

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「プロセスインテグレーションに向けた高  
機能ナノ構造体の創出」  
研究課題「階層的3次元構造・粒子形態制御による  
高機能ナノ構造体の創出」

## 研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成23年3月

研究代表者:水野哲孝  
(東京大学大学院工学系研究科 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

現在の高度な文明社会は化学技術のめざましい進歩の賜物であるが、化学産業を資源利用効率、エネルギー効率の観点からみると、材料合成には大きな変革が必要とされている。例えば、高効率かつ選択的な官能基変換反応を実現するためには、サブナノ・ナノメートルレベルで精密制御された触媒が必須であり、配位子等の精密制御された有機金属錯体触媒を用いた選択的官能基変換反応が実現されている。一方、固体触媒は分離・回収・再使用といった観点からは実用的には優れているが、有機金属錯体触媒のように合理的に設計された機能を有する例は少ない。これは、固体触媒調製すなわち溶液中からの金属種の固定化・固体化が経験的に行われていたためである。また、機能性分子の自己組織化や構造・形態制御により真の意味で高機能を有する固体材料（触媒）設計に成功した例はほとんどない。本研究では、(i)構造体の構成単位となる機能性分子（例えば、ポリオキソメタレート）の設計、(ii)構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製、(iii)構造体生成過程の素反応制御による集積形態制御、といったサブナノ・ナノからマイクロメートルに至る階層的三次元構造・粒子形態制御に立脚したボトムアップ戦略に基づいて、高機能ナノ構造体（固体）材料

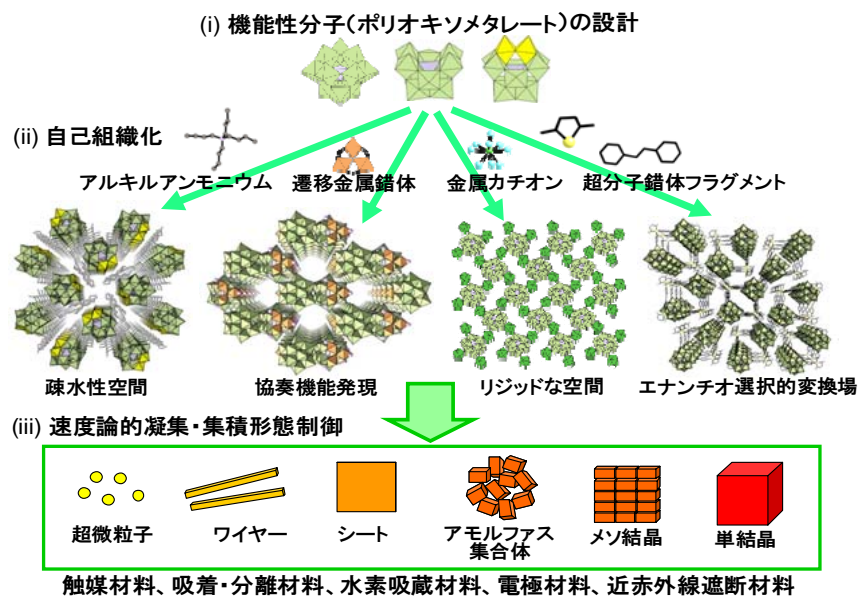


図 1. 高機能構造体創出のための研究構想.

の創製を試みた(図 1)。得られた機能性ナノ構造体は、主として触媒材料として用いるが、吸着・分離材料、水素吸蔵材料、電極材料、としての応用展開も検討した。

研究期間内で、東京大学・水野グループでは、(i)について、機能性分子としてアルミニウム二置換シリコタングステートの分子設計・合成に成功した。また、これがシトロネラル類のジアステレオ選択的分子内カルボニル-エン反応に対するこれまでにない優れた触媒となることを明らかにした。また、バナジウム二置換ホスホタングステートの分子設計・合成に成功し、これが過酸化水素を酸化剤としたアルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応に対し優れた触媒となることを明らかにした。(ii)について、ポリオキソメタレートとアルキルアンモニウムや遷移金属錯体との自己組織化を行い、得られた結晶性複合体が過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に対する優れた不均一系触媒となることを見出した。(iii)について、ポリオキソメタレート-カチオン性ポリマー複合体の凝集形態制御を検討した。さらに、構造の制御された水酸化ルテニウム触媒を設計し、アミンの酸素化反応、アルコールとアミンからのニトリル合成などの新反応も開発した。

東京工業大学・山口グループでは、(iii)について、ポリオキソメタレートと白金ナノ粒子の複合化により触媒利用率 100%を達成する燃料電池用未来材料の開発を目指して、研究期間内で、簡便且つ迅速に清浄な表面を持つ単分散白金ナノ粒子の調製法を開発した。

## (2) 顕著な成果

### 1.

概要: バナジウム二置換ホスホタングステートが、過酸化水素を酸化剤とした環状及び直鎖アルカンのヒドロキシ化反応に対して、高いアルコール選択性、過酸化水素有効利用率、立体特異性を示すことを見出した。さらに、本反応系が 2 級 C-H 結合と 3 級 C-H 結合とを併せ持つシクロアルカンのヒドロキシ化反応において、3 級 C-H 結合よりも 2 級 C-H 結合のヒドロキシ化反応が優先的に進行するという従来の触媒系とは大きく異なる特異的位置選択性を示した。

*Nature Chemistry*, **2**, 478-483 (2010)にて発表

### 2.

概要: ボトムアップ手法により合成した非細孔性欠損型ポリオキソメタレートテトラブチルアンモニウム塩は酢酸エチル溶媒中での過酸化水素を酸化剤としたオレフィン、スルフィド、シランなど様々な基質の形状選択的酸化反応の不均一系触媒として機能した。プロペンとシクロドデセンの不均一系競争エポキシ化反応では、1,2-エポキシプロパンと 1,2-エポキシシクロドデカンとの収率はそれぞれ 82%、3%であったのに対し、均一系反応では 1,2-エポキシシクロドデカンが収率 97%と優先的に得られた。オレフィンのみならず、スルフィドやシランの酸化反応においても、より小さな基質が優先的に対応するスルホキシドとシラノールへと酸化された。

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9972-9976 (2010)にて発表

### 3.

概要: 担持水酸化ルテニウム触媒  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いると、分子状酸素を酸化剤とした 1 級アルコールとアンモニアからの酸化硝化反応、といったこれまでにない新しい触媒的酸化反応系を構築することができた。本反応は不均一系であり、反応後回収した触媒は活性、選択性をほとんど低下させることなく再使用が可能であった。

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6286-6288 (2009)にて発表(*Angew. Chem. Int. Ed.*誌の表紙を飾る)

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

本提案では、(i)機能性単分子材料（ポリオキシメタレートアニオン分子）の設計、(ii)構造・機能制御されたカチオンとの自己組織化によるナノ構造体の創製、および(iii)構造体生成過程の素反応制御による速度論的な集積・凝集形態制御、といったサブナノ・ナノメートルからマイクロメートルに至る階層的3次元構造制御に立脚した新しいボトムアップ的アプローチを技術基盤とした機能性材料の設計・創製を行い、触媒材料、吸着材料、水素吸蔵材料、電極材料、近赤外線遮断材料など、本プロセスでしかなし得ない特異な高機能性構造体を開発するとともにそれらの製造プロセスを確立することを目標とした。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

上記の研究を行っていく中で、当初目標には掲げていなかった金属水酸化物を用いた触媒設計というこれまでになかった新分野も開拓でき、実用化もでき得る高機能固体触媒の開発にも成功した。

## § 3 研究実施体制

### (1) 「東京大学」グループ

#### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
水野 哲孝	東京大学	教授	H20.10～H23.3
山口 和也	東京大学	准教授	H20.10～H23.3
内田 さやか	東京大学	准教授	H20.10～H23.3
鎌田 慶吾	東京大学	助教	H20.10～H23.3
上原 和洋	東京大学	特任助教	H20.10～H23.3

#### ② 研究項目

- ・ 機能性ナノ構造体の創製

(i)ポリオキシメタレート分子の設計と触媒としての応用

(ii)構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製

(iii)構造体生成過程の素反応制御による粒子形態制御

- ・ ナノ構造体の機能性材料としての応用

(i)触媒材料

(ii)吸着・分離材料

(iii)水素吸蔵材料

(iv)近赤外線遮断材料

### (2) 「東京工業大学」グループ

#### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山口 猛央	東京工業大学	教授	H20.10～H23.3
伊藤 大知	東京工業大学	助教	H20.10～H21.1
大橋 秀伯	東京工業大学	助教	H20.10～H23.3
田巻 孝敬	東京工業大学	助教	H21.5～H23.3
Kakade Bhalchandra	東京工業大学	博士研究員	H20.10～H21.3

#### ② 研究項目

- ・ 燃料電池電極材料作成、ポリオキシメタレートへの燃料電池用白金ナノ粒子触媒担持手法の開発

## § 4 研究実施内容及び成果

構造体の構成単位となる機能性分子の設計、構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製、構造体生成過程の素反応制御による集積形態制御の3つのサブテーマにわけて報告する(合成した材料の応用展開も含む)。

### 4.1 構造体の構成単位となる機能性分子の設計 (東京大学・水野グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

**アルミニウム置換ポリオキシメタレート** 研究代表者はタングステン 1 原子からなる単核種 ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) を出発原料として、厳密な濃度、pH、温度などの制御により水溶液中で単核から複核クラスターといったような機能性タングステンクラスター分子を創製することに成功している。また、原子欠損サイトを有するタングステンクラスターは“分子鑄型”として利用でき (*Science* **300**, 964-966 (2003))、そこへ Fe、V などの金属を導入することにより“人工無機酵素”とも呼べる機能性分子触媒を世界ではじめて合成することにも成功している。これらの知見を基に、構造体の構成単位となる機能性ポリオキシメタレート分子を設計した。研究代表者がこれまでに開発してきた原子欠損サイトを有するタングステンクラスター  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  にアルミニウムを導入することで新規アルミニウム二置換シリコタングステート  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Al}(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-OH})_2\}^4]$  (**1**) の合成に成功した。

化合物 **1** は、水溶液中でのアルミニウムの溶存状態を制御し、分子鑄型  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  に導入した後、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(TBA)塩として単離した。単結晶X線構造解析より、**1** はシリコタングステートの欠損部位にアルミニウムイオンが置換した単量体であることが明らかとなった(図 2(a))。 $^{29}\text{Si}$  および  $^{183}\text{W}$  NMR、CSI-MS より、**1** は種々の有機溶媒中でも固体状態と同じく単量体であることが明らかとなった。化合物 **1** をピリジンと反応させると化合物 **1'** が得られた。化合物 **1'** の FT-IR スペクトルを測定したところ、 $1544\text{ cm}^{-1}$ 、 $1452\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれピリジニウムカチオン、金属に配位したピリジンに由来する吸収帯が観測され、その比は 1 : 2 (mol/mol) であった。さらに、**1'** の単結晶X線構造解析より、ポリオキシメタレート 1 分子に対して 3 分子のピリジンが確認され、そのうち 2 つがアルミニウムに配位し、1 つがピリジニウムカチオンとして存在していた(図 2(b))。以上の結果より、**1** は同一分子内に 2 つの Lewis 酸点、1 つの Brønsted 酸点を有する特異的な分子であることが明らかとなった。

化合物 **1** を触媒とすると、(+)-シトロネールの分子内カルボニル-エン反応が効率よく進行した<sup>[3]</sup>。一般的に、本反応では 4 種類の異性体が生成することが知られているが、本触媒を用いると、有用な(-)-メントール合成前駆体となる(-)-イソプレゴールを触媒的かつジアステレオ選択的(ジアステレオ選択性 87-91%)に合成する

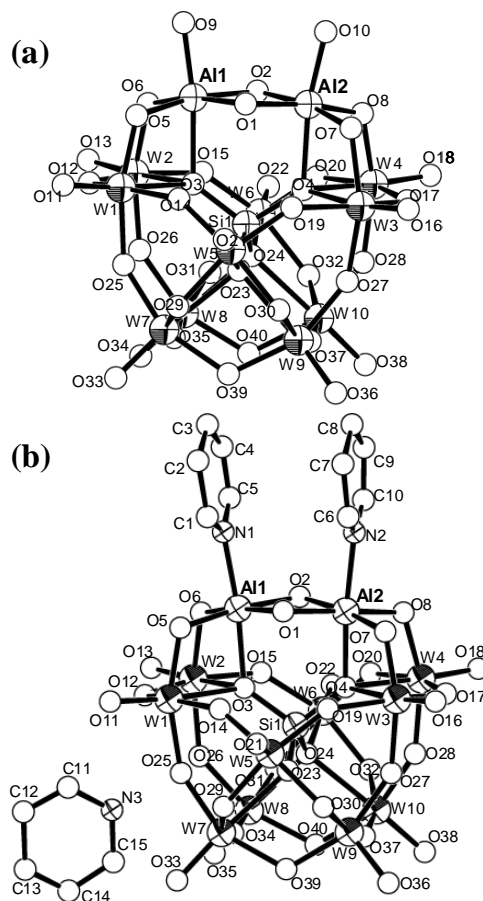


図 2. (a) 化合物 **1** および (b) 化合物 **1'** の分子構造。

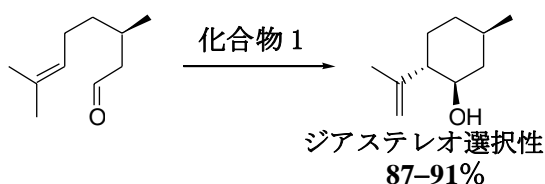


図 3. 化合物 **1** によるカルボニル-エン反応。

ことできた(図 3)。このジアステレオ選択性は現在工業的に量論試剤として用いられている ZnBr<sub>2</sub> (ジアステレオ選択性 92%)に匹敵する。反応系中にピリジンを添加すると反応速度は著しく低下するが、2,6-ルチジンも添加しても反応速度は低下しないことから、主として **1** の Lewis 酸点上で反応が進行することが明らかとなった。DFT 計算により、**1** の Lewis 酸点上に、(-)-イソプレゴールが生成する遷移状態がエネルギー的に安定であることが明らかとなった。これは、**1** の特異的な分子構造に起因すると考えられる。

#### 欠損型 $\gamma$ -Keggin 型ポリオキシメタレート二量体

欠損型 $\gamma$ -Keggin 型ポリオキシメタレート  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  を有機溶媒中で溶存種制御し、脱水縮合させることで S 字型二量体  $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\mu\text{-O})_2]^{4-}$  **2** と閉環型二量体  $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4]^{8-}$  **3** の生成を見出している(図 4)。この閉環型二量体 **3** は分子内に直径 4.7 Å 程度の空隙を有しており、かつアニオン性分子であることから、空隙サイズに応じた金属イオン包摂能に関する研究を着想した。

閉環型二量体 **3** に 1 当量の Pb(OTf)<sub>2</sub> を添加し、Pb<sup>2+</sup>イオンの包摂能について検討した。NMR 実験の結果、<sup>29</sup>Si NMR においてアニオン **3** 由来のシグナル( $\delta_{\text{Si}}$  -85.8 ppm)とは異なり、-79.9 ppm に単一のシグナルが観測され、<sup>183</sup>W NMR においても同様に **3** 由来のシグナル( $\delta_{\text{W}}$  -133.8、-134.7、-200.0 ppm; 強度比 2 : 1 : 2)とは異なり、-91.9、-123.2、-146.2 ppm に強度比が 1 : 2 : 2 のシグナルが観測された。<sup>207</sup>Pb NMR においては Pb(OTf)<sub>2</sub> ( $\delta_{\text{Pb}}$  -3407 ppm)とは異なる単一シグナルが-2755 ppm に観測されることから、アニオン **3** の分子内空隙への Pb<sup>2+</sup>イオンの包摂が示唆された(図 5)。試料にメタノールを加えることで再結晶することにより単結晶が得られ、X 線結晶構造解析により Pb<sup>2+</sup>イオンの分子内空隙包摂体 **4** の構造を明らかにした(図 5)。

アニオン **3** の金属イオン包摂能の適応範囲を調べるために、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>等の一価もしくは二価金属イオンを用いて同様な実験を行った。その結果、Na<sup>+</sup>(イオン半径 1.32 Å)、Ag<sup>+</sup>(1.42 Å)、K<sup>+</sup>(1.65 Å)、Rb<sup>+</sup>(1.75 Å)といった一価カチオンは包摂されたが、それらよりも大きい Cs<sup>+</sup>(1.88 Å)については包摂されないことが <sup>29</sup>Si NMR または X 線結晶構造解析により明らかとなった。また二価イオンに関しては Pb<sup>2+</sup>(1.43 Å)と同程度のイオン半径を有する Sr<sup>2+</sup>(1.40 Å)は包摂されることが明らかとなったが、それ

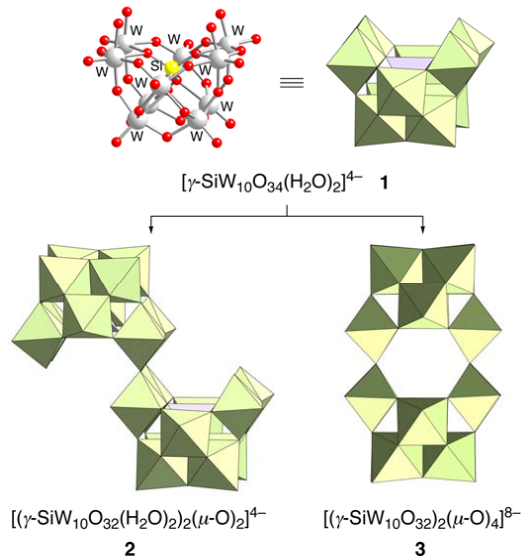


図 4.  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  の縮合による二量体の生成.

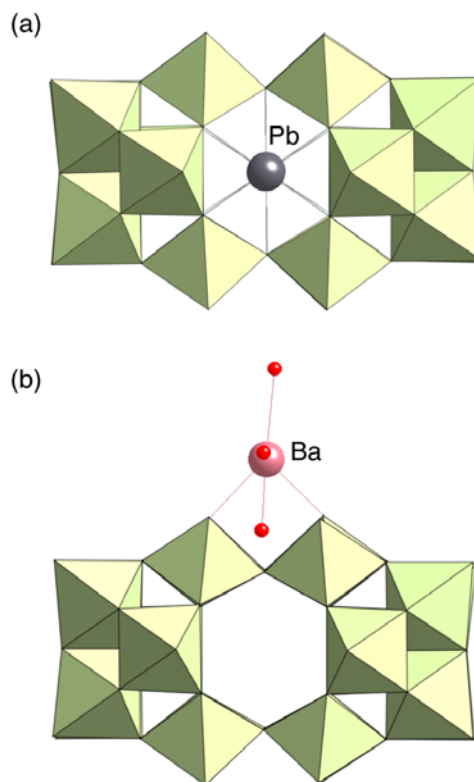


図 5. (a)Pb<sup>2+</sup>包摂体 **4** と (b)Ba<sup>2+</sup>非包摂体 **5** の分子構造.



よりも大きい  $\text{Ba}^{2+}$  (1.56 Å) イオンに関しては包摂されず静電相互作用によりアニオン **3** の外部に位置する非包摂体 **5** の生成を X 線結晶構造解析により明らかにした (図 5)。以上の結果から **3** の内部空隙におけるサイズ選択的な金属イオン包摂能が明らかとなった。

このような特異なサイズ選択的な金属イオン包摂能は、最高被占軌道 (HOMO) が空隙内部を占有していることに帰因することが密度汎関数計算により示唆された。また、 $\text{Pb}^{2+}$  イオン包摂体に関してはクリプタンド [2,2,1] のような環状エーテルを用いることにより **3** の分子内空隙から取り除くことが可能であることが明らかとなった。以上の結果、アニオン **3** はサイズ選択性を有する無機クリプタンドとして機能することが明らかとなった。

### バナジウム二置換ポリオキソメタレート

新規バナジウム二置換ホスホタンゲステート  $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  (**6**) が、過酸化水素を酸化剤とした環状及び直鎖アルカンのヒドロキシル化反応に対して、高いアルコール選択性、過酸化水素有効利用率、立体特異性を示すことを見出した。さらに、本反応系が 2 級 C-H 結合と 3 級 C-H 結合とを併せ持つシクロアルカンのヒドロキシル化反応において、嵩高いポリオキソメタレート骨格の立体効果により、3 級 C-H 結合よりも 2 級 C-H 結合のヒドロキシル化

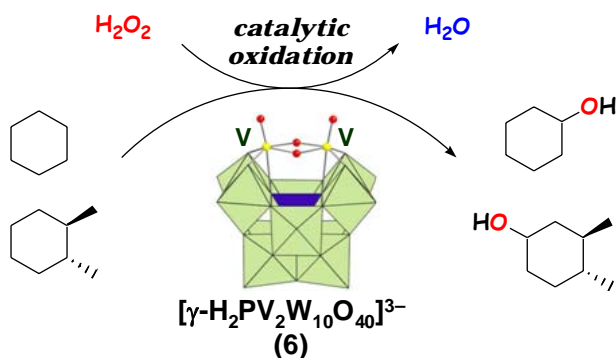


図 6. 化合物 **6** によるアルカン水酸化反応。

反応が優先的に進行するという従来の触媒系とは大きく異なる特異的位置選択性を示した。これらの成果は、*Nature Chemistry* に報告した。また、本触媒は、酸化的ブロモ化反応 (*Chem. Commun.* 誌の Inside Cover) やアルケンのエポキシ化反応にも有効であった (*Chem. Eur. J.* 誌の Inside Cover)。

$\text{H}_2\text{O}$  の O-H 結合開裂の反応機構としては、(1) 低原子価金属への酸化的付加反応、(2) 固体表面上での二分子開裂 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ )、(3) 光反応によるホモリシス ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \cdot + \cdot\text{OH}$ )、(4) ステップやキンクといった格子欠陥におけるヘテロリシス ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) 等がこれまでに提案されている。しかしながらこのような現象を原子・分子レベルで観測することは非常に困難であり、これまでの報告においては主に分光学的手法や理論化学計算により検討がなされているのみであり、また実験化学的な検討もなされていないのが現状である。そこでこのような現象を明らかにするために、架橋オキソ二核バナジウム置換ポリオキソメタレートを合成し、 $\text{H}_2\text{O}$  との反応を行った。担持バナジウム触媒モデルとなる架橋オキソ二核バナジウム置換ポリオキソメタレート  $[\gamma\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{39}]^{4-}$  (**7'**) は、架橋ジヒドロキ

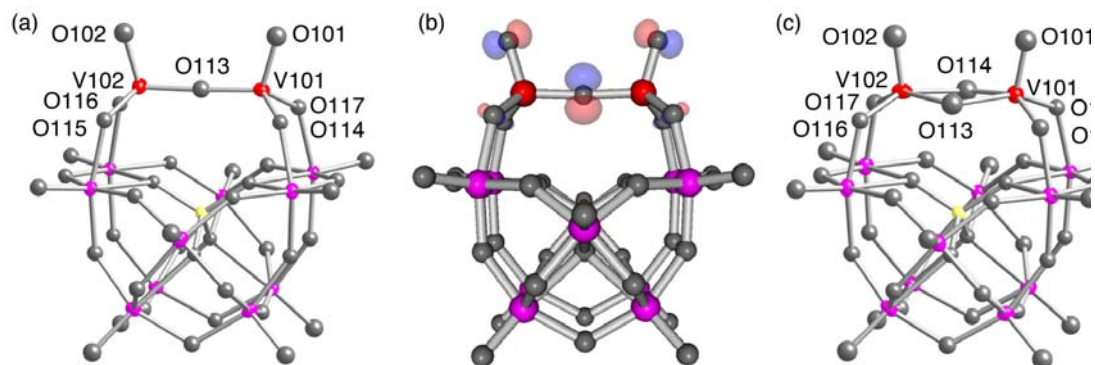


図 7. (a)  $[\gamma\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{39}]^{4-}$  (**7'**) と (c)  $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$  (**7**) の構造と (b) **7'** の分子軌道 (HOMO-4)。

ソ二核バナジウム置換ポリオキシメタレートを経クロエタン中フェニルイソシアネートと反応させることにより合成し、IR、NMR、単結晶 X 線結晶構造解析により同定した(図 7(a))。化合物 7' のバナジウム中心は四面体構造をとっており、理論化学計算から弱い  $d\pi-p\pi-d\pi$  相互作用により部分的な二重結合性 V-O-V 部位を含んだ  $\text{syn-linear (OV)}_2(\mu\text{-O})$  骨格を有していることが明らかとなった(HOMO-4, 図 7(b))。この二重結合性 V-O-V 骨格を形成することにより、バナジウム上の潜在的配位座を防御し、化合物 7' の安定化に寄与しているものと考えられる。

化合物 7' の  $^{51}\text{V}$  MAS NMR を測定した結果-585.8 ppm にシグナルが観測される一方で、水蒸気との反応後では-559.6 ppm に 7 に帰属されるシグナルが観測された。また CSI-MS による  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) を用いたラベル実験を行ったところ、質量電荷比 3824.43 (3822.61) に  $\{(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{39}(^{18}\text{O})]\}^+$  ( $\{(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{39}(^{16}\text{O})]\}^+$ ;  $\text{TBA}=[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ ) に相当するシグナルが観測されたことから、1 分子の  $\text{H}_2\text{O}$  が分子内に取り込まれることが明らかとなった。

単結晶 X 線構造解析を用いた  $\text{H}_2\text{O}$  との単結晶内反応の結果、架橋ジヒドロキソバナジウム置換ポリオキシメタレート 7 の生成が明らかとなった(図 7(c))。反応の前後において、バナジウムの価数が 5 価で変化しないことや固体・溶液  $^{51}\text{V}$  NMR において中間体の存在が観測されなかったことから、 $\text{H}_2\text{O}$  は潜在的配位座を有する化合物 7' の  $(\text{OV})_2(\mu\text{-O})$  骨格上で不均一開裂することが明らかとなった。これらの結果は、水の開裂反応のメカニズムに関する新しい知見を与えるものである。

**その他** 銅二核構造( $\text{NO}_x$  の選択還元、過酸化水素・酸素などの活性化の活性点としても有望)を有するポリオキシメタレート分子を設計し、アルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応やアルキンの酸化的ホモカップリングなどの高効率官能基変換反応系の開発にも成功している。

先述したポリオキシメタレート分子の設計・合成および特異的触媒作用に関する研究は、本グループのオリジナルなもので世界の先駆けとなっている。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトで、機能設計したポリオキシメタレート分子触媒を基盤とした温和な反応条件で安全かつ安価な過酸化水素もしくは分子状酸素といった酸化剤を用いた環境調和型酸化反応系を構築することができた。また、触媒活性点の幾何構造と反応活性との間に大きな相関があることを見出した。このことより触媒高性能化の方策としては“反応に有効かつ高選択的に機能する触媒活性点構造を意図的に構築する”ことが有効であることを明らかにし、かつ“有効な活性点を構築する”手法もある程度は確立したと考えている。これらの知見は高機能触媒設計に対する新しい学理を提供するものと考えている。また、実用的な観点からは、ファインケミカルズ等の高付加価値化合物の合成においてはすでに実用レベルの性能を示す触媒もある。

従来、金属置換ポリオキシメタレートは水中で合成されてきたが、本プロジェクトでは、有機溶媒中で金属置換ポリオキシメタレートを合成する手法も開発した。本法により、従来法では合成できなかった、亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、銀など様々な多核金属構造を有する金属置換ポリオキシメタレート分子の開発にも成功している。今後、これらの様々な応用展開も期待できる。



## 4.2 構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製 (東京大学・水野グループ)

### (1) 研究実施内容及び成果

構造規定された分子性ユニットから構築される結晶性固体材料は、固体表面やアモルファス多孔性材料とは異なる吸着・分離、触媒機能の発現が期待され、また、構造や機能を分子・原子レベルで解析できる。研究代表者はこれまでに、ポリオキシメタレートと分子性カチオンとの自己組織化により、チャンネルの孔径、体積やゲスト分子に対する親和性が制御された結晶性固体材料が構築されることを報告している。

### 非細孔性欠損型ポリオキシメタレートテトラブチルアンモニウム塩

ボトムアップ手法により合成した非細孔性欠損型ポリオキシメタレートテトラブチルアンモニウム塩 ( $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , **8**) に収着した酢酸エチルは固体バルク内部へと容易に拡散するため、オレフィンや  $\text{H}_2\text{O}_2$  の共収着が可能であった。化合物 **8** は酢酸エチル溶媒中での過酸化水素を酸化剤としたオレフィン、スルフィド、シランなど様々な基質の形状選択的酸化反応の不均一系触媒として機能した(図 8)。プロペンとシクロドデセンの不均一系競争エポキシ化反応では、1,2-エポキシプロパンと 1,2-エポキシシクロドデカンの収率はそれぞれ 82%、3%であったのに対し、均一系反応では 1,2-エポキシシクロドデカンが収率 97%と優先的に得られた。オレフィンのみならず、スルフィドやシランの酸化反応においても、より小さな基質が優先的に対応するスルホキッドとシラノールへと酸化された。これまでにこのような特異的な選択性は報告されていない。このようにボトムアップ手法により合成した非細孔性触媒の特異的な分子認識能により、上記のような特異的な選択性が発現した。

### ポリオキシメタレート-マクロカチオン複合体

構造規定された分子性ユニットから構築される結晶性多孔体は、その分子収着・分離、変換(触媒)機能が分子・原子レベルで制御されることから活発に研究がなされている。結晶性多孔体の構成ユニットとして芳香族配位子を導入することにより、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を利用した構成ユニット集積化過程の制御や細孔構造の安定化が期待される。本研究では、シリコタングステート  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  をカリウムイオン及びピリジン配位子を有する分子性カチオン

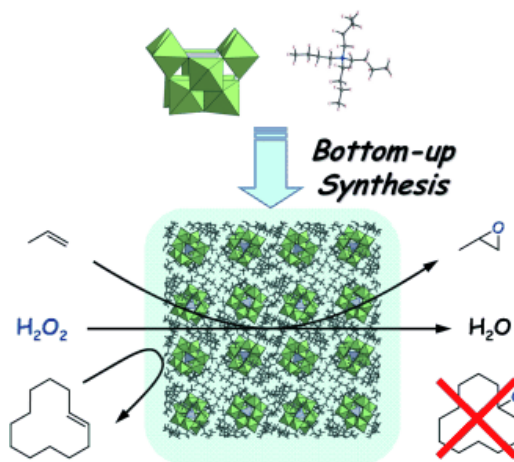


図 8. 化合物 **8** の構造とサイズ選択的反応.

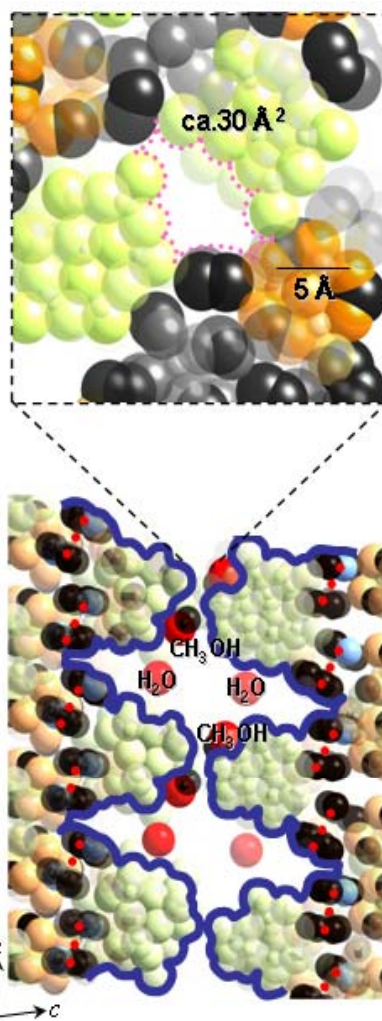


図 9. 複合体  $9 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  のチャンネルの構造.

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]^+$ と複合化し、得られた複合体の構造及び分子収着特性を検討した。

図 9 に単結晶 X 線構造解析により得られた複合体  $\text{K}_{1.5}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_{0.5}[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  **9** の結晶構造を示す。複合体 **9** は、シリコタングステートとマクロカチオンのピリジン配位に囲まれた一次元チャンネルを有していた。隣接するマクロカチオンのピリジン配位子の面間距離は 3.44–3.59 Å であり、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が働いていた。複合体 **9** の結晶溶媒分子は真空排気(298–303 K, 3 h)により脱離し、ゲストフリー体 **9** が生成した。粉末 XRD パターンの解析から、結晶溶媒分子の脱離後もチャンネル構造は維持されることが明らかとなり、**9** のチャンネルの入口サイズ、チャンネル体積は、それぞれ、約 30 Å<sup>2</sup>、 $4.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (組成式あたり 310 Å<sup>3</sup>)と算出された。ゲストフリー体 **9** には、エタン、エチレン、水、エタノール、1,2-ジクロロメタン等を収着された。これらの分子は、チャンネルの入口サイズより小さいことから、チャンネル内に収着されたと考えられる。一方、*n*-ブタン、1-ペンテン、1-ブタノール、1,2-ジクロロプロパン等、よりサイズの大きな分子は収着されず、形状選択的な分子収着特性を示すことが明らかとなった(図 10)。複合体の構成ユニットの工夫(配位子や電荷等)により収着の閾値(現在は分子断面積約 30 Å<sup>2</sup>)の精密制御が可能と考えられる。今後厳密な構造制御によって、より精密な分子識別が可能になると考えられる。

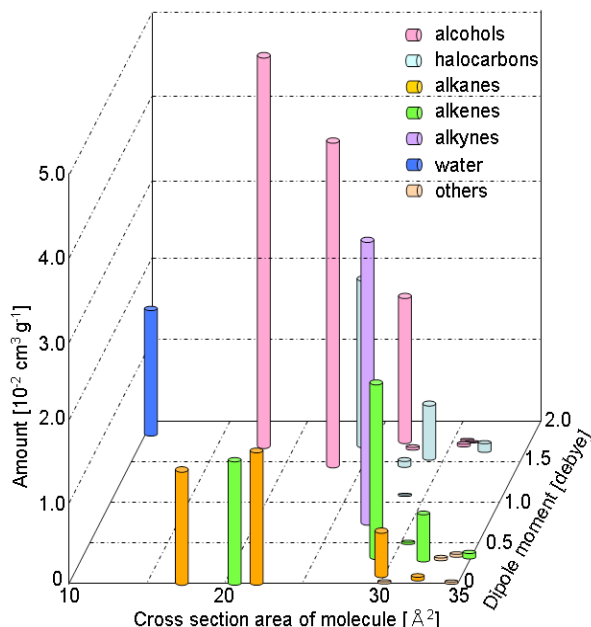


図 10. 複合体 **9** の形状選択的分子収着特性。

**多孔性超分子錯体・ポリオキソメタレート複合体** 超分子錯体空隙を利用した多孔性超分子錯体・ポリオキソメタレート複合体を合成するために、様々な長さの架橋配位子を用いて新奇な三角形(四角形)型超分子錯体を合成し、その溶存状態制御に関する検討を行った(図 11)。

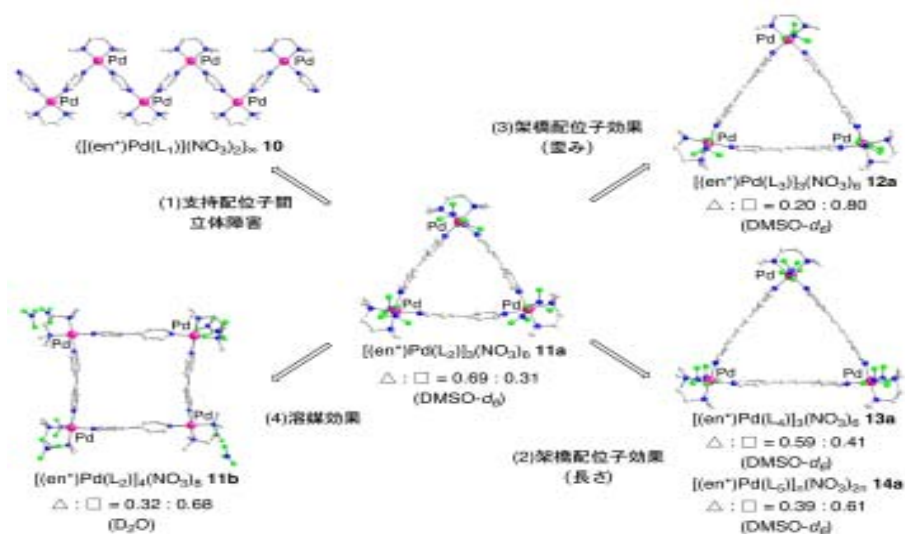


図 11. 超分子錯体の溶存状態制御。

テトラメチル(エチレンジアミン)パラジウム錯体((en\*)Pd<sup>2+</sup>)と架橋配位子とし、ピラジン(L<sub>1</sub>)、4,4'-ビピリジン(L<sub>2</sub>)、1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン(L<sub>3</sub>)、1,2-ビス(4-ピリジル)アセチレン(L<sub>4</sub>)、1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン(L<sub>5</sub>)とをそれぞれ反応させることにより淡黄色生成物を単離した。X線結晶構造解析の結果、配位子長が短いL<sub>1</sub>配位子を用いた際には無限鎖錯体{[(en\*)Pd(L<sub>1</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>∞</sub> **10**の生成、また配位子長を長くしたL<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>配位子を用いた際にはいずれも三角形型錯体[(en\*)Pd(L<sub>n</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**11a** – **13a**)の生成が明らかとなった。さらに化合物**2**はH<sub>2</sub>O中から再結晶することにより四角形型錯体[(en\*)Pd(L<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] **11b**を生成することが明らかとなった。化合物**14**に関しては構造決定にはいたらなかったが、単一種の生成をIR、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C{H}NMR、元素分析により確認した。

生成した超分子錯体{[(en\*)Pd(L<sub>n</sub>)<sub>m</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2m</sub>] (**11** – **14**; m = 3, 4)の溶存状態について<sup>1</sup>H NMRを用いて検討した。その結果、(i)直線状配位子を有する化合物(**11**, **13**, **14**)においては配位子長の増加に伴い四角形型錯体の割合が増加(31 % < 41 % < 61%)すること、(ii)角度をもった配位子を有する化合物**12**においては三角形型錯体がより安定化(80%)すること、(iii)超分子錯体**11**においては、DMSO-*d*<sub>6</sub>中においては三角形型錯体**11a**が優位(69%)であり、D<sub>2</sub>O中では四角形型錯体**11b**が優位(68%)であることから超分子錯体の溶存状態は溶媒依存性があることが明らかになった。

これらの実験結果と密度汎関数計算結果を併せて鑑みると、(1)支持配位子同士の立体障害、(2)支持配位子と架橋配位子との立体障害、(3)架橋配位子の歪み、(4)溶媒効果(誘電率、サイズ、空隙内包摂)が超分子錯体平衡・溶存状態に大きく寄与していることが明らかとなった。

以上の超分子錯体溶存種制御の結果を受けて、多孔性超分子錯体・ポリオキシメタレート有機・無機複合体の合成を行った(図12)。配位子長が長くなるとより空隙サイズの大きい四角形型錯体が溶液中で安定になると予想されることから超分子錯体としては架橋配位子が長いL<sub>5</sub>配位子を有する錯体**14**を、またポリオキシメタレートとしてはヘキサタングステート[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>を用いて複合化実験を行った。

錯体**14**と2当量のヘキサタングステート (TBA)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] (TBA = テトラ(*n*-ブチル)アンモニウム)をDMSO中で反応させ再結晶を行ったところ、淡黄色結晶が得られた。X線結晶構造解析の結果、四角形型錯体**14b**と二分子のヘキサタングステートが複合化した生成物である[(en\*)Pd(L<sub>5</sub>)<sub>4</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **14b**・[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>であることが明らかとなった。この際、化合物**14b**・[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>の対アニオンであるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>や[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>は静電相互作用によりパラジウム近隣に位置しており空隙内には存在していないことが明らかとなった。超分子錯体空隙は*a*軸方向に規則的に配列することによりチャンネル構造を形成し、空隙体積 2689 Å<sup>3</sup>(空隙率 52%)となる高空隙率の化合物の生成が明らかとなった。

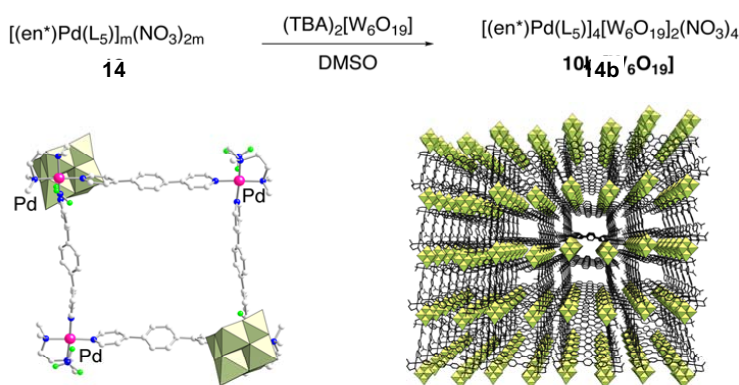


図12. 超分子錯体・ポリオキシメタレート多孔性有機・無機複合体[(en\*)Pd(L<sub>5</sub>)<sub>4</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **14b**・[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>の合成。



## (2)研究成果の今後期待される効果

ポリオキシメタレートおよびカウンターカチオンの精密設計により、特異的な触媒能、吸着能などを有するナノ構造体を合成できることを明らかにした。これまでの MOF などとは異なるコンセプトのナノ構造体設計指針であり、学術的に非常に意義深い。今後、これらの知見を基盤として新たな構造体の合成・機能発現に関する研究の進展が期待できる。

## 4.3 構造体生成過程の素反応制御による集積形態制御 (東京大学・水野グループおよび東京工業大学・山口グループ(燃料電池電極開発))

### (1)研究実施内容及び成果

**両親媒性ポリマー集合体** 両親媒性ポリマー集合体の合成は、反応場、あるいは、材料合成の鋳型として利用できると期待され、活発に研究が行われている。集合体の形態は両親媒性ポリマーの親水部あるいは疎水部の鎖長(体積)をパラメーターとして変化することが知られているが、有機合成的にポリマー鎖長(体積)を変えるには多大な労力と時間が必要であり、より簡便な手法の開発が望まれている。本研究では、カチオン性の両親媒性ポリマー(ポリ(スチレン-*b*-4-ビニルピリジン)) : S<sub>480-b-V57</sub>の対アニオンとして存在するヨウ素イオン(I)を、サイズの大きな親水性のアニオン性クラスター分子であるポリオキシメタレート([ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>)に交換することにより、集合体の形態を系統的に変化させることを試みた(図 13)。

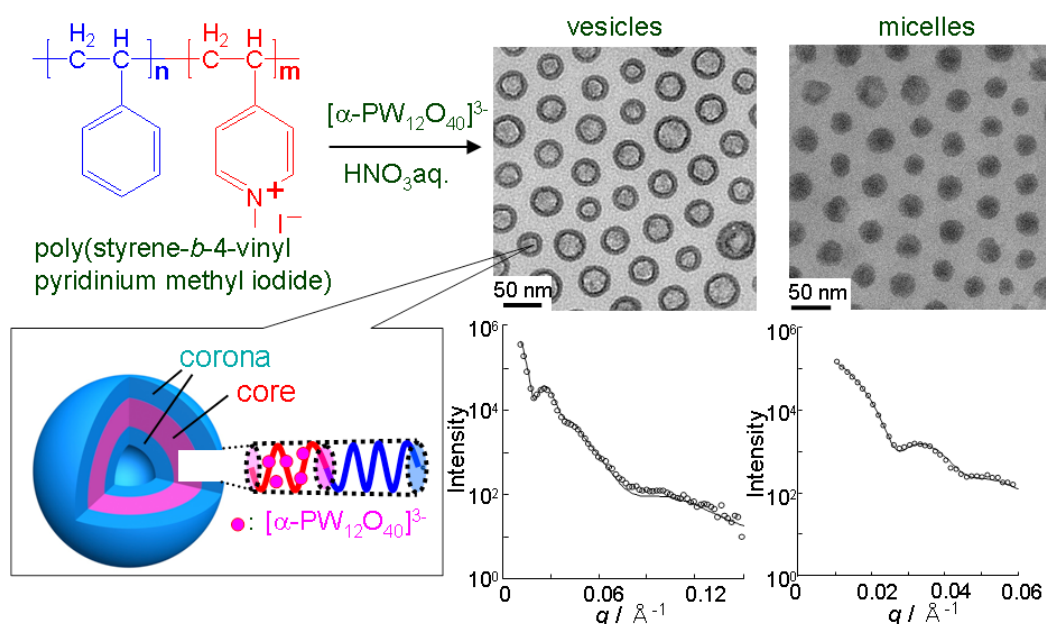


図 13. ポリオキシメタレートと両親媒性ポリマーとの複合化による S<sub>480-b-V57</sub>/[ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>5</sub>(I)(NO<sub>3</sub>)<sub>41</sub> **15** と S<sub>480-b-V57</sub>/[ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>18</sub>(I)<sub>3</sub> **16** の生成.

複合体 S<sub>480-b-V57</sub>/[ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>5</sub>(I)(NO<sub>3</sub>)<sub>41</sub> **15** の透過電子顕微鏡観察(TEM)と小角 X 線散乱(SAXS)により、**15** は、内側が親水的なポリオキシメタレートとポリ 4-ビニルピリジンユニット、外側が疎水的なポリスチレンユニットから構成されるミセルであることが明らかとなった。一方、ポリオキシメタレートの導入量を増加させた S<sub>480-b-V57</sub>/[ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>18</sub>(I)<sub>3</sub> **16** は、二重層ベシクル構造をとることがわかった。複合体 **15** から **16** への形態の変化は、ポリオキシメタレート交換量の増加により、疎水部に対して親水部の体積が相対的に増加したためと考えられる。本研究は、硝酸水溶液中におけるイオン交換という簡便な方法によ

り、両親媒性ポリマー集合体の形態を制御した初めての例である。

### 担持金属水酸化物を用いた触媒設計

上記の分子触媒設計および形態制御などの知見を生かし、pH、濃度、温度、などを厳密に制御し、無機酸化物担体上に単核(もしくはそれに近い高分散)のルテニウム水酸化物種を創製することに成功した(Ru(OH)<sub>x</sub>/support 触媒)。本触媒は種々の有機合成反応に非常に高い活性を示し(図 14)、実用化の可能性は高いと考えている。さらに本プロジェクトでは、Ru(OH)<sub>x</sub>/support を用いて、第 1 級アミンの酸素添加反応による第 1 級アミド合成(SYNEFACTS 誌にて紹介)、第 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成(Angew. Chem. Int. Ed. 誌の表紙を飾る)、アンモニアのアルキル化による第 2 および第 3 級アミン合成(SYNEFACTS 誌にて紹介)、などの新しい反応の開発にも成功した(図 15)。第 1 級アミンのα位への酸素添加反応は非常に高難度な酸化反応であり、実験室レベルでは一般的に、アミノ基を Boc 保護し、RuO<sub>4</sub> のような強力な酸化剤で酸化し、脱保護するという原子効率の低い方法で行われている。Ru(OH)<sub>x</sub>/support を触媒として用いると、種々の第 1 級アミンの第 1 級アミドへの酸素化反応が空気(分子状酸素)を酸化剤として水溶媒中で効率よく進行することが明らかとなった。本反応では、アミンのニトリルへの酸化的脱水素反応、続くニトリルの水和反応により対応するアミドが生成する。第 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成においては、まずアルコールの酸化的脱水素反応が進行し、アルデヒドとアンモニアから生成したイミンが酸化され対応するニトリルが得られる。アンモニアのアルキル化による第 2 および第 3 級アミン合成もアルコールの酸化的脱水素反応を起点とした同様の反応機構で進行する。以上のように、いくつかの反応を Ru(OH)<sub>x</sub>/support を用いて効率よくワンポットで行うことにより、結果として先例のない触媒反応を開発することができた。

第 1 級アミンのα位への酸素添加反応は非常に高難度な酸化反応であり、実験室レベルでは一般的に、アミノ基を Boc 保護し、RuO<sub>4</sub> のような強力な酸化剤で酸化し、脱保護するという原子効率の低い方法で行われている。Ru(OH)<sub>x</sub>/support を触媒として用いると、種々の第 1 級アミンの第 1 級アミドへの酸素化反応が空気(分子状酸素)を酸化剤として水溶媒中で効率よく進行することが明らかとなった。本反応では、アミンのニトリルへの酸化的脱水素反応、続くニトリルの水和反応により対応するアミドが生成する。第 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成においては、まずアルコールの酸化的脱水素反応が進行し、アルデヒドとアンモニアから生成したイミンが酸化され対応するニトリルが得られる。アンモニアのアルキル化による第 2 および第 3 級アミン合成もアルコールの酸化的脱水素反応を起点とした同様の反応機構で進行する。以上のように、いくつかの反応を Ru(OH)<sub>x</sub>/support を用いて効率よくワンポットで行うことにより、結果として先例のない触媒反応を開発することができた。

第 1 級アミンのα位への酸素添加反応は非常に高難度な酸化反応であり、実験室レベルでは一般的に、アミノ基を Boc 保護し、RuO<sub>4</sub> のような強力な酸化剤で酸化し、脱保護するという原子効率の低い方法で行われている。Ru(OH)<sub>x</sub>/support を触媒として用いると、種々の第 1 級アミンの第 1 級アミドへの酸素化反応が空気(分子状酸素)を酸化剤として水溶媒中で効率よく進行することが明らかとなった。本反応では、アミンのニトリルへの酸化的脱水素反応、続くニトリルの水和反応により対応するアミドが生成する。第 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成においては、まずアルコールの酸化的脱水素反応が進行し、アルデヒドとアンモニアから生成したイミンが酸化され対応するニトリルが得られる。アンモニアのアルキル化による第 2 および第 3 級アミン合成もアルコールの酸化的脱水素反応を起点とした同様の反応機構で進行する。以上のように、いくつかの反応を Ru(OH)<sub>x</sub>/support を用いて効率よくワンポットで行うことにより、結果として先例のない触媒反応を開発することができた。

### Pt ナノ粒子の合成と担持

現在開発されている固体高分子形燃料電池は、触媒である Pt ナノ粒子とプロトン伝導ポリマーとの接触が充分でないため、触媒の有効利用率が低いという問題を有している。これに対し、電子とプロトンの両方を伝導するポリオキシメタレートに、Pt ナノ粒子を担持させることができれば、全ての電極表面が触媒活性を有する触媒利用率 100%の材料が実現できる。本研究では、本材料の有効性をさらに高めるために(1 1 1)面を

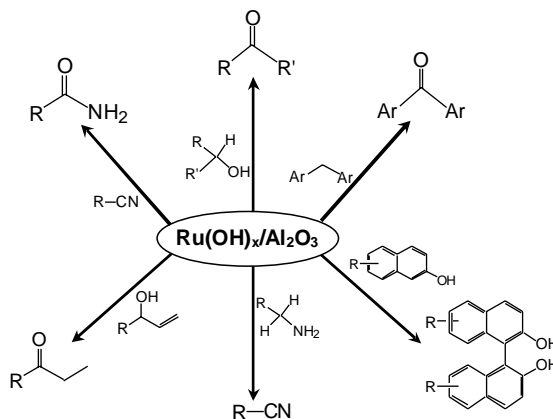
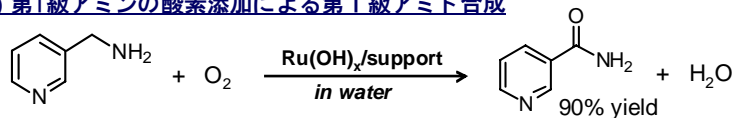
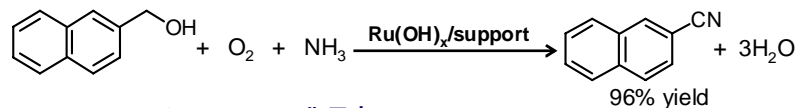


図 14. Ru(OH)<sub>x</sub>/support による種々の官能基変換。

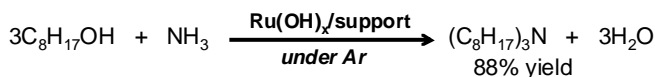
#### (1) 第 1 級アミンの酸素添加による第 1 級アミド合成



#### (2) 第 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成



#### (3) アンモニアの N-アルキル化反応



#### (4) 有機アジドの酸素酸化反応

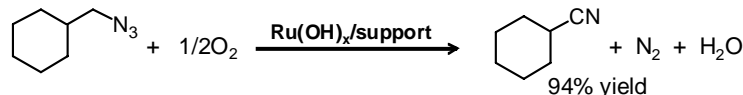


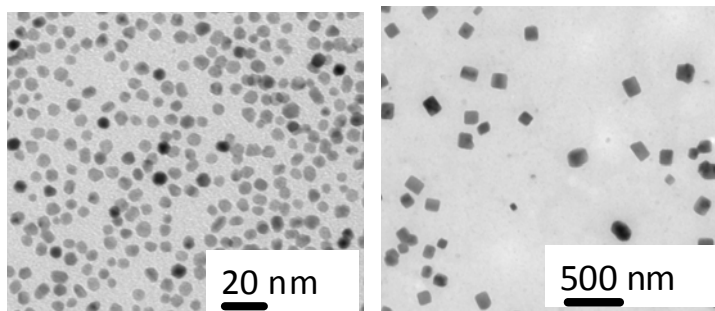
図 15. Ru(OH)<sub>x</sub>/support による新しい反応。

表面を持つ Pt ナノ粒子・Pt/Pd 複合ナノ粒子の合成法および、カーボン担体上への Pt ナノ粒子の担持方法の開発を行った。

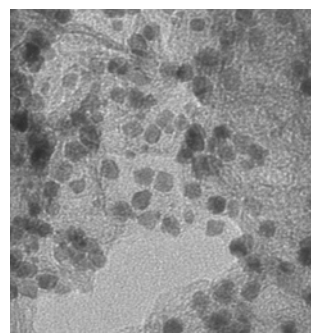
高価な白金使用量をさらに減らすためには、Pt ナノ粒子自体の反応性を高める必要がある。そのためには、高い反応性を持つ(111)結晶面を表面を持つナノ粒子の作成が必要である。本研究においては少量の Polyvinylpyrrolidone (PVP)をナノ粒子のキャッピング剤として加えることでこれを実現した。PVPはPtナノ粒子の(100)面に特異的に吸着し、(100)面の成長を阻害することで、(111)面の選択的な成長を促す作用がある。これを前年度開発した *N*-methylpyrrolidone (NMP)を還元剤として用いる one-pot ナノ粒子合成法と組み合わせることで、**図 16(a)**に示すような Cuboctahedron 構造を持つ Pt ナノ粒子の合成に成功した。さらに条件を変えることで、**図 16(b)**に示すような Cubic 構造などの多様な構造の Pt ナノ粒子の合成にも成功している。また、同様の方法を用いて Pt/Pd 複合ナノ粒子の合成にも成功した。Pt と Pd の双方の元素が一つのナノ粒子内に含まれており、本手法が新規な触媒ナノ粒子を開発するのに適していることが示された。さらに、調製条件を検討することで、コアシェル型の Pt/Co 複合ナノ粒子の合成にも成功した。

PVP と NMP を除去し清浄表面を持つナノ粒子を完成させるためには、200°C以上の温度においてナノ粒子の焼成を行う必要があるが、作成されたナノ粒子は600°Cの高温下においても XRD パターンが変化せず、高い安定性を示した。

さらに、上記で合成した Pt ナノ粒子をカーボンブラック(CB)担体の上に担持する方法を開発した。予め合成した Pt ナノ粒子と CB 粒子を NMP 中で高度に分散させることによって、Pt ナノ粒子は CB 粒子に沈着し、**図 17**に示すような Pt ナノ粒子担持 CB の作成に成功した。Pt ナノ粒子は担持プロセス中において、そのナノ結晶構造を保ちつつ分散して担持された。本法は CB と Pt ナノ粒子間の特別な相互作用を用いてはならず、今後プロトン・電子同時伝導体であるポリオキシメタレート上へ Pt ナノ粒子を担持する際に応用が期待される。



**図 16.** (111)面を有した Pt ナノ粒子の TEM 画像。結晶面を持つ粒子の存在が確認できる。a) cuboctahedron 構造 b) cubic 構造。



**図 17.** Pt ナノ粒子担持カーボンブラックの TEM 画像。

**その他** 既存の水素貯蔵法として圧縮水素、液化水素、金属ヒドリド材料、有機ヒドリド材料、吸着材料を利用する方法が知られているが、これらの方法は大きなエネルギー損失（圧縮水素、液化水素）、充填や放出に低温（液化水素、吸着材料）または高温（ヒドリド材料）が必要といった問題が存在する。これらの問題を解決するためには既存の方法とは異なる原理による貯蔵法の開発が必須である。ポリオキシメタレートは大きな構造変化を伴うことなく可逆的な酸化還元を受け、かつ表面の酸素イオンがプロトンを受容可能である。水素に酸化還元電位が近いポリオキシメタレートと、水素分子をプロトンと電子に解離する触媒である白金などの金属または錯体を複合化させることで、水素分子やヒドリドイオンの形ではなくプロトンと電子の形でポリオキシメタレート中に可逆的に吸蔵する材料となりえる。プロトンと電子は水素分子やヒドリドに比べはるかにサイズが小さいため、狭い空間に効率的に貯蔵が可能であるばかりでなく、原理的に固体内での拡散速度をきわ



めて大きくでき室温付近で高い水素吸蔵・放出速度が得られると期待される。実際に、無水ケイタングステン酸と白金の複合材料を調製し、この材料が室温でポリオキシメタレート当たり約 0.5 分子の水素を可逆的に吸蔵することを明らかにした。本材料はその性能を低下させることなしに水素を繰り返し吸蔵・放出することが可能であった(図 18)。水素吸蔵量はまだまだ少ないものの本コンセプトはこれまでにないもので、今後の水素吸蔵材料開発へ新しい知見を与えるものである。また、水素吸蔵材料のみならず、水素分離膜や水素センサーへの応用展開も可能であると考えている。

近赤外線遮断材料の応用展開についてはペルオキシタングステート前駆体を還元雰囲気下で焼成することで 100 nm 程度の微粒子からなる単一なマグネリ相  $WO_{2.72}$  の調製に成功した。水中に分散させた  $WO_{2.72}$  微粒子の吸収特性から、可視光は十分に透過するのに対し近赤外領域の透過率は 20~50% となり選択的に近赤外線を遮断できることが明らかとなった。前駆体や調製法を検討することで更なる高機能化が期待される。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本サブテーマでは形態制御をキーワードとして研究を行ってきた。ポリオキシメタレートのベシクルやミセルなどのこれまでに報告のない新しい形態の発見や、白金粒子の形態制御の新しい手法の開発など、学術的な意義は大きい。また、当初予定にはなかったが、本プロジェクトで得られた知見をベースに高活性な固体触媒の開発や、これまでにない新しい触媒反応の開発など学術的また実用的な観点からも非常に興味深い成果が得られている。実用化を視野に入れて、今後企業等との共同研究を行っていく予定である。

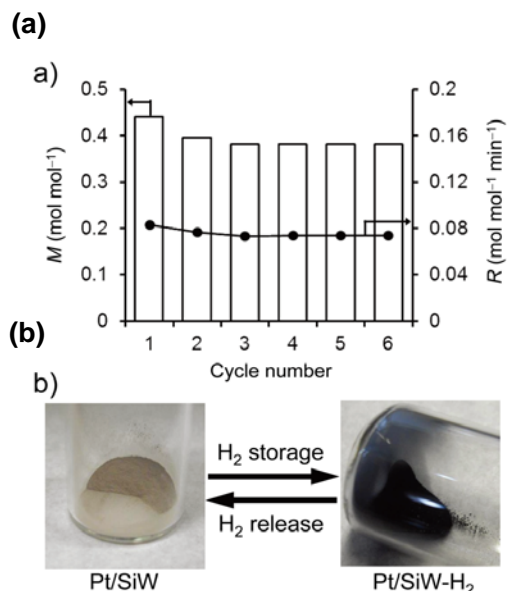


図 18. 無水ケイタングステン酸と白金の複合材料による水素吸蔵・放出。(a) 繰り返し実験における吸蔵速度と吸蔵量、(b) 吸蔵・放出時の材料の写真。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 52 件)

東京大学・水野グループ

- [1] Kazuhiro Yonehara, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “An Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based Oxidative Bromination of Alkenes, Alkynes, and Aromatics by a Divanadium-substituted Phosphotungstate”, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1692–1694.
- [2] Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, “Heterolytic Dissociation of Water Demonstrated by Crystal-to-Crystal Core Interconversion from ( $\mu$ -Oxo)divanadium to Bis( $\mu$ -hydroxo)divanadium Substituted Polyoxometalates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1622–1625
- [3] Sayaka Uchida, Ryo Eguchi, Noritaka Mizuno, “Zeotype Organic-Inorganic Ionic Crystals by Facile Cation-Exchange and the Controllable Sorption Properties”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 9972–9976.
- [4] X. J. Jin, Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Heterogeneously Catalyzed Efficient Hydration of Alkynes to Ketones by Tin–Tungsten Mixed Oxides”, *Chem. –Eur. J.*, **2011**, 17, 1261–1267.
- [5] Kazuaki Yoshimura, Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “An Efficient, Ligand-free, Heterogeneous Supported Copper Hydroxide Catalyst for the Synthesis of *N,N*-bicyclic Pyrazolidinone Derivatives”, *Chem. –Eur. J.*, **2011**, 17, 3827–3831.
- [6] Noritaka Mizuno, Sayaka Uchida, Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Susumu Nojima, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, “Flexible Non-porous Heterogeneous Catalyst for Size-selective Oxidation”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 9930–9934.
- [7] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa, Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, “Scope and Reaction Mechanism of An Aerobic Oxidative Alkyne Homocoupling Catalyzed by A Di-copper-substituted Silicotungstate”, *Catal. Today*, **2010**, 157, 359–363
- [8] Jinling He, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Selective Synthesis of Secondary Amines via N-Alkylation of Primary Amines and Ammonia with Alcohols by Supported Copper Hydroxide Catalysts”, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 1182–1183.
- [9] Yuji Kikukawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Sandwich-Type Zinc-Containing Polyoxometalates with a Hexaprismane Core [ $\{Zn_2W(O)_3\}_2\}^{4+}$  Synthesized by Thermally Induced Isomerization of a Metastable Polyoxometalate”, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8194–8196.
- [10] Takamichi Oishi, Kazuaki Yoshimura, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “An Efficient Copper-mediated 1,3-Dipolar Cycloaddition of Pyrazolidinone-based Dipoles to Terminal Alkynes to Produce *N,N*-Bicyclic Pyrazolidinone Derivatives”, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 1086–1087
- [11] Yuji Kikukawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Zinc(II) Containing  $\gamma$ -Keggin Sandwich-Type Silicotungstate: Synthesis in Organic Media and Oxidation Catalysis”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 6096–6100.
- [12] Fumiya Nikaidou, Hiroshi Ushiyama, Kazuya Yamaguchi, Koichi Yamashita, Noritaka Mizuno, “Theoretical and Experimental Studies on Reaction Mechanism for Aerobic Alcohol Oxidation by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts”, *J. Phys. Chem., C*, **2010**, 114, 10873–10880.
- [13] Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Ryo Ishimoto, Noritaka Mizuno, “Sulfoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by [ $SeO_4\{WO(O_2)_2\}_2\}^{2-}$  and The Mechanism”, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 5509–5518.
- [14] Keigo Kamata, Toshihiro Kimura, Noritaka Mizuno, “Cyclopropanation of Olefins with Diazo Compounds Catalyzed by a Diccopper-substituted Silicotungstate [ $\gamma$ -H<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -1,1-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>”, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 702–703.
- [15] Keigo Kamata, Kazuhiro Yonehara, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, “Efficient Stereo- and Regioselective Hydroxylation of Alkanes Catalyzed by a Bulky Polyoxometalate”, *Nature Chem.*, **2010**, 2, 478–483.
- [16] Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “An Efficient One-Pot Synthesis of Nitriles from Alcohols or Aldehydes with NH<sub>3</sub> Catalyzed by a Supported Ruthenium Hydroxide”, *Top. Catal.*, **2010**, 53, 479–486. (Special Issue The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis)
- [17] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, “Green Oxidation Reactions by

- Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts”, *Top. Catal.*, **2010**, *53*, 876–893.
- [18] Kazuya Yamaguchi, Jinling He, Takamichi Oishi, Noritaka Mizuno “The Borrowing Hydrogen Strategy by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts: Synthetic Scope of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Amines, *Chem. –Eur. J.*, **2010**, *16*, 7199–7207.
- [19] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa, Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, “Scope and Reaction Mechanism of an Aerobic Oxidative Alkyne Homo-Coupling by a Di-Copper-Substituted Silicotungstate”, *Catal. Today*, **2010**, *157*, 359–363.
- [20] Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, “Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate and Kinetic, Spectroscopic, and Theoretical Investigation of Mechanism”, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 2471–2478.
- [21] Kazuhiro Uehara, Ko Kasai, Noritaka Mizuno, “Synthetic and Computational Studies on Factors Controlling Structures of Molecular Triangles and Squares and the Equilibrium in Solutions”, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 2008–2015.
- [22] Kazuya Yamaguchi, Jun Won Kim, Jinling He, Noritaka Mizuno, “Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Supported Ruthenium Hydroxides”, *J. Catal.*, **2009**, *268*, 343–349.
- [23] Jinling He, Jun Won Kim, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Efficient Catalytic Synthesis of Tertiary and Secondary Amines from Alcohols and Urea”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9888–9891.
- [24] Kazuya Yamaguchi, Takamichi Oishi, Tatsuyori Katayama, Noritaka Mizuno, “A Supported Copper Hydroxide on Titanium Oxide as Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Terminal Alkynes”, *Chem. –Eur. J.*, **2009**, *15*, 10464–10472.
- [25] Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Highly Selective Oxidation of Organosilanes to Silanols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxotungstate”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8900–8904.
- [26] Weifeng Bu, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno, “Micelles and Vesicles Formed by Polyoxometalate-Block Copolymer Composites”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8281–8284.
- [27] Akihiro Yoshida, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno, “Inorganic Cryptand: Size-selective Strong Metallic Cation Encapsulation by Disilicoicosatungstate (Si<sub>2</sub>W<sub>20</sub>) Polyoxometalate”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7055–7058.
- [28] Jun won Kim, Jinling He, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Heterogeneously Catalyzed One-pot Synthesis of Aldimines from Primary Alcohols and Amines by Supported Ruthenium Hydroxides”, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 920–921.
- [29] Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Catalytic Oxidative Synthesis of Nitriles Directly from Primary Alcohols and Ammonia”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6286–6288.
- [30] Hanae Tagami, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno, “Size-Selective Sorption of Small Organic Molecules in One-Dimensional Channel of Organic-Inorganic Hybrid Ionic Crystal Stabilized by  $\pi$ - $\pi$  Interaction”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6160–6165.
- [31] Takamichi Oishi, Tatsuyori Katayama, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Heterogeneously Catalyzed Efficient Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Supported Copper Hydroxide on Titanium Oxide”, *Chem. –Eur. J.*, **2009**, *15*, 7539–7542.
- [32] Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Noritaka Mizuno, “Highly Efficient Oxidation of Sulfide with Hydrogen Peroxide Catalyzed by [SeO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>”, *Chem. Commun.*, **2009**, 3958–3960.
- [33] Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Noritaka Mizuno, “Hydrogen-Bond-Assisted Epoxidation of Homoallylic and Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6997–7004.
- [34] Yuko Ojima, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “An Efficient Solvent-Free Route to Silyl Esters and Silyl Ethers”, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 1405–1411.

- [35] Yoshiyuki Ogasawara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "A Tin-Tungsten Mixed Oxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for C-C Bond-Forming Reactions", *Chem. –Eur. J.*, **2009**, *15*, 4343–4349.
- [36] Shiro Hikichi, Mami Kaneko, Yasuyuki Miyoshi, Noritaka Mizuno, Koyu Fujita, Munetaka Akita, "Design, Synthesis, and Catalysts of Bio-inspired Immobilized Metallocatalyst", *Top. Catal.*, **2009**, *52*, 845–851.
- [37] Tatsuyori Katayama, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "A Supported Copper Hydroxide as an Efficient, Ligand-Free, and Heterogeneous Precatalyst for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Terminal Alkynes", *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 59–62
- [38] Jung Won Kim, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Heterogeneously Catalyzed Selective N-alkylation of Aromatic and Heteroaromatic Amines with Alcohols by a Supported Ruthenium Hydroxide", *J. Catal.*, **2009**, *263*, 205–208.
- [39] Yoshiyuki Ogasawara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "A Tin-Tungsten Mixed Oxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for C-C Bond-Forming Reactions", *Chem. –Eur. J.*, **2009**, *15* 4343–4349.
- [40] Jung Won Kim, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Heterogeneously Catalyzed Efficient Oxygenation of Primary Amines to Amides by a Supported Ruthenium Hydroxide Catalyst", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9249–9251.
- [41] Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Silicotungstate", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15304–15310.
- [42] Yuji Kikukawa, Syuhei Yamaguchi, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Synthesis of a Dialuminum-Substituted Silicotungstate and the Diastereoselective Cyclization of Citronellal Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15872–15878.
- [43] Kazuya Yamaguchi, Takeshi Koike, J. W. Kim, Yoshiyuki Ogasawara, Noritaka Mizuno, "Highly Dispersed Ruthenium Hydroxide Supported on Titanium Oxide Effective for Liquid-Phase Hydrogen-Transfer Reactions", *Chem. –Eur. J.*, **2008**, *14*, 11480–11487.

東京工業大学・山口グループ

- [44] Nobuo Hara, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Rapid Proton Conduction through Unfreezable and Bound Water in a Wholly Aromatic Pore-filling Electrolyte Membrane", *J. Phys. Chem., B*, **2009**, *113*, 4656–4663.
- [45] Ju-Myeong Lee, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Morphological Investigations of Surface Modified Zirconia Precursor by Perfluorosulfonated Ionomer Using Nano Capping Technique", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 918–929.
- [46] Limjeerajarus Nuttapol, Tatsunori Yanagimoto, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Modeling Considering Catalyst Activity and a Microscopic Reaction Phenomenon: Coverage of Oxygen-Containing Species", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 771–781.
- [47] Limjeerajarus Nuttapol, Yosuke Nishiyama, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Modeling for PEFC MEAs Based on Reaction Rate on Pt Surface and Microstructures of Catalyst Layers", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42*, 616–631.
- [48] B. N. Nair, R.P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, "Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO<sub>2</sub> Separation", *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, *54*, 511–541.
- [49] H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, "A New Free Volume Theory Based on Microscopic Concept of Molecular Collisions for Penetrant Self-Diffusivity in Polymers", *J. Chem. Eng. Japan*, **2009**, *42*, 86–94.
- [50] L. Nuttapol, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, T. Ito, T. Yamaguchi, "Quantitative Analysis of Oxygen-Containing Species Adsorbed on the Pt Surface of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane Electrode Assembly Electrode using Striping Voltammetry", *J. Power Sources*, **2008**, *185*, 217–221.
- [51] T. Tamaki, T. Ito, T. Yamaguchi, "Modeling of Reaction and Diffusion Processes in a High-Surface-Area Biofuel Cell Electrode Made of Redox Polymer-Grafted Carbon", *Fuel*

*Cells*, **2008**, *9*, 37-43.

- [52] L. Nuttapol, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, "Analysis of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/C Catalysts for Actual PEFC MEAs", *J. Chem. Eng. Japan*, **2008**, *42*, 39-46.

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

東京大学・水野グループ

- [1] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, "Liquid-Phase Selective Oxidation by Multimetallic Active Sites of Polyoxometalate-Based Molecular Catalysts, *Topics in Organometallic Chemistry-Chemistry of Bifunctional Molecular Catalysis* (Ed. by Takao Ikariya and Masakatsu Shibasaki), Springer, **37**, 127-160 (2011).
- [2] Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi, Keigo Kamata, "Molecular Design of Polyoxometalate-Based Compounds for Environmentally-Friendly Functional Group Transformations -From Molecular Catalysts to Heterogeneous Catalysts-", *Catal. Surv. Asia*, **2011**, *15*, 68-79. (special issue TOCAT6)
- [3] 水野 哲孝, 内田 さやか, "Ag<sub>2</sub>[Cr<sub>3</sub>O(OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·nH<sub>2</sub>O の調製", 触媒調製ハンドブック (岩本正和 監修), エヌ・ティー・エス, p.252-253 (2011).
- [4] 水野 哲孝, 山口 和也, "担持水酸化ルテニウム触媒の調製", 触媒調製ハンドブック (岩本正和 監修), エヌ・ティー・エス, p.16-17 (2011).
- [5] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, "Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts", *Top. Catal.*, **2010**, *53*, 876-893.
- [6] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, "Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts", *Top. Catal.*, **2010**, *53*, 876-893.
- [7] Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Green Functional Group Transformations by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts", *Synlett*, **2010**, 2365-2382.
- [8] 山口和也, 水野哲孝, "カーボンアロイ材料の化学合成用貴金属フリー触媒としての応用展開の可能性", *白金代替カーボンアロイ触媒* (宮田清蔵 監修), シーエムシー出版, **2010**, 172-184.
- [9] Noritaka Mizuno, Sayaka Uchida, Kazuhiro Uehara, "Hierarchical Design of Nano-Structured Materials based on Polyoxometalates", *Pure Appl. Chem.*, **2009**, *81*, 2369-2376.
- [10] 内田さやか, 水野哲孝, "細孔性ポリオキシメタレート集積体", *錯体化学選書7「超分子錯体」* (藤田誠, 塩谷光彦 監修), 三共出版, **2009**, 28-35.
- [11] 内田さやか, 水野哲孝, "多孔性無機錯体の合成", *配位空間の化学-最新技術と応用-* (北川進 監修), シーエムシー出版, **2009**, 333-343.
- [12] 水野哲孝, "多金属の協奏機能による選択酸化反応", *化学と工業*, **2009**, *62*, 1168-1170.
- [12] 水野哲孝, "高機能触媒開発-私の研究理念", *化学*, **2009**, *64*, 24-28.
- [13] 山口和也, 水野哲孝, "担持金属水酸化物触媒による高効率官能基変換反応系の開発", *化学工業*, **2009**, *60*, 506-510.
- [14] Noritaka. Mizuno, Keigo. Kamata, Sayaka. Uchida, Kazuya. Yamaguchi, Liquid-Phase Oxidations with Hydrogen Peroxide and Molecular Oxygen Catalyzed by Polyoxometalate-Based Compounds, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (Ed. N. Mizuno), Wiley-VCH, p.185-216 (2009).

東京工業大学・山口グループ

- [15] 山口猛央, 次世代エネルギーデバイスおよびその関連技術の革新, *化学工学*, **2009**, *73*, 44-47.

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 9 件、国際会議 15 件)

東京大学・水野グループ

- [1] 山口和也, “金属水酸化物の特性に基づく高活性不均一系触媒の開発”, 三井化学第 5 回触媒科学国際シンポジウム, 2011 年 3 月.
- [2] Noritaka Mizuno, “Selective Oxidation of Hydrocarbons with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Di-Vanadium-Substituted Polyoxotungstate”, 7th International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, Toyama, October 2010.
- [3] 水野哲孝, “ポリオキシメタレート触媒の精密設計と高選択的反応系の開発”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月.
- [4] Noritaka Mizuno, “Design of Highly Functionalized Polyoxometalate-based Nano-structured Catalysts”, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science, Jerusalem, July 2010.
- [5] Noritaka Mizuno, “Molecular Design of Polyoxometalate-Based Compounds for Environmentally-Friendly Functional Group Transformations-From Molecular Catalysts to Heterogeneous Catalysts”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, July 2010.
- [6] 水野哲孝, “ポリオキシメタレートを基盤とした高難度選択酸化反応の開発”, 平成 21 年度 高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 東京, 2010 年 1 月.
- [7] 水野哲孝, “ポリオキシメタレートをを用いた精密触媒設計”, 触媒学会 愛媛地区講演会—高度に制御された活性点を利用した触媒化学—, 松山, 2010 年 1 月.
- [8] Noritaka Mizuno, “Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts”, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIV, Stockholm, September 2009.
- [9] Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi, Keigo Kamata, “An Efficient Oxidative Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Dicopper-Substituted Silicotungstate”, 6th World Congress on Oxidation Catalysis, Lille, July 2009
- [10] Noritaka Mizuno, “Design of Highly Functionalized Polyoxometalate-Based Nano-Structured Catalysts by Hierarchical Three-Dimensional Control of Structures and Morphologies”, International Symposium on Polyoxometalates, Bremen, July 2009.
- [11] N. Mizuno, *Design of Selective Oxidation Catalysts with Polyoxometalates*, 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XVIII) & 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IV), Best Western Zhenjiang International Hotel, China, October 2008.
- [12] N. Mizuno, *Efficient Functional Group Transformations Heterogeneously Catalyzed by Supported Metal Hydroxides*, 11th International Symposium on Natural Product Chemistry, University of Karachi, Pakistan, October 2008.
- [13] K. Yamaguchi, *Supported Metal Hydroxides as Effective Heterogeneous Catalysts for Green Functional Transformation*, Asian International Symposium in The 89<sup>th</sup> Annual Meeting of Chemical Society of Japan, Funabashi, Japan, March 2009.
- [14] 水野 哲孝 (東京大学), “3 次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造触媒の創出”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [15] 内田 さやか, 水野 哲孝 (東京大学), “分子の貯蔵・分離, 変換場となる有機-無機ナノハイブリッド物質の創製”, 日本化学会第 89 春季年会シンポジウム「革新的ハイブリッド物性を実現するナノ物質科学—金属錯体から次世代ナノハイブリッド材料への展開と展望—», 船橋, 2009 年 3 月.

東京工業大学・山口グループ

- [16] 山口猛央, “固体高分子形燃料電池材料のシステム設計と細孔フィリング型電解質膜”, 学振 151 委員会研究発表会, 東京, 2009 年 11 月.
- [17] 山口猛央, “地球温暖化問題のために, 我々ができることは? ~燃料電池とエコハウス~, サイエンスアゴラ, 東京, 2009 年 10 月.
- [18] 山口猛央, “電解質膜における燃料透過阻止・高プロトン伝導性発現のための特異な構造と機構”, 高分子学会 超分子研究会シンポジウム, 慶応大学, 2009 年 9 月.
- [19] Takeo Yamaguchi, “Micro Pore Filling Membranes with Molecular Assembly Made by Plasma-Graft Polymerization”, Pre-conference of APSPT-6: The Sixth Asia-Pacific



International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology, Taipei, Taiwan, December 2009.

- [20] Takeo Yamaguchi, "Pore Filling Electrolyte Membranes: Water state, Morphology in the Micro Pores and Utilization of Interfaces", LANL-NEDO-AIST Fuel Cell Workshop, Palm Springs, USA, November 2009.
- [21] Takeo Yamaguchi, "Pore Filling Electrolyte Membranes: Water State, Morphology in the Micro Pores and Utilization of Interfaces", PBFC 2009: 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, Yokohama, August 2009.
- [22] T. Yamaguchi, *Pore Filling Membranes and their Unique Performances ~from Polymer Electrolyte Fuel Cells to Bio-inspired Materials~*, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces -International Symposium on Frontiers in Chemical Engineering-, Sapporo, November 2008.
- [23] T. Yamaguchi, *Micro Pore Filling Membranes and their Unique Performances ~from Bio-inspired Materials to Polymer Electrolyte Fuel Cells~*, California Institute of Technology, November 2008.
- [24] 山口 猛央, "次世代固体高分子形燃料電池用材料のシステム設計と材料内部でのマイクロな水構造制御", 高分子学会・高分子と水・分離に関する研究会, 東京工業大学百年記念館フエライト会議室, 2008年12月.

② 口頭発表 (国内会議 79 件、国際会議 5 件)

東京大学・水野グループ

- [1] 水野哲孝, 内田さやか, 鎌田慶吾, 石本綾, 野島晋, 米原宏司, 住田康隆, "柔軟なポリオキシメタレート不均一系触媒による形状選択的酸化反応", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [2] 江口諒, 内田さやか, 水野哲孝, "多孔性有機-無機イオン性結晶の創製とその形状選択的吸着特性", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [3] 内田さやか, 江口諒, 水野哲孝, "多孔性有機-無機イオン性結晶のイオン交換と吸着特性制御", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [4] 赫金玲, 山口和也, 水野哲孝, "担持銅水酸化物触媒を用いた 1 級アミンおよびアンモニアのアルコールによる N-アルキル化反応", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [5] 大石高路, 吉村和晃, 山口和也, 水野哲孝, "二核銅錯体を用いた末端アルキンとアゾメチンイミンとの 1,3-双極子付加環化反応", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [6] 吉村和晃, 大石高路, 山口和也, 水野哲孝, "担持銅水酸化物触媒を用いた末端アルキンとアゾメチンイミンとの 1,3-双極子付加環化反応", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [7] 山口和也, 赫金玲, 大石高路, 水野哲孝, "担持ルテニウム水酸化物触媒を用いたアミンおよびアンモニアの N-アルキル化反応" 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [8] 金雄傑, 大石高路, 山口和也, 水野哲孝, "スズ-タングステン複合酸化物によるアルキンの高効率水和反応" 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [9] 上原和洋, 水野哲孝, "バナジウム二置換ポリオキシメタレート上での水のヘテロリティック開裂", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [10] 菊川雄司, 山口和也, 水野哲孝, "六核柱構造[ $\{Zn_2W(O)_3\}_2\}^{4+}$ ]を有する新規サンドイッチ型シリコタングステートの合成と触媒特性", 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- [11] 菊川雄司, 山口和也, 水野哲孝, "二欠損シリコタングステートと  $Zn^{2+}$  の反応による新規サンドイッチ型シリコタングステートの合成と酸化触媒特性", 第 107 回触媒討論会, 東京, 2011 年 3 月.
- [12] Sayaka Uchida, Hanae Tagami, Noritaka Mizuno, "Size-selective Sorption of Small Organic

Molecules in Macrocation-polyoxometalate Hybrid Ionic Crystal Stabilized by  $\pi$ - $\pi$  Interactions" PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA, December 2010.

- [13] 山口和也, “担持金属水酸化触媒による高効率官能基変換反応系の開発”, 第 7 回触媒相模セミナー, 神奈川, 2010 年 11 月.
- [14] 鎌田慶吾, 米原和宏, 中川善直, 上原和洋, 水野哲孝, “新規バナジウム二置換ホスホタングステートによるアルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応”, 第 43 回酸化反応討論会, 東京, 2010 年 11 月.
- [15] 上原和洋, 大石高路, 廣瀬貴之, 水野哲孝, “ひし形・六角形型パラジウム超分子錯体の構造制御とポリオキソメタレートとの複合化”, 第 60 回錯体化学討論会, 大阪, 2010 年 9 月.
- [16] 鎌田慶吾, 米原和宏, 中川善直, 上原和洋, 水野哲孝, “新規バナジウム二置換ホスホタングステートによるアルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月.
- [17] 木村季弘, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “銅二置換ポリオキソメタレートによるジアゾ化合物を用いたオレフィンのシクロプロパン化反応”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月.
- [18] 菅原紘成, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “新規二原子欠損型ホスホタングステートの合成とその酸化触媒作用”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月.
- [19] Keigo Kamata, Syuhei Yamaguchi, Miyuki Kotani, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Efficient Activation of Alkynes by a Monomeric Dicopper-substituted Silicotungstate”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, July 2010.
- [20] 鎌田慶吾, “タングステートを基盤とした液相選択酸化反応系の開発”, 触媒学会若手会「第 21 回フレッシュマンゼミナール」, 東京, 2010 年 5 月.
- [21] 赫金玲, 山口和也, 水野哲孝, “担持ルテニウム水酸化触媒を用いたアルコールと尿素からの 3 級および 2 級アミン合成”, 第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.
- [22] 大石高路, 山口和也, 水野哲孝, “担持銅水酸化触媒を用いた末端アルキンの酸化的ホモカップリング反応”, 第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.
- [23] 山口和也, 大石高路, 水野哲孝, “担持銅水酸化触媒を用いた有機アジドと末端アルキンの 1,3-双極子付加環化反応”, 第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.
- [24] 石本綾, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “欠損型ポリオキソタングステートを触媒とした過酸化水素による有機シラン類のシラノールへの酸化反応”, 第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.
- [25] 小笠原義之, 山口和也, 水野哲孝, “スズ-タングステン複合酸化物を固体酸触媒として用いた高効率炭素-炭素結合形成反応”, 第 105 回触媒討論会, 京都, 2010 年 3 月.
- [26] 野島晋, 鎌田慶吾, 内田さやか, 上原和洋, 水野哲孝, “ペルオキソタングステート前駆体を用いた有機無機複合タングステン酸化物ナノプレートの調製”, 第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.
- [27] 山口和也, 大石高路, 金正元, 水野哲孝, “担持水酸化ルテニウム触媒による分子状酸素を酸化剤としたニトリルおよびアミド合成”, 第 42 酸化反応討論会, 仙台, 2009 年 11 月.
- [28] 内田さやか, 水野哲孝, “分子の収着・分離、変換場となるポリオキソメタレート複合体の創製”, 第 3 回日本化学会関東支部大会, 東京, 2009 年 9 月.
- [29] 上原和洋, 笠井洗, 廣瀬貴之, 水野哲孝, “四角形型超分子錯体の溶存状態制御とポリオキソメタレート複合体の合成”, 第 59 回錯体化学討論会, 長崎, 2009 年 9 月.
- [30] 内田さやか, 田上英恵, 水野哲孝, “芳香族配位子を導入した有機-無機多孔体の創製と形状選択的分子収着特性”, 第 59 回錯体化学討論会, 長崎, 2009 年 9 月.
- [31] 鎌田慶吾, 平野智久, 葛谷慎次郎, 水野哲孝, “セレン中心二核ペルオキソタングステートによる過酸化水素を酸化剤とした不飽和アルコール類のエポキシ化反応”, 第 104 回触媒討論会, 宮崎, 2009 年 9 月.
- [32] 平野智久, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “セレン中心二核ペルオキソタングステートによる過酸化水素を酸化剤としたスルフィドの効率的酸化反応”, 第 104 回触媒討論会, 宮崎, 2009

年 9 月.

- [33] 田上 英恵, 内田 さやか, 水野 哲孝, “芳香族配位子を導入したポリオキソメタレート複合体の創製とその形状選択的分子収着特性”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [34] 内田 さやか, 河本 亮介, 田上 英恵, 中川 善直, 水野 哲孝, “銀イオンを含むポリオキソメタレート複合体の創製と不飽和炭化水素分子の高選択的収着特性”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [35] 鎌田 慶吾, 中川 喜直, 山口 和也, 水野 哲孝, “銅二置換シリコタングステートによるアルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [36] 平野 智久, 葛谷 慎次郎, 鎌田 慶吾, 水野 哲孝, “セレン中心二核ペルオキソタングステートによる過酸化水素を酸化剤としたホモアリルアルコールのエポキシ化反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [37] 広瀬 貴之, 上原 和洋, 水野 哲孝, “六角形型パラジウム超分子錯体・ポリオキソメタレート新規複合体の合成”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [38] 金 正元, 山口 和也, 水野 哲孝, “担時ルテニウム水酸化物触媒によるアリル型アルコールの還元反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [39] 菊川 雄司, 山口 修平, 中川 善直, 上原 和洋, 内田 さやか, 山口 和也, 水野 哲孝, “アルミニウム二置換シリコタングステートの合成とシトロネラルのジアステレオ選択的環化反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [40] 片山 達頼, 鎌田 慶吾, 山口 和也, 水野 哲孝, “担時銅水酸化物触媒による有機アジドと末端アルキンの 1,3-双極子付加環化反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [42] 尾島 侑子, 山口 和也, 水野 哲孝, “[RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> を触媒としたカルボン酸の高効率脱水素シリル化反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [43] 山口 和也, 金 正元, 水野 哲孝, “担時ルテニウム水酸化物触媒による 1 級アミンのアミドへの酸素化反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [44] 山口 和也, 金 正元, 水野 哲孝, “高分散担持したルテニウム水酸化物触媒による水素移行反応”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [45] 山口 和也 (東京大学), “金属水酸化物を基盤とした高機能固体触媒の開発”, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月.
- [46] 内田 さやか, 河本 亮介, 田上 英恵, 中川 善直, 水野 哲孝, “Ag(I)を含む柔軟性ナノ構造体の設計と不飽和炭化水素分子の高選択的収着特性”, 第 103 回触媒討論会, 埼玉, 2009 年 3 月.
- [47] 鎌田 慶吾, 中川 善直, 山口和也, 水野哲孝, “銅二置換ポリオキソメタレートによるアルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応”, 第 103 回触媒討論会, 埼玉, 2009 年 3 月.
- [48] 鎌田 慶吾, 山口 修平, 小谷 美友紀, 山口 和也, 水野 哲孝, “銅二置換ポリオキソメタレートによるアルキンの酸化的ホモカップリング反応”, 第 41 回酸化反応討論会, 博多, 2008 年 11 月.

東京工業大学・山口グループ

- [49] 菊地佑磨, 李柱明, 田巻孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “PEFC 用電解質の開発に向けた強酸性スルホン化 Zr ナノ粒子の新規低温合成”, 電気化学会第 77 回大会, 富山大学五福キャンパス, 2010 年 3 月.
- [50] 李柱明, 大橋秀伯, 田巻孝敬, 伊藤大知, 山口猛央, “強酸性ナノ粒子・ポリマー電解質界面を利用した新規プロトン伝導体の開発”, 電気化学会第 77 回大会, 富山大学五福キャンパス, 2010 年 3 月.
- [51] 丁香美, 田巻孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “アニオン交換膜型燃料電池用細孔フィリング電解質膜の開発”, 電気化学会第 77 回大会, 富山大学五福キャンパス, 2010 年 3 月.
- [52] 張涵, 田巻孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “アニオン交換膜型燃料電池膜-電極接合体のシ

- ステム設計”, 電気化学会第 77 回大会, 富山大学五福キャンパス, 2010 年 3 月.
- [53] 菊地佑磨, 李柱明, 田卷孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “PEFC 用電解質に向けた強酸性スルホン化 Zr ナノ粒子の新規低温合成”, 化学工学会第 75 年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010 年 3 月.
- [54] 山口猛央, 八尾滋, “電池材料およびシステムの革新と未来への期待”, 化学工学会第 75 年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010 年 3 月.
- [55] 李柱明, 大橋秀伯, 田卷孝敬, 伊藤大知, 山口猛央, “強酸性ナノ粒子・ポリマー電解質界面を利用した新規プロトン伝導体の開発”, 化学工学会第 75 年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010 年 3 月.
- [56] 丁香美, 田卷孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “アニオン交換膜型燃料電池用細孔フィリング電解質膜の開発”, 化学工学会第 75 年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010 年 3 月.
- [57] 中島達哉, 大橋秀伯, 田卷孝敬, 山口猛央, “炭化水素系電解質ポリマーの粘弾性挙動に基づいた燃料電池電極の構造制御と性能評価”, 化学工学会第 75 年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010 年 3 月.
- [58] 張涵, 田卷孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “アニオン交換膜型燃料電池膜-電極接合体のシステム設計”, 化学工学会第 75 年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010 年 3 月.
- [59] 田卷孝敬, 平出篤志, 大橋秀伯, 山口猛央, “レドックスポリマーをグラフト重合したバイオ燃料電池酵素電極の開発”, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜市開港記念会館, 2009 年 12 月.
- [60] 田卷孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “バイオ燃料電池の酵素電極材料システムの開発”, 材料化学システム工学討論会 2009, 東京大学 医学部教育研究棟, 2009 年 12 月.
- [61] 李柱明, 大橋秀伯, 田卷孝敬, 伊藤大知, 山口猛央, “ナノ粒子を用いたナノキャッピング現象による電解質ポリマーの相分離構造の変化”, 材料化学システム工学討論会 2009, 東京大学 医学部教育研究棟, 2009 年 12 月.
- [62] 大橋秀伯, 伊藤大知, 山口猛央, “ミクロな自由体積拡散性予測モデルにおけるパラメータシステムの構築”, 材料化学システム工学討論会 2009, 東京大学 医学部教育研究棟, 2009 年 12 月.
- [63] 中島達哉, 大橋秀伯, 田卷孝敬, 山口猛央, “炭化水素電解質ポリマーの高分子物性に基づいた電極作製条件の検討”, 第 50 回電池討論会, 国立京都国際会館, 2009 年 11 月.
- [64] 菊地佑磨, 李柱明, 大橋秀伯, 田卷孝敬, 山口猛央, “PEFC 用キャッピング電解質に向けた Zr precursor からスルホン酸基を含有する強酸性 Zr ナノ粒子の新規合成法の開発”, 第 50 回電池討論会, 国立京都国際会館, 2009 年 11 月.
- [65] 李柱明, 大橋秀伯, 田卷孝敬, 山口猛央, “Nafion とナノ粒子を用いた PEFC 用ナノキャッピング電解質の相分離構造の変化”, 第 50 回電池討論会, 国立京都国際会館, 2009 年 11 月.
- [66] 田卷孝敬, 大橋秀伯, 山口猛央, “生体膜のエネルギー変換システムを模倣したバイオ燃料電池のための新規酵素電極の開発”, 膜シンポジウム 2009, 広島大学医学部広仁会館, 2009 年 11 月.
- [67] 中島達哉, 大橋秀伯, 伊藤大知, 山口猛央, “炭化水素系電解質ポリマーの粘弾性挙動に基づいた燃料電池電極開発”, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 広島大学 東広島キャンパス, 2009 年 9 月.
- [68] 岩元望, 大橋秀伯, 伊藤大知, 清野竜太郎, 山口猛央, “ミクロな考察に基づいた高分子溶液系における分子拡散モデルの構築”, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 広島大学 東広島キャンパス, 2009 年 9 月.
- [69] 菊地佑磨, 李柱明, 大橋秀伯, 伊藤大知・山口猛央, “スルホン化ナノ粒子を用いたポリマー・キャッピング型 PEFC 用電解質の開発”, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 広島大学 東広島キャンパス, 2009 年 9 月.
- [70] 李柱明, 大橋秀伯, 伊藤大知, 山口猛央, “ナノ粒子を用いたナノキャッピング現象による電解質ポリマーの相分離構造の変化”, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 広島大学 東広島キャンパス, 2009 年 9 月.

- [71] Kakade Bhalchandra, 大橋秀伯, 伊藤大知, 山口猛央, “A Facile Route towards Preparation of Palladium Nanostructures by Wet Chemical Method”, 化学工学会 第41回秋季大会, 広島大学 東広島キャンパス, 2009年9月.
- [72] Nobuo Hara, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, “Rapid Proton Conduction through Structured Water in a Wholly Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane”, 5th International Fuel Cell Workshop 2009, Yamanashi, August 2009.
- [73] 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “高分子中の分子拡散性を予測するマイクロ自由体積モデルにおけるパラメータシステム検討”, 化学工学会第74年会, 横浜国立大学, 2009年3月.
- [74] 原 伸生, 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “微細細孔内充填電解質ポリマー中の特異なプロトン伝導の特性と解析”, 化学工学会第74年会, 横浜国立大学, 2009年3月.
- [75] L. Nuttapol, 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, *A Novel Modeling based on Secondary Pore and Microscopic Reaction Models for PEFC*, 化学工学会第74年会, 横浜国立大学, 2009年3月.
- [76] 平出 篤志, 田巻 孝敬, 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “バイオ燃料電池における酵素集積電極のナノ構造制御”, 化学工学会第74年会, 横浜国立大学, 2009年3月.
- [77] 原 伸生, 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “微細細孔内充填電解質ポリマー中の特異なプロトン伝導機構”, 電気化学会第76回大会, 京都大学吉田キャンパス, 2009年3月.
- [78] 平出 篤志, 田巻 孝敬, 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “バイオ燃料電池の性能向上のための酵素集積電極の解析及びナノ構造制御”, 電気化学会第76回大会, 京都大学吉田キャンパス, 2009年3月.
- [79] 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “ミクロな自由体積理論を用いた高分子中の分子拡散性予測:種々の高分子系への応用”, 高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム 2009, 北海道大学, 2009年1月.
- [80] 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “高分子中の分子拡散性を予測する新しいマイクロモデルの構築”, ポストシリコン物質・デバイス創製基盤技術アライアンス平成20年度成果報告会, 北海道大学, 2008年12月.
- [81] 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “高分子中の分子拡散性を予測するミクロな新規自由体積モデルの構築”, 2008年度高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2008年12月.
- [82] 大橋 秀伯, 伊藤 大知, 山口 猛央, “ミクロな自由体積理論を用いた高分子中の分子拡散性予測:気体・溶媒から溶質分子まで”, 膜シンポジウム 2008, 大阪大学豊中キャンパス, 2008年11月.
- [83] H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *Development of A Novel Microscopic Free Volume Theory for Self-Diffusivity Prediction in Polymer Matrices*, 日韓高分子若手シンポジウム発表 (JAPAN-KOREA Polymer Young Scientist Symposium), Niigata, October 2008.
- [84] J. M. Lee, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *Capping Phenomenon on Interface Between Nanoparticles and Electrolyte Polymer and Its Application to Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 日韓高分子若手シンポジウム発表 (JAPAN-KOREA Polymer Young Scientist Symposium), Niigata, October 2008.

③ ポスター発表 (国内会議3件、国際会議15件)

東京大学・水野グループ

- [1] Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Noritaka Mizuno, “Selective Oxidation of Organosilanes to Silanols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Lacunary Polyoxotungstate”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA, December 2010.
- [2] Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Efficient Epoxidation of Homoallylic Alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by a Selenium-Containing Peroxotungstate”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA, December 2010.
- [3] Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, “Structure control of inorganic-organic hybrid composites based on supramolecules and polyoxometalates”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA,

December 2010.

- [4] Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Selective Oxidation of Organosilanes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divacant Lacunary Polyoxotungstate", Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, July 2010.
- [5] Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Efficient Selective Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Novel Selenium-Containing Peroxotungstate", Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, July 2010.
- [6] Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Cyclopropanation of Various Olefins with Diazo Compounds Catalyzed by a Di-Copper-Substituted Silicotungstate", Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts Pre-conference, Tokyo, July 2010.
- [7] Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Selective Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by Novel Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate", Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts Pre-conference, Tokyo, July 2010.
- [8] 石本綾, 鎌田慶吾, 水野哲孝, "欠損型ポリオキソメタレートによる過酸化水素を酸化剤とした有機シランの高選択的酸化反応", 第105回触媒討論会, 京都, 2010年3月.
- [9] Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, "Synthesis of Highly Porous Inorganic-Organic Hybrid Composites Based on Supramolecules and Polyoxometalates", CRC International Symposium on "Innovation Driven by Catalysis-past, present, and future"-dedicated to 20th anniversary of CRC-, Sapporo, December 2009.
- [10] Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Epoxidation of Homoallylic Alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by Selenium-Containing Peroxotungstate" The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, October 2009.
- [11] Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "An Efficient One-Pot Synthesis of Nitriles from Alcohols and NH<sub>3</sub> by s Supported Ruthenium Hydroxide" The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, October 2009.
- [12] Keigo Kamata, Syuhei Yamaguchi, Miyuki Kotani, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Oxidative Homocoupling of Alkynes and 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Polyoxometalate", International Symposium on Polyoxometalates, Bremen, July 2009.
- [13] Yuji Kikukawa, Syuhei Yamaguchi, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Synthesis of a Dialuminium-Substituted Silicotungstate and the Diastereoselective Cyclization of Citronellal", International Symposium on Polyoxometalates, Bremen, July 2009.

東京工業大学・山口グループ

- [14] 中島達哉, 大橋秀伯, 田巻孝敬, 山口猛央, 炭化水素系電解質ポリマーの高分子物性に基ついた燃料電池電極の構造制御と性能評価, 電気化学会第77回大会, 富山大学五福キャンパス, 2010年3月.
- [15] 中島達哉, 大橋秀伯, 田巻孝敬, 山口猛央, "炭化水素電解質ポリマーの高分子物性に基ついたPEFC電極作製", 材料化学システム工学討論会2009, 東京大学 医学部教育研究棟, 2009年12月.
- [16] Ju-Myeong Lee, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Morphological Investigation of Perfluorosulfonated Ionomer Capped Zirconia Precursor for Novel Electrolytes of PEFC", PBFC2009 (Polymer Batteries and Fuel Cells), Yokohama, December 2009.
- [17] Nobuo Hara, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Rapid Proton Conduction through Structured Water of Pore-filling Electrolyte Membranes for PEFCs and DMFCs", The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society, July 2009.
- [18] Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Development of a Microscopic Free Volume Theory for Prediction of Penetrant Self-diffusivity in Polymeric Systems", The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society, July 2009.



#### (4)知財出願

- ①国内出願 (1 件) 水素貯蔵用材料及び水素を貯蔵・放出する方法、特願 2008-263322
- ②海外出願 (0 件)
- ③その他の知的財産権  
特になし。

#### (5)受賞・報道等

##### ①受賞

- ・2011 年 3 月 山口和也 准教授 三井化学触媒科学奨励賞 “金属水酸化物の特性に基づく高活性不均一系触媒の開発”
- ・2010 年 9 月 鎌田慶吾 助教 若手優秀講演賞(第 106 回触媒討論会) “新規バナジウム二置換ホスホタングステートによるアルカンの位置選択的ヒドロキシル化” 反応
- ・2010 年 3 月 水野哲孝 教授 触媒学会賞 “ポリオキシメタレート触媒の精密設計と高選択的反応系の開発”
- ・2009 年 10 月 水野哲孝 教授 第 79 回服部報公賞 “活性点の精密制御による環境対応型触媒反応系の開発”
- ・2009 年 3 月 山口和也 講師 第 58 回日本化学会進歩賞 “金属水酸化物を基盤とした高機能固体触媒の開発”
- ・2009 年 3 月 鎌田慶吾 助教 若手優秀講演賞(第 89 回日本化学会春季年会) “銅二置換シリコタングステートによるアルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応”
- ・2009 年 3 月 内田さやか 助教 若手優秀講演賞(第 89 回日本化学会春季年会) “銀イオンを含むポリオキシメタレート複合体の創製と不飽和炭化水素分子の高選択的収着特性”
- ・2009 年 3 月 内田さやか 助教 若手優秀講演賞(第 103 回触媒討論会) “Ag(I)を含む柔軟性ナノ構造体の設計と不飽和炭化水素分子の高選択的収着特性”

##### ②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

- ・2011 年 1 月 4 日 朝日新聞 水野哲孝教授 日本の化学 巨星の系譜 今年の世界化学年
- ・2010 年 11 月 30 日 朝日新聞 水野哲孝教授 「若者に『ダメ』は禁句」 ノーベル賞・根岸さんが座談会
- ・2009 年 10 月 29 日 日経産業新聞 山口猛央教授 燃料電池向け高分子膜 高温・低湿度で性能維持 東工大、加湿・冷却装置不要に
- ・2009 年 7 月 6 日 日刊工業新聞 山口猛央教授 水素イオンのみ 低湿度でも通過 東工大、液漏れ防止膜開発
- ・2009 年 2 月 28 日 日経産業新聞 山口猛央教授 バイオ燃料電池 電流 6 倍 電極表面酵素を活性化

##### ③その他

- ・2011 年 3 月 SYNFACTS(Highlights in Current Synthetic Organic Chemistry) に  $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  を使ったアルコールと一級アミンもしくはアンモニアからの二級アミン合成の論文(*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1182-1183)が取り上げられた。
- ・2010 年 10 月 銅錯体を用いたピラゾリジノンとアルキンからの *N,N*-バイサイクリックピラゾリジノン合成の論文(*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1086-1087)、 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いたアルコールと一級アミンもしくはアンモニアからの二級アミン合成の論文(*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1182-1183)が Editor's Choice に選定された。
- ・2010 年 3 月 SYNFACTS に  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$  を使ったアルコールと尿素からのアミン合成の論文(*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9888-9891)が取り上げられた。
- ・2010 年 1 月 SYNFACTS に  $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$  を使ったアルキンとアジドの Huisgen 反応の論

- 文(*Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 10464-10472)が取り上げられた。
- ・2009年12月 SYNFACTS に  $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$  を使ったアルキンのホモカップリング反応の論文(*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7539-7542)が取り上げられた。
  - ・2009年11月 SYNFACTS に  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  を使った第一級アルコールとアンモニアの反応によるニトリル合成の論文(*Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6286-6288)が取り上げられた。
  - ・2009年10月 二欠損シリコタンゲステートによる過酸化水素を酸化剤としたシラン類の酸化反応の論文(*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8900-8904)が Hot paper に選ばれた。
  - ・2009年3月 SYNFACTS に  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$  を用いたカルボニル及びアリールアルコールへの水素移行型還元反応の論文(*Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11480) が取り上げられた。
  - ・2009年3月 “Ag(I)を含む柔軟性ナノ構造体の設計と不飽和炭化水素分子の高選択的収着特性”が第103回触媒討論会の注目発表に選出された。
  - ・2009年3月  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  による第一級アルコールとアンモニアからの直接ニトリル合成の論文が *Angew. Chem., Int. Ed.* 誌の Hot paper に選出された。また、本論文が表紙を飾った。
  - ・2009年2月 SYNFACTS に  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた一級アミンのアミドへの酸化反応の論文(*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9249)が取り上げられた。

#### (6)成果展開事例

##### ①実用化に向けての展開

特になし。

##### ②社会還元的な展開活動

本研究成果を論文発表、学会発表し、一般に広く情報提供している。

## § 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

特になし。

## § 7 結び

研究期間中に機能設計したポリオキシメタレート分子触媒を基盤とした温和な反応条件で安全かつ安価な過酸化水素もしくは分子状酸素といった酸化剤を用いた環境調和型酸化反応系を構築することができた。触媒活性点の幾何構造と反応活性との間に大きな相関があることを見出した。このことより触媒高性能化の方策としては“反応に有効かつ高選択的に機能する触媒活性点構造を意図的に構築する”ことが有効であると考えられる。また、ポリオキシメタレート分子触媒と適切なカチオンとの複合化によるナノ固体材料を作成し、それが分子認識可能な触媒材料や吸着材料として機能することも見出した。さらに、当初目標には掲げていなかったが、上記の研究を行っていく中で、金属水酸化物を用いた触媒設計というこれまでになかった新分野も開拓でき、実用化もでき得る高機能固体触媒の開発にも成功した。また、研究以外にも本プロジェクトを通して多数の若手研究者の育成にも力を入れてきた。その結果、本グループの若手研究者が数多くの賞を受賞している。

分子の微細構造 (サブナノ領域) から空間 (ナノスケール) まで構造制御に基づく高機能材料の創出という、本領域が掲げる目標を概ね達成できたと自己評価している。本研究で得られた知見をフィードバックしつつ研究を展開していくことで、より高難易度の触媒反応の実現や、様々な機能性材料としての応用など、実用的材料開発が達成されるものと考えている。