

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550154

研究課題名（和文）固体分散相を用いた無溶媒反応プロセスの展開

研究課題名（英文）

Deperopment of solvent-free reaction process using solid desperse

研究代表者

佐々木 洋 (SASAKI YO)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：70205871

研究成果の概要（和文）：

粉体分散媒と光触媒粉体の混合物上、酸素雰囲気下でのブラックライト照射によるシクロオクテンの光エポキシ化反応を行った。フルオロアパタイト上で尿素過酸化水素化合物とリンモリブデン酸テトラブチルアンモニウム触媒を用いて、スルフィドからスルホキサイドおよびスルホンへの新しい無溶媒酸化反応方法を開発してきた。光学活性スルホキシドの合成のために我々の無溶媒反応システムに不斉源を導入したところ、不斉酸化反応が構築されることが示された。

研究成果の概要（英文）：

We applied the solvent-free reaction system for cyclooctene photoepoxidation under oxygen atmosphere irradiating of black light over mixture of SiO<sub>2</sub> powder disperse and photocatalyst powder. we have previously developed A new synthetic method of sulfoxides and sulfones using solvent-free oxidations of sulfides with urea-hydrogen peroxide complex (urea-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and tetrabutylammonium phosphomolybdate catalyst on fluorapatite ((Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]/FAp). For chiral sulfoxides, our methodology included the use of chiral auxiliaries that were shown to affect the asymmetric oxidations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：無機化学、触媒合成

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー、無溶媒反応、触媒、粉体分散媒

## 1. 研究開始当初の背景

地球環境保全のために有害化学物質リスク削減技術として、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いない無溶媒反応プロセスとして、固体分

散相すなわち粉体分散媒を用いた化学反応プロセスの開発が求められている。これまでにポリ酸塩触媒、尿素・過酸化水素酸化剤を用いてアパタイト粉体上で、オレフィンのエポ

キシ化反応を開発していた。

## 2. 研究の目的

(1) グリーンケミストリーの観点から分子状酸素を酸化剤に用いた無溶媒エポキシ化反応に展開すること。

(2) 尿素・過酸化水素酸化剤をもちいて、スルフィド化合物のスルホキシドへの不斉酸化反応に展開すること。

## 3. 研究の方法

(1) 分子状酸素を酸化剤に利用するために粉体分散媒に光触媒粉体を混合し、酸素雰囲気下で、ブラックライトによる紫外光照射で、シクロオクテンからエポキシシクロオクタンを生成を確認し、この無溶媒反応に適する粉体分散媒および光触媒を探索した。

(2) スルフィドからスルホキシドへの不斉酸化反応を評価するために、モデル反応として、4-トリルメチルスルフィドを使用し、ケギン型モリブドリン酸アンモニウムを触媒と各種不斉源との組み合わせのスクリーニングを行った。

## 4. 研究成果

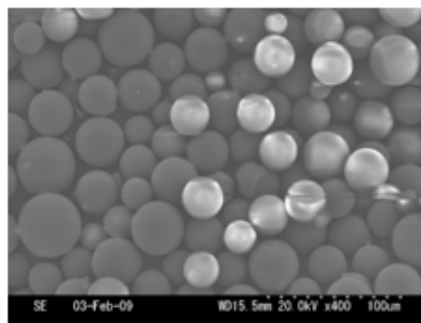
(1) アリルフェニルエーテル、およびシクロオクテンの無溶媒エポキシ化反応に適した触媒として、7-タングステン酸塩触媒が高い反応活性を示し、この触媒群は対カチオンによって反応基質選択性を示す可能性を見

Table 1. Photocatalytic activity of various tungsten phosphate salts with Wakosil photocatalyst.

Substrate	Species	Manufacturer	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Conversion (%)	Enantiomeric ratio (%)	Enantiomeric selectivity (%)
TiO <sub>2</sub>	AMT-100	TAIYO KASEI	200	52.00	0.42	2.20
TiO <sub>2</sub>	P25	Wako Purechemical	5	60.21	0.44	2.22
TiO <sub>2</sub>	Asaka	Wako Purechemical	5	70.20	0.60	2.71
TiO <sub>2</sub>	anatase	Wako Purechemical	200	70.20	0.40	1.82
TiO <sub>2</sub>		Wako Purechemical	-	74.76	0.50	2.00
SiO <sub>2</sub>		Wako Purechemical	-	61.06	0.21	1.10
MoS <sub>2</sub>		Wako Purechemical	-	25.08	0.11	0.47
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	90.91	0.14	0.56
MoO <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	60.60	0.15	0.70
ZnO		Wako Purechemical	-	66.40	0.43	1.42
TaCl <sub>5</sub>		Wako Purechemical	-	62.76	0.21	1.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	70.00	0.00	0.00
MoO <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	61.19	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>		Wako Purechemical	-	61.17	0.00	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	64.62	0.00	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	70.20	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Wako Purechemical	-	60.00	0.04	0.40
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		Wako Purechemical	-	72.76	0.22	0.90
H <sub>2</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		Wako Purechemical	-	72.00	0.06	1.04
H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		Wako Purechemical	-	74.76	0.08	0.33

(2) 粉体分散媒と光触媒粉体の混合物上 TiO<sub>2</sub>(AMT-100)光触媒と Wakosil 粉体分散媒を用い 10W-ブラックライト 120 時間照射によって 2.25 mmol-シクロオクテンからエポキシシクロオクタンが 収率 19%, 選択率 20%で得られることを見出した。

(3) シクロオクテンの光エポキシ化反応において TiO<sub>2</sub>(AMT-100 光触媒に適した粉体分散媒は球状で球径の小さな SiO<sub>2</sub>系のものであることが判明した。



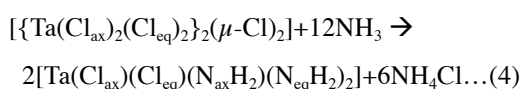
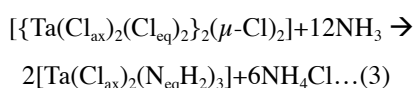
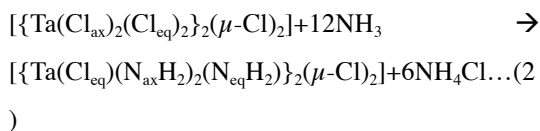
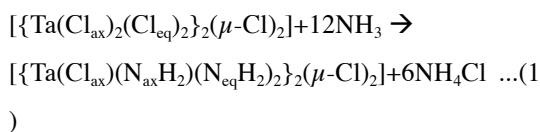
(4) 光学活性スルホキシドの合成のために、この無溶媒反応システムに不斉源を導入したところ、不斉酸化反応が構築されることが示された。不斉源として L-(+) アスコルビン酸はメチル 4-トリルスルフィドに作用し、ポリ酸塩触媒への配向性を決定し、(R)-メチル 4-トリルスルホキサイドを優先的に生成し、一方 (1R, 2R)-(-)-2-アミノ-1-フェニル-1, 3-プロパンジオールは (R)-メチル 4-トリルスルホキサイドに作用し、これを優先的にメチル 4-トリルスルホンに酸化するために、(S)-メチル 4-トリルスルホキサイドに富む結果となることを見出した。

(5) 粉体分散媒となりうる金属窒化物・酸窒化物の合成方法として液体アンモニア法を開発した。

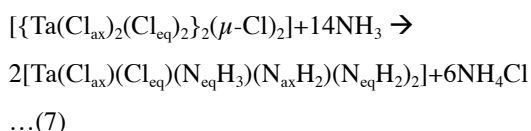
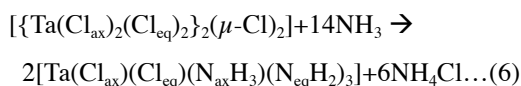
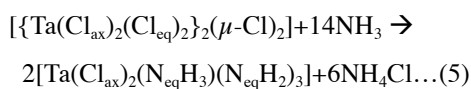
これらの合成には前駆体構造の制御が重要であると考えられた。そこで、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、TaON の前駆体構造を見出すために DFT 計算を行った。液体アンモニア法において、Ta 系窒化物および酸窒化物の合成原料には TaCl<sub>5</sub> を用いている。これは固体状態で複核構造 Ta<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> を有していることが、X 線結晶構造解析から明らかにされており、また、この複核構造に類似した Ta 錯体が報告されていることから、液体アンモニア法で得られる Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前駆体も Ta の単核錯体あるいは複核錯体であると推定し、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前駆体合成前後の重量変化を測定し、前駆体組成を予測し、このモデルについて、DFT 計算を行い、構造最適化を試みることにした。一方、Ta の酸窒化物合成において、その合成経路から、TaON 前駆体は Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前駆体と H<sub>2</sub>O との反応物であることが推定される。そこで、Ta 窒化物の前駆体同様に酸窒化物前駆体構造についても、TaON 前駆体合成前後の重量変化を測定し、前駆体組成を予測した。

この前駆体合成過程の前後において、Ta 1 原子当たり、NH<sub>3</sub> 6~7 分子分に相当する重量増加が観測された。まず、NH<sub>3</sub> 6 分子分対応す

る前駆体モデルとして、二核錯体 2 種類および 5 配位単核錯体 2 種類を想定した (1) ~ (4) 式)。



次に、Ta 1 原子当たり NH<sub>3</sub> 7 分子分の重量増加に対応する 6 配位単核錯体モデル 3 種類を想定した ((5)~(7) 式)。

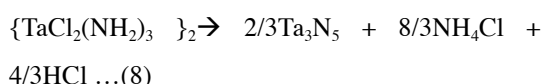


これらの DFT 計算による構造最適化と振動数計算を行った。同時に各モデルの生成反応について、計算した熱化学量から反応熱を計算した。その結果、

複核錯体型の前駆体モデルでは、axial 位の Cl 原子 2 個と架橋 Cl 原子(μ-Cl)を残し、それ以外の Cl 原子が NH<sub>2</sub> に置換された構造が安定であると求められた。一方、単核錯体型の前駆体モデルでは、Cl 原子 2 個、NH<sub>3</sub> 個および NH<sub>3</sub> 1 個が配位した 6 配位型構造が、Cl

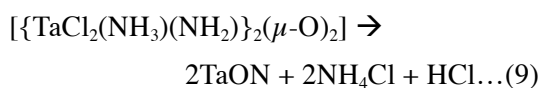
原子 2 個、NH<sub>3</sub> 個が配位する 5 配位型構造よりも安定であることが計算された。

液体アンモニア法を用いた Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 合成において、これらの複核錯体、5 配位型単核錯体および 6 配位型単核錯体が前駆体材料となると考えられる。複核錯体および 5 配位型単核錯体の組成式は、それぞれ {TaCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub> および TaCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> であり、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 生成は(8)式のように進行することを見出した。



一方、TaON 前駆体の場合、その合成時の重量増加は、Ta 原子当たり NH<sub>3</sub> 4~5 分子分と求められた。Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前駆体合成時の重量増加は、Ta 原子当たり NH<sub>3</sub> 6~7 分子分であったことから、H<sub>2</sub>O 添加により、TaON 前駆体は Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前駆体から NH<sub>3</sub> 分子が脱離する反応で形成される。すなわち、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前駆体と反応した H<sub>2</sub>O は、最終的に Ta-OH、Ta-OH<sub>2</sub> の形式ではなく Ta-O-Ta 形式の部分構造を持つ TaON 前駆体を生成することを見出した。

すなわち液体アンモニア法で合成される TaON 前駆体の構造は 2 個の酸素原子を架橋配位子とする 2 核錯体型構造、[ {TaCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> }<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>] を有し、液体アンモニア法において、TaON 前駆体から TaON が生成する過程は(9)式のように進行することを明らかにした。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Asymmetric Oxidation of Methyl 4-tolyl

sulfide using chiral auxiliary on powder disperse polyoxymetalate catalyst and urea-hydrogenperoxide oxidant, Yo Sasaki, Yoshihisa Deguchi, Masashi Morimoto, Yoshitane Imai, Munenori Matsunaga, Takeya Sakane, Junko Ichihara and Shynro Yamaguchi, *Material Technology*, 査読有 **27**, No.5, 191-195, (2009)

②粉体分散媒を用いた無溶媒光エポキシ化反応, 佐々木洋, 増井宏行, 岩崎光伸, 伊藤征司郎, *Material Technology*, 査読有 **27**, No.3, 96-99, (2009)

③液体アンモニア法を用いた TaON 合成における前駆体材料, 佐々木洋, 徳安善太郎, 林修平, 岩崎光伸, 伊藤征司郎, *Material Technology*, 査読有, **27**, No.1, 14-20, (2009).

④液体アンモニア法を用いた Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 合成における前駆体材料, 佐々木洋, 村島淳, 伊藤勝久, 岩崎光伸, 伊藤征司郎, *Material Technology*, 査読有 **26**, No.5, 259-264, (2008).

⑤液体NH<sub>3</sub>およびTaCl<sub>5</sub>を用いたタンタル窒化物および酸窒化物のグリーン合成, 佐々木洋, 村島淳, 平田康博, 中村謙一, 北條竜彦, 岩崎光伸, 伊藤征司郎, *Material Technology*, 査読有, **26**, 109-113, (2008).

[学会発表] (計2件)

①. 佐々木洋 粉体分散媒を用いた無溶媒エポキシ化反応におけるイソポリモリブデン酸塩触媒の活性評価、第10回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム、2010年3月4日、東京。

②佐々木洋 無溶媒エポキシ化反応における W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 型触媒の合成と活性評価、第10回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム、2010年3月4日、東京。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 洋 (SASAKI YO)  
近畿大学・理工学部・講師  
研究者番号：70205871

### (2) 研究分担者

岩崎 光伸 (IWASAKI MITSUNOBU)  
近畿大学・理工学部・准教授  
研究者番号：20278740  
森本 純司 (MORIMOTO JYUNJI)  
近畿大学・理工学部・教授

研究者番号:30088471

### (3) 連携研究者

市原 潤子 (ICHIHARA JUNKO)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号：60110772  
山口 俊朗 (YAMAGUCHI SYUNRO)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号：40167698