

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域 **「環境保全のためのナノ構造制御触媒
および新材料の創成」**

研究課題 **「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」**

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者：奥原 敏夫

北海道大学大学院 地球環境科学研究所、教授

1 研究実施の概要

(酸触媒グループ)

本研究グループでは、「余分な廃棄物を出さない先進的グリーン化学プロセスの創成」と「硝酸汚染地下水の無害化技術の確立」を研究目標に設定した。

現在の化学工業では経済性が優先されるため、環境負荷の大きいプロセスが多く稼働している。特に、硫酸などの液酸による化学プロセスの環境負荷は大きく、固体酸プロセスへの全面的な変換が強く望まれている。また他方で、化学物質による環境汚染が多く報告されている。本研究で取り上げた硝酸イオンによる地下水汚染は、日本だけでなくヨーロッパ、アメリカなど世界的に顕在化しており、浄化法の開発は急務である。地下水は家庭飲用水の需要も大きく、そのためコンパクトな浄化装置が必要とされる。その意味で、原理的に反応速度を大きくできる固体触媒法のメリットは大きい。

研究目標を達成するためには、いずれも高機能触媒の開発は必須である。これを実現する触媒材料として、金属クラスタおよび金属酸化物クラスタに注目し、これらの、(1)原子レベルでの基本単位の分子設計、(2)基本単位の2次元および3次元集積、(3)その表面およびそれを取り巻く環境(反応場)を高度に制御することで、高性能触媒を開発できると考えた。

以下に本研究グループが行った研究内容を簡単に紹介する。

(余分な廃棄物を出さない先進的グリーン化学プロセスの創成)

(1) 原子レベルでの基本単位の分子設計

大幅な酸強度の増大が見込まれる、中心元素が S^{6+} のヘテロポリ酸を合成するための調整条件を詳細に検討し、Dawson型 $H_4S_2W_{18}O_{62}$ の合成を成功させた。

(2) 基本単位の2次元集積制御

担持ヘテロポリ酸の酸性質を評価できるベンゾニトリル昇温脱離法および希ガス吸着法を開発し、担持ヘテロポリ酸の最外表面酸点の酸強度分布およびヘテロポリ酸の積層状態を定量的に解析した。特に SiO_2 上にヘテロポリ酸が薄層状態(2次元集積)に担持された薄層ヘテロポリ酸は、 α -テトラロン合成、ジペンタエリスリトール合成、アルキル化など従来、液酸を使って行われている種々の反応の優れた触媒であることを見いだした。また、貴金属で修飾した二元機能触媒は、クリーンガソリン合成に優れた触媒性能を発揮した。

(3) 基本単位の3次元集積制御

ヘテロポリ酸3次元集積構造体 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ ナノ微粒子を、 SiO_2 表面に固定化したナノハイブリッド材料を合成した。この材料は、 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ と同等の高い水中酸触媒活性を示すと共に、水に完全不溶かつ高沈降性の優れた水中固体酸であった。このハイブリッド触媒は、現在は硫酸法で行われている α -ピネン水和に高い活性とアルコール選択性を示し、硫酸代替の可能性を示した。

(4) 表面およびナノ反応場制御

アルキル修飾メソ多孔体の疎水ナノ空間の機能を調べ、ナノ構造の有機部と無機部双方が協力して吸着分子と相互作用し発現する分子認識機能を見出し、水中ノニルフェノールなどに対するナノ分子選択吸着剤、分子選択的ナノ光触媒の開発に成功した。また、アルキル修飾メソ多孔体の疎水ナノ空間の挙動を水中でのin-situ固体NMRを駆使して初めて解析した。さらに、ナノ多孔体への触媒活性を付与する全く新しい方法として、酸化物微粒子とメソ多孔体の直接複合化技術を開発し、高活性分子選択光触媒へ応用した。本方法では、触媒活性を有する既存の微粒子とメソポーラスシリカとの複合化が容易に可能であり、きわめて広い応用展開が期待できる、さらに、新しいタイプの複合ナノ触媒系として、貴金属-有機-ナノ多孔体複合体を提案した、これはナノ空間内で貴金属微粒子と有機基が協奏的に触媒機能を発現するものであり、これにより水素化反応の選択性を制御することができた。これらの知見をもとに、メソポーラスシリカのナノ空

間に反応物の拡散経路を確保した上で厚さ 1 nm 程度の疎水反応場を形成し、活性点としてヘテロポリ酸分子を固定化したナノ構造触媒を構築した。この触媒は水中での固体酸触媒反応で酸性プロトンあたりの活性で最高値を示し、硫酸の 6 倍に達した。

(5) ナノ空間内金属クラスタの特異な反応挙動

ゼオライトの細孔内（ナノ空間反応場）に構築された Ag クラスターが、メタンを効率的に活性化すること、またエチレン存在下ではプロピレンが生成することを見出した。また、SAPO-34 などのプロトン交換ゼオライトでは、エチレンからプロピレンが 80%以上と高選択的に生成することを見出した。

（硝酸汚染地下水の無害化技術の確立）

(1) Pd-Cu ナノクラスタ触媒による 2 段階プロセス

Pd-Cu ナノクラスタ触媒が、アルカリ条件下で硝酸 (NO_3^-) を亜硝酸 (NO_2^-) へと高選択的に還元する特異な触媒作用を示すことを見いだした。また、Pd/ β -zeolite 触媒が NO_2^- を N_2 へと高選択的に還元し、かつ NO_3^- 共存に影響されないことを見いだした。これら 2 つを触媒とした 2 段階プロセスを開発し、硝酸汚染地下水をほぼ基準を満たすレベルにまで浄化できることを実証した。

(2) Cu-Pd 触媒による 1 段階プロセス

Pd-Cu クラスター/AC による硝酸還元を中性条件 (CO_2 の共存によって中性条件にした) で行うと、アルカリ条件とは全く異なり $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ が 98% の選択率で生成し、 NH_3 は 2% (0.4 ppm) に抑制され、一段還元の実行可能性を示した。また通常の含浸法でも担持方法や Cu/Pd を厳密に制御すると、ほぼ同等の極めて高い N_2 選択性を示す触媒を得ることができた。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。活性はクラスタ触媒に比べて若干低かったが、実用価値は高い。さらに、Cu-Pd/活性炭の表面に撥水化を施すと、低水素分圧でも高活性を示し、かつ水素を無駄無く利用できることを実証した。

（酸化触媒グループ）

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推進してきた。本研究では、金属酸化物クラスターをナノあるいはサブナノレベルで分子設計することで、“有害な副産物を生成しない有機基質酸化プロセスの開発”を目的として研究を行った。さらに、本研究では、金属酸化物クラスター以外にも酵素（大倉サブグループ、平成 15 年 10 月より参画）にも着目し、それらのナノあるいはサブナノサイズの分子触媒が、温和な条件下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、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た。

「環境調和型選択酸化触媒（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（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、“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研究を行った。さらに反応場微小空間の親水性・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も行ってきた。このような戦略に基づいて本研究では、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、チタン、バナジウム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等の開発に成功した。さらに、無機分子触媒設計の知見を生かして、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の選択酸化反応等に対する優れた不均一系触媒の開発にも成功した。

「メタン水酸化酵素（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きた。これまでに膜結合型酵素について活性を保持した状態での単離・精製に成功し、分光学的手法を駆使した活性点構造の解明および化学的手法による電子伝達経路および触媒反応機構の解明を行った。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おり、メタン酸化細菌が保有する逐次酸化酵素の活性を選択的に阻害することにより、菌体を用いた連続的なメタノール製造が可能であることを明らかにした。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

(酸触媒グループ)

現在の化学工業では経済性が優先されるため、残念ながら廃棄物を多く廃出するプロセス、すなわち環境負荷の大きいプロセスが多く稼働している。特に、硫酸などの液酸による化学プロセスの環境負荷は大きく、固体酸プロセスへの全面的な変換が強く望まれている。より広く考えると、究極的には環境負荷ゼロの化学合成を実現できる固体触媒を用いるグリーン化学合成プロセスの創成は、持続可能な社会システムの構築に不可欠である。

また他方で、化学物質による環境汚染が多く報告されている。特に近年、地下水をはじめとした水環境の汚染が世界で顕在化しており、将来の深刻な水不足が懸念されている。清浄な飲用水の確保は、人類が克服しなければならない大きな課題である。本研究で取り上げた硝酸イオンによる地下水汚染は、日本だけでなくヨーロッパ、アメリカなど世界的に顕在化しており、浄化法の開発は急務である。地下水は家庭飲用水の需要も大きく、そのためコンパクトな浄化装置が必要とされる。その意味で、原理的に反応速度を大きくできる固体触媒法のメリットは大きい。

以上の背景のもと本研究グループは、「余分な廃棄物を出さない先進的グリーン化学プロセスの創成」と「硝酸汚染地下水の無害化技術の確立」を研究目標に設定した。いずれも、高機能触媒の開発が鍵となる。これを実現可能な材料として、金属クラスタおよび金属酸化物クラスタに注目した。これらの触媒材料は、(1)原子レベルでの基本単位の分子設計が可能、(2)基本単位の2次元および3次元集積や、(3)その表面およびそれを取り巻く環境(反応場)の制御により、触媒性能の大幅な向上や新機能の発現が期待できる。

金属酸化物クラスタとして、ヘテロポリ酸に着目した。ヘテロポリ酸は分子性の酸化物クラスタであり、Keggin構造やDawson構造という基本構造を保持したまま構成成分を変えることで、基本構造の分子設計ができる。本研究グループでは、ヘテロポリ酸やその部分酸性塩 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ナノ微粒子、酸化物ナノ微結晶を触媒材料として、上で述べた原子レベルでの分子設計、2次元-3次元構造制御、ナノ反応場の制御による「先進的グリーン化学プロセス」の創成に取り組んだ(図1上)。各サブグループの役割を以下に示す。

北海道大サブグループ：液酸代替固体酸の開拓

東工大サブグループ：ナノ空間反応場での炭化水素変換反応の開発

東京学芸大サブグループ：疎水反応場の構築と水中触媒反応への応用

秋田大サブグループ：ニオブ酸化物系新規ナノ構造体の開発

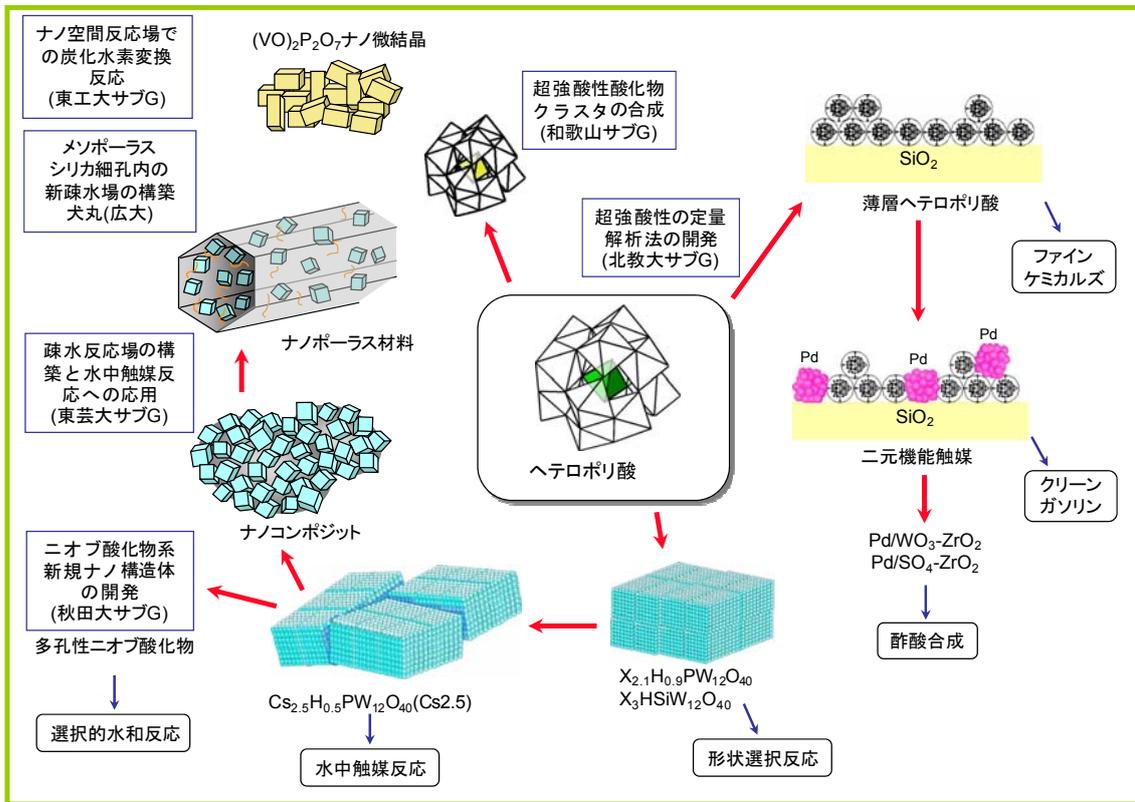
北海道教育大サブグループ：超強酸性の定量解析法の開発

和歌山大サブグループ：超強酸性酸化物クラスタの合成

広島大サブグループ：ナノ空間反応場制御と機能複合化型触媒の開拓

担持 Cu-Pd 触媒が、水中硝酸イオンの窒素への還元の有効なことが報告されていたが、アンモニアの副生量が多くかつ活性も不十分であり、本研究開始段階では実用レベルに程遠かった。金属クラスタは、バルク金属にはない様々な特異的性質を示し、また粒子サイズやクラスタ内での原子配列の均一性が高い。本研究では、構造が明確な Cu-Pd 合金クラスタを中心とした触媒開発を行い、「硝酸汚染地下水の無害化技術の確立を目指した(図1下)。研究は北海道大サブグループが行った。

余分な廃棄物を出さない先進的グリーン化学プロセスの創成



硝酸汚染地下水の無害化技術の確立

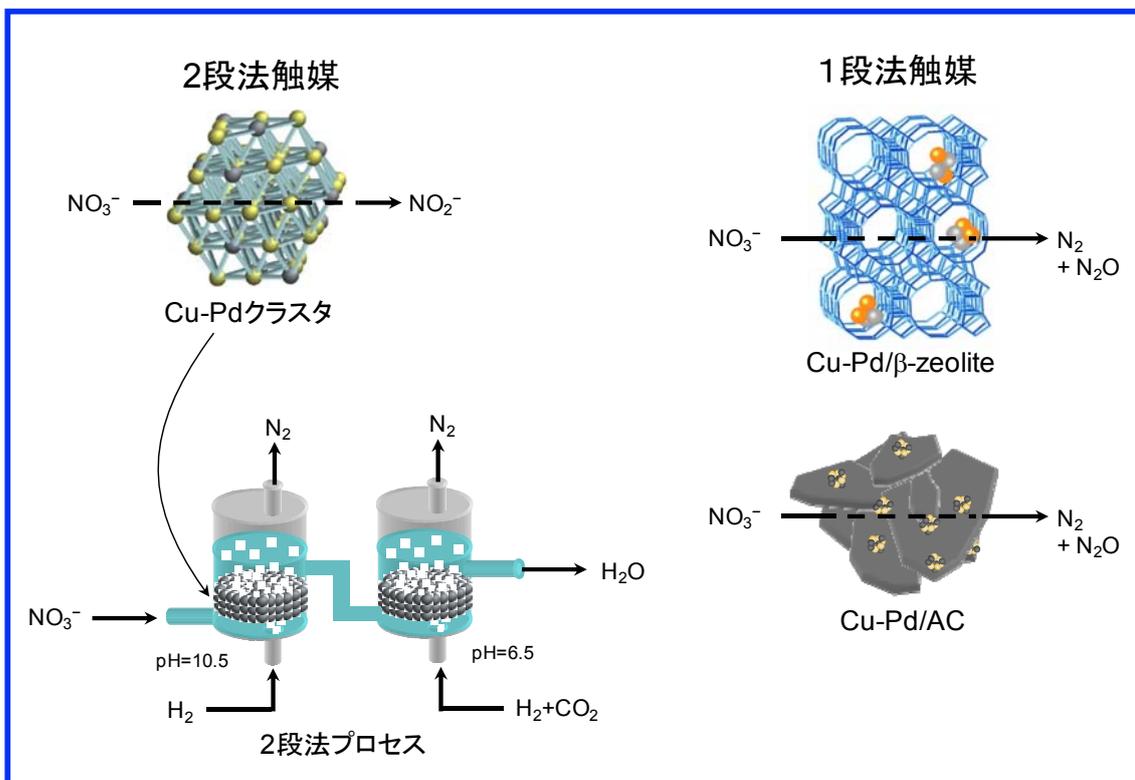


図1 研究グループ全体の取り組み

(酸化反応グループ)

量的拡大の20世紀から質的向上の21世紀への転換が迫られる中、物質・材料の合成を担う化学にはとりわけ大きな変革が必要とされる。有機機能物質の合成では副生廃棄物の量が圧倒的に多い。その共通する原因は、反応性の低い物質を選択的に活性化するため、酸化後に還元する、酸反応後に塩基で中和するなどの好ましくない反応の繰り返しが多いことにある。また工業的な生産プロセスでは加熱・加圧といった厳しい反応条件で行われることも多く、エネルギー損失や化石燃料の過剰消費、温室効果ガスの大量排出といった形での環境への負荷も懸念される。酸化反応は最も基本的な化学反応の1つであるにもかかわらず、反応制御の観点からは様々な困難な点を抱え、とりわけ炭化水素をはじめとする有機基質の酸化反応による有用物質への転換プロセスは未だに上に述べたような多くの問題点を抱えているのが実状である。したがって、もし分子状酸素や過酸化水素といった、水のみが副生成物として生じる酸化剤を用いて効率的かつ触媒的に有機基質の選択酸化反応を進行させることが可能であれば、環境汚染物質を出してから処理するのではなく出さないようにする“環境に優しいものづくりの化学”が達成でき、社会的インパクトは大である。

本研究代表者は、酸化プロセス構築の基盤的知見となる遷移金属種による酸素活性化反応に関する研究に長年携わっており、特に近年では分子性金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート中のタングステンやモリブデンの一部を他の遷移金属イオンで置換した“遷移金属置換ポリオキシメタレート”による酸素及び過酸化水素活性化反応に関する研究を展開している。その結果、導入した遷移金属イオンの配列（単核から複核まで）、すなわち触媒活性点の原子レベルでの幾何構造（“サブナノ構造”）と反応活性との間に大きな相関関係があることを見出した。例えば同じ鉄置換ポリオキシメタレートでも、その鉄部位の構造（数・結合様式）により活性は大きく変化し、単核及び頂点共有した三核鉄構造を有するポリオキシメタレートの酸素及び過酸化水素活性化能は極めて低いのに対し、稜共有した二核鉄中心を持つもの場合には、分子状酸素さえも活性化して酸素二原子をとともにアルケンに付加し、水や二酸化炭素さえも副成しない、“ゼロエミッション型”の選択酸化反応系が構築できることを見出している。この結果は、ナノ構造を厳密に制御することによりこれまでになかった機能が創出できることを意味している。一方、有機補助配位子を持つ錯体を用いて遷移金属活性酸素結合体の合成とその反応性に関する系統的な研究を行った結果、(1)上述のポリオキシメタレート化合物の場合と同様、反応活性点が二核構造をとっている場合に酸素-酸素結合開裂が瞬時に進行して高原子価金属-オキシ種が生成し、その近傍に位置する有機補助配位子上のアルキル基に対して -40°C においても酸素添加反応が進行すること、(2)立体的環境を制御することにより通常酸化力に乏しいニッケルやコバルトといった金属の場合でさえ高原子価金属オキシ種が生成して高い酸素活性化能が発現すること、(3)一連の酸素活性化及び炭化水素への酸素移行反応が疎水的雰囲気において効率よく進行すること、を見出している。これらの結果は選択酸化触媒の設計には触媒活性点の構造とそれを取り巻く疎水的反応場を考慮することが重要であることを示唆している。従って、もしポリオキシメタレート上の活性点を疎水的環境に配置できれば、種々の金属の特性を活かした安定な環境調和型選択酸化触媒の設計が可能であるとの着想に至り研究を開始した。

この疎水的反応場の創製に関しても、アニオン種であるポリオキシメタレートに適切な対カチオンを組み合わせることで複合化することにより、チャンネル構造を有する結晶性固体を新規に開発し、これがイオン-双極子相互作用に基づく有機分子認識能を有し、わずかな炭素数一個の違いでアルコール分子を可逆的に識別吸着できることや、対カチオンである分子性金属錯体カチオンに適切な官能基を導入することでチャンネル内部の環境（疎水的あるいは親水的）を制御することが可能であることも明らかにしている。一方、ポリオキシメタレートは Cs^+ や NH_4^+ と対になり 1 次粒子結晶子を生成し、さらにこれが自己組織化的に集積して疎水的なマイクロ孔を有する集合体を形成することが知られている。これを利用すれば、上述のような分子性金属錯体カチオンとの複合体を形成しない場合にも二核遷移金属置換ポリオキシメタレートの固体化は可能で、疎水的反応場の創製は可能である。また、適切なアニオン交換体を開発することによりポリオキシメタレート触媒の固定化が可能である。

上記の (1) 触媒活性点のサブナノ構造及びナノ反応場制御、(2) ポリオキシメタレート化合物を基本構成要素とする機能性固体構築技術の開発、の結果を基に、“有害な副産物を生成しない有機基質酸化プロセスの開発” を目的として研究を行った(当初計画)。また、本研究では、金属酸化物クラスター以外にも酵素（大倉サブグループ、平成 15 年 10 月より参画）にも着目し、それらのナノ（あるいはサブナノ）サイズの分子触媒が、温和な条件下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、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た。さらに、ポリオキシメタレートをを用いた触媒設計の知見をもとに、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の選択酸化反応等に対する優れた不均一系触媒の開発も行った。

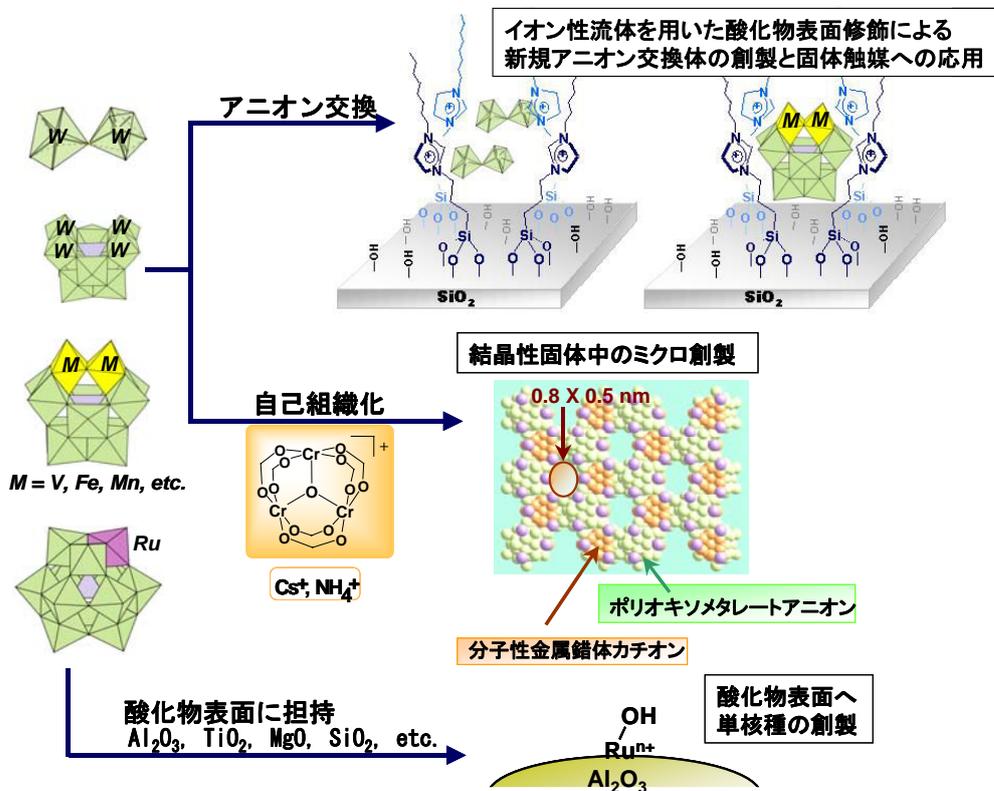
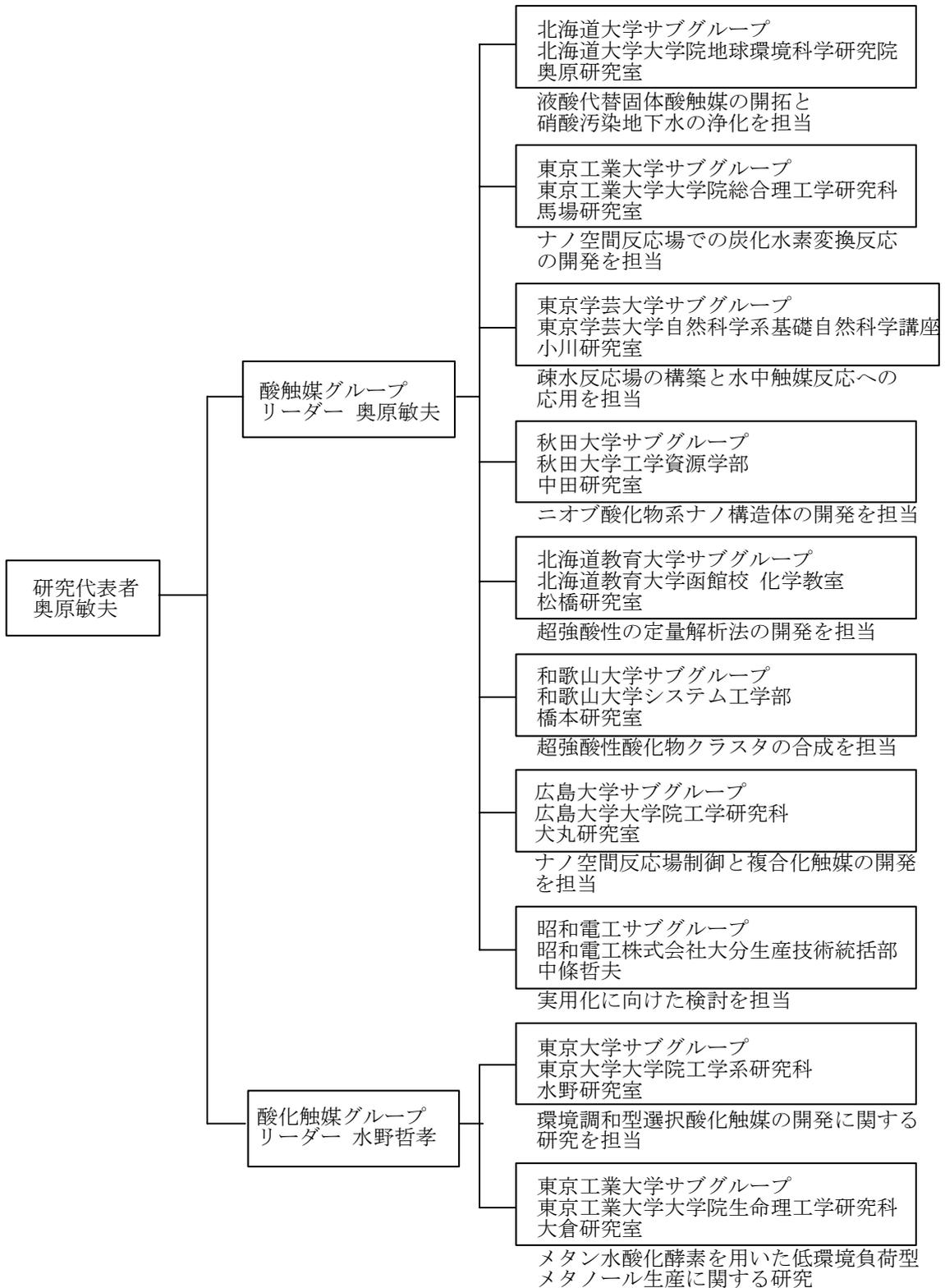


図 1. 酸化物クラスターを基盤とした活性点の精密制御(研究構想図)

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

(酸触媒グループ)

3.1 液酸代替固体酸の開拓と硝酸汚染地下水の浄化(北海道大サブグループ)

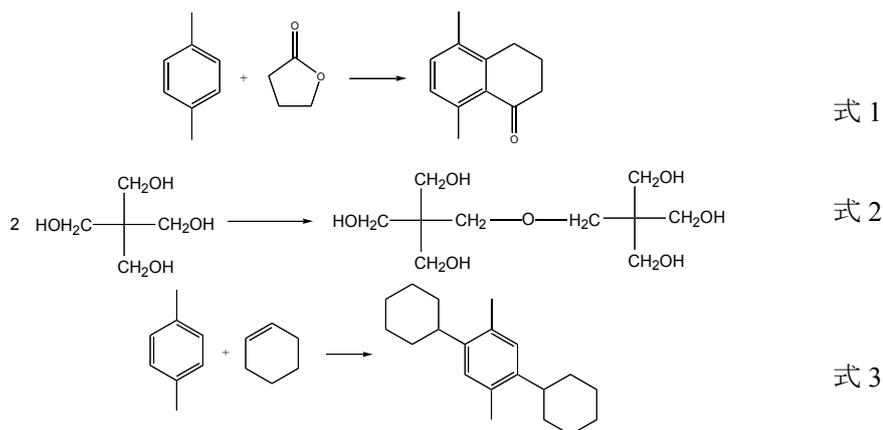
(1)研究実施内容及び成果

本サブグループでは、「液酸プロセスを代替するための固体酸の開発」と、「硝酸汚染地下水の完全無害化技術の確立」を実現するために、ナノ構造制御が可能な酸化物クラスター、酸化物ナノ粒子、金属クラスターを素材とした触媒開発を主として行ってきた。以下、それぞれのテーマについて説明する。

3.1.1 液酸プロセスを代替するための固体酸の開発

[1] 薄層ヘテロポリ酸によるクリーン化学合成と触媒性能支配因子の解明

本サブグループでは、ヘテロポリ酸を SiO_2 に薄層担持した触媒は、 α -テトラロン合成(式1)、ジペンタエリスリトール合成(式2)、フリーデルクラフツアルキル化(式3)の優れた触媒であることを見出した。これらの合成には通常、硫酸、塩化アルミニウムなどの液酸が多く用いられており、薄層ヘテロポリ酸触媒は、これらを代替できる可能性がある。さらに Pd を担持した二元機能触媒は、アルカン骨格異性化によるクリーンガソリン合成に高活性かつ高選択性を示す優れた触媒であることを見いだした。一方、未担持ヘテロポリ酸や多層にヘテロポリ酸が担持された触媒は、これらの反応に対し活性、選択性とも低かった。



薄層ヘテロポリ酸触媒の酸性質と触媒機能との関係は、これまで良く理解されていなかった。通常は、アンモニアやピリジンを探針とした酸測定手法が頻用されるが、これらの探針分子はヘテロポリ酸の内部に拡散し反応するため、反応に直接関与する触媒最外表面の酸性質のみを反映しない。本サブグループは、アンモニアやピリジンよりも分子サイズが大きくかつ弱塩基であるベンズニトリルが、ヘテロポリ酸の表面のみに吸着することを見だし、ベンズニトリル昇温脱離法(BN-TPD)によってヘテロポリ酸最外表面の酸強度と酸量を定量できることを実証した。BN-TPD スペクトルから、アエロジル 300 シリカ(表面積 $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を担体にした場合は、ヘテロポリ酸の担持量が

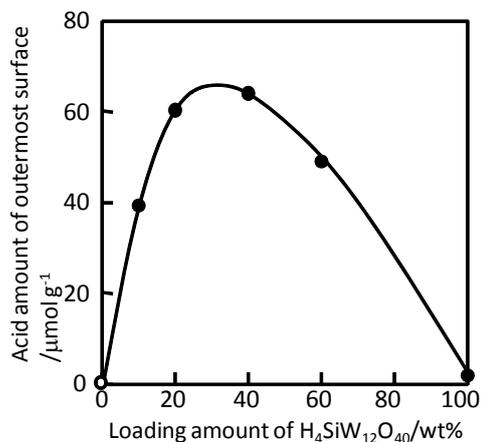


図 2 BN-TPD で測定した薄層ヘテロポリ酸の最外表面酸量

20-40 wt%の時に表面酸量が最大になることが分かった (図 2)。この時、ヘテロポリ酸は 4-10 層程度の薄層状態で担持されており、これが高活性発現の理由であることが明らかとなった。

薄層ヘテロポリ酸の酸強度をさらに微調整するため、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ のプロトン H^+ を Li で部分置換した $Li_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ を調製し、BN-TPD によって最外表面酸性質を評価したところ、Li は最外表面の強酸点を効果的につぶしていることが分かった。 $Pd-Li_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ による n-ヘプタン異性化反応において、Li 置換度を上げるとクラッキングへの選択率が低下し、分岐ヘプタン選択率が増加するが、これは Li が最外表面の強酸点をつぶしていることに関連することが明らかとなった。

[2] ヘテロポリ酸塩ナノ微粒子ハイブリッド水中固体酸

硫酸法プロセスを固体酸で代替するためには、水中で機能する固体酸が必須である。12-タングストリン酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ (図 3, Structure I) は水に良く溶けるがプロトンの一部を Cs^+ で中和すると、水に難溶性の塩が生成する。 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (Structure III、 $Cs_{2.5}$ と略す) のプロトンは強酸であり、かつ $Cs_{2.5}$ 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発揮する。しかし、 $Cs_{2.5}$ 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 $Cs_{2.5}$ 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、 $Cs_{2.5}$ ナノ微粒子と無機酸化物とのナノハイブリッド化による新規な水中固体酸 (Structure IV) の開発を試みた。

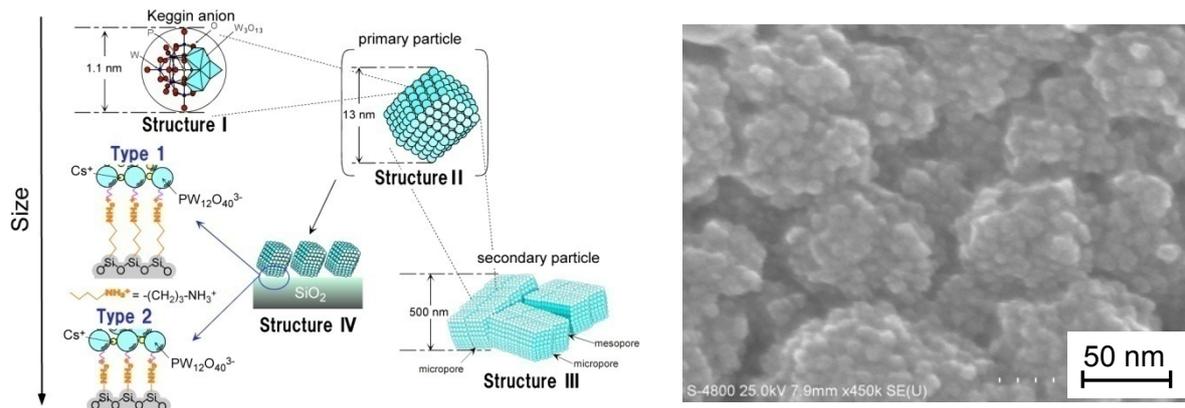


図 3 ヘテロポリ酸セシウム酸性塩ナノ微粒子の設計。

図 4 $(SiO_2-APS)-Cs_{2.5}$ の SEM 像

3-アミノプロピルトリエトキシシラン ($NH_2-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, APS) によって表面をアミノ化した SiO_2 と $Cs_{2.5}$ とのナノコンポジット材料を合成した (Type 1, $(SiO_2-APS)-Cs_{2.5}$)。 $(SiO_2-APS)-Cs_{2.5}$ は水に完全不溶で、沈降性も高く、ろ過で触媒回収が可能であった。 $Cs_{2.5}$ ナノ微粒が、 SiO_2 表面に強固に付着していた (図 4)。

この $(SiO_2-APS)-Cs_{2.5}$ は、水中での酢酸エチル加水分解、酢酸オルトクレシル加水分解、2,3-ジメチルブテン水和反応に高活性を示した。実用化を視野に入れ、実際に硫酸法で行われている α -ピネン水和反応 α -ピネン水和反応への適用を試みた。検討した多くの固体酸は、 α -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 β 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 ($(SiO_2-APS)-Cs_{2.5}$) 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/ α -ピネン/触媒の三相系で反応を行うと、一水和物 (α -テルピネオール) と二水和物 (1,8-テルペン) 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 (図 5)。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 α -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。

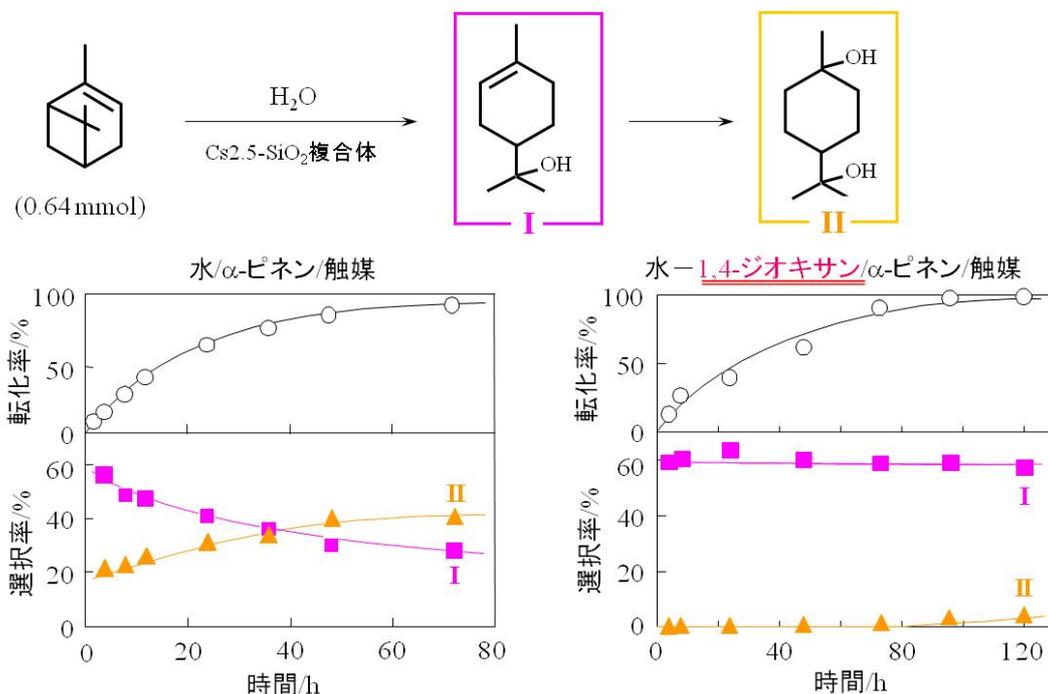


図5 (SiO₂-APS)-Cs_{2.5} 上での α -ピネン水和反応における 1,4-ジオキササン添加効果.

[3] 12-タングステイ酸セシウム塩 (Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀) ナノ微粒子水中固体酸

マイクロ孔とメソ孔のバイモダル細孔構造を持つ 12-タングストリン酸セシウム酸性塩 (Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀) とは異なり、12-タングステイ酸セシウム酸性塩 (Cs₃HSiW₁₂O₄₀) はマイクロ孔のみを有していた。Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ は、多量の水存在下での酢酸エチル加水分解および α -ピネン水和反応の両方に活性を示した。一方、Cs₃HSiW₁₂O₄₀ は酢酸エチル加水分解には Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ と同等の活性を示したが、 α -ピネン水和反応にはほとんど活性を示さなかった。細孔径分布がシャープな Cs₃HSiW₁₂O₄₀ のマイクロ孔による、形状選択性が発現したと推測した。

[4] 複合酸化物ナノ微粒子の合成と選択酸化反応

VOPO₄·2H₂O の層剥離-還元を利用した (VO)₂P₂O₇ ナノ微粒子触媒調製法を開発した。2-ブタノール中で VOPO₄·2H₂O を VOPO₄ ナノシートに剥離し、さらにこのナノシートを 2-ブタノール-エタノール中で還元すると、非常に微細 (300 nm×40 nm) な前駆体結晶 VOHPO₄·0.5H₂O が生成した。さらに反応ガス中で触媒へと結晶化させると、(VO)₂P₂O₇ ナノ微結晶が生成した。この (VO)₂P₂O₇ ナノ微粒子は、極めて高選択的 (選択率 85%) に無水マレイン酸を生成する優れた触媒であることを見いだした。(VO)₂P₂O₇ ナノ微結晶は、結晶性が高くかつ通常の (VO)₂P₂O₇ 触媒には存在する粒子間のメソ細孔が存在しない。これらナノ微粒子に由来する特徴的な構造が、高選択性発現の原因と推定した。

3. 1. 2 硝酸汚染地下水の完全無害化技術の確立

触媒法浄化は比較的新しい方法で、1993年ドイツの Vorlop らによって Pd-Cu 触媒による選択的硝酸還元が報告されて以来、特にヨーロッパを中心に研究されてきた。硝酸還元反応では、望ましい反応(式 4)のほかに、飲用に好ましくないアンモニアの副生する反応

(式 5) が併発する。



飲用水の水質基準は、硝酸イオン 50 ppm、亜硝酸イオン 0.1 ppm、アンモニア 0.5 ppm であるが、触媒法浄化ではアンモニアの生成をいかに抑制するかが鍵である。

[1] 通常法 Pd-Cu/AC による硝酸還元

硝酸還元反応は Pd および Cu 単独触媒では進行しないが、Pd-Cu 触媒では迅速に進行する。種々の担体の中で活性炭 (AC) が金属を安定に固定化することを明らかにした。また、5wt%Pd-0.6wt%Cu/AC 触媒を使った反応速度解析から、硝酸還元反応は NO_2^- を経由する逐次反応 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$) であることを解明した。しかし、通常法 Pd-Cu/AC の NH_3 選択率は約 20% であり、触媒性能の大幅な改善が必要であった。

[2] Pd-Cu/ β による硝酸一段還元

種々のゼオライトに Cu と Pd をイオン交換し、その硝酸還元反応特性を調べた結果、 $\text{NH}_4\text{-}\beta$ から調製した Cu-Pd/ β が最も NH_3 の生成が少ないことが分かった。Cu/Pd 組成比、イオン交換率の最適化、さらに低温 (5°C) で反応を行うことで、100 ppm 硝酸イオンを NH_3 選択率 4.6% (NH_3 の生成量は 1.2 ppm) で還元除去することができた (NO_3^- 除去率 99% 以上)。この条件下では N_2O が副生するが、反応器気相出口に設置した Pd/AC 触媒によって N_2 へと完全に還元することができた。

Cu-Pd/ β では、反応初期 (~40 min) に誘導期が見られたことから、in-situ で活性サイトが形成されることが示唆された。実際、反応の途中で触媒を抜き出し、その SEM-EDX と XRD を行ったところ、時間の経過に伴いゼオライト外表面に Pd-Cu ナノ粒子 (~5 nm) が生成することが分かった (図 6)。反応前の触媒には、このようなナノ粒子は全く観察されなかった。またナノ粒子の数は、反応開始から 40 min までは増加するがそれ以降は一定となり、ナノ粒子の数と触媒活性には良い相関が見られた。Et₄NBr/acetoneitrile を使ってゼオライト外表面の金属のみを溶解させたところ、触媒活性が著しく低下した。これらの結果から、イオン交換された Cu と Pd が反応中、外表面に移動して Cu-Pd ナノ粒子を形成し、このナノ粒子が硝酸還元反応の活性サイトであると結論した。

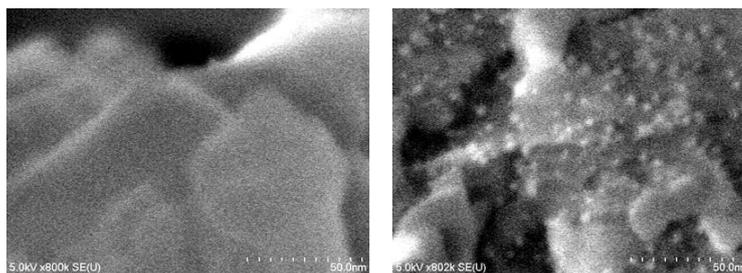


図 6 Cu-Pd/ β の SEM 象. (a)反応前、(b)反応開始 24 h 後.

[3] Pd-Cu 合金クラスターによる硝酸二段還元

Cu-Pd/ β 上で NH_3 生成が少ないことは、外表面に形成された Cu-Pd ナノ粒子の特異な構造によると推測される。そこで明確な構造を持つ Pd-Cu クラスターを用いてさらに検討を進めた。

別途調製した Pd, Cu 組成の異なる 2~3 nm の合金クラスターを活性炭に担持し、反応に用いた。アルカリ条件 (反応によって液はアルカリ性になる) で硝酸還元反応を行うと、驚くべきことに NO_2^- が高選択的 (90% 以上) に生成した。一方、別の研究で Pd/ β が NO_2^- を高選択的に N_2 へと還元できることを見出した。これらの知見をもとに、前段で Pd-Cu クラスタ

ー/AC で NO_3^- を NO_2^- へと還元し、引き続き後段の Pd/ β で NO_2^- を N_2 へと還元する二段法の構築を試みた(図 7)。前段の転化率を 65%とし、かつ後段気相出口に Pd/AC を設置して($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) 反応させたところ、100 ppm 硝酸イオンが N_2 選択率 97%で還元された。このとき副生 NH_3 は 0.6 ppm であり、飲料水目標値 0.5 ppm に迫る値にまで抑制することができた。

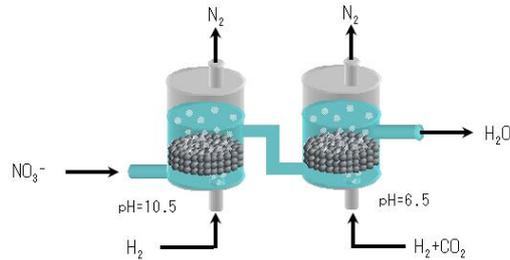


図 7 二段法硝酸還元概念図

[4] Pd-Cu 合金クラスターによる硝酸一段還元

Pd-Cu クラスター/AC による硝酸還元を中性条件(CO_2 の共存によって中性条件にした)で行うと、アルカリ条件とは全く異なり $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ が 98%の選択率で生成し、 NH_3 は 2% (0.4 ppm)に抑制され、一段還元の実行可能性を示した。また通常の含浸法でも担持方法や Cu/Pd を厳密に制御すると、ほぼ同等の極めて高い N_2 選択性を示す触媒を得ることができた(図 8)。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。活性はクラスター触媒に比べて若干低かったが、実用的な価値はこちらが高い。

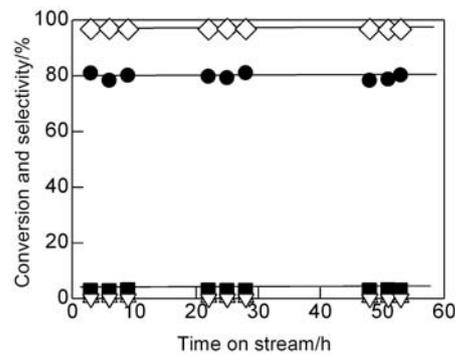


図 8 3.6wt%Cu-2 wt%Pd/活性炭触媒による 100 ppm NO_3^- の還元無害化。
(●) 転化率、選択率 (◇) N_2 , (▽) N_2O , (△) NO_2^- , (■) NH_3 。

(2)研究成果の今後期待される効果

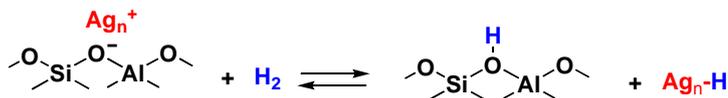
これまで担持ヘテロポリ酸の最外表面酸点の酸性質を調べる方法がなかったため、この触媒系の探索は試行錯誤に行われてきた。本研究において開発したベンズニトリル TPD 法は、最外表面酸点の酸性質を評価できるほとんど唯一の方法であり、今後の担持ヘテロポリ酸触媒の開発において、極めて強力なツールとなる。

ヘテロポリ酸塩ナノ微粒子を担体上に固定化して溶解性を抑制するとともに、触媒のハンドリング性を向上させる手法は新しいコンセプトであり、同様の問題を抱える他の系への応用展開が期待される。硝酸汚染地下水の無害化に関しては、これまでネックであった高選択触媒が開発でき、実用化研究への進展が必要である。

3. 2 ナノ空間反応場での炭化水素変換反応の開発(東京工業大学サブグループ)

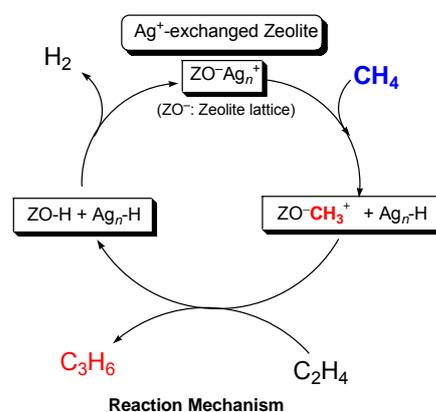
(1)研究実施内容及び成果

銀イオン交換ゼオライトを400°Cで排気処理すると、一部のAg⁺が還元されて生成した銀イオンクラスター(Ag_n⁺)によって、水素分子が不均等解離することを既に見出している。すなわち、Ag_n⁺に水素が吸着すると、酸性プロトンと銀ヒドリド種(Ag_n-H)が¹H MAS NMR測定によって観測される。生成したこれらの化学種の量は、水素圧の変化に伴って可逆的に変化した。従って、可逆的な水素の不均等解離の現象は、下記のように書き表すことができる。



この現象はゼオライトだけに観測されることから、均一な細孔構造を有するゼオライトの制御空間で制御されたAg_n⁺によって引き起こされるものと思われる。

銀イオン交換ゼオライトによってCH₄のC-H結合も不均等解離を起こす。この結果は、CH₄のC-H結合が不均等解離を起こし、CH₃⁺を生成していると考えた。そこで銀イオン交換ゼオライトによるメタンとエチレンとの反応によるプロピレンの生成機構を図9のように考えた。



Olahによると、CH₄の活性化が超強酸のプロトンによって起こる。これに対して馬場サブグループが見出した方法では、上記で述べたようにAg_n⁺によるCH₄からのヒドリドの引き抜きによってCH₃⁺が生成する。

図9 銀イオン交換ゼオライトによるメタンとエチレンとの反応によるプロピレンの生成機構

[1] エチレン共存下でのメタン転化反応

銀イオン交換ゼオライト(Ag-ZSM-5, Ag-Y, Ag-A)によってメタンがエチレンと反応することを示すため、¹³CH₄とエチレンとの反応を行った。更に、細孔構造を持たないAg₃PW₁₂O₄₀を用いて同様の反応を行った。いずれの銀イオン交換ゼオライトを用いても主にプロピレンが生成し、そのなかの¹³Cでラベルされたプロピレン(¹³CC₂H₆)の割合はおよそ80%であった。残りのプロピレンは¹³Cでラベルされていなかった。従って、銀イオン交換ゼオライトによってメタンが反応を起こしていることがわかった。

一方Ag₃PW₁₂O₄₀では、メタンの活性化が進行しなかった。また銀イオン交換ゼオライトでは水素分子の不均等解離が進行するが、Ag₃PW₁₂O₄₀では水素分子の不均等解離は起きない。後者の場合、水素分子が銀イオンとの反応によって酸性プロトンと0価の銀を生成する。銀イオン交換ゼオライトでは銀イオンクラスターが生成し、これがメタンの活性化に関与する。従って、メタンの活性化が起こる銀イオンクラスターでは水素の不均等解離も進行する。

H-ZSM-5ではプロピレンは生成するものの、天然存在比以上の¹³Cを含む¹³CC₂H₆が生成しない。このことはH-ZSM-5ではメタンを活性化できないことを示している。

Ag以外の金属イオンでイオン交換したZSM-5ゼオライト上でも、メタンの転化反応(エチレン共存)が進行した(メタンの消費が観測される)。400°Cで、流通時間1時間後のメタンの転化率は以下の通りであった。

Ag(13.2%) > Mo(9.5%) > In(8.1%) > Fe(7.9%) > Mo(9.5%) > V(7.6%) > Ga(7.0%) > Pd(5.5%) > Pb(5.4%) > La(2.5%) > Zn(1.8%) > Cu(1.5%) > H(0%)

いずれにおいても、 ^{13}C でラベルされたプロピレンが生成した。このことは、Inなどの金属イオンによってもメタンが活性化できることを示している。更に In-ZSM-5 では、 $^{13}\text{CH}_4$ はベンゼンとも反応しトルエンを生成した。ここで、生成したベンゼンにはメタン由来の ^{13}C が観測されない。このことはベンゼンの生成にはプロピレンが関与していないことを示している。トルエンの生成は、ベンゼンとメタンとの反応が考えられる。この生成ルートは、 $^{13}\text{CH}_4$ とベンゼンとから ^{13}C でラベルされたトルエンが生成したことから、明らかである。

[2] エチレン転化による選択的プロピレン合成

H^+ 交換ゼオライトを用いると、エチレンからプロピレンが合成できることを見出した。例えば、SAPO-34 を触媒として 400°C でエチレン転化反応を行うと、高選択的にプロピレンが生成した。SAPO-34 では、エチレン転化率が $\sim 70\%$ まで、プロピレン選択率 80% 以上を維持した (Fig.1)。これに対して H-ZSM-5 では、プロピレンへの選択率は低いものであった。

SAPO-34 を触媒とし、エチレンの代わりにエタノールを出発物質としても、プロピレンの生成挙動はエチレンの場合と同じであった。

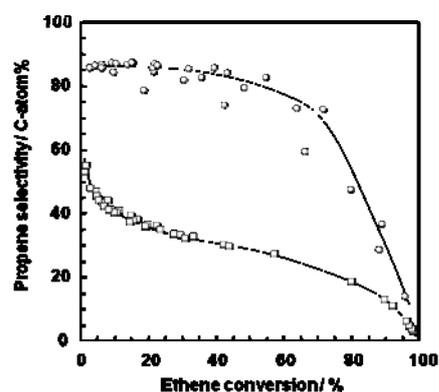


図 10 SAPO-34 上でのエチレン転化反応におけるプロピレン選択率の転化率依存性

(2)研究成果の今後期待される効果

本サブグループが見出した方法では、 Ag_n^+ による CH_4 からのヒドリドの引き抜きによって CH_3^+ が生成する。これは新規なメタンの活性化法である。従ってこれを基にメタンが関与する新規な反応を開発できる見込みがある。このメタンの活性化法は馬場サブグループ独自のものである。この新規なメタン活性化機構は、メタン活性化に新たな展開をもたらすと期待される。

ナフサの熱分解法によるプロピレン合成法ではなく、本研究の結果によれば、1) および 2) の反応によって合成できる可能性がある。

- 1) メタンとエチレンとの反応
- 2) エチレンまたはエタノールの転化反応

こうした反応が開発されると、石油資源に依存するプロピレン製造のための原料の割合を低減させることができる。特にエタノールは、バイオマス由来のエタノールを利用できるという利点を持つ。また、メタンを CO と水素、更にはこれらの原料からメタノールに変換せずに、そのまま利用できる可能性がある。更には、メタノールとエチレンとの反応によるプロピレン合成へと展開できる可能性を秘めている。

3. 3 疎水反応場の構築と水中触媒反応への応用(東京学芸大サブグループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、Cs2.5 の疎水性向上とその不溶化を目的とした。H-ZSM-5 の表面をアルキルシリル基で化学修飾を施し、疎水性向上を見出した例を元に、Cs2.5 の表

面をアルキルシリル基で化学修飾を施し、表面疎水性を向上させた Cs2.5 の調製とそのキャラクタリゼーションを行った。また、ZrO₂系の複合酸化物の水中での触媒機能についての報告もあるが、この触媒についても不溶化や分離に関しては十分な結果は得られていないことから、ZrO₂系の複合酸化物の疎水化と水中での触媒機能についても検討を行った。

アクリル酸とフェノールのエステル化反応について検討を行ったところ、液体酸である硫酸、陽イオン交換樹脂である Amberlyst、ZSM-5 や SiO₂-Al₂O₃ などの固体酸触媒と比べ、ヘテロポリ Cs 酸性塩が非常に高い TOF 値を示すことが分かった。このヘテロポリ Cs 酸性塩 (Cs2.5) 表面のアルキル基修飾による疎水性向上に関する検討を行った。アルキル基修飾にはアルキル基部分の構造が異なるシクロヘキシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、トリフェニルクロロシランを用いた。アルキルシリル処理は Cs2.5 と脱水トルエンとシリル化剤を Ar 流通下、加熱還流処理後、メタノールを用いシリル化剤の塩素をつぶし、水、プロパノール、トルエンの順で濾過処理を行った。IR 測定から、いずれのシリル化剤による Cs2.5 の修飾は可能であることがわかった。しかし、疎水性の向上は十分でなく、アルキル基の修飾条件についての検討を行ったが、十分な疎水性を付与することは困難であった。その理由として、粒子の表面に存在するプロトン量が少なく、また、プロトンがヘテロポリアニオン上を移動するためシリル化が起りにくいことが考えられた。

次に、シリル化処理を行いやすく高い処理効果が得られると予想される高表面積を有する Si 系の複合酸化物触媒の開発を試みた。尿素均一沈殿法により触媒前駆体を調製し、それを焼成することにより得た SiO₂-ZrO₂ 複合酸化物を酢酸エチルの加水分解反応に用いたところ、活性は Cs2.5 には及ばないが、水中固体酸として機能できることが分かった。触媒の Si/Zr 比が大きくなるにつれエタノールへの転化率は増大した。また、反応活性は触媒を 823 K で焼成したときに最も高く、活性は触媒の焼成温度が高くなると低下した。この触媒は酢酸エチルの加水分解反応後速やかに沈降し分離が容易であった。各触媒について不溶性を検討するため、水中での触媒溶出量を ICP 発光分光法により測定したところ、水への溶出量はどの触媒も金属の溶出は Si : 0.2% 以下、Zr : 0.01% 以下であった。これより、SiO₂-ZrO₂ 触媒は極めて水に溶けにくく分離が容易であることが分かった。

WO₃-ZrO₂ は超強酸触媒と言われるように、ブタンの骨格異性化のような触媒に強い酸機能が必要とされる反応に対して活性を示すことが知られている。しかし、この WO₃-ZrO₂ は水中では金属成分が溶出し、水中固体酸としては用いることができない。上述したように SiO₂-ZrO₂ は不溶性が高いことから、SiO₂-ZrO₂ への WO₃ の複合化によって WO₃-ZrO₂ の安定化、および、SiO₂-ZrO₂ の酸の強さや量といった酸性の向上が期待できると考え、これらの原料を用いて均一沈殿法により SiO₂-ZrO₂ と同様の手順で WO₃ を複合化した触媒を調製し、その特性を検討した。触媒の組成は W/Zr 比が 0.1 と 0.3 となるように Si:Zr:0.1 = 4:1:0.1 および 4:1:0.3 とし、WO₃-ZrO₂ で強い酸機能が発現するとされる 973 K ~ 1173 K で焼成した。これらの触媒を酢酸エチルの加水分解反応に用いたところ、SiO₂-ZrO₂ に WO₃ を複合化し高温で焼成することにより、SiO₂-ZrO₂ 単独よりも活性向上することが分かった。活性は 973 K で焼成したときに最大となり、SiO₂-ZrO₂ 単独に比べ約 2 倍高い活性を示した。SiO₂-ZrO₂ を高温で焼成しても活性は向上しないことおよび焼成温度による活性の変化が WO₃-ZrO₂ に似ていることから、WO₃ を複合化することにより WO₂-ZrO₂ に起因する酸点が生成したことが示唆された。SiO₂-ZrO₂ に WO₃ を複合化した触媒も、SiO₂-ZrO₂ 同様反応後の沈降速度が速く、WO₃-ZrO₂ に比べはるかに分離容易であることが分かった。ICP により触媒が沈降した後の上澄み溶液に含まれる触媒成分の溶出量を測定したところ、Zr、W 共に 0.02% 以下と非常に小さく、触媒成分が極めて溶出しにくいことが明らかとなった。

(2)研究成果の今後期待される効果

SiO₂をZrO₂に複合化することにより、水中でも機能する固体酸点の発現と分離の容易さや溶出しにくいといった水中固体酸として必要な機能を触媒に付与することができることが示された。また、SiO₂-ZrO₂-WO₃で見られたようにSiO₂を添加することにより、水中での溶出が問題となるWO₃-ZrO₂のような複合酸化物系の固体酸触媒を溶出しにくくすることも可能であった。したがって、SiO₂を添加する方法により、これまで知られている数多い金属酸化物系の固体酸の中にも水中固体酸として利用できるものが新たに見出されることが期待される。

現行の化学工業プロセスでは主に硫酸などの液体酸が広く用いられているが、環境負荷低減のために固体酸触媒への代替が望まれている。その実現のためには反応中共存する水による被毒の抑制、分離回収の容易さ、触媒成分の溶出の抑制が必須となる。本研究で調製された複合酸化物であるSiO₂-ZrO₂やSiO₂-ZrO₂-WO₂触媒は水存在下で酸触媒として機能でき、分離も容易であり、触媒成分が極めて溶出しにくいことから、水中で機能する固体酸として利用できる可能性が示された。特に、SiO₂-ZrO₂-WO₂触媒は酸強度が高い可能性が高く、疎水化や調製法の検討によりさらなる活性の向上が達成できれば、液体酸に替わる環境に優しい固体酸プロセスに用いることのできる触媒となることが期待される。

3. 4 ニオブ酸化物系新規ナノ構造体の開発(秋田大学サブグループ)

(1)研究実施内容及び成果

環境に配慮した化学プロセスの構築のため、より高性能な触媒が期待されている。この触媒開発には、活性種レベルおよび粒子レベルでの制御を可能にすることが重要である。そのためのアプローチの一つとして、活性種となる金属種の構造に注目した調製法を開発することが挙げられる。本サブグループでは、遷移金属を含む層状化合物を出発物質としたメソ構造体・多孔体の調製法に着目した。これまでに、層状ケイ酸塩であるカネマイトからのFSM-16等のメソポーラスシリカの合成が報告されているが、活性種となる遷移金属を含む層状化合物を用いた多孔体の合成は報告されていなかった。このような層状化合物からの水溶液中における自己組織化複合体および多孔体形成は層の剥離や微細化(フラグメンテーション)による遷移金属酸化物のナノサイズ化が原因として考えられ、Nb等の遷移金属種のナノサイズの分散と、層状化合物の結晶構造に由来する局所構造の反映が期待される。そのため、従来の液相を用いた導入法とは異なる特性を有する触媒を調製できる可能性がある。

本研究では層状化合物から得られた遷移金属含有多孔質触媒について、用いる層状化合物の種類を含めた調製条件と触媒の細孔構造、粒子形態との関連を検討した。層状化合物の構造と得られる多孔体の構造の関連が明らかになることにより、原料となる化合物の構造設計から出発した触媒設計が可能になることが期待される。また、層状化合物に由来する金属種による特性を利用した触媒としての評価を行うことにより、新規環境触媒としての可能性の検討した。

[1] b系層状ペロブスカイト型化合物を出発原料としたメソ構造体の合成

ペロブスカイトユニットの積層数が異なる層状ペロブスカイト型化合物HCa₂Nb₃O₁₀、HLaNb₂O₇およびK₂NbO₃FとSDAとしてC_nTMAClを用いて複合体の合成を行った。いずれの化合物を用いた場合にも、メソ構造体の生成にはK₂NbO₃F中のK⁺、C_nTMA⁺およびH⁺が関わる陽イオン交換反応によることがわかった。構造中に複数のペロブスカイト層を含むHCa₂Nb₃O₁₀およびHLaNb₂O₇の場合、ペロブスカイト層の構造を保持したラメラ構造の複合体を形成し、複合体中のSDAの配列はいずれの出発物質を用いた場合も、double layerタイプであると推定された。

一方、Fig.1 に示す構造中のペロブスカイト層数が一層の K_2NbO_3F を出発原料とした場合には、反応溶液の pH を調整する事により、ラメラ構造のみでなく、Fig.2 に示す 2d 六方構造のメソ構造体を合成することに成功した。これは、ケイ酸塩以外の層状化合物を出発原料としたメソ構造体の初めての合成例である。また、無機層の構造は非晶質であり、これは複合体の形成時にペロブスカイト層のフラグメント化が起こるためと考えられた。

[2] K_2NbO_3F を出発原料としたメソ多孔体の合成

また、Nb 源として層状ペロブスカイト型化合物 K_2NbO_3F 粉末、Si 源としてテトラエトキシシラン (TEOS) を出発原料として、構造規定剤 (SDA) にアルキルトリメチルアンモニウムクロリドを用いてメソ多孔体の合成を行った。その結果、窒素吸着法および TEM 観察により、出発原料の Si/Nb 比 (mol) が 7.3~15 の組成範囲において、SDA により形成した 2~3nm の細孔に加え、粒子間隙による 20~100nm の細孔を持つ二元細孔を有するメソ多孔体が得られることを見出した。この多孔体は、2~3nm の細孔を有するナノメートルサイズの粒子からなっており、本調製法によって Nb 含有メソポーラスシリカ粒子の形態およびサイズが制御できる可能性を見出した。また、界面活性剤濃度が高い場合に二元細孔を形成したことから、界面活性剤には SDA としてメソ細孔を形成する役割以外に、ナノサイズ粒子を安定化させる働きもあることを明らかにした。

[3]アルカリ金属含有メソ多孔体の合成と固体塩基触媒としての評価

層状化合物 K_2NbO_3F とアルキルトリメチルアンモニウム (C_nTMA) 系界面活性剤を用いた Nb 含有メソ多孔体の合成においては、 K^+ 、 H^+ および C_nTMA^+ イオンが関わるイオン交換反応により複合体が形成する。この合成時に、アルカリ金属塩化物を反応溶液に加えることで、アルカリ金属イオンを容易に細孔壁に導入可能であることを見出した。研究では、Nb 含有層状化合物とアルカリ金属塩化物 (MCl : $M=Na, K, Cs$) を出発原料として、新規な M-Nb 系メソ構造体を合成し、特に Cs 系においては導入量とメソ構造の関係を詳細に検討した結果、アルカリ金属の導入量によってメソ構造を制御できることを明らかにした。さらに、Si 減として TEOS を添加することにより、アルカリ金属を含有する M-Nb-Si 系メソ多孔体を合成することに成功した。

得られたメソ多孔体固体塩基触媒を用いたプロセスへの応用を目指して、ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルからのシアノ桂皮酸エチルの生成反応 (Knoevenagel 反応) に対する触媒活性から塩基性を評価した。その結果、M-Nb-Si 系メソ多孔体 (仕込み組成、Nb : M = 1 : x ; x = 1, 5) の触媒活性はアルカリ金属の種類および導入量と比表面積に依存すること、特に Na を導入したメソ多孔体が高い活性を示すことを明らかにした。更に触媒としての再利用の可否について検討を行ったところ、3 回目の反応試験においても活性の低下はほとんど見られず再使用可能であることを見出している。このことは、本合成法でメソ多孔体中に導入したア

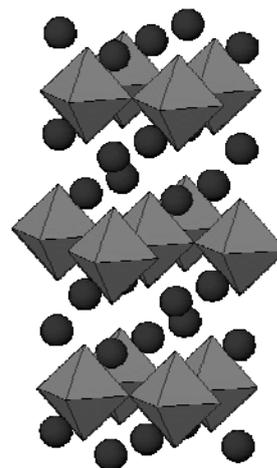


図 11 K_2NbO_3F の結晶構造

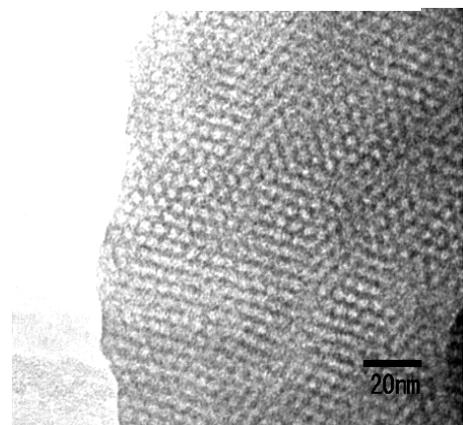


図 12 K_2NbO_3F と C_nTMACl から得られたメソ構造体の TEM 像

ルカリ金属イオンはリーチングしにくいことを示しており、得られた M-Nb-Si 系メソ多孔体は実用プロセスへの応用を図る上で有望な材料であると考えられる。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、層状ペロブスカイト型化合物 K_2NbO_3F を出発原料として 2d 六方構造のメソ構造体を合成することに成功した。これは、メソ構造体を構築するための前駆物質としての候補材料をケイ酸塩のみでなく、遷移金属含有層状化合物まで拡張できることを示すものであり、より多様な組成、構造を有するメソ多孔体の合成とその応用に対して、新たな方法を提示するものである。

また、この層状化合物を用いた合成法により、ナノサイズの Nb 含有メソポーラスシリカ粒子が得られている。これは上記のメソ構造体の合成法とともに、層状化合物のもつ、イオン交換、インターカレーションなどの化学的特性に加え、フラグメント化など酸化層の柔軟性が利用された結果であると考えられる。このようなアプローチはナノ材料開発のための新たな方法として期待される。

本研究で得られたアルカリ金属含有メソポーラスシリカは、固体塩基として機能することが確認された。現在、水酸化ナトリウムなどの危険性の高い塩基を用いるプロセスへの代替材料として利用が期待でき、有害廃棄物の削減、環境保全などの面から社会への貢献が期待される。

3. 5 超強酸性の定量解析法の開発(北海道教育大学サブグループ)

(1)研究実施内容及び成果

酸強度と酸量およびその分布は固体酸の基本的な物性である。Ar などの無機ガスは化学的に不活性であるが、固体表面の酸点との間で酸塩基的な相互作用を示す。この性質を利用して、無機ガスの吸着等温線の温度変化から吸着熱と吸着量を算出し、それらが酸強度と酸量に関係することを示した。これらの成果を元に、Ar を昇温脱離のプロープ分子とし、固体酸の酸強度と酸量およびその分布の測定を試みた。

吸着等温線(吸着量)の温度変化から吸着熱や吸着量を計算する方法に、以下の三種類がある。

- (1)吸着量の少ない領域でヘンリー型の吸着を仮定して計算する方法
- (2)吸着を多段階のラングミア型として計算する方法
- (3) クラジウス—クラペイロンの式を適用する方法

これらの計算方法を比較すると、それぞれの計算結果には差異があることから、計算結果の理解を目的として種々の固体酸について測定を行い、比較検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) ヘンリー式を用いて算出される吸着熱は、最高酸強度に対応する。
- (2) ラングミア式を用いて算出される吸着熱と吸着量は、弱い吸着の影響を受けて、吸着熱は小さめに、吸着量は多めに計算される。吸着量が多い場合は実際の値に近い。
- (3) クラジウス—クラペイロンの式を適用すると、吸着量に対して平均化された吸着熱が算出される。測定の精度が高い場合は、微分吸着熱に変換することが可能である。

また、窒素がルイス酸に強く吸着することから、Ar と窒素の吸着熱の分布を比較すると、ブレンステッド酸とルイス酸を区別できることが明らかとなった。この測定結果より明らかとなる酸性質が触媒反応に反映していることを、アルカン異性化反応の選択性の差により確認した。

上に示した酸強度と酸量の算出方法は、いずれも測定誤差に大きく影響されるため、誤差の影響が小さくなる計算方法を工夫した。吸着等温線の log-log プロットは、吸着量の少ない領域では吸着がヘンリー型となるため必ず傾きが 1 の直線となる。加えてこの領域では弱い相互作用の影響が小さいため、多段階のラングミア型の吸着をそれぞれに分離することができる。このことを利用して、吸着等温線の log-log プロットに傾き 1 の接線を引き、

その温度変化に対してクラジウス―クラペイロンの式を適用して吸着熱を算出した。この計算方法では、近似直線を引くことにより誤差を平均化して除くことができる。また、接線であるため誤差の大きなデータの排除にほとんど任意性がない。さらに飽和吸着量(酸量)がグラフ上で明確に現れる。計算結果は、(1)～(3)の計算方法の結果と良く一致した。

Ar の吸着は酸点に特異的ではないため、TPD の脱離ピークは幅広である。酸点の強度に分布がある場合はさらに幅広となり、そのままでは解析は困難である。そこで吸着後の排気温度を変化させ、低温排気の脱離ピークから高温排気のピークを差し引くことによりピークを分割した。分割した脱離ピークに Freeman の式を適用し脱離の活性化エネルギーを求めた。その結果、Ar 吸着で求めた酸量付近で脱離の活性化エネルギーの低下が見られることが明らかとなり、微分吸着熱と同様のデータが得られることが分かった。

(2)研究成果の今後期待される効果

これまで定量的な評価が難しいとされた固体超強酸の酸性質を測定する手法をいくつか開発することができた。今後は、これらを使った種々の固体超強酸の酸強度分布測定を通して、固体超強酸の理解が大きく進展すると期待される。

3. 6 超強酸性酸化物クラスターの合成(和歌山大学サブグループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究の目的は「従来以上の酸強度を有し、酸触媒として利用可能な S(VI)をヘテロ原子とするヘテロポリタングステン酸の合成」である。S(VI)をヘテロ原子とする Keggin 型及び Dawson 型ヘテロポリタングステン酸の合成自体は可能であることが、神戸大学の姫野らのグループにより明らかとされていた。ここで報告されている合成法は、硫酸を過剰に含むタングステン酸の水/アセトニトリル混合溶液の加熱によるものである。特に、Keggin 型ヘテロポリ酸塩はバナジウムを用いるかなり tricky な方法であった。しかし、この報告中ではいずれのポリ酸も有機四級アンモニウム塩として単離されており、このままでは触媒に用いることも、触媒に利用可能な酸型にイオン交換することも困難である。そのため、この方法を基にして酸型ヘテロポリ酸を合成することとした。また、類似のモリブデン化合物については水熱合成による合成例(遷移金属錯体塩)も報告されていた。そのため、水熱合成法による合成もあわせて試みた。さらに、ヘテロポリ酸の合成に稀に用いられる溶融塩法も試みた。

上述のように、本研究では Keggin 型または Dawson 型構造を有し、S(VI)をヘテロ原子とする超強酸性ヘテロポリ酸触媒の合成開発を目的とした。骨格金属には、酸化還元に対する安定性を考慮し、タングステンを用いた。4 年間強の研究期間を通じ、S(VI)を含むヘテロポリ酸の合成を主に行った。

S(VI)をヘテロ原子とするヘテロポリタングステン酸については、上記のような様々な方法を試みた結果、水/アセトニトリル混合溶媒系における Dawson 型ヘテロポリ酸の合成のみ成功した。合成方法の概略は以下の通りである。

《合成方法の概略》

タングステン酸ナトリウム 40 g を 70 °C に加熱した水 300 mL + アセトニトリル 400 mL 混合溶媒に溶解する。溶解後、9 M 硫酸 110 mL をゆっくり加える。途中沈殿が生成するが、その場合は沈殿溶解後に次の硫酸を加える。この溶液を一週間加熱還流させる。溶液は生成したタングステン酸などにより濁る。この溶液にアスコルビン酸ナトリウム 2.0 g を加え、更に一時間加熱還流させる。濃青色の溶液を得る。沈殿は残ったままである。次にエバポレータでアセトニトリルを留去し、更に一時間加熱還流を行う。これをひだつきる紙を使って熱時ろ過する。溶液が冷えると生成物のナトリウム塩が一部析出してしまうので注意を要する。ろ液を室温付近まで冷却し、新しいアセトニトリル 300 mL を加え、抽出を行う。アセトニトリル相(上層)を回収し、エバポレータでアセトニトリルを留去する。このとき、エバポレー

タのバスを 60 °C 程度に設定し、副成した酢酸を可能な限り除去する。留去後の残渣に水を 50 mL 加え、さらに塩化アンモニウムを 25 g 加えて一晚室温にて攪拌する。この溶液を吸引ろ過し、沈殿の水分を充分吸引し、ジクロロメタンでよく洗浄して酢酸を取り除く。この沈殿に 50 mL のアセトニトリルを加え、数時間攪拌する。この溶液を吸引ろ過し、ろ液をエバポレータにかけ、バス温 60 °C 程度で溶媒のアセトニトリルを充分留去する。得られた残渣(還元されたヘテロポリ酸のアンモニウム塩)を 50 mL の水に溶かし、酸型に変換した陽イオン交換樹脂(Amberlyst 120、φ15 mm、長さ 30 cm)に二回通して酸型に変換する。これをバス温 70 °C のエバポレータにかけて水を充分留去する。得られた残渣をアセトニトリル 50 mL に溶解し、オゾンが溶液が充分黄色くなるまで通じる。オゾン処理が足りないと生成物が充分酸化されず、青～緑色を呈するので注意が必要である。最後に溶媒のアセトニトリルを留去し、生成物 $H_4S_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ を得る。収量は 8 g 程度、収率は 30%程度である。

この合成法はステップ数が多く、大体二週間程度を要する。有機溶媒を大量に使用するため、グリーンケミストリーの観点から問題はあがるが、ステップを一つでも変えると収量が減少してしまう。合成法には現在も改良を行っており、収率がもう少し上がる可能性がある。

《キャラクターゼーション》

得られた生成物は有機元素分析、無機元素分析(イオンクロマトグラフ法)、電気化学的分析(サイクリックボルタンメトリ(CV)、CV 滴定)、IR、UV、TG-DTA、 ^{183}W NMR によりキャラクターゼーションを行った。また、酸強度については、 NH_3 (微分吸着熱法、 NH_3 -TPD 法)により行ったが、定量的なデータは得られなかった。ただし、リンをヘテロ原子とするヘテロポリタングステン酸よりは高い酸強度を有するようである。また、触媒反応を試みたところ、均一系反応において 12-タングストリン酸程度の活性を示した。

《溶解性》

得られたヘテロポリ酸は、水に良く解けるが、溶解後しばらく経つと白濁を生じ、水に対しては不安定である。有機溶媒に対しては、溶媒に水が含まれていれば極性溶媒に溶解する。ただし、最後オゾン処理後の溶媒留去の条件により有機溶媒への溶解性に大きな差が生じる。

《元素分析》

イオンクロマトグラフによる S:W 比はほぼ 1:9 と満足のいく値を示した。一方、CHN 元素分析ではわずかな C と N の値が観測され、アンモニウムや酢酸(合成時にアセトニトリルの加水分解により生じる)、イオン交換樹脂などに由来する不純物の混入が想定される。

《IR、UV》

既報の α -ドーソン型オクタデカタングスト二硫酸テトラブチルアンモニウム塩のデータとよく一致した。なお、IR の硫酸部分の吸収の形から、加熱還流の時間が短い場合には少量の γ^* 異性体が混合するようである。

《CV、CV 滴定》

アセトニトリル溶媒中での CV による電気化学的挙動は、 α -ドーソン型オクタデカタングスト二硫酸テトラブチルアンモニウム塩のデータとよく一致した。また、水酸化テトラブチルアンモニウムによる CV 酸塩基滴定の結果から、四塩基酸であることが確認された。

《NMR》

得られたヘテロポリ酸 (6 g)を CD_3CN 4 mL に溶かした溶液について NMR 測定を行った。まず ^{33}S NMR の測定を行ったが、 ^{33}S の強い四極子効果に由来するブロードニングのために観測されなかった(ヘテロポリ酸中では S は C_{3v} 対称を持っており、対称性が低い)。そこで、 ^{183}W NMR の測定を行い、同様に CD_3CN に溶解した $(Bu_4N)_4S_2W_{18}O_{62}$ 、 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ と比較した。ヘテロ原子や対陽イオンの違いからケミカルシフトの値はそれぞれ異なるが、同じようなパターンかつ積分強度比 1:2 で二本のシグナルが観察されていることから、 α -Dawson 型 $H_4S_2W_{18}O_{62}$ であると結論してよいと思われる。

《TG-DTA》

重量減少の様子から、含水量は 17 程度となり、組成は $H_4S_2W_{18}O_{62} \cdot \sim 17H_2O$ と書けることが判った。含水量は、最後の溶媒留去の状況により変化する。また、DTA 曲線の解析から、このヘテロポリ酸は 350 °C 程度までは安定であることがわかった。このことから、この程度の温度での前処理には耐えうるものと思われる。

《分子構造》合成途中段階で析出する青色(還元状態)のヘテロポリ酸塩については、構造確認のための単結晶X線回折法を行い、Dawson 型構造をとることを確認した。最終生成物の構造については、塩を調製すると構造が変化してしまう恐れがあるため、酸型での結晶の単離はできていない。

以上、目的としていた S(VI)をヘテロ原子とする Dawson 型ヘテロポリ酸の合成はほぼうまく行ったものと考えている。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究の成果により、新規ヘテロポリ酸触媒の合成についての新たな方向性が示されたと考える。特に、コロンブスの卵的な発想ではあるが、合成途中で還元によりハンドリングしやすくすることはこれまで行われていないことである。容易であるとはいえないが、新たな機能を有するヘテロポリ酸の設計や合成に供することが出来ると期待される。

ヘテロポリ酸は、触媒として用いられている素材の一つではあるが、性質としてはユニークなものをもっている。さらに、触媒としての実用化では日本が大きな役割を果たしてきたという特徴がある。本研究で得られたヘテロポリ酸の触媒としての利用はこれからの課題ではあるが、最も酸強度の高い Dawson 型ヘテロポリ酸として新たな反応開拓につなげることが出来ると期待される。また、今回の合成法を基にして、更なる高機能性・高活性ヘテロポリ酸触媒の開発にもつなげることが出来ると期待される。

3. 7 ナノ空間反応場制御と機能複合型触媒の開拓(広島大学サブグループ)

(1)研究実施内容及び成果

「ナノ空間」「疎水反応場」「有機・無機協奏機能」をキーワードに、ナノ構造触媒を構築し、その機能設計を行う。ナノ酸化物クラスター分子であるヘテロポリ酸の触媒機能を最大限に発揮させる反応場を提供するため、メソポーラスシリカなどの多孔体のナノ空間への有機修飾などを行い、ナノ空間の機能設計を行った。

環境調和型の酸触媒反応の更なる開拓をめざして、通常は困難とされている高活性水中固体酸触媒の開発が、ヘテロポリ酸などを用いて試みられている。このような特異的な機能の実現には、触媒の表面疎水性を自在に制御する必要がある。本サブグループでは、ヘテロポリ酸触媒への展開をにらみ、有機修飾によるナノ空間の疎水性制御や触媒機能制御などの機能化研究を行った。

従来報告されているメソ多孔体の有機修飾による機能化は、たとえば重金属吸着剤やアミノ修飾による塩基触媒など、いずれもその機能は修飾有機基のそれに帰するものであり、ナノ多孔体部分は単なる高表面積担体となっていることが多い。本研究では、ナノ空間中で有機部分と無機部分が機能面で協奏・協力して機能を発現する「有機-無機協奏機能」の観点から、有機修飾ナノ空間の疎水反応場としての特性を探った。さらに、ナノ多孔体への触媒活性を付与する全く新しい方法として、触媒ナノ粒子とメソ多孔体の直接複合化技術を開発した。また、新しいタイプの複合ナノ触媒系として、貴金属-有機-ナノ多孔体複合体を提案した。これはナノ空間内で貴金属微粒子と有機基が協奏的に触媒機能を発現するものである。さらに、本研究の集大成として、疎水ナノ反応場中に活性点としてヘテロポリ酸を固定化したナノ構造触媒を精密に設計し、水中高活性固体酸触媒の開発を行った。単なる表面修飾ではなく、ナノ構造を構成する各部分の機能を協奏させ、ナノ構造全体として機能を発現させることを意図して研究を進めた。

[1] アルキル修飾メソ多孔体による「有機-無機協奏」分子選択吸着剤の開発

メソ多孔シリカにオクチル基程度の鎖長のアルキル基を修飾すると、アルキルフェノールやアルキルアニリンに対して分子選択的な吸着剤となることを見出した。フェノール等の阻害物質が共存していても、希薄な水溶液からノニルフェノールを分子選択的に吸着除去することができる。この吸着機構を検討した結果、ナノ空間における有機-無機協奏機能であることがわかった。すなわち、ナノ空間の中心部がナノ疎水場となり、それが親水的な無機多孔体表面に囲まれた構造が生成する。両親媒性のノニルフェノール等の分子は、このナノ構造にフィットする形で分子選択的に吸着される。吸着分子の疎水基の疎水性が高い方が高い吸着選択性を示し、逆に親水基は無機多孔体内表面とより強く相互作用する分子（例えばアルキルアニリン）が吸着選択性が高い。実際、アルキルアニリンの場合、親水基（アミノ基）とシリカ壁との水素結合を赤外吸収で捉えることができた。これらのことから、疎水基と親水基はナノ構造中で独立に認識されているとみなせる。メソ多孔シリカをメソ多孔アルミナに変えることなど、無機部を変えることにより分子吸着特性をチューニングできることがわかり、有機-無機協奏分子認識の有用性が明らかとなった。

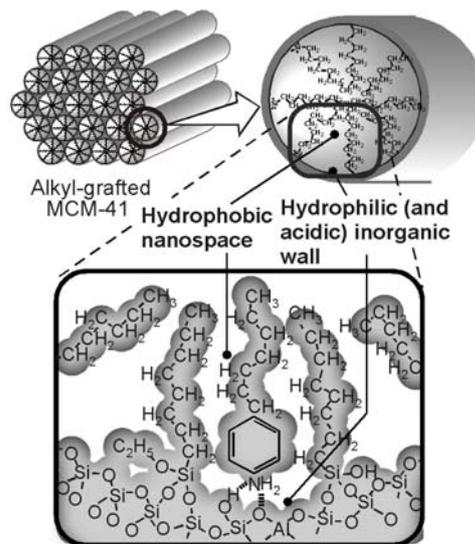


図 13 有機-無機ナノ構造による分子選択的吸着剤

[2] 疎水ナノ空間の分子吸着機能と光触媒機能の複合化

上記の分子選択吸着剤と触媒機能を複合化する試みとして、有機無機ナノ構造中に酸化チタンを分散した触媒系を構築した。まず、酸化チタンをメソ多孔シリカに高分散担持する (TiO₂-MCM-41)。つぎに、オクチル基で有機修飾を行い、ナノ空間を疎水化した (C8-TiO₂-MCM-41)。ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールポリエトキシレート (NPEO) のこの触媒への吸着を調べたところ、ppmレベルの低濃度で極めて高い吸着能を発現することがわかった。有機修飾していない TiO₂-MCM-41 では低濃度での NPEO の吸着は小さい。つまりこのことは、有機修飾の効果により NPEO が C8-TiO₂-MCM-41 の疎水ナノ空間中に効率よく濃縮されたことを示す。次に、C8-TiO₂-MCM-41 への NPEO 吸着が平衡に達したのち光照射すると、溶液中に残存していた NPEO も効率的に分解された。TiO₂ 重量あたりの活性は P-25 より高い。しかも、ここで注目すべきは、光照射前の吸着平衡状態において、すでにナノ空間内に多量の NPEO が濃縮吸着されていることである（今回の条件では、溶液中の残存量の約 6 倍吸着している）。光照射を開始すると内部に濃縮された分子も分解されるので、実質的な活性は見かけの反応速度より数倍高いことになる。このように、疎水ナノ空間中に触媒活性点を導入することにより、高機能の環境浄化ナノ触媒を構築することができた。

つぎに、水中で機能する環境調和型酸触媒の創製に上記のような疎水ナノ空間を利用するためのさらなる検討をおこなった。本研究では、疎水ナノ空間内に活性点を埋め込み、水溶液中からナノ空間中に反応分子を吸着濃縮し効率的に反応が進行するナノ触媒を構築することを目指している。このためには、液体の水中に疎水ナノ空間を浸漬した場合どのような挙動を示すかが重要であるが、これを明確に調べた例はなかった。本研究では、細孔内に進入した水を固体 NMR で検出する新規な方法を開発し、その挙動を調べた。

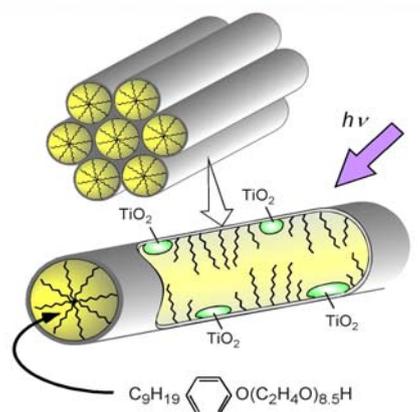


図 14 疎水ナノ空間の分子吸着機能と光触媒機能の複合化

[3] 水中での疎水ナノ空間の挙動の in-situ 固体 NMR 解析

水中で有機修飾メソ多孔体を使用するにあたって、水に浸漬した疎水ナノ空間に液体の水が進入するのかもしれないのか、という極めて基礎的かつ重要な問題に解答がなかった。細孔内の水分子と外の液体の水分子を明確に区別して検出することが困難だからである。そこで、本研究では、細孔内に植えた有機基の動的挙動を固体 NMR で解析することにより、細孔内に進入した水を検出するという新規な方法を開発した。

^{13}C CP-MAS NMR はピーク強度から観測種の運動性を議論できる。乾燥状態のアルキル修飾 MCM-41 では、ナノ空間中でアルキル基が激しく運動しており末端メチルのピークが全く現れない。ペンチル基またはオクチル基を修飾した MCM-41 を水中に浸漬して in-situ 固体 NMR を測定したところ、前者ではメチルのピークが強く観測された。重水でも同様の結果が得られたことから、ペンチル修飾 MCM-41 では、水への浸漬により液体の水がナノ空間に浸入しアルキル基の運動性が大きく低下したことがわかる。一方、オクチル修飾 MCM-41 では、水に浸漬してもメチルピークはわずかに見えるのみであった。このことから、液体の水が疎水ナノ空間に浸入するかは、修飾アルキル基の鎖長に依存して決まり、ペンチル基では液体の水が進入してしまうが、オクチル修飾 MCM-41 では疎水ナノ空間に液体の水が浸入することなく、ナノ空間内で修飾アルキル基が高い運動性を確保できる状態であることがわかった。以上の検討により、水中に浸漬した有機修飾メソポーラス物質の疎水ナノ空間の極めて基礎的かつ重要な振る舞いが明らかとなった。

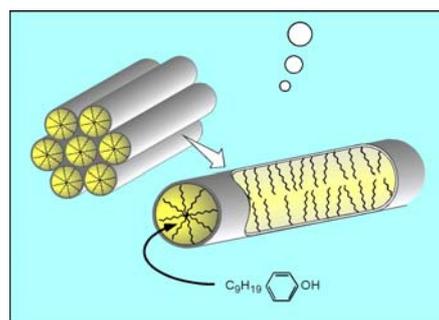


図 15 水に浸漬したオクチル修飾 MCM-41 の疎水ナノ空間の in situ 固体 NMR 解析.

さらにナノ構造の母体となるメソ多孔体に触媒機能を付与する新規な方法として、触媒活性を有する微粒子とメソ多孔体を直接複合化する技術を開発した。

[4] 触媒ナノ粒子とメソ多孔体の直接複合化技術の開発

メソ多孔体のナノ空間に触媒機能を付与するには、従来、活性成分を微粒子あるいは微結晶として細孔内に分散担持する方法がとられていた。しかし、この方法では活性成分を少量しか担持できない、活性成分の結晶性が低下してしまう場合があるなど、欠点も多い。とくに光触媒の場合はこれらの欠点が重大な影響をおよぼす。例えば、先の C8-TiO₂-MCM-41 では、有機無機ナノ構造による分子選択性、濃縮吸着機能と光触媒機能の複合化に成功したものの、TiO₂の担持量が 8 wt%程度と低く、そのため、触媒全重量あたりの活性で比較するとTiO₂単味に比べ不利である。また、C8-TiO₂-MCM-41 ではTiO₂が高分散すぎて、結晶性が低いことも不利な点である。一方、結晶性の高いTiO₂微粒子は光触媒活性が高いことが知られているが、分子選択的な触媒作用は期待できない。従来の、メソ多孔体を合成してからそこに活性成分を担持する考え方では、この困難は克服することはできない。

そこで本研究では、視点を変えて、新しいナノ複合体の構築を試みた。すなわち、ナノ細孔をもつメソ多孔シリカ(MPS)中に、高活性のTiO₂微粒子を直接埋め込んだ複合体(MPS-TiO₂)を合成し、分子選択的かつ高活性な複合体光触媒系の構築に成功した。活性成分を 60-80 wt% と多量に複合化できる。この光触媒は、アルキルフェノールやアルキルアニリン類の混合希薄溶液において、分子選択的な光触媒機能を示すことを見出した。ナノ空間の分子選択的吸着機能とTiO₂微粒子の高活性触媒機能がナノレベルで複合化された結果と考えられる。MCM-48 タイプ

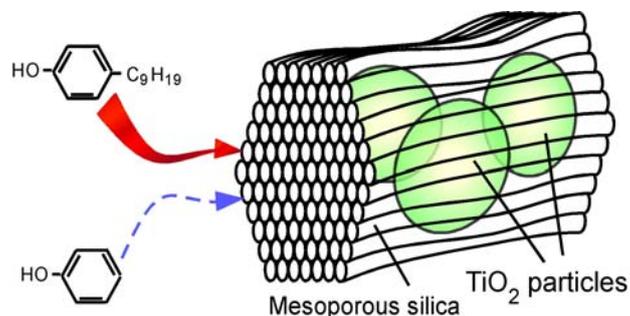


図 16 触媒ナノ粒子とメソ多孔体を直接複合化したナノ材料の開発と分子選択的光触媒の実現

の3次元細孔構造をもつ複合体の合成にも成功し、水中有機分子(ノニルフェノール)の分子選択的分解に極めて高活性、高選択性を示すことがわかった。

さらに、有機無機複合ナノ構造により触媒機能を制御することを狙い、「有機-無機協奏触媒」の概念をさらに展開するため、活性成分として貴金属微粒子を選んだ。メソ多孔体のナノ空間に貴金属微粒子を触媒活性点として導入し、さらにナノ空間内壁に有機基をグラフトし反応場を制御する、新しいタイプの有機無機複合ナノ触媒を提案した。

[5] 貴金属-有機-メソ多孔体複合ナノ触媒の構築と水素化反応選択性の制御

本研究では、有機無機ナノ複合体中に触媒活性点を導入し、有機部と無機部がナノ構造中で協奏的にはたらく触媒系の構築をめざした。具体的には α,β 不飽和アルデヒドの選択水素化反応を取り上げた。炭素炭素二重結合とアルデヒド基のどちらかを選択的に水素化する技術は実用的ニーズも極めて高い。メソポーラスアルミナに活性点としてPd粒子を担持し、さらに

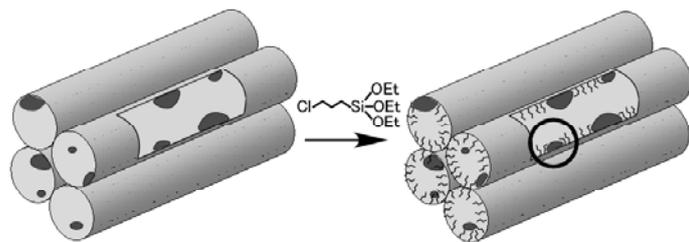


図 17 貴金属-有機-メソ多孔体ナノ複合体ナノ触媒の構築と水素化選択肢制御

細孔壁を種々の有機鎖で修飾し、その有機基の効果により水素化選択性を制御することを試みた。

シナムアルデヒド水素化では、主生成物は 3-Phenylpropionaldehyde(PAD)と 3-Phenyl-1-propanol (POL) であった。経時変化から、Pd 触媒では、PAD から POL への水素化は起こっていない。従って、POL は第一ステップで C=O 水素化されて生成する cinnamylalcohol を経る経路のみで生成している。Pd/MPA と Cl-C3-Pd/MPA の 2つの触媒を比較すると、活性に大きな差はないが、POL の選択率が Pd/MPA では 16%であったのに対し、Cl-C3-Pd/MPA では 39%となった。つまり、有機修飾により、反応の第一ステップの C=O 結合の水素化が C=C 水素化に対し相対的に促進された。これは、修飾した Cl-(CH₂)₃-基が結果的に Pd 表面の状態を変化させ反応選択性が大きく変化したと考えられる。貴金属として Pt を用いた複合ナノ触媒によるクロトンアルデヒドの水素化でも同様な選択性制御が可能であることが確かめられた。

[6] 有機修飾メソポーラスシリカ疎水ナノ空間にヘテロポリ酸を固定化した高活性水中固体酸触媒

本研究の集大成として、北大奥原研と共同研究を進め、既報の固体酸に比し最高活性 (H⁺活性点あたり) を示す有機無機複合ナノ触媒を実現した。図のように、

直径約 6 nm の細孔の内壁に鎖長約 1 nm のアルキル基(オクチル基)による疎水層を形成し、その中に H₃PW₁₂O₄₀ 分子(ヘテロポリ酸)を固定化した。ポリアニオンは細孔内壁にオクチル修飾後にさらに 2 段修飾したアミノプロピル基で固定した。通常の固体酸触媒がほとんど活性を示さない水溶液中でのエステル加水分解反応において高い活性を示し、液酸の硫酸に比べても H⁺あたりの活性が 6 倍に達した。本触媒では、反応物の拡散経路、活性点を取り巻く疎水ナノ反応場、活性点である

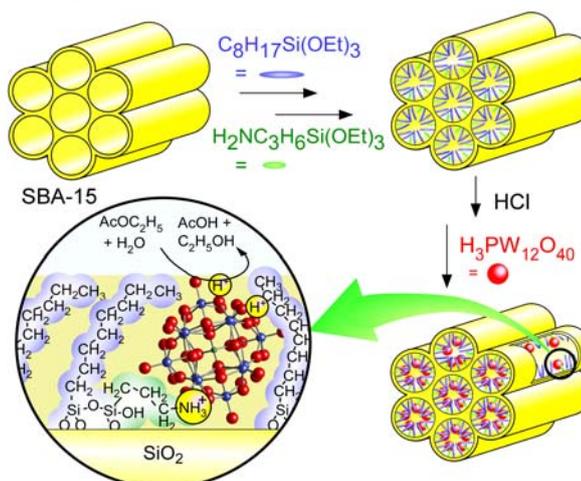


図 18 疎水ナノ反応場に固定したヘテロポリ酸による水中高活性酸触媒—最高活性を記録

ナノクラスター分子(ポリ酸)が、ナノ空間に組織化され配置されている。反応物と水は細孔の中心に残っている空間を効率的に拡散し、疎水層との界面に顔を出しているヘテロポリ酸分子上の活性プロトンにより反応が促進される。このようなナノ構造の設計により、高活性プロトンを生成する特殊反応場が形成されたといえる。

(2)研究成果の今後期待される効果

疎水ナノ反応場にヘテロポリ酸活性点を複合化することにより、酸性プロトンあたりの活性は最高値を示した。これは、疎水ナノ空間の特殊反応場としての大きな効果を示すものである。有機修飾ナノ空間の反応場としての特異な性質として、今後の学術的な研究につながるものと期待される。

本研究では、酸化物微粒子をメソポーラスシリカに直接複合化した新しいタイプのナノ複合体を開発した。酸化物微粒子として酸化チタンを使用した場合は、水中有機分子の分子選択的光触媒となる。この新しいタイプの複合体は、既存の微粒子とメソポーラスシリカを容易に複合化することができる点で、極めて応用範囲の広い技術であり、今後の応用展開が期待される。

(酸化触媒グループ)

3.1 環境調和型選択酸化触媒の開発に関する研究 (東京大学 水野グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

酸化反応は最も基本的な反応の一つながら、未だに多くの技術的な問題点を抱えており、副生物が水のみという過酸化水素や分子状酸素を用いた高効率な選択酸化反応の開発が切望されている。ポリオキソメタレートは、(i)構成元素の置換により任意の原子配列を有する触媒活性点を構築できる、(ii)イオン間相互作用に基づく自己組織化を利用した3次元構造制御が可能、(iii)無機化合物であるために耐酸化性に優る、という特長を有している。本サブグループでは、ポリオキソメタレートの(i)-(iii)の特長を巧みに利用し、触媒活性点構造およびその周辺構造を原子・分子レベルで制御し原子利用率の極めて高い環境調和型酸化反応系の開発に成功した。以下にその詳細をまとめた。

(1) 触媒活性点の分子設計

金属種・構造・機能の酸素分子や過酸化水素の活性化に対する効果に関する基礎的知見を基盤に、新規な触媒材料を精密に設計・合成し、これらを触媒として用いた環境に優しい酸化剤である過酸化水素、分子状酸素を用いた原子効率の極めて高い炭化水素類の選択酸化反応系の開発に成功している。特に、複数個の金属が集積した多核金属活性点が、効率よく酸化剤を活性化し種々の選択的酸化反応に有効であることを示してきた。

例えば、 γ -Keggin 型二欠損ポリオキソタングステート($[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$)のプロトン化により欠損部位に2つのW-(OH)₂ユニットをもつ新規なポリオキソタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ (化合物1)を合成した(図2)。1は過酸化水素を酸化剤とする種々のアルケン類のエポキシ化反応、スルフィド類の酸素化反応に対して優れた触媒活性を示し、目的生成物への選択性・過酸化水素有効利用率はいずれの反応においても $\geq 99\%$ であった。従来、過酸化水素を用いたエポキシ化反応系では、過酸化水素の非生産的な分解が抑制できなかったため、過剰量の過酸化水素を用いる必要があった。一方、本サブグループで開発

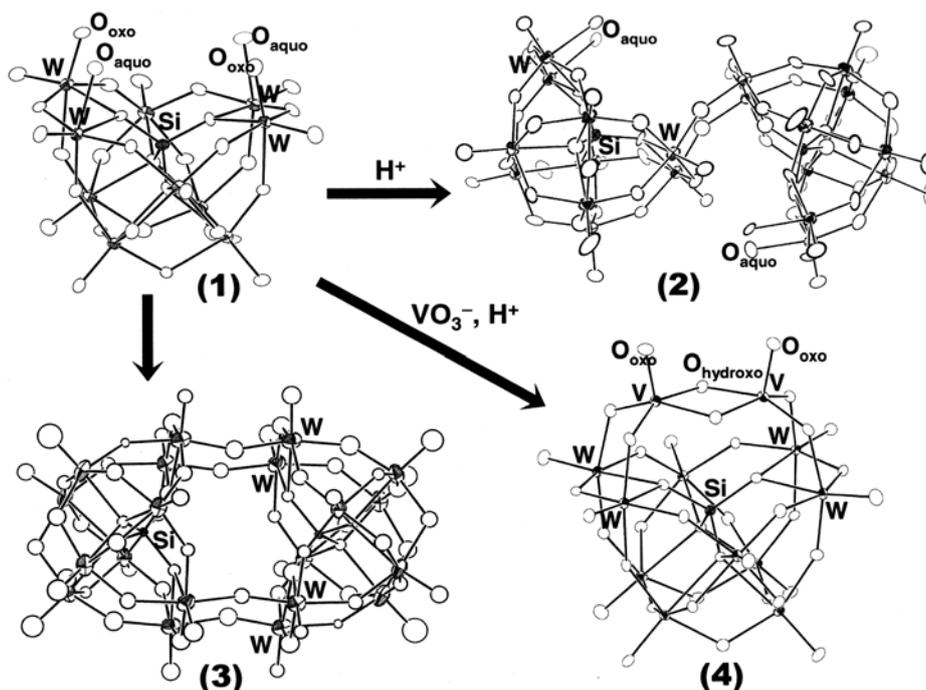


図2. 本研究で開発したポリオキソメタレート触媒の結晶構造

した **1** 触媒では過酸化水素の非生産的分解を完全に抑制でき、さらにアルケンと当量の過酸化水素を用いても反応は効率よく進行する。また、原子効率はプロピレンのエポキシ化反応において 70%に達し、従来のクロロヒドリン法(~30%)、過酸化物法(~30%)と比較しても極めて高い。

また、**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 $[\{\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-O})_2]^+$ (化合物 **2**)は、酸触媒反応である Baeyer-Villiger 酸化反応および種々の炭素-炭素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 $[\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4]^{7-}$ (化合物 **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 $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}]$ 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。

1 とメタバナジウム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 $[\gamma\text{-1,2-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ (化合物 **4**)を合成した。*tert*-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ほとんど活性を示さなかった。**4** も **1** と同様に、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を効率よく触媒する。これは、2 個のバナジウムに架橋されたヒドロキシ基と過酸化水素とが効率的に反応し、活性なヒドロペルオキシ種が高効率で生成するためであること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。また、**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、バナジウムと同様のビス- μ -ヒドロキシ架橋チタンサイトを有するポリオキソタングステート $[\{\gamma\text{-SiW}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{36}(\text{OH})_2\}_2(\mu\text{-O})_2]^{8-}$ が過酸化水素を酸化剤とするエポキシ化などに対して優れた触媒になることも見出している。

(2) 固体触媒設計

分離・回収・再利用が容易であり、より環境に優しい固体触媒としての POM の合成にも成功している。

(2-1)ポリオキソメタレートの固定化・複合法の開発：シリカ表面をアニオン性イオン流体で修飾したアニオン交換体上に POM をイオン交換担持すると触媒性能を損なうことなく固定化できる。具体的には、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_2 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た

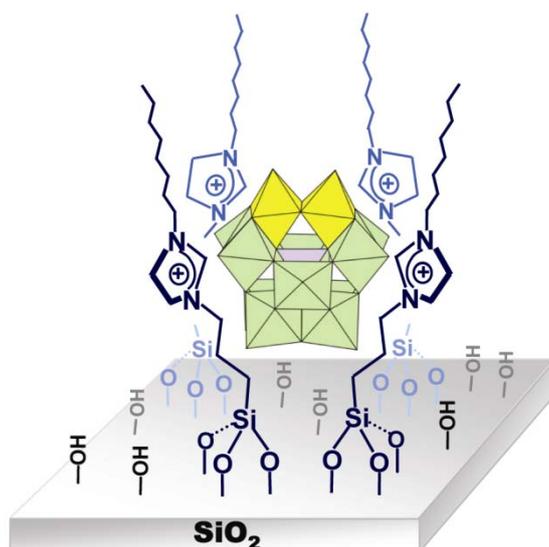


図 3. 固定化ポリオキソメタレート触媒

(図3)。例えば、4を固定化した触媒を用いると、均一系と同様の条件下で過酸化水素を酸化剤とする種々のアルケン類のエポキシ化反応が効率よく進行することがわかった。また、非共役ジエンのエポキシ化反応においては、電子密度が高い多置換二重結合よりも、立体的に反発が小さい末端二重結合が位置選択的にエポキシ化された。このような特異的な位置選択性はこれまでに報告がなく、4を用いた均一系エポキシ化反応においてのみ確認される。したがって、本固定化触媒では4がもつ特異な選択性を損なうことなく、担体上に固定化されていることが明らかとなった。反応途中で触媒をろ過により除去すると反応は完全に停止したこと、反応溶液への金属種の溶出がほとんど確認されなかったことから、本エポキシ化反応は触媒固体表面上でのみ反応が進行することがわかった。さらに、本触媒は活性・選択性を低下させることなく再使用が可能であった。

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

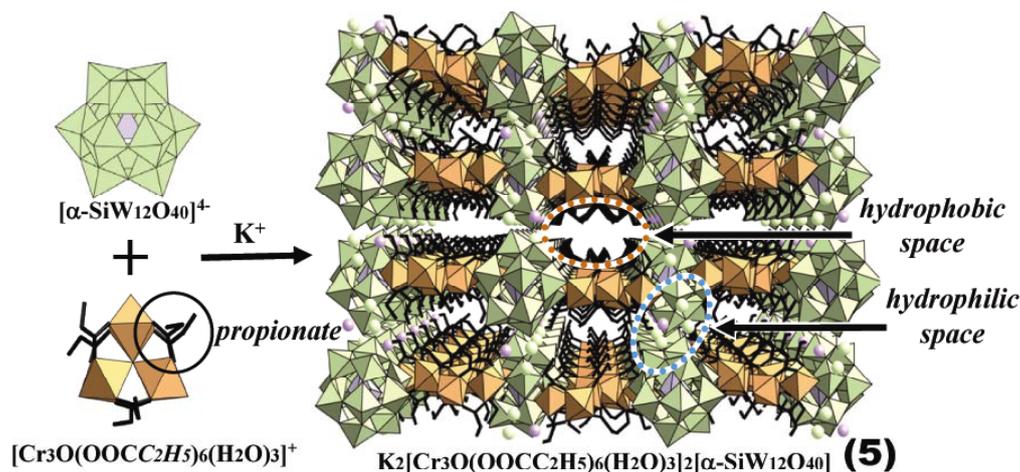


図4. 化合物5の結晶構造

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(OOCH⁻)からプロピオン酸イオン(OOCC₂H₅⁻)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(図4, 化合物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。

ポリオキソメタレートは“マクロアニオン”であり、同等のサイズを有するカチオン性遷移金属錯体“マクロカチオン”との複合化により、結晶格子内にナノ空間を有するイオン性

固体を構築できる。本研究ではこのような化合物のナノ空間の形状が、構成イオンの価数、形状や配位子に応じて制御され、分子収着特性に反映されることを明らかにしてきた。

(2-2)ポリオキシメタレートの知見を基盤とした高機能担持触媒の開発：上述したようなポリオキシメタレートを基盤とした触媒設計を行う中で、ルテニウムを置換したポリオキシメタレートが分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の酸化反応に対する優れた触媒となることを見出した。この反応活性と構造の相関、反応機構を詳細に検討していく過程で、単核のルテニウム水酸化物種が本反応に対する活性点となること、その高活性の要因は“同一金属上に存在する水酸基由来

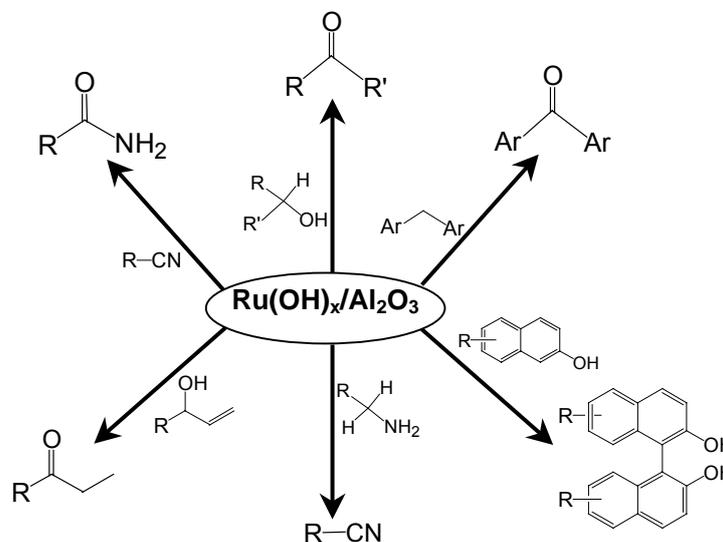


図5 固定化水酸化ルテニウム触媒 $\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた種々の官能基変換反応

の Bronsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協働効果”によることを明らかにした。そこで、これらの知見を活かして、担体上に単核(もしくはそれに近い高分散)の金属水酸化物種を選択的に創製できれば、より実用的な触媒設計が可能になるのではという着想に至った。従来より様々な反応プロセスの不均一系触媒として、担持金属触媒や金属酸化物触媒が用いられてきたが、金属水酸化物に関しては未開拓に近い状態であった。本サブグループでは、溶液中での溶存状態を pH、濃度、温度、溶媒の種類などをコントロールして厳密に制御し、アルミナのような無機酸化物担体上に単核(もしくはそれに近い高分散)のルテニウム水酸化物種を創製することに成功した($\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒)。実際、これが分子状酸素のみを酸化剤とするアルコールの酸化反応に対して高活性、高選択的な優れた不均一系触媒となることを見出した(米国化学会“*Chemical & Engineering News*” 2002年12月号で注目する研究として紹介)。また、本触媒はアルコールの酸化反応だけでなく、アミンのイミン、ニトリルへの酸化反応に対しても有効であることを見出した(“*Angew. Chem. Int. Ed.*”の最重要論文として掲載され、英国化学会“*Green Chemistry*” 2003年6月号で注目研究として紹介)。さらに、ニトリルの水和 (“*Green Chemistry*” 2004年5月号で紹介)、芳香族炭化水素の酸素化・脱水素 (“*Green Chemistry*” 2004年12月号で紹介)、ナフトール類の酸化カップリング反応、水素化などの種々の官能基変換反応に対して他に類を見ない優れた不均一系触媒となることを明らかにした(図5)。さらに、本研究の触媒設計指針がルテニウム以外の種々の遷移金属種(ロジウム、タングステン、スズなど)にも適用可能で一般性が高いことも示し、これらの水酸基由来の Bronsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協働効果を利用した種々の官能基変換反応の開発にも成功した。

(2)研究成果の今後期待される効果

ポリオキシメタレートを用いた触媒設計では、従来高原子効率で行うことが不可能である

とされていた種々の酸化反応が、オキソ（ヒドロキソ）架橋された金属イオンを複数個集積させることにより達成可能であることを明らかにしてきた。これらの知見は、今後の選択酸化反応触媒設計に重要な指針を提供する点で学術的にも波及効果は大きいと思われる。また、ナノ空間を有する結晶性固体の創製は、空間が表面とは異なる分子凝集場を与えるといった学術的観点、高効率な物質貯蔵・変換プロセスを可能とするといった工業的観点より興味深い。

本サブグループが独自に開発した $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は国内・外を問わず多くの研究者に使用されており、波及効果は大きく、現在、実用化を念頭においた企業との共同研究を行っている。

3. 2 メタン水酸化酵素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 大倉グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

本研究グループでは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法の確立を目指し、メタンモノオキシゲナーゼの反応機構の解明および新規耐熱性メタンモノオキシゲナーゼの性質について調べた。

まず、メタンモノオキシゲナーゼの反応機構の解明に当たり、高い活性を保持したメタンモノオキシゲナーゼの精製方法を確立した。メタン資化細菌の細胞膜中に存在するメタンモノオキシゲナーゼの可溶化に用いる界面活性剤を検討した。その結果、*n*-dodecyl- β , D-maltoside が pMMO の可溶化には最適であるものの、活性を阻害していることが明らかとなった。そこで、*n*-dodecyl- β , D-maltoside を除去することを目的に吸着剤 BioBeads SM-2 で処理し、その後 pMMO 活性を阻害しない Brij58 存在下で、カラムによる精製を行った。その結果、高い活性を保持したままメタンモノオキシゲナーゼを精製することができた。この精製酵素を用いて反応機構の解明を行った。

メタンモノオキシゲナーゼには銅イオンが含まれており、この銅イオンが活性中心であると考えられていた。また、結晶構造解析より単核の銅イオンである Type II 銅と 2 核の銅イオンである Type III 銅が存在することが明らかとなった。本研究グループでも精製酵素の EPR スペクトル測定(Fig. 1)により、メタンモノオキシゲナーゼ中には Type II 銅が存在することを明らかにした。さらに、このメタンモノオキシゲナーゼに含まれる 2 つの銅イオンの役割を明らかにするために、自殺基質であるプロパルギルアミンを用いて pMMO のメタン結合部位を調べた。プロパルギルアミン処理した pMMO の EPR 測定により、プロパルギルアミンによる活性中心の修飾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を明らかにした。さらに、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の質量分析と、*M. trichosporium* OB3b 由来 pMMO の構造のモデリングによりプロパルギルアミンにより修飾されたペプチド断片の位置を調べた(Fig. 2)。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。

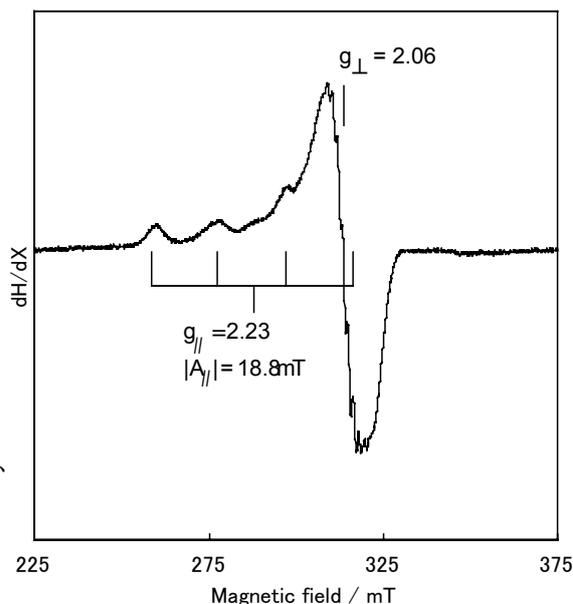


Fig. 1 EPR spectrum of purified methane monoxygenase

このことから、pMMO の 2 核銅中心は基質結合部位であることを明らかにした。

また、*M. trichosporium* OB3b より調製した膜画分の MMO 活性は NADH あるいはキノン誘導体を電子供与体とする。しかし、精製 pMMO は電子供与体としてキノン誘導体のみを用いる。このことは、*M. trichosporium* OB3b 細胞膜内に NADH から pMMO への電子伝達系が存在することを示唆している。そこで、生体内における pMMO への電子伝達に関して研究を行った結果、NADH:キノン酸化還元酵素(NQO)の阻害剤であるロテノンが NADH 依存 pMMO 活性を阻害することが分かった。そこで、膜画分の NQO 活性を測定し、ロテノン感受性を測定したところ、NQO の存在が確認され、本 NQO 活性もロテノンにより阻害されることが分かった。このことから、NADH から pMMO への電子伝達系は NADH:キノン酸化還元酵素により仲介されることを明らかにした。

精製したメタンモノオキシゲナーゼは不安定であり、この酵素を用いてメタノール生産をおこなう上で問題となる。そのため、より安定性の高い pMMO の取得が必要となっている。好熱性メタン酸化細菌である *Methylocaldom* sp. T-125 は現在報告されているメタン酸化細菌の中でも高い生育温度を示す微生物であることから、好熱性メタン酸化細菌の持つメタンモノオキシゲナーゼについて調べた。まず、次に *Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO の一次構造（アミノ酸配列）を明らかにするために、*Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO の遺伝子配列の解析を試みた。これまでの研究から、pMMO に共通に見られる遺伝子配列が存在することが明らかになっている。そこで、その遺伝子配列を利用して全 pMMO 遺伝子のクローニングをおこなった。クローニングした遺伝子の配列を DNA シークエンサーにより解析した。得られた遺伝子配列から予想されるアミノ酸配列をこれまでに明らかになっている他のメタン酸化細菌の pMMO のアミノ酸配列と比較した。その結果、*Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO のアミノ酸配列は *Methylococcus capsulatus* Bath と高い相同性を示すことが明らかとなった。つぎに *Methylocaldom* sp. T-125 から、好熱性メタンモノオキシゲナーゼを精製した。精製した酵素は分子量が 48, 23, 20kDa の 3 つのペプチドからなることが明らかとなった。この好熱性メタンモノオキシゲナーゼについて熱安定性を調べた結果、好熱性メタンモノオキシゲナーゼは一時間 40 度で保温した後でも活性にほとんど変化がなく、非常に高い温度安定性を有することが示された。このことから、*Methylocaldom* sp. T-125 由来の pMMO を用いることにより、反応機構の解明、およびメタノール生産プロセスの開発が容易になる。

(2)研究成果の今後期待される効果

メタン酸化細菌を用いたメタノールの生産法の確立を目指し、メタンモノオキシゲナーゼの反応機構の解明を試みた。この研究成果はメタンモノオキシゲナーゼをモデルとしたサン赤触媒の開発に結びつくものと考えられる。また、メタンモノオキシゲナーゼの反応機構に関してはまだ、不明な点が残されており今後更なる研究が必要となる。しかし、メタンモノオキシゲナーゼは最も安定な炭化水素であるメタンを常温、常圧で水酸化する唯一の酵素であり、この酵素の反応機構の解明により得られた知見はメタンの水酸化のみならず、様々な酸化酵素の機能解明に利用されると期待される。好熱性メタン酸化細菌のもつメタンモノオキシゲナーゼは高い安定性を有し、この酵素を利用することにより、連続的メタノール生産システムの開発が可能となる。メタンは天然ガスやメタンハイドレートとして地球環境中に大量に存在するのみでなく、メタン発酵と呼ばれるメタン菌による恒常

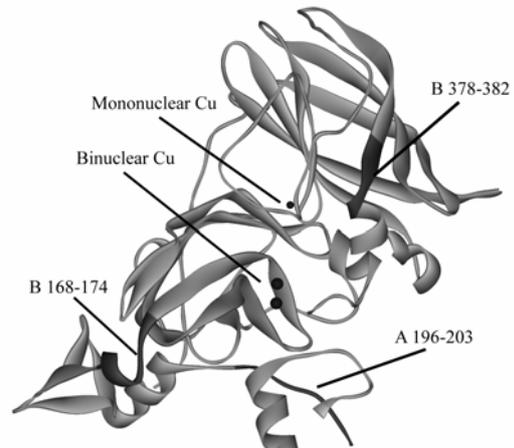


Fig. 2 The structure of soluble region of pMMO. The peptides modified with propargylamine are colored in dark gray.

的な生産が行われており、再生可能資源ともいえる有望な石油代替資源である。また、最近、天然ガスを原料とした液体燃料（Gas to liquid: GTL）の開発が行われており、天然ガスの有効利用法として注目されていることから、メタンをメタノールへと水酸化し液化する低環境負荷型メタノール生産法は重要な技術となる。また、このメタン資化細菌を用いたメタノール生産システムでは酵素反応を利用するため、非常に高い生成物選択性および基質特異性を期待することができる。このため、従来の技術では原料として不向きであったバイオマス由来のメタンでもメタノール生産に用いることが出来る点でも、このメタノール合成システムは有効であるといえる。このように本研究から得られた研究成果は工業的にも広く利用されることが期待される。

4 研究参加者

(酸触媒グループ)

①北海道大サブグループ(液酸代替固体酸の開拓と硝酸汚染地下水の浄化の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
奥原 敏夫	北海道大学大学院地球環境科学研究院	教授	硫酸代替固体酸の開拓 硝酸汚染地下水の無害化	H14, 11～H20, 2
神谷 裕一	北海道大学大学院地球環境科学研究院	准教授	硫酸代替固体酸の開拓。硝酸汚染地下水の無害化	H15, 1～H20, 3
吉永 裕介	北海道大学大学院地球環境科学研究科	助手	超強酸クラスターの合成	H15, 4～H16, 3
大西 隆一郎	科学技術振興機構	CREST 技術員	新規固体酸の合成。酸性の測定	H15, 1～H20, 3
三上 一行	科学技術振興機構	CREST 研究員	新規固体酸の合成	H16, 4～H18, 3
今井 裕之	北海道大学大学院地球環境科学研究院	教務補佐員	硫酸代替固体酸の開拓	H18, 5～H20, 3
渡部 ゆかり	科学技術振興機構 研究チーム事務員	チーム事務員	一般事務	H16, 4～H20, 3

②東京工業大学サブグループ(ナノ空間反応場での炭化水素変換反応の開発の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
馬場 俊秀	東京工業大学大学院総合理工学研究科	教授	メタンの活性化検討	H15, 4～H20, 3

③東京学芸大サブグループ(疎水反応場の構築と水中触媒反応への応用の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
小川 治雄	東京学芸大学	教授	疎水化の検討	H15, 4～H20, 3

④秋田大サブグループ（ニオブ酸化物系新規ナノ構造体の開発の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
中田 真一	秋田大学工学資源学部環境物質工学科	教授	ポーラス材料の合成と水中触媒反応	H17.1～H20.3

⑤北海道教育大サブグループ（超強酸性の定量解析法の開発の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
松橋 博美	北海道教育大学函館分校	教授	酸性の測定	H15.4～H20.3

⑥和歌山大サブグループ（超強酸性酸化物クラスタの合成の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
橋本 正人	和歌山大学システム工学部精密物質学科	准教授	超強酸の合成	H15.4～H20.3

⑦広島大サブグループ（ナノ空間反応場制御と機能複合化型触媒の開拓の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
犬丸 啓	広島大学大学院工学研究科	准教授	ナノ空間の疎水化の検討	H15.4～H20.3

⑧昭和電工サブグループ（実用化に向けた検討の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
中條 哲夫	昭和電工株式会社	技術開発グループ長	実用化に向けた検討	H15.1～H20.3

(酸化触媒グループ)

①水野グループ(環境調和型選択酸化触媒の開発に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
水野 哲孝	東京大学大学院工学系研究科	教授	遷移金属置換ポリオキソメタレート及び多孔性ナノ構造固体触媒の合成, 研究総括	H14, 11~H20, 3
引地 史郎	神奈川大学物質生命化学科	教授	遷移金属置換ポリオキソメタレートの合成	H15, 4~H19, 3
山口 和也	東京大学大学院工学系研究科	講師	開発触媒の酸化反応活性の検討	H15, 4~H20, 3
内田 さやか	東京大学大学院工学系研究科	助教	多孔性ナノ構造固体触媒の物理化学的性質解明	H16, 3~H20, 3
鎌田 慶吾	東京大学大学院工学系研究科	助教	多孔性ナノ構造固体触媒の開発	H15, 9~H20, 3
上原 和洋	東京大学大学院工学系研究科	CREST 研究員	新規固体担体の開発及び酸化反応活性の検討	平成 15 年 4 月~
金 珍弘	東京大学大学院工学系研究科	CREST 研究員	新規分子触媒の開発及び酸化反応活性の検討	H15,6~H16,4
金 學柱	東京大学大学院工学系研究科	CREST 研究員	新規分子触媒の開発及び酸化反応活性の検討	H16,4~H17,3
山口 修平	東京大学大学院工学系研究科	CREST 研究員	新規分子触媒の開発及び酸化反応活性の検討	H17, 4~H20, 3
小谷 美友紀	東京大学大学院工学系研究科	CREST 研究補助員	開発触媒による酸化反応生成物の解析補助	H16, 6~H20, 3
吉澤 一成	九州大学先導物質化学研究所	教授	反応機構の理論的考察及び構造相関活性の予測	H15, 4~H17, 3
野村 淳子	東京工業大学資源化学研究所	助手	振動分光法による活性酸素種及び有機基質の状態解明	H15, 4~H16, 3

②大倉グループ（メタン水酸化酵素を用いた低環境負荷型メタノール生産に関する研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
大倉 一郎	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	教授	メタン水酸化酵素(MMO)の生物工学的研究, 研究総括	H15, 10~H20, 3
中村 聡	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	教授	MMOの遺伝子工学的研究	H15, 10~H20, 3
蒲池 利章	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	講師	MMOの精製・機能解析	H15, 10~H17, 3
田島 健治	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	助教	MMOの遺伝子改変	H16, 4~H20, 3
八波 利恵	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	助教	MMOの遺伝子改変	H16, 4~H20, 3
朝倉 則行	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	助手	MMOの精製・機能解析	H19, 4~H20, 3
小倉 俊一郎	東京工業大学 大学院生命理工学研究科	助手	MMOのEPR測定	H16, 4~H17, 3

5 招聘した研究者等
なし

6 成果発表等

(酸触媒グループ)

(1)原著論文発表 (国内誌 0 件、国際誌 55 件) 【JST が Acknowledge されているもののみ】

- [1] K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, "Organic-inorganic cooperative molecular recognition in alkyl-grafted MCM-41", *Chem. Lett.*, 32, 1110 (2003).
- [2] Y. Kamiya, S. Ueki, N. Hiyoshi, N. Yamamoto, T. Okuhara, "Preparation of catalyst precursor for selective oxidation of n-butane by exfoliation-reduction of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in primary alcohol", *Catal. Today*, 78, 281 (2003).
- [3] Y. Kamiya, E. Nishikawa, A. Satsuma, T. Okuhara, "Preparation and characterization of lamellar vanadyl alkylphosphates as catalyst precursors for selective oxidation of n-butane", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 837 (2003).
- [4] A. Miyaji, T. Echizen, K. Nagata, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, "Selective hydroisomerization of n-pentane to isopentane over $\text{Pd-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ", *J. Mol. Catal. A*, 201, 145 (2003).
- [5] A. Miyaji, T. Okuhara, "Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds", *Catal. Today*, 81, 43 (2003).
- [6] Z. Hou, T. Okuhara, "Condensation of benzene and aqueous formaldehyde to diphenylmethane in a biphasic system consisting of an aqueous phase of heteropolyacid", *J. Mol. Catal. A*, 206, 121 (2003).
- [7] L. Li, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Catalytic dehydration of pentaerythritol to dipentaerythritol over heteropoly compounds", *Appl. Catal. A*, 253, 29 (2003).
- [8] J. Mao, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Alkylation of 1,3,5-trimethylbenzene with γ -butyrolactone over heteropolyacid catalysts", *Appl. Catal. A*, 255, 337 (2003).
- [9] T. Okuhara "Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis", *Appl. Catal. A* 256, 123 (2003).
- [10] A. Miyaji, R. Ohnishi, T. Okuhara, "Skeletal isomerization of n-heptane over $\text{Pd-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on SiO_2 : Comparative study with typical bifunctional catalysts", *Appl. Catal. A*, 62, 143 (2004).
- [11] H. Matsushashi, K. Yamagata, K. Arata, "Distinction of acid-type on solid acid surface by comparison of adsorption heats of nitrogen and argon", *Chem. Lett.* 554 (2004).
- [12] N. Hiyoshi, N. Yamamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Selective oxidation of n-butane in the presence of vanadyl pyrophosphate synthesized by intercalation-exfoliation-reduction of layered $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2-butanol", *J. Catal.*, 221, 225 (2004).
- [13] W. Chu, T. Echizen, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Gas phase hydration of ethane over tungstena-zirconia", *Appl. Catal. A*, 259, 199 (2004).
- [14] T. Echizen, T. Suzuki, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Mechanistic study for skeletal isomerization of n-butane using 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -n-butane over typical solid acid and their Pt-promoted bifunctional catalysts", *J. Mol. Catal. A*, 209, 145 (2004).
- [15] Y. Kamiya, S. Sakata, Y. Yoshinaga, R. Ohnishi, T. Okuhara, "Zirconium phosphates with a high surface area as water-tolerant solid acids", *Catal. Lett.* 94, 45 (2004).
- [16] Y. Kamiya, N. Hiyoshi, N. Ryumon, T. Okuhara, "Microstructures of V-P-O catalysts derived from $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ of different crystallites sizes", *J. Mol. Catal. A*, 220, 103 (2004).
- [17] Y. Sakamoto, K. Nakata, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Cu-Pd bimetallic cluster/AC as a novel catalyst for the reduction of nitrate to nitrite", *Chem. Lett.*, 33, 908 (2004).
- [18] M. Yoshimune, R. Ohnishi, T. Okuhara, "Control of pore size and shape selective catalysis of Pt-promoted acidic alkaline salts of dodecatungstophosphoric acid", *Micropore. Mesopore. Mater.* 75, 33 (2004).
- [19] I. Mikami, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, "Rapid removal of nitrate in water by hydrogenation to ammonia with Zr-modified porous Ni catalysts", *Appl. Catal.*, B, 49, 173 (2004).
- [20] K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. 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 (2004)
- [21] T. Kasahara, K. Inumaru, and S. Yamanaka, "Enhanced Photocatalytic Decomposition of Nonylphenolpolyethoxylate by Alkyl-grafted TiO_2 -MCM-41 organic-inorganic nanostructure",

- Micropor. Mesopor. Mater., 76, 123 (2004).
- [22] K. Inumaru, M. Murashima, T. Kasahara, S. Yamanaka, "Enhanced Photo-Catalytic Decomposition of Nonylphenol by Surface-Organografted TiO₂: a Combination of Molecular Selective Adsorption and Photo-Catalysis" *Appl. Catal. B*, 52, 275 (2004).
- [23] W. Chu, T. Ooka, Y. Kamiya, T. Okuhara, H. Hattori, "Pd/WO₃-ZrO₂ as an efficient catalyst for selective oxidation of ethylene to acetic acid in vapor phase", *Chem. Lett.*, 34, 642 (2005).
- [24] W. Chu, Y. Ooka, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Reaction path for oxidation of ethylene to acetic acid over Pd/WO₃-ZrO₂ in the presence of water", *Catal. Lett.*, 101, 225 (2005).
- [25] Y. Kamiya, N. Yamamoto, H. Imai, S. Komai, T. Okuhara, "Mesoporous Vanadium phosphorus oxides assembled with exfoliated VOPO₄ nanosheets", *Microporous Mesoporous Mater.*, 81, 49 (2005).
- [26] B. Fugetsu, W. Han, N. Endo, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Disassembling single-walled carbon nanotube bundles by dipole/dipole electrostatic interactions", *Chem. Lett.*, 34, 1218 (2005).
- [27] N. Horita, M. Yoshimune, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ bonded to amine functionalized SiO₂ as an excellent water-tolerant solid acid", *Chem. Lett.*, 34, 1376 (2005).
- [28] K. Inumaru, T. Kasahara, M. Yasui, S. Yamanaka, "Direct nanocomposite of TiO₂ particles and mesoporous silica as a molecular selective and highly active photocatalyst", *Chem. Commun.*, 2131 (2005).
- [29] M. Ogasawara, S. Kato, H. Tsukidate, T. Akaogi, Y. Moriya, S. Nakata, "Synthesis of Nb-containing Porous Silica Using TEOS and Colloidal K₂NbO₃F Solution", *J. Ceram. Soc. Japan*, 113, 812 (2005).
- [30] Y. Sakamoto, K. Nakamura, R. Kushibiki, Y. Kamiya, T. Okuhara, "A two-stage catalytic process with Cu-Pd cluster/active carbon and Pd/ β -zeolite for removal of nitrate in water", *Chem. Lett.*, 34, 1510 (2005).
- [31] N. Ryumon, H. Imai, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Effect of water vapor on the transformation of VOHPO₄·0.5H₂O into (VO)₂P₂O₇", *Appl. Catal. A*, 297, 73. (2006).
- [32] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, "Hydrogenation of nitrate in water over Pt-promoted Ni catalysts", *Appl. Catal. A*, 297, 24 (2006).
- [33] H. Matsuhashi, A. Futamura, "Determination of relative acid strength and acid amount of solid acids by Ar adsorption", *Catal. Today*, 111, 338 (2006).
- [34] M. Ogasawara, A. Ono, S. Kato, Y. Moriya, S. Nakata, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Inorganic-Organic Complexes Using Layered Perovskite K₂NbO₃F and Surfactants", *Int. J. Mater. Eng. Res.* 13, 1 (2006).
- [35] T. Sugii, R. Ohnishi, J. Zhang, A. Miyaji, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Acidity-attenuated heteropolyacid catalysts: Acidity measurement using benzonitrile-TPD and catalytic performance in the skeletal isomerization of n-pentane" *Catal. Today*, 116, 179 (2006).
- [36] Y. Sakamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon", *J. Mol. Catal. A*, 250, 80 (2006).
- [37] Y. Kamiya, N. Ryumon, H. Imai, T. Okuhara, "Nano-sized crystallites of vanadyl pyrophosphate as a highly selective catalyst for n-butane oxidation" *Catal. Lett.* 111, 159 (2006).
- [38] T. Sugii, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Conversion of methylcyclohexane over Ir/H- β zeolite in the presence of hydrogen", *Appl. Catal. A*, 312, 45 (2006).
- [39] Y. Wang, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange of Na-mordenite" *Water Res.*, 41, 269 (2006).
- [40] N. Horita, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Hydration of α -pinene in a triphasic system consisting of α -pinene, water, and Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-SiO₂ composite" *Chem. Lett.* 35, 1346 (2006).
- [41] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, T. Baba, "Highly Selective Conversion of Ethene to Propene over SAPO-34 as a Solid Acid Catalyst", *Appl. Catal. A*, 312, 181 (2006).
- [42] K. Inumaru, T. Nakano, S. Yamanaka, "Molecular selective adsorption of alkylphenols and alkylanilines from water by alkyl-grafted mesoporous alumina: a comparative study to alkyl-grafted mesoporous silica", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 95, 279 (2006).
- [43] M. Ogasawara, S. Kato, T. Akaogi, K. Marutsugi, S. Nakata, "Synthesis of Mesoporous Materials Using Nb-containing Layered Perovskites and Cationic Surfactants", *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 14, 73 (2006).

- [44] Y. Kamiya, Y. Ooka, C. Obara, R. Ohnishi, T. Fujita, Y. Kurata, K. Tsuji, T. Nakajyo, T. Okuhara, "Alkylation-acylation of p-xylene with γ -butyrolactone and vinylacetic acid catalyzed by heteropolyacid supported on silica", *J. Mol. Catal. A*, 262, 77 (2007).
- [45] T. Mochida, R. Ohnishi, N. Horita, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Hydration of α -pinene over hydrophobic zeolites in 1,4-dioxane-water and in water", *Micropor. Mesopor. Mater.* 101, 176 (2007).
- [46] Y. Kamiya, N. Horita, M. Kitakawa, Y. Uchida, T. Okuhara, " $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - SiO_2 composite as an excellent water-tolerant solid acid", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 172, 421 (2007).
- [47] A. Miyaji, Y. Kamiya, T. Okuhara, T. Nakajo, "Promotional effect of Te for direct oxidation of ethylene over Pd- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 172, 557 (2007).
- [48] T. Baba, Y. Iwase, K. Inazu, D. Masih, A. Matsumoto, "Catalytic Properties of Silver-exchanged Zeolites for Propene Production by Conversion of Methane in the Presence of Ethene", *Micropor. Mesopor. Mater.* 101, 142 (2007).
- [49] T. Baba, K. Inazu, Y. Iwase, "Conversion of Methane over In-loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 172, 425 (2007).
- [50] K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, "Water-tolerant, highly active solid acid catalysts comprised of Keggin-type polyoxometalate $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ immobilized in hydrophobic nanospaces of organo-modified mesoporous silica", *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7625 (2007)
- [51] A. Miyaji, T. Hamada, Y. Kamiya, T. Nakajo, T. Okuhara, "Kinetic study on promotional effect of Te in Pd-Te- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ on the direct oxidation of ethylene to acetic acid", *Catal. Lett.*, 119, 252 (2007).
- [52] H. Imai, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Selective oxidation of n-butane over nano-sized crystallites of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ synthesized by the exfoliation-reduction process of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a mixture of 2-butanol and ethanol", *J. Catal.*, 251, 195 (2007).
- [53] Y. Wang, T. Kasuga, I. Mikami, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Cu-Pd/hydrophobic active carbon as a highly active and selective catalyst for hydrogenation of nitrate in water", *Chem. Lett.* 36, 994 (2007).
- [54] H. Imai, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Transformation of nano-sized vanadyl hydrogen phosphate hemihydrate crystallites to vanadyl pyrophosphate during activation in the presence of n-butane and oxygen" *J. Catal.* 255, 213 (2008).
- [55] J. Zhang, R. Ohnishi, Y. Kamiya, T. Okuhara, "Improved catalytic activity using water for isomerization of butene to isobutene over heteropolyacid catalysts", *J. Catal.* 254, 263 (2008).

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

- [1] T. Okuhara, "Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis", *Appl. Catal. A*, 256, 213 (2003).
- [2] 犬丸啓, "有機・無機複合ナノ材料の環境浄化機能", *ペトロテック*, **26**, 817 (2003).
- [3] Toshio Okuhara, "Skeletal isomerization of n-heptane to clean gasoline", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 47, 1 (2004).
- [4] 犬丸啓, "メソ多孔体を利用した有機・無機協奏機能の設計—分子選択的な吸着剤および光触媒系の構築", *ゼオライト* **21**, 117 (2004).
- [5] Kei Inumaru "Sponge Crystal": a novel class of microporous single crystals formed by self-assembly of polyoxometalate $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nanocrystallites" *Catal. Surv. Asia* **10** (3/4), 151-160 (2006).
- [6] 神谷裕一、奥原敏夫 "ヘテロポリ酸塩および薄層担持ヘテロポリ酸触媒によるクリーン化学合成" *環境管理*, **42**, 26 (2006).

(3)学会発表(国際学会及び主要な国内学会発表)【JST が Acknowledge されているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 2 件、国際会議 0 件)

- [1] 犬丸啓(広島大学)、「ナノ構造制御による分子選択的光触媒の設計」、日本化学会第86春季年会、千葉、2006年3月。

[2] 神谷裕一(北海道大学)、「薄層ヘテロポリ酸とヘテロポリ酸塩の酸触媒機能」、第37回石油・石油化学討論会、札幌、2007年10月。

② 口頭発表 (国内会議100件、国際会議18件)

- [1] 阪田祥子, 神谷裕一, 奥原敏夫 (北海道大) 「金属リン酸塩の水中触媒特性」 第92回触媒討論会 (徳島), 2003年9月.
- [2] 宮路淳幸、越前恒夫、大西隆一郎、奥原敏夫 (北海道大) 「Pd-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ による n-ヘプタン骨格異性化」 第92回触媒討論会 (徳島) 2003年9月.
- [3] 犬丸 啓 (広島大) 「有機無機複合ナノ構造を利用した分子認識材料の設計」, 第92回触媒討論会 (徳島) 2003年9月
- [4] Y. Kamiya, A. Miyaji, L. Li, Y. Yoshinaga, K. Asakura, T. Okuhara (北海道大), “Acceleration effect of water on acid-catalyzed reactions over molybdena/zirconia mixed oxides”, 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis APCAT 3, Dalian, 2003年10月.
- [5] W. Chu, T. Okuhara, “Highly active WO₃-ZrO₂ for gas-phase hydration of ethane”, 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis APCAT 3, Dalian, 2003年10月.
- [6] A. Miyaji, Y. Kamiya, T. Okuhara (北海道大), “Clean-gasoline synthesis by skeletal isomerization of n-heptane over Pd-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂”, 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis APCAT 3, Dalian, 2003年10月.
- [7] Zeinoh M. El-Bahy, R. Ohnishi, M. Ichikawa (北海道大), “Hydrolytic decomposition of CF₄ over alumina-based binary metal oxide catalysts; The 1st China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials”, Advances in Environmental Catalysis and Eco-materials for the Removal of Pollutants from Air and Water (北京) 2003年10月.
- [8] 中野智康, 井上雄太, 垣井新太郎, 犬丸啓, 山中昭司 (広島大), 「アルキル修飾メソ多孔体シリカのナノ構造による分子認識的吸着除去機能」, 2003年日本化学会西日本大会 (東広島), 2003年10月.
- [9] 馬場俊秀, 海老浦康貴, 川波由紀夫 (東京工業大), 「アルミナ担持アルカリ金属塩触媒によるバイオディーゼル燃料合成」, 第33回石油・石油化学討論会 (大阪)、2003年10月.
- [10] 笠原隆, 犬丸啓, 山中昭司 (広島大), 「有機修飾メソ多孔シリカと TiO₂ の複合化による分子認識環境光触媒の構築」, 2003年日本化学会西日本大会 (東広島), 2003年10月.
- [11] 楚文玲、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「WO₃/ZrO₂ 触媒によるエチレン水和反応」, 第33回石油・石油化学討論会 (大阪)、2003年10月.
- [12] 吉宗美紀、吉永裕介、奥原敏夫 (北海道大)、「Pt 添加マイクロポーラスヘテロポリ化合物の細孔制御と触媒機能」, 第19回ゼオライト研究発表会 (金沢)、2003年11月.
- [13] 山縣桂子, 松橋博美, 荒田一志 (北海道教育大学函館校), 「窒素およびアルゴンの吸着熱測定による固体酸性質評価」, 日本化学会北海道支部 2004年冬季研究発表会、札幌、2004年2月.
- [14] 小原知里、大岡康伸、神谷裕一、大西隆一郎、奥原敏夫 (北海道大)、「ヘテロポリ酸触媒による p-キシレンからの二環式芳香族化合物の合成」, 第93回触媒討論会 (大阪) 2004年3月.
- [15] 楚文玲、神谷裕一、大西隆一郎、奥原敏夫 (北海道大)、「Pd-WO₃/ZrO₂ によるエチレンからの酢酸合成」, 第93回触媒討論会 (大阪) 2004年3月.
- [16] 宮路淳幸、大西隆一郎、奥原敏夫 (北海道大)、「Pd 修飾ヘテロポリ酸系触媒による n-ヘプタン異性化の選択性制御」、石油学会第53回研究発表会、東京、2004年5月20日.
- [17] 楚文玲、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「二元機能 Pd-WO₃/ZrO₂ によるエチレンからの酢酸合成」、石油学会第53回研究発表会、東京、2004年5月20日.
- [18] 大岡康伸、小原知里、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「担持ヘテロポリ酸を用いる

- 二環式芳香族化合物の合成”、日本化学会北海道支部 2004年夏季研究発表会、苫小牧、2004年7月24日
- [19] 楚文玲、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“Pd/WO₃-ZrO₂によるエチレンの選択酸化”、日本化学会北海道支部 2004年夏季研究発表会、苫小牧、2004年7月24日
- [20] 三上一行、奥原敏夫（北海道大）、“Pt-Ni 合金触媒による水中硝酸イオンの高速還元”、日本化学会北海道支部 2004年夏季研究発表会、苫小牧、2004年7月24日
- [21] 坂本啓典、中田耕、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“Cu-Pd ナノクラスター/AC 触媒による選択的硝酸還元”、日本化学会北海道支部 2004年夏季研究発表会、苫小牧、2004年7月24日
- [22] 堀田順人、阪田祥子、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“リン酸ジルコニウム系水中触媒の合成と酸触媒特性”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [23] 大岡康伸、小原知里、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“固体酸触媒による α -テトラロンの選択合成、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [24] 中村享介、三上一行、奥原敏夫（北海道大）、“Cu-Pd/ゼオライト触媒による水中硝酸イオンの還元除去”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [25] 楚文玲、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“Pd/WO₃-ZrO₂によるエチレン選択酸化反応の反応経路”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [26] 大西隆一郎、宮路淳幸、奥原敏夫（北海道大）、“Pd-ヘテロポリ酸二元機能触媒によるn-ヘプタン異性化の選択性制御”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [27] 坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“Cu-Pd クラスター/ACによる水中硝酸イオンの特異的な還元挙動”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [28] 神谷裕一、今井裕之、龍門尚徳、日吉範人、奥原敏夫（北海道大）、“VOPO₄·2H₂Oの剥離-還元による(VO)₂P₂O₇ ナノ平板結晶の合成と n-ブタン選択酸化特性”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [29] 犬丸啓、笠原隆、村嶋美香、山中昭司（広島大）、“有機修飾により分子選択的吸着能を付与したTiO₂およびTiO₂-MCM-41による水中有機分子の分解:分子認識光触媒モデルとしての検討”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [30] 中野智康・犬丸啓・山中昭司（広島大）、“有機修飾したメソ多孔アルミナおよびシリカアルミナによる水中有機分子の選択吸着”、触媒学会第94回触媒討論会、仙台、2004年9月27日～30日
- [31] 安井元隆、犬丸啓、山中昭司（広島大）、“メソ多孔体-TiO₂ 微粒子複合体の合成と分子選択的光触媒反応”、2004年日本化学会西日本大会、2004年10月30-31日
- [32] 杉井武、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“イリジウム-固体酸二元機能触媒によるメチルシクロヘキサン異性化環化”、石油学会第34回石油・石油化学討論会、松山、2004年11月18日から19日
- [33] 森元大貴、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“固体酸触媒による α -オレフィンの水和/異性化特性”、石油学会第34回石油・石油化学討論会、松山、2004年11月18日から19日
- [34] 持田貴子、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“多孔性酸触媒による α -ピネンの水和反応”、ゼオライト学会第20回ゼオライト研究発表会、東京、2004年11月30日～12月1日
- [35] 中野智康、犬丸啓、山中昭司（広島大）、“有機-金属微粒子-メソ多孔体複合体によるナノ触媒系の構築”、第43回セラミックス基礎科学討論会、千葉、2005年1月20-21日
- [36] 村田宏樹、持田貴子、三上一行、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“CS_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-NH_x⁺-SiO₂ ハイブリッド触媒による水中反応”、日本化学会北海道支部 2005年冬季研究発表会、札幌、2005年2月1日～2日

- [37] 川上敬司、大岡康伸、楚文玲、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“Pd/ZrO_x(OH)_{4-2x}によるエチレンの選択酸化反応”、日本化学会北海道支部 2005年冬季研究発表会、札幌、2005年2月1日～2日
- [38] 櫛引里絵、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“Cu-Pd ナノクラスター触媒による亜硝酸汚染地下水の選択的還元”、日本化学会北海道支部 2005年冬季研究発表会、札幌、2005年2月1日～2日
- [39] 吉田泰之、中村享介、三上一行、奥原敏夫（北海道大）、“Cu-Pd/ゼオライト触媒による水中硝酸イオンの還元無害化”、日本化学会北海道支部 2005年冬季研究発表会、札幌、2005年2月1日～2日
- [40] 沖 裕延、三上一行、奥原敏夫（北海道大）、“撥水化 Cu-Pd/AC 触媒による硝酸汚染水の浄化”、日本化学会北海道支部 2005年冬季研究発表会、札幌、2005年2月1日～2日
- [41] 坂本啓典、櫛引里絵、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）“AC 担持 Cu-Pd 合金クラスター触媒による水中硝酸イオンの還元無害化”、日本水環境学会第 39 回日本水環境学会、千葉、2005年3月17日～19日
- [42] 中村享介、吉田泰之、三上一行、奥原敏夫（北海道大）“Cu-Pd/ゼオライト触媒による水中硝酸イオンの水素還元無害化”、日本水環境学会第 39 回日本水環境学会、千葉、2005年3月17日～19日
- [43] 犬丸啓、垣井新太郎、山中昭司（広島大）、“アルキル修飾メソ多孔シリカの疎水ナノ空間の NMR 解析と分子認識吸着機能”、日本セラミックス協会 2005年年会、2005年3月22-24日
- [44] 安井元隆・犬丸啓・山中昭司（広島大）、“メソ多孔シリカ-TiO₂ 微粒子直接複合光触媒の分子選択性制御”、日本化学会 第 85 春季年会、神奈川、2005年 3月 29日
- [45] 奥原敏夫、張晋、大西隆一郎、神谷裕一（北海道大）、「n-ヘプタン異性化触媒 Pd-Li_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀-SiO₂ の最外表面酸特性」、石油学会第 54 回研究発表会、東京、2005年5月。
- [46] 赤荻高広、小笠原正剛、丸次一憲、加藤純雄、守屋芳夫、中田真一（秋田大）、“Nb 系層状ペロブスカイト型化合物を用いた有機無機複合体の合成”、日本素材物性学会平成 17 年度年会、秋田、2005年6月。
- [47] 小野富雅、小笠原正剛、加藤純雄、守屋芳夫、中田真一（秋田大）、“K₂NbO₃F を用いた有機無機複合体の合成”、日本素材物性学会平成 17 年度年会、秋田、2005年6月。
- [48] Yuichi Kamiya, Hiroyuki Imai, Naonori Ryumon, Toshio Okuhara（北海道大）、“Nano-sized (VO)₂P₂O₇ crystallites of unprecedented selectivity for n-butane oxidation synthesized by exfoliation-reduction of VOPO₄·2H₂O”, 13th International Congress on Catalysis, Paris(France), 2005.7.11-16.
- [49] 小玉尚太、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、「剥離-還元法で調製した VOHPO₄·0.5H₂O から(VO)₂P₂O₇ ナノ微結晶への結晶化過程」、日本化学会北海道支部 2005 年夏季研究発表会、函館、2005 年 7 月。
- [50] 杉井武、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、「Ir/H-β 上でのメチルシクロヘキサン異性化開環反応の反応機構」、日本化学会北海道支部 2005 年夏季研究発表会、函館、2005 年 7 月。
- [51] 小笠原正剛、八木冬樹、加藤純雄、赤荻高広、阿部康輔、守屋芳夫、中田真一（秋田大）、“K₂Nb₃F から調製したコロイド溶液と TEOS を用いた Nb 含有ポーラスシリカの合成”、日本化学会平成 17 年度化学系学協会東北大会、仙台、2005 年 9 月。
- [52] 小笠原正剛、加藤純雄、赤荻高広、亀井友樹、守屋芳夫、中田真一（秋田大）、“層状ペロブスカイト型 K₂Nb₃F を用いた Nb 含有メソポーラスシリカの合成”、日本化学会平成 17 年度化学系学協会東北大会、仙台、2005 年 9 月。
- [53] 渡邊利行、小野富雅、木下圭太、小笠原正剛、加藤純雄、守屋芳夫、中田真一（秋田大）、“層状化合物から調製した Nb 含有メソポーラスシリカの液相酸化触媒活性”、日本化学

- 会平成 17 年度化学系学協会東北大会, 仙台、2005 年 9 月.
- [54] 神谷裕一、堀田順人、吉宗美紀、三上一行、奥原敏夫 (北海道大)、「 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SiO}_2$ コンポジットの合成と水中固体酸触媒機能」、第 96 回触媒討論会、熊本、2005 年 9 月.
- [55] 沖裕延、三上一行、奥原敏夫、「撥水化 Pd-Cu/AC 触媒による硝酸汚染地下水の還元浄化」、第 96 回触媒討論会、熊本、2005 年 9 月.
- [56] 櫛引里絵、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「Cu-Pd ナノクラスターを触媒にした硝酸イオンの二段法除去」、第 96 回触媒討論会、熊本、2005 年 9 月.
- [57] 吉田泰之、中村享介、三上一行、奥原敏夫 (北海道大)、「Cu-Pd/ゼオライト触媒による水中硝酸イオンの還元無害化」、第 96 回触媒討論会、熊本、2005 年 9 月.
- [58] 馬場俊秀、村井一仁、小林弦太、越前恒雄、稲津晃司 (東京工業大)、「In/ZSM-5 によるエチレン共存下でのメタンの転化反応」、第 96 回触媒討論会、熊本、2005 年 9 月.
- [59] 犬丸啓、中野智康、池田昌隆、吉川和広、山中昭司 (広島大)、「貴金属-有機-メソ多孔体ナノ複合体による α , β 不飽和アルデヒド水素化選択性の制御」、第 96 回触媒討論会、熊本、2005 年 9 月.
- [60] Yuichi Kamiya, Hiroyuki Imai, Naonori Ryumon, Toshio Okuhara (北海道大)、「Nano-sized $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ crystallites as highly selective catalyst for n-butane oxidation synthesized by exfoliation-reduction of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ », 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, 2005. 9
- [61] Tatsuyuki Miyaji, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, Tetsuo Nakajyo (昭和電工、北海道大)、「Promotional effect of Te for direct oxidation of ethylene over Pd- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ », 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.
- [62] Ikkou Mikami, Kyosuke Nakamura, Yasuyuki Yoshida, Toshio Okuhara (北海道大)、「Selective hydrogenation of nitrate in water over Cu-Pd/zeolite», 2nd China-Japan workshop, Fukuoka, Japan, September 2005.
- [63] 赤荻高広、小笠原正剛、加藤純雄、守屋芳夫、中田真一 (秋田大)、「 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ と TEOS を出発原料とした二元細孔を有するメソ多孔体の合」、平成 17 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、郡山、2005 年 10 月.
- [64] Ogasawara, M., Ono, A., Kato, S., Moriya, Y., Nakata, S (秋田大)、「Synthesis and Characterization of Mesoporous Inorganic-Organic Complexes Using Layered Perovskite $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ and the Surfactants», The 5th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2005), Akita, Oct., 2005.
- [65] Akaogi, T., Marutsugi, K., Ogasawara, M., Kato, S., Moriya, Y., Nakata, S. (秋田大)、「Synthesis of Mesoporous Materials Using Nb-containing Layered Perovskite and Cationic Surfactants», The 5th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2005), Akita, Oct., 2005.
- [66] 村井一仁、越前恒雄、稲津晃司、馬場俊秀 (東京工業大)、「金属イオン交換ゼオライトによるエチレン共存下でのメタンの転化」、第 35 回石油・石油化学討論会、盛岡、2005 年 10 月.
- [67] 川上敬司、楚文玲、服部英、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「Pd-固体酸二元機能触媒によるエチレンの選択酸化」、第 35 回石油・石油化学討論会、盛岡、2005 年 10 月.
- [68] 神谷裕一、大岡康伸、川上敬司、濱多智昭、楚文玲、服部英、奥原敏夫 (北海道大)、「Pd-固体酸二元機能触媒によるエチレンの選択酸化」、第 38 回酸化反応討論会、札幌、2005 年 11 月.
- [69] 小笠原正剛、赤荻高広、加藤純雄、守屋芳夫、中田真一 (秋田大)、「 $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ と TEOS を出発原料とした二元細孔を有する Nb 含有メソポーラスシリカの合成」、ゼオライト学会第 21 回研究発表会、豊橋、2005 年 11 月.
- [70] K. Inumaru, T. Nakano, Y. Inoue, S. Kakii, S. Yamanaka (広島大)、「Tunable molecular recognition in nanostructure of organo-grafted mesoporous materials for removal of organic compounds from water», International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
- [71] Yuichi Kamiya, Miki Yoshimune, Naoto Horita, Toshio Okuhara (北海道大) ,

- “Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-SiO₂ hybrid catalyst as water-tolerant solid acid”, International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, 2005. 12
- [72] 安井元隆、安永寿啓、犬丸啓、山中昭司 (広島大)、「メソ多孔シリカ-酸化チタン微粒子直接複合体の構造制御と分子選択的光触媒反応」、第44回セラミックス基礎科学討論会、高知、2006年1月。
- [73] 松橋博美、清水 遼 (北海道教育大函館校)、「流通系を用いた固体酸のアルゴン昇温脱離分析」、第6回エネルギー資源環境研究発表会、札幌、2006年1月
- [74] 内田洋平、堀田順人、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「アルキルシラン-アミノシラン修飾 SiO₂ とヘテロポリ酸塩とのコンポジット水中固体酸の合成」、日本化学会北海道支部 2006年冬季研究発表会、札幌、2006年2月。
- [75] 春日智博、三上一行、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「Egg Shell 型 Cu-Pd/活性炭触媒による水中硝酸イオンの還元無害化」、日本化学会北海道支部 2006年冬季研究発表会、札幌、2006年2月。
- [76] 清水遼、松橋博美 (北海道教育大函館校)、「不活性ガスを用いた昇温脱離による固体超強酸の酸性質測定」、日本化学会北海道支部 2006年冬季研究発表会、札幌、2006年2月。
- [77] 濱多智昭、川上敬司、服部英、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「Pd/SO₄-ZrO₂ によるエチレンの選択酸化」、日本化学会北海道支部 2006年冬季研究発表会、札幌、2006年2月。
- [78] 坂本啓典、中村享介、櫛引里絵、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、「Cu-Pd クラスタ/AC を触媒とする水中硝酸イオンの二段法除去」、第97回触媒討論会、東京、2006年3月。
- [79] 犬丸啓、前川祥一、山中昭司 (広島大)、「メソ多孔シリカのナノ空間内での配位子連結 Mo 6 核塩化物クラスタ分子ワイヤの合成」、日本セラミックス協会 2006年年会、東京、2006年3月。
- [80] 吉川和広、中野智康、犬丸啓、山中昭司 (広島大)、「貴金属-有機-メソ多孔体によるアルデヒド選択的水素化反応」、日本化学会第86春季年会、千葉、2006年3月。
- [81] 石原亨、犬丸啓、神谷裕一、奥原敏夫、山中昭司 (広島大、北海道大)、「有機疎水化 SBA-15 と H₃PW₁₂O₄₀ の複合化とその酸触媒特性」、日本化学会第86春季年会、千葉、2006年3月。
- [82] 杉井武、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大) “n-ヘプタン骨格異性化反応における白金担持多孔性ヘテロポリ酸と WO₃/ZrO₂ 触媒特性比較”、石油学会第55回研究発表会、東京、2006年5月18-19日。
- [83] 阿部康輔、小笠原正剛、加藤純雄、中田真一 (秋田大) “層状ペロブスカイト型化合物を用いた M-Nb 系 (M:Cs, K, Na)メソ構造体の合成”、日本素材物性学会平成18年度年会、秋田、2006年6月20日。
- [84] 成田廣大、山城崇、高橋孝、佐藤寛次、野村正幸、小笠原正剛、加藤純雄、中田真一 (秋田大) “塩基性ゼオライト触媒を用いたプレコセンIの合成”、日本素材物性学会平成18年度年会、秋田、2006年6月20日。
- [85] 北川正朗、堀田順人、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“疎水性固体酸の水中酸触媒機能” 2006年北海道支部夏季研究発表会、室蘭、2006年7月22-23日。
- [86] Y. Kamiya, N. Horita, M. Kitakawa, Y. Uchida, T. Okuhara (北海道大) , “Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-SiO₂ compopsite as an excellent water-tolerant solid acid”, Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 5), Tokyo, July 2006.
- [87] Atsuyuki Miyaji, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, Tsutsuo Nakajyo (昭和電工、北海道大) , “Promotional effect of Te for direct oxidation of ethylene over Pd-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂”, Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 5), Tokyo, July 2006.
- [88] Toshihide Baba, Koji Inadu and Yasuyoshi Iwase (東京工業大) , “Conversion of Methane over In-loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene”, Tokyo Conference on Advanced Catalytic

- Science and Technology (TOCAT 5), Tokyo, July 2006.
- [90] Ryuichiro Ohnishi, Takako Mochida, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara (北海道大), “Hydration of α -pinene in water over hydrophobic zeolites” International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2006), Yonago, July 2006.
- [91] Y. Kamiya, Y. Ooka, R. Ohnishi, T. Fujita, Y. Kurata, T. Tsuji, T. Nakajyo, T. Okuhara (北海道大), “Alkylation-acylation of *p*-xylene with γ -butyrolactone and vinylacetic acid catalyzed by heteropolyacid supported on silica”, 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden, September 10-15 (2006).
- [92] 犬丸 啓・川越 弘・益吉 令子・山中 昭司 (広島大), “「スポンジ結晶」: Keggin 型ヘテロポリ酸塩にみられる多孔質単結晶の新しい生成原理とその構造” 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム、甲府、2006 年 9 月 19～21 日
- [93] 佐藤寛次, 高橋孝, 成田廣大, 吉田亮史, 山城崇, 野村正幸, 加藤純雄, 中田真一 (秋田大), 小笠原正剛 “銀イオン交換ゼオライトを用いた *trans*-シンナモイル誘導体から *cis*-ケイ皮酸類の合成”, 平成 18 年度化学系学協会東北大会, 秋田、2006 年 9 月 22～24 日.
- [94] 春日智博, 三上一行, 王毅, 神谷裕一, 奥原敏夫 (北海道大), “Cu-Pd/活性炭触媒による低圧水素条件下での硝酸イオン選択還元” 第 98 回触媒討論会、富山、2006 年 9 月 26-29 日.
- [95] 北川正朗, 堀田順人, 神谷裕一, 奥原敏夫 (北海道大), “疎水性固体酸による α -ピネン水と反応” 第 98 回触媒討論会、富山、2006 年 9 月 26-29 日.
- [96] 内田洋平, 神谷裕一, 大西隆一郎, 奥原敏夫 (北海道大), “12-タングストケイ酸セシウム塩による水中酸触媒反応” 第 98 回触媒討論会、富山、2006 年 9 月 26-29 日.
- [97] 渡邊木綿・梅本若菜・生尾 光・吉永裕介・宍戸哲也・小川治雄 (東京学芸大), “固体酸触媒によるフェノールとアクリル酸のエステル化反応” 第 98 回触媒討論会、富山、2006 年 9 月 26-29 日.
- [98] 犬丸 啓・安井元隆・笠原 隆・山口康介・安田 陽・山中昭司 (広島大), “メソポーラスシリカ - 酸化チタン微粒子直接複合体の合成と水中有機物の分子選択的光触媒分解特性” 第 98 回触媒討論会、富山、2006 年 9 月 26-29 日
- [99] 杉井武, 神谷裕一, 奥原敏夫 (北海道大), “二段法プロセスによるメチルシクロヘキサンからのジメチルペンタン類合成” 第 36 回石油・石油化学討論会、鹿児島、2006 年 11 月 30 日-12 月 1 日.
- [100] 柴田恭典, 及川 博, 稲津晃司, 馬場俊秀 (東京工業大), “SAPO-34 によるエテンからのプロピレン” 石油学会 第 36 回石油・石油化学討論会、鹿児島、2006 年 11 月 30 日-12 月 1 日.
- [101] 小笠原正剛, 阿部康輔, 白井誠之, 加藤純雄, 中田真一 (秋田大) “層状ペロブスカイト型化合物から合成したメソ構造体の Nb 周りの局所構造変化”, 第 22 回ゼオライト研究発表会, 東京, 2006 年 12 月 5～6 日.
- [102] 成田廣大, 高橋孝, 佐藤寛次, 山城崇, 野村正幸, 小笠原正剛, 加藤純雄, 中田真一 (秋田大) “塩基性ゼオライトを用いたプレコセン I の合成”, 第 22 回ゼオライト研究発表会, 東京, 2006 年 12 月 5～6 日.
- [103] Y. Kamiya, T. Hamada, W. Chu, T. Okuhara (北海道大), “Pd/SO₄-ZrO₂ as an efficient catalyst for the selective oxidation of ethylene to acetaldehyde and acetic acid in the vapor phase” 4th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT4), Singapore, December 6-8 (2006).
- [104] 柴田恭典, 及川 博, 稲津晃司, 馬場俊秀 (東京工業大), “プロトン交換ゼオライトによるエチレンからの選択的プロピレン合成”ゼオライト学会 第 22 回 ゼオライト研究発表会、平成 2006 年 12 月 6 日

- [104] 石原亨, 犬丸啓, 神谷裕一, 奥原敏夫, 山中昭司 (広島大、北海道大)、“有機疎水化メソポーラスシリカとヘテロポリ酸の複合化とその酸触媒特性” 第45回セラミックス基礎科学討論会、仙台、2007年1月22日～23日
- [105] 吉川和広, 犬丸 啓, 山中昭司 (広島大)、“貴金属-有機-メソ多孔体によるアルデヒド選択的水素化反応” 第45回セラミックス基礎科学討論会 仙台、2007年1月22日～23日
- [106] 常山和之、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“固体酸触媒上での n-ヘプタン骨格異性化反応の反応ルート”北海道支部 2007年冬季研究発表会、札幌、2007年2月6-7日
- [107] 栗原駿、立花秀一、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“Fabrication of Pd-Ag alloy nanoparticles by the thermal decomposition of palladium acetate and silver acetate in the presence of surfactane” 北海道支部 2007年冬季研究発表会、札幌、2007年2月6-7日
- [108] 常山和之、大西隆一郎、神谷 裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“金属/固体酸二元機能触媒上での n-ヘプタン骨格異性化反応の反応ルート”、石油学会 第56回研究発表会、2007年5月18日、タワーホール船堀 (東京)
- [109] 神谷裕一、杉井武、大西隆一郎、服部英、奥原敏夫 (北海道大)、“金属-固体酸触媒によるメチルシクロヘキサンからのジメチルペンタン類の2段階合成”、石油学会 第56回研究発表会、2007年5月18日、タワーホール船堀 (東京)
- [110] 小川優紀、内田洋平、神谷裕一、服部英、奥原敏夫 (北海道大)、“12-タングストケイ酸アルカリ金属塩の合成とその構造解析”、日本化学会北海道支部 2007年夏季研究発表会、2007年7月21日、旭川工業高等専門学校 (旭川)
- [111] 菅野充、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“Cu-Pd クラスタ触媒上での水中硝酸イオン還元における共存イオンの影響”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [112] 汪誠凱、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“担持白金触媒による水中 NO₂-と NH₃ からの N₂ 生成”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [113] 小川優紀、内田洋平、神谷裕一、服部英、奥原敏夫 (北海道大)、“12-タングストケイ酸アルカリ金属塩の酸触媒機能”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [114] 田口千草、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“陽イオン交換樹脂担持 Cu-Pd 触媒による水中硝酸イオンの水素還元”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [115] 永川潤、濱多智昭、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“Pd/SO₄-ZrO₂ によるエチレン選択酸化の還元温度依存性”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [116] 今井裕之、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“VO₂ を原料とするバナジウム-リン酸化物の合成”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [117] 松橋 博美、油谷 賢二、神谷裕一 (北海道教育大函館校、北海道大) “酸性質評価法としての Ar-TPD の検討”、第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌コンベンションセンター、北大 (札幌)
- [118] 常山和之、大西隆一郎、神谷 裕一、奥原敏夫、“Pd-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 触媒上での n-ヘプタン骨格異性化反応におけるクラッキング生成物生成挙動”、第37回石油・石油化学討論会、2007年10月25-26日、札幌コンベンションセンター (札幌)

③ ポスター発表 (国内会議 18 件、国際会議 19 件)

- [1] Toshio Okuhara, Wenling Chu, Yasunobu Ooka, Yuichi Kamiya (北海道大) , “Selective Oxidation of ethylene to acetic acid over Pd-solid acids and its reaction path”, 5th World

- Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.
- [2] H. Matsushashi, A. Futamura, K. Yamagata (北海道教育大函館校), "Determination of Acid Strength of Metal Catalysts for Dehydrogenation by Argon Adsorption", 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.
 - [3] Ryuichiro Ohnishi, Atsuyuki Miyaji, Yuichi Kamiya, Jin Zhang, Toshio Okuhara (北海道大), "Acidic character at the top most surface of Pd-modified heteropolyacid catalysts and its skeletal isomerization of n-heptane", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [4] Kyosuke Nakamura, Yasuyuki Yoshida, Ikko Mikami, Toshio Okuhara (北海道大), "Cu-Pd/Beta-zeolite as a highly selective catalyst for the hydrogenation of nitrate with hydrogen to harmless products", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [5] Naoto Horita, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara (北海道大), "Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-ZrO₂ hybrid catalyst as water-tolerant solid acid", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [6] Ikkou Mikami, Hironobu Oki, Toshio Okuhara (北海道大), "Hydrogenation of nitrate in drinking water over hydrophobic Pd-Cu/AC" International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [7] Yoshinori Sakamoto, Yuichi Kamiya, Rie Kushibikim Toshio Okuhara (北海道大), "Specific hydrogenation of nitrate over cu-Pd bimetallic cluster/active carbon", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [8] Masato Hashimoto, Hiroki Ozaki and Masayuki Hanano (和歌山大), "Keggin and Dawson Type Tungstosulfuric Acid Applicable as Super Strong Acid Catalysts", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [9] Ogasawara, M., Kato, S., Akaogi, T., Ono, A., Tsukidate, H., Moriya, Y., Nakata, S. (秋田大), "Synthesis and Characterization of Nb-containing Mesoporous Silica Using Layered Perovskite K₂NbO₃F as Nb Source", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [10] Ono, A., Ogasawara, M., Kato, S., Akaogi, T., Tsukidate, H., Moriya, Y., Nakata, S. (秋田大), "Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials Using Layered Perovskite K₂NbO₃F and Several Surfactants", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [11] M. Yasui, K. Inumaru, S. Yamanaka (広島大), "Molecular selective photocatalysis of mesoporous silica/TiO₂ particle nanocomposite for degradation of organic molecules in water", International Chemical Congress of Pacific basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, USA, December 2005.
 - [12] 円山夏子、三上一行、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、"Cu-Pd ヒドロキシアパタイト触媒による水中硝酸イオンの還元除去"、日本化学会北海道支部 2006 年冬季研究発表会、札幌、2006 年 2 月。
 - [13] 北川正朗、堀田順人、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、"Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-SiO₂ コンポジット水中固体酸による完全水系での α-ピネン水和反応"、日本化学会北海道支部 2006 年冬季研究発表会、札幌、2006 年 2 月。
 - [14] 藤原俊介、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、"酸化ニオブ触媒による 1-ヘキセン選択水和"、日本化学会北海道支部 2006 年冬季研究発表会、札幌、2006 年 2 月。
 - [15] 小玉尚人、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、"2-ブタノール-エタノール混合アルコール中での VOPO₄ · 2H₂O の層剥離-還元を利用した (VO)₂P₂O₇ ナノ微結晶の合成"、日本化学会北海道支部 2006 年冬季研究発表会、札幌、2006 年 2 月。
 - [16] 王毅、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、"ゼオライトを使った水中アンモニアの吸着除去"、日本化学会北海道支部 2006 年冬季研究発表会、札幌、2006 年 2 月。
 - [17] 松橋博美、清水 遼 (北海道教育大函館校), "アルゴンと窒素の昇温脱離による固体酸の酸性質測定", 第 97 回触媒討論会、東京、2006 年 3 月
 - [18] Shirai, M., Ogasawara, M., Akaogi, T., Abe, K., Kato, S., Nakata, S. (秋田大) "Nb K-edge

- XAFS Study on Mesosstructured Materials from K₂NbO₃F and Alkyltrimethylammonium Chloride”, The 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Stanford, U.S.A., Jul. 9~14, 2006.
- [19] Sato, K., Takahashi, T., Narita, K., Yoshida, R., Yamashiro, T., Nomura, M., Ogasawara, M., Kato, S., Nakata, S. (秋田大) “Synthesis of cis-cinnamic acids and cumarins using Ag⁺-exchanged zeolite catalysts”, The 5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Technology, Tokyo, Jul. 23~28, 2006.
- [20] Ogasawara, M., Akaogi, T., Abe, K., Kato, S., Nakata, S., Shirai, M. (秋田大) “XAFS Study on Nb-Mesosstructured Materials Prepared from Layered-Perovskite Type Potassium Niobate and Alkyltrimethylammonium Chloride”, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Yonago, Jul. 31~Aug. 2, 2006.
- [21] 濱多智昭、神谷裕一、宮路淳幸、中條哲夫、奥原敏夫 (北海道大)、“Pd-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 触媒による気相エチレン選択酸化反応-Te の添加効果-”、第 39 回酸化反応討論会、筑波、2006 年 11 月 6-7 日。
- [22] 西井ひろみ、今井裕之、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“固体酸触媒上での p-キシレンとシクロヘキサンの Friedel-Crafts アルキル化” 北海道支部 2007 年冬季研究発表会、札幌、2007 年 2 月 6-7 日
- [23] 永川潤、濱多智昭、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“Pd-固体酸二元機能触媒上でのシクロヘキサンのワッカー型酸化”、北海道支部 2007 年冬季研究発表会、札幌、2007 年 2 月 6-7 日
- [24] 汪誠凱、王毅、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“固体触媒法による水中 NO₂-と NH₃ の同時除去” 北海道支部 2007 年冬季研究発表会、札幌、2007 年 2 月 6-7 日
- [25] 小川優紀、内田洋平、神谷裕一、服部英、奥原敏夫 (北海道大)、“マイクロポーラス Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀ の合成とその固体酸触媒特性” 第 99 会触媒討論会、神戸、2007 年 3 月 28-29 日。
- [26] 田口千草、坂本啓典、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“Cu-Pd/AC 触媒による水中硝酸イオンの水素還元—第三成分の添加効果—、第 99 会触媒討論会、神戸、2007 年 3 月 28-29 日。
- [27] 張晋、大西隆一郎、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“ヘテロポリ酸触媒による n-ブテンの骨格異性化反応”第 99 会触媒討論会、神戸、2007 年 3 月 28-29 日。
- [28] 北川正朗、今井裕之、神谷裕一、奥原敏夫 (北海道大)、“固体ヘテロポリ酸による 1-アダマンタノールからの 2-アダマンタノン合成”第 99 会触媒討論会、神戸、2007 年 3 月 28-29 日。
- [29] Yuichi Kamiya, Naoto Horita, Toshio Okuhara (北海道大) , “Environmental benign synthesis of terpenic alcohols by hydration of α-pinene over Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀-SiO₂ composite”, 1st Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry, Tokyo, March 6-9, 2007.
- [30] Yuichi Kamiya, Takeshi Sugii, Toshio Okuhara (北海道大) , “Conversion of methylcyclohexane into multi-branched heptanes in a two stage catalytic process”, 11th Japan-Korea Symposium on catalysis, 2007.5.21-23, Yonsei University (Seoul).
- [32] Yoshinori Sakamoto, Yi Wang, Tomohiro Kasuga, Ikkou Mikami, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara (北海道大) , “Hydrogenation of nitrate in water over PTFE modified Cu-Pd/active carbon under low hydrogen partial pressure”, 11th Japan-Korea Symposium on catalysis, 2007.5.21-23, Yonsei University (Seoul).
- [33] Hiroyuki Imai, Syota Kodama, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara (北海道大) , “Effect of ethanol on the microstructure of V-P-O catalyst prepared by the intercalation-exfoliation method in the mixture of 2-butanol and ethanol”, 11th Japan-Korea Symposium on catalysis, 2007.5.21-23, Yonsei University (Seoul).
- [34] Yuichi Kamiya, Hiroyuki Imai, Masaaki Kitakawa, Toshio Okuhara (北海道大) , “Synthesis of 2-adamantanone from 1-adamantanol over solid heteropolyacids”, International Symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis (ISHHS XIII), 2007.7.16-20, California, UC Berkeley (USA).

- [35] 岩瀬由香里、小川 優紀、神谷 裕一、奥原 敏夫（北海道大）、“メソ孔を有する 12-タングストケイ酸セシウム塩の合成”、北海道支部 2008 年冬季研究発表会、札幌、2008 年 1 月 29-30 日
- [36] 杉山明宏、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“ケギン型ヘテロポリ酸セシウム-銀塩の合成と触媒機能”北海道支部 2008 年冬季研究発表会、札幌、2008 年 1 月 29-30 日
- [37] 山本拓真、神谷裕一、奥原敏夫（北海道大）、“二段法によるトルエンからのジメチルペンタン類合成”北海道支部 2008 年冬季研究発表会、札幌、2008 年 1 月 29-30 日

(4)特許出願

①国内出願（8 件）

1. ヘテロポリ酸塩と無機酸化物から成る組成物およびその製造方法、神谷 裕一、奥原 敏夫、北海道大学、2004 年 9 月 23 日
2. 無機触媒成分および有機化合物を担持する触媒組成物ならびにその利用、犬丸啓、中野智康、池田昌隆、広島大学、2005 年 1 月 19 日
3. アルキルベンゼンの製造方法”、日比卓男、神谷裕一、奥原敏夫、住友化学株式会社、北海道大学、2005 年 8 月 18 日、特願 2005-124433
4. フッ素系樹脂を添加した Cu-Pd/活性炭触媒およびそれを使った水中硝酸イオンの除去”、三上一行、神谷裕一、奥原敏夫、北海道大学、2005 年 7 月 20 日、特願 2005-210159
5. アルキルベンゼンの製造方法”、日比卓男、神谷裕一、奥原敏夫、住友化学株式会社、北海道大学、2005 年 8 月 18 日、特願 2005-12444
6. 有機基結合触媒、犬丸啓、石原亨、奥原敏夫、神谷裕一、科学技術振興機構、平成 18 年 9 月 13 日、特願 2006-248413
7. 複合多孔体およびその製造法、犬丸啓、安永寿啓、広島大学、平成 19 年 3 月 20 日、特願 2007-073602
8. 微粒子含有複合体及びその製造方法、犬丸啓、山口康介、安田陽、広島大学、平成 19 年 3 月 30 日、特願 2007-091851

②海外出願（1 件）

1. “Palladium, tungsten, and zirconium-based catalyst for production of oxygen-containing compound, production process of the catalyst, and production process of oxygen-containing compound using the catalyst”、奥原敏夫、昭和電工株式会社、2005 年 10 月 6 日、WO 2005/092495(国内優先 特願 2004-094060)

(5)受賞等

①受賞

1. グリーンサスティナブルケミストリー賞（経済産業大臣賞）、奥原敏夫、御園生誠、辻勝行、中條哲夫、内田博、2007 年 3 月
2. 平成 14 年度 触媒学会奨励賞、犬丸啓、
3. 平成 19 年度 触媒学会賞、奥原敏夫

②新聞報道

- [1] 犬丸 啓、化学工業日報、2005 年 9 月 16 日、「貴金属-有機-メソ多孔体 複合ナノ触媒を開発」.
- [2] 犬丸啓、化学工業日報、2006 年 5 月 23 日、「ナノポーラスシリカと酸化チタン複合体 広島大が開発」
- [3] 犬丸啓、日刊工業新聞、2006 年 9 月 26 日、「広島大が新ナノ複合体 高性能な分子選択光触媒に」
- [4] 馬場俊秀、化学工業日報、2006 年 11 月 6 日、「ニーズに応える多彩な研究成果 エ

チレンからの選択的プロピレン合成 原料エタノールでも OK」

- [5] 馬場俊秀、日経産業新聞、2006年11月7日、「石化原料 エタノールからの製造 特殊触媒を使う新技術」
- [6] 馬場俊秀、化学工業日報、2006年11月30日、「バイオマス由来のエタノールからプロピレンを合成」

③その他

- [1] 奥原敏夫、日経ナノビジネス、No.28 (2005), 12月28日発行、「北大の奥原教授 G 硝酸で汚染された地下水を完全に浄化。低コストの多段触媒プロセスを開発。家庭に設置できる小型システムを目指す。」
- [2] 犬丸啓、日経ナノビジネス、2006年10月23日、「広大 シリカチタニアのナノ複合体合成」

(酸化触媒グループ)

(1)原著論文発表 (国内誌 0 件、国際誌 86 件) 【JST が Acknowledge されているもののみ】

- [1] S. Yamaguchi, Y. Kikukawa, K. Tsuchida, Y. Nakagawa, K. Uehara, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Synthesis and Structural Characterization of a α -Keggin-Type Dimeric Silicotungstate with a Bis(μ -Hydroxo) Dizirconium Core [$(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2$]¹⁰⁻" *Inorg. Chem.*, in press.
- [2] S. Uchida, S. Hikichi, T. Akatsuka, T. Tanaka, R. Kawamoto, A. Lesbani, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, "Preparation of Monodispersed Nano-particles by Electrostatic Assembly of Keggin-type Polyoxometalates and tacn-Based Transition Metal Complexes", *Chem. Mater.*, in press
- [3] H. Umemoto, Ihsanawati, M. Inami, R. Yatsunami, T. Fukui, T. Kumasaka, N. Tanaka, S. Nakamura, "Contribution of Salt Bridges to Alkaliphily of Bacillus Alkaline Xylanase", *Nucleic Acids Symp. Ser.*, in press.
- [4] N. Koizumi, Y. Isoda, K. Maeda, S. Masuda, G. Fibriansah, T. Kumasaka, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Characterization of Nocardiosis Beta-1,3-gluanase with Additional Carbohydrate-binding Domains", *Nucleic Acids Symp. Ser.*, in press.
- [5] G. Fibriansah, S. Masuda, N. Koizumi, S. Nakamura, T. Kumasaka, "The 1.3 Å Crystal Structure of a Novel Beta-1,3-gluconase of Glycosyl Hydrolase Family 16 from Alkaliphilic Nocardiosis sp. Strain F96", *Proteins*, in press.
- [6] K. Okamoto, S. Uchida, T. Ito, N. Mizuno, "Self-Organization of All-Inorganic Dodecatungstophosphate Nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7378 (2007).
- [7] K. Yamaguchi, H. Fujiwara, Y. Ogasawara, M. Kotani, N. Mizuno, "A Tungsten-Tin Mixed Hydroxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Aldoximes to Nitriles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3996 (2007).
- [8] H. Fujiwara, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "A One-Pot Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes in Water in the Presence of a Supported Rhodium Catalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5202 (2007).
- [9] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. 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).
- [10] Y. Ogasawara, S. Uchida, N. Mizuno, "States of Water in Ionic Crystals of [$\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3$]⁺ Macroanion and α -Keggin-type Polyoxometalates", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8218 (2007).
- [11] K. Uehara, K. Kasai, N. Mizuno, "Syntheses and Characterizations of Pd-Based Molecular Triangle / Square and the Hybrid Composites with Polyoxometalates", *Inorg. Chem.*, **46**, 2563 (2007).
- [12] K. Kamata, S. Kuzuya, K. Uehara, S. Yamaguchi, N. Mizuno, " $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Peroxo-Bridged Dinuclear Peroxotungstate Catalytically Active for Epoxidation of Olefins", *Inorg. Chem.*, **46**, 3768 (2007).
- [13] A. Yoshida, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, "Baeyer-Villiger Oxidation and C-C Bond Formation Reactions Catalyzed by Disilicoicosatungstates", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **172**, 205 (2007).
- [14] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. 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).
- [15] A. Yoshida, S. Hikichi, N. Mizuno, "Acid-Base Catalyses by Dimeric Disilicoicosatungstates and Divacant γ -Keggin-type Silicododecatungstate Parent: Reactivity of the Polyoxometalate Compounds Controlled by Step-by-step Protonation of Lacunary W=O Sites", *J. Organomet. Chem.*, **692**, 455 (2007).

- [16] Y. Nakagawa, N. 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).
- [17] S. Iida, Y. Kawano, N. Asakura, K. Tabata, I. Okura, T. Kamachi, N-Terminus Methylation of *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki) F cytochrome *c*₃, *Chem. Let.*, **36**, 184 (2007).
- [18] M. Ihara, H. Nakamoto, T. Kamachi, I. Okura, M. Maeda, Photoinduced hydrogen production by direct electron transfer from photosystem I cross-linked with cytochrome *c*₃ to [NiFe]-hydrogenase, *Photochem. Photobiol.*, **82**, 1677 (2007).
- [19] T. Saito, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Oxygen concentration imaging in a single living cell using phosphorescence lifetime of Pt-porphyrin", *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, **11**, 160 (2007).
- [20] S. Iida, N. Asakura, K. Tabata, I. Okura, T. Kamachi, "Role of positive charge of lysine residue on cytochrome *c*₃ for electrostatic interaction with hydrogenase", *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, **11**, 66 (2007).
- [21] J. Kasai, Y. Nakagawa, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "[γ -1,2-H₂SiV₂W₁₀O₄₀] Immobilized on Surface Modified SiO₂ as a Heterogeneous Catalyst for Liquid-phase Oxidation with H₂O₂", *Chem. Eur. J.*, **12**, 4176 (2006).
- [22] S. Uchida, R. Kawamoto, N. Mizuno, "Recognition of Small Polar Molecules with Ionic Crystal of Keggin-type Polyoxometalate with Macrocatation", *Inorg. Chem.*, **45**, 5136 (2006).
- [23] N. Mizuno, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, "Bis(μ -hydroxo) Bridged Di-vanadium-catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with H₂O₂", *J. Mol. Catal.*, **251**, 286 (2006).
- [24] M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidations and reductions", *Green Chem.*, **8**, 735 (2006).
- [25] C. Jiang, A. Lesbani, R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, "Channel-Selective Independent Sorption and Collection of Hydrophilic and Hydrophobic Molecules by Cs₂[Cr₃O(OOCC₂H₅)₆(H₂O)₃]₂[α -SiW₁₂O₄₀] Ionic Crystal", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14240 (2006).
- [26] K. Yamaguchi, T. Imago, Y. Ogasawara, J. Kasai, M. Kotani, N. Mizuno, "An Immobilized Organocatalyst for Cyanosilylation and Epoxidation", *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1516 (2006).
- [27] K. Uehara, H. Nakao, R. Kawamoto, S. Hikichi, N. Mizuno, "2D-Grid Layered Pd-Based Cationic Infinite Coordination Polymer/Polyoxometalate Crystal with Hydrophilic Sorption", *Inorg. Chem.*, **45**, 9448 (2006).
- [28] N. Mizuno, S. Hikichi, K. Yamaguchi, S. Uchida, Y. Nakagawa, K. Uehara, K. Kamata, "Molecular design of selective oxidation catalyst with polyoxometalate", *Catal. Today*, **117** 32 (2006).
- [29] A. Yoshida, M. Yoshimura, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, "Formation of S-Shaped Disilicoeicosatungstate (W₂₀) and the Efficient Baeyer-Villiger Oxidation with Hydrogen Peroxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1956 (2006).
- [30] Yuya Goto, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Kazuhiro Uehara, Shiro Hikichi, and Noritaka Mizuno, "Synthesis, Structural Characterization, and Catalytic Performance of Ditungstenium-substituted γ -Keggin Silicotungstate", *Inorg. Chem.*, **45**, 2347 (2006).
- [31] T. Sakata, H. Miyakubo, Y. Osada, R. Wada, H. Takahashi, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Functional Improvement of Xylanase by Introducing Mutated Xylan-binding Domain", *J. Appl. Glycosci.*, **53**, 131 (2006).
- [32] N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Motion of redox molecule in solution monitored by highly sensitive EQCM", *Technique Research on Chemical Intermediates*, **32**, 341 (2006).
- [33] N. 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).

- [34] M. Ihara, H. Nishihara, K.-S. Yoon, O. Lenz, B. Friedrich, H. Nakamoto, K. Kojima, D. Honma, T. Kamachi, I. Okura, "Light-driven hydrogen production by a hybrid complex of a [NiFe]-hydrogenase and the cyanobacterial photosystem I." *Photochem. Photobiol.* **82**, 676 (2006).
- [35] Y. Kabe, M. Ohmori, K. Shinouchi, Y. Tsuboi, S. Hirao, M. Azuma, H. Watanabe, I. Okura, H. Handa, "Porphyrin accumulation in mitochondria is mediated by 2-oxoglutarate carrier", *J. Biol. Chem.* **281**, 31729 (2006).
- [36] S. Iida, N. Asakura, K. Tabata, I. Okura, T. Kamachi, "Incorporation of unnatural amino acid into cytochrome *c*₃ and specific viologen binding to the unnatural amino acid", *Chembiochem*, **7**, 1853 (2006).
- [37] G. Fibriansah, S. Masuda, R. Hirose, K. Hamada, N. Tanaka, S. Nakamura, T. Kumasaka, "Crystallization and Preliminary Crystallographic Analysis of Endo-1,3-b-glucanase from Alkaliphilic *Nocardiosis* sp. Strain F96", *Acta Cryst.*, **F62**, 20 (2006).
- [38] S. Masuda, K. Endo, N. Koizumi, T. Hayami, T. Fukazawa, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Molecular Identification of a Novel b-1,3-glucanase from Alkaliphilic *Nocardiosis* sp. Strain F96", *Extremophiles*, **10**, 251 (2006).
- [39] T. Sakata, J. Takakura, H. Miyakubo, Y. Osada, R. Wada, H. Takahashi, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Improvement of Binding Activity of Xylan-Binding Domain by Amino Acid Substitution", *Nucleic Acids Symp. Ser.*, **50**, 253 (2006).
- [40] Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, "Reactivity of Bis(μ -hydroxo) Divanadium Site in γ -H₂SiV₂W₁₀O₄₀⁴⁻ with Hydroxo Compounds", *Inorg. Chem.*, **44**, 9068 (2005).
- [41] K. Yamaguchi, T. Koike, M. Kotani, M. Matsushita, S. Shinachi, N. Mizuno, "Synthetic Scope and Mechanistic Studies of Ru(OH)_x/Al₂O₃-Catalyzed Heterogeneous Hydrogen Transfer Reactions", *Chem. Eur. J.*, **11**, 6529 (2005).
- [42] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Polyoxovanadometalate-Catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5136 (2005).
- [43] R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, "Amphiphilic Guest Sorption of K₂[Cr₃O(OOCC₂H₅)₆(H₂O)₃]₂[α -SiW₁₂O₄₀] Ionic Crystal", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10560 (2005).
- [44] S. Shinachi, M. Matsushita, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Oxidation of adamantane with 1 atm molecular oxygen by vanadium-substituted polyoxometalates", *J. Catal.*, **233**, 81 (2005).
- [45] M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidative Biaryl Coupling of 2-Naphthols and Substituted Phenols in Water", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6632 (2005).
- [46] S. Uchida, R. Kawamoto, T. Akatsuka, S. Hikichi, N. Mizuno, "Structures and Sorption Properties of Ionic Crystals of Macroanion-Dawson-type Polyoxometalates with Different Charges", *Chem. Mater.*, **17**, 1367 (2005).
- [47] K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, "Peroxytungstate Immobilized on Ionic Liquid-modified Silica as a Heterogeneous Epoxidation Catalyst with Hydrogen Peroxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 530 (2005).
- [48] Y. Nakagawa, S. Uehara, and N. Mizuno, "Sterically Controlled Esterification on Bis(μ -hydroxo) Di-oxovanadium Site in γ -H₂SiV₂W₁₀O₄₀⁴⁻", *Inorg. Chem.*, **44**, 14 (2005).
- [49] K. Takahashi, S. Ogura, K. Tabata, T. Kamachi, I. Okura, "Localization and photodynamic activity of poly-L-lysine-chlorin conjugate for tumor-bearing mouse", *Porphyryns*, **14**, 139 (2005).
- [50] A. Tokita, R. Goto, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Photoinduced electron transfer with hydrophobic porphyrin and amphipatic viologen in aqueous solution", *Porphyryns*, **14**, 121 (2005)

- [51] A. Kamiyama, S. Iida, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Role of lysine residue of cytochrome c_3 on ES complex formation", *Porphyryns*, **14**, 127 (2005).
- [52] A. Kamiyama, S. Iida, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Kinetic measurement of ES complex formation between hydrogenase and cytochrome c_3 by QCM", *Porphyryns*, **14**, 133 (2005).
- [53] N. Hirota, T. Matsuo, A. Ikeda, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Role of an N-terminal Domain Found in the Ferredoxin from Extremely Halophilic Archaeon *Haloarcula japonica*", *J. Jpn. Soc. Extremophiles*, **4**, 14 (2005).
- [54] K. Ozawa, T. Harashina, R. Yatsunami, S. Nakamura, "Gene Cloning, Expression and Partial Characterization of Cell Division Protein FtsZ1 from Extremely Halophilic Archaeon *Haloarcula japonica* Strain TR-1", *Extremophiles*, **9**, 281 (2005).
- [55] T. Kosaka, T. Ozawa, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Molecular Cloning of Transducer Gene *hjtB* from Extremely Halophilic Archaeon *Haloarcula japonica*", *Nucleic Acids Symp. Ser.*, **49**, 315 (2005).
- [56] S. Shinachi, H. Yahiro, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Nitration of Alkanes with Nitric Acid by Vanadium-Substituted Polyoxometalates", *Chem. Eur. J.*, **10**, 6489 (2004).
- [57] K. Kamata, J. Kasai, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Efficient Heterogeneous Oxidation of Alkylarenes with Molecular Oxygen", *Org. Lett.*, **6**, 3577 (2004).
- [58] K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Highly Selective, Recyclable Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide in Water Catalyzed by Dinuclear Peroxotungstate", *Chem. Eur. J.*, **10**, 4728 (2004).
- [59] M. Hashimoto, G. Koyano, N. Mizuno, "In-situ IR Spectrum of 12-Tungstophosphoric Acid Hexahydrate with Planar $H_5O_2^{+}$ ", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12368 (2004).
- [60] N. Mizuno, J.-S. Min, A. Taguchi, "Preparation and Characterization of $Cs_{2.8}H_{1.2}PMo_{11}Fe(H_2O)O_{39} \cdot 6H_2O$ and Investigation of Effects of Iron-substitution on Heterogeneous Oxidative Dehydrogenation of 2-Propanol", *Chem. Mater.*, **16**, 2819 (2004).
- [61] K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Efficient, regioselective epoxidation of dienes with hydrogen peroxide catalyzed by $[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]^{4-}$ ", *J. Catal.*, **224**, 224 (2004).
- [62] S. Uchida, N. Mizuno, "Zeotype Ionic Crystal of $Cs_5[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-CoW_{12}O_{40}] \cdot 7.5H_2O$ with Shape-Selective Adsorption of Water" *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1602 (2004).
- [63] K. Yamaguchi, S. Shinachi, N. Mizuno, "[VO(H₂O)₅]H₂PMo₁₂O₄₀-catalyzed nitration of alkanes with nitric acid", *Chem. Commun*, 1602 (2004).
- [64] Y. Ito, K. Mitsuo, K. Asai, I. Okura, T. Saji, "Electroless formation of pressure sensitive thin films of platinum porphyrin using surfactants with an azobenzene group", *Chem. Lett.*, **33**, 222 (2004).
- [65] T. Shiwaki, R. Goto, T. Kamachi, I. Okura, "Effect of cytochrome c_3 for photoinduced hydrogen evolution with four component system", *Porphyryns*, **13**, 65 (2004).
- [66] H. Negishi, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Oxygen sensing by phosphorescence intensity at stationary state of quenching", *Porphyryns*, **13**, 77 (2004).
- [67] R. Goto, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, Application of hydrophobic porphyrin for photoinduced hydrogen evolution in water, *Porphyryns*, **13**, 59 (2004).
- [68] T. Saito, S. Ogura, T. Kamachi, I. Okura, Intracellular formation of zinc protoporphyrin in mitochondria and its photodynamic effect. *Porphyryns*, **13**, 71 (2004).
- [69] S. Ogura, K. Yazaki, K. Yamaguchi, T. Kamachi, I. Okura, Localization of poly-L-lysine – photosensitizer conjugate in nucleus. *J. Controlled Release*, **103**, 1 (2004).
- [70] N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, Direct monitoring of the electron pool effect of cytochrome c_3 by highly sensitive EQCM measurements. *J. Biol. Inorg Chem*, **9**, 1007 (2004).

- [71] T. Yumura, K. Harihara, S. Bandow, K. Yoshizawa, S. Iijima, "A Theoretical Study on Geometrical Features of Finite-Length Carbon Nanotubes Capped with Fullerene Hemisphere", *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 38 (2004).
- [72] T. Kamachi, A. F. Shestakov, K. Yoshizawa, "How Heme Metabolism Occurs in Heme Oxygenase: Computational Study of Oxygen Donation Ability of the Oxo and Hydroperoxo Species", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3672 (2004).
- [73] K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Efficient Heterogeneous Aerobic Oxidation of Amines by a Supported Ruthenium Catalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1480 (2003).
- [74] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, "Efficient Epoxidation of Olefins with $\geq 99\%$ Selectivity and Use of Hydrogen Peroxide", *Science*, **300**, 964 (2003).
- [75] K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Scope, Kinetics, and Mechanistic Aspects of Aerobic Oxidations Catalyzed by Ruthenium Supported on Alumina", *Chem. Eur. J.*, **9**, 4353 (2003).
- [76] K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, "[$\{W(=O)(O_2)_2(H_2O)\}_2(\mu-O)\}^{2-}$ -Catalyzed Epoxidation of Allylic Alcohols in Water with High Selectivity and Utilization of Hydrogen Peroxide", *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1193 (2003).
- [77] S. Uchida, N. Mizuno, "Unique Guest-Inclusion Properties of a Breathing Ionic Crystal of $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ ", *Chem. Eur. J.*, **9**, 5850 (2003).
- [78] M. Yamamoto, T. Nagano, I. Okura, K. Arakane, Y. Urano, K. Matsumoto, "Production of singlet oxygen on irradiation of a photodynamic therapy agent, zinc-coproporphyrin III, with low host toxicity", *BioMetals*, **16**, 591 (2003).
- [79] N. Asakura, T. Kamahi, I. Okura, "Application of electrochemical quartz crystal microbalance technique to direct monitoring of cytochrome c3 function as the electron pool during intermolecular electron transfer", *Anal. Biochem.*, **314**, 153 (2003).
- [80] Y. Amao, I. Okura, "Optical oxygen sensing materials: Chemisorption film of ruthenium (II) polypyridyl complexes attached to anionic polymer", *Sensors and Actuators B*, **88**, 162 (2003).
- [81] T. Tada, K. Yoshizawa, "Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms", *J. Phys. Chem., B*, **107**, 8789 (2003).
- [82] M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröer, H. Schwarz, T. Yumura, K. Yoshizawa, "Alkane Oxidation by VO^{2+} in the Gas Phase: A Unique Dependence of Reactivity on the Chain Length", *Organometallics*, **22**, 3933 (2003).
- [83] K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Kamachi, "Mechanistic Proposals for Direct Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5 Zeolite", *J. Phys. Chem., B*, **107**, 11404 (2003).
- [84] T. Tada, M. Kondo, K. Yoshizawa, "Theoretical Measurements of Conductance in a DNA Molecule", *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (ChemPhysChem)*, **4**, 1256 (2003).
- [85] A. Ogawa, M. Tachibana, M. Kondo, K. Yoshizawa, H. Fujimoto, R. Hoffmann, "Orbital Interactions between a C_{60} Molecule and Cu(111) Surface", *J. Phys. Chem., B*, **107**, 12672 (2003).
- [86] T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, K. Yoshizawa, "Molecular Orbital Interactions in the Nanostar Dendrimer", *J. Phys. Chem., B*, **107**, 14204 (2003).

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

- [1] S. Uchida, N. Mizuno, Design and Syntheses of Nano-structured Ionic Crystals with Selective Sorption Properties, *Coord. Chem. Rev.*, in press.
- [2] 水野哲孝, 鎌田慶吾, "固体酸 (C) ポリ酸", *触媒便覧*, III. 触媒編, 講談社サイエンティフィック, 印刷中.

- [3] 水野哲孝, 鎌田慶吾, “ポリオキシメタレート触媒”, *環境調和型新材料シリーズ 触媒材料*, 日刊工業新聞社, 印刷中.
- [4] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, Y. Nakagawa, “Activation of Hydrogen Peroxide by Polyoxometalates”, *Mechanism in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Epoxidation*, in press.
- [5] 大倉一郎, “バイオケミカルエンジニアリングの基礎から有用物質生産・環境調和技術まで”, *バイオプロセスハンドブック*, エヌ・ティー・エス, (2007)
- [6] 田島健治, 大倉一郎, “生物工学的手法によるメタノール生産ならびに光水素生産プロセスの開発”, *ペトロテック*, **30**, 476 (2007).
- [7] 中村聡, “ベーシックマスター 微生物学”(掘越弘毅・監修, 井上明・編), オーム社, (2007).
- [8] 中村聡, “トコトンやさしいタンパク質の本”(東京工業大学生命理工学研究科・編), 日刊工業新聞社, 2007.
- [9] 中村聡, “コンピュータ社会における人 生命 倫理と法”, (金子宏直・編), レクシスネクシス・ジャパン, 2007.
- [10] 水野哲孝, 山口和也, “固定化水酸化ルテニウム触媒を用いた酸素酸化反応・水和反応”
固定化触媒のルネッサンス, (小林修・小山田秀和 監修), シーエムシー出版, 85, 2007.
- [11] N. Mizuno, S. Uchida, “Structures and Sorption Properties of Ionic Crystals of Polyoxometalates with Macroanion”, *Chem. Lett.*, **35**, 688 (2006).
- [12] N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi, “Liquid Phase Oxidations Catalyzed by Polyoxometalates”, *Surface and Nanomolecular Catalysis*, Taylor and Francis Group, LLC, New York, p.463 (2006).
- [13] 水野哲孝, “ポリオキシメタレート触媒を用いた過酸化水素を酸化剤とするオレフィンのエポキシ化反応の開発”, *化学工業*, **57**, 415 (2006).
- [14] 水野哲孝, “ポリオキシメタレートを用いた環境に優しい選択酸化触媒の分子設計”, *環境管理*, **42**, 649 (2006).
- [15] 水野哲孝, 山口和也, “グリーンプロセス”, *実験化学講座 (第5版) 25巻*, 日本化学会編, 丸善株式会社, p.148 (2006).
- [16] 水野哲孝, 山口和也, “ポリオキシメタレート触媒を用いた過酸化水素を酸化剤とする新しいエポキシド合成法の開発” *ファインケミカル*, シーエムシー出版, 35, 55, (2006)
- [17] 中村聡, “極限環境微生物・極限酵素のストレス耐性機構”, *低温生物工学会誌*, 52, 31 (2006).
- [18] 中村聡, “生命工学における諸問題”, *低温生物工学会誌*, 法とコンピュータ, No. 24, 113 (2006).
- [19] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, “Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxometalates”, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1944-1956 (2005).
- [20] 水野哲孝, “夢の環境調和型選択酸化触媒の開発”, *未来材料*, **5**, 8 (2005).
- [21] 水野哲孝, “Ru 担持アルミナ触媒による二トリル類の水和反応”, *ファインケミカル*, **34**, 34 (2005).
- [22] 水野哲孝, 鎌田慶吾, 山口和也, “ポリオキシメタレートを用いた分子触媒設計とその

酸化触媒作用”, *触媒技術の動向と展望*, 触媒学会編, p.21 (2005).

[23] 水野哲孝, 内田さやか, “ポリオキソメタレート-マクロカチオン複合体の構造制御とその分子収着特性”, *ゼオライト*, **21**, 138 (2004).

[24] 水野哲孝, “酸化物クラスターの特長を生かした環境調和型反応系の開発”, *化学と教育*, **52**, 392 (2004).

[25] 水野哲孝, “置換, 担持型ポリオキソメタレートを用いた分子状酸素を酸化剤とした選択酸化触媒作用”, *触媒活用大事典 (展望編)*, (株)工業調査会書籍部, p.979 (2004).

[26] 水野哲孝, “触媒物質・材料調製・合成法”, *触媒活用大事典 (基礎編)*, (株)工業調査会書籍部, p.17 (2004).

[27] 水野哲孝, 内田さやか, 河本亮介, “多孔性ポリオキソメタレートの合成と吸着・触媒特性”, *新時代の多孔性材料とその応用*(北川進監修), シーエムシー出版, p.177 (2004).

(3)学会発表(国際学会及び主要な国内学会発表)【JST が Acknowledge されているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 7 件、国際会議 18 件)

[1] N. Mizuno, “Selective Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxometalate”, Mechanism in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Epoxidation” symposium, the Petroleum Division, the 234th National ACS Meeting, Boston, August 2007.

[2] N. Mizuno, “Selective Oxidation Catalyzed by Polyoxometalate”, Joint Conference of 1st International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC) & 2nd International Conference on Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (JTMC), Kanagawa, August 2007.

[3] N. Mizuno, “Design of Selective Oxidation Catalysts with Polyoxometalates”, First International Mini-Symposium on Concerto Catalysis”, Tokyo, August 2007.

[4] S. Uchida, N. Mizuno, “Channel-Selective 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”, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, July 2007.

[5] N. Mizuno, K. Yamaguchi, “Selective aerobic oxidations by supported ruthenium hydroxide catalysts”, The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seoul, March 2007.

[6] N. Mizuno, “Fine Control of Structures and Functions of Polyoxometalates and the Application to Catalyses”, The 21st Century COE-RCMS International Conference on Elucidation and Creation of Molecular Functions, Nagoya, January 2007.

[7] 大倉一郎, *メタン資化細菌を用いるメタンからのメタノールの生産*, 石油学会, 東京, 2007 年 5 月.

[8] N. Mizuno, “Selective Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-}1,2\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ ”, 5th International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry, San Francisco, September 2006.

[9] N. Mizuno, “Selective Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxometalate”, ISCIC-6 & ISCO-9, Singapore, December 2006.

[10] S. Uchida, N. Mizuno, “Design and Syntheses of Nano-Structured Ionic Crystals with Selective Sorption Properties”, Japan-UK Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space, London, July 2006.

[11] I. Okura, “Development of Photosensitizers for Photodynamic Therapy”, The World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, Seoul, August 2006.

[12] N. Mizuno, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, “Bis(μ -hydroxo) Bridged Di-vanadium-catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with H_2O_2 ”, 9th International Symposium Activation of Dioxygen

and Homogeneous Catalytic Oxidation, Germany, July 2005.

[13] N. Mizuno, "Selective Oxidation of Alkenes Catalyzed by Polyoxometalate", The 11th Asian Chemical Congress, Seoul, Korea, August 2005.

[14] N. Mizuno, "Molecular design of selective oxidation catalyst with polyoxometalate", 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.

[15] N. Mizuno, K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, "H₂O₂-based heterogeneous epoxidation of olefins catalyzed by peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[16] N. Mizuno, K. Yamaguchi, M. Matsushita, K. Kamata, "Aerobic oxidative biaryl coupling of 2-naphthols in water catalyzed by ruthenium hydroxide supported on alumina", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[17] S. Uchida, N. Mizuno, "Amphiphilic Guest Sorption of K₂[Cr₃O(OOCC₂H₅)₆(H₂O)₃]₂[α-SiW₁₂O₄₀] Ionic Crystal", 1st International Symposium on Chemistry of Coordination Space, Okazaki, November 2005.

[18] 中村聡「極限環境微生物・極限酵素のストレス耐性機構」第51回低温生物工学会大会セミナー, 横浜, 2005年6月.

[19] 中村聡「生命工学における諸問題」平成17年度法とコンピュータ学会大会シンポジウム「人, 生命, 倫理, 法とコンピュータ」, 東京, 2005年11月.

[20] N. Mizuno, "Design of Selective Oxidation Catalysts with Polyoxometalates", International Symposium on Nano-structures and Physicochemical properties of Polyoxometalate Superclusters and Related Colloid Particles, Kanagawa, November 2004.

[21] N. Mizuno, "Design of Green Selective Oxidation Catalysts with Polyoxometalate", N. Mizuno, XXXVI Int. Conf. Coord. Chem., Merida, Mexico, August 2004.

[22] I. Okura, "Optical oxygen sensors based on the triplet state quenching of metal porphyrins", Third international conference on porphyrins and phthalocyanines, Orleans, July 2004.

[23] 水野哲孝, 「新規な炭化水素の選択酸化反応系の開拓」, 第37回酸化反応討論会, 大阪, 2004年11月.

[24] 山口和也, 「Ru(OH)_x/Al₂O₃を用いた環境調和型触媒反応系の開発」, 第1回触媒相模セミナー, 神奈川, 2004年11月.

[25] 吉澤一成, 「量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ」, 日本コンピューター化学会, 広島大学東広島キャンパス, 2003年10月.

[26] 吉澤一成, 「分子ナノワイヤーのトンネル電流に関する研究」, 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト, 九州大学箱崎キャンパス(福岡), 2004年3月.

② 口頭発表 (国内会議100件、国際会議3件)

[1] 山口修平, 山口和也, 水野哲孝, "銅二置換シリコタングステートの合成とキャラクターゼーション", 第87回日本化学会春季年会, 大阪, 2007年3月.

[2] 土田和孝, 山口修平, 山口和也, 水野哲孝, "新規ジルコニウム置換ポリオキソタングステートの合成とキャラクターゼーション", 第87回日本化学会春季年会, 大阪, 2007年3月.

[3] Aldes Lesbani, Chunjie Jiang, 河本 亮介, 内田さやか, 水野哲孝, "イオン性結晶 Cs₂[Cr₃O(OOCC₂H₅)₆(H₂O)₃]₂[α-SiW₁₂O₄₀]の親水性・疎水性分子の収着分離特性", 第87回日本化学会春季年会, 大阪, 2007年3月.

[4] 岡本啓吾, 伊藤健, 内田さやか, 水野哲孝, "ポリオキソメタレート-金属イオンナノ結

晶子の自己組織化機構の解明”, 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[5] 上原和洋, 笠井洸, 水野哲孝, “パラジウム超分子錯体によるポリオキソメタレート分子包摂能”, 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[6] 小笠原義之, 内田さやか, 水野哲孝, “マクロカチオン-ポリオキソメタレートイオン性結晶の収着水の状態解明”, 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[7] 小池剛, 山口和也, 水野哲孝, “担持水酸化ルテニウム触媒による MPV 型還元反応”, 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[8] 内田さやか, 河本 亮介, Aldes Lesbani, 水野哲孝, “イオン性結晶 $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ の合成と親水性・疎水性分子の分離回収機能”, 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[9] 梅本博仁, 稲見麻由子, Ihsanawati, 八波利恵, 福居俊昭, 熊坂 崇, 田中信夫, 中村 聡, アルカリキシラナーゼの触媒残基近傍に存在する塩橋の改変に基づく耐アルカリ性の強化, 日本農芸化学会 2007 年度大会, 東京, 2007 年 3 月.

[10] 瀬畑 真, 中村 聡, 福居俊昭, 超好熱菌キチン代謝遺伝子クラスターの転写制御解析, 日本農芸化学会 2007 年度大会, 東京, 2007 年 3 月.

[11] 廣田直樹, 羽田大樹, 松尾高稔, 池田亜希子, 八波利恵, 福居俊昭, 中村 聡, N 末端領域を植物フェレドキシンに置換した高度好塩菌フェレドキシンの性質検討, 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[12] 八波利恵, 羽鳥由信, 張 楊, 佐藤元亮, 折下圭太, 福居俊昭, 中村 聡, 高度好塩性古細菌キチナーゼに対する有機溶媒添加効果, 第 21 回キチン・キトサン・シンポジウム, 神戸, 2007 年 7 月.

[13] R. Kawamoto, A. Lesbani, S. Uchida, N. Mizuno, “Amphiphilic guest sorption of ionic crystal $\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ”, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Yonago, July 2006.

[14] N. Mizuno, A. Yoshida, K. Uehara, S. Hikichi, "Formation of S-Shaped Disilicoeicosatungstate (W20) and the Efficient Baeyer-Villiger Oxidation with Hydrogen Peroxide", Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, July 2006.

[15] 中川善直, 鎌田慶吾, 小谷美友紀, 山口和也, 水野哲孝, “ γ ケギン型バナジウム 2 置換ポリオキソタングステート触媒による過酸化水素を酸化剤としたオレフィンエポキシ化反応”, 第 53 回有機金属化学討論会, 大阪, 2006 年 9 月.

[16] 葛西潤, 中川善直, 内田さやか, 山口和也, 水野哲孝, “バナジウム二置換シリコタングステート固定化触媒による過酸化水素を酸化剤としたエポキシ化反応”, 第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月.

[17] 山口和也, 小笠原義之, 今後徹, 葛西潤, 小谷美友紀, 水野哲孝, “ジヒドロイミダゾリウムヒドロキシド修飾 SiO_2 触媒によるカルボニル化合物のシアノシリル化反応”, 第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月.

[18] 内田さやか, 河本亮介, 水野哲孝, “イオン性結晶の分子収着特性制御”, 第 56 回錯体化学討論会, 広島, 2006 年 9 月.

[19] 上原和洋, 笠井洸, 引地史郎, 水野哲孝, “パラジウム超分子錯体・ヘテロポリオキソメタレート有機・無機複合体の合成とその構造制御”, 第 56 回錯体化学討論会, 広島, 2006 年 9 月.

[20] 中川善直, 鎌田慶吾, 小谷美友紀, 山口和也, 水野哲孝, “ γ ケギン型バナジウム 2 置換ポ

リオキソタングステート触媒による過酸化水素を酸化剤としたオレフィンエポキシ化反応”, 第 39 回酸化反応討論会, つくば, 2006 年 11 月.

[21] 後藤友哉, 鎌田慶吾, 上原和洋, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「新規チタン二置換タングストケイ酸の合成と過酸化水素を用いたオレフィン・スルフィド類の酸化反応」, 第 97 回触媒討論会, 東京, 2006 年 3 月.

[22] 中川善直, 鎌田慶吾, 小谷美友紀, 山口和也, 水野哲孝, 「 γ -ケギン型バナジウム 2 置換ポリオキソタングステート触媒による過酸化水素を酸化剤としたオレフィンエポキシ化反応」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[23] 鎌田慶吾, 小谷美友紀, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「欠損型ポリオキシメタレートによる過酸化水素を酸化剤としたオレフィン類のエポキシ化反応」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[24] 河本亮介, 内田さやか, 水野哲孝, 「イオン性結晶 $A_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ の両親媒的分子収着特性とその制御」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[25] 吉田曉弘, 上原和洋, 引地史郎, 水野哲孝, 「Keggin 型二原子欠損型タングストケイ酸の二量化による新規酸化物クラスターの合成とその特異な酸塩基挙動」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[26] 葛西潤, 内田さやか, 山口和也, 水野哲孝, 「 $[\gamma-H_2SiV_2W_{10}O_{40}]^{4-}$ 固定化触媒による過酸化水素を酸化剤としたエポキシ化反応」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[27] 岡本啓吾, 内田さやか, 伊藤健, 水野哲孝, 「無機イオン性結晶 $M_3PW_{12}O_{40}$ の自己組織化」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[28] 小池剛, 松下光儀, 小谷美友紀, 品地敏, 山口和也, 水野哲孝, 「アルミナ担持水酸化ルテニウム触媒を用いたアリル型アルコールの異性化反応」, 日本化学会第 85 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.

[29] 田島健治, 谷口智則, 両角周平, 竹口昌之, 蒲池利章, 大倉一郎, 好熱性メタン資化細菌 *Methylocaldum* sp. T-025 株由来膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの精製とキャラクターゼーション, 第 98 回触媒討論会, 富山, 2007 年 9 月.

[30] 松本拓, 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎, EQCM 法を利用した Cytochrome c3 と Hydrogenase との複合体形成反応の解析, バイオ関連化学合同シンポジウム, 第 9 回バイオテクノロジー部会・第 9 回生命化学研究会合同シンポジウム), 京都, 2006 年 9 月.

[31] 深川聡子, 三瓶全次郎, 長尾由里, 松尾高稔, 深沢徹也, 遠藤きみ子, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡, キチナーゼ機能ドメインを利用したキチンを基盤とする組織培養用マトリックスの創製, 第 20 回キチン・キトサン・シンポジウム, 福井, 2006 年 8 月.

[32] 八波利恵, 松島純也, 遠藤きみ子, 森口 学, 深沢徹也, 福居俊昭, 松居 勉, 佐藤孝雄, 熊坂 崇, 田中信夫, 中村 聡, 好アルカリ性放線菌 *Nocardiosis* sp. F96 株キチナーゼの大腸菌での分泌発現におけるシグナルペプチドの役割, 第 20 回キチン・キトサン・シンポジウム, 福井, 2006 年 8 月.

[33] 阪田朋子, 高倉 淳, 宮久保博幸, 長田悠子, 和田理恵子, 高橋秀典, 八波利恵, 福居俊昭, 中村 聡, キチナーゼの不溶性基質分解活性に対するキシラン結合ドメインの寄与, 第 97 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月.

[34] 八波利恵, 羽鳥由信, 張 楊, 佐藤元亮, 折下圭太, 遠藤きみ子, 福居俊昭, 中村 聡, *Halobacterium salinarum* NRC-1 株キチナーゼ遺伝子の *Haloarcula japonica* における発現と置換え型酵素の性質検討, 第 21 回生体関連化学部会, 第 9 回バイオテクノロジー部会, 第 9

回生命化学研究会合同シンポジウム, 京都, 2006 年 9 月.

[35] 小泉直也, 増田澄子, 松島純也, 森口 学, 遠藤きみ子, 深沢徹也, 八波利恵, 福居俊昭, 中村 聡, 多糖結合ドメインを付加した好アルカリ性放線菌 β -1,3-グルカナーゼおよびキチナーゼの構築と性質検討, 第 21 回生体関連化学部会, 第 9 回バイオテクノロジー部会, 第 9 回生命化学研究会合同シンポジウム, 京都, 2006 年 9 月.

[36] 八波利恵, 羽鳥由信, 張 楊, 佐藤元亮, 折下圭太, 遠藤きみ子, 福居俊昭, 中村 聡, 高度好塩性古細菌が生産した組換え型キチナーゼの性質検討, 鹿児島大会第 36 回石油・石油化学討論会, 鹿児島, 2006 年 11 月.

[37] T. Kumasaka, G. Fibriansah, S. Masuda, S. Nakamura, "Crystal Structure of a Novel Family 16 Endo-beta -1,3-glucanase from *Nocardiosis* sp. F96", Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and the Crystallographic Society of Japan, Tsukuba, November 2006.

[38] 吉田曉弘, 上原和洋, 引地史郎, 水野哲孝, 「原子欠損タンゲストケイ酸の二量化による新規クラスターの生成と過酸化水素を酸化剤とする Baeyer-Villiger 酸化触媒特性」, 第 38 回酸化反応討論会, 札幌, 2005 年 11 月.

[39] 中川善直, 鎌田慶吾, 小谷美友紀, 山口和也, 水野哲孝, 「 γ -ケギン型バナジウム 2 置換ポリオキソタンゲストートのオレフィンエポキシ化触媒作用」, 第 55 回錯体化学討論会, 新潟, 2005 年 9 月.

[40] 内田 さやか, 河本亮介, 水野哲孝, 「イオン性結晶 $K_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ の両親媒的分子収着特性」, 第 55 回錯体化学討論会, 新潟, 2005 年 9 月.

[41] 上原和洋, 中尾英明, 上原和洋, 水野哲孝, 「細孔構造を有するパラジウム錯体カチオン-ヘテロポリアニオン複合体の吸着特性」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[42] 松下光儀, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「 $Ru(OH)_x/Al_2O_3$ 触媒を用いた水中での 2-ナフトール、フェノール類の不均一系酸化的カップリング反応」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[43] 後藤友哉, 鎌田慶吾, 上原和洋, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「 γ -Keggin 型 Ti_2 置換タンゲストケイ酸の合成と過酸化水素を酸化剤としてオレフィンのエポキシ化反応」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[44] 峯崎琢也, 国定直行, 持田勲, 引地史郎, 水野哲孝, 「ペルオキソ錯体を前駆体とした新規タンゲスト担持触媒の調製」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[45] 田中俊幸, 赤塚威夫, 河本亮介, 内田さやか, 引地史郎, 水野哲孝, 「多価カチオン性遷移金属錯体ポリオキソメタレート複合体超微粒子の合成と固体触媒への応用」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[46] 中川佑歌子, 吉村真幸, 引地史郎, 水野哲孝, 「鉄二置換シリコタンゲストートの酸化触媒反応機構の検討」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[47] 河本亮介, 内田さやか, 水野哲孝, 「 $[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]^+ - [\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ イオン性複合体の両親媒的分子収着特性の分光学的検討」, 第 95 回触媒討論会, 東京, 2005 年 3 月.

[48] 吉田曉弘, 中川佑歌子, 吉村真幸, 上原和洋, 引地史郎, 水野哲孝, 「二原子欠損型タンゲストケイ酸の縮合による新規触媒の合成とその反応特性」, 第 95 回触媒討論会, 東京, 2005 年 3 月.

[49] 小池剛, 松下光儀, 小谷美友紀, 品地敏, 山口和也, 水野哲孝, 「 $Ru(OH)_x/Al_2O_3$ 触媒による選択的水素移行反応」, 第 96 回触媒討論会, 熊本, 2005 年 9 月.

[50] 山口和也, 鎌田慶吾, 松下光儀, 水野哲孝, 「 $Ru(OH)_x/Al_2O_3$ 触媒を用いた水中での 2-

ナフトール類の酸化カップリング反応」, 第 96 回触媒討論会, 熊本, 2005 年 9 月.

[51] 鈴木真史, 宮地輝光, 田島健治, 蒲池利章, 大倉一郎, 「M. trichosporium OB3b 由来膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの活性中心に関する研究」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[52] 斉藤貴史, 小倉俊一郎, 蒲池利章, 大倉一郎, 「光線力学治療のための細胞内亜鉛プロトポルフィリンの誘導」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[53] 志和木知子, 後藤亮平, 蒲池利章, 大倉一郎, 「均一系光水素発生に対するチトクローム c3 の効果」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[54] 本間俊之, 川太規之, 山内一輝, 田島健治, 蒲池利章, 大倉一郎, 「メタン資化細菌のメタンモノオキシゲナーゼ活性に対する銅結合性ペプチドの影響」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[55] 鶴田敦大, 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎, 「疎水性ポルフィリン包括両親媒性ビオローゲンの光化学的性質」, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.

[56] 内田さやか, 水野哲孝, 「ポリオキシメタレート複合体の選択的分子収着特性とその応用」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[57] 山口和也, 松下光儀, 水野哲孝, 「Ru(OH)_x/Al₂O₃ 触媒を用いたニトリル類の選択的水和反応」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[58] 中川善直, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「バナジウム 2 置換ポリオキソタンゲストレート触媒による過酸化水素を酸化剤としたオレフィンのエポキシ化反応機構」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[59] 峯崎琢也, 国定直行, 持田勲, 引地史郎, 水野哲孝, 「ペルオキソ錯体を前駆体とした新規タンゲストン担持触媒の調製」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[60] 吉田知恵, 内田さやか, 山口和也, 水野哲孝, 「タンゲストンペルオキソ錯体固定化触媒による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」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[61] 葛西潤, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「Ru/Al₂O₃ 触媒による分子状酸素を酸化剤とする芳香族炭化水素類の選択酸化反応」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[62] 後藤友哉, 鎌田慶吾, 上原和洋, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「γ-Keggin 型 Ti₂ 置換タンゲストケイ酸による過酸化水素を酸化剤としたオレフィン類のエポキシ化反応」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[63] 小笠原義之, 内田さやか, 水野哲孝, 「in-situ IR 分光法によるポリオキシメタレート複合体の収着分子の状態解明」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[64] 上原和洋, 中尾英明, 引地史郎, 水野哲孝, 「金属錯体カチオン-ポリオキシメタレート複合体と架橋配位子からなる有機, 無機複合体の創製とその細孔構造制御」, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本, 2004 年 9 月.

[65] 河本亮介, 内田さやか, 水野哲孝, 「多孔性ポリオキシメタレート複合体の両親媒的分子収着特性の解析」, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本, 2004 年 9 月.

[66] 吉田曉弘, 中川佑歌子, 上原和洋, 引地史郎, 水野哲孝, 「Keggin 型 2 原子欠損ポリオキシメタレートの縮合による構造変化と触媒機能」, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本, 2004 年 9 月.

[67] 内田さやか, 河本亮介, 赤塚威夫, 引地史郎, 水野哲孝, 「ドーソン型ポリオキシメタ

レート複合体の構造制御と選択的分子収着特性」, 第 20 回ゼオライト研究発表会, 大阪, 2004 年 11 月.

[68] 葛西潤, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「分子状酸素を酸化剤とした $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒による芳香族炭化水素類の選択酸化反応」, 第 37 回酸化反応討論会, 大阪, 2004 年 11 月.

[69] 葛西潤, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「水酸化ルテニウム担持アルミナ触媒による分子状酸素を酸化剤とする芳香族炭化水素類の選択酸化反応」, 第 34 回石油, 石油化学討論会, 松山, 2004 年 11 月.

[70] 内田さやか, 水野哲孝, 「イオン結晶 $\text{Cs}_5[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ の形状選択的水吸着特性とその応用」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[71] 河本亮介, 内田さやか, 引地史郎, 水野哲孝, 「イオン結晶 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCR})_6(\text{L})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ の親水性, 疎水性制御」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[72] 品地敏, 山口和也, 水野哲孝, 「バナジウム置換リンモリブデン酸を触媒とした分子状酸素によるアダマンタンの選択酸化反応」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[73] 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「欠損型タングストケイ酸による過酸化水素を酸化剤としたジエン類の位置選択的エポキシ化反応」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[74] 山口和也, 鎌田慶吾, 引地史郎, 水野哲孝, 「 $[\{\text{W}(=\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^2$ による過酸化水素を酸化剤とする水中でのアリル型アルコールのエポキシ化反応」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[75] 松下光儀, 山口和也, 水野哲孝, 「 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた水中でのニトリル類の選択的水和反応」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[76] 鎌田慶吾, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「水溶媒中での過酸化水素を酸化剤としたアリルアルコール類の高効率エポキシ化反応」, 第 9 3 回触媒討論会, 豊中, 2004 年 3 月.

[77] 木原直樹, 蒲池高志, 塩田淑仁, 吉澤一成, 「ドーパミン β -モノオキシゲナーゼによるドーパミン水酸化に関する理論的研究」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[78] 安永真, 塩田淑仁, 蒲池高志, 仲章伸, 石川満夫, 「シラシクロブテンの開環反応に関する理論的研究」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[79] 近藤正一, 塩田淑仁, 吉澤一成, 「シクロブタジエンのスピントランス移動に関する研究」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[80] 塩田淑仁, 吉澤一成, 「フェニルアラニンヒドロキシラーゼに関する理論的研究」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[81] 蒲池高志, 吉澤一成, 虎谷哲夫, 「ジオールデヒドラターゼの反応機構に関する理論的研究; 活性中心におけるアミノ酸残基の触媒機能解明」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[82] 濱山慎也, 近藤正一, 多田朋史, 吉澤一成, 「ポルフィリン分子ワイヤーの量子輸送過程に関する理論的研究」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[83] 野崎大二郎, 多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成, 「ナノスター dendrimer の集光過程に関する分子軌道理論的研究」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[84] 多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成, 「分子ワイヤーの量子輸送過程に関する理論的研究」,

日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[85] 蒲池利章, 宮地輝光, 大倉一郎, 「Methylosinus trichosporium OB3b 由来のメタン水酸化反応に関わる電子伝達タンパク質」, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.

[86] 蒲池利章, 山内一輝, 川太規之, 本間俊之, 大倉一郎, 「メタン資化細菌由来の銅結合性ペプチドの性質」, 材料学会, 2004 年 10 月.

[87] 後藤亮平, 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎, 「ビビオローゲン結合型疎水性ポルフィリンを用いた光水素発生」, 化学討論会, 2004 年 11 月.

[88] 蒲池利章, 宮地輝光, 鈴木真史, 大倉一郎, 「M. trichosporium OB3b 由来メタンモノオキシゲナーゼの精製と性質」, 酸化反応討論会, 2004 年 11 月.

[89] 蒲池利章, 宮地輝光, 大倉一郎, 「膜結合型メタンモノオキシゲナーゼへの電子伝達について」, 石油学会, 2004 年 11 月.

[90] 根岸洋, 蒲池利章, 大倉一郎, 「発光を用いた Stationary Quenching 法の開発」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[91] 後藤亮平, 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎, 「ビスビオローゲン結合型疎水性ポルフィリンを用いた光水素発生」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[92] 溝上康弘, 小倉俊一郎, 蒲池利章, 大倉一郎, 「担癌マウス血漿中のポルフィリンの測定」, 日本化学会第 84 春季年会, 西宮, 2004 年 3 月.

[93] 鎌田慶吾, 米原宏司, 住田康隆, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「新規欠損型タンゲストケイ酸による過酸化水素を酸化剤としたオレフィン類のエポキシ化反応」, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003 年 9 月.

[94] 工藤直, 山口和也, 水野哲孝, 「アルコール選択酸化担持 Ru 触媒の新規な調製法の開発」, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003 年 9 月.

[95] 山口和也, 水野哲孝, 「Ru/Al₂O₃ 触媒を用いた分子状酸素を酸化剤とするアミン類の選択酸化反応」, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003 年 9 月.

[96] 中川善直, 水野哲孝, 「バナジウム置換ポリオキソタンゲスト状態触媒による非共役ジエンの位置選択的エポキシ化」, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003 年 9 月.

[97] 吉田暁弘, 内田さやか, 水野哲孝, 「ポリオキソメタレート化合物に吸着されたメタール分子のダイナミクス解析」, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003 年 9 月.

[98] 内田さやか, 赤塚威夫, 引地史郎, 水野哲孝, 「クロム 3 核錯体-ポリオキソメタレート複合体の構造制御」, 第 53 回錯体化学討論会, 山形, 2003 年 9 月.

[99] 赤塚威夫, 上原和洋, 内田さやか, 引地史郎, 水野哲孝, 「コバルト tacn 錯体-ポリオキソメタレート複合体の合成とその炭化水素分子の吸着特性」, 第 53 回錯体化学討論会, 山形, 2003 年 9 月.

[100] 上原和洋, 引地史郎, 水野哲孝, 「遷移金属トリアザシクロノナン二核錯体を有するヘテロポリ化合物の合成と特性」, 第 53 回錯体化学討論会, 山形, 2003 年 9 月.

[101] 鎌田慶吾, 米原宏司, 住田康隆, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「欠損型タンゲストケイ酸 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ による過酸化水素を酸化剤としたオレフィン類の高効率エポキシ化反応」, 第 36 回酸化反応討論会, 横浜, 2003 年 10 月.

[102] 吉澤一成, 塩田淑仁, 湯村尚史, 蒲池高志, 「量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ」, 第 36 回酸化反応討論会, 横浜, 2003 年 10 月.

[103] 鈴木真史, 宮地輝光, 蒲池利章, 大倉一郎, 「*Methylosinus trichosporium* OB3b 由来膜結合型メタンモノオキシゲナーゼへの基質添加効果」, 第 33 回石油, 石油化学討論会, 大阪, 2003 年 11 月.

③ ポスター発表 (国内会議 40 件、国際会議 32 件)

[1] N. Mizuno, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, "Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate [γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻", 1st Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry and the 7th Annual Green and Sustainable Chemistry Symposium, Tokyo, March 2007.

[2] H. Umemoto, M. Inami, Ihsanawati, R. Yatsunami, T. Fukui, T. Kumasaka, N. Tanaka, S. Nakamura, "Mutational analysis of an alkaline xylanase: Improvement of alkaliphily by modifying a salt bridge network adjacent to the catalytic residues", 1st Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry and the 7th Annual Green and Sustainable Chemistry Symposium, Tokyo, March 2007.

[3] 小谷美友紀, 小池剛, 山口和也, 水野哲孝, "マグネタイト担持水酸化ルテニウム触媒によるアルコール、アミンの酸素酸化およびカルボニル化合物の還元反応", 第 87 回日本化学会春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

[4] 中峯由香子, 崎濱由梨, 鈴木麻美絵, 深沢徹也, 安達 渉, 八波利恵, 福居俊昭, 竹中章郎, 中村 聡, *Bacillus* sp. K17 株由来ファミリー 8 / サブクラス II キトサナーゼのサブサイトの同定, 第 21 回キチン, キトサン, シンポジウム, 神戸, 2007 年 7 月.

[5] 前田聖恵, 小泉直也, 遠藤きみ子, 深沢徹也, 八波利恵, 福居俊昭, 中村 聡, キチン結合ドメインを付加した好アルカリ性放線菌由来ファミリー 18 キチナーゼの性質検討, 第 21 回キチン, キトサン, シンポジウム, 神戸, 2007 年 7 月.

[6] A. Lesbani, R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, "Control of Hydrophilicity/Hydrophobicity in Ionic Crystal of A₂[Cr₃O(OOCC₂H₅)₆(H₂O)₃]₂[α -SiW₁₂O₄₀] (A = K, Cs)", 第 56 回錯体化学討論会, 広島, 2006 年 9 月.

[7] R. Goto, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Photoinduced hydrogen evolution via photoexcited singlet state of hydrophobic Porphyrin", XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto, April 2006.

[8] 田嶋健治, 両角周平, 谷口智則, 蒲池利章, 大倉一郎, "好熱性メタン資化細菌 *Methylocaldum* sp. T-025 株由来膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの性質", 第 56 回錯体化学討論会, 広島, 2006 年 9 月.

[9] 大竹潤, 三瓶全次郎, 長尾由里, 崎濱由梨, 深沢徹也, 深川聡子, 遠藤きみ子, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡, "ドメインシャプリングを施した好アルカリ性 *Bacillus* sp. J813 株ファミリー 18 キチナーゼの性質検討", 第 20 回キチン, キトサン, シンポジウム, 福井, 2006 年 8 月.

[10] Atsuhiko Tokita, Noriyuki Asakura, Toshiaki Kamachi, Ichiro Okura, "Photoinduced electron transfer in hydrophobic porphyrin to viologen", 13th International SPACC-CSJ Symposium, Sapporo, August 2006.

[11] 飯塚千佳世, 太田俊也, 山田晋也, 望月剛, 中村聡, "scFv 型抗 CRP 抗体の免疫測定法への応用", 分析化学会第 55 年会, 大阪, 2006 年 9 月.

[12] 山田晋也, 太田俊也, 飯塚千佳世, 難波靖治, 中村 聡, "ファージ提示法を用いた抗 CRP 抗体の作製とイムノクロマト法への応用", 第 21 回生体関連化学部会, 第 9 回バイオテクノロジー部会, 第 9 回生命化学研究会合同シンポジウム, 京都, 2006 年 9 月.

[13] 小泉直也, 増田澄子, 前田聖恵, 遠藤きみ子, 深沢徹也, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡, "好アルカリ性放線菌 β -1,3-グルカナーゼおよびキチナーゼへの多糖結合ドメイン付加による多糖

結合能の向上”, 酵素工学研究会第 55 回講演会, 東京, 2006 年 10 月.

[14] 大竹潤, 三瓶全次郎, 長尾由里, 崎濱由梨, 深沢徹也, 深川聡子, 遠藤きみ子, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡, “好アルカリ性バシラス属細菌キチナーゼのドメインシャプニングと変異型酵素の性質検討” 酵素工学研究会第 55 回講演会, 東京, 2006 年 10 月.

[15] 羽鳥由信, 佐藤元亮, 折下圭太, 張 楊, 八波利恵, 遠藤きみ子, 福居俊昭, 中村聡, “高度好塩性古細菌由来組換え型 キチナーゼの活性に及ぼす有機溶媒の効果”, 酵素工学研究会第 55 回講演会, 東京, 2006 年 10 月.

[16] 高倉淳, 阪田朋子, 宮久保博幸, 長田悠子, 和田理恵子, 梅本博仁, 高橋秀典, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡, “アミノ酸置換を導入した CBM ファミリー36 キシラン結合ドメインの性質検討” 酵素工学研究会第 55 回講演会, 東京, 2006 年 10 月.

[17] 瀬畑真淳, 中村聡, 福居俊昭, “超好熱菌キチン代謝遺伝子クラスターの転写制御解析”, 酵素工学研究会第 55 回講演会, 東京, 2006 年 10 月.

[18] 阪田朋子, 高倉淳, 宮久保博幸, 長田悠子, 和田理恵子, 高橋秀典, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡, “アミノ酸置換によるキシラン結合ドメインの結合能向上”, 第 33 回核酸化学シンポジウム, 大阪, 2006 年 11 月.

[19] H. Matsumoto, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, “EQCM measurement of the electron transfer complex formation between Cytochrome c3 and Hydrogenase”, 第 21 回バイオハイブリッド研究会, 2006 年 11 月.

[20] T. Minezaki, S. Tamai, S. Hikichi, N. Mizuno, “Synthesis and characterization of novel supported catalysts by using the anionic peroxometal complex precursors”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[21] S. Uchida, R. Kawamoto, T. Akatsuka, S. Hikichi, N. Mizuno, “Structures and Sorption Properties of Zeotype Ionic Crystals of Macrocation-Dawson-type Polyoxometalates”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[22] K. Uehara, H. Nakao, R. Kawamoto, S. Uchida, S. Hikichi, N. Mizuno, “Synthesis and characterization of nano-composites of polyoxometalate with cationic transition metal complexes”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[23] R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, “Amphiphilic Guest Sorption of $K_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ Ionic Crystal”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[24] A. Yoshida, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, “Synthesis, Characterization, and Catalysis of Novel Eicosatungstate (W_{20}) Polyoxometalate”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.

[25] K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, “Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by $[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]^{4-}$ ”, 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.

[26] S. Shinachi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, “Nitration of alkanes with nitric acid by vanadium-substituted polyoxometalates”, 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.

[27] Y. Goto, K. Kamata, K. Uehara, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, “Synthesis, structural characterization, and catalytic performance of dititanium-substituted γ -Keggin silicotungstate”, 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 2005.

[28] T. Tanaka, T. Akatsuka, R. Kawamoto, S. Uchida, S. Hikichi, N. Mizuno, “Preparation of polycationic transition metal complex – polyoxometalate hybrid particles and their application to H_2O_2 -based heterogeneous epoxidation”, 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo,

September 2005.

- [29] 山口和也, 鎌田慶吾, 松下光儀, 水野哲孝, 「アルミナ担持水酸化ルテニウム触媒による水中での 2-ナフトール類の酸化カップリング反応」, 第 52 回有機金属化学討論会, 京都, 2005 年 9 月.
- [30] K. Yamaguchi, N. Mizuno, “Heterogeneous H₂O₂-based Epoxidation by Peroxotungstate Immobilized on Ionic Liquid-modified Silica”, 9th International Symposium Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, Germany, July 2005.
- [31] 深川聡子, 三瓶全次郎, 長尾由里, 松尾高稔, 深沢徹也, 遠藤きみ子, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡 「好アルカリ性 *Bacillus* sp. J813 株ファミリー 18 キチナーゼに存在するキチン結合ドメインの組織培養用マトリックスへの応用」 第 19 回キチン, キトサン, シンポジウム, 千葉, 2005 年 8 月.
- [32] 松島純也, 遠藤きみ子, 森口学, 深沢徹也, 八波利恵, 福居俊昭, 松井勉, 佐藤孝雄, 熊坂崇, 田中信夫, 中村聡 「好アルカリ性 *Nocardioopsis* sp. F96 株ファミリー 18 キチナーゼの触媒機構ならびに大腸菌における菌体外分泌機構」 第 19 回キチン, キトサン, シンポジウム, 千葉, 2005 年 8 月.
- [33] 大竹潤, 三瓶全次郎, 長尾由里, 崎濱由梨, 深沢徹也, 深川聡子, 遠藤きみ子, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡 「好アルカリ性 *Bacillus* sp. J813 株ファミリー 18 キチナーゼの触媒残基近傍に酸性アミノ酸を導入した変異型酵素の性質検討」 第 19 回キチン, キトサン, シンポジウム, 千葉, 2005 年 8 月.
- [34] 羽鳥由信, 佐藤元亮, 折下圭太, 八波利恵, 遠藤きみ子, 福居俊昭, 中村聡 「高度好塩性古細菌 *Halobacterium* sp. NRC-1 株ファミリー 18 キチナーゼの機能ドメイン解析」 第 19 回キチン, キトサン, シンポジウム, 2005 年 8 月.
- [35] 朝倉則行, 後藤亮平, 蒲池利章, 大倉一郎 「疎水性ポルフィリンの光励起一重項を利用した光水素発生反応」 第 20 回生体機能関連化学シンポジウム, 名古屋, 2005 年 9 月.
- [36] 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎 「EQCM 法を利用したシトクロム *c3* の電子プール機構の解明」 第 55 回錯体化学討論会, 新潟, 2005 年 9 月.
- [37] 小泉直也, 増田澄子, 松島純也, 森口学, 遠藤きみ子, 深沢徹也, 八波利恵, 福居俊昭, 中村聡 「多糖結合ドメインを付加した好アルカリ性放線菌 β -1, 3-グルカナーゼおよびキチナーゼの性質検討」 酵素工学研究会第 53 回講演会, 東京, 2005 年 10 月.
- [38] T. Saito, S. Ogura, T. Kamachi, I. Okura, “Intracellular formation of zinc protoporphyrin in mitochondria and its photodynamic effect”, 12th International SPACC-CSJ Symposium, Tianjin, China, July 2005.
- [39] T. Honma, N. Kawata, K. Yamauchi, K. Tabata, T. Kamachi, I. Okura, “The effect of copper chelating peptide on methane monooxygenase activity in *M. trichosporium* OB3b”, 12th International SPACC-CSJ Symposium, Tianjin, China, July 2005.
- [40] N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, “Monitoring of alternating ES complexes formation between cytochrome *c3* and hydrogenase by highly sensitive EQCM technique”, 12th International conference on Biological Inorganic chemistry, Michigan, U.S.A., July 2005.
- [41] S. Iida, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, “Role of positive charge around heme IV in cytochrome *c3* on the interaction with hydrogenase”, 12th International conference on Biological Inorganic chemistry, Michigan, U.S.A., July 2005.
- [42] T. Kosaka, T. Ozawa, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, “Molecular Cloning of Transducer Gene *hjtB* from Extremely Halophilic Archaeon *Haloarcula japonica*”, 第 4 回国際核酸化学シンポジウム, Fukuoka, Japan, September 2005.

- [43] K. Tabata, M. Suzuki, A. Miyaji, T. Kamachi, I. Okura, "Effect of inhibitors on particulate methane monooxygenase from *M. trichosporium* OB3b", 5th World Congress on Oxidation Catalyst, Sapporo, Japan, September 2005.
- [44] N. Koizumi, S. Masuda, J. Matsushima, M. Moriguchi, K. Endo, T. Fukazawa, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Domain Shuffling Beta-1,3-Glucanase and Chitinase from Alkaliphilic *Nocardiopsis* sp. F96: Construction and Characterization of Mutants with Additional Carbohydrate-binding Domains", Extremophiles 2006, Japan, November 2005.
- [45] S. Fukagawa, Z. Sampei, Y. Nagao, T. Matsuo, K. Endo, T. Fukazawa, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Functional Analysis of RGD-Fused Chitin-Binding Domain of Chitinase J from Alkaliphilic *Bacillus* sp. Strain J813", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [46] H. Otake, Z. Sampei, Y. Nagao, T. Fukazawa, Y. Sakihama, S. Fukagawa, K. Endo, R. Yatsunami, T. Fukui, S. Nakamura, "Mutational Analysis of Chitinase J from Alkaliphilic *Bacillus* sp. Strain J813: Introduction of Additional Acidic Amino Acids", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [47] Y. Hatori, M. Sato, K. Orishimo, R. Yatsunami, K. Endo, T. Fukui, S. Nakamura, "Expression of the Gene Encoding Chitinase N1 from *Halobacterium* sp. Strain NRC-1 in *Haloarcula japonica*", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [48] K. Tabata, S. Morozumi, T. Kamachi, I. Okura, "Characterization of methane monooxygenase from thermophilic methanotroph *Methylocaldom* sp. T-125", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [49] S. Iida, N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Identification of interaction site of cytochrome *c3* for hydrogenase", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [50] T. Shiwaki, R. Goto, T. Kamachi, I. Okura, "Photoinduced hydrogen evolution using hydrogenase and cytochrome *c3*", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [51] N. Asakura, T. Kamachi, I. Okura, "Monitoring of alternating ES complexes formation between cytochrome *c3* and hydrogenase by highly sensitive EQCM technique" International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., December 2005.
- [52] N. Mizuno, M. Matsushita, K. Yamaguchi, "Green Heterogeneous Hydration of Nitriles to Amides in Water", 13th International Congress on Catalysis, Paris, July 2004.
- [53] K. Yamaguchi, K. Kamata, N. Mizuno, "Green, Efficient Epoxidation of Allylic Alcohols with H₂O₂ in Water Catalyzed by Dinuclear Peroxotungstate", 13th International Congress on Catalysis, Paris, July 2004.
- [54] 三好泰之, 内田さやか, 河本亮介, 水野哲孝, 「アルミニウムポリカチオンを用いた新規無機複合体の合成とその触媒作用」, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本, 2004 年 9 月.
- [55] 田中俊幸, 上原和洋, 引地史郎, 水野哲孝, 「新規アニオン性ポレート配位子を用いたコバルト錯体の合成と無機酸化物への固定化の検討」, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本, 2004 年 9 月.
- [56] 鎌田慶吾, 山口和也, 引地史郎, 水野哲孝, 「二核タングステンペルオキシ錯体による過酸化水素を酸化剤とした水中でのアリルアルコール類のエポキシ化反応」, 第 51 回有機金属化学討論会, 東京, 2004 年 10 月.
- [57] 葛西潤, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, 「水酸化ルテニウム担持アルミナ触媒による分子状酸素を酸化剤とする芳香族炭化水素類の選択酸化反応」, 第 34 回石油, 石油化学討論会, 松山, 2004 年 11 月.

- [58] 品地敏, 山口和也, 水野哲孝, 「ポリオキシメタレートを触媒とした硝酸によるアルカン類のニトロ化反応」, 高難度選択酸化反応研究会第7回シンポジウム: 選択酸化と水素/酸素/過酸化水素, 東京, 2004年11月.
- [59] 小倉俊一郎, 矢崎恵子, 山口和喜, 蒲池利章, 大倉一郎, 「ポリ-L-リジン結合型クロリン e6 の HeLa 細胞に対する光毒性」, 第23回光が関わる触媒化学シンポジウム, 2004年6月.
- [60] T. Kamachi, K. Mochizuki, N. Asakura, I. Okura, “Optical oxygen sensing based on the stationary state quenching of triplet-triplet absorption.”, 10th International meeting on chemical sensor, July 2004.
- [61] 蒲池利章, 朝倉則行, 望月香良, 大倉一郎, 「Stationary Quenching 法による酸素センサーの物性評価」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 2004年9月.
- [62] 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎, 「EQCM 法を利用したチトクローム c3 の電子移動制御機構の解析」, 第19回生体機能関連化学シンポジウム, 2004年10月.
- [63] T. Kamachi, A. Miyaji, M. Suzuki, I. Okura, “Purification and properties of copper containing methane monooxygenase from *M. trichosporium* OB3b”, SPACC11, November 2004.
- [64] 河本亮介, 内田さやか, 引地史郎, 水野哲孝, 「カチオン性遷移金属錯体-ポリオキシメタレート複合体の構造制御とその両親媒的分子吸着特性」, 第53回錯体化学討論会, 山形, 2003年9月.
- [65] 峯崎琢也, 上原和洋, 内田さやか, 引地史郎, 水野哲孝, 「カチオン性遷移金属錯体-ポリオキシメタレート複合体の構造制御と分子吸着特性」, 第53回錯体化学討論会, 山形, 2003年9月.
- [66] 瀧口順子, 内田さやか, 水野哲孝, 「新規酸化反応系の開発を目指したバナジウム置換型ポリオキシメタレートの創製」, 第53回錯体化学討論会, 山形, 2003年9月.
- [67] 松下光儀, 山口和也, 水野哲孝, 「ヘテロポリ酸を触媒とした分子状酸素によるアルカン類の選択酸化反応」, 第36回酸化反応討論会, 横浜, 2003年10月.
- [68] 山内一輝, 川太規之, 宮地輝光, 蒲池利章, 大倉一郎, 「*M. trichosporium* OB3b 由来銅結合ペプチドの性質」, 第1回生体機能関連化学, バイオテクノロジー部会合同シンポジウム, 熊本, 2003年10月.
- [69] 上山陽弘, 飯田慎, 朝倉則行, 蒲池利章, 大倉一郎, 「チトクローム c3 とヒドロゲナーゼとの水素吸収反応における複合体形成反応」, 第1回生体機能関連化学, バイオテクノロジー部会合同シンポジウム, 熊本, 2003年10月.
- [70] 矢崎恵子, 小倉俊一郎, 山口和喜, 蒲池利章, 大倉一郎, 「ポリ-L-リジン結合型クロリン e6 の調製と HeLa 細胞への取り込み」, 第1回生体機能関連化学, バイオテクノロジー部会合同シンポジウム, 熊本, 2003年10月.
- [71] 蒲池利章, 望月香良, 朝倉則行, 大倉一郎, 「Stationary Quenching 法を用いた酸素センシング素子の評価」, 第47回日本学会材料研究連合講演会, 京都, 2003年10月.
- [72] 蒲池利章, 宮地輝光, 大倉一郎, 「酸化反応メタン酸化細菌のメタン水酸化反応に関する電子伝達タンパク質」, 第36回酸化反応討論会, 横浜, 2003年10月.

(4)特許出願
特になし。

(5)受賞等

①受賞

- (1) 水野哲孝, 昭和シェル環境研究成果賞 “天然ガスを原料とする新しい触媒反応系の開発” (2005).
- (2) 水野哲孝, 日産科学賞 “構造, 機能の精密制御による高性能環境触媒の開発” (2006).
- (3) 大倉一郎, 石油学会賞, “生物工学的手法によるメタノール生産ならびに光水素発生プロセスの開発”(2007).
- (4) 水野哲孝, グリーンサステイナブルケミストリー賞 “精密制御された金属酸化物クラスター触媒による選択的酸化反応系の開発” (2008)

②新聞報道

- (1) 日経産業新聞 (10 面), ”過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化触媒開発”, 2003 年 5 月.

③その他

特になし。

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

(酸触媒グループ)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2004年6月12日-13日	奥原チーム酸触媒グループ内の研究打ち合わせ	北海道大学	6	研究の進捗状況と今後の方針を議論した
2004年11月13日	奥原チーム酸触媒グループ内の研究打ち合わせ	北海道大学	6	研究の進捗状況と今後の方針を議論した
2005年2月8日	奥原チーム酸触媒グループ内の研究打ち合わせ	北海道大学	5	研究の進捗状況と今後の方針を議論

(酸化触媒グループ)

特になし

8 研究成果の展開

(酸触媒グループ)

- (1)他の研究事業への展開
特記事項なし。

- (2)実用化に向けた展開

北海道大サブグループで見出されたヘテロポリ酸塩ナノ微粒子ハイブリッド水中固体酸による化学合成は、数社からの引き合いがあり、実際に企業との共同研究が2件立ちあがった。

広島大サブグループで見出されたメソポーラスシリカと微粒子複合体の研究成果を元に、企業との共同研究が2件立ちあがった。

いずれも、すぐに企業化につながるフェーズにはないが、今後の展開を期待している。

(酸化触媒グループ)

- (1)他の研究事業への展開

「科学研究費補助金特定領域研究(2)」多核遷移金属活性点と反応場の制御による選択酸化触媒の開発(代表:碓屋隆雄)に参画。

(2)実用化に向けた展開

「キーテクノロジー・材料を中心とした融合新分野研究開発」、ナノ環境機能触媒の開発(代表：堂免一成)に参画し、実用化に向けて展開した産学連携研究を行っている。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(酸触媒グループ)

(1)領域内の活動とその効果

北海道大サブグループが行っているヘテロポリ酸塩の構造解析に関して、明確な結晶構造をもつ複合酸化物の合成とその構造解析に優れる八嶋チーム上田グループとの共同研究が進行している。

(2)領域横断的活動とその効果

特記事項なし。

(酸化触媒グループ)

(1)領域内の活動とその効果

特になし。

(2)領域横断的活動とその効果

特になし。

10 研究成果の今後の貢献について

(酸触媒グループ)

(1)科学技術の進歩が期待される成果

本研究を通じて、学問的もしくは科学技術の進歩が期待される成果がいくつかあがっている。以下に列記する。

- ・担持ヘテロポリ酸の酸性質を評価する手法が開発されたことにより、担持ヘテロポリ酸の触媒作用の定量的な理解が進むと期待される。
- ・ヘテロポリ酸塩ナノ微粒子を担体上に固定化して溶解性を抑制するとともに、触媒のハンドリング性を向上させる手法は新しいコンセプトであり、同様の問題を抱える他の系への応用展開が期待される。
- ・ Ag_n^+ による CH_4 からのヒドリドの引き抜きによって引き起こされるメタン活性化は、新規な活性化メカニズムであり、今後の学問的進展とともに炭素資源としてのメタンの有効利用を開くと期待される。
- ・これまで定量的な評価が難しいとされた固体超強酸の酸性質を測定する手法をいくつか開発することができた。今後は、これらを使った種々の固体超強酸の酸強度分布測定を通して、固体超強酸の理解が大きく進展すると期待される。
- ・疎水ナノ反応場にヘテロポリ酸活性点を複合化した新しいタイプの水中固体酸の研究を通じて、疎水ナノ空間が特殊反応場として作用することが分かった。有機修飾ナノ空間の反応場としての特異な性質として、今後の学術的な研究につながるものと期待される。
- ・酸化物微粒子をメソポーラスシリカに直接複合化した新しいタイプのナノ複合体を開発した。酸化物微粒子として酸化チタンを使用した場合は、水中有機分子の分子選択的光触媒となる。この新しいタイプの複合体は、既存の微粒子とメソポーラスシリカを容易に複合化することができる点で、極めて応用範囲の広い技術であり、今後の応用展開が期待される。

(2)社会・経済の発展が期待される成果

- ・水中でも高活性、水に溶解しない、沈降性が高いの3要素すべてをみたく水中固体酸を見出すことができた。これにより、硫酸法プロセスから固体酸プロセスへの転換の可能性が見えてきたと考えている。今後、企業との共同研究により、未踏であったヘテロポリ酸塩による液相不均一反応プロセスの実用化に繋がると考えている。
- ・プロピレンはナフサの熱分解法で製造されるが、東京工業大サブグループの成果は、1)メタンとエチレンとの反応、2)エチレンまたはエタノールの転化反応、によりプロピレンを製造できることを示した。これにより、石油資源に依存するプロピレン製造のための原料の割合を低減させることができる。特にエタノールは、バイオマス由来のエタノールを利用できるという利点を持つ。また、メタンをCOと水素、更にはこれらの原料からメタノールに変換せずに、そのまま利用できる可能性がある。更には、メタノールとエチレンとの反応によるプロピレン合成へと展開できる可能性を秘めている。

(酸化触媒グループ)

(1)科学技術の進歩が期待される成果

ポリオキソメタレートを出発物質としてナノ構造を制御したナノ酸化触媒系を構築する手法を開発したこと、これらの触媒が過酸化水素や分子状酸素による種々の高難度酸化反応を効率的に進行させることを示したことは、ナノ構造を厳密に制御することによりこれまでにない機能が創出できることを如実に物語っており、今後の選択酸化反応触媒設計に重要な指針を提供する点で学術的にも波及効果は大きいと確信している。

(2)社会、経済の発展が期待される成果

分子状酸素によるアルコール等の酸化反応に有効な固体触媒を見いだしたことは、真の意味での環境調和型化学プロセスにつながると考えており、今後、企業との連携などにより実用化へ展開していく。ポリオキソメタレートは日本で工業化された技術が数件あり、日本が世界をリードしている材料であり、工業化事例はほとんど酸触媒としての利用である。本研究成果により新分野であるポリオキソメタレートの液相酸化での実用化の足がかりができたと考えている。

11 結び

(酸触媒グループ)

本プロジェクト研究では、金属クラスタ、金属酸化物クラスタ、酸化物微粒子を触媒材料とする高機能触媒の開発を通じて、「余分な廃棄物を出さない先進的グリーン化学プロセスの創成」と「硝酸汚染地下水の無害化技術の確立」することを研究目標に設定した。前者については、S(IV)をヘテロ原子とする新規なヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸の薄層担持により二次元構造制御された担持ヘテロポリ酸触媒、ヘテロポリ酸塩を担体表面に固定化した新規ナノ複合体、疎水ナノ反応場内にヘテロポリ酸活性点を導入した新規複合体、酸化物微粒子とナノポーラス材料との直接複合化、ナノ反応場内の金属クラスタなどの開発し、それらを触媒とするグリーン化学合成プロセスが構築可能なことを示してきた。また、希ガス吸着法、ベンゾニトリル昇温脱離法などの固体酸性を評価する新規な手法の開発を通じて、これら固体酸触媒の触媒作用の理解も進めることができた。一方、後者に関しては、硝酸イオンを環境基準を満たすレベルにまで低減可能な、Cu-Pd合金クラスタを触媒とする2段法プロセス、また1段法除去を可能にするCu-Pd合金クラスタ触媒ならびにCu-Pd/AC触媒を開発し、当初目標を達成できたと考えている。また、本プロジェクトを遂行するなかで、いく人かの若手研究者が育ってきており、かれらの今後の活躍を期待したい。

(酸化触媒グループ)

以上、機能設計したポリオキソメタレート化合物を基盤とした、温和な反応条件で安全かつ安

価な過酸化水素もしくは分子状酸素といった酸化剤を用いた環境調和型酸化反応系の構築が可能であることを明らかにした。また、触媒活性点の幾何構造と反応活性との間に大きな相関があることを見出した。このことより触媒高性能化の方策としては“反応に有効かつ高選択的に機能する触媒活性点構造を意図的に構築する”ことが有効であると考えられる。また、ポリオキシメタレート固定化、固体化などによる不均一系触媒への展開も行った。さらに、当初目標には掲げていなかったが、上記の研究を行っていく中で、金属水酸化物を用いた触媒設計というこれまでになかった新分野も開拓でき、実用化もでき得る高機能固体触媒の開発にも成功した。また、研究以外にも本プロジェクトを通して多数の若手研究者の育成にも力を入れてきた。

12. 自己評価

(酸触媒グループ)

より強酸性を示すヘテロポリ酸の合成（一次構造）、薄層担持による二次元構造制御と定量解析、シリカとの複合化による三次元構造制御といった、酸化物クラスターの原子レベルからナノレベルまでの階層制御による高機能触媒の開拓とそれによるいくつかのグリーン化学合成を実証できたことは、本プロジェクトの研究目標をおおむね達成できたと自負している。また、当初の構想にはなかったナノポーラス空間の疎水場制御と活性点導入や酸化物ナノ粒子とナノポーラス材料との直接複合化など、ナノ構造制御触媒の新たな展開が期待できる芽がでてきたことも評価できる。これら、本研究で得られたナノ構造制御触媒を実用化研究ステージに上げることが、真にグリーンな化学合成プロセスの構築には必要であろう。

また、硝酸汚染地下水の無害化に関しては、本プロジェクト開始以前は環境基準を満たすレベルまでに硝酸イオン濃度を低減できる触媒および触媒プロセスは存在しなかったが、我々が見出した合金クラスターによる 2 段法プロセスおよび 1 段法除去を可能にする Cu-Pd 合金クラスター触媒ならびに Cu-Pd/AC 触媒のポテンシャルは高く、固体触媒法による硝酸汚染地下水浄化の実用化に向けた大きな一歩を踏み出せたと考えている。

(酸化触媒グループ)

「グリーンケミストリーの理念に則った環境調和型酸化反応プロセスの構築に向けた、触媒活性点の微細構造（サブナノ領域）から反応場空間（ナノスケール）まで構造制御に基づく高機能酸化触媒の創出」という、本研究が掲げる目標を概ね達成できたと自己評価している。本研究で得られた知見をフィードバックしつつ研究を展開していくことで、より難易度の高い酸化反応に対しても有効な実用的触媒反応系の開発が達成されるものと考えている。