



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Enhanced oxidation of brominated phenols using iron(III)-porphyrin catalysts immobilized on functionalized supports [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	朱, 倩倩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11580号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57235
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Zhu_Qianqian_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 朱 倩倩

審査担当者 主 査 准教授 福嶋 正巳
副 査 教 授 廣吉 直樹
副 査 教 授 佐藤 努
副 査 准教授 谷 博文 (総合化学院)

学位論文題名

Enhanced oxidation of brominated phenols using iron(III)-porphyrin catalysts immobilized on functionalized supports
(機能化された担体への鉄 (III)-ポルフィリン触媒の担持による臭素化フェノール類の促進酸化に関する研究)

テトラブロモビスフェノール A (TBBPA)、2,4,6-トリブロモフェノール (TrBP) そしてペンタブロモフェノール (PBP) などブロモフェノール類は、家電製品などの基盤に難燃剤として使用されており、内分泌攪乱作用を有することが報告されている。ブロモフェノール類は、家電製品などが廃棄されている処分場の浸出水中で検出されており、その分解・無害化が必要とされている。鉄 (III)-ポルフィリン触媒は、ペルオキシダーゼなどシトクロム P-450 系酸化酵素の活性中心を模倣したバイオミメティック触媒であり、ハロゲン化フェノール類の酸化分解に対して高い活性を有する。鉄 (III)-ポルフィリン触媒は、均一触媒反応系で非常に高い活性を示すが、 KHSO_5 や H_2O_2 のような酸素ドナー共存下で自己分解し不活性化する。さらに、処分場浸出水の主要夾雑物である腐植物質 (HSs) が、鉄 (III)-ポルフィリン触媒によるブロモフェノール類の酸化分解を阻害することが問題点としてあげられる。触媒の不活性化を防ぐとともに再利用性を向上させるために、本研究では鉄 (III)-ポルフィリン触媒の担体への担持に着目した。また、HS による反応阻害を除去し基質選択性を向上させるために、巨大な負の静電場やサイズ選択性など様々な機能を有する担体に鉄 (III)-ポルフィリン触媒を導入した。その結果、HS 共存下における鉄 (III)-ポルフィリン触媒の活性は、イオン液体を被覆した Fe_3O_4 により劇的に増加した。本研究で得られた知見は、鉄 (III)-ポルフィリン触媒を廃水処理に応用する上で有用な担持法に対する方向性を与えたと考えられる。

第一章は序論であり、鉄 (III)-ポルフィリン触媒を浸出水へ適用する際の種々の問題点、すなわち再利用性および HS による反応阻害を抽出するとともに、その解決に当たって触媒反応系をどのように構築すべきか議論を行った。

第二章では、鉄 (III)-ポルフィリン触媒の自己分解を抑制することを目的として、鉄 (III)-テトラキス (4-カルボキシフェニル) ポルフィリン (FeTCPP) をシリカ担体へアミド結合により担持した。合成した触媒 ($\text{SiO}_2\text{-FeTCPP}$) は、 pH 5 ~ 7 で TrBP を 90 パーセント以上分解したが、 50 mg L^{-1} 以上の HS が共存するとそれによる阻害を十分に除去することができなかった。しかし、HS の共存濃度が 50 mg L^{-1} 以下であれば、90 パーセント以上の TrBP が分解し、触媒を 10 回再利用することが可能であることを明らかにした。

第三章では、P-450 系酵素の活性中心がヒスチジンのイミダゾール基に配位結合していることか

ら、鉄(III)-テトラキス(*p*-スルホン酸フェニル)ポルフィリン(FeTPPS)をイミダゾールで修飾したシリカ担体(IPS)へ配位結合により導入した。合成した触媒(FeTPPS/IPS)を、TBBPAの酸化分解に適用した。HSが共存しないときに、TBBPAはpH 3~8で95パーセント以上分解したが、HSが共存するとpH 8で最も高い分解率を示した。pH 8で10回の再利用が可能であることが示された。

第四章では、HSによる反応阻害を除去するために、HSとPBPとの分子サイズの差に着目して、小さな分子であるPBPを選択的に細孔へ取り込むことが可能な、メソポーラスシリカ(SBA-15)の細孔内へ鉄(III)-テトラキス(4-ピリジニウム)ポルフィリン(FeTPyP)を導入した。pH 8で合成した触媒(FeTPyP-SBA-15)は、HSが50 mg L⁻¹共存しても90パーセント以上PBPを分解することができた。また、HS共存下におけるFeTPyP-SBA-15のターンオーバー頻度(TOF)は58.3 h⁻¹であり、対照として合成したFeTPyP-SiO₂の場合(16.7 h⁻¹)に比べ高い値を示した。ゆえに、FeTPyP-SBA-15のメソ細孔によるサイズ選択性により、HS共存下におけるPBPの高効率分解を可能にした。

第五章では、不均一触媒系における触媒活性の低下を解消する目的で、触媒界面において均一系の反応場を構築するために液相の導入を試みた。液相としてはイオン液体(IL)を用いた。さらに、固体触媒を廃水試料から簡単に除けるようにするために、Fe₃O₄をシリカで被覆し、その上にイオン液体を導入した。合成した触媒(FeTPPS-IL-Fe₃O₄)は、HSが86 mg L⁻¹という高濃度共存していても、非常に高いTrBPに対する酸化活性を示した。さらに、分解したTrBPに対して55パーセントのCO₂への無機化を観測するに至った。このような高い活性は、触媒表面に修飾されているILに保持されたFeTPPSが均一触媒として作用することに起因すると考えた。

第六章は結論であり、本論文で得られた主な知見を総括した。

これを要するに著者は、ブロモフェノール類の鉄(III)-ポルフィリン触媒による分解に対して、種々の機能を有する担体への担持により活性を向上させることができ、これまで問題とされてきた触媒の自己分解とHSによる反応阻害を解消するに至った。これらの成果は、有機汚染物質のグリーンケミカルな浄化技術の発展に寄与するところ大なるものである。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。