

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よる  
機能発現ナノシステムの創製」  
研究課題「新金属ナノ粒子の創成を目指した  
メタロシステムの確立」

## 研究終了報告書

研究期間 平成22年 10月～平成28年 3月

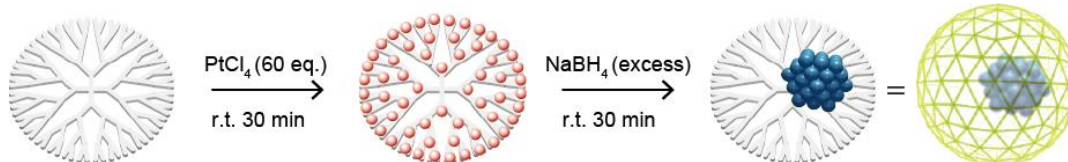
研究代表者:山元 公寿  
(東京工業大学  
資源化学研究所 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

C, H, N, O 等、少数の元素から体系的な物質の多様性を生み出している有機合成化学を見れば、90 種類もある金属元素を対象とした無機合成化学が秘めるポテンシャルの大きさは想像に難しくない。ところが、高温反応や水熱合成反応などをベースにした現在の無機合成化学は、元素組成や結晶性の制御に終始しており、金属元素からの多様かつ体系的な物質合成には対応できていない。もし、金属元素を原料とした、精密ナノ材料を自在に組み上げることができれば、無数の新物質を創り出すことができる。このいわば「精密メタロケミストリー」へむけた新しいアプローチこそが、次世代のナノテク戦略として渴望されてきたわけだが、その方法論すら確立されていないのが現状であった。(独)科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(CREST)として、平成 22 年 10 月からスタートした本プロジェクト研究は、その次世代精密無機合成の確立にむけた扉を開くべく、従来異なる全く新しいアイデアにもとづいて実施された。その結果として、これまでは全く考えられなかった、原子レベル精度でのナノ粒子合成を体系的に設計、実現できる化学プラットフォーム、いわゆる「メタロシステム」を確立することができ、プロジェクトを通して特異的な物性、触媒活性を有する精密ナノ粒子、サブナノ粒子を数多く発見することができた。本報告書はこの 5 年間にわたって得られた主要な研究成果をまとめたものである。

具体的には、代表者が世界に先駆け独自に開発した、デンドリマー型配位子(フェニルアゾメチンデンドリマー)を基盤とした精密金属集積法[Nature, 415, 509 (2002)]を駆使した。このデンドリマーを用いると、金属原子の個数、位置、異種元素配合比が精密に、しかも自在に、化学量論にもとづいて制御された錯体を得ることができる。さらに重要なポイントは、この集積錯体は、金属原子の数の分散をほとんど持たない点である。このデンドリマーをナノサイズのリアクターとして活用し、リアクター内部のナノ空間に様々なナノ～サブナノサイズの粒子を創製した。本研究では、これまで他の追随を許していない、独自の金属精密集積法をさらに追求、金属元素の原子数や配合比を精密かつ自在に制御し、従来合成のできなかった単分散でサブナノオーダーの微粒子、いわゆる量子サイズの「新金属粒子」を世界にさきがけ創製した。



デンドリマー型配位子を用いたナノ粒子の精密自在構築の一例

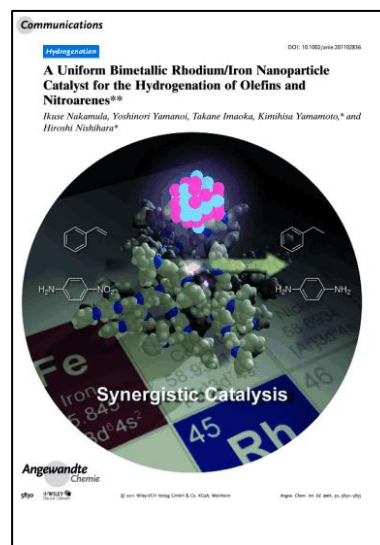
合成した粒子の粒径は最も小さいもので 0.8 nm、それを構築する金属原子の数は 12 個である。このような微小サイズ領域にわたって精密かつ自在に、実用スケールの微粒子を合成できる方法論は他には全く存在しない。さらには 12 原子や 13 原子の粒子を、わずか 1 原子の違いを完全にコントロールして、単分散で合成、質量分析による確認に成功したことは、本プロジェクト開始時の想定を大きく上回る成果であった。これまで、金属クラスター(金属原子が数～十数原子集まったナノ物質)の原子数とその物性の相関を調べるには、気相合成とそれに付随する質量分割、計測の組み合わせが唯一の方法であった。しかし、この気相合成法には触媒等の材料として利用することができる実用的な物質を提供することが極めて困難であるという決定的な問題点があり、サイエンスの域を脱して、実用化学として展開するにはブレークスルーが必要であった。デンドリマーナリアクター法を用いて 1 原子の違いが選別できたことはまさに、クラスターサイエンスの深化、さらには応用展開の道が拓けたことを意味する。具体的には、世界で初めて、単原子制御されたクラスターの触媒活性を解明することに成功し、その原理について新しい視点が得られたことは特筆すべき成果である。

## (2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes  
I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto, H. Nishihara  
Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5830–5833.

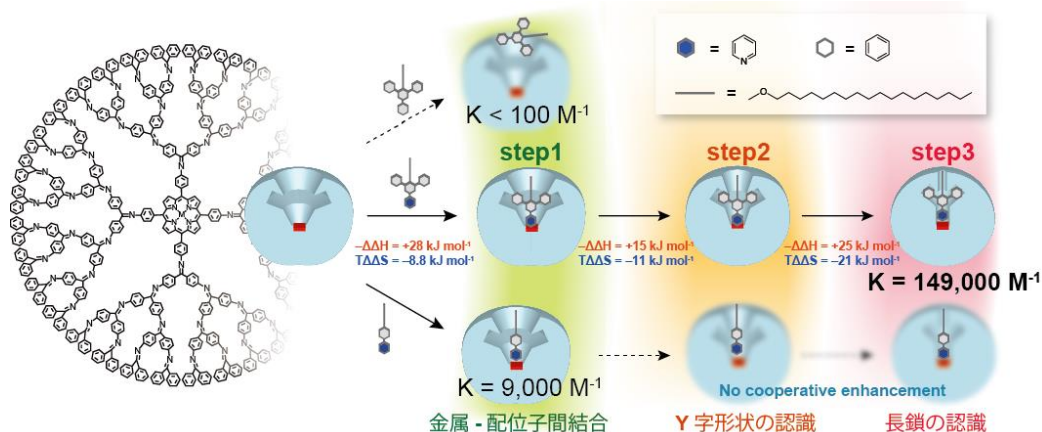
単一の金属元素でも極めて高い活性が得られるナノ粒子触媒であるが、合金組成とすることでさらに飛躍的な活性が得られることを示した先駆的な研究成果である。具体的にはロジウム 60 原子からなる粒子と、ロジウム 32 原子と鉄 28 原子からなる合金粒子をそれぞれ合成し、オレフィンの水素化やニトロアレンの還元に適用した。その結果驚くことに、鉄を加えた触媒では最大 8.5 倍の TOF (Turn-Over-Frequency) が得られることをつきとめた。



2. Macromolecular semi-rigid nanocavities for cooperative recognition of specific large molecular shapes

T. Imaoka, Y. Kawana, T. Kurokawa, K. Yamamoto  
Nature Commun. 2013, 4, 2581.

デンドリマーの内部空間を利用して 1nm 以上にわたる大きな分子の形状を認識するという初めての成果を得た。従来の分子認識は、クラウンエーテルやクリプタンドの例にあるような、イオンのサイズの認識や、特定の官能基の位置を水素結合などを介して認識することがほとんどであり、本成果はデンドリマーのような巨大分子のコンフォメーションを連動させて協働的に分子形状認識に成功したという点で、全く新しいホストゲストシステムと言える。さらには、サブナノ粒子を合成する内部空間を特定形状に保持できるという事実を示していることから、サブナノ粒子の形状選択的合成の可能性も示すというもう一つの重要な意義を持つ。

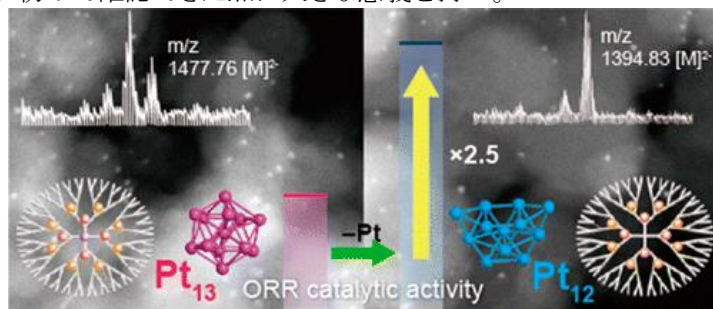


3. Magic Number Pt<sub>13</sub> and Misshapen Pt<sub>12</sub> Clusters: Which One is the Better Catalyst?

T. Imaoka, H. Kitazawa, W. Chun, S. Omura, K. Albrecht, K. Yamamoto  
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 13089–13095.

白金サブナノ粒子の構成原子数を1原子単位の精度で自在に構築する超精密自在合成法を確立した。一例として合成した 12 原子と 13 原子の白金からなるサブナノ粒子は、わずか1原子の差であるにもかかわらず、2.5 倍もの酸素還元触媒活性の差を有していることが判明した。このことは安定な魔法数の 13 原子の粒子よりも、非魔法数の粒子のほうが不安定な分、

活性が高いことを示唆している。これまで全く未解明であったサブナノ粒子の原子レベル構造に基づく性質が初めて確認できた点に大きな意義を持つ。



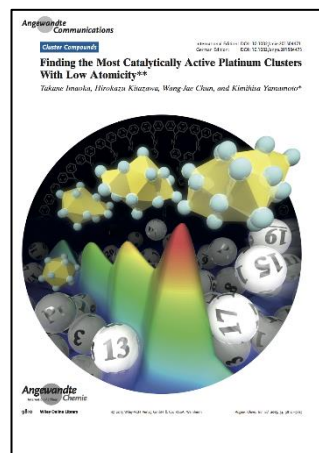
< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. Finding the Most Catalytically Active Platinum Clusters With Low Atomicity

T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, K. Yamamoto

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9810-9815.

サブナノ粒子の構成原子数が一つ変わると、粒子の触媒活性が劇的に変動することを初めて実験的に確認した。さらに、12-20 原子の白金サブナノ粒子の触媒活性をひとつずつ比較検討したところ 19 原子のものが、最も高い酸素還元反応の触媒活性を有していることを発見した。この事実は、従来の表面積や d-band 中心を用いたナノ粒子の活性を決める要素とは全く異なる、粒子の固有構造に基づく性質であることを示している。基礎科学的な興味にとどまらず、19 原子のサブナノ粒子は市販白金触媒の 20 倍近い質量活性比を有しており、省白金触媒としての応用も期待される。



## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

### ① 「山元」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山元 公寿	東京工業大学 資源化学研究所	教授	H22.10～
今岡 享稔	同上	助教→准教授	H22.10～
山下(アルブレヒト) 建	同上	特任助教→助教	H22.10～
神戸 徹也	同上	産学官連携研究員→助教	H26.4～
田 旺帝	国際基督教大学	教授	H26.4～
秋津 貴城	東京理科大学	准教授	H27.4～
斉藤 千春	東京工業大学 資源化学研究所	産学官連携技術員	H26.7～
林 洋子	同上	同上	H22.11～

廣瀬 賀世	同上	同上	H22.11～
猪股 雄介	東京工業大学大学院総 合理工学研究科	D1	H26.10～
加藤 悠登	同上	D1	H24.11～
石原 健太郎	同上	M2	H26.5～
小泉 宙夢	同上	M2	H26.5～
幸福 卓	同上	M2	H26.5～
比嘉 琢哉	同上	M2	H26.5～
妻鳥 慎	同上	M2	H26.5～
雨宮 史	同上	M1	H26.10～
戸張 優太	同上	M1	H27.6～
渡邊 藍子	同上	M1	H27.6～
岡安 岳史	東京理科大学	B4	H27.6～
郡 誠	同上	B4	H27.6～
木本 篤志	東京工業大学 資源化学研究所	研究員	H24.7～H24.8
KANG Ling Chen	同上	研究員	H23.3～H23.10
朱 玉松	同上	研究員	H26.2～H26.7
小田川 菜穂子	同上	実験補佐員	H23.12～H24.3
榎本 真理子	同上	研究補佐員	H23.12～H26.11
越智 庸介	慶応義塾大学	D3	H22.10～H23.3
平野 勲	東京工業大学大学院総 合理工学研究科	D3	H23.4～H25.9
北澤 啓和	同上	D3	H23.4～H27.4
高橋 正樹	同上	D3	H24.9～H27.3 H27.10～H27.12
東 佳祐	同上	M2	H23.4～H25.3
大村 沙織	同上	M2	H23.4～H24.3
藏本 泰式	同上	M2	H23.4～H24.3
本郷 悠史	同上	M2	H23.4～H24.3
大竹 優也	同上	M2	H23.4～H25.3
岡本 行勉	同上	M2	H23.4～H25.3
黒川 拓都	同上	M2	H23.4～H25.3
中原 秀徳	同上	M2	H23.4～H25.3
五関 高寛	同上	M2	H25.10～H27.3
鈴木 大亮	同上	M2	H25.10～H27.3
土屋 翔吾	同上	M2	H24.11～H27.3
中道 明希	同上	M2	H25.10～H27.3
平林 勇輝	同上	M2	H25.10～H27.3
伏見 麻由	北里大学	B4	H25.10～H26.3
中出 一樹	東京理科大学	B4	H26.10～H27.3

#### 研究項目

- ・ 高エネルギーX線計測
- ・ 金属微粒子の合成と機能評価
- ・ メタロ dendrimer の合成と機能評価
- ・ dendrimer の組織化

- ・ メタロ dendriマーの合成
- ・ 機能材料の合成
- ・ 物性計測
- ・ 計測データ収集補助、データ資料の整理
- ・ 会計処理などの事務一般

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について  
(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

平野 勲 (東京応化工業株式会社)

企業(東京応化)との共同研究を契機に社会人ドクターとして本プロジェクトの研究に参加

### § 3 研究実施内容及び成果

本文中に記載されている dendriマーの略称 (G4-pPh, G4-TPM 等) については本セクション末尾に構造式を示してある。(図 25)

#### 3. 1 金属@dendriマーの集積配列制御 (東京工業大学・山元グループ)

##### (1) 研究実施内容及び成果

###### dendriマー内包金属のカプセル化

dendriマー内包金属微粒子を溶液中で安定に保持し利用するためにはカプセル化が重要である。種々のポーラス材料を検討した結果、 dendriマーの外径とほぼ同サイズの空孔を有するメソポーラスカーボン (GMC) に安定に保持されることを見いだした。一般に高い安定性と触媒活性は相反するが、この方法ではサブナノ粒子本来の高い触媒機能を全く損なわずに安定化させることが出来た。(詳細はサブナノ粒子の合成と安定化で後述) サブナノ金属微粒子の一軸配向によりメモリ材料等への応用が期待されるため、1次元空間を有するメソポーラスシリカに着目した。メソポーラスシリカ (MCM-41) の細孔内へサブナノ粒子の前駆体である dendriマー精密金属集積錯体が容易に取り込み可能である。これを化学処理して粒径を維持したまま定量的にサブナノ微粒子形成させることに成功した。内径約 3 nm の MCM-41 に対して、外径が同等の金属錯体を集積した DPAG4 を溶液中で混合することによって速やかに細孔内へのほぼ 100% の取り込みが進行し、安定なカプセル化が可能である。集積金属の種類は問わず、室温下における溶液混合というごく簡便な手法で、金属サブナノ粒子の安定な精密配列に成功した。

###### dendriマーの組織化

内包 dendriマーの階層組織化を行った。末端に長鎖アルキルを伴ったシアノビフェニル基を有する dendriマー(図 1: CBC12-G3-pPh)を合成した。さらに集合状態の安定化を狙い、末端にさらに分岐を導入し、メソゲンの数を 2 倍にした dendriマー(図 1: DCBC12-G3-pPh)を新規合成した。それぞれ合成した dendriマーについて、DSC を用いて温度転移挙動を測定したところ、DCBC12-G3、CBC12-G3 それぞれについて、吸熱ピークは 2nd heating より順に、87.9°C、84.7°C となり、発熱ピークは同じく 81.0°C、

78.1°Cに観測された。また、メソゲン分子あたりの転移エンタルピーは同じく順に、4.67 kJ/mol、3.62 kJ/molであった。DCBC12-G3のエンタルピーが大きいことから、メソゲン数の増加に伴い、メソゲン間の相互作用が大きくなったと考えられる。また、これはより安定に液晶状態を保っている事をも示唆している。

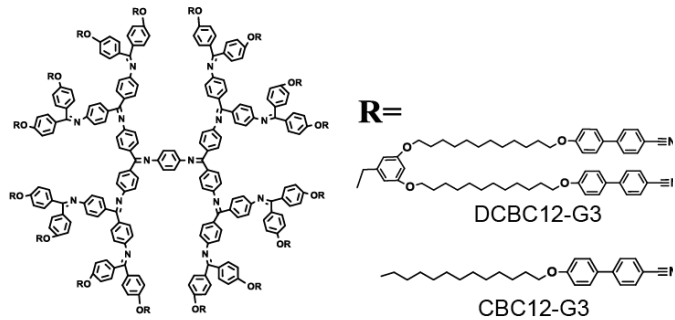


図1 末端をメソゲン基で置換したデンドリマー

さらに、偏光顕微鏡を用い、DCBC12-DPAG3-pPhの組織観察並びに分子配向を観察した。液晶の組織観察は、偏光顕微鏡下の液晶が見せる紋様から、液晶の相や相変化を観察する作業である。DSCの結果を参考に、

DCBC12-G3-pPhについて、100°Cから2°C/minの速度で室温まで冷却しながら、液晶の組織観察を行った(図2a)。基板にはラビング基板を用いた。初めは何も像が見えないことから等方性の液体であることが示された。冷却途中、82°C付近から斑点が見え始め、分子の集合状態が発現していることが確認された。そのまま、50°Cまで相の変化は見られなかった。剛直骨格な高分子液晶である為、液晶相に特有の異方性の高い紋様は確認出来なかったが、液晶温度範囲においてデンドリマーは相転移せず、単一の相を保持し続けることが確認された。CBC12-G3-pPhについても同様の結果を得た(図2b)。

融解させたデンドリマー液晶をラビング基板に載せ、上からガラス板でプレスするとともにラビング軸方向へ板をずらしてずり応力を加える操作を行うと、液晶の配向軸を揃えることができる。DCBC12-G3-pPhについてこの操作を行い、基板に対しての分子配向を調べるために2次元XRD測定を行った。結果、out-of-plane方向にのみX線回折が確認された(図3)。これは、分子の階層構造が基板に平行な形で形成されている事を示している。また、図3で囲まれた白枠内部を解析したところ、

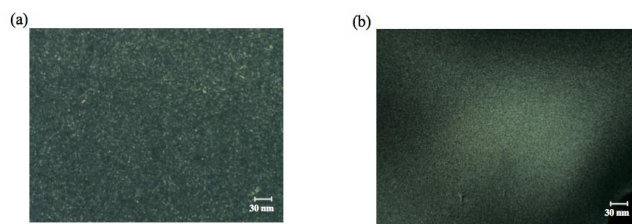


図2 メソゲン修飾デンドリマーの偏光顕微鏡観察 (a) DCBC12-G3-pPh, (b) CBC12-G3-pPh

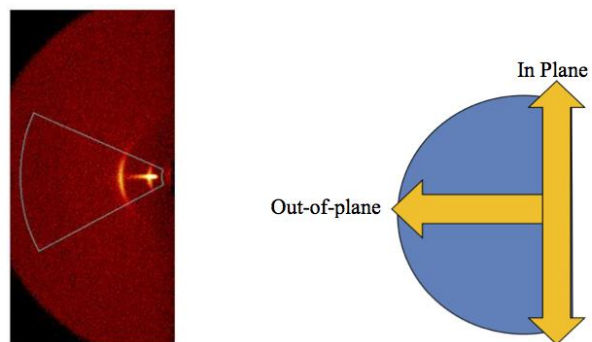


図3 DCBC12-G3-pPh基板上配向サンプルの表面X線回折像

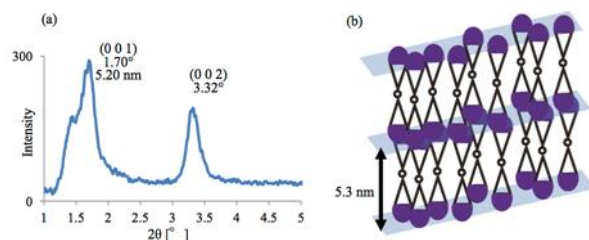


図4 DCBC12-G3-pPhのout-of-plane方向のX線回折と想定される集合体構造の模式図

、 $2\theta$ が1.70°に一次の回折、3.32°に二次の回折が観測され、面間隔が5.3 nmであ

ることが確認された(図4)。同様に DCBC12-G3-pPh の溶液 (toluene / acetonitrile = 1:1) に 14 等量の AuCl<sub>3</sub> を錯形成させた後、UV 照射により Au<sub>14</sub> 粒子を形成させ、基板表面にキャスト、膜をアニーリングするとともに上部から応力をかけ徐冷し、GISAXS (斜入射小角 X 線散乱)測定を行ったところ、類似の層状構造 ( $d = 5.0 \text{ nm}$ ) を確認した。このことから、サブナノ粒子の規則的 3 次元配列が期待される。

### 界面超構造の構築

カチオン架橋分子の集積により、DPA 最内層のイミン同士を架橋し直鎖状の超分子ポリマーの形成を目指した。

トリフェニルメチリウム (TPM<sup>+</sup>)は炭素上の正電荷が三つのフェニル基に非局在化することによって安定化されており、対応するアルコールやハロゲン化物から合成される。トリフェニルボランと等価な電子配置を有しているが、核電荷が一つ多いため、強い電子不足となっており、強力なルイス酸性を示す有機分子である。トリフェニルメタノールからカチオンを発生させるには、(1) 強酸と反応させ脱水、(2) 一度脱離しやすいハロゲン化物に変換してからハロゲン基を脱離させる二つの方法がある。今回は(2)のハロゲン化物を経由した二段階反応で合成した。具体的にはトリフェニルメタノールを出発原料とし、塩化アセチルを用いて塩素化、引き続き AgBF<sub>4</sub> を用いて塩素を引き抜き、カチオンを生成させた。

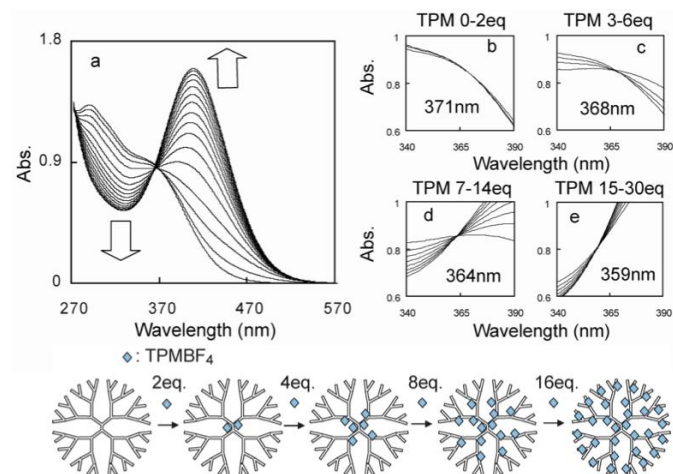


図5 デンドリマーG4-pPh と TPM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub> の段階的錯形成に伴う UV-vis 吸収スペクトルの等吸収点変化

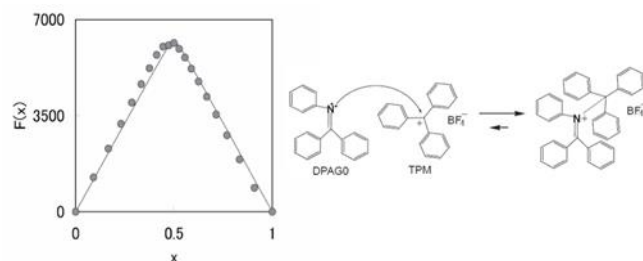


図6 DPA モデル物質と TPM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub> の会合に関する Job plot 分析の結果

有機カチオンであるトリフェニルメチリウムテトラフルオロホウ酸塩(TPM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub>)も、DPA と放射状段階的錯形成挙動を示すことを確認した。UV-vis スペクトルタイトレーション測定を行い、G4-pPh、G3-pPh、G2-pPh において、それぞれ 4、3、2 段階の等吸収点シフトを観測した (図5)。フェニルアゾメチンモデル物質と TPM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub> との会合について Job plot による解析を行ったところ、変化量の極大値が  $x = 0.5$  となり、TPM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub> とイミンが 1:1 で錯形成することを確認した (図6)。理論曲線とのカーブフィッティングにより、錯形成定数は  $5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  と見積もられた。

### 逆電子勾配デンドリマーの創製



フェニルアゾメチン dendroliマーではその電子密度勾配に従って、内層から精密に段階的金属錯形成が可能であるが、フェニル環を挟んでパラ位にそれぞれ上流と下流のイミンが結合していた様式を、メタ位(図 7)に変更したところ従来とは完全に逆の電子密度勾配が得られ、金属錯形成が外層から段階的に進行する dendroliマーの創製に初めて成功した(*Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12177)。

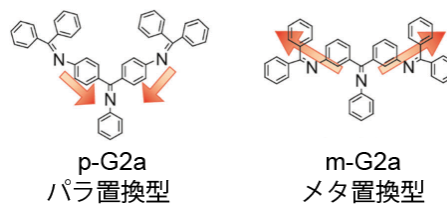


図 7 フェニルアゾメチンの結合様式

トリフルオロ酢酸のプロトネーションを利用し、各層の塩基性度を UV-vis タイトレーションにより解析したところ、4 段階のそれぞれのプロトン化に対応する会合定数が得られ、パラ置換型(p-Gx: x = 1-4)では内層から外層に向けた塩基性の勾配を有しているのに対し、メタ置換型 (m-Gx: x = 1-4) では完全に逆転しており、外層から内層に向けた塩基性の勾配であることが判明した(図 8)。本手法によってサブナノ粒子の構成原子数バリエーションを大幅に拡張することができる。

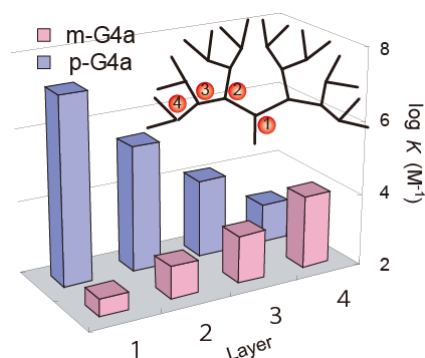


図 8 パラ置換型とメタ置換型 dendroliマーそれぞれの各層塩基性度の比較

### 3. 2 精密金属集積法を基盤とした新金属ナノ粒子の創出システムの確立 (東京工業大学・山元チーム)

#### (1) 研究実施内容及び成果

##### サブナノ粒子の構成原子数制御

フェニルアゾメチン dendroliマーは種々の金属塩と錯形成するシッフ塩基(イミン窒素)を骨格上に多数有しており、 dendroliマー一分子に複数の金属塩が結合、集積した錯体を形成することができる。この dendroliマーでは、コアから末端に向けて塩基性勾配が生じているため、コアに最も近い 1 世代目のイミンの錯形成定数が最も高く、外側に向かって段階的に錯形成定数が減少していく。この錯形成定数の差が駆動力となって、金属塩は段階的に中心に近い 1 世代目から 2 世代目、3 世代目と集積されていく特異的な性質を持っていることが既に明らかになっている。例えばコアが 4 分岐した dendroliマーを考えた時に、12 当量の金属塩を加えた時の、 dendroliマー一分子あたりに集積される金属数の個数分布は、60 の配位サイトに 12 個の金属が集積する場合の数を考慮し、統計的に計算すると、上は 20 原子、下は 4 原子程度までかなり広い分布を持つことになる。一方、錯形成定数に勾配があり、段階的に集積が進んだ場合には分布が大幅に狭くなる。この原理にもとづいて dendroliマーを用いた単分散金属集積前駆体を構築するためには、各層がちょうど充填される数が重要となる。コアの分岐数が 4 であるテトラフェニルメタンコアの dendroliマー (G4-PyTPM) の場合、この数は 4, 12, 28, 60 であり、3 の場合は 3, 9, 21, 45、2 である p-フェニレンコアの dendroliマー(G4-pPh) の場合は 2, 6, 14, 30 である。

さらに原子数のバリエーションを拡張する方法として、コアに 1 つの配位サイトを追加したピリジルテトラフェニルメタンコアを持つ dendroliマーを新たに合成し、その金属集積について検討した。G4-PyTPM ( $2.5 \times 10^{-6}$  M, クロロホルム:アセトニトリル = 1:1) に対し、GaCl<sub>3</sub> ( $2.1 \times 10^{-3}$  M, アセトニトリル) を滴下し UV-vis タイトレーションを

行った結果、320 nm 付近の Free base イミン由来の吸収が減少し、400 nm 付近の錯体由来の吸収が増加し、 dendroimer のイミン部位に対し、GaCl<sub>3</sub> が配位していることが確認できた。得られたスペクトルにおいて、9 点の等吸収点が、342.0 nm (0-1 eq.), 366.0 nm (1-2 eq.), 366.0 nm (2-5 eq.), 367.0 nm (5-7 eq.), 367.5 nm (7-13 eq.), 365.5 nm (13-17 eq.), 363.5 nm (17-29 eq.), 361.5 nm (29-37 eq.), 360.5 nm (37-61 eq.) に確認できた。等吸収点の変化に要した GaCl<sub>3</sub> の当量数が、各層のイミン数と一致することから、GaCl<sub>3</sub> の錯形成が内層の第 1 層目から外層の第 4 層目の順で 1:1 の放射状段階的に錯形成していることが観測された (図 11)。従来の TPM dendroimer では、同一層内においては、等吸収点は一つであった。一方、G4-PyTPM は、最初に PyTPM コアのピリジン部位の錯形成部位と錯形成を行い、その後内層から外層へと段階的錯形成する (*Chem. Lett.* **2012**, *41*, 828)。またその際、各層のイミン数から各層において、最初に PyTPM コアのピリジン部と結合している dendron のイミン部と錯形成を行い、次いで、各層のその他のイミン部と錯形成を行うことが示唆される (図 9)。

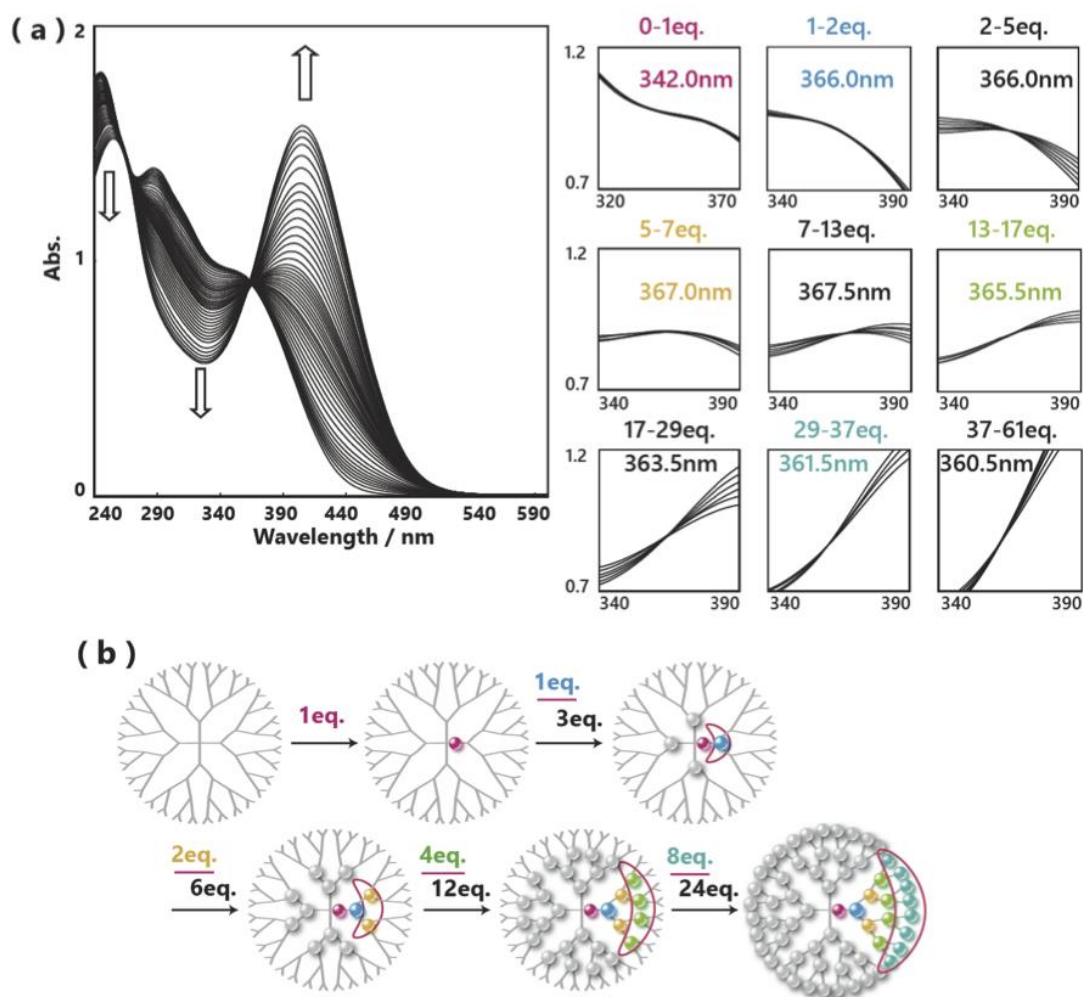


図 9 G4-PyTPM への GaCl<sub>3</sub> の段階的錯形成  
(a) UV-vis 吸収スペクトルと等吸収点変化, (b) 錯形成の模式図

これらの dendroimer を活用することで構成原子数が 1 原子しか変わらない Pt<sub>12</sub> と Pt<sub>13</sub> クラスタを合成することが可能である。例えば、G4-TPM を鋳型とした Pt<sub>12</sub> クラスタ

一の基本的な合成法は、次のように行う。G4-TPM ( $3.0 \times 10^{-6}$  M, 1.0 mL クロロホルム : アセトニトリル = 1 : 1) に対し、12 当量の  $\text{PtCl}_4$  ( $3.0 \times 10^{-3}$  M, アセトニトリル) を加え、窒素雰囲気下で 1 時間攪拌し錯形成させた。その後、 dendrimer 金属錯体溶液 1.0 mL に対し、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) 20 mg をメタノール (1.0 mL) に溶解し 7.5  $\mu\text{L}$  を、錯体溶液に加え還元し、 $\text{Pt}_{12}$  が生成する。 $\text{Pt}_{13}$  は同様の方法で、PyTPM-G4 を鋳型として用い、13 当量の  $\text{PtCl}_4$  を錯形成させることを行うことができる。厳密な構成原子数の決定は次に述べる質量分析法を用い

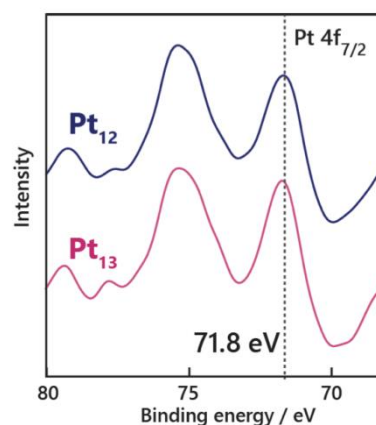


図 10  $\text{Pt}_{12}$  と  $\text{Pt}_{13}$  の XPS

る必要があるが、XPS (図 10) より白金の価数が 0 価であることが確かめられ、電子顕微鏡 (TEM) 観察によって双方の粒径は 0.8 nm と妥当なものであることが確認されたこと (図 11)、また粒径分布もほとんど見られないことから精密合成が可能であると判断された。

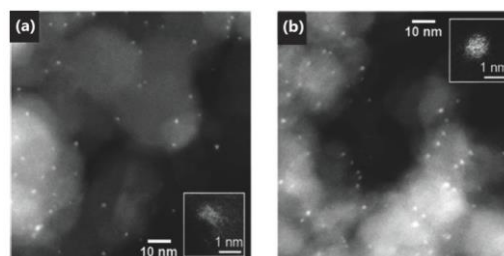


図 11 HAADF-STEM 像 (a)  $\text{Pt}_{12}$ , (b)  $\text{Pt}_{13}$

### サブナノサイズの白金微粒子の精密構造解明

サブナノ金属微粒子は物質群として新しく、回サブナノ白金粒子の構造解明に取り組んだ。そのため、MALDI-TOF-MS (マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析)、あるいは ESI-TOF-MS (エレクトロスプレーイオン化質量分析) を用いて dendrimer 内包状態の粒子の質量分析を試みたが、主に dendrimer がイオン化されてしまい、粒子由来のイオンを観測することができなかった。そこで、一旦 dendrimer で精密合成したサブナノ粒子を、より配位力の強い低分子配位子により置換することで dendrimer 内から粒子を抽出し、安定化させた状態で質量分析を試みる配位子置換法を検討したところ、CO (カルボニル) で配位子置換した白金カルボニルクラスターが ESI 法によって負イオンとして検出可能であることをつきとめた (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089)。この方法を用いることで初めて、サブナノ粒子の一原子制御を実験的に実証することに成功した (図 12)。

ESI-TOF-MS で検出されるサブナノ粒子は配位子であるカルボニル(CO)を伴った形で観測される。イオン化の加速電圧を下げるこ

と構造解析手法が確立されていない。今白金粒子の正確な構成原子数を確かめ

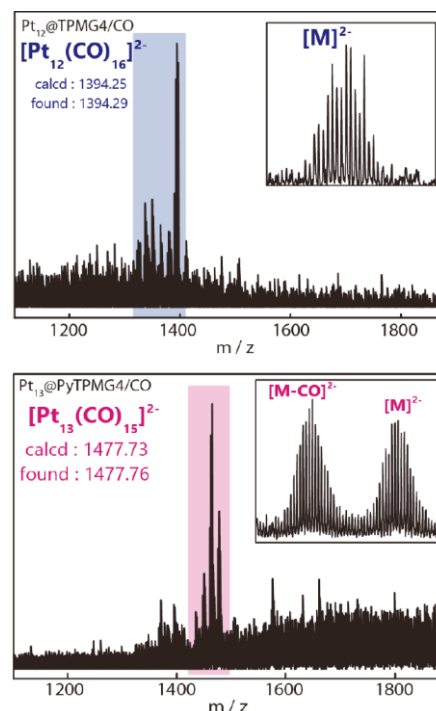


図 12 CO 配位子置換した  $\text{Pt}_{12}$  および  $\text{Pt}_{13}$  の ESI-TOF-MS

によって配位子のフラグメンテーションが起こっていないオリジナルのイオンの質量を確認することができるため、配位しているCOの個数を定量することによって粒子(クラスター)全体の価電子数を見積もることができ、構造の手がかりを得ることができる。

まず Pt<sub>13</sub> については、ESI-TOF-MS で [Pt<sub>13</sub>(CO)<sub>15</sub>]<sup>2-</sup> の分子量と完全に一致するスペクトルが観測された。この組成に対応するクラスター価電子数(CVE: cluster valence electron)は 162 である。CVE が 162 であるクラスターは過去に多数報告されており、すべて金や白金などの重金属原子からなる正二十面体の 13 原子クラスターである。この事実から dendrimer を鋳型として合成された Pt<sub>13</sub> についても正二十面体であることが強く示唆され、さらに

EXAFS(X線吸収微細構造)、さらには理論計算(DFT)による構造最適化もこれを支持する結果となった。一方、Pt<sub>12</sub> については [Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup> であることが確認されたが、13 原子のものと比較すると Pt が 1 原子少ないにもかかわらず配位子である CO は一つ増加していることが判明した。このことから、クラスターの中心構造は Pt<sub>13</sub> の正二十面体とは大きくことなっていると判断できる。DFT 計算によって

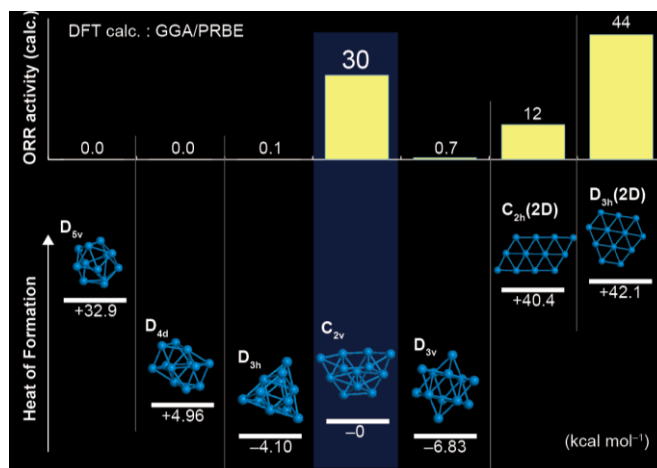


図 13 dendrimer で合成した Pt<sub>12</sub> の予想される安定構造

予想されるいくつかの安定構造の中から、EXAFS スペクトルの解析から構造の絞り込みが可能であり、これに基づき C<sub>2v</sub> 対称性を有した図 13 のような構造である可能性が高いと判断した。ただし、構造は一つに限定されるとは限らず、複数の異性体の混合物の可能性もある。いずれにしても、金属間結合の少ない不飽和な組成であることは明確である。

## サブナノ微粒子の合成と安定化

一般にナノ粒子は小さくなるほど表面の活性が増加し、特に高活性なサブナノ粒子の触媒活性を保ったまま安定に保持することは困難である。dendrimer を鋳型として合成したサブナノ粒子は合成後、時間の経過とともに凝集し、粒径が増大、触媒活性が変化することから、そのままの形で触媒として長時間作用させることは困難である。凝集抑制の方法を探るために、まず凝集の過程を経時変化で追った。

dendrimer-PtCl<sub>4</sub> 錯体を NaBH<sub>4</sub> で還元した後、一定時間保持したサンプルについて UV-vis, DLS, TEM 等の方法で経時変化を観測した。すると TEM から、初期 (150 分) 経過後には粒子自体の粒径は保たれているものの、dendrimer の凝集体と思われるものが生成し、それにあわせて粒子同士が接近している様子が確認された。この様子は DLS でも観測された。さらに 300 分経過後には凝集体のサイズが大きくなり、白金粒子同士の凝集も進行していることが確認された。以上の結果から、粒子の凝集は dendrimer からの白金粒子の脱離が原因ではなく、dendrimer 同士の疎水的な凝集が先行して起こることで集合体が形成され、その内部で進行していることが確かめられた。すなわち、粒径維持のためには dendrimer の凝集そのものを防ぐことが必要となる。

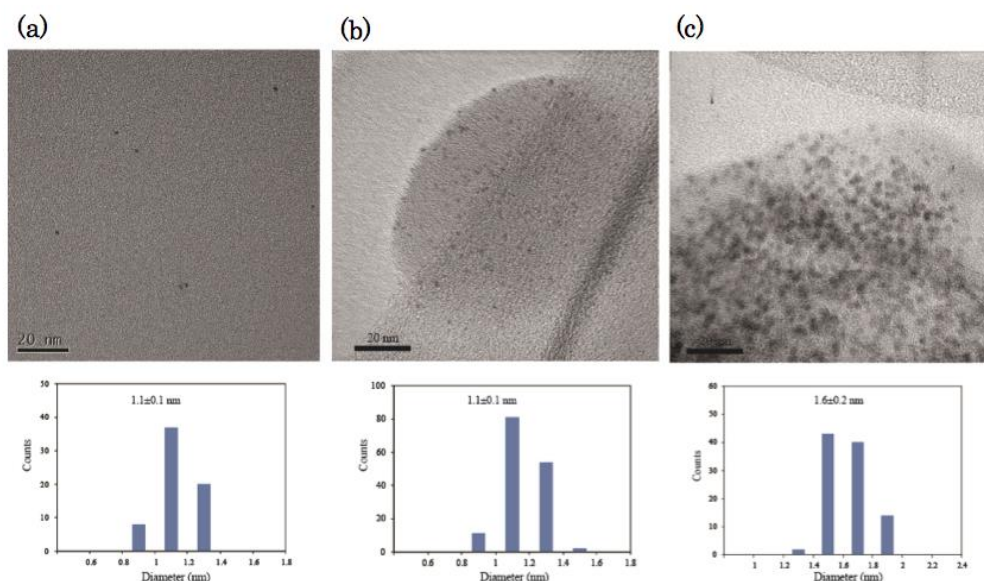


図 14 G4-TPM をテンプレートとして合成した  $\text{Pt}_{28}$  の合成後経過時間に対する粒子状態の変化 (TEM), (a) 0 分, (b) 150 分, (c) 300 分

この知見にもとづいて、デンドリマーを選択的に保持できる担体を探索したところ、内径が約 5 nm のグラファイト化メソポーラスカーボンが適していることが判明した (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089)。メソポーラスシリカ(MCM-41)のような規則的な細孔はないが、デンドリマーの外径とほぼ一致する内径の細孔を有するメソポーラスカーボンはデンドリマーを選択的に吸着することができる。デンドリマー溶液にメソポーラスカーボンの粉末を加え、室温で攪拌した後、ろ過することで完全にデンドリマーが溶液から除去されることから、カーボンの表面が飽和するまではほぼ定量的にデンドリマーを吸着できることが確かめられた。

白金サブナノ粒子をデンドリマーの鋳型を利用して合成し、その後の溶液にメソポーラスカーボンを加えることにより、ほぼ完全にサブナノ粒子を担持することができる (図 15)。メソポーラスカーボンが無い状態の液中においては、たとえば  $\text{Pt}_{28}$  は数時間程度で粒子が凝集し、触媒活性の大幅な低下が見られる。一方、メソポーラスカーボン担

持させると、液中で攪拌 2 週間後も活性が保持されることが判明した。担体が導電性カーボンであるため、そのまま燃料電池用の電極触媒として利用できる。電位掃引による耐久性試験においても良好な結果を示している。また、後に述べる水素化反応等の触媒反応 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7419) へも応用することができ、触媒として安定して機能すること、ろ過で触媒を回収、繰り返しの利用も可能であることを確認している。

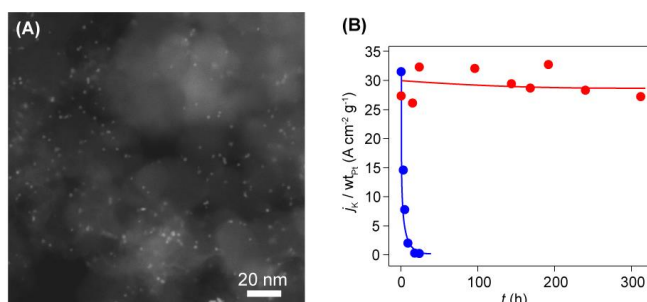


図 15 (A) メソポーラスカーボンに担持した  $\text{Pt}_{28}$  の HAADF-STEM 像, (B) 経過時間に対する ORR 活性の変化 (赤) カーボン担持, (青) 担持なし

### 3. 3 新金属サブナノ粒子の機能創出 (東京工業大学・山元グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

##### 原子数制御された白金サブナノ粒子の触媒活性解明

2-1 にて確立した 1 原子レベルのクラスター構成原子数制御にもとづき、Pt<sub>12</sub> から Pt<sub>20</sub> までの構成原子数の異なる白金サブナノ粒子をフェニルアゾメチン dendrimer 合成し、その酸素還元反応 (ORR) 触媒活性を白金質量あたりの値として比較した。質量あたりの活性を厳密に評価するため、通常の燃料電池触媒活性評価とは異なり、白金の保持量を ng オーダーまで減らした修飾電極を作成した。これにより、酸素やプロトン等の物質移動律速を含まない純粋

な白金質量あたりの活性が評価できる。過塩素酸水溶液 (0.1M) を電解質として用い、回転電極を用いた回転ディスクボルタンメトリー (RDV) 法による酸素還元反応を実施し、流れた電流値を Koutecky-Levich 式で解析することで反応速度を算出した。算出された質量あたりの電流値(触媒反応速度)と、白金触媒の構成原子数の関係をプロットした結果を図 16 に示す。

クラスターの構成原子数ごとに触媒活性は、一定の傾向を示さず、個々で全く異なることが判明した。安定な正二十面構造であることが判っている Pt<sub>13</sub> では他のものよりも活性が低い。対照的に 1 原子少ない Pt<sub>12</sub> では Pt<sub>13</sub> と比較して 2.5 倍の非常に大きな活性が得られている (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089)。その他の構成原子数のクラスターも総じて Pt<sub>13</sub> より高い活性を示した。すなわち、安定な魔法数は触媒活性の向上とは相反していると判断される。特に Pt<sub>17</sub> と Pt<sub>19</sub> は隣接した原子数のクラスターよりも高い活性を示し、確認した範囲では Pt<sub>19</sub> が最も高活性であることが判明した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677)。同様の傾向は市販されている dendrimer-PAMAMG4-OH でも確認されている。ただし、原子精度を持たないことや、内包しているナノ粒子に対する表面保護性が強すぎるため、触媒活性が一部犠牲になっている。

構成原子数の違いによって触媒活性が大きく変動する原因を解明するために分子軌道計算を用いたサブナノ粒子と酸素の反応性についての検討を行った。金属単結晶表面における酸素還元の研究で、酸素原子の基板上への吸着エネルギーとその ORR 反応の触媒活性の相関が明らかにされている。酸素吸着エネルギーが強すぎると、プロトン付加と表面からの生成物の脱離プロセスが律速となるため反応速度が低下する。逆に吸着エネルギーが弱すぎると酸素吸着そのものが起こりにくく、触媒-基質付加体が生成できないのでやはり活性が低下する。その結果、適切な強度の吸着エネルギーが得られる場合に活性が最大になる火山型ダイアグラムとなることが知られている。2-2 で提案されたサブナノ粒子構造のモデルに対して、DFT 法による分子軌道計算 (DMol3) より、表面 3-fold hollow site への各酸素吸着エネルギーを見積もったところ、安定で対称性の高い Pt<sub>13</sub> の正二十面体モデルでは吸着が強すぎるため全体に活性が低くなると予想されている。一方、Pt<sub>12</sub> の C<sub>2v</sub> モデルではエッジ部分への吸着特性が良好であり、活性が高くなることがモデル上で示され、実験結果の強い裏付けとなった。

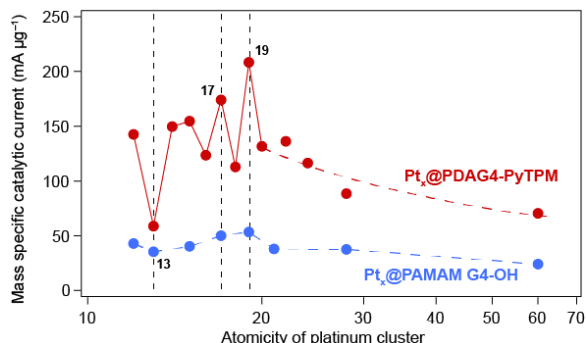


図 16 白金サブナノ粒子の ORR 質量活性、赤：G4-PyTPM により作製 (Pt<sub>12</sub> のみ G4-TPM)、青：PAMAMG4-OH で作製

同様の手法で、Pt<sub>15</sub>, Pt<sub>17</sub>, Pt<sub>19</sub>の構造最適化と酸素に対する活性を評価した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677)。いずれの粒子も、Pt<sub>13</sub>の安定な正二十面体構造がコアであり、そこに付加原子として Pt ダイマーが乗る構造が最安定構造となった。このダイマー部分がエッジサイトのような形状をつくり、例えば Pt<sub>15</sub>では1つ、Pt<sub>17</sub>では2つ、Pt<sub>19</sub>では3つのエッジを持つ構造となる。計算上のモデルではこれらのエッジサイトの ORR 活性が高く、Pt<sub>19</sub>は最もエッジを多く有する構造であることから最も高い活性が発現したと考えられている (図 17)。

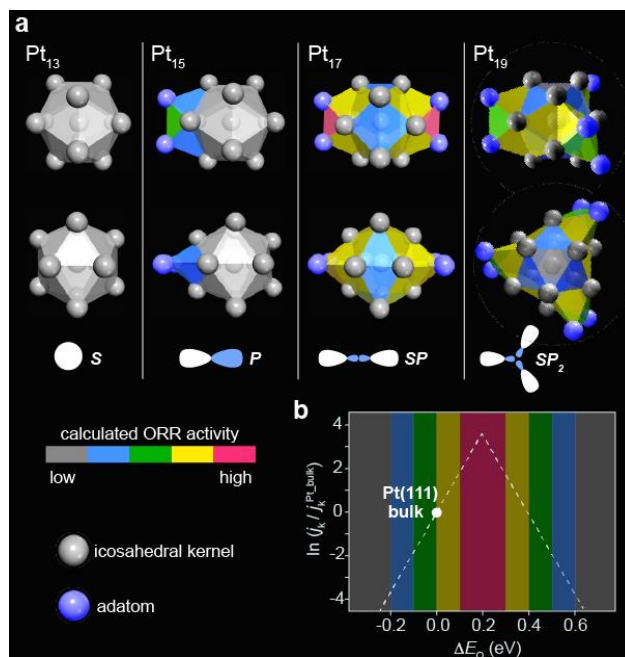


図 17 DFT 計算で最適化された白金サブナノ粒子の構造と、各表面の ORR 活性計算値

このような高い触媒活性を示す Pt<sub>19</sub> についてその構造を、原子分解能を有する球面収差補正 STEM によって観察した。暗視野(HAADF-STEM)にて担体(グラフェン)上の Pt<sub>19</sub> が確認され、計算で示唆されていた 3 エッジ構造を含むことが改めて確認された。

### ロジウム-鉄合金サブナノ粒子の触媒活性解明

フェニルアゾメチンデンドリマー(G4-H<sub>2</sub>TPP)を利用した均一粒径を有するバイメタリックナノクラスターの調製とその触媒能に関する調査を行った。G4-H<sub>2</sub>TPP は枝分かれ部位に錯形成能力の高いイミン部位を有し、総数 60 個の金属イオンを段階的に集積することができる。この現象を利用し、金属は触媒反応でよく用いられるロジウムと安価で入手しやすい鉄を用いて、ナノクラスターを調製した。

ロジウム 32 原子、鉄 28 原子からなるバイメタリックナノクラスターを G4-H<sub>2</sub>TPP による FeCl<sub>3</sub>、RhCl<sub>3</sub> の段階的錯形成、金属塩の NaBH<sub>4</sub> による還元反応を利用して調製した。TEM や XPS、XRF などの測定結果より単一粒径 (1.1±0.2 nm) を有する Rh<sub>32</sub>Fe<sub>28</sub> であることが確認された。本ナノ粒子はロジウムまたは鉄の単一ナノ粒子よりも高い触媒活性を有しており、オレフィン類の水素添加やニトロアレンの還元において有用な触媒系となることが判明した (図 18)。

通常的手法、例えばチオール類の存在下ナノクラスターを合成すると幅広い分布を有するクラスターが生成するので、物性値が一定しな

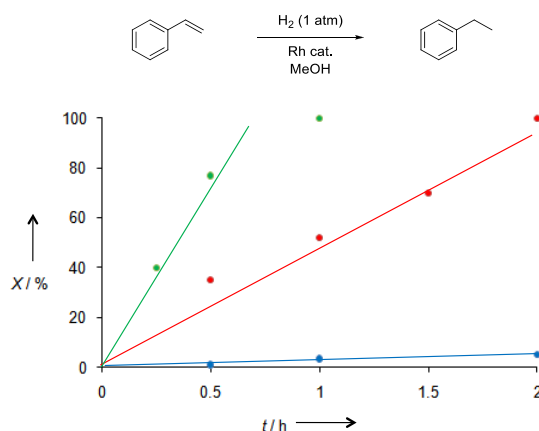


図 18 スチレンの水素化に対する各触媒の変換率 (青: Wilkinson 錯体, 赤: Rh<sub>60</sub>, 緑: Rh<sub>32</sub>Fe<sub>28</sub>)

いという問題点がある。本手法はナノクラスターの物性を再現良く研究する上で重要な知見・手法を提供している。Rh-Fe ナノクラスターにすると触媒能が向上する理由は完全に解明されていないものの、Rh-Fe の隣接した反応場において相乗的な作用で触媒が機能していると考えられる (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5830)。

### 白金-金合金サブナノ粒子の触媒活性解明

確立した一原子制御合成法を、サブナノメートルのバイメタリック粒子における1原子単位の組成制御へ展開した。これまでサブナノサイズの粒子において相分離に基づくコアシェル構造については全く検討されていない。今回、金-白金のバイメタリックサブナノ粒子( $\text{Au}_{60-n}\text{Pt}_n$ ;  $n = 60, 56, 48, 32$ )を精密組成で構築し、触媒活性を比較した。バイメタリック粒子の白金の質量と酸素還元触媒活性の直線関係から白金質量あたりの活性が得られた。白金の原子数と質量活性の相関をプロットすると図 19 のような  $n = 41.5$  で屈曲点を持つ直線関係が得られた。屈曲した直線であることから均一な溶融合金構造ではなく相分離構造を持つことが示唆される。屈曲点は、Au コア/Pt シェルのコアシェル構造における表面白金原子割合とほぼ一致している (55 原子クラスターの表面原子数は 42)。サブナノ領域の粒子でコアシェル構造を持つことを初めて明らかにできた。

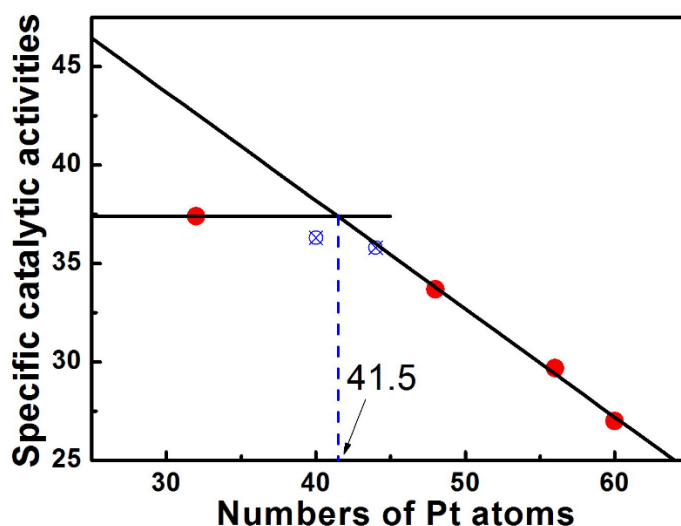


図 19 (a)  $\text{Pt}_{12}$ ,  $\text{Pt}_{13}$  の酸素飽和下における RDV, (b) 白金質量と ORR 活性の相関

### 担持白金サブナノ微粒子触媒の応用

メソポーラスカーボンに担持し安定化した白金サブナノ粒子は燃料電池としてのみならず有機反応の触媒としても極めて高活性である。たとえばスチレンの水素化反応においては従来報告されている種々の錯体、微粒子触媒と比較して室温にて最も高い金属原子あたりの TOF (Turn Over Frequency) を達成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7419)。電子吸引基の付加したオレフィン触媒表面での接触水素化において不活性であるが、サブナノ粒子触媒では活性が殆ど低下せず反応が進行したことは特筆すべき点である。



オレフィンの水素添加反応は工業的に用いられている非常に重要な反応であり、そのメカニズム解明のため非常に活発に研究が行われている(図 20)。中でも、1 nm 以下の粒子は通常のコロイド粒子のような活性面を持たず、どのような触媒活性を示すか興味を持たれる。しかし、原子数レベルの精密さでサブナノサイズの金属触媒による水素添加反応を検討した例はない。今回、我々は 2.2 nm の白金ナノ粒子と Pt<sub>12</sub> によるオレフィンの水素添加反応の触媒活性を比較した(表 1)。この結果は、白金触媒を用いた温和な条件下でのオレフィンの水素添加反応において世界最高の TOF (Turnover frequency) 値である(表 1)。常温常圧下でのオレフィンの水素添加反応は触媒の表面構造に依存しないと考えられており、サイズの減少とともに触媒活性が低下すると報告するグループもある。そのような現状を踏まえ、今回の Pt<sub>12</sub> の高い触媒活性は先例を覆す非常に興味深い結果であるといえる (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7419)。

さらに本触媒を還元的アミノ化反応へと応用した。通常、白金触媒は水素添加反応においてアミンにより触媒表面が被毒され触媒活性を失ってしまう。一方、本 dendro-mer 内包白金 SNCs 触媒を用いた場合、配位能の高いアルキル基の置換したアミンを基質に用いた場合も触媒活性を失うことなく還元的アミノ化反応が進行することがわかった。2.2 nm の触媒と反応の経時変化を比較したところ、SNCs は触媒活性を失うことなくほぼ 100% の変換率で反応を進行させることがわかった(図 21)。この耐被毒性は実際 dendro-mer の内包効果によるものか、触媒のサイズ効果によるものなのかはまだはっきりとしていないが、本触媒の有用性を示す興味深い特性である (*Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15919)。

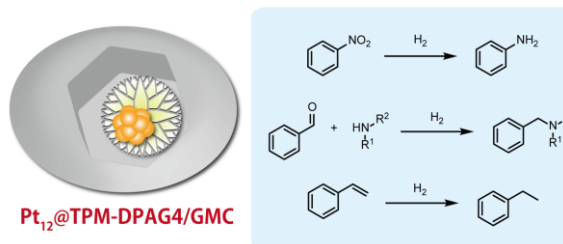


図 20 白金サブナノ粒子による水素化反応。

表 1 オレフィン水素添加反応の TOF 値 [Pt atom<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>].

Entry	Substrate	Pt <sub>12</sub> @TPM G4 <sup>[a]</sup> /GMC	Pt (2.2 ± 0.8 nm) <sup>[a]</sup> /GMC
1		1350	473
2		800	18
3	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (alkene)	5850	4800
4		203	13

[a] The TOFs were corrected for the total metal content and were determined by GC analysis using anisole as an internal standard.

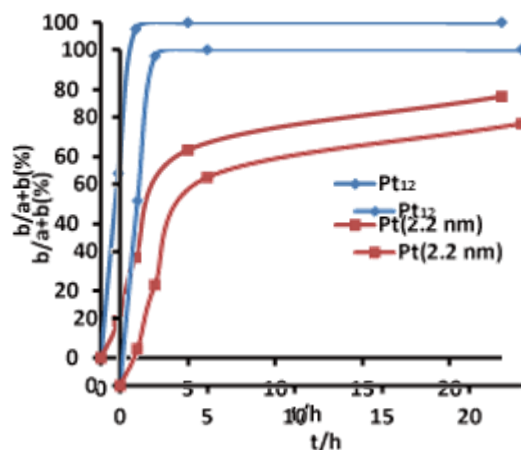


図 21 還元的アミノ化反応における反応の経時変化。

## 金属サブナノ粒子を用いたメモリ素子

フェニルアゾメチン dendrimer が集積する金属錯体の原子数を規定出来る点と、その内部で生成したサブナノ粒子を安定に保持出来る点を活用して、電極上における金サブナノ粒子内包薄膜のその場生成と、AFM 電流同時測定を用いた I-V 測定を行った。前駆体である 14 当量の  $\text{AuCl}_3$  を集積したフェニルアゾメチン dendrimer (DPAG4) をスピコートによって ITO 電極基板にキャストし 50 nm の膜を作成した。紫外光照射によって Au 粒子に変換した状態を HAADF-STEM で観察したところサイズ分散の無い粒径 1.0 nm の粒子が観察された。

このキャスト膜表面を AFM にて形状観察したところ、10  $\mu\text{m}$  四方の範囲でラフネス 10 nm 程度の凹凸がみられたものの、大きな欠陥は確認されなかった。ピンホール等の欠陥が無い位置を選択し、探針と基板との間の I-V 計測を行ったところ、印加電圧によって電気抵抗が変化する抵抗可変型メモリ挙動が観測された (図 22)。対照的に Au 粒子を含まない膜では全く電流が見られなかったことから、Au サブナノ粒子がメモリ素子として機能することが確認された (*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1269)。

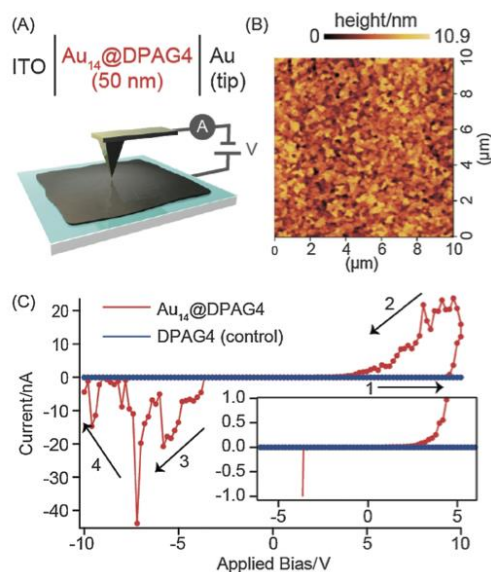


図 22  $\text{Au}_{14}$  を内包した dendrimer (G4-pPh) 薄膜の抵抗可変メモリ特性

ピンホール等の欠陥が無い位置を選択し、探針と基板との間の I-V 計測を行ったところ、印加電圧によって電気抵抗が変化する抵抗可変型メモリ挙動が観測された (図 22)。対照的に Au 粒子を含まない膜では全く電流が見られなかったことから、Au サブナノ粒子がメモリ素子として機能することが確認された (*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1269)。

## dendrimer 内部空間の形状選択機能開拓

クラスターを dendrimer の内部空間で精密に合成できるようになると、選択性の高い触媒や、さらにはクラスターの構造をより積極的にデザインできるようになると期待される。そのために、 dendrimer ナノ空間の利用が重要になると考えられるため、予備的な研究として dendrimer 内部空間の可視化とその特性評価を目的とした研究を実施した。空間に基づく分子認識の原理は生体において酵素触媒反応や抗原-抗体形成などの機能に欠かせないものである。一方で、人工の高分子や超分子を用いて同様の分子包摂を実現し、基質の形状選択性やドラッグデリバリー等の物質選択輸送への活用を目指すホスト-ゲスト化学も広く研究されてきた。あらゆる形、大きさ、電気双極子などの分子の特徴を鋭敏に見分けることができ、わずかな違いを大きな親和性の差として取り出す事ができるホスト分子の創製はこの分野の研究において大きな目標の一つである。しかしとりわけ、1 nm を超えるような比較的大きなゲスト分子の認識には困難な課題が存在する。その理由は、まずホスト分子内にコンフォメーションを固定してゲスト分子取り込むことが難しいということが挙げられる。大きなゲスト分子を認識するためには分子量が 10,000 を超えるような大きなホスト分子が必要であるが、溶液中などで一定の形状に保つにはかなり硬いフレーム構造が必要である。上手くゲストを一定のコンフォメーションで取り込めたとしても、次にホスト内部の内壁でゲスト分子の表面形状を認識するためには、離れた認識サイトを連動させる必要があります。これまでの報告は、比較的原始的なサイズ排除や、特定の官能基を基盤とした水素結合やイオン結合などの”点”認識を多重化した系など比較的認識しやすい系がほとんどであった。我々は単一構造の樹状高分子である dendrimer を用いた分子形状認識を検討した。

ポルフィリン錯体の可逆な軸配位を基軸として、様々な形状を持ったピリジン誘導体の会合定数を調査したところ、ある特定の形状のものだけが dendrimer 型ホストに対してのみ強い親和性を示すことが明らかとなった。G4-ZnTPP とピリジン誘導体の会合体の構造を NMR 等で検討したところ、ゲスト分子の配座がホスト分子のキャビティ内で固定され、安定な錯体となっている

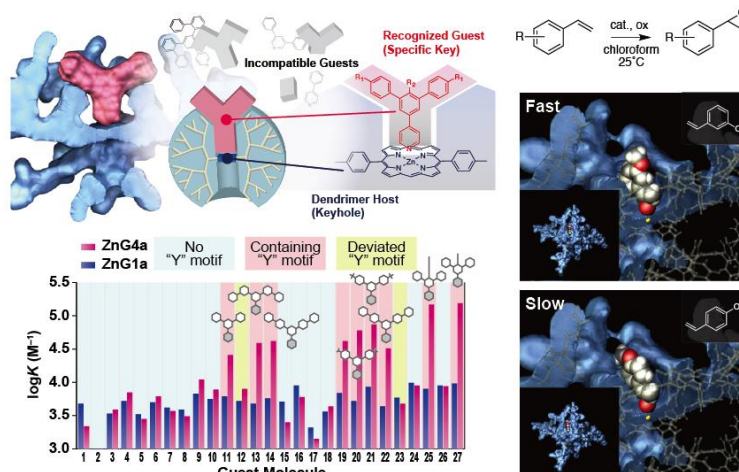


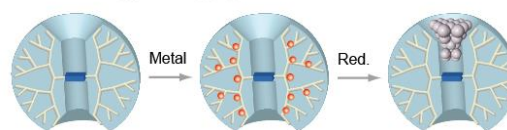
図 23 dendrimer 内部空間による分子認識と触媒反応における精密形状選択性の発現

ことが判明した (*Nature Commun.* **2013**, *4*, 2581)。このゲスト分子には軸配位に寄与するピリジン以外の極性置換基は全くなく、上半分は芳香環とアルキル基のみから成っている。それにも関わらず、熱量測定からピリジン部位とそれ以外の部分の会合エンタルピーに対する寄与は共に約 30 kJ/mol とほぼ同等である。芳香環などが関与する CH/ $\pi$  や  $\pi/\pi$  相互作用の寄与は一結合あたり数 kJ/mol と言われており、30 kJ/mol ものエンタルピー利得からは、非常に大きなホスト-ゲスト間の接触が示唆される。

この分子認識系の最も大きな特徴は協同性の発現にある。4-フェニルピリジン(1)はピリジン部分のみが dendrimer 内のポルフィリン錯体と軸配位し、会合体を形成しますが上半分のフェニル基は会合に全く関与しない。そのフェニル基の p-位に長鎖アルキルを修飾した2のピリジン誘導体も会合定数は無置換のピリジンと大差なく、アルキル基も殆ど分子間相互作用に関与していないように見える。一方、Y 字形状のフェニルピリジン誘導体はキャビティと良く相互作用し無置換ピリジンよりも高い会合定数を示す。これに同様の長鎖アルキルを修飾すると、こちらは対照的にさらなる会合定数の大きな増加が確認され、大きなエンタルピー利得が得た。すなわち、同じ位置に修飾されたアルキル基であっても、前段階の Y 字形状が認識されて初めて相互作用が発現するという点で、分子の離れた部位であるのにも関わらず認識機構が連動しているということを示しており、生体における”induced-fit”と類似の現象が起きていると考えられる。適度な堅さと柔らかさ(可動性)を兼ね備えることで、タンパク類似の協同効果の発現に至り、形状認識能とホスト-ゲスト親和性が実現したと考えられる。

この特異空間を用いて実際に触媒基質選択性の発現にも成功している。オレフィンのエポキシ化などに活性を有するルテニウムポルフィリンをコアに導入した dendrimer を触媒として用い3つの異なるメトキシシチレン(o, m, p)のエポキシ化を検討した

#### クラスター形状の誘導



#### 形状選択的クラスター触媒

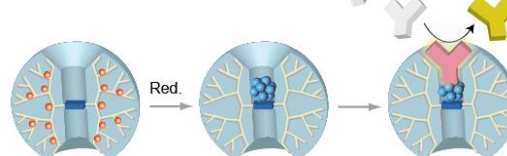


図 24 原子数だけでなく形も制御可能な自在メタロシステム構築に向けた展望

ところ、デンドリマー内のルテニウムポルフィリンはデンドリマーを持たない素の状態のテトラフェニルポルフィリンとは異なる基質に対する選択性を有していることが判明した。

今後、クラスター触媒の基質選択性発現や、生成物の選択性、活性そのもののモジュレーションなど、新しい展開が期待される。(図 24)

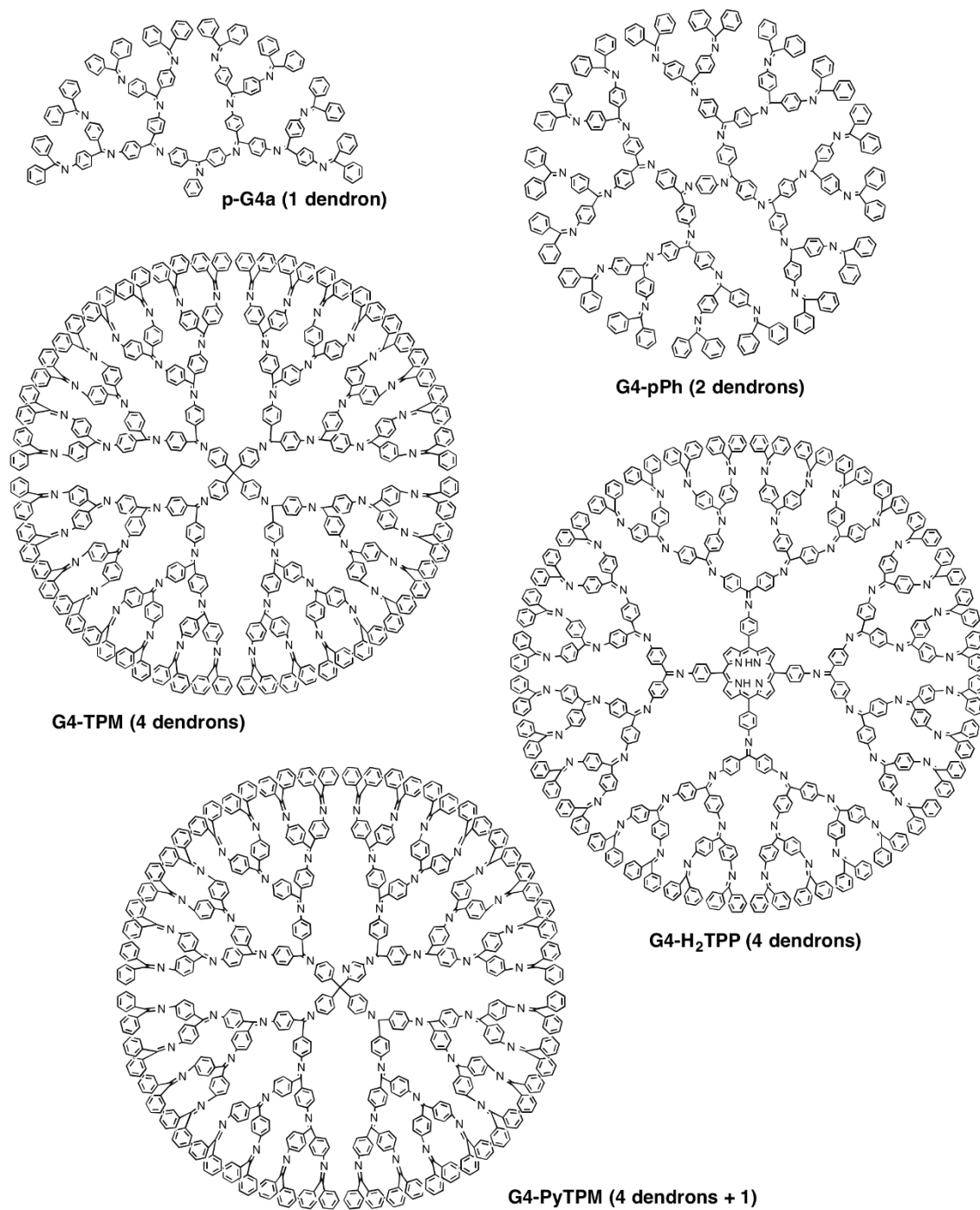


図 25 本研究で用いたデンドリマーの構造 (第四世代)

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 3件、国際(欧文)誌 30件)

[国際]

<平成 23 年度>

1. Takane Imaoka, Yuki Kawana, Kimihisa Yamamoto, "Copper-Containing Bimetallic Complexes as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidative Coupling Polymerization", *Polym. Adv. Technol.*, 22, 1261-1265, 2011
2. Yousuke Ochi, Kozue Sakurai, Keisuke Azuma, Kimihisa Yamamoto, "Phenylazomethine Dendrimers with Soft Aliphatic Units as Metal-Storage Nanocapsules and Their Self-Assembled Structures", *Chem. Eur. J.*, 17, 800-809, 2011 [Cover of the Issue]
3. Ikuse Nakamura, Yoshinori Yamanoi, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Hiroshi Nishihara, "A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 5830-5833, 2011 [Frontispiece]
4. Takane Imaoka, Makoto Katsurayama, Yoshinori Yamanoi, Hiroshi Nishihara, Kimihisa Yamamoto, "Solubilization of a  $\pi$ -conjugating hydrophobic dendrimer in aqueous media", *Macromol. Rapid. Commun.* 33, 683-687, 2012
5. Albrecht Ken, Pernites Roderick, Felipe Mary Jane, Advincula Rigoberto C., Kimihisa Yamamoto, "Patterning Carbazole-Phenylazomethine Dendrimer Films", *Macromolecules* 45, 1288-1295, 2012
6. Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, "Control of Singlemolecular Nanodot Patterns of Phenylazomethine Dendrimers by Statistical Simulation", *Langmuir*, 28, 2965-2970, 2012

<平成 24 年度>

7. Takane Imaoka, Naoki Inoue, Kimihisa Yamamoto, "Electron-transfer through potential gradient based on a dendrimer architecture", *Chem. Commun.*, 48, 7235-7237, 2012 [Cover of Issue]
8. Takane Imaoka, Hiroaki Ueda, Kimihisa Yamamoto, "Enhancing the Photoelectric Effect with a Potential-Programmed Molecular Rectifier", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 8412-8415, 2012
9. Hirokazu Kitazawa, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, "Synthesis of a Dendrimer Reactor for Clusters with a Magic Number", *Chem. Lett.*, 41, 828-830, 2012
10. Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, "Preparation of Carbon Nanotubes Using Iron Oxide (III) Nanoparticles Size-Controlled by Phenylazomethine Dendrimers", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, 23, 223-226, 2012
11. Ken Albrecht, Yuto Kasai, Yasunori Kuramoto, Kimihisa Yamamoto, "A fourth-generation carbazole-phenylazomethine dendrimer as a size-selective host for fullerenes", *Chem. Commun.*, 49, 865-867, 2013 [Back Cover]

<平成 25 年度>

12. Takane Imaoka, Naoki Inoue, Kimihisa Yamamoto, "Extended Potential-gradient Architecture of a Phenylazomethine

- Dendrimer”, *Org. Lett.*, 15, 1810–1813, 2013 [Highlighted in journal TOP page]
13. “Deposition of the Monodispersed Pt Nanodots on a Substrate by Using the Pt Nanoparticle-Containing Dendrimer Micelle Aqueous Solution” Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 24, 214–218, 2014
  14. Masaki Takahashi, Takane Imaoka, Yushi Hongo, Kimihisa Yamamoto, “Formation of a Pt<sub>12</sub> Cluster by Single-Atom Control That Leads to Enhanced Reactivity: Hydrogenation of Unreactive Olefins”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 7419–7421, 2013
  15. Ken Albrecht, Yuto Kasai, Yasunori Kuramoto, Kimihisa Yamamoto, “Dynamic control of dendrimer-fullerene association by axial coordination to the core”, *Chem. Commun.*, 49, 6861–6863, 2013
  16. Norifusa Satoh, Toshio Nakashima, Kimihisa Yamamoto, “Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania”, *Sci. Rep.*, 3, 1959, 2013
  17. Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, Saori Omura, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, “Magic Number Pt<sub>13</sub> and Misshapen Pt<sub>12</sub> Clusters: Which One is the Better Catalyst?”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 13089–13095, 2013
  18. Masashi Takahashi, Takane Imaoka, Yushi Hongo, Kimihisa Yamamoto, “Highly-Active and Poison-Tolerant Pt<sub>12</sub> Sub-nanocluster Catalyst for Reductive Amination of Aldehydes with Amines” *Dalton Trans.*, 42, 15919, 2013
  19. Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, “Deposition of gallium oxide nanodots prepared from metal-assembling dendrimer molecules isolated by the spacing of the nonmetal-assembling dendrimer molecules in the two-dendrimers mixture monolayer”, *Polym. Adv. Technol.*, 24, 903–908, 2013
  20. Takane Imaoka, Yuki Kawana, Takuto Kurokawa, Kimihisa Yamamoto, “Macromolecular semi-rigid nanocavities for cooperative recognition of specific large molecular shapes”, *Nature Commun.*, 4, 2581, 2013

<平成 26 年度>

21. Takane Imaoka, Mayu Fushimi, Atsushi Kimoto, Yukiyasu Okamoto, Kensaku Takanashi, Kimihisa Yamamoto, “A Resistive Switching Memory based on Size-controlled Gold 1nm-particles”, *Chem. Lett.*, 43, 1269–1271, 2014
22. Ken Albrecht, Hideyuki Higashimura, Kimihisa Yamamoto, “Synthesis and Properties of Nitrogen-Introduced Phenylazomethine Dendrimer”, *Synthetic Communications*, 44, 2239–2247, 2014
23. Ken Albrecht, Noriko Sakane, Kimihisa Yamamoto, “Stepwise radial complexation from the outer-layer to the inner-layer of the dendritic ligand: Phenylazomethine dendrimer with an inverted coordination sequence”, *Chem. Commun.*, 50, 12177–12180, 2014

24. Ken Albrecht, Noriko Sakane, Yusuke Inomata, Kimihisa Yamamoto, "Effect of the Core Structure on the Sequential Coordination of Phenylazomethine Dendrimer", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 25, 133-139, 2015
25. Takane Imaoka, Noriko Bukeo, Kimihisa Yamamoto, "A Self-Assembling Dendritic Reactor: Versatile Formation of Characteristic Patterns with Nanoscale Dimension", *Macromol. Rapid Commun.*, 36, 616-620, 2015 [Backcover]
26. Ken Albrecht, Kenichi Matsuoka, Katsuhiko Fujita and Kimihisa Yamamoto, "Carbazole Dendrimers as Solution-Processable Thermally Activated Delayed-Fluorescence Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5677-5682, 2015

<平成 27 年度>

27. Takane Imaoka, Hiroki Kobayashi, Makoto Katsurayama, Kimihisa Yamamoto, "A potential gradient along the layer-by-layer architecture for electron transfer rectification", *Dalton Trans.*, 44, 15116-15120, 2015 [Themed issue: New Talent: Asia-Pacific]
28. Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, Kimihisa Yamamoto, "Finding the Most Catalytically Active Platinum Clusters With Low Atomicity", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 9810-9815, 2015 [Frontispiece, 鉄鋼新聞 7 月 29 日 朝刊に掲載]
29. Ken Albrecht, Noriko Sakane, Yusuke Inomata, Kimihisa Yamamoto, "Effect of the Core Structure on the Sequential Coordination of Phenylazomethine Dendrimer", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 25, 133-139, 2015
30. Takane Imaoka, Hiroki Kobayashi, Makoto Katsurayama, Kimihisa Yamamoto, "A potential gradient along the layer-by-layer architecture for electron transfer rectification", *Dalton Trans.*, 44, 15116-15120, 2015 [Themed issue: New Talent: Asia-Pacific]

[国内]

<平成 23 年度>

1. Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, "Precise Synthesis of Metal Clusters in a Dendrimer Template", *高分子*, 60, 382-385, 2011
2. Yousuke Ochi, Kimihisa Yamamoto, "Nanotechnology opened by molecular Christmas tree", *化学*, 66, 72-73, 2011

<平成 24 年度>

3. 山下アルブレヒト建、山元公寿, "デンドリマーとエレクトロニクス", *高分子論文集*, 69, 251-259, 2012

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

<平成 23 年度>

1. Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, "Fine-controlled Metal Assembly In Dendrimers", *Designing Dendrimers*, Chapter 10, 303-339, Published 2011 by John Wiley & Sons, Inc.

<平成 25 年度>

2. Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, "Precision Synthesis of Subnanoparticles Using Dendrimers as a Superatom Synthesizer", *Acc. Chem. Res.*, 47, 1127-1136, 2014

<平成 26 年度>

3. アルブレヒト建、山元公寿, 高分子ナノテクノロジーハンドブック 最新ポリマーABC 技術を中心として, 西敏夫 編集代表, NTS, デンドリマー、アルブレヒト建、山元公寿, 第 2 編 5 章 5 節, P. 459-464, 2014

(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 16 件、国際会議 30 件)

[国内]

<平成 23 年度>

1. 山元公寿(東京工業大学)、“メタロデンドリマーの合成と応用”、高分子・ハイブリッド材料研究センター、2011 PHyM シンポジウム、仙台、2011 年 6 月 17 日
2. 今岡享稔(東京工業大学)、“プログラム可能な電子勾配による化学過程の精密制御”、関東高分子若手研究会 サマーキャンプ 2011、千葉県館山市、2011 年 8 月 6 日
3. 今岡享稔(東京工業大学)、“電子勾配を活用した精密分子機能の創出”、第 5 回 GCOE 有機若手ワークショップ、京都大学北部キャンパス、2011 年 9 月 13 日
4. 山元公寿(東京工業大学)、“Metallochemistry の創成に向けて：分子リアクターを利用した精密無機金属合成”、有機合成化学協会中国四国支部奨励賞受賞講演会並びに特別招待講演会、広島、2011 年 11 月 19 日
5. 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーリアクターを用いた新元素戦略”、筑波大学戦略(A)若手啓発シンポジウム、筑波、2012 年 3 月 6 日
6. Takane Imaoka(東京工業大学)、Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Vector control of electron transfer through potential-programmed dendrimers (Asian international symposium)”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 26 日

<平成 24 年度>

7. アルブレヒト建(東京工業大学)、“剛直樹状高分子のポテンシャルプログラミング”、高分子・ハイブリッド材料研究センター(PHyM)若手フォーラム、東北大学片平キャンパス、2012 年 12 月 21 日
8. 山元公寿(東京工業大学)、“ $\pi$  共役分子ポテンシャルプログラミング”、平成 24 年度名古屋コンファレンス、名古屋大学、2013 年 3 月 11 日
9. 今岡 享稔(東京工業大学)、山元 公寿(東京工業大学)、“金属サブナノ粒子触媒の精密テンプレート合成”、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学 びわこくさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
10. 山元公寿(東京工業大学)、“ナノスケールの反応器による精密ナノ粒子合成”、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013 年 3 月 27 日

<平成 25 年度>

11. 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーリアクターを利用した精密無機金属合成”、第 80 回高分子若手研究会、関西セミナーハウス 修学院きらら山荘、2013 年 7 月 27 日
12. 今岡享稔(東京工業大学)、“原子数が規定された超精密サブナノ粒子の自在構築”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2014 年 3 月 27 日



13. アルブレヒト建(東京工業大学)、“Creating Dendritic Structure with Potential Gradient”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2014 年 3 月 29 日

<平成 26 年度>

14. アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendrimer のポテンシャル勾配制御”、アライアンス第二回若手研究会、大阪大学 吹田キャンパス、2014 年 11 月 27 日
15. 今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“精密金属集積と配位空間のシナジーによる準安定クラスターの構築”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日

<平成 27 年度>

16. アルブレヒト建(東京工業大学)、“剛直樹状高分子のポテンシャルプログラミングと応用展開”、高分子研究発表会(神戸)、兵庫県民会館、2015 年 7 月 17 日

[国際]

<平成 23 年度>

1. \*Kimihiya Yamamoto (東京工業大学)、“Fine-controlled Metallodendrimers”、the 7th International Dendrimer Symposium (IDS7)、Washington D.C. (USA)、2011 年 6 月 26 日
2. Kimihiya Yamamoto (東京工業大学)、“Synthesis of Fine-controlled metallodendrimers”、the American Chemical Society (ACS) National Meeting、Denver(USA)、2011 年 8 月 28 日
3. Takane Imaoka (東京工業大学)、“Potential-Programmed Dendrimers for Fine Control of Chemical Reactions”、14th Asian Chemical Congress 2011 (14ACC)、Bangkok(Thailand)、2011 年 9 月 8 日
4. \*Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis of Sub-nano Metal Particle Using Dendrimer Box”、IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI)、Shanghai(China)、2011 年 10 月 16 日

<平成 24 年度>

5. Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Phenyazomethine Dendrimers as a Molecular Reactor”、9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds、Fukuoka, Japan、2012 年 8 月 13 日
6. Takane Imaoka(東京工業大学)、“Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Subnanometre Size-specific Platinum Clusters”、17th Malaysian Chemical Congress (17MCC)、Kuala Lumpur, Malaysia、2012 年 10 月 16 日
7. Takane Imaoka(東京工業大学)、“Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Subnanometre Size-specific Platinum Clusters”、Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC)、Siem Reap, Cambodia、2012 年 10 月 20 日
8. Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Formation of Subnano Pt Particles using a Dendrimer Reactor”、2nd International Conference on Nanotek and Expo” (Nanotek-2012)、Philadelphia Center City, USA、2012 年 12 月 3 日
9. Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Subnano-size metal particles in a dendrimer reactor”、Third International Conference on Multifunctional、Hybrid and Nanomaterials、Hilton Sorrento Palace, Italy、2013 年 3 月 4 日

<平成 25 年度>

10. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Metallo dendrimers as a Molecular Reactor”、5th Gratama Workshop、東京工業大学 蔵前会館、2013 年 5 月 29 日
11. Takane Imaoka(東京工業大学)、“Precise Synthesis of Monodisperse Subnanoparticles”、Japan-China Joint Coordination Chemistry Symposium for Young Scientists on Advanced Coordination Materials、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター、2013 年 6 月 15 日
12. \*Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Dendrimer Reactor for Fine-Controlled Synthesis of Subnano Particles”、8th International Dendrimers Symposium(IDS8)、Hotel Convencio, Madrid, Spain、2013 年 6 月 25 日
13. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Fine-controlled Metal-assembling Using a Dendrimer Reactor”、2013 International Conference on Self-assembled Functional Materials、Southeast University, Nanjing, China、2013 年 7 月 6 日
14. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Fine-controlled Metal-assembling Using a Dendrimer Reactor”、The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013、東大寺総合文化センター、2013 年 11 月 26 日
15. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Fine-controlled Metal-assembling Using a Dendrimer Reactor”、Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation、Hiroshima University、2014 年 3 月 10 日

<平成 26 年度>

16. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis of Fine-controlled Metal-Particles Using a Dendrimer Reactor”、BIT’s 3rd Annual World Congress of Advanced Materials 2014、Chongqing Yuelai International Conference Center, China、2014 年 6 月 6 日
17. Ken Albrecht(東京工業大学)、Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis of fine-controlled subnano-size particles using metallo dendrimers”、248th ACS National Meeting & Exposition、San Francisco, USA、2014 年 8 月 14 日
18. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis of fine-controlled metal particles using a dendrimer reactor”、3rd International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering、Hilton San Antonio Airport, U.S.A.、2014 年 10 月 6 日
19. \*Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Fine-Controlled Metal-Assembling Using a Dendrimer Reactor”、10th IUPAC International Conference on NMS、Glory Hotel, Zhengzhou, China、2014 年 10 月 14 日
20. Takane Imaoka(東京工業大学)、Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Cooperative Recognition of Molecular Shapes based on a Semi-rigid Dendritic Architecture”、18th Malaysian International Chemical Congress (18MIICC)、Kuala Lumpur, Malaysia、2014 年 11 月 3 日
21. Takane Imaoka(東京工業大学)、Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Cooperative Recognition of Molecular Shapes based on a Semi-rigid Dendritic Architecture”、Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC)、Hanoi, Vietnam、2014 年 11 月 7 日
22. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis of sub nano-size metal particles using a nano-reactor”、4th International Conference on Nanotek & Expo、San Francisco, USA、2014 年 12 月 1 日
23. Ken Albrecht(東京工業大学)、“Creating Dendritic Structure with Potential Gradient”、94th CSJ annual meeting, Asian International Symposium、Nagoya, Japan、

2014年3月29日

<平成27年度>

24. Takane Imaoka(東京工業大学)、”Precise Synthesis of Monodisperse Subnanoparticles”、The Third China-Japan Joint Symposium on Inorganic and Nanomaterial Science、Beijing, China、2015年6月6日
25. \*Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、”Synthesis of Subnano-Metal-Particles using a Dendrimer Reactor”、9th International Dendrimer Symposium(IDS9)、Montreal, Canada、2015年7月14日
26. Kimhiya Yamamoto(東京工業大学)、”Synthesis of sub nano-size metal particles using a nano-reactor”、Nanotechnology Congress & Expo、Frankfurt, Germany、2015年8月11日
27. \*Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Dendrimer Reactor for Synthesis of Subnano Metal Particles”、16th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes(MMC-16)、Wroctaw, Poland、2015年8月13日
28. Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Dendrimer Reactor for Synthesis of Sub-Nano Particles”、BIT’s 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology 2015、Xian, China、2015年9月24日
29. Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Precision Synthesis of Metal Particles with Atomicity Using a Dendrimer Reactor”、11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII)、Qinhuangdao, China、2015年10月14日
30. Kimhiya Yamamoto(東京工業大学)、“SYNTHESIS OF SUBNANO-SIZE METAL PARTICLES USING A NANO-REACTOR”、10th CJSMCC、Fuzhou, China、2015年10月24日

② 口頭発表 (国内会議 101件、国際会議 5件)

[国内]

<平成23年度>

1. 今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ポテンシャル勾配を有する dendrimer の創製”、第60回 高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25日
2. 大村沙織(東京工業大学)、“精密合成された白金クラスター触媒の構造”、錯体化学若手の会関東支部勉強会、東京大学本郷キャンパス、2011年6月25日
3. 平野勲(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendrimer の自己集積ナノドットパターンニング制御”、日本化学会第5回関東支部大会、東京農工大学小金井キャンパス、2011年8月31日
4. 本郷悠史(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer を鋳型とする精密白金ナノ粒子の合成とその触媒能”、第63回コロイドおよび界面化学討論会、京都大学吉田キャンパス、2011年9月8日
5. 大村沙織(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、Chun Wang Jae(国際基督教大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer を鋳型として合成した白金ナノクラスターの構造と触媒活性”、第61回 錯体化学討論会、岡山理科大学、2011年9月18日
6. アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子のポテンシャルプログラミング”、第60回 高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011年9月28日
7. 今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“樹状骨格に沿った電子勾配による電子移動の制御”、第60回 高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011年9月29日

8. 東佳祐(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“新規液晶 dendrimer の合成と組織化挙動”、第 60 回 高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011 年 9 月 30 日
9. 本郷悠史(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer で鋳型合成された精密白金サブナノ微粒子”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 日
10. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendrimer のナノドットパターンニング制御”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 日
11. 康凌晨(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“Au-Pt Bimetal Assembly in Phenylazomethine Dendrimer”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 日
12. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“魔法数クラスターを目指した dendrimer カプセルの合成”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 日
13. 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ポテンシャル勾配を有する樹状  $\pi$  電子骨格の創製”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 26 日
14. 岡本行勉(東京工業大学), 東佳祐(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“末端液晶 dendrimer の合成と自己組織化”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 26 日
15. 中原秀徳(東京工業大学), 大村沙織(東京工業大学), 本郷悠史(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer 内包精密白金ナノ粒子の触媒活性とバイメタリックナノ粒子の展開”、日本化学会第 93 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 日
16. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendrimer のポテンシャルプログラミング”、日本化学会第 94 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 27 日
17. 藏本泰式(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer キャビティーを利用したフラレン分子認識”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 27 日
18. 大村沙織(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“精密白金サブナノクラスター触媒の構造と電子状態”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 27 日
19. 黒川拓都(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子による分子形状認識”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 27 日
20. 東佳祐(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer を基盤とした有機-金属ハイブリッド液晶の合成”、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 27 日

<平成 24 年度>

21. 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“電子勾配を有する樹状骨格の配列化による電子移動制御”、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
22. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“逆ポテンシャル勾配を有するフェニルアゾメチン dendrimer の創製”、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
23. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェ

- ニルアゾメチンデンドリマーの単分子ドットパターン”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 19 日
24. アルブレヒト建(東京工業大学), 藏本泰式(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子によるフラーレンの分子認識”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 19 日
  25. 中原秀徳(東京工業大学), 今岡享稔, 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーに内包された精密白金ナノ粒子とバイメタリックナノ粒子の触媒活性”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 19 日
  26. 岡本行勉(東京工業大学), 東佳祐(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“液晶性メタロデンドリマーの自己組織化挙動”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 20 日
  27. 今岡享稔(東京工業大学), 本郷悠史(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“原子数制御された白金クラスター担持触媒の創製”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 20 日
  28. 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーと架橋分子を用いた超分子ポリマーの創製”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 21 日
  29. 康凌晨(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマー内包 Au-Pt バイメタリック粒子の創製”、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 21 日
  30. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを用いた精密白金クラスターの合成と触媒活性”、錯体化学会第 62 回討論会、富山大学、2012 年 9 月 21 日
  31. 今岡享稔(東京工業大学), 本郷悠史(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマー内包白金サブナノクラスターの担持による触媒安定化”、第 110 回触媒討論会、九州大学伊都キャンパス、2012 年 9 月 26 日
  32. 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“金属サブナノ粒子触媒の精密テンプレート合成”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
  33. 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“高耐久精密白金サブナノクラスター触媒”、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
  34. 岡本行勉(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“新規末端液晶性デンドリマーの合成と自己組織化”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
  35. 加藤悠登(東京理科大学), 黒川拓都(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーによる分子形状認識”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
  36. 中原秀徳(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマー内包精密白金-ガリウムナノ粒子の酸素還元触媒活性”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
  37. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直な  $\pi$  共役デンドリマーによるフラーレンの分子認識”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
  38. 康凌晨(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマー内包 Au-Pt バイメタリックナノ粒子の創製”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日

39. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“「魔法数」Pt13 クラスタと Pt12 クラスタの構造と触媒活性”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
40. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“水素添加反応における高活性白金サブナノクラスター触媒”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 24 日
41. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型としたサブナノ金属ドットパターン”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
42. 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“精密金属集積能を持つ超分子ポリマーの創製”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
43. 黒川拓都(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“分子形状認識能を持つポルフィリンコアデンドリマーによる反応制御”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
44. 土屋翔吾(東京理科大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“精密白金クラスターの質量分析”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
45. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ポテンシャル勾配を有する樹状高分子の創製”、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013 年 3 月 27 日

<平成 25 年度>

46. 今岡享稔(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金クラスターの構成原子数制御による触媒活性への影響”、第 62 回高分子年次大会、京都国際会館、2013 年 5 月 30 日
47. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直なデンドリマーキャビティを利用した分子認識”、第 62 回高分子年次大会、京都国際会館、2013 年 5 月 31 日
48. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直なデンドリマーキャビティを利用した分子認識”、第 62 回高分子討論会、金沢大学 角間キャンパス、2013 年 9 月 12 日
49. 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“燃料電池における白金の大幅削減に向けた触媒の極限微小化”、第 62 回高分子討論会、金沢大学 角間キャンパス、2013 年 9 月 12 日
50. 平野勲(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーにより合成されたサブナノ金属および金属酸化物を内包するシリカ複合材料”、第 62 回高分子討論会、金沢大学 角間キャンパス、2013 年 9 月 13 日
51. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“特異的触媒活性の発見を目指した特定原子数白金クラスターの探索”、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学 千原キャンパス、2013 年 11 月 2 日
52. 中道明希(東京工業大学), 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを鋳型として合成された白金サブナノクラスターの水素添加反応触媒活性”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 27 日
53. 平林勇輝(東京工業大学), 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーを用いた 超分子型金属

- 配列テンプレートの創製”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 28 日
54. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“配位子保護された白金サブナノクラスターの構造評価”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 28 日
  55. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“特定原子数に起因するサブナノ白金クラスター触媒の高活性化”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 28 日
  56. 加藤悠登(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直なデンドリマーによる分子形状認識空間の創出”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  57. アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーのポテンシャル勾配制御”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  58. 比嘉琢哉(東京理科大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ドナー・アクセプターを繰り返し単位とする新規デンドリマーの創製”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  59. 伏見麻由(北里大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーナノリアクターを用いた金クラスターの精密合成”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  60. 五関高寛(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 成毛治朗(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーをナノリアクターとした酸化バナジウム(V)ナノ粒子の創製”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  61. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーリアクターにより合成された金属酸化物サブナノ粒子を内包するシリカ複合材料の卓越的発光”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  62. 鈴木大亮(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金サブナノクラスターを用いた燃料電池カソード触媒”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 29 日
  63. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金サブナノクラスターの酸化反応触媒活性”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 30 日

<平成 26 年度>

64. Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Cooperative Shape Recognition by a Semi-rigid acromolecular Host”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日
65. アルブレヒト建(東京工業大学), 松岡健一(九州大学), 藤田克彦(九州大学), 山元公寿(東京工業大学)、“アクセプター部位を有するカルバゾールデンドリマーの合成と物性”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 札幌キャンパス、2014 年 9 月 19 日
66. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“原子数制御によるサブナノ白金クラスターの特異的高活性化”、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学 後楽園キャンパス、2014 年 9 月 19 日
67. 今岡享稔(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“非魔法数金属クラスターの精密合成と触媒活性評価”、第 8 回分子科学討論会、広島大学東広島キャンパス、2014 年 9 月 24 日

68. 平林勇輝(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”フェニルアゾメチンデンドリマーの配位架橋による超分子型金属配列テンプレートの新製”, 第63回高分子討論会, 長崎大学 文教キャンパス, 2014年9月24日
69. 五関高寛(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 成毛治朗(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型に用いた酸化バナジウム(V2O5)ナノ粒子の新製”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月26日
70. 高橋正樹(東京工業大学), 小泉宙夢(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”マルチメタリックサブナノクラスターの酸化反応における触媒機能”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月26日
71. 比嘉琢哉(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”ドナー・アクセプター交互連結型デンドリマーの新製”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月26日
72. 猪股雄介(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 成毛治朗(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”樹状高分子を鋳型とした量子サイズ金属酸化物クラスターの合成とその基礎物性”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月26日
73. 雨宮史(東京理科大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”電子密度勾配を有する非対称  $\pi$  共役高分子の新製”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月26日
74. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 幸福卓(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”サブナノ貴金属クラスターの原子数制御合成と特異的触媒機能”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月27日
75. 石原健太郎(東京工業大学), 土屋翔吾(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”環状白金 - チオール多核錯体の合成”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月27日
76. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”白金チオラート5~12核クラスター”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月27日
77. 鈴木大亮(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学), ”バイメタリッククラスターを用いた燃料電池アノード触媒”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月28日
78. 中道明希(東京工業大学), 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”デンドリマーで合成された精密白金サブナノクラスター触媒による還元反応”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月28日
79. 幸福卓(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”原子数規定パラジウムナノ粒子の合成及び機能”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月28日
80. 小泉宙夢(東京工業大学), 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), ”多元素からなる精密サブナノクラスターの酸化反応触媒活性”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月28日
81. Masaki Takahashi(東京工業大学), Hiromu Koizumi(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), ”Reactivity Control of Multimetallic Sub-nanocluster Catalysts for Oxidation Reactions”, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 船橋キャンパス, 2015年3月29日
82. 妻鳥慎(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 平林勇輝(東京工業大学),



- 山元公寿(東京工業大学)、“屈曲型架橋分子を用いた新規金属集積超分子の合成”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日
83. 加藤悠登(東京工業大学)、神戸徹也(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子による特定形状分子の認識”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日
84. 中出一樹(東京理科大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、平林勇輝(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendrimer を用いた精密金属集積能を持つ二次元シートの創製”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日
85. 平林勇輝(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer の配位架橋による超分子型金属配列テンプレートの創製”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日
86. 神戸徹也(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ポテンシャル勾配型樹状高分子への典型金属種の精密集積”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日
87. 今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“精密金属集積と配位空間のシナジーによる準安定クラスターの構築”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日

<平成 27 年度>

88. アルブレヒト建(東京工業大学)、松岡健一(九州大学)、藤田克彦(九州大学)、山元公寿(東京工業大学)、“カルバゾール dendrimer を利用した塗布型熱活性化遅延蛍光材料の開発”、第 64 回高分子年次大会、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月 27 日
89. Takane Imaoka(東京工業大学)、Hirokazu Kitazawa(東京工業大学)、Wang-Jae Chun(国際基督教大学)、Kimihiya Yamamoto(東京工業大学)、“Atomicity precise metal subnanoparticle catalysts templated by a dendritic ligand”、第 64 回高分子年次大会、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月 28 日
90. 渡邊藍子(東京工業大学)、神戸徹也(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer を鋳型としたサブナノ典型元素クラスターの合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 24 日
91. 戸張優太(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、妻鳥慎(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“サブナノクラスターの配列制御を目指した超分子テンプレートの開発”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 24 日
92. 幸福卓(東京工業大学)、北澤啓和(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、田旺帝(国際基督教大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer を利用したパラジウムナノ粒子の合成及び触媒機能”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
93. 郡誠(東京理科大学)、小泉宙夢(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ dendrimer リアクターを用いた白金ナノクラスター触媒の合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
94. 小泉宙夢(東京工業大学)、高橋正樹(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“多元金属クラスター触媒による炭化水素の酸化反応”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
95. 比嘉琢哉(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“ポテンシャル勾配を有するドナー・アクセプター交互連結型 dendrimer の創製”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
96. 雨宮史(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“分極

- 方向を規定したベンズイミダゾールオリゴマーの合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
97. 石原健太郎(東京工業大学), 今岡亨稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“リング状白金-チオール多核錯体の合成及び性質”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
  98. 猪股雄介(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“量子サイズ化された酸化スズクラスターの合成と物性”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日
  99. 妻鳥慎(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーと架橋分子を用いた新規金属集積超分子の合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 26 日
  100. 岡安岳史(東京理科大学), 石原健太郎(東京工業大学), 今岡亨稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“担持白金クラスターの精密合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 26 日
  101. 加藤悠登(東京工業大学), 神戸徹也(東京工業大学), 今岡亨稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直デンドリマーのナノ空間を活用した分子形状認識触媒”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 26 日

[国際]

<平成 24 年度>

1. Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Phenyazomethine Dendrimers as a Molecular Reactor”、9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds、Fukuoka, Japan、2012 年 8 月 13 日
2. Isao Hirano(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis of CNTs using Fe2O3 dot size-controlled by phenylazomethine dendrimer”、40 International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、Valencia, Spain、2012 年 9 月 10 日

<平成 26 年度>

3. Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Semirigid dendritic architecture for the cooperative recognition of molecular shapes on an axial site”、International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines、Istanbul, Turkey、2014 年 6 月 23 日
4. Hirokazu Kitazawa(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Wang Jae Chun(国際基督教大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“One-atom Controlled Synthesis of Subnano Pt Clusters for Fuel Cell”、65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry、EPFL, Lausanne, Switzerland、2014 年 9 月 1 日
5. Masaki Takahashi(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Fine-Controlled Synthesis of Pt Sub-nanocluster Catalysts by Phenylazomethine Dendrimer as a Template”、9th Workshop on Organic Chemistry for Junior Chemists、東京工業大学すずかけ台キャンパス、2014 年 11 月 9 日

③ ポスター発表 (国内会議 81件、国際会議 12件)

[国内]

<平成 23 年度>

1. 比嘉琢哉(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大

- 学)、” Donor-Acceptor を繰り返し単位とする新規 dendrimer の創製”、第 4 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2014 年 10 月 16 日
2. アルブレヒト建(東京工業大学)、“ポテンシャル勾配を有する剛直樹状高分子の創製”、附置研究所間アライアンス「次世代アライアンス」グループ (G1) 分科会 (琉球大学ジョイントシンポジウム)、沖縄コンベンションセンター、2011 年 5 月 11 日
  3. 大村沙織(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、田旺帝(国際基督教大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer を鋳型として合成された白金ナノクラスターの酸素還元機能”、第 60 回 高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25 日
  4. 本郷悠史(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer に内包された白金サブナノ粒子の合成と酸素還元触媒能の定量評価”、第 60 回 高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25 日
  5. 藏本泰式(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Double-Layer 型 Dendrimer を利用したフラーレンの分子認識”、第 60 回 高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25 日
  6. 東佳祐(東京工業大学)、越智庸介(慶応義塾大学)、山元公寿(東京工業大学)、“新規末端アルキル dendrimer の合成と自己組織化挙動”、第 60 回 高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25 日
  7. アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子を用いたポテンシャルプログラミング”、第 60 回 高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25 日
  8. 藏本泰式(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer キャビティを利用したフラーレン分子認識”、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田温泉 ホテル園山荘、2011 年 7 月 7 日
  9. 東佳祐(東京工業大学)、越智庸介(慶応義塾大学)、山元公寿(東京工業大学)、“新規非対称型アルキル dendrimer の合成と自己組織化挙動”、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田温泉 ホテル園山荘、2011 年 7 月 7 日
  10. 本郷悠史(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer に内包された精密白金ナノ粒子の合成とその触媒活性”、第 5 回超分子若手懇談会、戸倉上山田温泉 ホテル園山荘、2011 年 7 月 7 日
  11. 大村沙織(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、田旺帝(国際基督教大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer 内包白金ナノ粒子の酸素還元触媒能”、第 28 回 PF シンポジウム、つくば国際会議場、2011 年 7 月 12 日
  12. 藏本泰式(東京工業大学)、アルブレヒト建(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“カルバザール dendrimer を利用したフラーレンの分子認識”、第 60 回 高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011 年 9 月 29 日
  13. 今岡享稔(東京工業大学)、大村沙織(東京工業大学)、本郷悠史(東京工業大学)、田旺帝(国際基督教大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer 内包精密白金クラスターの構造解析”、第 29 回 PF シンポジウム、つくば国際会議場、2012 年 3 月 15 日
- <平成 24 年度>
14. 黒川拓都(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer を用いたゲスト分子の形状による分子認識”、第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、北海道大学 札幌キャンパス、2012 年 5 月 27 日
  15. 中原秀徳(東京工業大学)、大村沙織(東京工業大学)、本郷悠史(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“Dendrimer 内包精密白金バイメタリックナノ粒子の触媒活性”、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
  16. 平野勲(東京工業大学)、今岡享稔(東京工業大学)、山元公寿(東京工業大学)、“統計シミュレーションを用いたフェニルアゾメチン dendrimer のナノドットパターン制御”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日

17. 岡本行勉(東京工業大学), 東佳祐(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“末端修飾液晶性 dendroliマーの自己組織化挙動観察”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
18. 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendroliマーと 配位架橋分子を用いた超分子ポリマーの創製”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
19. 康凌晨(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendroliマーへの白金-金精密ヘテロ集積”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
20. 黒川拓都(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“分子形状認識能を有する剛直樹状高分”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
21. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 大村沙織(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“魔法数クラスターを目指した dendroliマーリアクターの合成”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
22. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendroliマーの統計シミュレーションを用いたナノドットパターン制御”、ナノ学会第 10 回大会、大阪大学、2012 年 6 月 14 日
23. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 大村沙織(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendroliマーを用いた精密白金クラスターの合成”、第 58 回高分子研究発表会、兵庫県民会館、2012 年 7 月 13 日
24. 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendroliマーと配位架橋分子を用いた超分子集合体の創製”、第 58 回高分子研究発表会、兵庫県民会館、2012 年 7 月 13 日
25. 黒川拓都(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“特定の分子形状を内部空間で認識する dendroliマー”、錯体化学会第 62 回討論会、富山大学、2012 年 9 月 21 日
26. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“魔法数クラスターを目指した新規 dendroliマーの合成と白金クラスターへの展開”、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012 年 10 月 15 日
27. 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチン dendroliマーと配位架橋分子を用いた超分子ポリマーの創製”、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012 年 10 月 15 日
28. 黒川拓都(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendroliマーによる分子の形状認識”、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012 年 10 月 15 日
29. 中原秀徳(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendroliマーに内包された精密白金ナノ粒子とバイメタリックナノ粒子の触媒活性の検討”、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012 年 10 月 15 日
30. 今岡享稔(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ dendroliマー内包精密白金クラスターの構造解析”、第 1 回物構研サイエンスフェスタ、つくば国際会議場、2013 年 3 月 14 日
31. 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“「魔法数」Pt13 クラスタと Pt12 クラスタの構造と触媒活性”、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日

32. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“水素添加反応における高活性白金サブナノクラスター触媒”、日本化学会第93回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
33. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型としたサブナノ金属ドットパターン”、日本化学会第93回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日

<平成25年度>

34. 加藤悠登(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“分子形状認識能を持つフェニルアゾメチンデンドリマー”、第62回高分子年次大会、京都国際会館、2013年5月29日
35. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを鋳型とした精密白金クラスターの質量分析”、第62回高分子年次大会、京都国際会館、2013年5月29日
36. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを鋳型として合成した白金サブナノクラスター触媒による水素添加反応”、第62回高分子年次大会、京都国際会館、2013年5月30日
37. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“特定原子数の白金クラスターにおける触媒活性と構造の相関”、第62回高分子年次大会、京都国際会館、2013年5月31日
38. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型としたサブナノ金属ドットパターン”、第62回高分子年次大会、京都国際会館、2013年5月31日
39. 加藤悠登(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“逆勾配型フェニルアゾメチンデンドリマーの創製”、第62回高分子討論会、金沢大学 角間キャンパス、2013年9月12日
40. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金サブナノクラスターの水素添加触媒活性”、第3回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2013年10月22日
41. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“サブナノ領域における特定原子数白金クラスターの特異的触媒活性と要因解明”、第3回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2013年10月23日
42. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“特定原子数白金クラスターの構造解明を目指した質量分析法の確立”、第3回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2013年10月24日
43. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“質量分析による白金クラスターの構造推定”、錯体化学会第63回討論会、琉球大学 千原キャンパス、2013年11月2日
44. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“原子数制御サブナノクラスターの水素添加反応における触媒活性”、錯体化学会第63回討論会、琉球大学 千原キャンパス、2013年11月2日
45. 平野勲(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーリアクターにより合成された金属酸化物サブナノ粒子を内包するシリカ複合材料の卓越的発光”、日本化学会 第94春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013年3月27日
46. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“燃料電池に向けた高活性サブナノ白金クラスター触媒の開発”、日本化学会 第94春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013年3月27日

47. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金サブナノクラスターの酸化反応触媒活性”、日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学 東山キャンパス、2013 年 3 月 27 日

<平成 26 年度>

48. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金サブナノクラスターの 1 原子制御による特異的活性の要因解明”、ナノ学会 第 12 回大会、京都大学 宇治キャンパス、2014 年 5 月 22 日
49. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーテンプレートによる白金サブナノクラスターの合成と 酸化反応触媒活性”、ナノ学会 第 12 回大会、京都大学 宇治キャンパス、2014 年 5 月 23 日
50. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“特定原子数に起因する高活性サブナノ白金クラスター触媒の開発”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日
51. 五関高寛(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 成毛治朗(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーをナノリアクターとした酸化バナジウム(V) ナノ粒子の創製 Synthesis of Vanadium(V) Oxide nanoparticle by using Phenylazomethine Dendrimer as a nanoreactor”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日
52. 平林勇輝(東京工業大学), 大竹優也(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“フェニルアゾメチンデンドリマーの自己集積による超分子型金属配列テンプレートの創製”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日
53. 鈴木大亮(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを鋳型とした白金サブナノクラスターを用いた燃料電池カソード触媒”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日
54. 中道明希(東京工業大学), 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“白金サブナノクラスターの水素添加反応における触媒活性”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日
55. 比嘉琢哉(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ドナー・アクセプターを繰り返し単位とした新規樹状高分子の創製”、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 30 日
56. 加藤悠登(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子による分子形状認識空間の創出”、第 12 回 ホスト・ゲスト化学シンポジウム、東京工業大学 大岡山キャンパス、2014 年 6 月 1 日
57. 五関高寛(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 成毛治朗(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーをナノリアクターとした酸化バナジウム(V2O5) ナノ粒子の作製”、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学神楽坂キャンパス、2014 年 9 月 5 日
58. 鈴木大亮(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを鋳型とした白金サブナノクラスターの燃料電池電極触媒への応用”、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学神楽坂キャンパス、2014 年 9 月 5 日
59. 土屋翔吾(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“配位子保護された白金クラスターの質量分析”、錯体化学会 第 64 回討論会、中央大学 後楽園キャンパス、2014 年 9 月 18 日
60. 北澤啓和(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 山元公寿(東京工業大学)、“原子数制御によるサブナノ白金クラスターの特異的高活性化”、錯体化学会 第 64 回討論会、中央大学 後楽園キャンパス、2014 年 9 月 19 日
61. 中道明希(東京工業大学), 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元

- 公寿(東京工業大学)、“原子数を精密に定めて合成した白金クラスター触媒の水素化反応への応用”、第4回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2014年10月14日
62. 加藤悠登(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子による酵素類似分子認識場の創出”、第4回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2014年10月16日
63. 比嘉琢哉(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“Donor-Acceptor を繰り返し単位とする新規デンドリマーの創製”、第4回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2014年10月16日
64. 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーテンプレートによる白金クラスターの精密合成と触媒機能”、第4回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2014年10月16日

<平成27年度>

65. 石原健太郎(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“環状白金-チオール多核錯体の合成”、ナノ学会第13回大会、東北大学片平キャンパス、2015年5月11日
66. 猪股雄介(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“樹状高分子を鋳型とした酸化スズクラスターの合成とその基礎物性”、ナノ学会第13回大会、東北大学片平キャンパス、2015年5月11日
67. 小泉宙夢(東京工業大学), 高橋正樹(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーを鋳型とした精密マルチメタリックナノクラスターの合成とその触媒活性”、ナノ学会第13回大会、東北大学片平キャンパス、2015年5月11日
68. 幸福卓(東京工業大学), 北澤啓和(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 田旺帝(国際基督教大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“原子数規定パラジウムナノ粒子の合成及び機能”、ナノ学会第13回大会、東北大学片平キャンパス、2015年5月11日
69. 雨宮史(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“電子密度勾配を有する  $\pi$  共役ポリベンズイミダゾールの創製”、第64回高分子年次大会、札幌コンベンションセンター、2015年5月27日
70. 比嘉琢哉(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“ドナー・アクセプター連結型樹状高分子の創製”、第64回高分子年次大会、札幌コンベンションセンター、2015年5月27日
71. 妻鳥慎(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 平林勇輝(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“デンドリマーと屈曲型架橋分子による新規金属集積超分子の合成”、第64回高分子年次大会、札幌コンベンションセンター、2015年5月28日
72. 加藤悠登(東京工業大学), 神戸徹也(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直な樹状高分子の内部空間における触媒反応”、第13回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、東北大学 川内キャンパス、2015年6月6日
73. 比嘉琢哉, アルブレヒト建, 山元公寿, “Donor-Acceptor 交互連結型デンドリマーの創製”、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015年10月13日
74. 雨宮史(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“電子密度勾配を有する Head-to-Tail 型ベンズイミダゾールオリゴマーの創製”、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015年10月14日
75. 加藤悠登(東京工業大学), 神戸徹也(東京工業大学), 今岡享稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“剛直樹状高分子の内部空間を利用した触媒反応”、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015年10月14日
76. 妻鳥慎(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 平林勇輝(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学)、“樹状型高分子と屈曲型架橋分子を用いた新規金属集積超分

- 子テンプレートの創成”、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015年10月14日
77. 猪股雄介(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), “精密にサイズ制御された酸化スズクラスターの合成とその物性”、第9回超分子若手懇談会、六甲保養荘、2015年11月12日
  78. 妻島慎(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 平林勇輝(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), “デンドリマーと架橋分子による新規金属集積超分子の合成”、第9回超分子若手懇談会、六甲保養荘、2015年11月12日
  79. 雨宮史(東京工業大学), 今岡亨稔(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), “電子密度勾配を有する Head-to-Tail 型ベンズイミダゾールオリゴマーの創製”、第9回超分子若手懇談会、六甲保養荘、2015年11月12日
  80. 猪股雄介(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), “量子サイズ化された酸化スズクラスターの合成と物性”、日本化学会第96春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016年3月24日
  81. Yuto Katoh(東京工業大学), Tetsuya Kambe(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), “Molecular-shape Selectivity by Cavities of Rigid Dendri”、日本化学会第96春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016年3月24日

[国際]

<平成24年度>

1. Ken Albrecht(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), “Development of Dendritic structures with a Potential Gradient”、The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、Kobe Convention Center, Japan、2012年12月12日
2. Hirokazu Kitazawa(東京工業大学), Albrecht Ken(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), “Synthesis of a Dendrimer Reactor for Cluster with a Magic Number”、The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、Kobe Convention Center, Japan、2012年12月12日

<平成26年度>

3. Masaki Takahashi(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), “Fine-Controlled Synthesis of Pt<sub>12</sub> Sub-nanoclusters by Template Method and Their Catalytic Activities for Hydrogenation Reactions”、ICOMC2014、Royton 札幌、2014年7月17日
4. Hirokazu Kitazawa(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Wang Jae Chun(国際基督教大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), “One-atom Controlled Synthesis of Subnano Pt Clusters for Fuel Cell”、65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry、Lausanne, Switzerland、2014年9月1日
5. Masaki Takahashi(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学), “Synthesis of Subnano-particle @ dendrimer using a molecular reactor”、4th International Conference Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials、2015年3月9日

<平成27年度>

6. 妻島慎(東京工業大学), アルブレヒト建(東京工業大学), 平林勇輝(東京工業大学), 山元公寿(東京工業大学), “Supramolecular polymer of metal accumulating dendrimer”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii、2015年12月16日
7. Taku Kofuku(東京工業大学), Hirokazu Kitazawa(東京工業大学), Ken Albrecht(東京工業大学), Wang-Jae Chun(国際基督教大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa



- Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis and catalytic activity of palladium nanoparticles using phenylazomethine dendrimer as atom number controlling templates”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii, 2015年12月16日
8. Yuto Katoh(東京工業大学), Tetsuya Kambe(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Shape-persistent cavities of a rigid dendrimer”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii, 2015年12月16日
  9. Yusuke Inomata(東京工業大学), Ken Albrecht(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis and properties of quantum-sized metal oxide clusters by using dendrimer as a template”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii, 2015年12月17日
  10. Hiromu Koizumi(東京工業大学), Masaki Takahashi(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis and catalytic activities of multi-metallic clusters using a dendrimer template”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii, 2015年12月17日
  11. Takuya Higa(東京工業大学), Ken Albrecht(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Development of a dendritic donor-acceptor structure with potential gradient”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii, 2015年12月18日
  12. Kentaro Ishihara(東京工業大学), Shogo Tshuchiya(東京工業大学), Takane Imaoka(東京工業大学), Kimihisa Yamamoto(東京工業大学)、“Synthesis and Properties of Pt - thiolate multi nuclear complexes”、Pacifichem2015、Honolulu, Hawaii, 2015年12月19日

#### (4)知財出願

##### ① 国内出願 (9 件)

1. 「カーボンナノチューブの製造方法、及びカーボンナノチューブ生成触媒」、小野貴司, 平野勲, 藤村悟史, 山元公寿, 今岡享稔、東京応化工業株式会社, 東京工業大学、2011年6月11日、2011-123683
2. 「分散されたデンドリマー化合物の粒子を表面に有する基板の製造方法、及びデンドリマー化合物の分散粒子を表面に有する基板」、平野勲, 山元公寿, 今岡享稔、東京応化工業株式会社, 東京工業大学、2011年8月8日、2011-172578
3. 「アゾメチンデンドリマー金属ナノ微粒子とその触媒」、本郷悠史, 山元公寿, 今岡享稔、東京工業大学、2012年2月7日、2012-24488
4. 「窒化ガリウム(III)のナノ粒子の製造方法、及び酸化ガリウム(III)のナノ粒子の製造方法」、今岡享稔, 山元公寿、東京工業大学、2012年4月5日、2012-086347
5. 「カーボンナノチューブの製造方法、及びカーボンナノチューブ生成触媒」、今岡享稔, 山元公寿、東京工業大学、2012年4月10日、2012-089152
6. 「含窒素デンドリマー化合物のミセルの水性分散液の製造方法」、今岡享稔, 山元公寿、東京工業大学、2013年1月18日、2013-007898
7. 「水性分散液及び水性分散液の製造方法」、今岡享稔, 山元公寿、東京工業大学、2013年1月18日、2013-007899
8. 「金属含有ナノ粒子の製造方法」、今岡享稔, 山元公寿、東京工業大学、2013年2月27日、2013-037926
9. 「金属錯体担持メソポーラス材料の製造方法」、今岡享稔, 山元公寿、東京工業大学、2013年2月27日、2013-037927

##### ② 海外出願 (2 件)

1. 「カーボンナノチューブの製造方法、及びカーボンナノチューブ生成触媒」、今岡享稔、山元公寿、2012年5月31日、13/484, 048、アメリカ合衆国
2. 「分散された dendrimer 化合物の粒子を表面に有する基板の製造方法、及び dendrimer 化合物の分散粒子を表面に有する基板」、今岡享稔、山元公寿、2012年8月6日、13/567, 926、アメリカ合衆国

### ③その他の知的財産権

#### (5)受賞・報道等

##### ①受賞

1. 錯体化学会第61回討論会 学生講演賞、大村沙織、2011年9月
2. 2011年度化学環境学専攻中間報告会 優秀発表賞、岡本行勉、2012年1月
3. \*文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究分野、山元 公寿、2012年4月
4. 日本化学会 優秀講演賞(産業)、藏本泰式、2012年5月
5. 日本化学会 第二回CSJ化学フェスタ2012 優秀ポスター賞、北澤啓和、2012年10月
6. 日本化学会 第二回CSJ化学フェスタ2012 優秀ポスター賞、中原秀徳、2012年10月
7. IPC 2012 Young Scientist Poster Award、アルブレヒト建、2012年12月
8. 日本化学会 第93春季年会 学生講演賞、高橋正樹、2013年4月
9. 日本化学会 第93春季年会 学生講演賞、北澤啓和、2013年4月
10. 日本化学会 第93春季年会 優秀講演賞(学術)、アルブレヒト建、2013年4月
11. 日本化学会 若い世代の特別講演会講演者、今岡 享稔、2013年10月
12. 日本化学会 第三回CSJ化学フェスタ2013 優秀ポスター賞、北澤啓和、2013年11月
13. 日本化学会 第三回CSJ化学フェスタ2013 優秀ポスター賞、高橋正樹、2013年11月
14. 日本化学会 第三回CSJ化学フェスタ2013 優秀ポスター賞、土屋翔吾、2013年11月
15. 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻 修論中間発表会 ベストポスター賞、中道明希、2014年2月
16. 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻 修論中間発表会 ベストポスター賞、平林勇輝、2014年2月
17. 高分子学会 第63回年次大会 優秀ポスター賞、中道明希、2014年5月
18. 高分子学会 第63回年次大会 優秀ポスター賞、北澤啓和、2014年5月
19. 日本化学会 第四回CSJ化学フェスタ2014 優秀ポスター賞、高橋正樹、2014年10月
20. \*Distinguished Award 2014 for Novel Materials and Synthesis by IUPAC & NMS、山元公寿、2014年12月
21. 高分子学会 第64回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞、妻鳥慎、2015年5月
22. 第61回高分子研究発表会(神戸) ヤングサイエンティスト講演賞、アルブレヒト建、2015年7月
23. 東京工業大学 平成27年度東工大挑戦的研究賞、今岡享稔、2015年8月
24. 第9回分子科学討論会 優秀ポスター賞、小泉宙夢、2015年9月
25. 第5回CSJ化学フェスタ 優秀ポスター発表賞、妻鳥慎、2015年10月
26. 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻 修論中間発表会 最優秀修士論文賞、小泉宙夢、2016年2月
27. 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻 修論中間発表会 ベストポスター賞、渡邊藍子、2016年2月

##### ① マスコミ(新聞・TV等)報道

- 東工大-JST 共同プレスリリース(平成27年7月23日)

<タイトル>

原子 19 個の白金粒子が最高の触媒活性を示す—燃料電池触媒の質量活性 20 倍、低コスト化に道—

<要点>

金属ナノ粒子を原子レベルで精密制御する新規合成法を開発

特定原子数からなる白金ナノ粒子が燃料電池反応に対する高い活性を発現

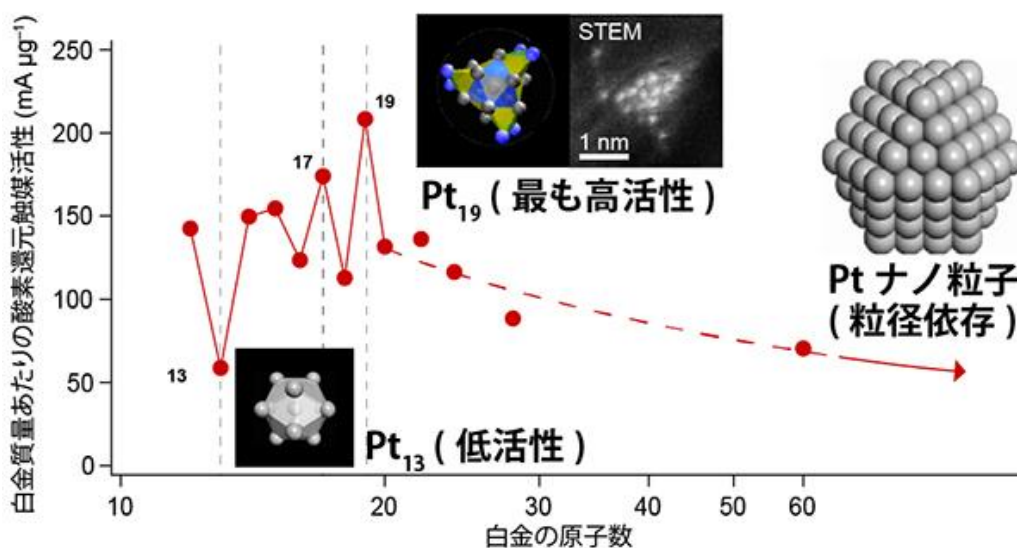
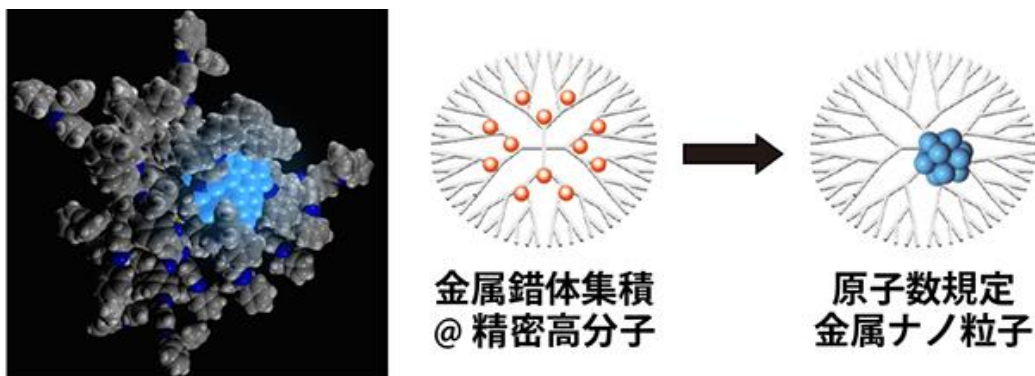
原子数わずか 1 個で触媒活性が大きく変化するメカニズムを解明

<概要>

東京工業大学資源化学研究所の山元公寿教授と今岡享稔准教授らは、原子 19 個で構成される白金粒子(Pt<sub>19</sub>)が、現在の燃料電池に用いられている白金担持カーボン触媒の 20 倍もの触媒[用語 1]活性を発揮することを発見した。山元教授らが開発した白金ナノ粒子の構成原子数を 1 原子単位で精密にコントロールして合成する技術を用い、少数の原子から構成される白金微粒子の酸素還元反応[用語 2](燃料電池の正極反応)に対する触媒活性を調査し、これまで見つかっていなかった最も高い活性を示す構造を突き止めた。

将来、燃料電池に使用する白金を大幅に削減することで、燃料電池の低コスト化に寄与する基盤技術として期待される。

この研究は科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業(CREST)「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製(曾根純一総括)」により実施した。成果はドイツ化学誌「Angewandte Chemie, International Edition(アンゲヴァンテ・ケミー国際版)」に近く掲載されます。



●鉄鋼新聞「白金粒子の最適原子数発見」(平成 27 年 7 月 29 日 5 面)

- 科学新聞「原子 19 個の白金粒子最高触媒活性を發揮」(平成 27 年 8 月 7 日)
- 日本化学会「化学と工業」: 研究紹介記事の掲載 (平成 27 年 10 月号予定)

② その他

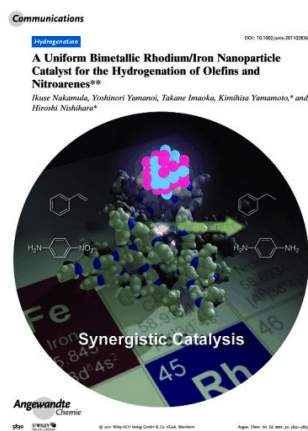
1. Chem. Eur. J. 誌の表紙に掲載  
(2010, 16, 11003-11011)



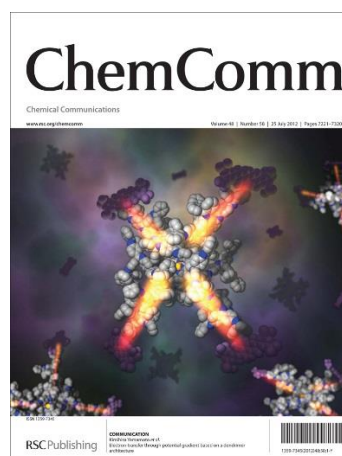
2. Chem. Eur. J. 誌の表紙に掲載  
(2011, 17, 800-809)



3. Angew. Chem. 誌の巻頭論文に掲載  
(2011, 50, 5830-5833)

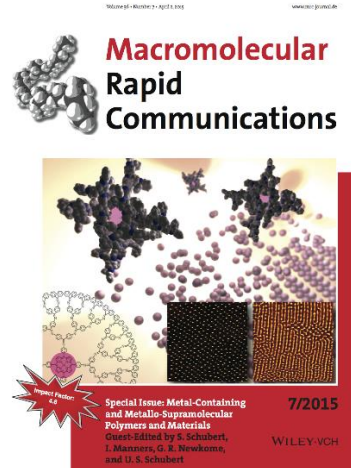


4. Chem. Commun. 誌の表紙に掲載  
(2012, 48, 7235-7237)

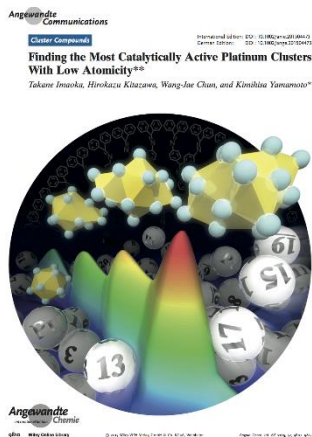


5. Chem. Commun. 誌の裏表紙に掲載  
(2013, 49, 865-867)

6. Macromol. Rapid Commun. 誌の裏表紙に掲載  
(2015, 36, 616-620)



7. Angew. Chem.誌 (International Edition 含) の口絵に掲載 (2015, 54, 9810–9815)



(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- 東京応化工業株式会社より社会人博士の受入れ、及び共同研究中。かつ、2件特許出願済み。現在、新規1件と国外出願を予定。
- サンプルの提供、及び共同研究中。特許を共同出願予定（東北大学 流体科学研究所 寒川先生）
- サンプルの提供、及び共同研究中（東北大学 高分子・ハイブリッド材料研究センター 及川先生）
- 大阪大学大学院 菊地先生と共同研究中

②社会還元的な展開活動

- 一般向けの本研究紹介をオープンキャンパスにて行った。
- 本研究を基に、研究室説明会を24回実施。
- 本研究を基に、一般向け公開講演会「東工大の最先端研究」(アウトリーチ講演会:一般人110名)を行った。
- 得られた研究成果等を随時ホームページで更新することにより情報提供している。

- ・ デンドリマー合成方法取得のため学生(台湾 高雄医学大学)を受け入れる。
- ・ 成果報告の一環として日本化学会第 94 春季年会にてアジアシンポジウムを企画、運営

## § 5 研究期間中の活動

### 5. 1 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

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2012年2月17日	非常勤講師(大阪大学菊地和也先生)によるご講演	東京工業大学	14人	研究推進のための情報収集
2012年2月24日	「ナノシステム」領域会議	JST		CREST 領域会議
2012年3月27日	日本化学会 ATP セッション-未来材料シンポジウム	慶應義塾大学	200人	関連領域シンポを企画
2012年10月4日	非常勤講師(東北大学寒川誠二先生)によるご講演	東京工業大学	14人	共同研究、及び研究推進のための情報収集
2013年3月14日	「ナノシステム」領域会議	JST		CREST 領域会議
2013年3月15日	「ナノシステム」公開シンポジウム	UDX Conference		CREST 公開シンポジウム
2013年4月26日	非常勤講師(Hong Kong Baptist University Prof. WONG, Wai-Yeung, Raymond)によるご講演	東京工業大学	14人	研究推進のための情報収集
2014年2月26日	非常勤講師(Dartmouth College Assistant Prof. Ivan Aprahamian)によるご講演	東京工業大学	14人	研究推進のための情報収集
2014年12月5日	非常勤講師(Fudan University Prof. Guo-Xin Jin)によるご講演	東京工業大学	20人	研究推進のための情報収集
2015年2月3日	非常勤講師(産業技術総合研究所 宮崎剛英先生)によるご講演	東京工業大学	20人	研究推進のための情報収集
2015年2月3日	非常勤講師(九州大学 藤田克彦先生)によるご講演	東京工業大学	20人	研究推進のための情報収集
2015年3月23日	非常勤講師(筑波大学 大塩寛紀先生)によるご講演	東京工業大学	19人	研究推進のための情報収集
2015年8月21日	非常勤講師(大阪大学大学院 真島和志先生)によるご講演	東京工業大学	16人	研究推進のための情報収集

	よるご講演			
2015年9月7日	非常勤講師(東北大学北上修先生)によるご講演	東京工業大学	16人	研究推進のための情報収集
2015年10月1日	非常勤講師(物質・材料研究機構 富中悟史先生)によるご講演	東京工業大学	16人	研究推進のための情報収集

## §6 最後に

まず初めに、JSTのCREST御採択いただき、5年半に渡りご支援を戴きました事に心よりお礼申しあげます。丁度5年前は慶應義塾大学より東京工業大学へ異動した直後の大変な時期にご支援戴いた御陰で、研究と研究室を立ち上げることができました。深く感謝申し上げます。更に、素晴らしい領域に加えて戴けた事も大変幸福だったと思っております。研究者を尊重し自由度を持たせ、個々の発想を大切にいただける総括の運営に敬服し、感謝致しております。御陰さまで、本プロジェクトを通じ数多くの発見と発明に出会い、新しい領域を拓く端緒が得られたと思っております。これと同時に学生を含め若い研究者が研究を通じて大きく成長する姿を見れた事も大変うれしく思っております。素晴らしい成果は彼らの努力と研鑽の賜物と感謝しております。CREST研究で多くの成果が生まれてきましたが、まだまだ不十分なところも多々あり、世の中への還元を目指して成果を結実させるために、更なる精進に励む覚悟です。今後とも後指導ご鞭撻の程御願ひ申し上げます。

(以上)