

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20534

研究課題名（和文）六フッ化硫黄ガスを用いた取扱い容易なペンタフルオロスルファニル化剤の開発

研究課題名（英文）Development of Bench-Stable Pentafluorosulfanyllating Reagents from Sulfur Hexafluoride

研究代表者

柏原 美勇斗（Kashihara, Myuto）

岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任助教

研究者番号：10963340

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、現在知られている中で最も地球温暖化係数の大きい温室効果ガスである六フッ化硫黄を原料に用いて、有用な反応剤を合成することを目指した。独自に開発した還元剤を用いて検討を行ったところ、想定した反応剤は得られなかったものの、六フッ化硫黄が効率的に分解することが分かった。これまでに開発された六フッ化硫黄の分解手法と比較して、より安価で安全な化合物を触媒として用いており、また分解に必要な温度も低いため、より実用的な分解技術への展開が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

六フッ化硫黄は高い地球温暖化係数を有している一方で、高い絶縁性と安定性、また毒性の低さから、現在でも様々な利用がなされているガスであり、その効率的分解手法が求められてきた。本研究成果は、高難度分子変換と言える六フッ化硫黄の分解に新たな選択肢を与えるものであるとともに、用いた独自の還元剤であるフルオレノールと呼ばれる化合物の応用可能性を拡充するものである。

研究成果の概要（英文）：In this research, we have tried to obtain a new useful reagent from SF₆, the strongest greenhouse gas in the world. Instead of affording the expected reagent, SF₆ was found to be efficiently decomposed by using a reductant developed in our group. This method only requires that cheap and non-toxic reductant as a catalyst and relatively low temperature compared to known reactions to degrade SF₆. The result would lead to practical technology for the decomposition of greenhouse gas.

研究分野：有機化学

キーワード：六フッ化硫黄 温室効果ガス 9-フルオレノール 一電子移動 有機触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

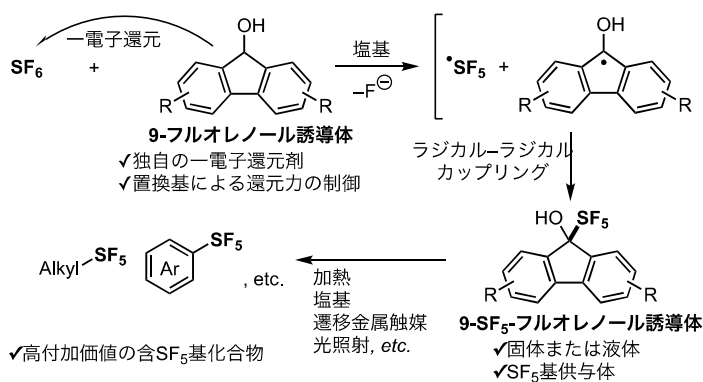
1. 研究開始当初の背景

近年、有機化合物のトリフルオロメチル (CF_3) 化反応が盛んに研究されている[引用文献]、強い電子求引性を示す CF_3 基を導入することで分子の電子的性質が大きく変化するほか、疎水性や化学安定性が向上することが知られており、それを用いた材料分子の物性制御や医薬品分子の性能改善への需要が高まっているためである。一方で、ペンタフルオロスルファニル (SF_5) 基は電子求引性・疎水性・化学安定性の全てが CF_3 基を上回ることからスーパートリフルオロメチル基とも呼ばれ、機能性分子への導入により生じるさらなる変化に興味を持たれている[引用文献]。また、触媒開発の分野においても SF_5 基の強い求電子性を利用した反応設計により、高い活性や選択性を実現した例が散見されるようになった[引用文献]。しかしながら、含 SF_5 基化合物合成の歴史は浅く、実用的な合成法は限られている。取り扱い容易な SF_5 化剤が開発されれば、種々の化合物に簡便に SF_5 基を導入することが可能になり、有機化学の諸分野の発展に繋がると考えられる。

そこで、本研究では六フッ化硫黄 (SF_6) ガスを原料に用いて上記の課題に取り組んだ。 SF_6 は優れた絶縁性能を有し、且つ人体に無毒であることから、ガス遮断器などの工業的利用や網膜剥離の手術などにおいて医療用の利用がなされているガスである。一方で、二酸化炭素の 22,800 倍にも上る高い地球温暖化係数を示すことに加えて、大気中での平均寿命が約 3,200 年と非常に長い[引用文献]ため、現在では排出に強い規制がかけられている。そのため現行のプロセスにおいては、使用済みの SF_6 ガスは回収・再利用の他、高熱によって分解処理が行われている。有機化学的な手法を用いて SF_6 の分解を達成した報告もあるが、その例は少なく、概念実証の域を出ない[引用文献]。

2. 研究の目的

本研究では 9-フルオレノール誘導体を一電子還元剤に用いて SF_6 を分解し、新規 SF_5 基含有化合物を合成する手法の確立を目的とした。これまでの報告では、反応性の高い還元剤を用いることで SF_6 を還元的に分解できることが示唆されている。研究提案者が以前、独自に見出した有機還元剤である 9-フルオレノールは、置換基や反応条件によってその還元力を自在に変化させることが分かっており[引用文献]、その特異な還元特性は



SF_6 の分解にも応用できると考えられる。想定した通りに反応が進行すれば、フルオレノールによって SF_6 が一電子還元されてフルオレニルラジカルと SF_5 ラジカルが生じ、ラジカル-ラジカルカップリングによって取り扱い容易な SF_5 基含有化合物が得られる(図 1)。本研究では実際にフルオレノール誘導体と SF_6 の反応によって生じる生成物ならびにその合成的利用方法について検証した。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、まず(1)様々な置換基を有するフルオレノール誘導体の合成を行った。DFT 計算によって、還元活性種を発生させる際に重要となる酸性度と活性種の還元力を予測し、有力な候補分子を策定した上で、既存の合成方法を検討し、ライブラリ構築を目指した。続いて、(2)得られたフルオレノール誘導体と SF_6 の反応検討を行った。誘導体の種類や、活性種を発生させるのに必要な塩基、溶媒、 SF_6 の圧力、反応温度などの条件を変更しながら、分解反応が進行するか、またその生成物や分解効率を調査した。そして、(3)得られた分解生成物の合成利用検討を行った。 SF_6 の分解によって生じるフッ素や硫黄含有化合物に適当な反応剤を作用させることで、新たな含フッ素または含硫黄化合物が得られないか調査した。

4. 研究成果

(1) フルオレノール誘導体の合成

DFT 計算の結果、フルオレノールに電子求引性の置換基を導入すると酸性度が上がり、活性種の還元力が下がる一方で、電子供与性の置換基を導入すると酸性度が下がり、活性種の還元力が上がることが分かった。すでに知られているフルオレノール誘導体の合成方法にならって合成を検討したところ、文献通りに目的物が得られるものは少なく、当初想定したようなライブラリ構築には至らなかったものの、計 10 種類を超える誘導体の合成に成功した。

(2) フルオレノール誘導体と SF_6 の反応

塩基と溶媒の存在下、9-フルオレノールを加圧した SF_6 雰囲気下で加熱・攪拌したところ、反

反応混合物から硫化水素に由来すると考えられる腐卵臭が感じられた。そこで、反応混合物に硫化鉛水溶液を加えて加熱したところ、硫化鉛に由来する黒色沈殿が生成し、実際に単

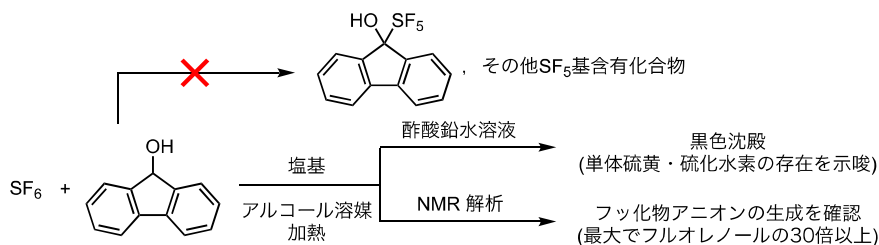


図 2. 本研究の成果の概要

体硫黄あるいは硫化水素塩が生じていることが示された。一方、反応混合物を ^{19}F NMR で解析したところ、フッ化物イオンの生成が観測された。GC や NMR の測定結果から、当初想定したような SF_5 基含有化合物は確認できなかったものの、上記の結果は、フルオレノールによって SF_6 の分解が進行したことを示している。これまで SF_6 を分解できる化合物として報告されているものは、高反応性の有機化合物や金属錯体など空気不安定なものや反応に光照射を必要とするものがほとんどであり、空気安定かつ温和な条件で用いることができる 9-フルオレノールは、 SF_6 の新たな効率的分解を実現する反応剤になり得る。さらに、アルコール溶媒中で反応を行うことで、9-フルオレノールが系中で再生し、還元を繰り返す触媒反応へと展開できることが分かっていたため、 SF_6 の分解反応をアルコール溶媒中で行った。種々の条件を検討した結果、最大で用いた 9-フルオレノールの 30 倍を超える量のフッ化物イオンが生成していることが確認され、実際に SF_6 の触媒的分解が進行することを実証できた。また、 SF_6 の圧力を一気圧まで下げても、反応温度を室温まで下げても還元反応が進行すること、空気の混入による効率の低下はほとんど見られないことなどを確認しており、より実用的な手法への展開も期待できる。なお、(1) で合成したフルオレノール誘導体を本反応に適用した結果、無置換の 9-フルオレノールを用いた際に最も高い効率で分解が進行することが分かった。電子供与性・求引性どちらの置換基を導入しても効率が低下したのは、無置換のフルオレノールが酸性度と還元力のバランスに優れているからであると考えられる。最も安価で入手容易な無置換フルオレノールの還元活性が最も高い活性を示すことは、本研究成果を SF_6 の分解手法として考えた際に、大きな利点になるものである。

(3) SF_6 の分解生成物の合成化学的利用

9-フルオレノールと SF_6 の反応によって生じる生成物は上述の通り、単体硫黄または硫化水素塩およびフッ化物塩であり、これらを単離するのは困難であった。そこで反応系中に直接、様々な有機化合物を加えて、含フッ素あるいは含硫黄化合物が得られないか検討した。しかし、ほとんどの場合、期待したような目的物は一切得られなかった。無水酢酸を用いた場合において唯一、目的とする酢酸フッ化物を観測することができたが、その収率は 1% に満たず、本研究期間において、9-フルオレノールを用いた SF_6 の合成化学的利用は達成できなかった。

(4) 結論と今後の展望

当初想定した SF_5 基含有化合物は得られなかったが、9-フルオレノール触媒によって SF_6 の還元分解が進行することが分かった。安価、安定、無毒などの利点を有する 9-フルオレノールを用いられる点から、本研究成果は、温室効果ガスである SF_6 の新たな効率的分解手法としての展開が期待できる。今後は、実用を見据えた不均一系触媒への展開やフロー系システムの構築などに向けた検討を基礎的な部分から行っていきたい。

また、反応中間体やガス成分の詳細な解析を行い、反応機構を解明することで、適切な反応剤を用いた合成化学的利用が可能になると考えられる。特に、置換基を有するフルオレノール誘導体の還元活性が、無置換体よりも低かったことから、誘導体の選択によって SF_6 の還元段階を調節し、様々な含フッ素または含硫黄化合物を作り分けることができるようになれば、独自性の高い研究になる。一連の研究を通じて、未だ認知度の低い 9-フルオレノール触媒の応用可能性を示し、さらなる高難度分子変換へと展開させていく。

引用文献

- Postigo, A. *et al.* *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16806.
 Li, C. *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6308.
 Welch, J. T. *et al.* *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130.
 List, B. *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8770.
 Maskell, K. *et al.* *Climate Change* (1995): *The Science of Climate Change*; Cambridge University Press, (1996)
 Dielmann, F. *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4951
 Jamison, T. F. *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15072.
 Kashihara, M.; Nakao, Y., *et al.* *Synlett* **2023**, *34*, 1482.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 六フッ化硫黄を分解するための触媒組成物及び六フッ化硫黄の分解方法	発明者 柏原美勇斗，森安洲 太，西原康師	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-136315	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------