

平成19年 2月 26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”

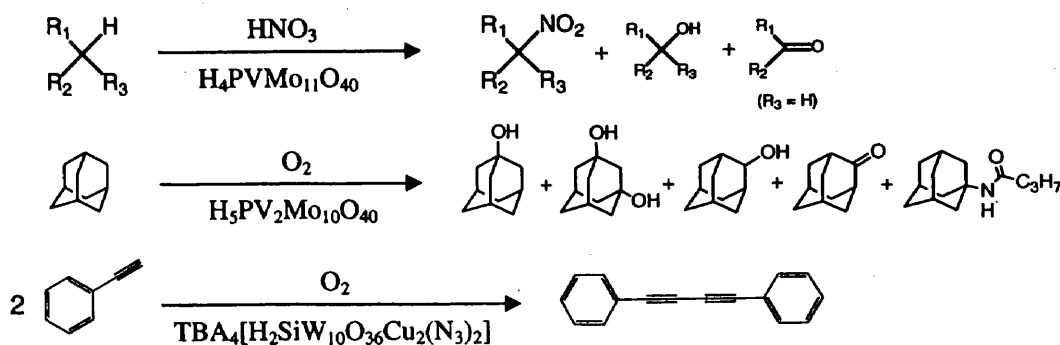
平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

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3年	
研究題目	遷移金属置換ポリオキソメタレートを触媒とした 炭化水素類の選択的酸化反応系の構築	
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)

本反応ではまず、優れた基質からの 1 電子引き抜き能を有するバナジウム置換リンモリブデン酸($H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$)を用い、硝酸によるアルカン類のニトロ化反応を行った。ニトロ化合物は医薬品や農薬の原料として需要の高い化合物であるが、ニトロアルカンは工業的には 300°C 以上の厳しい反応条件下で基質と硝酸を直接反応させるため、炭素-炭素結合の解裂により生成物の選択率が低下する。本反応系では、83°C という非常に温和な条件で炭素-炭素結合も解裂せずに、種々のアルカン類のニトロ化反応が効率よく進行した。詳細な実験により、反応は触媒が基質から 1 電子引き抜き還元され、硝酸によって再酸化されることで二酸化窒素が発生し、続いて種々の窒素酸化物が関与する連鎖反応を経て進行することが明らかとなった。次に、バナジウム置換リンモリブデン酸を用いて分子状酸素によるアダマンタンの酸化反応を行った。アダマンタン酸化物は電子材料などの原料として需要が高く、工業的には臭素化ののち加水分解することで合成されるが、大量の副生成物が発生する。本反応系では 83°C という温和な条件下、アダマンタンの酸化反応が効率よく進行した。最終的な生成物の合計収率は 84% に達し、分子状酸素のみを酸化剤とするアダマンタン酸化反応の報告例の中で最高の収率となった。反応は触媒が基質から 1 電子引き抜き、生成したラジカル種が分子状酸素と反応して進行すると推定した。続いて、アジド架橋銅二置換構造を有するポリオキシメタレートを作成し、これを触媒とする分子状酸素によるアルキン類の酸化的カップリング反応系の開発を行った。本反応の進行には塩基の存在が不可欠であるとされてきたが、本触媒を用いると、塩基を添加せずに種々のアルキン類の酸化的カップリング反応が効率よく進行した。また、反応の活性点はポリオキシメタレート骨格中に構築された銅の二核構造であると推定した。以上より本研究では、耐熱性・耐酸化性、酸化力を有し、遷移金属の置換による活性点構造の構築が可能である、といった利点を有するポリオキシメタレートを触媒に用い、種々の炭化水素類の温和な条件下での効率的な選択酸化反応系の構築に成功した。



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

“[VO(H₂O)₅]H[PMo₁₂O₄₀]-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 Ru(OH)_x/Al₂O₃-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

ポリオキシ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

ポリオキシ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