども、その誘導体を含めるとさらにその有用性が理解しやすいので、下式に示す誘導体を含めた用途について述べる。

3.1. 酸触媒としての用途 トリフルオロメタンスルホン酸は超強酸の 1 つであるが、その塩基部 (CF_3SO_3^-) は負電荷がイオンを構成する原子全体に分布し安定化しているため、耐熱性、耐酸化還元性に優れている。通常よく使用される酸触媒に硫酸、過塩素酸などがあるが、トリフルオロメタンスルホン酸は前者のようにスルホン化反応をおこしたり、後者のように爆発の危険性がなく、強い酸触媒能を有する液体酸である。

3.1.1. 重合用触媒 最近、トリフルオロメタンスル

* セントラル硝子株式会社宇部研究所 ()

* Central Glass Co., LTD. Ube Research Center ()

ホン酸をオリゴメリゼーションあるいはポリマー化の触媒として利用する研究が盛んになってきた。例えばスチレン系オレフィンやシロキサン誘導体のオリゴメリゼーションにおいて、収率、反応速度などで顕著な効果があることが知られている。

3.1.2. フリーデルクラフツ触媒 フリーデルクラフツ反応に利用される例も多く、カルボン酸合成反応としてよく知られている Koch 法でアルコールを共存させるとつぎのようにエステルが合成される。

3.1.3. 異性化触媒 直鎖の炭化水素を分岐させる異性化反応や、*m*-キシレンから *p*-キシレンへの異性化など工業的に実用化されている反応にも優れた触媒効果が認められている。

3.2. 誘導体の用途

3.2.1. 酸無水物 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$) の用途 酸無水物はトリフルオロメタンスルホン酸を五酸化リンで脱水し蒸留することによって得られる沸点 84°C の無色透明液体であるが、アルコールと容易に反応してエステルが生成する。トリフルオロメタンスルホン酸エステルは

CF_3SO_3 基が極めて優秀な脱離基であるため、アルコール、エーテル、芳香族化合物、アミンなどのアルキル剤として優れた性質を示す。

また、酸無水物は多くの特異的な反応性を示す。その1例として下式のような2量体カチオン塩の合成があげられる。

3.2.2. 金属塩の用途 アルカリまたはアルカリ土類

金属の水酸化物または炭酸塩を反応させると容易にトリフルオロメタンスルホン酸塩が生成する。これらの塩は一般に水および有機溶媒に可溶であるため、安定性の優れた支持電解質として利用でき、最近ではリチウム塩をリチウム電池用電解質に利用する研究がさかんになっている。

また、 CF_3SO_3^- は安定で優れた陰イオンであるため金属錯体やピリジニウムイオンのようなカチオンの対イオン形成剤としても利用されている。スズ、アルミニウムなどの塩化物とトリフルオロメタンスルホン酸を反応させると金属の誘導体 $[\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n]$ が合成される。近年、医薬分野では立体選択的の反応が重要になってきているが、例えばスズ誘導体 $[\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ によるアルドール反応では優れた立体選択性で目的物を合成できることが明らかになっている。

3.2.3. 酸ハロゲン化物の用途 酸クロリド ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) はトリフルオロメタンスルホン酸と五酸化リンを反応させることによって得られ、 CF_3SO_2 基の導入剤あるいはアミン、アミド誘導体の合成原料として利用されている。

4. 取り扱い上の注意

4.1. 貯蔵 トリフルオロメタンスルホン酸は吸湿性が大きく、また、通常のプラスチックに対し強い腐食性を有するので、貯蔵は四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) または三フッ化塩化エチレン樹脂 (PCTFE) で製作したキャップを有するガラスビンに保存し、密栓して貯蔵するのが望ましい。ステンレス (SUS 304) 製の金属容器を使用すると徐々に腐食が進行し、液が暗かっ色に着色する。

4.2. 取り扱い トリフルオロメタンスルホン酸は眼に入れると激しい炎症を起し、皮膚に触れると強い刺激があるため、取り扱いに際しては安全眼鏡、ゴム手袋を必ず着用し、局所排気によって蒸気の吸引や接触を避けなければならない。もし誤って被液した場合は、ただ

ちに多量の水で少なくとも 15 分間洗浄し医師の診断を受ける。LD₅₀(経口-ラット) は 1.605 g/kg である。

5. 適用法規

既存化学物質番号 2-2809

CAS Res. No. 1493-13-6

国連番号 1760

消防法 指定なし

労働安全衛生法 指定なし

航空法 施行規則第 194 条 (告示別表第 3 腐食性液体に指定)

危規則, 港則法 未定

(昭和 63 年 1 月 20 日受理)

書 評

発明と特許戦略 —化学と生物工学を中心に—

Philip W. Grubb 著

御船 昭 ほか訳

東京化学同人 発行

396 ページ; 定価 4,800 円

昨今、日本の科学技術、産業活動の場が急速にグローバル化していることを否定する者はいないであろう。本書はこのグローバル化の視点に立って、今後、オリジナリティの高い技術を生み出していかなければならない日本の研究者が、その技術をどう権利化・保護していくかについて、いろいろ教示してくれている。米・欧・日の技術先進国を中心に、社会主義国や発展途上国の特許の近況も、国情と関連づけて述べられており、特許取得の意義も、出願した国により異なることが理解できる。

本書は化学や生物工学の分野で、特許を上手に活用してビジネスを行う立場の研究者や技術マネジャーには、特に有用と思われる。特許の基本的な考え方、具体的な判断、手続き上の実務などが、豊富な係争の実例を著者自身の意見を織り込んで解説されている。例えば、出願

国をいかに選ぶか; 化合物の新規合成法は特許化すべきか; ハイブリドマの技術の特許性は; などの疑問に対しても、示唆を得ることができる。

米・欧の大学、化学会社を経験し、EPO 資格試験官も勤めた著者の深い洞察が本書の魅力であり、読み物としても興味深い。

翻訳は第一線の特許マネジャーのグループによってなされ、英語版の発行 (1986 年) 以降の制度改正や、日本の実情に合わせての補遺をきめ細かく施し、内容を update している。

巻末の「用語解説」(約 400 見出し)や本文中のキーワードに英語が併記されていて、便利である。

手元に置いて教えられるところの多い一冊である。

(加藤 喜規)