

戦略的創造研究推進事業  
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な  
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」  
(ACT-C)

研究課題「メソポーラス有機シリカを利用した生体模倣触  
媒に関する研究」

## 研究終了報告書

研究期間 平成 24 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究代表者: 稲垣 伸二  
(株式会社豊田中央研究所 稲垣特別研究室  
室長・シニアフェロー)

# 目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(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	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(12)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(25)
(2) 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	

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本課題では、メソポーラス有機シリカ (PMO: Periodic Mesoporous Organosilica) を用いた独自のアプローチにより、(1) 特異な細孔表面を利用した高活性な錯体触媒の合成、(2) 酸化と還元反応系を連結した犠牲試薬フリーの分子光触媒系の構築を目的とする。本プロジェクト開始直後に、稲垣グループにおいてピピリジン配位子を骨格に導入した新規 PMO (BPy-PMO) の合成に成功した。その担体特性の解明を稲垣と原グループで分担し行った。その結果、BPy-PMO は、金属錯体触媒の固定化担体として優れた特性を有しており、医薬品や化成品の環境にやさしい製造プロセスへの転換に貢献できる可能性と、酵素類似の特異な固体反応場の構築に利用できる可能性が示された。また、犠牲試薬フリーの光触媒系の構築に向けて、電子メディエーターを骨格内に導入したナノチューブの合成にも成功した。このナノチューブの壁を介して分離された2つの空間(チューブの内側と外側)に、酸化と還元触媒を固定化することで、分子光触媒では世界初となる犠牲試薬フリーの CO<sub>2</sub> 還元、や H<sub>2</sub> 生成光触媒の構築が期待される。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1. ピピリジン配位子を骨格に導入したメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)の合成(原著論文2)

これまで多様な PMO の合成が報告されてきたが、キレート配位子を導入した PMO の合成は初めてであり、PMO が固体配位子として大きな可能性を有することを初めて提唱した。これまで、キレート配位子を導入した MOF(Metal-Organic Framework)の報告はあったが、MOF は細孔径が小さいため(~1 nm)、基質の拡散抵抗が大きいこと、そして構造安定性が低いため、触媒担体として利用には限界があった。BPy-PMO は、大きな細孔径(~4 nm)と共有結合の安定な骨格を有するため、多くの触媒反応への適応が可能である。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

#### 1. BPy-PMO の優れた担体特性の解明(原著論文 2, 9, 11, 16, 21, 特許 1, 2, 4, 5, 6)

金属錯体触媒は、その優れた活性と選択性により、医薬品や化成品の工業生産に幅広く利用されているが、反応液に溶解するため、回収・再利用が困難であり、経済性や安全性、さらに環境負荷の点で改善が望まれている。今回の金属錯体の新しい固定担体(BPy-PMO)の開発により、簡単なる過操作で触媒の回収・再利用が可能になり、医薬品などの製造コスト低減や金属不純物の混入防止が期待される。更に、錯体触媒の固体化により、効率に優れたフロー式反応が採用できるため、従来のバッチ式反応が主体の製造プロセスの大転換を促進する可能性がある。

#### 2. BPy-PMO のスケールアップ合成技術の確立(特許 3、試薬販売)

BPy-PMO の合成条件の中で、前駆体純度、前駆体溶液の滴下速度、攪拌強度、添加剤、pH、洗浄操作などが、合成再現性に大きく影響することを把握した。これらの条件を最適化することで、構造規則性の高い BPy-PMO を、再現性良く、グラムオーダーで合成できる技術を確立した。これにより、2017年5月より、東京化成工業から試薬販売(商品名 BPy-PMO、製品コード:B5516)を開始できた。

### § 3. 研究実施体制

#### (1) 研究体制について

##### ① 「稲垣」グループ

研究代表者: 稲垣 伸二 (株式会社豊田中央研究所 稲垣特別研究室 室長・シニアフェロー)

研究項目: メソポーラス有機シリカを利用した高度な触媒反応場の構築

参加した研究者の数 (研究員 17名、研究補助員 1名、学生 0名)

##### ② 「原」グループ

主たる共同研究者: 原 賢二 (東京工科大学・工学部応用化学科・教授)

研究項目: 金属錯体の高密度集積化と新規活性化機構の開発

参加した研究者の数 (研究員 3名、研究補助員 0名、学生 4名)

#### (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

- ・ BPy-PMO に関する共同研究 14件
- ・ それ以外の共同研究 6件
- ・ 企業との共同研究 2件

## § 4. 研究実施内容

### 研究項目1

#### ① 研究のねらい

PMO の特異な細孔表面を利用した高活性な錯体触媒の合成

#### ② 研究実施方法

有機配位子を骨格内に含む特異な PMO 細孔表面を利用して、均一系の錯体触媒を超える不均一系 PMO 錯体触媒を合成することを目標とした。

#### ③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§2. と関連します)と得られた成果

本プロジェクト開始直後に、ピピリジン配位子を骨格内に導入した BPy-PMO の合成に成功し、種々の金属錯体の固定化と不均一触媒特性を評価したところ、固定化担体としての優れた特性を次々に明らかにできた。また、PMO を利用した酵素類似の特異な固体反応場の構築についても、幾つかの重要な成果を得ることができた。よって、当初の研究計画をほぼ達成できたと考える。

#### (1) BPy-PMO の合成 <顕著な成果—基礎研究 1>

金属錯体触媒は、医薬品や化成品の合成触媒として工業的に幅広く利用されているが、高価な触媒の回収・再利用が困難である、触媒の金属が医薬品などの製品に混入するリスクがある等の問題がある。そこで、金属錯体触媒を不溶性の担体に固定化して、回収・再利用する試みが、経済性や安全性のメリットに加え、環境負荷低減や資源有効活用のための化学技術、いわゆるグリーンケミストリーの観点で活発に取り組まれている。これまでに、シリカゲル等の固体表面に、フレキシブルな分子リンカーを用いて金属錯体を固定化する試みが行われてきたが、金属錯体の位置が変動する自由度を有する反面、活性部位が固体表面あるいは隣接する金属錯体と相互作用し、触媒の活性や選択性が低下するが多かった。

我々は、1999 年に骨格内に有機基を導入したメソポーラス有機シリカの合成に世界に先駆けて成功し、これまでに様々な有機基を導入した PMO の合成を報告してきた。その中で、PMO とその前駆体である有機シラン原料の合成技術の蓄積を図り、今回、難易度の高い BPy-PMO の合成を達成した(図 1a)。キレート配位子を骨格内に導入した PMO の合成は世界初である。BPy-PMO の利用により、金属錯体をリンカーを用いることなく細孔表面に直接固定化できる従来とはまったく異なる金属錯体の固定化法を提案できた

(図 1b)。(稲垣グループ、原著論文 2)

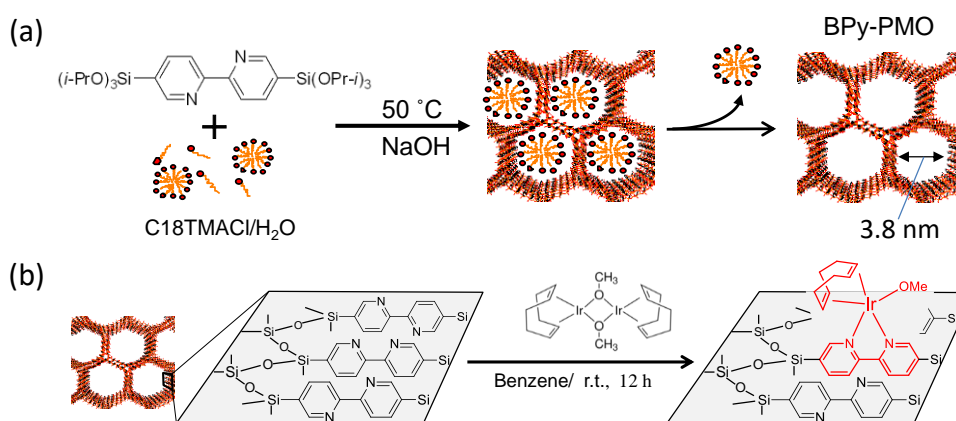


図 1. BPy-PMO の合成(a)と固定化担体としての利用(b)

#### (2) BPy-PMO の優れた担体特性の解明 <顕著な成果—技術イノベーション 1>

当初、BPy-PMO の細孔表面に直接固定化した金属錯体がどのような触媒特性を示すかは、まったくの未知数であったが、本 ACT-C 研究によって、その優れた担体特性を次々に明らかにすることができた。表 1 にその担体特性をまとめた。従来のシリカゲル等の表面構造が不均一であったのに対し、BPy-PMO の表面構造は分子レベルで均一であり、固定された金属錯体の周りに均一な反応環境が形成できるため、錯

体触媒の活性・選択性を損なわずに固定化できた。また、均一系や従来の分子リンカーを利用した固定化法では、金属錯体同士の衝突により凝集・失活が起こり易いのに対し、BPy-PMO 上に直接固定することで、凝集を大幅に抑制できた。更に、均一系で Fe とビピリジン配位子(bpy)を混合すると、不活性な Fe:bpy = 1:3 錯体が形成されるが、Fe と BPy-PMO を混合すると活性な Fe:BPy = 1:1 錯体が容易に形成できた。これにより、Fe 錯体の新しい触媒機能を引き出せる可能性がある。BPy-PMO の細孔表面には高密度のビピリジン配位子が配列しており(0.44 nm 間隔で配列)、その 50%までに Mo 錯体を形成できたが、Mo 当たりの活性(TOF)はまったく低下しないことが分かった。金属錯体の高密度担持により、1パスで高効率に触媒変換できるフロー系が構築できる可能性がある。また、ビピリジン基の高密度な配列構造を利用して、複数の金属サイトの協奏作用を利用した高度な反応場の構築が期待される。このように、BPy-PMO が金属錯体触媒の固定化担体として優れた特性を有することを明らかにすることができた。この技術は、医薬品や化成品の製造プロセスのバッチ法から環境にやさしいフロー法に基づく生産方式への転換に貢献することが期待される。(詳細については、(4) BPy-PMO の担体特性で説明)

(稲垣グループ、原著論文 3, 9, 11, 16, 21、特許 1, 2, 5, 6)

	担体特性	成果物
1	錯体触媒の活性・選択性を損なわずに固定化できる	原著論文 2, 9, 16、特許 1, 2
2	固定化により金属錯体の安定性が向上する	原著論文 2, 11, 16
3	均一系では合成困難な錯体構造を形成できる	特許 4
4	高密度に担持しても活性低下しない	特許 5
5	2種類の金属錯体を近接して固定化できる	原著論文 21

表1. BPy-PMO の優れた担体特性

### (3) 酵素類似の特異な固体反応場の構築

ヒドロゲナーゼは自然界の水素発生触媒であり、温和な条件で効率的にプロトンと電子から水素を生成する。ヒドロゲナーゼの活性中心は鉄の二核錯体であり、タンパク質ナノ空間内に固定されることで優れた触媒機能が発現する。これらに着目し、ヒドロゲナーゼ活性中心を模倣した鉄二核錯体を PMO ナノ空間内に固定化した(図 3a)。マレイミド基を有する鉄二核錯体(FeFe)を、チオール基を有する PMO (SH-PMO) に共有結合で固定化した(FeFe/SH-PMO)。光増感剤[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]と犠牲剤(アスコルビン酸)の存在下で FeFe/SH-PMO に可視光を照射したところ、水素の生成が確認された(図 3b)。一方、マレイミド基を有する鉄二核錯体を固定せずにそのまま均一系触媒として評価したところ、触媒回転数(TON)は、FeFe/SH-PMO の 1/2 に留まった。詳細なメカニズムは解析中であるが、PMO ナノ空間への固定化により、鉄二核錯体の活性が向上できたことになる。(稲垣グループ)

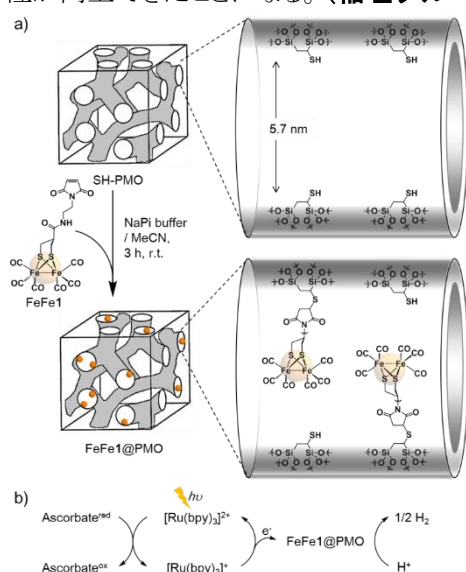


図 3. (a) ヒドロゲナーゼの活性中心を模倣した鉄二核錯体固定化 SH-PMO の合成と構造、(b) FeFe1@PMO を触媒とした光水素生成反応

#### (4) BPy-PMO の担体特性

Ir(cod)錯体[Ir(bpy)(OMe)(cod)]を固定化した BPy-PMO (Ir-BPy-PMO)によるベンゼンの直接 CH 酸化反応を行った。Ir-BPy-PMO は、本反応に高い触媒活性を示し、生成物であるフェニルボロン酸ピナコールエステルを 94%の高い収率で与えた。更に、反応後に Ir-BPy-PMO をろ過により回収し、再利用したところ、少なくとも 4 回目の反応まで 80%以上の高い収率を維持した。一方、均一系 Ir 触媒は、1 回目の反応で Ir の凝集による失活が見られ、反応収率が 80%に留まり、2 回目にはほとんど活性を示さなかった。次に、リンカーを用いて Ir 錯体をシリカゲルとメソポーラスシリカに固定化した従来型の固定化触媒を評価したところ、いずれも、1 回目の反応から失活が見られ、収率が 33%と 63%に留まり、2 回目には触媒活性を示さなかった。また、Ir-BPy-PMO の反応速度を均一系 Ir 触媒と比較したところ、ほとんど同じであったことから、懸念していた BPy-PMO の細孔内での基質の拡散抵抗の影響が最小であることが分かった。これは、PMO がゼオライトや MOF(Metal-Organic-Framework)よりも一回り大きな細孔 (3.8 nm) を有している特長によるものである。実際に、IrCp\*錯体[Ir(bpy)Cp\*Cl]を固定化した BPy-PMO と MOF (細孔直径~ 1 nm)を用いた Ce<sup>4+</sup>による水の酸化反応の活性を比較したところ、TOF がそれぞれ 2.8 と 0.12 min<sup>-1</sup> と一桁以上も違うことが確認された。これらの結果より、BPy-PMO は、Ir 錯体の活性を損なわずに固定化でき、更に Ir の凝集を抑制し、活性を持続できる優れた固定化担体であることが分かった。(稲垣グループ、原著論文 2, 9, 16、特許 1, 2)

BPy-PMO への Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の固定化(Ru-BPy-PMO)とアルカンの選択酸化反応を行った。Ru-BPy-PMO は、アダマンタンの NaClO による酸化において、均一系触媒と同等の転化率(57%)と 3 級アルコールへの選択率(57%)を示した。触媒の回収・再利用を行ったところ、転化率・選択率ともほとんど変化がなかった。一方、メソポーラスシリカに Ru 錯体をグラフトした触媒(Ru-MCM-41)は、回収・再利用後に転化率が大幅に低下した(6.1%)。この結果より、BPy-PMO の利用により、Ru 触媒の選択性を損なうことなく固定化できたこと、優れた再利用性を有することが確認できた。(原グループ、原著論文 11)

次に、酵素の反応中心によく見られる卑金属錯体の BPy-PMO への固定化を行った。

BPy-PMO への Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 錯体の固定化を行った。BPy-PMO の細孔表面には BPy 基が高密度に配列しており、その表面 BPy 基の最大で 35%に Mo 錯体を形成できた(図 6a)。Mo-BPy-PMO は、従来のビビリジンポリマーやメソポーラスシリカに固定した Mo 触媒と比較して 3 倍以上も高い活性を示すことが分かった。また、興味深いことに、Mo-BPy-PMO では、Mo 当たりの触媒性能(触媒回転数:TOF)は、Mo 固定量が増加してもほとんど変化しなかった(図 6b)。一方、ビビリジンポリマーでは、Mo の担持量増加に伴い、Mo 同士が相互作用するため TOF は大幅に低下した。高 TOF を維持したまま超高密度に金属錯体を固定化できる点は、高表面積な細孔表面に金属錯体を孤立して固定化できる BPy-PMO の特長と考える。この特長は、Mo-BPy-PMO を固定床流通式(フロー)反応に適用した場合、触媒カラムを小型化できることを示しており、実用的に極めて重要であると考えられる。(稲垣グループ、特許 5)

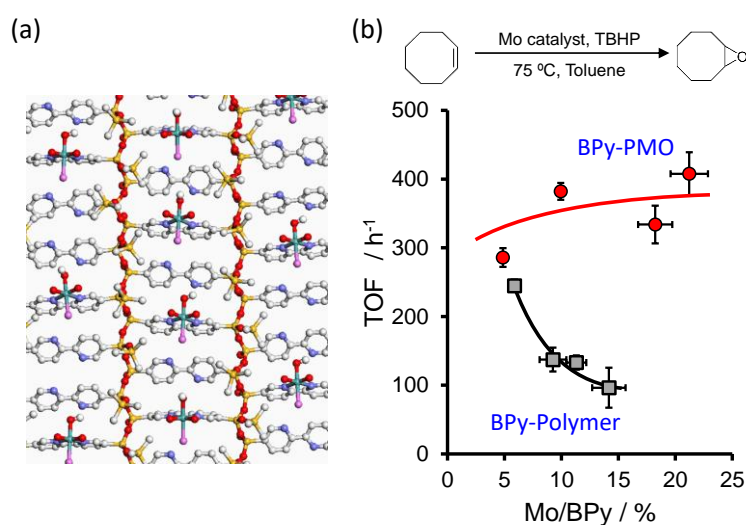


図 6. (a) Mo 錯体を固定化した BPy-PMO の表面 CG モデル (Mo/BPy<sub>surface</sub> = 35%)、(b)触媒回転頻度(TOF)の Mo 錯体担持量依存性



次に、2種類の金属錯体の BPy-PMO への固定化と電子移動を利用した CO<sub>2</sub>還元光触媒作用について紹介する。BPy-PMO に、まず光増感剤である Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を固定し、次にその隙間に触媒となる Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を固定した。この触媒に CO<sub>2</sub>と犠牲剤(BNAH)の存在下で可視光(λ > 430 nm)を照射したところ、ギ酸(HCOO<sup>-</sup>)、CO、H<sub>2</sub> が生成した。この光触媒の駆動には、光増感剤から触媒への電子移動が必須であり、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>と Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>が BPy-PMO 上で近接して固定化できていることを示す。(共同研究、原著論文 21) また、BPy-PMO に Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>と Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Clを同時に固定化した CO<sub>2</sub>還元光触媒系も構築した(図 7)。(原著論文 26)

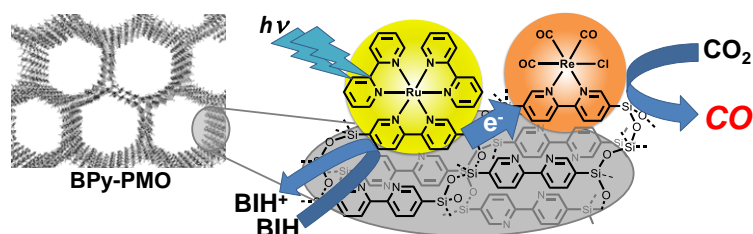


図 7. BPy-PMO に Ru 錯体と Re 錯体を固定化した CO<sub>2</sub>還元光触媒

BPy-PMO に固定化した Rh(bpy)Cp\*Cl は、含窒素ヘテロ環化合物の水素移動反応に優れた触媒特性を示した(図 8)。高い基質適用性を示し、キノキサリン 1A、1B、キノリン 1C、インドール 1D、ベンゾジアゼピン 1E、ベンゾキサゼピン誘導体 1F に対しても高い触媒活性を示し、所望の水素付加体 2A-2F を与えた。また、触媒の再利用も可能で、基質 1A に対し4回目の反応まで、90%以上の収率を維持した。(共同研究、原著論文 24)

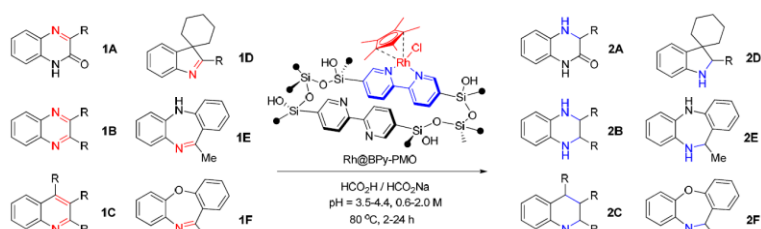


図 8. Rh(bpy)Cp\*Cl を固定化した BPy-PMO による含窒素ヘテロ環化合物の水素移動反応

また、BPy-PMO に種々の Pt 錯体を固定化して、その発光特性と水素生成光触媒特性も調べた(共同研究、原著論文 25)。

- ④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果特になし



## 研究項目 2

### ① 研究のねらい

酸化と還元反応系を連結した犠牲試薬フリーの光触媒系の構築

### ② 研究実施方法

分子光触媒では初となる犠牲試薬フリーの光触媒系の構築を目指す。そのために、酸化と還元反応系を連動するための土台として、有機シリカナノチューブの合成を行う。並行して、分子光触媒(半反応系)を担体に固定化し、適切に駆動させる技術の蓄積を行う。

### ③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

犠牲試薬フリーの分子光触媒系の構築は未達であるが、それに向けた準備は着実に進みつつある。酸化と還元反応系の連動を行うための理想的な土台となる電子メディエーターを導入したナノチューブの合成に成功すると共に、酸化と還元光触媒の PMO への固定化技術の蓄積を行った。

#### (1) メチルピオロゲンを骨格導入したナノチューブの合成 <顕著な成果—基礎研究 2>

犠牲剤フリーの光触媒系は、半導体系では達成されているが、分子系では未だ達成されておらず、光合成のメカニズムにより近い分子系光触媒において、犠牲剤フリー化を達成する意義は大きい。犠牲剤フリー化には、光合成が行っているように、水の酸化反応系と還元反応系を電子的に連結する必要があるが、逆反応を抑制するためにそれぞれの反応系を空間的に分離する必要がある。我々は、有機シリカナノチューブが壁を介して分離された2つの空間(チューブの内側・外側)を有することから、酸化と還元反応系を連動するための最適な土台として注目してきた。これまでに、ピピリジン基(BPy)を導入した有機シリカナノチューブ(BPy-NT)の合成と、チューブ表面への金属錯体の固定化を行ってきた(稲垣グループ、原著論文 8)。

#### (2) 水素結合性 PMO を用いた電荷移動

水素結合性有機基を架橋基とする PMO ナノ粒子に対して、粒子外表面、細孔壁骨格内部、細孔表面にそれぞれ電子ドナー (D)、メディエータ (M)、アクセプター (A) 分子を配置し、細孔壁を介した光誘起電荷移動を検討した(図 12)。M 分子(ナフタルイミド誘導体)は PMO 合成時に骨格原料に混合することで細孔壁内部に固定できた。メソ細孔形成のための鋳型分子を除去する前に D (ナフタレン誘導体)、鋳型除去後に A (ピオロゲン誘導体) を骨格表面のシラノール基と反応させ、それぞれを粒子外表面および細孔表面に選択的に修飾した。各段階での修飾状態は UV-vis 吸収スペクトルおよび IR スペクトルによって追跡できた。D、M、A 分子を位置選択的に固定化した PMO において M を光励起した結果、M からの発光が約 69%消光された。D と M のみ、あるいは M と A のみを修飾した PMO でもそれぞれ約 66%および 45%の消光が確認されており、PMO の細孔壁上で D→M および M→A への光誘起電子移動が生じていると考えられる。ただし、D→M→A への逐次的な電荷移動は未確認であり、さらに解析を進め予定である。(稲垣グループ)

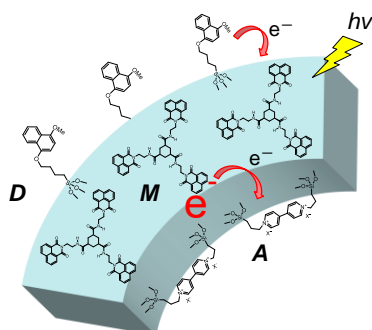


図 12. 水素結合性 PMO 骨格への位置選択的な分子修飾

### (3) BPy-PMO を利用した分子光触媒の構築 (半反応系)

分子光触媒は、光合成の反応中心の構造に近いことから古くから研究が行われてきたが、そのほとん

どが均一系による研究である。その理由の一つに、分子触媒の活性を損なわずに固定化できる適切な担体が少なかったことがある。犠牲試薬フリーの分子光触媒系の構築には、まずは分子光触媒を担体に固定化して、適切に駆動させる技術の蓄積が必要である。我々は、BPy-PMO を担体とした種々の固体分子光触媒 (半反応系) の構築を達した。

BPy-PMO を担体に用いて、 $H_2$  生成、 $CO_2$  還元、そして水の酸化の3つの光触媒系を構築した。いずれも、 $Ru(bpy)_3^{2+}$  を光増感剤として利用した。まず、BPy-PMO に  $Ru(BPy)_3^{2+}$  を固定化して、その

表面の隙間に、触媒となる Pt 粒子 ( $H_2$  生成)、 $Re(bpy)(CO)_3Cl$  錯体 ( $CO_2$  還元)、 $IrO_x$  粒子 (水の酸化) をそれぞれ固定化した (図 13)。Ru/Pt-BPy-PMO に、犠牲剤 (TEOA) の存在下で波長が 385 nm 以上の可視光を照射したところ、 $H_2$  の生成が確認された (図 13a)。均一系の  $Ru(bpy)_3^{2+}/Colloid$  Pt/TEOA では、電子メディエーターのメチルビオロゲン ( $Vio^{2+}$ ) を添加しないと  $H_2$  生成が確認されなかったが、Ru/Pt-BPy-PMO の固体系では  $Vio^{2+}$  が無しで駆動することが分かった。Ru( $bpy$ ) $_3^{2+}$  と Pt 粒子が近接して固定されているため、電子移動がスムーズに起こったためと考える。次に、Ru/Re-BPy-PMO に、犠牲剤 (BIH) の存在下で可視光を照射したところ、CO の生成が確認された (図 13b)。量子科学計算の結果、BPy-PMO 上に固定化された  $Ru(bpy)_3^{2+}$  の励起電子は、細孔表面側のピリジン配位に局在していることが分かった。このことから、Ru 錯体から Re 錯体への電子移動は、細孔表面の Si-O-Si を介して起こっていることが示唆された。最後に、Ru/ $IrO_x$ -BPy-PMO に、犠牲剤 ( $S_2O_8^{2-}$ ) の存在下で可視光を照射したところ、水の酸化による  $O_2$  の生成が確認された (図 13c)。Ru 錯体の細孔側のピリジン配位に電子吸引基 ( $-CO_2CH_3$ ) を結合したところ酸化活性が向上した。酸化反応の場合、触媒 ( $IrO_x$ ) より電子を引き抜く必要があるため、Ru 錯体の励起電子は、細孔側にある犠牲剤にすみやかに引き渡す必要があるためである。このように、BPy-PMO を利用することにより、還元と酸化の分子光触媒系を固体表面に形成し駆動できることを確認した。また、均一系とは異なる固体ならではの電子移動挙動の知見も得られた。(稲垣グループ、原著論文 2)

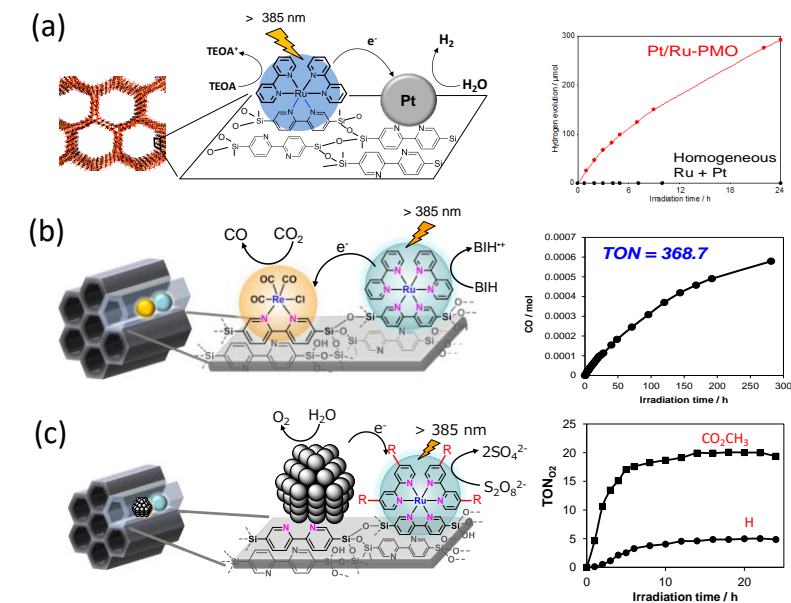


図 13. BPy-PMO を用いた分子光触媒の固定化

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果特になし

### 研究項目 3

#### ① 研究のねらい

高機能 PMO の合成及び物性解析

#### ② 研究実施方法

高活性な固定化触媒や犠牲試薬フリーの光触媒系の構築には、新規な PMO の合成も重要である。ここでは、高度な機能をもつ有機基を導入した PMO の合成を目指した。また、PMO に固定された金属錯体の量子化学計算を行い、反応機能の解明や物性予測を行った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

#### (1) 水素結合性骨格を有する PMO の合成

アミド基を有する有機シラン原料を設計・合成し、PMO 化に成功した(図 15)。得られた PMO は、前駆体ユニット間での連鎖的水素結合形成により、細孔壁内部にこれまでに前例のない新しい分子秩序を有していることがわかった。また、類似の水素結合性ユニットを有するゲスト分子が細孔壁内部に安定に取り込まれることも確認され、これまで導入が困難であった有機分子の骨格内導入が可能になってきた。(稲垣グループ、原著論文 10)

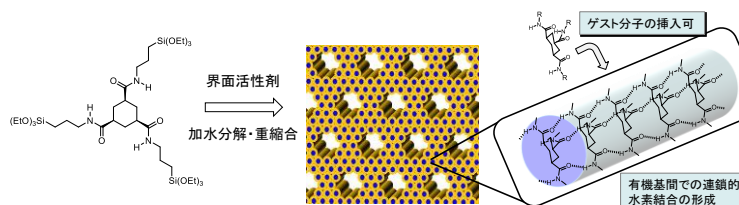


図 15. 水素結合性骨格を有する PMO の合成

#### (2) Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を骨格に導入した PMO の合成と分子光触媒特性

Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>は代表的な光増感剤であり、分子系光触媒に幅広く利用されている。この Ru 錯体を骨格内に導入した PMO(Ru-PMO)の合成に成功した(図 16a)。一般に、嵩高い Ru 錯体を含む有機シラン原料からの PMO の合成は難しいが、有機シランと界面活性剤との相互作用を強化する Polyacrylic acid の添加により合成が可能になることを見出した。Ru-PMO は、600 nm 以下の可視光を吸収し、かつ Ru(dmb)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> とほぼ同じ約 0.8 V (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>)に Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup> の酸化還元電位を示したことから固体の光増感剤として利用できる。例えば、白金を担持した Ru-PMO(Pt/Ru-PMO)を犠牲剤(1-benzyl-1,4-dihydropyridinamide: BNAH)を含む H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN 溶液に分散し 500 nm の光を照射したところ水素が生成した(図 16b)。また、IrO<sub>x</sub>を光化学的に析出した Ru-PMO(IrO<sub>x</sub>/Ru-PMO)は、犠牲剤(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)を含む水溶液中に分散させ 450 nm の光を照射したところ効率的に酸素が生成した(図 16c)。この時の反応量子収率は 17.3%と高い値を示した。このように、Ru-PMO に触媒を担持するだけで、種々の固体分子系光触媒を構築することができる。(稲垣グループ、原著論文 15)

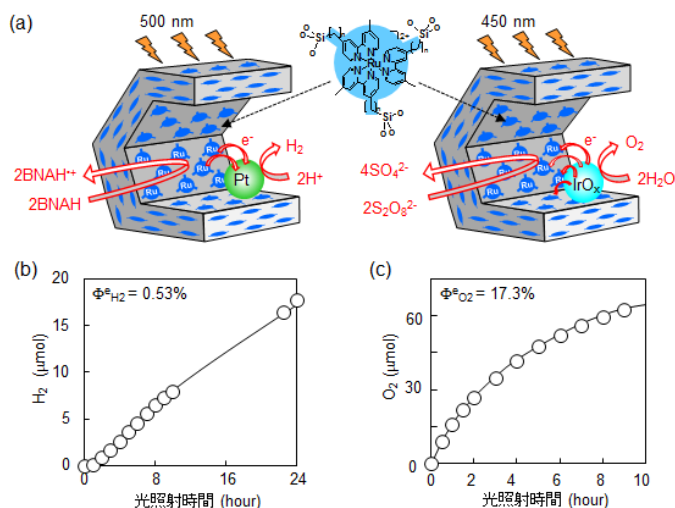


図 16. Ru 錯体を骨格導入した PMO を用いた分子光触媒特

### (3) 理論計算(稲垣グループ)

ビピリジン PMO 細孔表面に形成された金属錯体のモデルについて量子化学計算を行い、主に以下の結果を得た。(i) 細孔表面と配位子の反発的相互作用により、金属錯体が均一系とは異なる歪んだ構造をとる可能性を示した。さらに、配位子の選択により、歪みの幅を制御する分子設計を提案した。(ii) 錯体の電子状態に対する吸着水の影響を実験と計算により示唆した。表面シラノールをトリメチルシリル化した細孔表面には吸着水がほぼ無く、錯体への影響が抑えられると予測された。(iii) 細孔表面シラノール基のプロトン化あるいは置換基の導入により錯体の電子状態が変化しうることを示した。また、有機基と錯体がシリカ骨格(Si-O-Si)を介して電子的に相互作用しうることを示した(Through-Bond 相互作用)。さらに、細孔表面錯体間の電子移動が TB 相互作用を介して生じる機構を提案し、二種類(光増感剤・光触媒)の細孔表面錯体間の距離と電子的カップリング VDA の相関を予測した。VDA の大きい構造の数をモンテカルロ法を用いて推定し、活性(TON)との相関を見い出した。(iv) 細孔壁の内外に錯体が形成された構造をモデル化し、錯体間の VDA を計算した。ビピリジン二層→三層で VDA は大幅に減少したが、三層でもわずかに残ったことから、錯体間電子移動が生じると予測された(図 17)。(稲垣グループ)

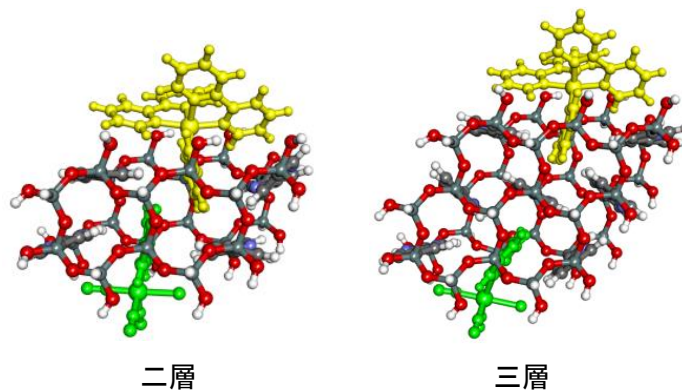


図 17. Re と Re 錯体が二層および三層のビピリジン壁を介して固定された構造モデル

- ④初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果特になし

## § 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0 件、国際 (欧文) 誌 27 件】

1. Yoshifumi Maegawa, Minoru Waki, Akinari Umemoto, Toyoshi Shimada and Shinji Inagaki, “A new synthetic approach for functional triisopropoxyorganosilanes using molecular building block”, *Tetrahedron*, 69 (26), 5312-5318, **2013**. (DOI: 10.1016/j.tet.2013.04.130)
2. Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Kenji Hara, Yasutomo Goto, Soichi Shirai, Yuri Yamada, Norihiro Mizoshita, Takao Tani, Wang-Jae Chun, Satoshi Muratsugu, Mizuki Tada, Atsushi Fukuoka and Shinji Inagaki, “A Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls” *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (10), 4003-4011, **2014**. (DOI: 10.1021/ja4131609)
3. Hiroyuki Takeda, Masataka Ohashi, Yasutomo Goto, Tetsu Ohsuna, Takao Tani and Shinji Inagaki, “Light-Harvesting Photocatalysis for Water Oxidation Using Mesoporous Organosilica”, *Chem.-Eur. J.*, 20, 9130-9136, **2014**. (DOI: 10.1002/chem.201302815)
4. Minoru Waki, Satoru Fujita and Shinji Inagaki, “Ionic conductivity of mesoporous electrolytes with a high density of pyridinium groups within their framework”, *J. Mater. Chem. A*, 2, 9960-9963, **2014**. (DOI: 10.1039/c4ta00427b)
5. Arindam Modak, Malay Pramanik, Shinji Inagaki and Asim Bhaumik, “A triazine functionalized porous organic polymer: excellent CO<sub>2</sub> storage material and support for designing Pd nanocatalyst for C-C cross-coupling reactions”, *J. Mater. Chem. A*, 2, 11642-11650, **2014**. (DOI: 10.1039/c4ta02150a)
6. Kenji Hara, Masaya Sawamura and Atsushi Fukuoka, “High-Density Monolayers of Metal Complexes: Preparation and Catalysis”, *Chem. Rec.*, 14, 869-878, **2014**. (DOI: 10.1002/tcr.201402031)
7. Masamichi Ikai, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Takao Tani and Shinji Inagaki, “Synthesis of Visible-Light-Absorptive and Hole-Transporting Periodic Mesoporous Organosilica Thin Films for Organic Solar Cells”, *J. Mater. Chem. A*, 2, 11857-11865, **2014**. (DOI: 10.1039/c4ta01136h)
8. Xiao Liu, Yasutomo Goto, Yoshifumi Maegawa, Tetsu Ohsuna and Shinji Inagaki, “Mesoporous organosilica nanotubes containing a chelating ligand in their walls”, *APL Materials*, No.113308, **2014**. (DOI: 10.1063/1.4898195)
9. Yoshifumi Maegawa and Shinji Inagaki, “Iridium-bipyridine periodic mesoporous organosilica catalyzed direct C-H borylation using a pinacolborane”, *Dalton Trans.*, 44, 13007-13016, **2015**. (DOI: 10.1039/c5dt00239g)
10. Norihiro Mizoshita, Shinji Inagaki, “Periodic Mesoporous Organosilica with Molecular-Scale Ordering Self-Assembled by Hydrogen Bonds”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 11999-12003, **2015**. (DOI: 10.1002/anie.201505538)
11. Nobuhiro Ishito, Hirokazu Kobayashi, Kiyotaka Nakajima, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Kenji Hara and Atsushi Fukuoka, “Ruthenium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application for Selective Oxidation of Alkanes”, *Chem. Eur. J.* 21 (44), 15564-15569, **2015**. (DOI: 10.1002/chem.201502638)
12. Arindam Modak, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto and Shinji Inagaki, “Synthesis of 9,9'-Spirobifluorene-Based Conjugated Microporous Polymers by FeCl<sub>3</sub>-Mediated Polymerization”, *Polym. Chem.*, 7, 1290-1296, **2016**. (DOI: 10.1039/c5py01900a)
13. Asamanjoy Bhunia, Dolores Esquivel, Subarna Dey, Ricardo Fernández-Terán, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki, Pascal Van Der Voort and Christoph Janiak, “A photoluminescent covalent triazine framework: CO<sub>2</sub> adsorption, light-driven hydrogen evolution and sensing of nitroaromatics”, *J. Mater. Chem. A*, 4, 13450-13457, **2016**. (DOI: 10.1039/C6TA04623A)
14. Soichi Shirai, Yuki Kurashige, and Takeshi Yanai, “Computational Evidence of Inversion of 1La and 1Lb-Derived Excited States in Naphthalene Excimer Formation from ab Initio Multireference Theory with Large Active Space: DMRG-CASPT2 Study”, *J. Chem. Theory. Comput.*, 12 (5), 2366-2372, **2016**. (DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00210)



15. Hiroyuki Takeda, Masataka Ohashi, Yasutomo Goto, Tetsu Ohsuna, Takao Tani and Shinji Inagaki, "A Versatile Solid Photosensitizer: Periodic Mesoporous Organosilica with Ruthenium Tris(bipyridine) Complexes Embedded in the Pore Walls", *Advanced Functional Materials*, 26, 5068–5077, **2016**. (DOI: 10.1002/adfm.201601587)
16. Xiao Liu, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Kenji Hara, Shinji Inagaki, "Heterogeneous Catalysis of Water Oxidation by an Iridium Complex Immobilized on Bipyridine-Periodic Mesoporous Organosilica", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 7943–7947, **2016**. (DOI: 10.1002/anie.201601453)
17. Arindam Modak, Ken-ichi Yamanaka, Yasutomo Goto, and Shinji Inagaki, "Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution by Pt-Loaded 9,9'-Spirobifluorene-Based Conjugated Microporous Polymers under Visible-Light Irradiation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89, 887–891, **2016**. (DOI: 10.1246/bcsj.20160105)
18. Xiao Liu, Shinji Inagaki and Jinlong Gong, "Heterogeneous Molecular Systems for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Water Oxidation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 14924–14950, **2016**. (DOI: 10.1002/anie.201600395)
19. Vaibhav Sable, Karan Maindan, Anant R. Kapdi, Pushkar Sudhakar Shejwalkar and Kenji Hara, "Active Palladium Colloids via Palladacycle Degradation as Efficient Catalysts for Oxidative Homocoupling and Cross-Coupling of Aryl Boronic Acids", *ACS Omega*, 2, 204–217, **2017**. (DOI: 10.1021/acsomega.6b00326)
20. Nobuhiro Ishito, Kiyotaka Nakajima, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Atsushi Fukuoka, "Facile formation of gold nanoparticles on periodic mesoporous bipyridine-silica", *Catalysis Today*, 298, 258–262, **2017** (DOI: 10.1016/j.cattod.2017.03.012)
21. Yusuke Kuramochi, Masato Sekine, Kyohei Kitamura, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Soichi Shirai, Shinji Inagaki, Hitoshi Ishida, "Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) Containing Two Different Ruthenium Complexes as Photosensitizing and Catalytic Sites", *Chem. Eur. J.*, 23, 10301–10309, **2017** (DOI: 10.1002/chem.201701466)
22. Ken-ichi Yamanaka, Xiao Liu, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki, "Excited-State Dynamics of Phenylene Moieties in a Framework of the Organosilica Nanotube", *J. Phys. Chem. C*, 121, 14962–14967, **2017** (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04736)
23. Shengbo Zhang, Hua Wang, Mei Li, Jinyu Han, Shinji Inagaki, Xiao Liu, "Enhanced Durability of an Iridium-Bipyridine Complex Embedded into Organosilica Nanotubes for Water Oxidation" *Dalton Trans.* 46, 9369–9374, **2017** (DOI: 10.1039/c7dt02026k)
24. Kazuma Matsui, Yoshifumi Maegawa, Minoru Waki, Shinji Inagaki, Yoshihiko Yamamoto, "Transfer Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles Using a Recyclable Rhodium Catalyst Immobilized on Bipyridine-Periodic Mesoporous Organosilica" *Catal. Sci. Technol.* 8, 534–539, **2018** (DOI: 10.1039/c7cy02167d)
25. Masaki Yoshida, Kento Saito, Hiroki Matsukawa, Sae Yanagida, Masanori Ebina, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Atsushi Kobayashi, Masako Kato, "Immobilization of luminescent Platinum(II) complexes on periodic mesoporous organosilica and their water reduction photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **in press**. (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.008)
26. Minoru Waki, Ken-ichi Yamanaka, Soichi Shirai, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Yuri Yamada, and Shinji Inagaki, "Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl Immobilized on Bipyridine-Periodic Mesoporous Organosilica for Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction", *Chem. Eur. J.* **in press**. (DOI: 10.1002/chem.201705792)
27. Norihiro Mizoshita and Shinji Inagaki, "Enhanced Photoluminescence of Mesostructured Organosilica Films with a High Density of Fluorescent Chromophores", *Macromol. Chem. and Phys.* **Accepted**.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 脇 稔、稲垣伸二、“金属配位子を骨格に導入したメソポーラス有機シリカ”、ゼオライト、Vol. 29, No. 4, page 150–155 (2012)
2. 稲垣伸二、“有機–無機複合系ナノ空間物質を利用した光機能素子の設計”、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、Vol. 1. No.2, Page 2–9 (2012)

3. 原 賢二、“触媒の設計・反応制御事例集”、技術情報協会、pp72-79、2013 年 4 月
4. 後藤康友、前川佳史、稲垣伸二、“シルセスキオキサン材料の最新技術と実用化、第 II 編 第 9 章 メソポーラス有機シリカ”、シーエムシー出版、2013 年 12 月
5. 後藤康友、稲垣伸二、“ゾルゲル法の最新応用と展望、第 4 章 光応用 4 光捕集アンテナ”、シーエムシー出版、pp. 211-216、2014 年 2 月
6. 原 賢二、福岡 淳、“微量のエチレンを低温で除去する触媒”、化学と生物、52 巻、pp208-209、2014 年 4 月
7. 前川佳史、稲垣伸二、“ビピリジン-PMO: 金属錯体触媒の革新的固定担体”、ゼオライト、vol. 32, No1, pp. 10-15、2015 年 1 月
8. K. Hara, H. Kobayashi, T. Komanoya, S.-J. Huang, M. Pruski and A. Fukuoka, “Supported Metal Catalysts for Green Reactions”, Heterogeneous Catalysis for Today's Challenges : Synthesis, Characterization and Applications, Royal Society of Chemistry, Chapter 3, page 61-76 (2015)
9. 後藤康友、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカの光捕集アンテナ機能と応用”、FINE CERAMICS REPORT, 2015, vol.33, No.3
10. 原賢二、“規整表面上における高密度金属錯体単分子層の形成と触媒としての応用”、触媒、Vol. 57, No. 4, page 240-276 (2015)
11. 稲垣伸二、“人工アンテナ物質を利用した光反応系の構築”、複合系の光機能研究会選書2 人工光合成—光エネルギーによる物質変換の化学 第 11 章
12. 前川佳史、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカの機能設計”、ナノ空間材料ハンドブック(エヌ・ティー・エス)、第 1 章 第 10 節
13. 原賢二、“規則性メソ多孔体を活用した担持金属触媒”、ナノ空間材料ハンドブック(エヌ・ティー・エス)、第 1 章 第 5 節
14. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを用いた人工光合成の構築”、光触媒/光半導体を利用した人工光合成 —最先端科学から実装技術への発展を目指して—(エヌ・ティー・エス)第 2 編第 6 章

### (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 42 件、国際会議 26 件)

〈国内〉

1. 稲垣伸二、メソポーラス有機シリカの光捕集アンテナ機能と固体状の分子光触媒系の構築、第 3 回 有機太陽電池・人工光合成研究会、名古屋工業大学、2013 年 2 月 5 日
2. 原 賢二、規整表面上における高密度金属錯体単分子層の形成と触媒反応への応用、平成 24 年度日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会、郡山市、2013 年 3 月 11-12 日
3. 稲垣伸二、金属錯体を表面固定したメソポーラス有機シリカの特異な触媒特性、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、3 月 22-25 日
4. 稲垣伸二、“有機シリカハイブリッド材料のナノ構造制御と光機能創出”、第 41 回ナノ構造ポリマー研究会、味覚糖 UHA 館(東京)、2013 年 5 月 10 日
5. 原 賢二、“規整表面上での金属錯体の高密度固定化による新規触媒の開発”、触媒学会千葉地区講演会「高付加価値生成物合成に向けた新規触媒の開発」、千葉、2013 年 6 月 14 日
6. 稲垣伸二、“ナノ空間材料を利用した人工光合成の構築 —3次元分子デバイス構築への挑戦—”、NPO 法人 ITAC テクノカフェ大阪 25 年度第 3 回定例会、大阪府立大学、2013 年 7 月 19 日
7. 原 賢二、“Densely Packed Monolayer of Metal Complex on Gold Surface: Application in Selective Catalysis”、MANA Seminar、つくば、2013 年 9 月 2 日
8. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカと燃料合成技術への応用”、第 8 回超分子研究会講座、上智大学、2013 年 10 月 11 日
9. 稲垣伸二、“錯体触媒の新しい固定化担体: ビピリジン-PMO”、第 15 回規則性多孔体セミナー、鳥取大学、2013 年 11 月 16 日
10. 稲垣伸二、“有機と無機のおもしろ融合～結晶状メソポーラス有機シリカの発見～”、新学術領域研究「融合マテリアル」第 8 回 若手スクール、蒲郡、2013 年 11 月 24 日
11. 稲垣伸二、前川佳史、後藤康友、“固体配位子がもたらす高耐久性触媒—メソポーラス有機シリカの利用”、CREST「ナノ界面技術の基盤構築」研究領域 第 3 回公開シンポジウム、富士ソフトア



キバプラザ(東京)、2013年12月16日

12. 稲垣伸二、“低環境負荷型化学プロセスに貢献する錯体触媒の新しい固定化担体”、日本化学会第94春季年会(2014)、名古屋大学、2014年3月29日
13. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカの光捕集機能と人工光合成への応用”、日本化学会低次元系光機能材料研究会第3回研究講演会-低次元系光機能材料と人工光合成-、日本化学会館、2014年5月9日
14. 稲垣伸二、“環境・エネルギー技術に貢献するナノ空間材料”、平成26年度第一回クリーンエネルギー材料産学官研究会シンポジウム、横浜国立大学、2014年7月8日
15. 稲垣伸二、“ナノ空間材料を利用した新しい分子光化学”、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第3回サマーセミナー「無機-有機複合材料の光化学と新展開」、佐渡島開発総合センター、2014年9月2日
16. 原賢二、“規整表面上での高密度金属錯体固定化による触媒反応場の構築”、第114回触媒討論会、広島大学、2014年9月26日
17. 原賢二、江川霞、横谷卓郎、趙曼倩、福岡淳、“メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温酸化除去”、第114回触媒討論会、広島大学、2014年9月27日
18. 稲垣伸二、“Unique Photochemistry of Metal Complex-Mesoporous Ogranosilica Hybrid Systems”、光化学協会2014年光化学討論会、北海道大学、2014年10月10日
19. 後藤康友、“メソポーラス有機シリカの光捕集アンテナ機能とその応用”、日本ファインセラミックス協会第29回JFCAテクノフェスタ、メルパルク東京、2015年1月26日
20. 稲垣伸二、“ナノ空間材料を利用した固体分子触媒系の構築”、日本化学会第95春季年会(2015)、日本大学、2015年3月26日
21. 稲垣伸二、“光捕集アンテナ機能を有する分子光触媒”、日本化学会第95春季年会(2015)、日本大学、2015年3月28日
22. 稲垣伸二、“メソポーラス材料の合成と機能開拓”、Clayteam アカデミックシンポジウム「ハイブリッド材料」研究開発のブレークスルーを振り返る、産業技術総合研究所 臨海副都心センター、2015年7月17日
23. 原賢二、“メソポーラス有機シリカ-金属錯体触媒固定化担体としての活用-”、第116回触媒討論会、三重大学、2015年9月16日
24. 稲垣伸二、“メソポーラス材料を利用した生体模倣触媒の構築に向けて”、日本セラミックス協会平成27年度資源・環境関連材料部会/講演会、ファインセラミックスセンター、2015年10月2日
25. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを利用した高度な分子反応場の構築”、高分子学会講演会次元制御高分子の合成と機能-次元の異なる未来材料への誘い-、東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール、2016年1月15日
26. 原賢二、“XAFSによる金属触媒の構造解析および中性子散乱への期待”、第2回放射光・中性子の相補利活用セミナー、研究社英語センタービル、2016年2月19日
27. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカの光捕集アンテナ機能と人工光合成の構築”、第5回JACI-GSCシンポジウム、ANAクラウンプラザホテル神戸、2016年6月2日
28. 稲垣伸二、“メソポーラス物質の合成と太陽エネルギー変換技術への応用”、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、広島大学 東広島キャンパス、2016年9月8日
29. 稲垣伸二、“光を捕集する「人工の葉」~植物に迫る人工光合成~”、日本化学会秋季事業第6回CSJ化学フェスタ2016、タワーホール船堀、2016年11月16日
30. 稲垣伸二、“メソポーラス物質の発見の経緯と応用展開”、第64回中国四国産学連携化学フォーラム、愛媛大学 南加記念ホール、2016年11月25日
31. 原賢二、“高密度固定化錯体触媒の調製と応用”、第13回触媒相模セミナー、相模中央化学研究所、2016年11月17日~18日
32. 稲垣伸二、“メソポーラス物質を利用した低環境負荷型触媒の創製”、平成28年度名古屋コンファレンス・創立75周年記念講演「低環境負荷社会を実現する最先端材料」、名古屋大学ESホール、2016年11月30日
33. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを利用した固体分子触媒系の構築”、北海道大学第396回触媒科学研究所コロキウム、北海道大学 創成科学研究棟、2017年1月13日
34. 稲垣伸二、“メソポーラス物質を利用した固体分子光触媒系の構築”、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 第5回最終公開シンポジウム、東京工業大学・大岡山キャンパス、2017年

1月29日

35. 稲垣伸二、“メソポーラス物質の機能と人工光合成系の構築”、日本無機薬品協会 第26回技術講演会、2017年3月22日
36. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを用いた高度な触媒反応場の構築”、2017年度ゼオライトフォーラム「ゼオライト類縁材料の広がり」、工学院大学新宿キャンパス、2017年6月9日
37. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを利用した人工光合成系の構築”、第36回無機高分子シンポジウム「未踏革新技術に挑戦する材料開発～エネルギー変換材料～」、東京理科大学神楽坂キャンパス1号館17階 記念講堂、2017年6月23日
38. 原賢二、“構造規整表面固定化錯体触媒の開発と XAFS による構造解析”、X線スペクトロスコープ利用研究会 第5回会合、東京工業大学キャンパス・イノベーションセンター、2018年3月9日
39. 稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを利用した人工光合成の構築”、第38回触媒学会若手会「夏の研修会」、KKRホテルびわこ、2017年8月4日
40. Shinji INAGAKI, “Mesoporous Organosilica-Based Heterogeneous Metal Complex Catalysis for Solar Energy Conversion”、錯体化学会 第67回討論会、北海道大学札幌キャンパス、2017年9月16日
41. 稲垣伸二、“金属錯体触媒の新規固定化担体”、化学工学会 第49回秋季大会、名古屋大学東山キャンパス、2017年9月20日
42. 脇稔、“メソ多孔有機シリカを用いた光触媒系の構築”、触媒学会規則性多孔体研究会第23回セミナー、北九州学術研究都市産学連携センター、2018年1月19日

〈国際〉

1. Yasutomo Goto, “Charge-Transporting Periodic Mesoporous Organosilicas”, IMMS 2013 Pre-symposium: International Symposium on Application of Mesostructured Materials in Optics and Electronics, Tokyo, Japan, May 18, 2013
2. Kenji Hara, “Densely Packed Monolayer of Metal-Diisocyanide on Gold Surface; Preparation and Application in Catalysis”, Collaborative Conference on 3D & Materials Research 2013, Jeju, Korea, June 26, 2013
3. Soichi Shirai, Suehiro Iwata, Yoshifumi Maegawa, Takao Tani, and Shinji Inagaki, “Ab Initio Molecular Orbital Studies of Aromatic Excimers and Paracyclophanes”, 5th Japan-Czech-Slovakia (JCS) International Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, December 2, 2013
4. Shinji Inagaki, “Light-harvesting Photocatalysis system for CO<sub>2</sub> Reduction Mimicking Natural Photosynthesis”, I<sup>2</sup>CNER & ACT-C JOINT SYMPOSIUM -ADVANCED MOLECULAR TRANSFORMATIONS FOR SUSTAINABLE ENERGY FUTURE-, Kyushu, Japan, January 30, 2014
5. Kenji Hara, “High-Density Monolayer of Metal Complex as a Novel Challenge in Heterogeneous Catalysis”, The 3rd Frontier Chemistry Center International Symposium, Sapporo, Japan, June 14, 2014
6. Kenji Hara, “Self-Assembled Monolayer on Gold Surface for Metal Grafting and Catalytic Application”, IEEE International Nanoelectronics Conference (IEEE INEC 2014), Sapporo, Japan, July 28, 2014
7. Shinji Inagaki, “Light-Harvesting Scaffold for Construction of Heterogeneous Molecular Photocatalysts”, 1st UK-Japan bilateral workshop on solar fuel, Tokyo, Japan, September 18, 2014
8. Kenji Hara, “High Density Monolayer of Metal Complex on Structurally Defined Surface”, Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VIMCC), Hanoi, Vietnam, November 8, 2014
9. Shinji Inagaki, “Light-harvesting molecular photocatalysis based on periodic mesoporous organosilicas”, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji, November 24, 2014
10. Shinji Inagaki, “Periodic Mesoporous Organosilicas for Environmental and Energy Applications”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), Tsukuba, December 2, 2014
11. Shinji Inagaki, Periodic Mesoporous Organosilica for Energy and Environmental

- Applications, 2015 International Conference on Nanospace Materials-from fundamental to Advanced Applications- (ICNM 2015), Taipei, Taiwan, June 23, 2015.
12. Kenji Hara, Nobuhiro Ishito, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki and Atsushi Fukuoka (Tokyo University of Technology, Hokkaido University, Toyota Central R&D Labs. Inc., and JST/ACT-C) , Ru-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica as Selective Catalyst in Alkane Oxidation, 2015 International Conference on Nanospace Materials from fundamental to Advanced Applications, Taipei, Taiwan, June 23, 2015.
  13. Shinji Inagaki, "Mesoporous Organosilica Support for Efficient Heterogeneous Metal Complex Catalysis", The 9th International Mesostructured Material Symposium (IMMS-9), BRISBANE CONVENTION AND EXHIBITION CENTRE, QUEENSLAND, Australia, August 19, 2015
  14. Shinji Inagaki, "Mesoporous Organosilica-Based Heterogeneous Molecular Catalysis for Sustainable Organic Synthesis", XVIII International Sol-Gel Conference (SOL-GEL 2015), Kyoto, September 10, 2015
  15. Shinji Inagaki, "Periodic Mesoporous Organosilicas as a New Solid Support for Heterogeneous Molecular Catalysis", Mini symposium of Ghent University, Ghent University, Belgium, December 15, 2015
  16. Shinji Inagaki, "Mesoporous Organosilica-Based Heterogeneous Molecular Catalysis for Sustainable Organic Synthesis", 8th Singapore Catalysis Society Annual Forum, Singapore, May 20, 2016
  17. Shinji Inagaki, "Mesoporous Organosilica Chelating Ligand for Heterogeneous Metal Complex Catalysis", Pre-symposium of 16th International Congress on Catalysis (16th ICC-Pre)& 2nd International Symposium of Institute for Catalysis, Hokudai, Sapporo, Japan, June 30, 2016
  18. Shinji Inagaki, "Periodic Mesoporous Organosilica-Based Heterogeneous Molecular Catalysis for Solar Energy Conversion and Sustainable Organic Synthesis", A seminar of King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia, September 18, 2016
  19. Pushkar Shejwalkar, Kenji Hara, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, "Fe-immobilized Periodic Mesoporous Organosilica in Catalytic Synthesis of Amino Alcohols", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016), Howard Civil International House, Taipei, Taiwan, November 11, 2016
  20. Kenji Hara, "High-Density Monolayer of Metal Complex: Preparation and Catalysis", Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2016), TAIPEI NANGANG EXHIBITION CENTER , Taipei, Taiwan, December 24, 2016
  21. Shinji Inagaki, "Heterogeneous molecular photocatalysis for solar energy conversion", 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017) , Suzaku Campus, Ritsumeikan University, Kyoto, Japan, March 2, 2017
  22. Kenji Hara, "Catalysis with High Density Molecular Monolayers for Organic Transformation", The 2nd European Organic Chemistry Congress, Hyatt Place Amsterdam Airport, Hoofddorp, Amsterdam, Netherlands, March 2-3, 2017
  23. Shinji Inagaki, "Integration of Metal Complexes on Bipyridine-Containing Mesoporous Organosilica", 2017 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2017), Holiday Inn Shanghai Hongqiao, Shanghai, CHINA, August 25-27, 2017
  24. Kenji Hara, "High Density Molecular Array for Catalyst Preparation", 2017 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2017), Holiday Inn Shanghai Hongqiao, Shanghai, China, August 25-27, 2017
  25. Shinji INAGAKI, "Periodic Mesoporous Organosilicas for Energy and Environmental Applications", The 15th International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM 2017), Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan, August 28, 2017
  26. Kenji Hara, "High-density Organic Monolayer as a Novel Type of Support Material for Sustainable and Unique Catalysis", Indo-Japan Conference (ICJ-2018) on New Insights into Multifunctional Catalysis for Biomass Transformation, CSIR-National Chemical Laboratory (CSIR-NCL), Pune, India, January 18-19, 2018

② 口頭発表 (国内会議 34 件、国際会議 23 件)

〈国内〉

1. 前川佳史、稲垣伸二、固体配位子としてのビピリジン基導入メソポーラス有機シリカ、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、2013 年 3 月 22-25 日
2. 前川佳史、脇稔、後藤康友、白井聡一、山中健一、稲垣伸二、メソポーラス有機シリカのメソ細孔表面に固定したルテニウム錯体の特異な光増感機能、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、2013 年 3 月 22-25 日
3. 原賢二、“規整表面上での金属錯体の精密集積による新規触媒反応場の構築”、「分子活性化」第 5 回公開シンポジウム、姫路、2013 年 5 月 30-31 日
4. 稲垣伸二、劉暁、後藤康友、前川佳史、白井 聡一、脇稔、“ビピリジン PMO を固体配位子とした金属錯体の触媒特性”、2013 年光化学討論会、愛媛大学、2013 年 9 月 12 日
5. 前川佳史、後藤康友、石戸信広、原賢二、田旺帝、福岡淳、稲垣伸二、“Direct C-H Borylation of Arenes Catalyzed by Iridium Complex Fixed on Bipyridine-bridged Periodic Mesoporous Organosilica”、第 60 回有機金属化学討論会、学習院創立百周年記念会館、2013 年 9 月 12 日
6. 石戸信広、原賢二、田旺帝、前川佳史、稲垣伸二、福岡淳、“メソポーラス有機シリカ上への銅およびルテニウム錯体の固定化”、第 112 回触媒討論会、秋田大学、2013 年 9 月 20 日
7. 難波光太郎・原 賢二・福岡淳、“ジイソシアニド単 分子層上に固定化したニッケルおよびコバト種を用いた水素化反応”第 112 回触媒討論会、秋田大学、2013 年 9 月 18-20 日
8. 後藤康友、猪飼正道、前川佳史、谷孝夫、稲垣伸二、“ホール伝導性メソポーラス有機シリカを利用した有機薄膜太陽電池”、第 32 回無機高分子研究討論会、東京理科大学、2013 年 11 月 7 日
9. 劉暁、後藤康友、稲垣伸二、“Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas:an Excellent Support to Immobilize Molecular-based Catalyst for Water Oxidation”、第 29 回ゼオライト研究発表会、東北大学、2013 年 11 月 27 日
10. 稲垣伸二、前川佳史、“ビピリジン PMO に固定したイリジウム錯体による C-H 活性化触媒特性”、第 29 回ゼオライト研究発表会、東北大学、2013 年 11 月 27 日
11. 11. 石戸信広、原賢二、前川佳史、稲垣伸二、福岡淳、“メソポーラス有機シリカ担持ルテニウム錯体の触媒反応への応用”、第 114 回触媒討論会、広島大学、2014 年 9 月 27 日
12. 後藤康友、上田裕太郎、前川佳史、竹田浩之、石谷治、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカナノ粒子の合成と光捕集アンテナ機能”、第 30 回ゼオライト研究発表会、タワーホール船堀、2014 年 11 月 27 日
13. 劉暁、後藤康友、前川佳史、大砂哲、稲垣伸二、“Organosilica Nanotubes with a Chelating Ligand in their Walls”、第 30 回ゼオライト研究発表会、タワーホール船堀、2014 年 11 月 27 日
14. 原賢二、江川霞、横谷卓郎、福岡淳、“メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温除去”、第 30 回ゼオライト研究発表会、タワーホール船堀、2014 年 11 月 27 日
15. 前川佳史、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカ固定化イリジウム触媒による触媒的 C-H ホウ素化反応”、日本化学会 第 95 春季年会 (2015)、日本大学、2015 年 3 月 29 日
16. 前川佳史、稲垣伸二、“ビピリジン PMO:金属錯体触媒の革新的固定担体”、日本化学会 第 95 春季年会 (2015)、日本大学、2015 年 3 月 29 日
17. 石戸信広、小林広和、中島清隆、稲垣伸二、原賢二、福岡淳、“ビピリジン基含有メソポーラス有機シリカ表面上でのルテニウム錯体の形成とアルカン酸化反応への応用”、第 116 回触媒討論会、三重大学、2015 年 9 月 17 日
18. 脇稔、前川佳史、山田有理、稲垣伸二、“金属錯体集積化メソポーラス有機シリカの固体光触媒”、日本化学会 第 96 春季年会、同志社大学、2016 年 3 月 24 日
19. YAMANAKA, Ken-ichi; MAEGAWA, Yoshifumi; INAGAKI, Shinji, ” Excited-State Dynamics of 2,2'-Bipyridine Moieties Embedded in Periodic Mesoporous Organosilica”, 日本化学会 第 96 春季年会、同志社大学、2016 年 3 月 25 日
20. 鈴木裕、竹田浩之、前川佳史、猪飼正道、稲垣伸二、石谷治、“マンガン錯体を内包したメソポーラス有機シリカの合成とその CO<sub>2</sub> 還元光触媒機能”、日本化学会 第 96 春季年会、同志社大学、2016 年 3 月 26 日
21. 齋藤賢人、吉田将己、小林厚志、前川佳史、稲垣伸二、加藤昌子、“メソポーラス有機シリカへ

- の種々の白金錯体の固定化と発光特性”、第 28 回配位化合物の光化学討論会、京都工芸繊維大学、2016 年 8 月 8 日
22. 稲垣伸二、“Ru 錯体を細孔壁の内部に導入したメソポーラス物質”、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第 5 回合同班会議、2016 年 8 月 21 日
  23. 白井聡一、倉重佑輝、柳井毅、“高精度 *ab initio* 多参照理論 DMRG-CASPT2 によるナフタレン二量体の励起状態に関する理論的研究”、2016 年光化学討論会、東京大学駒場、2016 年 9 月 8 日
  24. 白井聡一、倉重佑輝、柳井毅、“DMRG-CASPT2 によるナフタレン二量体の励起状態計算”、分子科学会 第 10 回分子科学討論会 2016 神戸、神戸ファッションマート、2016 年 9 月 14 日
  25. 原賢二、SHEJWALKER Pushkar、福岡淳、前川佳史、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカへの鉄錯体の固定化とアミノアルコール合成反応への応用”、第 118 回触媒討論会、岩手大学、2016 年 9 月 21 日
  26. 脇稔、前川佳史、山田有理、稲垣伸二、“ルテニウム錯体系光増感剤を表面固定したメソポーラス有機シリカによる光触媒特性”、第 32 回ゼオライト研究発表会、タワーホール船堀、2016 年 12 月 1 日
  27. 後藤康友、堀井満正、前川佳史、猪飼正道、脇稔、稲垣伸二、“ビピリジン基架橋シリカナノチューブの合成”、第 32 回ゼオライト研究発表会、タワーホール船堀、2016 年 12 月 2 日
  28. 後藤康友、溝下倫大、前川佳史、吉田彰宏、八須和子、白井孝、松田昭生、矢野純子、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカを用いたレーザー脱離イオン化質量分析”、日本化学会 第 98 春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017 年 3 月 17 日
  29. 脇稔、前川佳史、稲垣伸二、“ルテニウム固定化メソポーラス有機シリカの酸素生成光触媒”、日本化学会 第 98 春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017 年 3 月 18 日
  30. 吉田彰宏、八須和子、後藤康友、溝下倫大、山田有里、前川佳史、白井孝、松田昭生、稲垣伸二、天野純子、“糖タンパク質解析のためのメソポーラス有機シリカ薄膜基板を用いたレーザー脱離イオン化質量分析”、第 65 回質量分析総合討論会、つくば国際会議場 エポカルつくば、2017 年 5 月 17 日
  31. 白井聡一、脇稔、稲垣伸二、“メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された錯体間の電子移動と光触媒活性に関する理論的研究”、第 20 回理論化学討論会
  32. Hitoshi Ishida, Yusuke Kuramochi, Masato Sekine, Kyohei Kitamura, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Soichi Shirai, Shinji Inagaki, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Bipyridyl Periodic Mesoporous Organosilica (BPy-PMO) Containing Two Different Ruthenium Complexes as Photosensitizing and Catalytic Sites”、錯体化学会 第 67 回討論会、北海道大学札幌キャンパス、2017 年 9 月 17 日
  33. 脇稔、猪飼正道、後藤康友、前川佳史、白井聡一、堀井満正、稲垣伸二、“ルテニウム錯体を固定したビピリジン架橋有機シリカによる CO<sub>2</sub> 還元光触媒特性”、第 33 回ゼオライト研究発表会、長良川国際会議場(岐阜県)、2017 年 12 月 1 日
  34. 後藤康友、溝下倫大、山田有理、前川佳史、天野純子、稲垣伸二、“メソポーラス有機シリカ薄膜を利用したレーザー脱離イオン化質量分析”、第 33 回ゼオライト研究発表会、長良川国際会議場(岐阜県)、2017 年 12 月 1 日

<国際>

1. Shinji Inagaki, “Mesoporous Organosilica Hybrid for Energy-Related Applications”, 3rd International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sorrento, May 3-7, 2013
2. Yoshifumi Maegawa and Shinji Inagaki, “Efficient Catalysis of Iridium-complex Fixed on Bipyridine-PMO as a Solid Ligand”, 8th International Mesoporous Materials Symposium, Hyogo, Japan, May 22, 2013
3. Kenji Hara, Saiko Akahane, Jerzy W. Wiench, Breina R. Burgin, Nobuhiro Ishito, Victor S.-Y. Lin, “Marek Pruski and Atsushi Fukuoka,” Surface Selective Silylation of Mesoporous Siica MCM-41; Precise Characterization and Cu Catalysis”, 8th International Mesoporous Materials Symposium, Hyogo, Japan, May 20-24, 2013

4. Kenji Hara, "High-Density Monolayer of Metal Diisocyanide on Au Surface as a Promising Platform for Novel Catalysts", The 3rd International Symposium on Molecular Activation, Steamboat Springs, USA, July 27, 2013
5. Hara, K. Jagtap, S.; Kaji, Y.; Namba, K.; Fukuoka, A, "Densely Packed Monolayer of Rh-Diisocyanide on Gold Surface as Platforms for Highly Active and Selective Catalysis", 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS17), Ft. Collins, USA, July 28-August 8, 2013
6. Yoshifumi Maegawa and Shinji Inagaki, "Periodic Mesoporous Organosilica as a Solid Chelating Ligand : Application to Direct C-H Borylation of Arenes" The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan, August 7, 2013
7. Hara, K. Jagtap, S.; Kaji, Y.; Fukuoka, A., "High density monolayer of Rh-diisocyanide on gold surface as a platform for active and selective hydrogenation catalysis", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, Japan, August 7, 2013
8. Nobuhiro Ishito, Kenji Hara, Wang Jae Chun, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki and Atsushi Fukuoka , "Immobilization of metal complexes on organic ligands in periodic mesoporous organosilica", TOCAT7 Pre-Symposium in Shiretoko "International Symposium on Catalysis for Renewable Chemicals, Shari, Japan, May 30, 2014
9. Kenji Hara, Chuanxia Jiang and Atsushi Fukuoka , "Low Temperature Oxidative Elimination of Ethylene over Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 6, 2014
10. Yoshifumi Maegawa, Kenji Hara, Yasutomo Goto, Atsushi Fukuoka and Shinji Inagaki, "Heterogeneous Catalysis of Iridium Complex with Bipyridine - PMO as A Solid Ligand for Direct C - H Borylation of Arenes", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 6, 2014
11. Kenji Hara, Sachin Jagtap, Yoshinori Kaji and Atsushi Fukuoka, "Self-Assembled Monolayer of Metal Diisocyanide Complexes on Gold Surface: Application in Selective Catalysis", The 28th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2014), Limassol, Cyprus, September 12, 2014
12. Arindum Modak, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki, "Synthesis and Gas Adsorption Properties of Highly Porous Polymers with Spirobifluorene Unit", The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), Tsukuba, December 2, 2014
13. Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Kenji Hara, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki, "Mesoporous Organosilica Chelating Ligand for Efficient Heterogeneous Metal Complex Catalysts", 2nd Euro-Asia Zeolite Conference, Nice, France, January 25, 2015
14. Kenji Hara, Sachin Jagtap, Yoshinori Kaji and Atsushi Fukuoka, "High Density Monolayer of Metal Complex on Structurally-Defined Surface: Preparation and Application in Catalysis", The seventh biennial Australian Colloid and Interface Symposium (ACIS 2015), Hobart, Australia, February 5, 2015
15. Kenji Hara, Nobuhiro Ishito, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki and Atsushi Fukuoka (Hokkaido University, Toyota Central R&D Labs. Inc., and JST/ACT-C), Immobilization of Ru Complexes on Periodic Mesoporous Organosilica and Catalytic Application in Selective Alkane Oxidation, 24th North American Catalysis Society Meeting, Pittsburgh (USA), June 16, 2015
16. Yasutomo Goto, Yutaro Ueda, Yoshifumi Maegawa, Hiroyuki Takeda, Osamu Ishitani, Shinji Inagaki, "Synthesis of Mesoporous Organosilica Nanoparticles and their Light Harvesting Properties", International Symposium of Zeolites and Microporous Crystals 2015 (ZMPC 2015), Sapporo, Japan, June 29, 2015
17. T. Miyanaga, S. Shoji, Y. Goto, S. Inagaki, H. Tamiaki, "Artificial Light-Harvesting Antenna Systems as Models of Chlorosomes Using Mesoporous Silica", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 16, 2015

18. Nobuhiro Ishito, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Kenji Hara and Atsushi Fukuoka, "Immobilization of Ru Complexes on Organic Ligands in Periodic Mesoporous Organosilicas and Catalytic Application to Selective Oxidation of Alkane", Honolulu, Hawaii, USA, December 18, 2015
19. Pushkar Shejwalkar, Kenji Hara, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, "Iron-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica as Active and Selective Catalyst for Amino Alcohol Synthesis", ECIS 2016 (30th Conference of The European Colloid and Interface Society), Sapienza University of Rome, Roma, Italy, September 4, 2016
20. Kenji Hara, "High-Density Monolayers of Metal Complex for Catalytic Application", International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2017), DoubleTree by Hilton Baltimore - BWI Airport, Baltimore, USA, February 22-24, 2017
21. H. Takeda, Y. Goto, S. Inagaki, "Mesoporous Organosilica-Based Heterogeneous Molecular Photocatalysts for Solar Energy Conversion", 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisboa Congress Centre, Lisbon, Portugal, May 8, 2017
22. Pushkar Shejwalkar, Kenji Hara, Yoshifumi Maegawa, Yuto Teraji, Shinji Inagaki, "Iron-immobilized Periodic Mesoporous Organosilica as Active and Selective Catalyst for Amino Alcohol Synthesis", International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, The University of Electro-Communications (UEC), Toyo, Japan, October 29, 2017
23. Kenji Hara, "Catalysis Utilizing High-Density Molecular Monolayers", 2nd Symposium for Young Chemists on Precisely Designed Catalysts, Hotel Tatsuki, Gamagori, Japan, November 17-18, 2017

③ ポスター発表 (国内会議 24 件、国際会議 13 件)  
 〈国内〉

1. 前川佳史、稲垣伸二、メソポーラス有機シリカの細孔表面に固定したイリジウム錯体による触媒的直接 C-H ボウ素化、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、2013 年 3 月 22-25 日
2. 白井聡一、前川佳史、後藤康友、稲垣伸二、“メソ細孔有機シリカの細孔表面に形成された Ru 錯体の電子状態解析”、第 16 回理論化学討論会、福岡市健康づくりサポートセンター、2013 年 5 月 16 日
3. 石戸信広、原賢二、前川佳史、稲垣伸二、福岡淳、“メソポーラス有機シリカ上への銅錯体の固定化”、触媒学会第 53 回オーロラセミナー、旭川市 ホテル花神楽、2013 年 7 月 21 日
4. 白井聡一、前川佳史、後藤康友、稲垣伸二、“メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された Ru 錯体の電子状態解析”、2013 年光化学討論会、愛媛大学、2013 年 9 月 12 日
5. 白井聡一、前川佳史、脇稔、邨次智、唯美津木、稲垣伸二、“メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の構造解析”、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、京都テルサ、2013 年 9 月 26 日
6. 白井聡一、山田有理、前川佳史、稲垣伸二、メソ細孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の電子状態解析、理論化学研究会第 17 回理論化学討論会、名古屋大学 ES 総合館、2014 年 5 月 22 日
7. 白井聡一、山田有理、前川佳史、稲垣伸二、“メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された Re 錯体の吸収スペクトルに関する理論的研究”、分子科学会第 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 21 日
8. 白井聡一、山田有理、前川佳史、稲垣伸二、“メソ細孔有機シリカの細孔表面に形成された Re 錯体の電子状態解析”、光化学協会 2014 年光化学討論会、北海道大学、2014 年 10 月 10 日
9. 山中健一、劉暁、後藤康友、稲垣伸二、“フェニレンシリカナノチューブの励起状態ダイナミクス”、光化学協会 2014 年光化学討論会、北海道大学、2014 年 10 月 10 日
10. 後藤康友、前川佳史、猪飼正道、稲垣伸二、“固体配位子を利用した水素生成光触媒系の構築”、「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第 3 回公開シンポジウム、首都大学東京・南大沢キャンパス、2015 年 1 月 31 日
11. 前川佳史、稲垣伸二、“Iridium-Bipyridine Periodic Mesoporous Organosilica Solid Catalyst for Direct C-H Borylation of Arenes and Heteroarenes”、第 62 回有機金属化学



討論会、関西大学千里山キャンパス、2015年9月9日

12. 稲垣伸二、前川佳史、脇稔、後藤康友、原賢二、“金属錯体触媒の革新的固定化担体”、第116回触媒討論会、三重大学、2015年9月17日
13. 齋藤賢人、吉田将己、小林厚志、前川佳史、稲垣伸二、加藤 昌子、“メソポーラス有機シリカ上への種々の発光性白金(II)錯体の担持とその光物性”、日本化学会秋季事業第5回CSJ化学フェスタ2015、タワーホール船堀、2015年10月15日
14. 白井聡一、後藤康友、前川佳史、脇稔、稲垣伸二、“計算と実験の連携によるビピリジンシリカ細孔表面 Ru 錯体および Re 錯体の電子状態の解析と制御”、2016年光化学討論会、東京大学駒場第一キャンパス、2016年9月8日
15. 白井聡一、後藤康友、前川佳史、脇稔、稲垣伸二、“計算と実験の連携によるビピリジンシリカ細孔表面に形成された金属錯体の電子状態解析とその制御”、第10回分子科学討論会 2016 神戸、神戸ファッションマート、2016年9月14日
16. 松川大輝、柳田沙瑛、齋藤賢人、吉田将己、小林厚志、前川佳史、稲垣伸二、加藤昌子、“メソポーラス有機シリカ担持白金(II)錯体を用いた光水素発生反応”、化学系学協会北海道支部2017年冬季研究発表会、北海道大学フロンティア応用科学研究棟、2017年1月17日
17. 稲垣伸二、“メソポーラス物質を利用した固体分子光触媒系の構築”、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 第5回最終公開シンポジウム、東京工業大学・大岡山キャンパス、2017年1月28日
18. MAEGAWA Yoshifumi, WAKI Minoru, INAGAKI Shinji, “Crystal-like Bipyridine-bridged Periodic Mesoporous Organosilica: Novel Catalyst Support for immobilization of Homogeneous Transition Metal Complex Catalyst”, 日本化学会 第98春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16日
19. YAMANAKA Ken-ichi, MAEGAWA Yoshifumi, INAGAKI Shinji, “Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy of 2,2'-Bipyridine Moieties Embedded in Periodic Mesoporous Organosilica”, 日本化学会 第98春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16日
20. HIMIYAMA Tomoki, WAKI Minoru, ONODA Akira, HAYASHI Takashi, INAGAKI Shinji, “Photocatalytic hydrogen evolution reaction catalyzed by a mesoporous organosilica covalently linked with an iron dinuclear complex”, 日本化学会 第98春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月17日
21. 白井聡一、脇稔、稲垣伸二、“メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された錯体間の電子移動と光触媒活性に関する理論的研究”、第20回理論化学討論会、京都大学(吉田キャンパス)、2017年5月17日
22. 松川大輝、吉田将己、小林厚志、加藤昌子、前川佳史、稲垣伸二、“白金(II)錯体担持メソポーラス有機シリカの発光性ベイポクロミズム”、錯体化学会 第67回討論会、北海道大学札幌キャンパス、2017年9月18日
23. 永縄友規、Gholap Sandeep Suryabhan、郭海卿、前川佳史、稲垣伸二、島田茂、佐藤一彦、中島裕美子、“白金/ビピリジンメソポーラス有機シリカ触媒を用いるアルケン類のヒドロシリル化反応”、錯体化学会 第67回討論会、北海道大学札幌キャンパス、2017年9月18日
24. 長谷川岳、石川理史、前川佳史、稲垣伸二、上田渉、“Mo 錯体及び Cu 錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカを用いたアルコールの分子酸素酸化”、第50回酸化反応討論会、神奈川大学 横浜キャンパス、2017年11月11日

〈国際〉

1. Nobuhiro Ishido, Kenji Hara, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki and Atsushi Fukuoka, “Immobilization of Cu complex to organic ligand in Periodic Mesoporous Organosilicas” 8th International Mesostructured Materials Symposium, Hyogo, Japan, May 22, 2013
2. Yasutomo Goto, Masamichi Ikai, Yoshifumi Maegawa, Takao Tani and Shinji Inagaki, “Photovoltaic Device Using Novel Hole-Transporting Mesoporous Organosilica Thin Film” 8th International Mesostructured Materials Symposium, Hyogo, Japan, May 22, 2013
3. Xiao. Liu, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo. Goto and Shinji Inagaki, “Enhanced

- Stability of Ir-Cp\* Water Oxidation Catalyst Based on Periodic Mesoporous Organosilicas” 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, Fukuoka, Japan, June 12, 2013
4. Kenji Hara, Sachin Jagtap, Yoshinori Kaji and Atsushi Fukuoka, “Densely Packed Monolayer of Metal Complexes on Gold Surface: Application in Selective Catalysis” TOCAT7 Pre-Symposium in Shiretoko “International Symposium on Catalysis for Renewable Chemicals”, Shari, Japan, May 30, 2014
  5. X. Liu, Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, “Enhanced Stability of Ir - Cp\* Water Oxidation Catalyst Based on Periodic Mesoporous Organosilicas”, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 3, 2014
  6. Nobuhiro Ishito, Kenji Hara, Wang Jae Chun, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Atsushi Fukuoka, “Immobilization of Cu and Ru complexes to organic ligand in periodic mesoporous organosilicas” The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 3, 2014
  7. Kenji Hara, Sachin Jagtap, Yoshinori Kaji and Atsushi Fukuoka, “Densely Packed Monolayer of Metal Complexes on Gold Surface: Application in Selective Catalysis” the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, July 17, 2014
  8. Kenji Hara, Sachin Jagtap, Yoshinori Kaji and Atsushi Fukuoka, “High-density Monolayer of Metal Complex as a Novel Challenge in Heterogeneous Catalysis” The 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat-2014), Nara, Japan, October 27, 2014
  9. Xiao Liu, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki, “Mesoporous chelating ligand for heterogeneous metal complex catalysis of water oxidation”, International Symposium of Zeolites and Microporous Crystals 2015 (ZMPC 2015), June 29, 2015
  10. Nobuhiro Ishito, Kenji Hara, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, Atsushi Fukuoka, “Immobilization of Ru Complexes on Organic Ligands in Periodic Mesoporous Organosilicas”, International Symposium of Zeolites and Microporous Crystals 2015 (ZMPC 2015), July 1, 2015
  11. Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Shinji Inagaki, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction of Rhenium/Ruthenium Integrated Mesoporous Organosilica”, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, Osaka, Japan, April 5, 2016
  12. Hitoshi ISHIDA, Masato SEKINE, Kyohei KITAMURA, Yusuke KURAMOCHI, Yoshifumi MAEGAWA, Yasutomo GOTO, Shinji INAGAKI, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by bipyridyl periodic mesoporous organosilica (BPy-PMO) containing two different ruthenium complexes as photosensitizing and catalytic sites”, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Kyoto, Japan, march 3, 2017
  13. Masaki YOSHIDA, Kento SAITO, Hiroki MATSUKAWA, Sae YANAGIDA, Atsushi KOBAYASHI, Yoshifumi MAEGAWA, Shinji INAGAKI, Masako KATO, “Photophysical properties and hydrogen-evolving reaction of platinum(II) complexes immobilized on the periodic mesoporous organosilica”, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Kyoto, Japan, march 3, 2017

#### (4)知財出願

##### ① 国内出願 (6件)

1. “固体触媒”、前川佳史、稲垣伸二、株式会社豊田中央研究所、2013年2月28日、特願2013-39764、(国内優先権みなし取下、2に併合)
2. “固体触媒”、前川佳史、稲垣伸二、株式会社豊田中央研究所、2014年2月7日、特願2014-22832
3. “有機シリカメソ多孔体の製造方法”、前川佳史、稲垣伸二、株式会社豊田中央研究所、2014年2月7日、特願2014-22866
4. “固体触媒”、前川佳史、稲垣伸二、原賢二、シェジュウオーカー プシュカー サドウハカー、株式会社豊田中央研究所、2015年7月31日、特願2015-152860

5. “固体触媒”、前川佳史、石川理史、堀井満正、稲垣伸二、株式会社豊田中央研究所、2017年4月4日、特願 2017-74654
6. “還元反応用固体触媒”、脇稔、氷見山幹基、堀井満正、稲垣伸二、株式会社豊田中央研究所、2017年5月16日、特願 2017-97044

② 海外出願 (0 件)

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. Yasutomo Goto, IMMS2013 BEST POSTER AWORD, May 23,2013
2. 稲垣伸二、科学技術振興機構 先導的物質変換領域 優秀発表賞、2014年5月31日
3. 原 賢二、平成 26 年度北海道大学研究総長賞 奨励賞、2015年3月11日
4. 稲垣伸二、科学技術振興機構 先導的物質変換領域 優秀発表賞、2015年6月12日
5. 稲垣伸二、科学技術振興機構 先導的物質変換領域 根岸賞優秀賞、2018年3月5日

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記入してください。)

1. 化学工業日報“豊田中研－東工大、有機分子用い光捕集、植物と同じ2段階で”2014年1月14日
2. 薬事日報、“金属錯体触媒、再利用技術を確立-医薬品などの製造コスト低減”2014年3月5日
3. 化学工業日報、“金属錯体触媒用に新担体、機能損なわずに固定” 2014年3月5日
4. 科学新聞、“「金属錯体触媒の再利用可能」固定化担体を合成～医薬品コスト低減に道” 2014年3月14日
5. Chemical Engineering “A solid chelating ligand for making heterogeneous catalysts” April 1, 2014
6. 化学工業日報“豊田中研、人工光合成の効率向上へ、有機シリカにルテニウム錯体”2017年4月25日

③ その他

1. JST/豊田中研共同プレス発表、“高価な金属錯体触媒の革新的再利用技術を確立～医薬品などの製造コストを低減～”、2014年2月27日  
(概要)

PMO の細孔表面に金属錯体の構成要素である有機配位子(ビピリジン)を規則的に配列した高表面積のメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)の合成に成功した。この細孔表面に触媒である金属錯体を直接固定することができ、金属錯体が溶媒に溶けた状態と同等以上の触媒活性を示すことを明らかにした。この技術は、医薬品などの製造コストの低減、金属不純物の混入防止技術に役立つことが期待される。

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

- ・BPy-PMO のサンプル提供に関する覚書締結:大学 12 件、企業 2 件
- ・BPy-PMO のサンプルを東京化成工業(株)の製品として販売開始(2017年5月29日より)
- ・BPy-PMO の実用化検討を産業技術総合研究所において開始(2017年4月1日より)、豊田中研-産総研のクロスアポイントメント契約

② 社会還元的な展開活動

特になし

## § 7. 研究期間中の活動

### (2) 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	研究総括の出欠	備考
2012年 12月3日	チーム内ミーティング (非公開)	豊田中央研究所	10人	チーム内キックオフミーティング	×	
2013年 5月7日	チーム内ミーティング (非公開)	豊田中研 アクタス	12人	研究進捗報告のためのミーティング及び情報交換	×	八木教授の講演会も実施。
2013年 10月17日	セミナー	豊田中研 アクタス	15人	学術交流	×	Prof. Albrecht & Crudden のセミナー及び、ACT-C メンバーの発表を実施
2014年 6月6日	Can Li 教授の講演会	豊田中研 アクタス	50人	光触媒に関する情報交換	×	
2014年 7月1日	石谷治教授の講演会	豊田中研 アクタス	50人	人工光合成の最新動向について情報交換	×	
2014年 10月15日	酒井健教授の講演会	豊田中研 アクタス	15人	光触媒的水素生成について情報交換	×	
2014年 12月1日	Shilun Qiu 教授の講演会	豊田中研 アクタス	30人	多孔性ポリマーについて情報交換	×	
2015年 2月26日	ACT-C チームミーティング	豊田中研 会議室	15人	次年度研究計画の議論	×	
2015年 9月15日	情報交換会 (非公開)	豊田中研 会議室	10人	BPy-PMO の活用について議論	×	北大、福岡先生、中島先生
2015年 12月15日	情報交換会 (非公開)	Ghent 大学	50人	BPy-PMO の活用について議論	×	Prof. Von Den Voort (Ghent 大)
2015年 12月17日	情報交換会 (非公開)	Cordoba 大	50人	BPy-PMO の活用について議論	×	Prof. F. J. Romero-Salguero (Cordoba 大)
2016年 6月8日	ACT-C チームミーティング	豊田中研 会議室	12人	研究進捗報告のためのミーティング及び情報交換	×	東京工科大 原先生
2017年 1月12日	ACT-C チームミーティング	豊田中研 会議室	11人	BPy-PMO の活用、次年度研究計画の議論	×	東京工科大 原先生

2017年 12月8 日	ACT-Cチ ームミーティ ング	豊田中研 アクタス	3人	BPy-PMOの活用 について議論	×	
--------------------	------------------------	--------------	----	----------------------	---	--