

平成 18 年 2 月 24 日

氏名 品地 敏



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	しなち さとし 品地 敏	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 水野研究室	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷7丁目3番1号	
申請時点での 学 年	博士課程 2年	
研究題目	ポリオキシメタレートを触媒としたアルカン類の転換 反応系の構築	
指導教員の所属・氏名	水野 哲孝 教授	

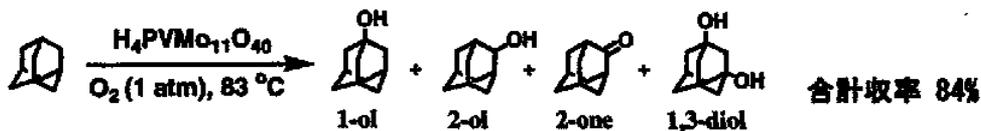
I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

アルカンは天然に豊富に存在する安価な炭素源である。しかしながら安定なアルカンの転換反応は困難であり、触媒を用いた効率的な反応系の構築が望まれている。一方、ポリオキシメタレートは金属酸化物クラスターであり、酸性質・酸化還元能を有し、構成元素を他の遷移金属で置換して活性点構造の構築が可能のため触媒としての応用が期待されている。本研究ではこのポリオキシメタレートの一種であるリンモリブデン酸 ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) を用いてアルカン類の転換反応系の構築を目指した。触媒に置換する金属としては、酸化力の強い5価のバナジウムを用いた。

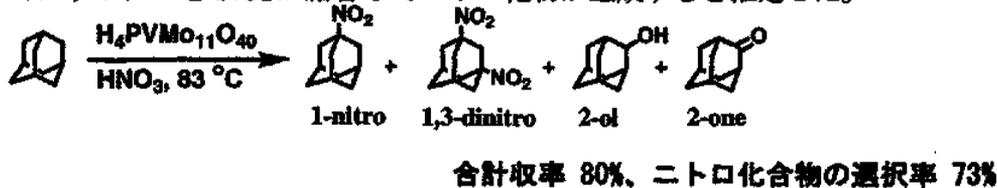
1 ポリオキシメタレートを触媒とした分子状酸素によるアダマンタンの酸化反応

まず、バナジウム 1 置換リンモリブデン酸 ( $H_4PVMo_{11}O_{40}$ ) とアルカンの一種であるアダマンタンを反応させた。その結果、触媒がアダマンタンを 1 電子酸化することを ESR によって確認した。次にこの触媒のアルカン活性化能を生かし、分子状酸素によるアダマンタン酸化反応を試みた。アダマンタンの酸化物は医薬品、フォトレジスト剤の原料として需要が高い。1 atm  $O_2$ 、83 °C という温和な条件下で反応を行ったところ、アダマンタンの酸化生成物が高収率で得られた。酸化生成物は触媒の働きで生成したアルキルラジカルが分子状酸素と反応して生成したと考えられる。



2 ポリオキシメタレートを触媒とした硝酸によるアルカン類のニトロ化反応

つづいてアルカン類の硝酸によるニトロ化反応を行った。ニトロアルカンは農薬や医薬品の前駆体として有用である。工業化されているアルカン類のニトロ化反応は通常高温 (>300 °C) 条件下で行われるため炭素-炭素結合が切れ、生成物の選択率が低下するという問題がある。したがって、プロパンなどの低級アルカンにしか適用できていない。今回  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  を用いて 83 °C の温和な条件下で反応を行ったところ、アダマンタン、シクロヘキサン等、種々のアルカン類のニトロ化が効率よく進行した。反応はまず、アルカンから電子を引き抜いて還元された触媒が硝酸により再酸化される過程でアルキルラジカルと  $NO_2$  が発生する。その後は両方のラジカル種が系中に連鎖的に発生し、最後にアルキルラジカルと  $NO_2$  が結合してニトロ化合物が生成すると推定した。



II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

Kazuya Yamaguchi, Satoshi Shinachi, Noritaka Mizuno

“ $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ -catalyzed nitration of alkanes with nitric acid”

*Chemical Communication*, 2004, 424.

(申請者の役割：実験の補助)

Satoshi Shinachi, Hidenori Yahiro, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno

“Nitration of alkanes with nitric acid by vanadium-substituted polyoxometalates”

*Chemistry – A European Journal*, 2004, 10, 6489.

Satoshi Shinachi, Mitsunori Matsushita, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno

“Oxidation of adamantane with 1 atm molecular oxygen by vanadium-substituted polyoxometalates”

*Journal of Catalysis*, 2005, 233, 81.

Kazuya Yamaguchi, Takeshi Koike, Miyuki Kotani, Mitsunori Matsushita, Satoshi Shinachi,  
Noritaka Mizuno

“Synthetic scope and mechanistic studies of  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalyzed heterogeneous hydrogen-transfer reactions”

*Chemistry – A European Journal*, 2005, 11, 6574.

(申請者の役割：反応系の一部の開発)

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

口頭発表

○品地 敏・山口 和也・水野 哲孝

バナジウム置換ヘテロポリ酸を触媒とした分子状酸素によるアダマンタンの選択酸化  
第90回触媒討論会、浜松市アクティビティー浜松コンgresセンター・研修交流センター、  
2002年9月

○品地 敏・山口 和也・水野 哲孝

ポリオキソメタレート触媒とした硝酸によるアルカンのニトロ化反応  
第83回日本化学会春季年会、早稲田大学西早稲田キャンパス、2003年3月

○品地 敏・山口 和也・水野 哲孝

バナジウム置換リンモリブデン酸を触媒とした分子状酸素によるアダマンタンの選択酸化  
反応  
第84回日本化学会春季年会、関西学院大学、2004年3月

ポスター発表

○品地 敏・山口 和也・水野 哲孝

ポリオキソメタレート触媒とした硝酸によるアルカン類のニトロ化反応  
第7回高難度選択酸化反応シンポジウム、東京工業大学大岡山キャンパス、2004年11月

○品地 敏・山口 和也・水野 哲孝

Nitration of alkanes with nitric acid by vanadium-substituted polyoxometalates  
第5回国際酸化触媒会議、札幌コンベンションセンター、2005年9月