

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉄系ペロブスカイト触媒による分子状酸素を酸化剤とした酸化反応に関する研究
Title(English)	Study on Selective Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen Catalyzed by Iron-based Perovskite Oxides
著者(和文)	柴田聡美
Author(English)	Satomi Shibata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11773号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鎌田 慶吾,原 亨和,北野 政明,熊谷 悠,片瀬 貴義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11773号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

鉄系ペロブスカイト触媒による

分子状酸素を酸化剤とした酸化反応に関する研究

本論文は「Study on Selective Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen Catalyzed by Iron-based Perovskite Oxides (鉄系ペロブスカイト触媒による分子状酸素を酸化剤とした酸化反応に関する研究)」と題し、 O_2 のみを酸化剤とした鉄を含むペロブスカイト触媒による選択酸化反応系の開発に関して述べたものであり、英文で書かれ、全4章より構成されている。

第1章では、選択酸化反応プロセスの概要、種々のペロブスカイト型酸化物の合成と応用、また課題について説明するとともに、本研究の意義と目的について述べた。選択酸化反応は、酸化剤を用いて炭化水素類を工業的に有用な含酸素化合物に変換する重要な反応である。分子状酸素(O_2)は資源が豊富、高い活性酸素量、有害な副生成物を排出せず低環境負荷であるという利点を有する最も理想的な酸化剤であるが、有機基質との反応性が低いことや選択性制御が困難という課題がある。 ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物は、構造の多様性や物理化学的性質から超電導・磁性・誘電・触媒材料等の広範な分野で研究されている。触媒分野では、気相酸化反応については広範に研究されているが、液相選択酸化反応におけるペロブスカイト型触媒の応用は限定的である。本研究では地球上に豊富に存在し入手が容易かつ安価であるという特徴をもつ鉄に着目し、鉄を含むペロブスカイト型酸化物の合成と O_2 を酸化剤とした液相酸化反応における触媒特性について検討した。

第2章では、高原子価の鉄を含むペロブスカイト型触媒による O_2 を酸化剤としたアルカン酸化反応の開発を行った。種々のペロブスカイト型酸化物や単純酸化物を検討した結果、アダマンタン酸化反応において高原子価の鉄を含む $BaFeO_{3-\delta}$ が最も高い活性を示し、酸化生成物として主にアルコールが得られた。本反応において、 Fe_2O_3 などの単純酸化物は活性を示さなかった。本反応系は触媒の再利用が可能であり、様々なアルカンやアルキルアレーンなどの酸化反応に適用可能であった。また、ラジカル捕捉剤やAr雰囲気下での反応、 $^{18}O_2$ を用いた反応機構検討の結果、本反応はラジカル機構で進行することが明らかとなった。

第3章では、高原子価の鉄を含むペロブスカイト型触媒による O_2 を酸化剤としたアルケンの酸化的切断反応の開発を行った。スチレンの酸化的切断反応において鉄を含む単純酸化物は低活性であったのに対し、高原子価の鉄を含む $BaFeO_{3-\delta}$ が最も高い活性を示し生成物として主にベンズアルデヒドが生成した。

本反応の選択性は酸素圧に依存し、高い酸素圧条件において高いアルデヒド選択性を示した。本反応系は様々な芳香族アルケンの酸化的切断反応に適用が可能であり、また 1,1-ジフェニルエチレンを基質としたラージスケール反応にも適用可能であることが確認された。また、ラジカル開始剤や捕捉剤の添加実験などの種々の反応機構に関する検討から、本反応はラジカル種の生成を経る機構で進行すること示唆された。

第 4 章では、これまでの鉄を含むペロブスカイト型酸化物をより複雑な酸化反応系に応用し、ハロゲン転位を伴う酸化反応として、 O_2 を酸化剤としたハロアルケンから α -ハロケトン合成反応について検討を行った。 α -ブロモスチレンを基質として用いた反応において、異なる A サイト元素からなるペロブスカイト型酸化物 $LaFeO_3$ 、 $BaFeO_{3-\delta}$ 、 $SrFeO_3$ が活性を示し、温和な条件で反応が進行した。 $BaFeO_{3-\delta}$ 、 $SrFeO_3$ 触媒では反応後の構造が不安定であるのに対して、 $LaFeO_3$ は反応後も構造が安定であることが確認された。鉄を含む単純酸化物を用いた場合、低活性であった。 $LaFeO_3$ と Fe_2O_3 の鉄の価数は 3 価であり、 O_2 を用いた昇温脱離測定より $LaFeO_3$ で表面吸着酸素種が観測され、この酸素種が反応活性に寄与している可能性が示唆された。種々の実験より反応機構を検討した結果、ラジカル種の生成を経る反応メカニズムで反応が進行していることが示唆された。

最後に、本研究を総括した。本研究では、鉄系ペロブスカイト型酸化物 $AFeO_3$ の構造や価数・安定性の制御が液相酸化反応の有効な触媒設計であり、対象反応に対して適切な A サイト元素の選択が重要であることを明らかとした。高難度なアルカン酸化反応やアルケンの酸化的切断反応に対しては、A サイトをアルカリ土類金属とし B サイトに優れた酸化力をもつ高原子価鉄の導入が有効であった。またハロゲンが関与する α -ハロケトン合成反応に対しては、A サイトをランタノイドとしペロブスカイト触媒は安定性向上と酸素活性化能付与が有効であった。