

「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院 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)

分子設計が可能な金属酸化物クラスタや金属クラスタを触媒材料にして、廃棄物を出さない

「先進的グリーン化学合成プロセス」の創成と「硝酸汚染地下水の無害化技術の確立」を目指している。

[先進的グリーン化学合成プロセス]

環境負荷の大きい液酸を使ったプロセスを放逐する、固体酸触媒による先進的グリーン化学プロセスの開発が目的。そのための触媒材料として金属酸化物クラスタのヘテロポリ酸に着目し、原子レベルでの基本ユニットの設計、基本ユニットの三次元集積構造(ナノ構造)制御、そのナノ反応場設計およびナノ構造体表面修飾による高機能触媒の開発を行ってきた。

本年度は、硫酸法で行われている(a)  $\alpha$ -ピネン水和反応、(b)  $\alpha$ -ピネン異性化反応、(c) 1-アダマンタノールからの 2-アダマンタノン合成のグリーン合成を検討した。(a)ヘテロポリ酸ナノ構造体コンポジット触媒 ( $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/SiO_2$ ) が、 $\alpha$ -ピネン水和を高活性かつ高選択的に進行させること、(b)  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  が  $\alpha$ -ピネンの異性化に高活性を示すこと、(c) 固体ヘテロポリ酸  $H_4SiW_{12}O_{40}$  が 2-アダマンタノン合成反応に高活性を示すことを見出した。また、疎水性を付与したメソポーラスシリカのナノ反応場にヘテロポリ酸を固定化した新規水中固体酸触媒を開発した。

[硝酸汚染地下水の無害化技術]

Cu-Pd/活性炭触媒による水中硝酸イオンの一段法除去を検討した。Cu/Pd 比の精密制御および疎水性活性炭を用いることで、100 ppm 硝酸イオンを選択率 98%以上で  $N_2$  へと還元除去することに成功した。この触媒性能は、少なくとも 50 時間は保持された。

(酸化グループ)

東京大学(水野)、東京工業大学(大倉)の 2 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および過酸化水素を酸化剤とする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研究を行っている。具体的な研究のアプローチ、これまでの成果を以下に簡単にまとめる。

東京大学グループでは、予め分子性金属酸化物クラスター（ポリオキシメタレート）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により、活性点の近傍に酸素活性化および基質酸化のための反応場となる疎水性空間を構築した新規固体酸化触媒の開発を行っている。最終的には生体反応の模倣を超越した“人工無機酵素触媒”の構築を目指している。現在までに過酸化水素を酸化剤とするオレフィンエポキシ化に高活性・高過酸化水素有効利用率・高選択性を示すタングステン、バナジウム、チタンなどの多核活性点を有する無機分子触媒、両親媒的な性質を有する多孔体、分子状酸素を酸化剤とするアルコール、アミン、芳香族炭化水素、ナフトール類の超高効率選択酸化触媒などの開発に成功している。

東京工業大学グループでは、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の獲得に務めるとともに、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を検討している。昨年度までに、メタン資化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b および好熱性メタン資化細菌 *Methylocaldum* sp. T-025 より膜結合型メタンモノオキシゲナーゼ（pMMO）を精製することができた。本年度はこれらの菌体由来 pMMO の反応機構を解明するために、阻害剤を用いた基質結合部位の同定および酵素が含む金属イオンの役割について調べた。その結果、pMMO 中に含まれる銅イオンのうち、2核の銅イオンが基質であるメタンと反応することが示唆された。今後は、他の銅イオンの役割について明らかにするために、精製酵素の分光学的性質を明らかにする。

## 2. 研究実施内容

（酸触媒グループ）

### 1. 先進的グリーン化学合成プロセス

環境負荷の大きい液酸を使ったプロセスを放逐する、固体酸触媒による先進的グリーン化学プロセスの開発を目的として研究を進めている。そのための触媒材料として金属酸化物クラスターのヘテロポリ酸に着目し、原子レベルでの基本ユニットの設計、基本ユニットの三次元集積構造（ナノ構造）制御、そのナノ反応場設計およびナノ構造体表面修飾による高機能触媒の開発を行っている。

#### [1] 基本ユニットの分子設計

中心元素が  $S^{6+}$  のヘテロポリ酸が合成できれば、従来にはない酸強度を持つ基本ユニットとなる。昨年度までに、Dawson 型  $H_4S_2W_{18}O_{62}$  の合成に成功している。本年度は合成条件を見直し、陽イオン交換過程ならびにオゾン酸化を用いることで、その純度の向上に成功した。また、 $H_4S_2W_{18}O_{62}$  は、 $H_3PW_{12}O_{40}$  と同等の  $\alpha$ -ピネン水和活性を持つことを確認した。

#### [2] 固体酸触媒による硫酸法代替

硫酸法で行われている(a)  $\alpha$ -ピネン水和反応、(b)  $\alpha$ -ピネン異性化反応、(c) 1-アダマンタノール

からの 2-アダマンタン合成を固体酸触媒を用いて検討した。検討した多くの固体酸は、 $\alpha$ -ピネン水和に全く活性を示さなかった。ゼオライトの中では唯一 H 型  $\beta$  ゼオライトが活性を示したが、アルコール類選択率は 50%であった。これらに対してヘテロポリ酸ナノ構造体コンポジット触媒 ( $C_{82.5}H_{10.5}PW_{12}O_{40}/SiO_2$ ) は、高活性かつ高選択的に水和反応を進行させた。この反応を水/ $\alpha$ -ピネン/触媒の三相系で反応を行うと、一水和物 ( $\alpha$ -テルピネオール) と二水和物 (1,8-テルピン) の両方が生成するが、反応系に 1,4-ジオキサンを加えて反応溶液/触媒の二相系で反応を行うと、アルコール類として一水和物のみは得られ、二水和物は全く生成しない、特異な溶媒効果を見出した。1,4-ジオキサンが固体酸の酸点に溶媒和して酸強度を低下させ、それによって高難度な  $\alpha$ -ピネンから 1,8-テルピンへの水和が進行しなくなったと推定した。 $\alpha$ -ピネンの異性化によるリモネン、テルピノレン合成も現行は硫酸法で行われているが、この反応に対して、ヘテロポリ酸塩 ( $C_{82.5}H_{10.5}PW_{12}O_{40}$ ) が室温で高活性かつ高選択性を示すことを見出した。一方、2-アダマンタン合成には、固体ヘテロポリ酸 ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) のみが活性を示し、ヘテロポリ酸塩、シリカ担持ヘテロポリ酸は 2-アダマンタンを全く与えなかった。固体ヘテロポリ酸バルク相での基質の活性化が反応の鍵と考えられる。

### [3] 有機修飾メソポーラスシリカのナノ反応場へのヘテロポリ酸の固定化

有機修飾メソポーラスシリカのナノ反応場内に強酸性を持つヘテロポリ酸 ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) を固定化した新規コンセプトによる水中固体酸を開発した。この水中固体酸は、水中での酢酸エチルの加水分解反応に高活性を示し、酸性プロトンあたりの酸触媒活性は硫酸を大きく上回った。メソポーラスシリカナノ反応場の疎水性に触媒活性は敏感で、アルキル基で疎水化すると、水中酸触媒活性が現れ、オクチル基修飾で最も高活性を示した。この触媒のナノ反応場には水溶液が侵入でき、かつヘテロポリ酸分子の近傍はアルキル基により疎水的になっているため、極めて高い水中酸触媒活性が出たものと考えられる。反応溶液中へのヘテロポリ酸の溶出は 2% 以下であり、耐久性も高かった。

## 2. 硝酸汚染地下水の無害化技術

硝酸イオン ( $NO_3^-$ ) による地下水汚染が世界各地で顕在化している。我々は、硝酸汚染地下水の固体触媒法浄化を検討してきた。飲用のためには、 $NO_3^-$  50 ppm、 $NO_2^-$  0.1 ppm、 $NH_3$  0.5 ppm 以下にしなければならない。昨年度までに、 $NO_3^-$  から  $NO_2^-$  へと高選択的に還元する Cu-Pd ナノクラスターと  $NO_2^-$  を  $N_2$  へと高選択的に還元する Pd/H- $\beta$  を組み合わせた二段法プロセスが、 $NO_3^-$  の還元無害化に有効なことを示した。今年度は、よりシンプルな一段法除去を検討した。疎水性の異なる種々の活性炭を担体にした Cu-Pd/活性炭触媒を検討したところ、疎水性活性炭を用いかつ Cu/Pd 比を精密に制御することで、 $NO_3^-$  を高選択的に  $N_2$  へと還元除去できることを見出した (図 1)。この時、 $NO_2^-$  (0.1 ppm 以下)、 $NH_3$  (0.5 ppm) の副生を基準以下に抑制しながら、 $NO_3^-$  を 18 ppm まで除去することができた。この性能は、少なくとも 50 時間は保持された。

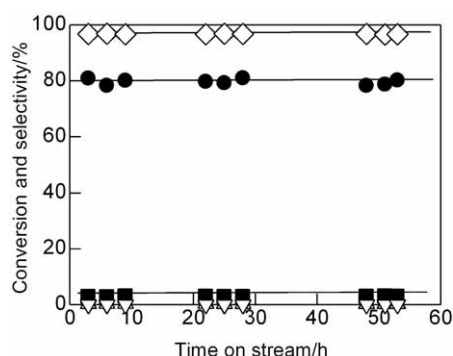


図1 3.6wt%Cu-2 wt%Pd/活性炭触媒による 100 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元無害化。  
(●) 転化率、選択率 (◇) N<sub>2</sub>, (□) N<sub>2</sub>O, (△) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, (■) NH<sub>3</sub>.

(酸化グループ)

### 1. 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)

(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触媒特性

$\gamma$ -Keggin 型二欠損ポリオキソタングステート([ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>8-</sup>)のプロトン化により欠損部に2つの W-(OH<sub>2</sub>)ユニットをもつポリオキソタングステート[ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>(**1**)の有機溶媒中における分子間脱水縮合により、二種類の新規二量体を合成することに成功した。S字型クラスター-[SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ -O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>(**2**)は、酸触媒反応である Baeyer-Villiger 反応および種々の C-C 結合生成反応に対して高い活性を示すことを見出した。一方、閉環型クラスター [H(SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -O)<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>(**3**)および**1**は、**2**とは異なり Knoevenagel 反応などの弱塩基触媒反応に活性を示すことがわかった。**3**はクラスター中心に酸素原子に囲まれた空隙を有し、この空隙内にプロトンが捕捉され、これが塩基性の起源と考えられる。このように、**1-3**はいずれも [SiW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]という同一のクラスター単位から構成されているにもかかわらず、その分子構造により酸塩基能が著しく異なることが明らかになった。

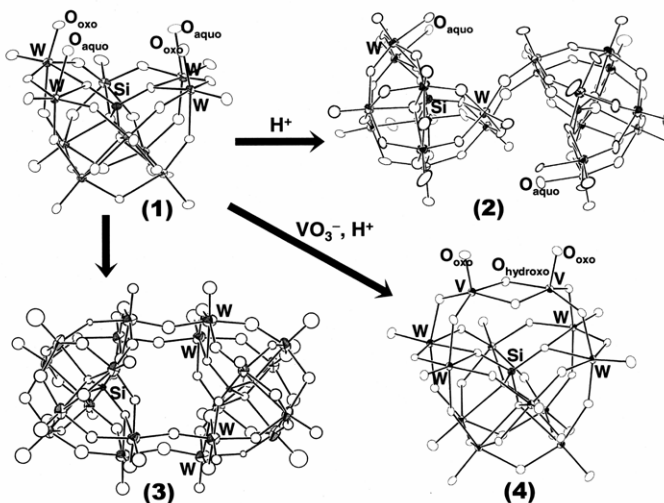


Figure 1 Structures of various polyoxometalates.

**1** とメタバナジン酸ナトリウムの酸性水溶液中での反応により、稜共有バナジウム 2 置換の構造を有する [ $\gamma$ -1,2-SiV<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>(**4**)を合成した。*t*-ブタノール/アセトニトリル混合溶媒中、1-オクテン/過酸化水素比を 1:1 の条件下でエポキシ化を行ったところ、**4** では選択率 $\geq$ 99%、収率 93%で相当するエポキシドを得ることができた。一方、バナジウム置換数、結合様式の異なるバナジウム置換ポリオキソタングステートは同条件下で

る、**4** では選択率 $\geq$ 99%、収率 93%で相当するエポキシドを得ることができた。一方、バナジウム置換数、結合様式の異なるバナジウム置換ポリオキソタングステートは同条件下で

ほとんど活性を示さなかった。本触媒を用いると、プロピレンやブテンなどの工業的に非常に重要なアルケンを含む種々の基質のエポキシ化反応がアルケン/過酸化水素比が 1:1 の条件下で効率よく進行することがわかった。**4** は、ジエン類のエポキシ化反応において、これまでに全く報告されてない特異的な位置選択性を示した。例えば、*trans*-1,4-ヘキサジエンやリモネンでは、いずれの場合も立体障害のより低い末端の二重結合が選択的にエポキシ化された(選択率>90%)。

また、**4** を用いたエポキシ化反応の反応機構を種々の分光学的手法、速度論的解析により明らかにした。さらに、イミダゾリウムカチオンを有するイオン性液体で表面修飾した種々の SiO<sub>2</sub> 担体を新規に調製し、上記のポリオキソメタレート触媒を静電的相互作用により強固に固定化することに成功し、これらが優れた不均一系触媒となることも見出した。

(b) ポリオキソ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

負電荷の異なるポリオキソメタレート  $[\alpha\text{-XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $n = 3-6$ ) とマクロカチオン  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  との複合化を行った結果、親水性空間を有する四種類のイオン性固体が得られた。ポリオキソメタレートの負電荷が大きくなると空間の割合は減少し、構成イオンのパッキングが密になった。これは、負電荷の増加によりアニオン-カチオン間のクーロン相互作用が増加したためと考えられる。空

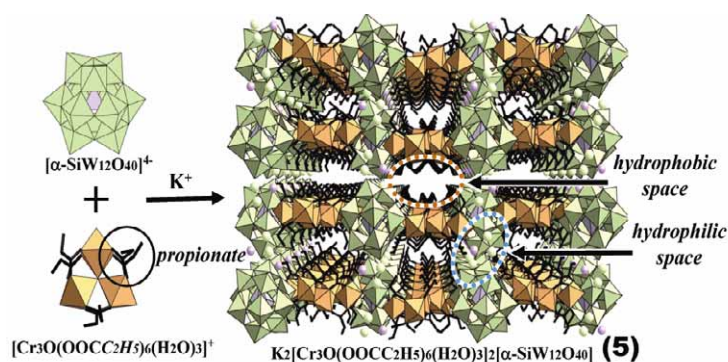


Figure 2 Crystal structure of ionic crystal **5**.

間には結晶水が存在し、室温真空排気により脱離してゲストフリー相を形成した。ゲストフリー相の水およびアルコール収着特性を検討した結果、負電荷の最も小さい化合物はブタノールまで収着し、最も大きい化合物は水のみを収着した。したがって、構成イオンの価数により、ナノ空間のサイズ及び分子収着特性を制御できることがわかった。

一方、ナノ空間の親水性・疎水性はマクロカチオンの有機配位子の選択により制御される。有機配位子の炭素鎖をギ酸イオン( $\text{OOCH}^-$ )からプロピオン酸イオン( $\text{OOCCH}_2\text{CH}_3^-$ )へと伸長すると、結晶水の配列した親水性空間と炭素鎖に囲まれた疎水性空間を併せ持つイオン性固体が得られた(Figure 2, **5**)。このイオン性固体の分子収着特性を、水およびエタノールをプローブ分子として分光学的手法(*in situ* IR, NMR, XRD)および収着プロファイルの速度論的検討を行ったところ、水は親水性空間にのみ収着されるのに対し、エタノールは親水性・疎水性空間の両方に収着されることがわかった。

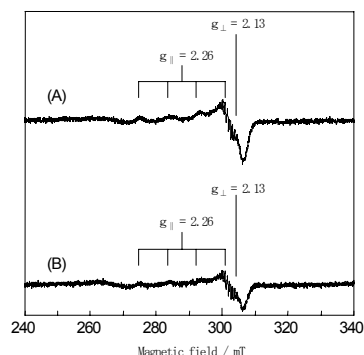
## 2. メタンモノオキシゲナーゼを用いた低環境負荷型メタノール生産に関する研究（東京工業大学サブグループ）

モノオキシゲナーゼ(pMMO)を有する。pMMO はメタンをメタノールへ水酸化する反応を触媒する。この酵素は常温常圧という穏和な条件で化学的に不活性なメタンの部分酸化を行うことから、その反応機構に興味を持たれている。現在までに結晶構造解析の結果から pMMO は単核銅と 2 核銅を有することが分かっているが、メタン水酸化反応におけるこれら銅中心の役割や基質結合部位は明らかではない。

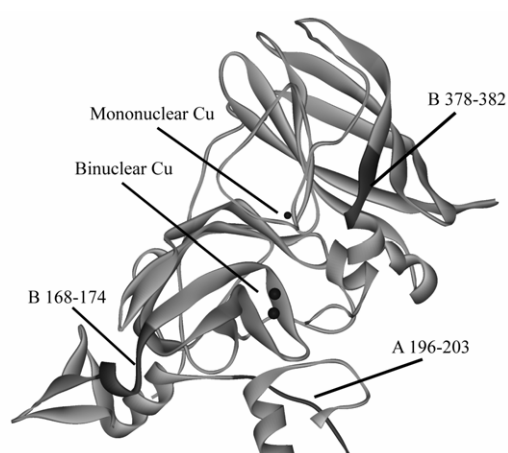
そこで、本年度は pMMO の基質結合部位を明らかにするために、自殺基質であるプロアギルアミンの pMMO への結合部位を調べることを目的とした。プロパルギルアミンは pMMO によって酸化されるとケテンとなり、基質結合部位付近のアミノ酸に不可逆的に結合する。

まずプロパルギルアミン処理した pMMO の EPR 測定を行った(Figure 3)。pMMO は単核銅の  $\text{Cu}^{2+}$  に由来する EPR シグナルを有する。プロパルギルアミン処理した pMMO においても、この  $\text{Cu}^{2+}$  に由来する EPR スペクトルが観測された。また EPR パラメータにも特に変化はなかった。さらに、電子供与体としてジユロキノールを加えると、 $\text{Cu}^{2+}$  に由来する EPR シグナルの強度が減少した。よってプロパルギルアミン処理により失活した pMMO の単核銅も電子伝達体により還元されることが明らかとなった。これらのことから、プロパルギルアミンは単核銅の構造に影響を与えず、その還元も阻害しないことがわかった。

次に、ケテンの結合部位を明らかにするために、プロパルギルアミン処理した pMMO を断片化し、生じたペプチドについて質量分析を行った。その結果、ケテンにより修飾され、71 Da 分子量が増加したペプチドが数個確認された。そこで、*M. trichosporium* OB3b 由来 pMMO の構造のモデリングを行い、修飾されたペプチド断片の位置を調べた(Figure 4)。その結果、修飾されたペプチドは pMMO の銅中心のうち 2 核銅イオンを形成している部位に近いことがわかった。一方、単核銅中心の周囲には修飾されたペプチド断片は見つからなかった。このことから、ケテンは pMMO 中の 2 核銅中心付近のアミノ酸に結合していると考えられた。



**Figure 3** Effect of propargylamine on ESR spectra of copper ion in pMMO. (A) pMMO modified with propargylamine, (B) A + duroquinol.



**Figure 4** Structure of soluble region of pMMO. The peptide modified with propargylamine are colored in dark gray.

以上のことから、pMMOの2核銅中心は基質結合部位であり、ケテンはこの近傍に結合してpMMOを阻害すると考えられた。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「酸触媒グループ」グループ

##### ①研究者名

奥原 敏夫(北海道大学 教授)

##### ②研究項目

- ・ 酸化物クラスターを触媒素材とする硫酸代替固体酸の開発
- ・ 超強酸性酸化物クラスターの合成
- ・ ナノ細孔空間の反応場制御
- ・ 超強酸性固体酸の酸性質測定法の確立
- ・ 硝酸イオン選択還元反応のための合金ナノ粒子触媒の開発

#### (2)「酸化グループ」グループ

##### (1)「環境調和型選択酸化触媒」グループ

##### ①研究者名

水野 哲孝(東京大学 教授)

##### ②研究項目

- ・ 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の解明
- ・ 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
- ・ 構造制御された活性点を有する新規な金属酸化物担持触媒の開発

#### (3)「メタン水酸化酵素」グループ

##### ①研究者名

大倉 一郎(東京工業大学 教授)

##### ②研究項目

- ・ メタンモノオキシゲナーゼのアルカン水酸化触媒機構の解明
- ・ 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プロセスの開発

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

- Takeshi Sugii, Ryuichiro Ohnishi, Jin Zhang, Atsuyuki Miyaji, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “Acidity-attenuated heteropolyacid catalysts: Acidity measurement using benzonitrile-TPD and catalytic performance in the skeletal isomerization of *n*-pentane” *Catal. Today*, **116**, 179-183 (2006).

- Yoshinori Sakamoto, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, "Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon", *J. Mol. Catal. A*, **250** 80-86 (2006).
- Yuichi Kamiya, Naonori Ryumon, Hiroyuki Imai, Toshio Okuhara. "Nano-sized crystallites of vanadyl pyrophosphate as a highly selective catalyst for *n*-butane oxidation" *Catal. Lett.* **111**, 159-163 (2006).
- Takeshi Sugii, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, "Conversion of methylcyclohexane over Ir/H- $\beta$  zeolite in the presence of hydrogen", *Appl. Catal. A*, **312**, 45-51 (2006).
- Yi Wang, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, "Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange of Na-mordenite" *Water Res.*, **41**, 269-276 (2006).
- Naoto Horita, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, "Hydration of  $\alpha$ -pinene in a triphasic system consisting of  $\alpha$ -pinene, water, and  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - $\text{SiO}_2$  composite" *Chem. Lett.* **35**, 1346-1347 (2006).
- "Yuichi Kamiya, Yasunobu Ooka, Chisato Obara, Ryuichiro Ohnishi, Toshio Fujita, Youhei Kurata, Katsuyuki Tsuji, Tetsuo Nakajyo, Toshio Okuhara, "Alkylation-acylation of *p*-xylene with  $\gamma$ -butyrolactone and vinylacetic acid catalyzed by heteropolyacid supported on silica", *J. Mol. Catal. A*, **262**, 77-85 (2007).
- Hiroshi Oikawa, Yasunori Shibata, Koji Inazu, Yasuyoshi Iwase, Kazuhito Murai, Toshihide Baba, "Highly Selective Conversion of Ethene to Propene over SAPO-34 as a Solid Acid Catalyst", *Appl. Catal. A*, **312**, 181-185 (2006).
- Kei Inumaru, Tomoyasu Nakano, and Shoji Yamanaka, "Molecular selective adsorption of alkylphenols and alkylanilines from water by alkyl-grafted mesoporous alumina: a comparative study to alkyl-grafted mesoporous silica", *Microporous Mesoporous Materials*, **95** (1-3), 279-285 (2006).
- Ogasawara, M., Kato, S., Akaogi, T., Marutsugi, K. and Nakata, S, "Synthesis of Mesoporous Materials Using Nb-containing Layered Perovskites and Cationic Surfactants", *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **14**(1/2), 73-76 (2006).
- 11. Jun Kasai, Yoshinao Nakagawa, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "[ $\gamma$ -1,2- $\text{H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ ] Immobilized on Surface Modified  $\text{SiO}_2$  as a Heterogeneous Catalyst for Liquid-phase Oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ", *Chem. Eur. J.*, **12**, 4176 (2006).
- Sayaka Uchida, Ryosuke Kawamoto, Noritaka Mizuno, "Recognition of Small Polar Molecules with Ionic Crystal of Keggin-type Polyoxometalate with Macrocation", *Inorg. Chem.*, **45**, 5136 (2006).
- Noritaka Mizuno, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, "Bis( $\mu$ -hydroxo) Bridged Di-vanadium-catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ", *J. Mol. Catal.*, **251**, 286 (2006).



- Miyuki Kotani, Takeshi Koike, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidations and reductions", *Green Chem.*, **8**, 735 (2006).
- Chunjie Jiang, Aldes Lesbani, Ryosuke Kawamoto, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno, "Channel-Selective Independent Sorption and Collection of Hydrophilic and Hydrophobic Molecules by  $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  Ionic Crystal", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14240 (2006).
- Kazuya Yamaguchi, Toru Imago, Yoshiyuki Ogasawara, Jun Kasai, Miyuki Kotani, Noritaka Mizuno, "An Immobilized Organocatalyst for Cyanosilylation and Epoxidation", *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1516 (2006).
- Kazuhiro Uehara, Hideaki Nakao, Ryosuke Kawamoto, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno, "2D-Grid Layered Pd-Based Cationic Infinite Coordination Polymer/Polyoxometalate Crystal with Hydrophilic Sorption", *Inorg. Chem.*, **45**, 9448 (2006).
- Noritaka Mizuno, Shiro Hikichi, Kazuya Yamaguchi, Sayaka Uchida, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Keigo Kamata, "Molecular design of selective oxidation catalyst with polyoxometalate", *Catal. Today*, **117** 32 (2006).
- Keigo Kamata, Miyuki Kotani, Kazuya Yamaguchi, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno, "Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ", *Chem. Eur. J.*, **13**, 639 (2007).
- Akihiro Yoshida, Sshiro Hikichi, Noritaka Mizuno, "Acid-Base Catalyses by Dimeric Disilicoicosatungstates and Divacant  $\gamma$ -Keggin-type Silicodecatungstate Parent: Reactivity of the Polyoxometalate Compounds Controlled by Step-by-step Protonation of Lacunary W=O Sites", *J. Organomet. Chem.*, **692**, 455 (2007).
- Yoshinao Nakagawa, Noritaka Mizuno, "Mechanism of  $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ -Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide", *Inorg. Chem.*, **46**, 1727 (2007).
- Tomoko Sakata, Hiroyuki Miyakubo, Yuko Osada, Rieko Wada, Hidenori Takahashi, Rie Yatsunami, Toshiaki Fukui, Satoshi Nakamura, "Functional Improvement of Xylanase by Introducing Mutated Xylan-binding Domain", *J. Appl. Glycosci.*, **53**, 131 (2006).
- Noriyuki Asakura, Toshiaki Kamachi, Ichiro Okura, Motion of redox molecule in solution monitored by highly sensitive EQCM, *Technique Research on Chemical Intermediates*, **32**, 341 (2006).
- Noriyuki Asakura, Toshiaki Kamachi, Ichiro Okura, Development of novel optical oxygen sensing system based on stationary T-T Absorption, *Measurement Science and Technology*, **17**, 1237 (2006).
- Masaki Ihara, Hirofumi Nishihara, Ki-Seok Yoon, Oliver Lenz, Bärbel Friedrich, Hitoshi Nakamoto, Kouji Kojima, Daisuke Honma, Toshiaki Kamachi, Ichiro Okura, Light-driven

hydrogen production by a hybrid complex of a [NiFe]-hydrogenase and the cyanobacterial photosystem I. *Photochem. Photobiol.* **82**, 676 (2006).

- Yasuaki Kabe, Masashi Ohmori, Kazuya Shinouchi, Yasunori Tsuboi, Satoshi Hirao, Motoki Azuma, Hajime Watanabe, Ichiro Okura, Hiroshi Handa, Porphyrin accumulation in mitochondria is mediated by 2-oxoglutarate carrier, *J. Biol. Chem.* **281**, 31729 (2006).
- Shin Iida, Noriyuki Asakura, Kenji Tabata, Ichiro Okura, Toshiaki Kamachi, Incorporation of unnatural amino acid into cytochrome *c*<sub>3</sub> and specific viologen binding to the unnatural amino acid, *Chembiochem*, **7**, 1853 (2006).
- Shin Iida, Yusuke Kawano, Noriyuki Asakura, Kenji Tabata, Ichiro Okura, Toshiaki Kamachi, N-Terminus Methylation of *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki) F cytochrome *c*<sub>3</sub>, *Chem. Let.*, **36**, 184 (2007).
- Masaki Ihara, Hitoshi Nakamoto, Toshiaki Kamachi, Ichiro Okura, Mizuo Maeda, Photoinduced hydrogen production by direct electron transfer from photosystem I cross-linked with cytochrome *c*<sub>3</sub> to [NiFe]-hydrogenase, *Photochem. Photobiol.*, **82**, 1677 (2007).
- Gunter Fibriansah, Sumiko Masuda, Raita Hirose, Kensaku Hamada, Nobuo Tanaka, Satoshi Nakamura, Takashi Kumasaka, Crystallization and Preliminary Crystallographic Analysis of Endo-1,3-b-glucanase from Alkaliphilic *Nocardiosis* sp. Strain F96, *Acta Cryst.*, **F62**, 20 (2006).
- Sumiko Masuda, Kimiko Endo, Naoya Koizumi, Tokusuke Hayami, Tetsuya Fukazawa, Rie Yatsunami, Toshiaki Fukui, Satoshi Nakamura, Molecular Identification of a Novel b-1,3-glucanase from Alkaliphilic *Nocardiosis* sp. Strain F96, *Extremophiles*, **10**, 251 (2006).
- Tomoko Sakata, Jun Takakura, Hiroyuki Miyakubo, Yuko Osada, Rieko Wada, Hidenori Takahashi, Rie Yatsunami, Toshiaki Fukui, Satoshi Nakamura, Improvement of Binding Activity of Xylan-Binding Domain by Amino Acid Substitution, *Nucleic Acids Symp. Ser.*, **50**, 253 (2006).

## (2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 3 件 (CREST 研究期間累積件数: 11 件)