

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

奥原 敏夫

(北海道大学大学院地球環境科学研究科 教授)

「グリーン化学合成のための酸化物クラスタ高機能触媒の開拓」

1. 研究実施の概要

(酸触媒グループ)

廃棄物を出さない「先進的グリーン化学合成プロセス」の構築と「硝酸汚染地下水の無害化技術」の確立を目指している。これらを実現するために、分子設計の可能な酸化物クラスタや金属クラスタを素材にした高機能触媒を開発する。

これまでに酸化物クラスタの分子設計によって、モノレイヤー型ヘテロポリ酸触媒による高選択的ファインケミカルズ合成、金属-ヘテロポリ酸二元機能触媒によるクリーン燃料合成、Pd-ジルコニア酸化物系触媒によるエチレン選択酸化、ヘテロポリ酸セシウム酸性塩ナノ微粒子による形状選択反応および水中触媒反応、VPOナノ微粒子触媒による無水マレイン酸合成などのグリーン化学合成を実現した。

また「硝酸汚染地下水の無害化技術」については、金属クラスタをベースとした触媒設計を行い、Cu-Pd/撥水化AC、Cu-Pdナノクラスタ、Cu-Pdナノ微粒子/ゼオライトが、水中硝酸イオンの窒素への浄化に対して高い活性と選択性を示し、かつ金属の溶出がない優れた触媒であることを見出した。今後は、硝酸イオンの窒素への完全無害化をさらに追及する。

(酸化グループ)

東京大学、及び東京工業大学の2つのサブグループより構成される酸化触媒グループでは分子状酸素及び過酸化水素を酸化剤とする高効率な環境調和型炭化水素選択酸化反応プロセスの開発を目的として研究を進めている。本研究では、金属酸化物クラスターや酵素といったナノ（あるいはサブナノ）サイズを有する分子触媒が、温和な条件での高効率な酸化触媒として機能する際の反応機構を解明し、さらにこれらを高次機能化することで、低環境負荷型酸化反応プロセスへと発展させることを目指している。具体的には以下のようなアプローチで研究を展開している。東京大学グループは、予め分子性金属酸化物クラスター（ポリオキソメタレート）における触媒活性点構造を原子レベルで制御した上で、それらを3次元空間に規則的に配列すること（サブナノ領域からナノスケールまでの構造制御）により、活性点の近傍に酸素活性化及び基質酸化のための反応場となる微小空間を

構築した新規固体酸化触媒の開発を行い、最終的には“生体反応の模倣を超越した”人工触媒の構築を目指した研究を行っている。またこの微小空間の親水性・疎水性は構成要素に応じて制御することが可能であることから、その吸着・分離特性を活用した環境材料の開発をも視野に入れて新規なボトムアップ型機能性ナノ構造固体の開発を行っている。東京工業大学グループは、メタンからメタノールへの部分酸化を触媒するメタン水酸化酵素（メタンモノオキシゲナーゼ）について、生物工学的見地から反応機構の解明を行うことで酵素を超越した人工触媒設計の要件となる知見を得ることを目的とした研究を行っており、さらに酵素の特性を活かした低環境負荷型メタノール製造プロセスへの発展性についても検討している。

2. 研究実施内容

（酸触媒グループ）

（Ⅰ）水中触媒反応のためのヘテロポリ酸セシウム酸性塩ナノ微粒子の設計

現在の化学工業で H_2SO_4 、 AlCl_3 、 HF などの液酸が多く用いられているが、多量に発生する廃酸/酸廃水が地球環境に大きな負荷を与えている。これらの液酸プロセスを固体酸触媒プロセスへと転換することが望ましいが、現実には固体酸触媒プロセスへの転換はほとんど進んでいない。水中で機能する固体酸が少ないためである。

12-タングストリン酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ （図1, Structure I）は水に良く溶け、均一酸触媒として種々の有機液相酸触媒反応で H_2SO_4 よりもはるかに高い活性を示す。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のプロトンを Cs^+ で中和すると、水に難溶性の塩が生成する。 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ （Structure III、 $\text{Cs}_{2.5}$ と略す）のプロトンは強酸であり、かつ $\text{Cs}_{2.5}$ の高い表面疎水性によって水中でも水の被毒を受けず、エステル化、水和、加水分解等に高い酸触媒活性を

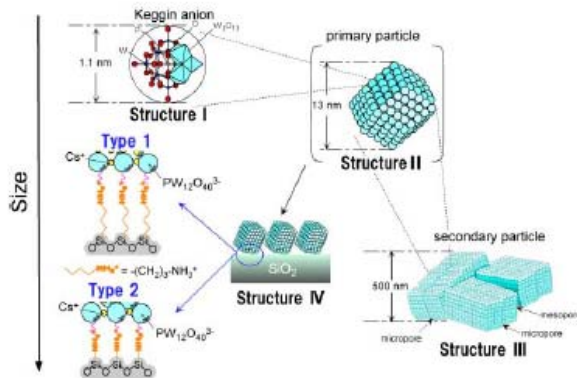


図1 ヘテロポリ酸セシウム酸性塩ナノ微粒子の設計.

発揮する。しかし、 $\text{Cs}_{2.5}$ は水中で自然に沈降せず、ろ過操作で生成物と分離できない欠点がある。またわずかではあるが反応中に水に溶解する問題もある。高沈降性かつ完全不溶性の $\text{Cs}_{2.5}$ の開発は、実用化を考えた場合極めて重要である。我々はこの問題を解決するために、無機酸化物表面と $\text{Cs}_{2.5}$ ナノ微粒子との酸塩基相互作用を利用した新規なナノコンポジット水中固体酸（Structure IV）の開発を試みた。

3-アミノプロピルトリエトキシシラン（ $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, APTS）によってシリカ表面をアミノ化した SiO_2 と $\text{Cs}_{2.5}$ とのナノコンポジット材料を合成した（Type 1, $\text{Cs}_{2.5}$ -APTS/ SiO_2 ）。 $\text{Cs}_{2.5}$ -APTS/ SiO_2 は、 $\text{Cs}_{2.5}$ の水への溶解がほぼ完全に抑制された。また沈降性も大幅に改善され、ろ過で触媒回収できた。この $\text{Cs}_{2.5}$ -APTS/ SiO_2 は、

水中での酢酸エチル加水分解やオレフィン水和反応に、Cs2.5と同等の高い活性を示した。XRDおよびIRからCs2.5-APTS/SiO₂においてCs2.5の結晶構造が保持されていることが確認された。APTS/SiO₂は50 nmの球状粒子であるが、その表面にCs2.5の一次粒子（約13 nm）が固定化されている様子が、FE-SEMにより観察された。APTS/SiO₂の表面アミノ基密度は1.5 nm⁻²であり、一方、Cs2.5の一次粒子の表面プロトン密度は約0.5 nm⁻²である。シリカ表面のアミノ基とCs2.5のプロトンとの酸塩基相互作用により、Cs2.5（Structure II）がSiO₂表面に強固に固定化されたと考えた。また、Type 1のナノコンポジットの耐熱性を向上させるため、アンモニアを1073 Kで導入してSiO₂表面に直接NH_xを植えたSiO₂（NH_x/SiO₂）を用いて、完全無機のCs2.5ナノコンポジット材料（Type 2）の合成にも成功した。

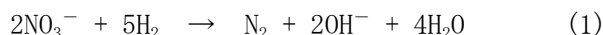
（II）硝酸汚染水を浄化するナノクラスタ触媒

地下水の硝酸汚染の問題は、世界的に深刻になっている。常用的に飲用するとヘモグロビン血症、糖尿病や高血圧を引き起こすことが指摘されている。汚染原因は、(i)農地への過剰施肥と(ii)家畜の尿尿であり、都市部よりも自然の多い北海道でむしろ深刻である。地下水を水源とする水道水の処理法にはイオン交換、電気透析や逆浸透法があるが、維持管理やコストの問題がありごく一部の適用しかないし、自家用井戸の浄化は全くされていない。飲用水の水質基準は硝酸50 ppm、亜硝酸0.1 ppm、アンモニア0.5 ppmであるが、規制値をはるかに越える井戸が多く発見されている。

我々は硝酸汚染水として(i)低濃度の硝酸を含む飲用の地下水と(ii)高濃度硝酸を含む工業排水を対象とした固体触媒による浄化法の開発に取り組んでいる。飲用地下水で要求されるのは200 ppm程度の硝酸イオンを99 %の選択性でN₂に還元することである。

（II-1）Pd-Cu/ACによる硝酸還元

(1)式に示す硝酸イオン還元はPdおよびCu単独触媒では硝酸還元は進行しないが、Pd-Cu触媒ではスムーズに進行する。



種々の担体の中で活性炭が金属を安定に固定化することを明らかにし、組成が5wt%Pd-0.6wt%Cu/ACの触媒が高い触媒機能を発揮することを見出した。硝酸還元反応（式(1)）はNO₃⁻を経由する逐次反応（NO₃⁻ → NO₂⁻ → N₂）であることを解明した。NO₃⁻はPd-Cuサイトに強く吸着し、このサイトでNO₂⁻に還元される。続いて、NO₂⁻がPdサイトあるいはPd-Cuサイトで主にN₂へ還元されることがわかった。しかしこの触媒は通常の含浸法で調製したものであり、合金粒子は不均一なものである。そこでPd-Cuサイトの役割を明確にするためにPd-Cuクラスタを用いて以下検討した。

（II-2）Pd-Cuクラスタ触媒による硝酸還元

Pd, Cu組成の異なる2~3 nmのクラスタを活性炭に担持して用いた。表1にアルカリ条件（反応によってアルカリ性になる）での反応結果を示す。NO₃⁻還元（アルカリ条件）では驚くべきことにNO₂⁻が高選択的（90%）に生成した。この条件ではNO₂⁻の還元反応

はほとんど進行しない。一方、 NO_2^- の還元を中性条件 (CO_2 の共存によって中性条件にした)で行うと、 $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ が約97%で生成し、 NH_3 は3.3 % (1.3 ppm)に抑制された。このPd-Cuクラスタ触媒の特異性を次のように説明した。アルカリ条件での NO_3^- の還元では主に OH^- が表面を占有し、 NO_3^- から生成した弱い吸着の NO_2^- の再吸着が抑制されたために、 NO_2^- が選択的に得られたと考えられる。一方、中性での NO_2^- 還元では表面は NO_2^- で覆われ、2分子反応による N_2 や N_2O が圧倒的に多くなる。この触媒特性を応用し、二段触媒法で NO_3^- を選択的に $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ へ還元できる。

表1 Pd-Cuクラスタ/AC上での硝酸と亜硝酸イオンの還元特性^{a)}

Reactant	pH	Rate /mmol h ⁻¹ g ⁻¹	Selectivity/%				
			N ₂	N ₂ O	NO ₂ ⁻	NH ₃	(Conv)
NO ₃ ⁻	10.5	2.0	0	0	87.2	10.3	(94)
NO ₂ ⁻	6.5	7.6	65.4	31.3		3.3	(100)

^{a)} NO₃⁻, NO₂⁻: 3.2 mmol dm⁻³, 333 K.

(II-3) Pd-Cu/Pdによる一段還元

表2に従来のPd-Cu/ACとPd-Cu/ β の結果を示す。Pd-Cu/ACは比較的高い N_2 選択性を与え、一方Pd-Cu/ β は N_2O 85%の選択率で与える特異的な結果となった。これらの触媒は一段で硝酸イオンを無害化する触媒として発展しうる。

表2 Pd-C/AC, Pd-C/ β -zeolite上での硝酸イオンの還元特性^{a)}

Catalyst	Rate /mmol h ⁻¹ (g-Pd) ⁻¹	Selectivity/%				
		N ₂	N ₂ O	NO ₂ ⁻	NH ₃	(Conv.)
(A) 5. 0wt%Pd-0. 6wt%Cu. AC	43	77. 1	0	0	22. 8	(100)
(B) 1. 0wt%Pd-0. 6wt%Cu/ β -zeolite	6	0	85. 4	1. 2	13. 4	(99)

^{a)} NO₃⁻: 3.2 mmol dm⁻³, pH=6.5, (A) P_{H₂}=0.05 atm, 333 K, (B) P_{H₂}=0.5 atm, 278 K.

(酸化グループ)

(I) 環境調和型選択酸化触媒のナノ構造制御 (東京大学サブグループ)

分子状酸素及び過酸化水素等の安価かつ環境負荷の小さい(= グリーンな)酸化剤を用いた高効率な炭化水素選択酸化反応プロセスの開発を目的として、予め金属酸化物クラスター

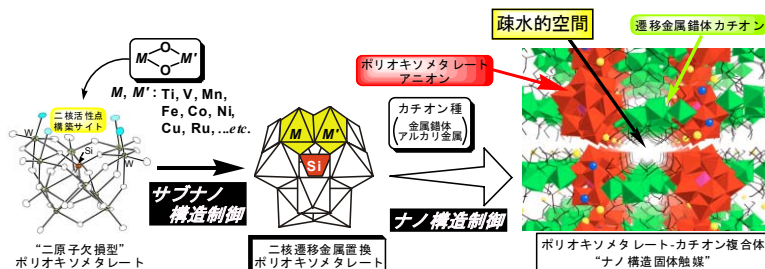


図1 本研究のコンセプト

における触媒活性点構造を原子レベルで制御した上で、それらを3次元空間に規則的に配列すること（サブナノ領域からナノスケールまでの構造制御；図1）により、触媒活性点の周辺環境をも制御した新規固体酸化触媒の開発を行っている。

(a) 金属酸化物クラスター分子を用いた活性点構造の精密制御とその酸化触媒特性

アニオン性金属酸化物クラスター分子であるポリオキシメタレートは、タングステンやモリブデン等の構成金属の一部を他の金属で置換することにより化学的性質の制御が可能であるが、特に置換金属核の種類や数、その原子配列に応じて特異な触媒活性が発現する。過酸化水素を酸化剤とするオレフィンエポキシ化反応について、バナジウムを活性点とする酸化物クラスター分子触媒（図2）が、チタンやタングステンを活性点とする触媒とは異なる反応選択性を示すことを見出し、触媒の分子構造や金属の特性が反応性に反

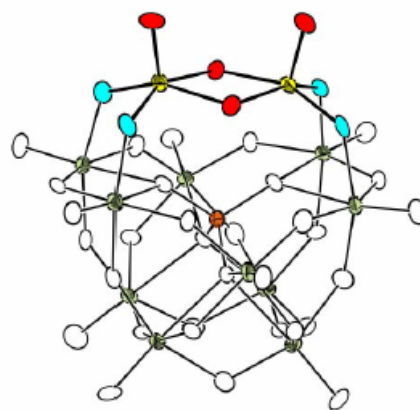


図2 バナジウム二置換体の分子構造

映されることを明らかにした。また無機酸化物表面をイオン性流体で修飾した担体を開発し、これにタングステンペルオキソ錯体分子触媒を固定化した新規固体触媒が液-固不均一系における酸化触媒として高い性能を有することを実証した。

(b) ポリオキシメタレートを構成ブロックとした新規機能性固体の開発

上述のポリオキシメタレートを空間サイズや雰囲気（疎水性あるいは親水性）を制御した微小空間内部に組み入れることで、分子ふるい効果や基質濃縮効果、活性酸素種の分解抑制効果等に基づく触媒性能の向上や、基質の分離吸着能といった機能の発現が期待される。そこで本研究ではポリオキシメタレートの静電的自己組織化能に基づいた、新規な結晶性ナノ構造多孔体を設計し、その合成と機能解明を行っている。本年度は分子サイズ及び電荷共に大きなDawson型ポリオキシメタレート（18個の金属から構成されるクラスター） $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}]^{7-}$ 、及び $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{9-}$ と三核

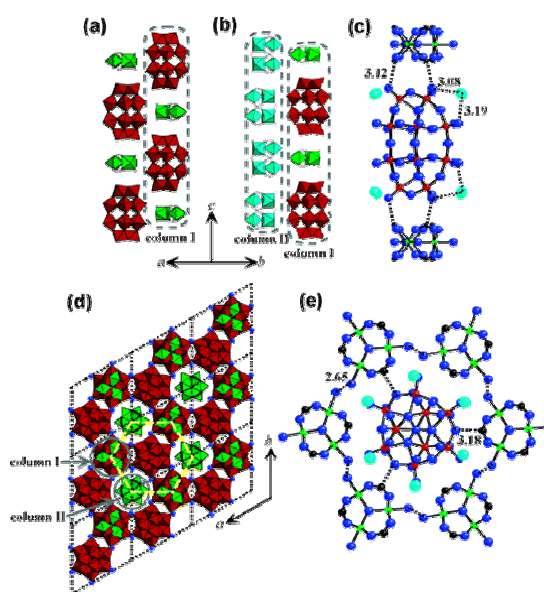


図3 新規多孔性イオン結晶固体の構造

Cr(III)- μ_3 -オキソ錯体カチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ をアンモニウムイオン共存下で複合化したところ、ハニカム構造を持つ多孔性イオン結晶固体が得られた（図3）。これらの複合体の分子収着特性を速度論的に検討し、細孔中への拡散過程に加え、アニオ

ン電荷の小さなポリオキソメタレートからなる複合体においては、細孔構成分子への収着による結晶格子の伸長過程も含まれることを明らかにした。

(Ⅱ) メタンモノオキシゲナーゼを用いた低環境負荷型メタノール生産に関する研究 (東京工業大学サブグループ)

メタン資化細菌によるメタン代謝反応の初期反応はメタンからメタノールへの水酸化反応であり、これを触媒する酵素がpMMOである。これまでの研究で、pMMO活性には銅や鉄が関与しており、これら金属が活性中心を構成していると考えられている。しかし、酵素反応機構の詳細については未だ不明な点が多い。この理由として、活性を保持したpMMOの精製が困難であり、pMMOを含む膜画分や菌体を試料として用いた研究が主であることが挙げられる。また、生体内において必要な電子伝達体はNADHであることが分かっているが、NADHからpMMOへの電子伝達に関する知見はない。そこで、本研究では、活性を保持したpMMOの精製方法の検討および、生体内におけるpMMOへの電子伝達に関して研究を行った。界面活性剤の種類や精製手法について検討した結果、メタン資化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3bより高い活性を保持したメタンモノオキシゲナーゼを精製することに成功した。この精製pMMOはキノン誘導体を電子供与体として用いたときに高い活性を示し、NADHは電子供与体として用いることができなかった。また、電子スピン共鳴スペクトルの測定結果から、精製pMMOには銅イオンが2原子含まれることが判明した。このことから、*M. trichosporium* OB3の細胞内膜には図4に示すようにNADHからキノンへの電子伝達経路が存在することを明らかにした。

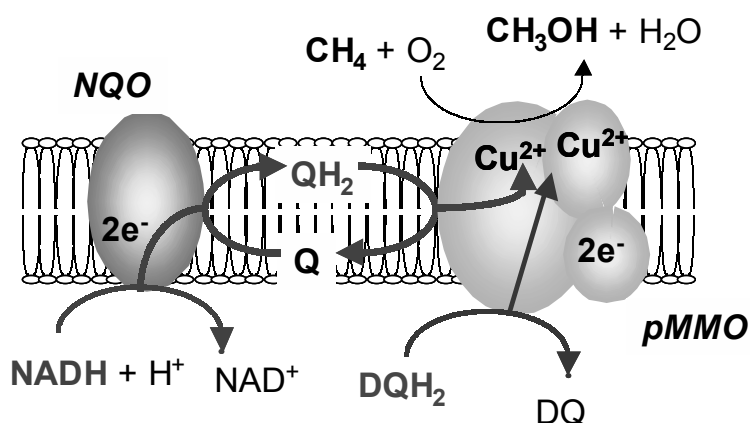


図4 pMMOへの電子伝達経路

3. 研究実施体制

(酸触媒グループ)

北海道大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：奥原 敏夫（北海道大学大学院地球環境科学研究科、教授）
- ② 研究項目：硫酸代替固体酸の開発

東京工業大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：馬場 俊秀（東京工業大学大学院総合理工学研究科、教授）
- ② 研究項目：固体酸触媒を使ったグリーン化学合成

東京学芸大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：小川 治雄（東京学芸大学、教授）
- ② 研究項目：固体表面の疎水化と水中触媒反応

広島大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：犬丸 啓（広島大学工学部応用化学講座、助教授）
- ② 研究項目：ナノポーラス材料の表面疎水化と環境汚染物質の分解

北海道教育大学函館校サブグループ

- ① 研究分担グループ長：松橋 博美（北海道教育大学函館分校、助教授）
- ② 研究項目：超強酸触媒の酸性質の定量評価法開発

和歌山大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：橋本 正人（和歌山大学システム工学部、助教授）
- ② 研究項目：超強酸性酸化物クラスターの合成

昭和電工サブグループ

- ① 研究分担グループ長：中條 哲夫（昭和電工株式会社、技術開発グループ長）
- ② 研究項目：実用化に向けた検討

（酸化グループ）

東京大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：水野 哲孝（東京大学大学院工学系研究科、教授）
- ② 研究項目：環境調和型選択酸化触媒のナノ構造制御

東京工業大学サブグループ

- ① 研究分担グループ長：大倉 一郎（東京工業大学 大学院生命理工学研究科、教授）
- ② 研究項目：メタンモノオキシゲナーゼを用いた低環境負荷型メタノール生産

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文発表

（酸触媒グループ）

- Yuichi Kamiya, Shoko Sakata, Yusuke Yoshinaga, Ryuichiro Ohnishi, Toshio Okuhara, “Zirconium phosphates with a high surface area as water-tolerant solid acids”, *Catal. Lett.* **94**, 45-47 (2004).
- Yuichi Kamiya, Norihito Hiyoshi, Naonori Ryumon, Toshio Okuhara, “Microstructures of V-P-O catalysts derived from VOHP04·0.5H₂O of

different crystallites sizes” , *J. Mol. Catal. A*, **220**, 103-112 (2004).

- Yoshinori Sakamoto, Kou Nakata, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “Cu-Pd bimetallic cluster/AC as a novel catalyst for the reduction of nitrate to nitrite” , *Chem. Lett.*, **33**, 908-909 (2004).
- Wenling Chu, Tasunobu Ooka, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, Hideshi Hattori, “Pd/WO₃-ZrO₂ as an efficient catalyst for selective oxidation of ethylene to acetic acid in vapor phase” , *Chem. Lett.*, **34**, 642-643 (2005).
- Miki Yoshimune, Ryuichiro Ohnishi, Toshio Okuhara, “Control of pore size and shape selective catalysis of Pt-promoted acidic alkaline salts of dodecatungstophosphoric acid” , *Micropore. Mesopore. Mater.* **75**, 33-39 (2004).
- Ikko Mikami, Yushuke Yoshinaga, Toshio Okuhara, “Rapid removal of nitrate in water by hydrogenation to ammonia with Zr-modified porous Ni catalysts” , *Appl. Catal., B*, **49**, 173-179 (2004).
- Kei Inumaru, Yuta Inoue, Shintaro Kakii, Tomoyasu Nakano, Shoji Yamanaka, “Molecular selective adsorption of dilute alkylphenols and alkylanilines from water by alkyl-grafted MCM-41: Tunability of the cooperative organic-inorganic function in the nanostructure” , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3133-3139 (2004)
- T. Kasahara, K. Inumaru, and S. Yamanaka, “Enhanced Photocatalytic Decomposition of Nonylphenolpolyethoxylate by Alkyl-grafted TiO₂-MCM-41 organic-inorganic nanostructure” , *Micropor. Mesopor. Mater.*, **76**, 123-130 (2004).
- K. Inumaru, M. Murashima, T. Kasahara, S. Yamanaka, “Enhanced Photocatalytic Decomposition of Nonylphenol by Surface-Organografted TiO₂: a Combination of Molecular Selective Adsorption and Photo-Catalysis” *Appl. Catal. B*, **52**, 275-280 (2004).

(酸化グループ)

- S. Uchida, R. Kawamoto, T. Akatsuka, S. Hikichi, and N. Mizuno, “Structures and Sorption Properties of Ionic Crystals of Macrocation-Dawson-type Polyoxometalates with Different Charges” , *Chem. Mater.*, **17**, 1367-1375 (2005).
- K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, and N. Mizuno, “Peroxotungstate Immobilized on Ionic Liquid-modified Silica as a Heterogeneous Epoxidation Catalyst with Hydrogen Peroxide” , *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 530-531 (2005).
- Y. Nakagawa, S. Uehara, and N. Mizuno, “Sterically Controlled

Esterification on Bis(γ -hydroxo) Di-oxovanadium Site in γ -H₂SiV₂W₁₀O₄₀⁴⁻, *Inorg. Chem.*, **44**, 14-16 (2005).

- S. Shinachi, H. Yahiro, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, "Nitration of Alkanes with Nitric Acid by Vanadium-Substituted Polyoxometalates", *Chem. Eur. J.*, **10**, 6489-6496 (2004).
- K. Kamata, J. Kasai, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, "Efficient Heterogeneous Oxidation of Alkylarenes with Molecular Oxygen", *Org. Lett.*, **6**, 3577-3580 (2004).
- K. Kamata, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, "Highly Selective, Recyclable Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide in Water Catalyzed by Dinuclear Peroxotungstate", *Chem. Eur. J.*, **10**, 4728-4734 (2004).
- M. Hashimoto, G. Koyano, and N. Mizuno, "In-situ IR Spectrum of 12-Tungstophosphoric Acid Hexahydrate with Planar H₅O₂⁺", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12368-12374 (2004).
- N. Mizuno, J.-S. Min, and A. Taguchi, "Preparation and Characterization of Cs_{2.8}H_{1.2}PMo₁₁Fe(H₂O)_{0.39}·6H₂O and Investigation of Effects of Iron-substitution on Heterogeneous Oxidative Dehydrogenation of 2-Propanol", *Chem. Mater.*, **16**, 2819-2825 (2004).
- K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, "Efficient, regioselective epoxidation of dienes with hydrogen peroxide catalyzed by [γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻", *J. Catal.*, **224**, 224-228 (2004).
- Y. Ito, K. Mitsuo, K. Asai, I. Okura and T. Saji, "Electroless formation of pressure sensitive thin films of platinum porphyrin using surfactants with an azobenzene group", *Chem. Lett.*, **33**, 222-223 (2004).
- T. Shiwaki, R. Goto, T. Kamachi and I. Okura, "Effect of cytochrome *c*₃ for photoinduced hydrogen evolution with four component system", *Porphyrins*, **13**, 65-69 (2004).
- H. Negishi, N. Asakura, T. Kamachi and I. Okura, "Oxygen sensing by phosphorescence intensity at stationary state of quenching", *Porphyrins*, **13**, 77-79 (2004).
- R. Goto, N. Asakura, T. Kamachi and I. Okura, Application of hydrophobic porphyrin for photoinduced hydrogen evolution in water, *Porphyrins*, **13**, 59-64 (2004).
- T. Saito, S. Ogura, T. Kamachi and I. Okura, Intracellular formation of zinc protoporphyrin in mitochondria and its photodynamic effect. *Porphyrins*, **13**, 71-75 (2004).
- S. Ogura, K. Yazaki, K. Yamaguchi, T. Kamachi and I. Okura, Localization of

poly-L-lysine - photosensitizer conjugate in nucleus. *J. Controlled Release*, **103**, 1-6 (2004).

- N. Asakura, T. Kamachi and I. Okura, Direct monitoring of the electron pool effect of cytochrome *c*3 by highly sensitive EQCM measurements. *J. Biol. Inorg Chem*, **9**, 1007-1016 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：2 件（CREST研究期間累積件数：7 件）