

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760624

研究課題名(和文) 複核金属中心による相乗的分子活性化を利用した新規化学変換反応の開発

研究課題名(英文) Development of novel catalytic systems based on cooperative activation by multinuclear active centers

研究代表者

鎌田 慶吾 (KEIGO KAMADA)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40451801

研究成果の概要(和文)：銅二核構造を有する γ -Keggin 型シリコタングステート $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{Cu}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]^{4-}$ (I) がジアゾ化合物を用いたオレフィンのシクロプロパン化反応の良い触媒前駆体となることを見出した。種々のオレフィン類が効率的に対応するシクロプロパンへと変換可能であった。さらに、新規バナジウム二置換ホスホタングステート $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$ (II) が、過酸化水素を酸化剤とした環状アルカンのヒドロキシル化反応に対して、 $\geq 98\%$ のアルコール選択性、 $\geq 80\%$ の過酸化水素有効利用率を示した。

研究成果の概要(英文)：A dicopper-substituted γ -Keggin silicotungstate, $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu(II)}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]^{4-}$ (I), could act as an efficient precatalyst for the chemoselective cyclopropanation of olefins with diazo compounds. Various kinds of olefins were efficiently converted to the corresponding cyclopropane derivatives in good yields. In addition, a novel di-vanadium-substituted phosphotungstate, $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$ (II), could catalyze the stereospecific and selective hydroxylation of cyclic alkanes with H_2O_2 as a sole oxidant with $\geq 98\%$ selectivity to the corresponding alcohols and $\geq 80\%$ efficiency of H_2O_2 utilization.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |
| 2010年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス、構造・機能材料

1. 研究開始当初の背景

有機機能物質合成では、量論試剤を用いた試薬酸化・還元や酸・塩基量論反応を繰り返して多段で合成するため、目的生成物の量に対して副生廃棄物の量が極めて多い。化学合成プロセスにおけるグリーンケミストリーという観点から、これら副生廃棄物を軽減し、毒性の高い危険な試薬や溶媒を用いない触媒的手法を確立することが不可欠である。遷

移金属錯体は、有機配位子の電子的及び立体的性質によって金属中心の反応性を比較的容易に制御できるため、精密有機合成触媒として広く利用されている。一般的に、このような錯体触媒は単核の金属中心しか持たないのに対し、含金属酵素は複数の金属中心の相乗効果や協奏効果により単核錯体触媒では達成できない高い触媒活性、高い選択性を示すことが知られている。しかしながら、反

応基質にあわせた触媒制御が困難であり有機合成反応に利用されている例は限られている。さらに、有機配位子が触媒反応中分解・酸化され不安定であることから、酵素や有機分子配位子を有する金属錯体をそのまま触媒としてプロセス（特に酸化プロセス）を構築することは極めて困難である。

2. 研究の目的

本申請研究では、複核活性点の相乗的・協奏的分子活性化能に着目し、分子性酸化物クラスターであるポリオキソタングステートとペルオキソタングステートの触媒活性点構造を原子レベルで制御し、触媒活性点上で酸化剤や基質の活性化を行い有害な副産物を生成しない有機合成プロセスの開発を目的とする。

3. 研究の方法

本申請研究では、(1) 触媒活性点の分子設計、(2) 触媒反応系の開発、(3) 反応機構の解明という目標を設定し、相互にバランスをとりながら研究を展開する。(1) では、タングステートを基盤とした複核金属活性点の分子設計・合成を行う。基質・酸化剤の活性化あるいは基質と酸化剤の同時活性化に有効な複核金属サイトを触媒上に選択的に構築することを目指す。(2) では、(1) で開発した触媒を用いて、基礎化学品・電子材料・医薬品の触媒的合成、等の課題に主眼をおいて触媒反応系の開発を行う。具体的には、酸化

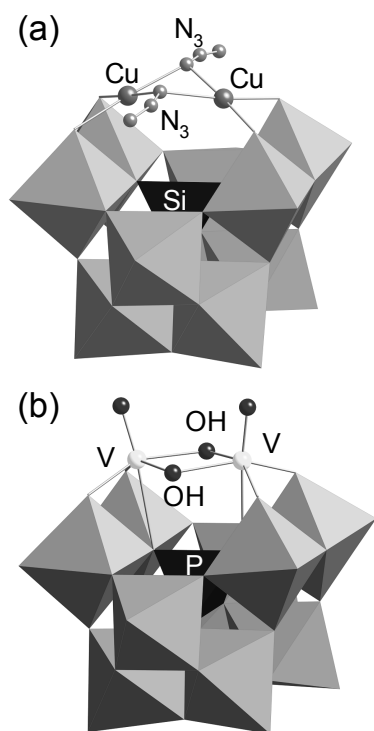


Figure 1. Molecular structures of (a) **I** and (b) **II**.

反応を中心とし、還元反応、酸・塩基反応、炭素-炭素結合生成反応などの触媒反応についても検討する。(3) では、種々の分光学的手法・物理化学的手法・量子化学計算などを用いて、触媒活性点を構成する金属核の種類や数、幾何構造と反応特性・活性中間体の相関を明らかにし、得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発・新規な反応系開拓へと展開する。

4. 研究成果

(4-1) 銅二置換ポリオキソメタレートによるジアゾ化合物の活性化と触媒反応への応用

ジアゾ化合物は銅やロジウムなどの遷移金属により活性化され、求電子的な金属カルベン錯体を形成する。これらカルベン種は求核剤との付加反応や挿入反応が進行するため、ジアゾ化合物はカルベン前駆体として触媒反応に広く利用される。金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートは過酸化水素などの小分子だけでなくアルキンやアジドなどの有機分子も活性化が可能なことから、触媒反応への利用が期待されている。本研究では、銅二核構造を有する γ -Keggin型シリコタングステート $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{Cu}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]^{4-}$ (**I**, **Figure 1(a)**)を用いてジアゾ化合物の活性化を行い、オレフィンのシクロプロパン化反応への応用を行った。

I の溶解したジクロロエタン溶液にジアゾ酢酸エチルを加えると、反応溶液が緑色から赤色に変化し N_2 を発泡しながらカルベンの二量体であるマレイン酸ジエチルとフマル酸ジエチルが生成した。本反応は誘導期が観測され、UV-vis スペクトルから誘導期後に **I** の Cu(II) の d-d 遷移に対応する 700 nm の吸収が減少し、450 nm に Cu(I) カルベン種由来の吸収が確認された。このことから、**I** の Cu(II) 種がジアゾ化合物との反応により還元され、 Cu(I) カルベン種の生成が示唆された。以上の結果から、**I** はジアゾ化合物の活性化能を有するため、触媒反応への応用について検討した。

I を触媒に種々のオレフィンのシクロプロパン化反応を行い、高い収率でシクロプロパン体を得た(**Table 1**)。ジアゾエステルを分けて加えることで、カルベンの二量化によるアルケンの収率を 10% 以下に抑制できた。スチレンの *p* 位に電子吸引性・供与性基を導入しても収率に大きな変化はなく対応するシクロプロパンが得られた。嵩高いジアゾ酢酸-*tert*-ブチルに変えてスチレンのシクロプロパン化反応を行うと、*cis/trans* 比が 41/59 から 30/70 となり、ジアステレオ選択性が向上した。収率は低下するものの反応性の低い末端オレフィンに対しても触媒活性を示した。環状オレフィンである 2-ノルボルネンをシク

Table 1. Cyclopropanation of various olefins with diazo compounds^a

| entry | olefin | diazo compound | yield (%) | product (selectivity %) |
|----------------|--------|--|-----------|--|
| 1 | | 2 (R ₃ = Et) 5 (R ₃ = <i>t</i> -Bu) | 90 | 3a (92) <i>cis/trans</i> = 41/59 |
| 2 ^b | | 2 | 70 | 3a (79) <i>cis/trans</i> = 36/64 |
| 3 | | 5 | 82 | 6a (92) <i>cis/trans</i> = 30/70 |
| 4 | | 2 | 87 | 3b (94) <i>cis/trans</i> = 42/58 |
| 5 | | 2 | 90 | 3c (93) <i>cis/trans</i> = 40/60 |
| 6 | | 2 | 95 | 3d (92) <i>cis/trans</i> = 39/61 |
| 7 | | 2 | 84 | 3e (91) <i>cis/trans</i> = 40/60 |
| 8 | | 2 | 77 | 3f (79) <i>syn/anti</i> = 42/58 |
| 9 | | 2 | 89 | 3g (79) <i>endo/exo</i> = 16/84 |
| 10 | | 2 | 86 | 3h (88) <i>syn/anti</i> = 16/84 |
| 11 | | 2 | 72 | 3i (77) <i>cis/trans</i> = 41/59 |
| 12 | | 5 | 67 | 6i (79) <i>cis/trans</i> = 34/66 |

^a Reaction conditions: **I** (1 mol% with respect to **2** or **5**), **1** (10 mmol), **2** or **5** (1 mmol), 1,2-dichloroethane (3–4.5 mL), 333 K, Ar (1 atm), reaction time (8–11 h). Detailed conditions are shown in Table S2. Yield (%) = (**3** or **6** (mol) + 2×**4** or **7** (mol)) / **2** or **5** used (mol) × 100. Selectivity to **3** or **6** (%) = **3** or **6** (mol) / (**3** or **6** (mol) + 2×**4** or **7** (mol)) × 100. ^b **I** (1 mol% with respect to **1a** and **2**), **1a** (1 mmol), **2** (1 mmol), 1,2-dichloroethane (6 mL), 293 K, 14 h.

ロプロパン化すると、他の基質と比べて *cis/trans* = 16/84 とジアステレオ選択的にシクロプロパンを得た。Cu(OTf)₂ を触媒に用いた場合には 40/60 となったことから、嵩高いポリオキソメタレート骨格による立体効果に因るものと考えられる。C=C 二重結合とヒドロキシル基を分子内に併せ持つアリルアルコールのシクロプロパン化反応の場合、カルベンは O–H に対する挿入反応とシクロプロパン化反応との分子内競争反応となる。**I** を触媒に用いるとシクロプロパン化反応の選択率は 42% となり、CuCl₂ (15%) や Cu(OTf)₂ (22%) と比べて官能基選択的に反応が進行した。

(4-2) 新規バナジウム二置換ホスホタングステートによる過酸化水素を酸化剤としたア

ルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応

アルカンは安価であり、現在の石油資源よりも容易に入手可能であるため、アルカンの C–H 結合を有用な官能基へと選択的に変換する反応系の開発が注目されている。中でも、温和な条件下でのアルカンのヒドロキシル化反応は工業化学、合成化学の分野においても重要な課題である。多くの金属触媒系では、活性化された C–H 結合(ヘテロ原子に隣接した C–H 結合、π共役系、3 級 C–H 結合)が選択的にヒドロキシル化される。本研究では、過酸化水素を酸化剤とした新規バナジウム二置換ホスホタングステート [γ -H₂PV₂W₁₀O₄₀]³⁻ (**II**, Figure 1(b)) によるアルカンの効率的、立体特異的、位置選択的ヒドロキシル化反応について報告する。基質内により活性な 3 級 C–H 結合が存在するにも関わらず 2 級 C–H 結合を優先的にヒドロキシル化する触媒反応例はこれまでになく、本触媒系が特異的位置選択性を発現した初めての人工触媒である。

触媒 **II** による過酸化水素を酸化剤とした種々のシクロアルカンの酸化反応について検討した。いずれの場合も過酸化水素有効利用率は 80% 以上となった。シクロアルカンの酸化反応は選択的に進行し、ケトンやカルボン酸の副生、C–C 結合の切断をほとんど起こすことなく対応するアルコールが高選択的(≥98%)に得られた。アダマンタンは 3 級 C–H 結合が優先的に酸化され、C–H 結合数ベースの 3°/2° 比は 18 となった。直鎖の *n*-ヘキサンも対応するアルコールへと選択的(≥96%)に酸化された。

2 級と 3 級 C–H 結合を有するシクロアルカンの酸化反応における位置選択性について検討した(Table 2)。一般的に、嵩高い配位子を持たない有機金属錯体による触媒反応系やジオキシランなどの量論反応系では、活性化された 3 級 C–H 結合が選択的にヒドロキシル化され対応する 3 級アルコールが得られる。しかしながら、本反応系においては不活性な 2 級 C–H 結合が選択的にヒドロキシル化され、全アルコール中の 2 級アルコールの割合は 78–99% となった。*trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンの酸化反応では、2 級アルコールへの選択性は 90% となり、この値は立体障害をもつ金属ポルフィリン Mn(II)(TPFPP)(ClO₄)/*m*-CPBA (TPFPP = *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphinate) 系の値(80%)や過酸化水素を酸化剤とした触媒系 ([([N₄Py]Fe(CH₃CN)])(ClO₄)₂ (1%)、[(*n*-C₄H₉)₄N][[Os(N)Cl₄]/FeCl₃/CH₃COOH (69%)、[Fe(TPA)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ (50%)) よりも高い値であった。さらに、2 つの隣接する 3 級 C–H 結合を有する *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンと *trans*-デカリンの酸化反応において、従来の Fe や Os 触媒では種々の 2 級アルコー

Table 2. Regioselective hydroxylation of alkanes to secondary alcohols with H₂O₂ catalyzed by II^d

| entry | substrate | yield (%) | product (selectivity %) | [2° alcohols] / [3° alcohols] |
|----------------|-----------|-----------|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | | 59 | | 90/10 |
| 2 ^b | | 51 | | >99/<1 |
| 3 ^c | | 72 | | 78/22 |
| 4 ^d | | 75 | | 81/19 |
| 5 ^e | | 64 | | 97/3 |
| 6 ^f | | 67 | | >99/<1 |

^a Reaction conditions: [(*n*-C₄H₉)₄N]₄[γ-HPV₂W₁₀O₄₀] (1.3 mM), HClO₄ (1.3 mM), substrate (2.5 M), CH₃CN/*t*-BuOH (0.67/1.33 mL), 30% aqueous H₂O₂ (50 mM), 333 K, reaction time (1 h (entries 1–4) and 2 h (entries 5 and 6)). Yield (%) = products (mol) / initial H₂O₂ (mol) × 100. ^b *trans*-2-Decalone (7% selectivity). ^c *cis*-2-Decalone (1% selectivity). ^d 3-Methylcyclohexanone (4% selectivity) and 4-methylcyclohexanone (2% selectivity). ^e 3-Ethylcyclohexanone (6% selectivity) and 4-ethylcyclohexanone (2% selectivity). ^f 3-*tert*-Butylcyclohexanone (10% selectivity) and 4-*tert*-butylcyclohexanone (3% selectivity).

ルと対応するケトンの混合物が得られるのに対し、本系では *trans*-3,4-ジメチルシクロヘキサノールと *trans*-2-デカリノールの選択率はそれぞれ 86%と 93%となった、活性な 3 級 C–H 結合の存在下においても、このような一つの 2 級アルコールのみへの高い位置選択性を示した例はこれまでに報告されていない。メチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、*tert*-ブチルシクロヘキサノールなどの一置換シクロヘキサノールも選択的(≥81%)に対応する 2 級アルコールへとヒドロキシル化された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- (1) Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, and Noritaka Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997–7004.
- (2) Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, and Noritaka Mizuno, *Chem. Commun.* **2009**, 3958–3960.
- (3) Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900–8904. [Selected as a “Hot Paper”]
- (4) Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Kazuhiro Uehara, and Noritaka Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2471–2478.
- (5) Keigo Kamata, Kazuhiro Yonehara, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, and Noritaka Mizuno, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 478–483.
- (6) Keigo Kamata, Tomohisa Hirano, Ryo Ishimoto, and Noritaka Mizuno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5509–5518.
- (7) Keigo Kamata, Toshihiro Kimura, and Noritaka Mizuno, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 702–703.
- (8) Noritaka Mizuno, Sayaka Uchida, Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Susumu Nojima, Koji Yonehara, and Yasutaka Sumida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9972–9976.
- (9) Kazuhiro Yonehara, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1692–1694. [Selected as an “Inside front cover”]
- (10) Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, and Kazuya Yamaguchi, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 876–893.
- (11) Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa, Takamichi Oishi, and Kazuya Yamaguchi, *Catal. Today* **2010**, *157*, 359–363.
- (12) Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi, and Keigo Kamata, *Catal. Surv. Asia* **2011**, *15*, 68–79. (special issue TOCAT6)

[学会発表] (計 21 件)

- (1) Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi, Keigo Kamata, “An Efficient Oxidative Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Dicopper-Substituted Silicotungstate”, 6th World Congress on Oxidation Catalysis, Lille, 2009/7/7.
- (2) Keigo Kamata, Syuhei Yamaguchi, Miyuki Kotani, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Oxidative Homocoupling of Alkynes and 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Polyoxometalate”,

- International Symposium on Polyoxometalates, Bremen, 2009/7/28–2009/8/1.
- (3) 鎌田慶吾, 平野智久, 葛谷慎次郎, 水野哲孝, “セレン中心二核ペルオキシタングステートによる過酸化水素を酸化剤とした不飽和アルコール類のエポキシ化反応”, 第 104 回触媒討論会, 宮崎, 2009 年 9 月 28 日.
- (4) 平野智久, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “セレン中心二核ペルオキシタングステートによる過酸化水素を酸化剤としたスルフィドの効率的酸化反応”, 第 104 回触媒討論会, 宮崎, 2009 年 9 月 29 日.
- (5) Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Epoxidation of Homoallylic Alcohols with H₂O₂ Catalyzed by Selenium-Containing Peroxotungstate” The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, October 15, Akita, Japan.
- (6) 石本綾, 鎌田慶吾, 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有機シランの高選択的酸化反応”, 第 105 回触媒討論会, 京都, 2010 年 3 月 25 日.
- (7) 野島晋, 鎌田慶吾, 内田さやか, 上原和洋, 水野哲孝, “ペルオキシタングステート前駆体を用いた有機無機複合タングステン酸化物ナノプレートの調製”, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月 26 日.
- (8) 石本綾, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “欠損型ポリオキシタングステートを触媒とした過酸化水素による有機シラン類のシラノールへの酸化反応”, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月 27 日.
- (9) 鎌田慶吾, “タングステートを基盤とした液相選択的酸化反応系の開発”, 触媒学会若手会「第 21 回フレッシュマンゼミナール」, 東京, 2010 年 5 月 22 日. (依頼講演)
- (10) Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Selective Oxidation with H₂O₂ Catalyzed by Novel Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts Pre-conference, Tokyo, 2010/07/16.
- (11) Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Cyclopropanation of Various Olefins with Diazo Compounds Catalyzed by a Di-Copper-Substituted Silicotungstate”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts Pre-conference, Tokyo, 2010/07/16.
- (12) Keigo Kamata, Syuhei Yamaguchi, Miyuki Kotani, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “Efficient activation of alkynes by a monomeric dicopper-substituted silicotungstate”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, 2010/07/23.
- (13) Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Selective Oxidation of Organosilanes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divacant Lacunary Polyoxotungstate”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, 2010/07/20.
- (14) Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Efficient Selective Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Novel Selenium-Containing Peroxotungstate”, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysts, Sapporo, 2010/07/20.
- (15) 鎌田慶吾, 米原和宏, 中川善直, 上原和洋, 水野哲孝, “新規バナジウム二置換ホスホタングステートによるアルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月 15 日.
- (16) 木村季弘, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “銅二置換ポリオキシメタレートによるジアゾ化合物を用いたオレフィンのシクロプロパン化反応”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月 17 日.
- (17) 菅原紘成, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “新規二原子欠損型ホスホタングステートの合成とその酸化触媒作用”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月 17 日.
- (18) 鎌田慶吾, 米原和宏, 中川善直, 上原和洋, 水野哲孝, “新規バナジウム二置換ホスホタングステートによるアルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応”, 第 43 回酸化反応討論会, 東京, 2010 年 11 月 12 日.
- (19) Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Noritaka Mizuno, “Selective Oxidation of Organosilanes to Silanols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Lacunary Polyoxotungstate”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA, 2010/12/18.
- (20) Tomohisa Hirano, Shinjiro Kuzuya, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Efficient Epoxidation of Homoallylic Alcohols with H₂O₂ Catalyzed by a Selenium-Containing Peroxotungstate”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA, 2010/12/18.

- (21)水野哲孝, 内田さやか, 鎌田慶吾, 石本綾, 野島晋, 米原宏司, 住田康隆, “柔軟なポリオキシメタレート不均一系触媒による形状選択的酸化反応”, 日本化学会第91春季年会, 横浜, 2011年3月27日.

[図書] (計1件)

- (1) Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, “Liquid-Phase Oxidations with Hydrogen Peroxide and Molecular Oxygen Catalyzed by Polyoxometalate-Based Compounds”, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (Ed.: N. Mizuno), Wiley-VCH, 2009, pp.185-216.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者 ()

研究者番号：

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：