

可視光照射下における酸化タングステン光触媒を用いたスルフィドの選択的酸化反応

(近畿大理工) ○紙谷 海成・田中 淳皓・古南 博

Selective oxidation of sulfide to sulfoxide over WO_3 photocatalyst under irradiation of visible light

(Faculty of Science and Engineering, Kindai University) ○Kaisei KAMITANI, Atsuhiro TANAKA, Hiroshi KOMINAMI

Sulfoxides, which are valuable in pharmaceuticals and organic synthesis, are obtained by oxidation of sulfides, and photocatalytic synthesis methods that are safer and less expensive than current industrial methods are investigated. We have investigated the selective oxidation of sulfides to sulfoxide over metal-loaded WO_3 photocatalyst under visible light irradiation and found that the reaction activity was enhanced by increasing the reaction temperature. In this study, we report the temperature dependence of this reaction system and the formation of hydrogen peroxide involved in this reaction.

Keywords: Photocatalyst; Selective oxidation; Sulfide

スルフィドの酸化によって得られるスルホキシドは、医薬品や有機合成の中間体として利用される価値の高い化合物であるが、スルホンまで過剰に酸化されることが多く、選択性が課題となっている。近年、過酸化水素 (H_2O_2) を用いたスルホキシドの高選択的な合成法が報告されている¹⁾。しかし、 H_2O_2 の工業的な合成過程において多段階のプロセス、有毒な有機溶媒や爆発性のガスが必要とされることから、より安全で簡便な光触媒を用いた合成法が研究されている²⁾。当研究室は金属ナノ粒子修飾 WO_3 (M- WO_3) 光触媒の酸素 (O_2) 還元により得られた H_2O_2 が、同じ系中でスルフィドからスルホキシドへの選択的酸化に利用できることを見いだした³⁾。一般的に助触媒未修飾の WO_3 は常温において O_2 還元が起きず、光触媒反応が進まないことが知られている。本研究では金属未修飾 WO_3 が加温条件 (60°C) で O_2 還元が進行し、生成した H_2O_2 を用いたスルフィド酸化反応に成功した。発表ではその詳細について報告する。

可視光照射下、 WO_3 光触媒を用いた、反応温度 60°C におけるメチルフェニルスルフィド (MPS) の酸化反応の経時変化を Figure に示す。時間経過とともに MPS が減少し、メチルフェニルスルホキシド (MPSO) が生成した。また同時にアセトンおよび H_2O_2 が確認でき、これらは光触媒による 2-プロパノールの酸化および O_2 の還元で生成したと考えられる。副生成物であるメチルフェニルスルホン (MPSO₂) はほとんど生成しておらず、約 1 時間で MPS が高選択的 (> 99%) に MPSO へ酸化されたことを示している。

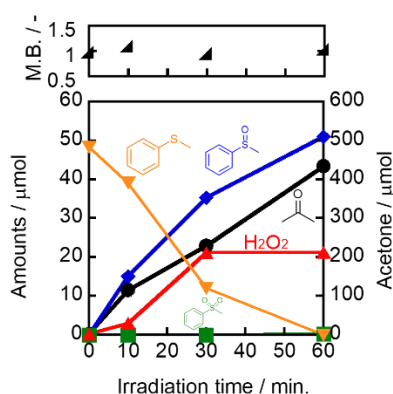


Figure Time courses of amounts of sulfide (▼), sulfoxide (◆), sulfone (■), acetone (●), and H_2O_2 (▲) over WO_3 under irradiation of visible light from Xe lamp equipped with a L-42 cut-filter at 60°C .

- 1) Kaczorowska *et al.*, *Tetrahedron*, **61**, 8315 (2005).
- 2) Chen *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 14404 (2020).
- 3) 宮田ら, 第 120 回触媒討論会, 3I17.