平成 21 年度 実績報告

水野 哲孝

東京大学大学院工学系研究科 教授

階層的3次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出

§1. 研究実施の概要

現在の高度な文明社会は化学技術のめざましい進歩の賜物であるが、化学産業を資源利用効率、エネルギー効率の観点からみると、材料合成には大きな変革が必要とされている。例えば、高効率かつ選択的な官能基変換反応を実現するためには、サブナノ・ナノメートルレベルで精密制御された触媒が必須であり、配位子等の精密制御された有機金属錯体触媒を用いた選択的官能基変換反応が実現されている。一方、固体触媒は分離・回収・再使用といった観点からは実用的

には優れているが、有機 金属錯体触媒のように合 理的に設計された機能を 有する例は少ない。これは、 固体触媒調製すなわち溶 液中からの金属種の固定 化・固体化が経験的に行 われていたためである。ま た、機能性分子の自己組 織化や構造・形態制御に より真の意味で高機能を 有する固体材料(触媒)設 計に成功した例はほとん どない。本研究では、(i)構 造体の構成単位となる機



図1. 高機能構造体創出のための研究構想.

能性分子(例えば、ポリオキソメタレート)の設計、(ii)構造制御された担体、分子性カチオンや超 分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製、(iii)構造体生成過程の素反応制御による集 積形態制御といったサブナノ・ナノからマイクロメートルに至る階層的三次元構造・粒子形態制御 に立脚したボトムアップ的戦略に基づいて、高機能ナノ構造体(固体)材料を創製する(図 1)。得ら れた機能性ナノ構造体は、主として触媒材料として用いるが、吸着・分離材料、水素吸蔵材料、電 極材料、近赤外線遮断材料としての応用展開も検討する。平成 21 年度は、東京大学・水野グル ープでは、(i)について、分子内空隙を有する機能性ポリオキソメタレートの設計・合成を行った。ま た、これがサイズ選択的に金属イオンを包摂することを明らかにした。(ii)について、新規な吸着・ 分離材料や不均一系触媒の創製を目的として、ポリオキソメタレートと超分子錯体や分子性カチ オンとの複合化を行った。特に、超分子錯体の溶存状態の制御による複合体の構造制御に重点 を置いた。(iii)について、ポリオキソメタレートと両親媒性ポリマーの複合化によるナノミセルやベシ クルの設計・合成を行った。東京工業大学・山口グループでは、(iii)について、ポリオキソメタレート と自金ナノ粒子の複合化により触媒利用率 100%を達成する燃料電池用未来材料の開発を目指 して、簡便且つ迅速に清浄な表面を持つ単分散白金ナノ粒子の調製法の開発を行った。

§2. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

- ①研究分担グループ長:水野 哲孝(東京大学、教授)
- 2 研究項目
- ・機能性ナノ構造体の創製
- (i)ポリオキソメタレート分子の設計と触媒としての応用
- (ii)構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製
- (iii)構造体生成過程の素反応制御による粒子形態制御
- ・ナノ構造体の機能性材料としての応用
- (i)触媒材料
- (ii)吸着·分離材料
- (iii)近赤外線遮断材料
- (iv)水素吸蔵材料・固体高分子形燃料電池用全無機物質電極(山口グループとの共同研究)

(2)「東京工業大学」グループ

- ①研究分担グループ長:山口 猛央(東京工業大学、教授)
- ②研究項目
 - ・ ポリオキソメタレートへの燃料電池用白金ナノ粒子触媒担持手法の開発

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(i)構造体の構成単位となる機能性分子(ポリオキソメタレート)の設計



図 2. [*p*-SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻の縮合による二 量体の生成.



図 3. アニオン 3 の Pb(OTf)₂存在下での a)²⁹Si, b)¹⁸³W, c)²⁰⁷Pb NMR スペクトル.

(i) <u>分子内空隙を有するポリオキソメタレー</u>
トによるサイズ選択的金属イオン包摂
<u>能(</u>東京大学・水野グループ)

欠損型 γ -Keggin 型ポリオキソメタレート $[\gamma$ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻ 1 は過酸化水素を酸化 剤とするオレフィン類のエポキシ化反応に 有用な触媒となるだけではなく、有機溶媒 中で溶存種制御し脱水縮合させることで S 字型二量体[(γ -SiW₁₀O₃₂(H₂O)₂)₂(μ -O)₂]⁴⁻ 2 と閉環型二量体[(γ -SiW₁₀O₃₂)₂(μ -O)₄]⁸⁻ 3 の 生成を見出している(図 2)。この閉環型二量 体 3 は分子内に直径 4.7 Å 程度の空隙を有 しており、かつアニオン性分子であること から、空隙サイズに応じた金属イオン包摂 能に関する研究を着想した。

し、Pb²⁺イオンの包摂能について 検討した。NMR 実験の結果、²⁹Si NMR に おいてアニオン3由来のシグナル(Ssi-85.8 ppm)とは異なり、-79.9 ppm に単一のシグ ナルが観測され、¹⁸³W NMR においても同 様に3 由来のシグナル(*S*w -133.8、-134.7、 -200.0 ppm; 強度比 2:1:2)とは異なり、 -91.9、-123.2、-146.2 ppm に強度比が 1:2: 2 のシグナルが観測された。²⁰⁷Pb NMR に おいては Pb(OTf)₂(*S*_{Pb}-3407 ppm)とは異な る単一シグナルが-2755 ppm に観測される ことから、アニオン3の分子内空隙への Pb²⁺イオンの包摂が示唆された(図 3)。試料 にメタノールを加えることで再結晶する ことにより単結晶が得られ、X 線結晶構造 解析により Pb²⁺イオンの分子内空隙包摂体 4の構造を明らかにした(図 4(a))。

アニオン3の金属イオン包摂能の適応範



図4. Pb²⁺包摂体4(a)とBa²⁺非包摂体5(b) の分子構造.

囲を調べるために、Na⁺、Ag⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、 Sr²⁺、Ba²⁺等の一価もしくは二価金属イオンを 用いて同様な実験を行った。その結果、Na+(イ オン半径 1.32 Å)、Ag⁺(1.42 Å)、K⁺(1.65 Å)、 Rb⁺(1.75 Å)といった一価カチオンは包摂され たが、それらよりも大きい Cs⁺(1.88 Å)につい ては包摂されないことが²⁹Si NMR または X 線結晶構造解析により明らかとなった。また 二価イオンに関しては Pb²⁺(1.43 Å)と同程度 のイオン半径を有する Sr²⁺(1.40 Å)は包摂さ れることが明らかとなったが、それらよりも 大きい Ba²⁺(1.56 Å)イオンに関しては包摂さ れず静電相互作用によりアニオン3の外部に 位置する非包摂体5の生成をX線結晶構造解 析により明らかにした(図 4(b))。以上の結果 から3の内部空隙におけるサイズ選択的な金 属イオン包摂能が明らかとなった。

このような特異なサイズ選択的金属イオン包摂能は、最高被占軌道(HOMO)が空隙内部を占有していることに帰因することが密度汎関数計算により示唆された。また、Pb²⁺

イオン包摂体に関してはクリプタンド[2,2,1]のような環状エーテルを用いることにより 3 の分子内空隙から取り除くことが可能であることが明らかとなった。以上の結果、アニオ ン3はサイズ選択性を有する無機クリプタンドとして機能することが明らかとなった。

(ii)超分子錯体や分子性カチオンとの複合化によるナノ構造体の創製

(ii-1)超分子錯体溶存種制御による多孔性超分子錯体・ポリオキソメタレート有機・無機複 合体の合成(東京大学・水野グループ)

20超分子錯体の合成

超分子錯体空隙を利用した多孔性超分子錯体・ポリオキソメタレート有機・無機複合体 を合成するために、様々な長さの架橋配位子を用いて新奇な三角形(四角形)型超分子錯体を 合成し、その溶存状態制御に関する検討を行った(図 5)。

テトラメチル(エチレンジアミン)パラジウム錯体((en*)Pd²⁺)と架橋配位子としてピラジン (L₁)、4,4'-ビピリジン(L₂)、1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン(L₃)、1,2-ビス(4-ピリジル)アセチレ ン(L₄)、1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン(L₅)とをそれぞれ反応させることにより淡黄色生成物 を単離した。X線結晶構造解析の結果、配位子長が短いL₁配位子を用いた際には無限鎖錯 体{[(en*)Pd(L₁)](NO₃)₂}_∞6の生成、また配位子長を長くした L₂、L₃、L₄配位子を用いた際に はいずれも三角形型錯体[(en*)Pd(L_n)]₃(NO₃)₆ (7a – 9a)の生成が明らかとなった。さらに化合 物2はH₂O中から再結晶することにより四角形型錯体[(en*)Pd(L₂)]₄(NO₃)₈ 7b を生成するこ とが明らかとなった。化合物 10 に関しては構造決定にはいたらなかったが、単一種の生成 を IR、¹H NMR、¹³C{H}NMR、元素分析により確認した。



②超分子錯体の溶存状態制御

図5. 超分子錯体の溶存状態制御.

生成した超分子錯体 {[(en*)Pd(L_n)]_m(NO₃)_{2m} (7 – 10; m = 3, 4)の溶存状態について¹H NMR を用いて検討した。その結果、(i)直線状配位子を有する化合物(7, 9, 10)においては配位子長 の増加に伴い四角形型錯体の割合が増加(31 % < 41 % < 61%)すること、(ii)角度をもった配 位子を有する化合物 8 においては三角形型錯体がより安定化(80 %)すること、(iii)超分子錯 体 7 においては、DMSO- d_6 中においては三角形型錯体 7a が優位(69 %)であり、D₂O 中では 四角形型錯体 7b が優位(68 %)であることから超分子錯体の溶存状態は溶媒依存性があるこ とが明らかになった。

これらの実験結果と密度汎関数計算結果を併せて鑑みると、(1)支持配位子同士の立体障

害、(2)支持配位子と架橋配位子との立体障害、(3)架橋配位子の歪み、(4)溶媒効果(誘電率、 サイズ、空隙内包摂)が超分子錯体平衡・溶存状態に大きく寄与していることが明らかとな った。

③多孔性超分子錯体・ポリオキソメタレート有機・無機複合体の合成



以上の超分子錯体溶 存種制御の結果を受け て、多孔性超分子錯体・ ポリオキソメタレート 有機・無機複合体の合成 を行った(図 6)。配位子 長が長くなると、より空 隙サイズの大きい四角 形型錯体が溶液中で安 定とから超分子錯体と しては架橋配位子が長 い L_5 配位子を有する錯

図 6. 超分子錯体・ポリオキソメタレート多孔性有機・無機複 合体[(en*)Pd(L₅)]₄[W₆O₁₉](NO₃)₄ 10b·[W₆O₁₉]の合成.

体 10 を、またポリオキソメタレートとしてはヘキサタングステート[W₆O₁₉]²を用いて複合 化実験を行った。

錯体 10 と 2 当量のヘキサタングステート (TBA)₂[W₆O₁₉] (TBA = テトラ(*n*-ブチル)アンモ ニウム)を DMSO 中で反応させ再結晶を行ったところ、淡黄色結晶が得られた。X 線結晶構 造解析の結果、四角形型錯体 10b と二分子のヘキサタングステートが複合化した生成物で ある[(en*)Pd(L₅)]₄[W₆O₁₉](NO₃)₄ 10b·[W₆O₁₉]であることが明らかとなった。この際、化合物 10b·[W₆O₁₉]の対アニオンである NO₃⁻や[W₆O₁₉]²⁻は静電相互作用によりパラジウム近隣に 位置しており空隙内には存在していないことが明らかとなった。超分子錯体空隙は *a* 軸方 向に規則的に配列することによりチャネル構造を形成し、空隙体積 2689Å³(空隙率 52%)と なる髙空隙率の化合物の生成が明らかとなった。

以上の結果は超分子錯体の溶存状態制御に関するよいモデルとなり、これらの知見を基 盤として新たな構造体の合成・機能発現に関する研究を推進していく予定である。

(ii-2) <u>π-π相互作用を利用した多孔性ポリオキソメタレート複合体の合成と吸着分離機能開</u> 発(東京大学・水野グループ)

構造規定された分子性ユニットから構築される結晶性多孔体は、その分子収着・分離, 変換(触媒)機能が分子・原子レベルで制御されることから活発に研究がなされている。結晶 性多孔体の構成ユニットとして芳香族配位子を導入することにより、π-π相互作用を利用し





図8. 複合体11の形状選択的分子收着特性.

た構成ユニット集積化過程の制御や細孔構造の 安定化が期待される。本研究では、シリコタング ステート $[\alpha$ -SiW₁₂O₄₀]⁴をカリウムイオン及びピ リジン配位子を有する分子性カチオン $[Cr_3O(OOCH)_6(C_5H_5N)_3]^+$ と複合化し、得られた複 合体の構造及び分子収着特性を検討した。

図7. 複合体11·2CH₃OH·8H₂Oのチャ ネルの構造.

図 7 に単結晶 X 線構造解析により得られた複合体 K_{1.5}[Cr₃O(OOCH)₆(C₅H₅N)₃]₂ [Cr₃O(OOCH)₆(C₃H₅N)(CH₃OH)₂]_{0.5}[α -SiW₁₂O₄₀]•2CH₃OH•8H₂O 11•2CH₃OH•8H₂O の結晶構 造を示す。複合体 11•2CH₃OH•8H₂O は、シリコタングステートとマクロカチオンのピリジ ン配位子に囲まれた一次元チャネルを有していた。隣接するマクロカチオンのピリジン配 位子の面間距離は 3.44–3.59 Å であり、 π – π 相互作用が働いていた。複合体 11•2CH₃OH•8H₂O の結晶溶媒分子は真空排気(298–303 K, 3 h)により脱離し、ゲストフリー体 11 が生成した。 粉末 XRD パターンの解析から、結晶溶媒分子の脱離後もチャネル構造は維持されることが 明らかとなり、11 のチャネルの入口サイズ、チャネル体積は、それぞれ、約 30 Å²、4.1×10⁻² cm³g⁻¹ (組成式あたり 310 Å³)と算出された。ゲストフリー体 11 には、エタン、エチレン、 水、エタノール、1,2-ジクロロメタン等を収着された。これらの分子は、チャネルの入口サ イズより小さいことから、チャネル内に収着されたと考えられる。一方、n-ブタン、1-ペン テン、1-ブタノール、1,2-ジクロロプロパン等、よりサイズの大きな分子は収着されず、形 状選択的な分子収着特性を示すことが明らかとなった(図 8)。今後は、収着の閾値(現在は分 子断面積約 30 Å²)の精密制御を、複合体の構成ユニットの工夫(配位子や電荷等)により行う 予定である。

(iii) 集積体の形態制御

(iii-1) ポリオキソメタレートと両親媒性ポリマーの複合化によるナノミセル・ベシクル合成 両親媒性ポリマー集合体の合成は、反応場、あるいは、材料合成の鋳型として利用でき ると期待され、活発に研究が行われている。集合体の形態は両親媒性ポリマーの親水部あ るいは疎水部の鎖長(体積)をパラメーターとして変化することが知られているが、有機合成 的にポリマー鎖長(体積)を変えるには多大な労力と時間が必要であり、より簡便な手法の開 発が望まれている。本研究では、カチオン性の両親媒性ポリマー(ポリ(スチレン-b-4-ビニル ピリジン): S₄₈₀-b-V₅₇)の対アニオンとして存在するヨウ素イオン(Γ)を、サイズの大きな親 水性のアニオン性クラスター分子であるポリオキソメタレート([α-PW₁₂O₄₀]³)に交換する ことにより、集合体の形態を系統的に変化させることを試みた(図 9)。



図 9. ポリオキソメタレートと両親媒性ポリマーとの複合化による S480-b-V57/[α-PW12O40]5(I)(NO3)41 12とS480-b-V57/[α-PW12O40]18(I)3 13の生成.

複合体 S₄₈₀-b-V₅₇/[α-PW₁₂O₄₀]₅(I)(NO₃)₄₁ 12 の透過電子顕微鏡観察(TEM)と小角 X 線散乱 (SAXS)により、12 は、内側が親水的なポリオキソメタレートとポリ 4-ビニルピリジンユニ ット、外側が疎水的なポリスチレンユニットから構成されるミセルであることが明らかとなった。一方、ポリオキソメタレートの導入量を増加させた S₄₈₀-b-V₅₇/[α-PW₁₂O₄₀]₁₈(I)₃ 13 は、二重層ベシクル構造をとることがわかった。複合体 12 から 13 への形態の変化は、ポリオキソメタレート交換量の増加により、疎水部に対して親水部の体積が相対的に増加したためと考えられる。本研究は、硝酸水溶液中におけるイオン交換という簡便な方法により、両親媒性ポリマー集合体の形態を制御した初めての例である。

(iv) <u>清浄な(111)</u>面を有するPt・Pt/Pdナノ粒子調製法およびナノ粒子担持法の開発(東京工

業大学・山口グループ)

現在開発されている 固体高分子形燃料電池 は、触媒である Pt ナノ 粒子とプロトン伝導ポ リマーとの接触が充分 でないため、触媒の有効 利用率が低いという問 題を有している。これに 対し、電子とプロトンの 両方を伝導するポリオ



図 10. (111)面を有した Pt ナノ粒子の TEM 画像。結晶面を持 つ粒子の存在が確認できる. a) cuboctahedron 構造 b) cubic 構造.

キソメタレートに、Pt ナノ粒子を担持させることができ れば、全ての電極表面が触媒活性を有する触媒利用率 100%の材料が実現できる。本年度は、本材料の有効性を さらに高めるために(1 1 1)面を表面に持つPtナノ粒子・ Pt/Pd 複合ナノ粒子の合成法および、カーボン担体上への Ptナノ粒子の担持方法の開発を行った。

高価な白金使用量をさらに減らすためには、Pt ナノ粒 子自体の反応性を高める必要がある。そのためには、高 い反応性を持つ(1 1 1)結晶面を表面に持つナノ粒子の作 成が必要である。本研究においては少量の



図 11. Pt ナノ粒子担持カー ボンブラックの TEM 画像.

Polyvinylpyrrolidone (PVP)をナノ粒子のキャッピング剤として加えることでこれを実現した。 PVP は Pt ナノ粒子の(100)面に特異的に吸着し、(100)面の成長を阻害することで、(111) 面の選択的な成長を促す作用がある。これを前年度開発した *N*-methylpyrrolidone (NMP)を還 元剤として用いる one-pot ナノ粒子合成法と組み合わせることで、図 10(a)に示すような Cuboctahedron 構造を持つ Pt ナノ粒子の合成に成功した。さらに条件を変えることで、図 10(b)に示すような Cubic 構造などの多様な構造の Pt ナノ粒子の合成にも成功している。ま た、同様の方法を用いて Pt/Pd 複合ナノ粒子の合成にも成功した。Pt と Pd の双方の元素が 一つのナノ粒子内に含まれており、本手法が新規な触媒ナノ粒子を開発するのに適していることが示された。さらに、調整条件を検討することで、コアシェル型の Pt/Co 複合ナノ 粒子の合成にも成功した。

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

さらに本年度は、上記で合成した Pt ナノ粒子をカーボンブラック(CB)担体の上に担持す る方法を開発した。予め合成した Pt ナノ粒子と CB 粒子を NMP 中で高度に分散させるこ とによって、Pt ナノ粒子は CB 粒子に沈着し、図 11 に示すような Pt ナノ粒子担持 CB の作 成に成功した。Pt ナノ粒子は担持プロセス中において、そのナノ結晶構造を保ちつつ分散 して担持された。本法は CB と Pt ナノ粒子間の特別な相互作用を用いてはおらず、今後プ ロトン・電子同時伝導体であるポリオキソメタレート上へ Pt ナノ粒子を担持する際に応用 が期待される。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

·論文詳細情報

東京大学・水野グループ

- [1] Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, "Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate and Kinetic, Spectroscopic, and Theoretical Investigation of Mechanism", *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2471–2478. DOI: 10.1021/ic902381b
- [2] Kazuhiro Uehara, Ko Kasai, Noritaka Mizuno, "Synthetic and Computational Studies on Factors Controlling Structures of Molecular Triangles and Squares and the Equilibrium in Solutions", *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2008–2015. DOI: 10.1021/ic100011a
- [3] Noritaka Mizuno, Sayaka Uchida, Kazuhiro Uehara, "Hierarchical Design of Nano-Structured Materials based on Polyoxometalates", *Pure Appl. Chem.* 2009, 81, 2369–2376. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-11-26
- [4] Kazuya Yamaguchi, Jun Won Kim, Jinling He, Noritaka Mizuno, "Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Supported Ruthenium Hydroxides", J. Catal. 2009, 268, 343–349. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.10.004
- [5] Jinling He, Jun Won Kim, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Efficient Catalytic Synthesis of Tertiary and Secondary Amines from Alcohols and Urea", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9888–9891. DOI: 10.1002/anie.200905385
- [6] Kazuya Yamaguchi, Takamichi Oishi, Tatsuyori Katayama, Noritaka Mizuno, "A Supported

Copper Hydroxide on Titanium Oxide as Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Terminal Alkynes", *Chem. –Eur. J.* **2009**, *15*, 10464–10472. DOI: 10.1002/chem.200901444

- [7] Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Highly Selective Oxidation of Organosilanes to Silanols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxotungstate", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8900–8904. DOI: 10.1002/anie.200904694
- [8] Weifeng Bu, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno, "Micelles and Vesicles Formed by Polyoxometalate-Block Copolymer Composites", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8281–8284. DOI: 10.1002/anie.200904116
- [9] Akihiro Yoshida, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno, "Inorganic Cryptand: Size-selective Strong Metallic Cation Encapsulation by Disilicoicosatungstate (Si₂W₂₀) Polyoxometalate", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7055–7058. DOI: 10.1002/anie.200903275
- [10] Jun won Kim, Jinling He, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Heterogeneously Catalyzed One-pot Synthesis of Aldimines from Primary Alcohols and Amines by Supported Ruthenium Hydroxides", *Chem. Lett.* 2009, 38, 920–921.
- [11] Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Catalytic Oxidative Synthesis of Nitriles Directly from Primary Alcohols and Ammonia", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6286–6288. DOI: 10.1002/anie.200900418
- [12] Hanae Tagami, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno, "Size-Selective Sorption of Small Organic Molecules in One-Dimensional Channel of Organic-Inorganic Hybrid Ionic Crystal Stabilized by π - π Interaction", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6160–6165. DOI: 10.1002/anie.200902681
- [13] Takamichi Oishi, Tatsuyori Katayama, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Heterogeneously Catalyzed Efficient Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Supported Copper Hydroxide on Titanium Oxide", *Chem. –Eur. J.* 2009, 15, 7539–7542. DOI: 10.1002/chem.200901080
- [14] Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Noritaka Mizuno, "Highly Efficient Oxidation of Sulfide with Hydrogen Peroxide Catalyzed by [SeO₄{WO(O₂)₂}₂]²⁻", *Chem. Commun.* 2009, 3958–3960. DOI: 10.1039/b907952a
- [15] Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Noritaka Mizuno, "Hydrogen-Bond-Assisted Epoxidation of Homoallylic and Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate", J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6997–7004. DOI: 10.1021/ja901289r
- [16] Yuko Ojima, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "An Efficient Solvent-Free Route to Silyl Esters and Silyl Ethers", Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 1405–1411. DOI:

10.1002/adsc.200900230

- [17] Yoshiyuki Ogasawara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "A Tin-Tungsten Mixed Oxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for C-C Bond-Forming Reactions", *Chem. –Eur. J.* 2009, 15, 4343–4349. DOI: 10.1002/chem.200802536
- [18] Shiro Hikichi, Mami Kaneko, Yasuyuki Miyoshi, Noritaka Mizuno, Koyu Fujita, Munetaka Akita, "Design, Synthesis, and Catalysts of Bio-inspired Immobilized Metallocomplex Catalyst", *Top. Catal.* 2009, *52*, 845–851. DOI: 10.1007/s11244-009-9232-2

東京工業大学・山口グループ

- [19] Nobuo Hara, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Rapid Proton Conduction through Unfreezable and Bound Water in a Wholly Aromatic Pore-filling Electrolyte Membrane, *J. Phys. Chem. B.*, 2009, 113, 4656-4663. DOI: 10.1021/jp810575u
- [20] Ju-Myeung Lee, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Morphological Investigations of Surface Modified Zirconia Precursor by Perfluorosulfonated Ionomer Using Nano Capping Technique", J. Chem. Eng. Jpn. 2009, 42, 918-929. DOI: 10.1252/jcej.09we141
- [21] Limjeerajarus Nuttapol, Tatsunori Yanagimoto, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Modeling Considering Catalyst Activity and a Microscopic Reaction Phenomenon: Coverage of Oxygen-Containing Species", J. Chem. Eng. Jpn. 2009, 42, 771-781. DOI: 10.1252/jcej.09we056
- [22] Limjeerajarus Nuttapol, Yosuke Nishiyama, Hidenori Ohashi, Taichi Ito, Takeo Yamaguchi, "Modeling for PEFC MEAs Based on Reaction Rate on Pt Surface and Microstructures of Catalyst Layers", J. Chem. Eng. Jpn. 2009, 42, 616-631. DOI: 10.1252/jcej.09we006
- [23] B.N. Nair, R.P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, "Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation", *Prog. Mater Sci.* 2009, 54, 511-541.

東京大学・水野グループ

- [1] Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "An Efficient One-Pot Synthesis of Nitriles from Alcohols or Aldehydes with NH₃ Catalyzed by a Supported Ruthenium Hydroxide", *Top. Catal.* 2010, in press.
- [2] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, "Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts", *Top. Catal.* 2010, in press.
- [3] Kazuya Yamaguchi, J. He, Takamichi Oishi, Noritaka Mizuno "Borrowing Hydrogen Strategy by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts: Synthetic Scope of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Amines, *Chem. Eur. J.* 2010. in press.

[4] Scope and Reaction Mechanism of an Aerobic Oxidative Alkyne Homo-Coupling by a Di-Copper-Substituted Silicotungstate, *Catal. Today*, **2010**, in press.

(4-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 3件)