

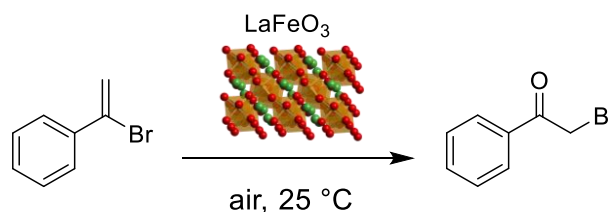
鉄を含むペロブスカイト触媒による分子状酸素を酸化剤とした ハロゲン化ビニルから α -ハロケトンの合成反応

(東京工業大学フロンティア材料研究所¹⁾) ○柴田 聡美¹・鎌田 慶吾¹・原 亨和¹
Synthesis of α -Haloketones from Vinyl Halides with Molecular Oxygen Catalyzed by Iron-based Perovskite (¹*Tokyo Institute of Technology, Laboratory for Materials and Structures*)
○Satomi Shibata,¹ Keigo Kamata,¹ Michikazu Hara¹

α -Haloketones are used as building blocks in heterocycle synthesis by the reaction with nucleophiles due to their high reactivity resulting from the presence of two different electron-withdrawing groups in the molecule. Previously, we found that iron-containing perovskite oxide exhibits the high catalytic activity for the oxidative transformation reactions of alkanes and alkenes with molecular oxygen.^{1), 2)} In this study, iron-based LaFeO_3 perovskite oxide showed catalytic activity for the synthesis of phenacyl bromide from α -bromostyrene with 0.1 MPa of air under mild conditions. The stability of Fe-containing perovskite oxides was significantly improved by changing the A-site metal cation, and LaFeO_3 worked as a stable catalyst for this oxidative transformation in sharp contrast to unstable $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ and SrFeO_3 catalysts. The recovered LaFeO_3 catalyst could be reused without the significant difference in the catalytic performance.

Keywords : perovskite; vinyl halide; α -haloketone

α -ハロケトンは分子内に2つの異なる電子求引基を有し、高い反応性を示すことから複素環合成のビルディングブロックとして有用な化合物である。我々はこれまでに鉄を含むペロブスカイト酸化物が分子状酸素を酸化剤としたアルカンおよびアルケンの酸化的変換反応に活性を示すことを明らかにしている。^{1), 2)} 本研究は、鉄を含むペロブスカイト酸化物である LaFeO_3 を触媒として用いると、 α -ブロモスチレンからフェナシルブロミドを 0.1 MPa の空気を酸化剤として温和な条件で生成することを明らかにした。反応における鉄を含むペロブスカイト触媒の安定性は A サイト元素を変化させることにより向上した。 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ や SrFeO_3 は反応後に A サイト金属の臭化物が生成するなど不安定であったのに対し、 LaFeO_3 は反応前後で構造の変化なく安定な触媒として機能した。反応後触媒は収率、選択率に変化なく再利用が可能であった。



- 1) S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 6772–6775.
- 2) S. Shibata, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11, 2369–2373.