

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550065

研究課題名（和文） ポリオキソメタレートの反応場での超分子金属錯体の構築

 研究課題名（英文） **Design and Synthesis of Supramolecular Metal Complexes Under the Chemical Reaction Fields of Polyoxometalates**

研究代表者

野宮 健司 (NOMIYA KENJI)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：80119354

研究成果の概要（和文）：

分子性の金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート（ポリ酸塩）の飽和型および欠損型の化学反応空間を反応場として利用し、新しい超分子金属錯体の設計および合成を行った。とくにエネルギー環境問題の触媒に利用できる第 4 属金属（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）および第 11 属金属（銀、金）の超分子金属錯体の合成を行い、固体および溶液中の構造を明らかにした。さらにそれらを用いてルイス酸触媒作用やエポキシ化触媒作用などを調べた。

研究成果の概要（英文）：

Novel supramolecular metal complexes were synthesized using Group IV (Ti, Zr, Hf) and Group XI (Ag, Au) metal ions under the chemical reaction fields of the saturated and lacunary species of polyoxometalates (POMs) and their solid-state and solution structures were determined. Using some of the complexes, Lewis acid catalysis and epoxidation catalysis were also examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子金属錯体、ポリオキソメタレート、飽和型、欠損型、第 4 属金属イオン、第 11 属金属イオン、ルイス酸触媒作用、エポキシ化触媒作用

1. 研究開始当初の背景（申請時における背景・動機）

(1) 超分子金属錯体の研究は錯体化学における最近の大きな潮流の一つである。本研究はタンゲステン(VI)やモリブデン(VI)などの前期遷移金属イオンの酸化物クラスターであるポリオキソメタレート（ポリ酸塩）の多様な反応場を利用して、新規の超分子金属錯体を構築しようとするものである。

① 本研究では、種々の飽和型および欠損型ポリオキソメタレートを用い、第 4 属金属(チタン、ジルコニウム、ハフニウム)イオンおよび第 11 族金属(銀、金)イオンの超分子錯体の合成化学を確立することを目的としている。それらの超分子金属錯体は分子構造や結晶構造の構成美だけでなく、ルイス酸触媒や合成的変換触媒などの新しい触媒作用

が期待できる。

② ジルコニウム(IV)やハフニウム(IV)イオンに対して、高い表面塩基性度を有する種々の欠損型ポリ酸塩の化学反応空間を利用して、ジルコニウム(IV)やハフニウム(IV)の超分子性クラスターカチオン種をサンドイッチした新規ポリ酸塩を合成する。それらの酸化触媒やルイス酸触媒の活性を評価する。イオン半径の少し小さいチタン(IV)は、ホスト-ゲストの観点でジルコニウム(IV)やハフニウム(IV)とは異なる挙動を示すので、当該化合物における第4族元素間の比較を行う。

③ 一方、第11族元素の単核錯体であるカチオン性ホスフィン金(I)は有機合成の変換触媒として最近非常に注目されている。本研究では、ポリ酸塩存在下でホスフィン/金(I)/カルボン酸系の単核錯体からカルボン酸配位子を脱離させる過程で、ホスフィン金(I)の超分子性クラスターカチオン種が形成することを利用し、貴金属の超分子錯体を合成する。

(2) 研究の学術的背景：ポリ酸塩の欠損種は単に穴が空いているだけでなく、塩基性度の高い反応場になっている。我々はこれまでにカチオン性化学種をポリ酸塩欠損部位に担持する種々の方法を明らかにしてきた。本研究はそれらの方法を発展させたものである。ジルコニウムやハフニウム含有ポリ酸塩に関連する研究としては、国外ではM. Malacria (フランス)、C. L. Hill (米国)、U. Kortz (ドイツ)らの各グループによる研究が、また国内では水野哲孝教授(東大大学院工学研究科)らの研究があるが、本研究はそれらとは一線を画するものである。一方、平成13年度~15年度の科研費(基盤研究C)で金(I)/カルボン酸/ PPh_3 系の新しい錯体を合成した。本研究は、この錯体がポリ酸塩と反応してカルボン酸配位子を脱離する過程で、金(I)- PPh_3 の超分子錯体を形成することを偶然発見したことが発端である。このような方法で超分子錯体を合成する例は、国の内外で報告されていない。

(3) ポリ酸塩には種々の異なる化学反応空間があり、それらを利用して、種々の超分子金属錯体の合成化学を確立するのが本研究の学術的な特色・独創的な点である。それによりジルコニウム(IV)やハフニウム(IV)の超分子性クラスターカチオンや、貴金属(I)の超分子性クラスターカチオン種を合成す

ることができる。それは、無機化学や触媒化学などの学術的意義が大きいだけでなく、実用的な意義も大きい。とくに成果活用の副次的効果として特許性が期待できるので、社会に対する波及効果は非常に大きい。

2. 研究の目的(申請時における当初の研究目的)

当初、新規の超分子金属錯体含有ポリ酸塩(1)~(3)の合成、構造解析、触媒活性評価などを目的とした。

(1) 欠損型ポリ酸塩の反応場でのジルコニウム(IV)、ハフニウム(IV)の超分子性クラスターカチオン種の合成および触媒活性評価
Keggin型やDawson型ポリ酸塩の一欠損種や三欠損種などを前駆体にして、水溶液中で Zr^{4+} や Hf^{4+} イオンと反応させて、2つのポリ酸塩欠損種でサンドイッチされた Zr^{4+} や Hf^{4+} イオンの超分子性の2核や4核クラスターカチオン種などを合成し、構造解析を行う。酸化触媒作用(オレフィンのエポキシ化)やルイス酸触媒作用(向山アルドール反応)に対する活性評価も行う。

(2) 欠損型ポリ酸塩の反応場での超分子チタン(IV)錯体の合成およびホスト-ゲストの化学

Keggin型ポリ酸塩のチタン(IV)の置換体は1~3置換体が知られており、いずれも分子間のTi-O-Ti結合による二量体である。これらは非常に安定な構造とされていたが、適当な条件下では、さらに Ti^{4+} と反応して新しいチタン(IV)置換体が形成される。それらの反応条件を明らかにし、構造解析を行う。そのような化合物における欠損部位(ホスト)と置換されるチタン原子(ゲスト)の関係(one host-one guest型やone host-two guests型など)も明らかにする。一方、Dawson型ポリ酸塩のチタン(IV)三置換体はTi-O-Ti結合によるテトラポッド型四量体(巨大分子)であり、中心空間に Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- アニオンなどがカプセル化された超分子錯体である。カプセル化イオンを変えた新しい四量体ポリ酸塩の合成、構造解析を行う。

(3) ポリ酸塩の反応場での超分子性貴金属クラスターカチオン種の合成

貴金属(I)/カルボン酸/ PPh_3 (貴金属=金(I), 銀(I); カルボン酸=2-ピロリドン-5カルボン酸(H_2pyrrld), 5-オキソ-2-テトラヒドロフランカルボン酸、カンファン酸など)系の錯体はソフト性の貴金属イオンとハード性のカルボン酸を含む親和性の低い組み合

わせの錯体であり、カルボン酸配位子は容易に外れる。これらの錯体は飽和型ポリ酸塩と反応してカルボン酸配位子を外す際に、貴金属/ PPh_3 からなるクラスターカチオン種が形成される。それは中心に酸化物イオンをカプセル化した超分子錯体である。カルボン酸配位子やホスフィン配位子を変えた前駆体を用いて、そのような超分子錯体の合成、構造解析を行う。前駆体である金属(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体は、当研究室で開発された広範囲の類縁体が利用できる。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、研究目的を達成するために、欠損型や飽和型のポリ酸塩の異なる化学反応空間を使い分けて、第4族金属(チタン(IV)、ジルコニウム(IV)、ハフニウム(IV))イオンおよび第11族金属(銀(I)、金(I))イオンのそれぞれ超分子性錯体を合成した。

(2) ポリ酸塩欠損種は飽和型ポリ酸塩に比べて表面の負電荷密度が増大しているため、塩基性度の高い化学反応空間を提供することができる。一方、飽和型ポリ酸塩は、表面の塩基性度は低いが、適当な相手カチオンとの組み合わせにより、細孔をもつイオン結晶の形成などの化学反応空間を提供することができる。本研究では、このようなタイプの異なる化学反応空間を使い分けて、触媒活性が期待できる超分子性クラスターカチオン種を合成した。第4族元素(チタン(IV)、ジルコニウム(IV)、ハフニウム(IV))のクラスターカチオン種の形成に対しては、欠損型ポリ酸塩の塩基性度の高い化学反応空間を利用し、第11族元素(銀(I)、金(I))のクラスターカチオン種の形成に対しては、金属(I)/カルボン酸配位子/ホスフィン配位子系の中性錯体を前駆体を用いて、飽和型ポリ酸塩の化学反応空間を利用した。

(3) 前駆体としてのポリ酸塩の合成およびポリ酸塩と第4族金属イオンや第11族金属イオンとの反応はこれまでに行ってきた方法に従って行った。生成物については元素分析、熱分析、IR、単結晶X線解析、固体および溶液の各種NMRなどで十分なキャラクタリゼーションを行った。第4族イオンの超分子錯体については、オレフィンのエポキシ化触媒活性や向山アルドール反応に対するルイス酸触媒活性の評価も行った。

4. 研究成果

本研究の成果は、学術論文15報、国内外の学会発表53件および特許2件として発表することができた。主な成果を以下の(1)~(3)にまとめた。これらの研究成果は国内外で独

創的および特色ある研究に位置づけられ、相応のインパクトと波及効果を有するものと思われる。これらのポリ酸塩をさらに広範囲で多様な反応に利用し、それらの触媒活性の評価などが今後の課題になると思われる。

(1) ポリ酸塩の反応場でのジルコニウム(IV)、ハフニウム(IV)の超分子性クラスターカチオン種の合成とルイス酸触媒作用

① イオン半径がタングステン(VI)と同程度のチタン(IV)はポリ酸塩の欠損部位に入り込むことができるが、イオン半径の大きいジルコニウム(IV)、ハフニウム(IV)は、欠損部位に入ることが出来なくて、欠損種ポリ酸塩にサンドイッチされたクラスターカチオン種を形成する。ジルコニウム(IV)含有 Dawson 型サンドイッチポリ酸塩(1:2型錯体)と塩化酸化ジルコニウム(IV)をモル比1:1で反応させることにより、新規ジルコニウム(IV)含有 Dawson 型ポリ酸塩(2:2型錯体)を合成し、分子構造を決めた。また、この錯体の水溶液中での性質を ^{31}P NMRで明らかにした。この研究成果は雑誌 *Inorg. Chim. Acta* (2010)に掲載された。

② 二種類の Keggin 型ポリ酸塩三欠損種を前駆体にして、ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)の四核クラスターカチオンをサンドイッチした新規の Keggin 型ポリ酸塩(4:2型錯体)を合成し、分子構造を決めた。Keggin 型や Dawson 型ポリ酸塩の一欠損種や三欠損種などを水溶液中で Zr^{4+} や Hf^{4+} イオンと反応させて、ポリ酸塩欠損種でサンドイッチされた Zr^{4+} や Hf^{4+} イオンの2核や4核のクラスターカチオン種を合成し、構造解析を行った。Zrの二核錯体では稜共有と面共有の二つの連結錯体を単離することができた。この研究成果は雑誌 *Polyhedron* (2013)に掲載された。

③ ポリ酸塩欠損種でサンドイッチされた Zr^{4+} や Hf^{4+} イオンの2核や4核のクラスターカチオン種を用いて酸化触媒作用(オレフィンのエポキシ化)やルイス酸触媒作用(向山アルドール反応など)に対する活性評価を行った。触媒活性および生成物の立体選択性を調べた。ルイス酸触媒作用の研究成果は現在日本化学会欧文誌 *Bull. Chem. Soc. Jpn* (2013)に印刷中である。

(2) ポリ酸塩の反応場での超分子性チタン(IV)錯体の合成

① Keggin型ポリ酸塩のチタン(IV)三置換体は分

子間のTi-O-Ti結合による二量体として形成される。これまでこのポリ酸塩は非常に安定とされていたが、硝酸酸性溶液中でさらに硫酸チタン(IV)と反応させると、チタン(IV)四置換体の二量体や硫酸イオンが配位したチタン(IV)四置換体単量体が形成されることを明らかにした。この研究成果は雑誌Materials (2010)に掲載された。

② Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体の四量体(架橋なし四量体)の中心空間にカプセル化される塩化物イオンがアンモニウムカチオンに変換できることを合成化学的に明らかにした。この研究成果は雑誌Inorg. Chem. (2011)に掲載された。

③ またこれまで非常に安定とされていた Keggin型ポリ酸塩のチタン(IV)三置換体および二置換体のそれぞれ二量体を強酸性下で硫酸チタン(IV)と反応させて、新しい硫酸イオン配位のチタン(IV)含有ポリ酸塩が形成されることを明らかにした。この研究成果は雑誌Inorg. Chem. Commun. (2012)に掲載された。

④ Dawson型ポリ酸塩のチタン(IV)三置換体は、単量体は知られておらず、二種類の四量体(架橋あり、架橋なし)として知られている。最近、当研究室で架橋あり四量体から単量体が誘導できることが見いだされた。本研究では、Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体の単量体を合成し、全元素分析、³¹Pおよび¹⁸³W NMRなどでキャラクタリゼーションを行った。それをビルディングブロックとして種々の新しいポリ酸塩の形成を調べた。現在投稿論文の準備中である。

⑤ Keggin型ポリ酸塩チタン(IV)一置換体には単量体と二量体が存在するが、これまで構造解析されていなかった。本研究では、それらの化合物の結晶化条件を見だし、構造解析に成功した。その成果は Eur. J. Inorg. Chem. (2013)に掲載された。

(3) ポリ酸塩の反応場での超分子性金(I)クラスターカチオン種の合成

① 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系の錯体は、ヘテロ原子PやSiのKeggin型ポリ酸塩フリーアシッド型と反応して速やかにカルボン酸配位子を外し、ホスフィン金(I)の4核クラスターカチオン種で、中心に酸化物イオンをカプセル化した超分子錯体がポリ酸塩の相手カチオンとして形成されることを明らかにした。この反応はポリ酸塩に強く依存したものであった。この研究成果は雑誌

誌 Inorg. Chem. (2010)に掲載された。

② 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系の単核錯体は、Keggin型ポリ酸塩フリーアシッド型と反応してカルボン酸配位子を外すと、中心に μ_4 -O原子を含むホスフィン金(I)の4核クラスターカチオン種が形成される。Keggin型ポリ酸塩の酸性度の影響を調べるために、ポリ酸塩のナトリウム塩を用いたところ、新規のホスフィン金(I)の7核クラスターカチオン種が形成された。この研究成果は雑誌Dalton Trans. (2012)に掲載された。

③ 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系の錯体(カルボン酸=2-ピロリドン-5カルボン酸、5-オキソ-2-テトラヒドロフランカルボン酸など;ホスフィン = PPh₃, P(o-tolyl)₃, …など)は、Keggin型ポリ酸塩[PW₁₂O₄₀]³⁻と反応して速やかにカルボン酸配位子を外す。その際、中心に酸化物イオン(μ_4 -O原子)をカプセル化したホスフィン金(I)のクラスターカチオン種が形成される。この反応の機構を明らかにするために、ポリ酸塩の酸性度(フリーアシッド型とナトリウム塩)、ポリ酸塩の負電荷、ホスフィン配位子の置換基の位置および種類などを変えて、形成される金(I)クラスターを詳細に調べた。それらの研究成果は現在投稿論文の準備中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計15件)

① T. Yoshida, K. Nomiya and S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **41**, 10085-10090 (2012). 査読有、DOI: 10.1039/c2dt30456b
Novel intercluster compound between heptakis{triphenylphosphinegold(I)}dioxonium cation and α -Keggin polyoxometalate anion

② A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga and K. Nomiya, *Polyhedron*, **52**, 844-847 (2013). 査読有、DOI: 10.1016/j.poly.2012.07.031
Synthesis, structure and antimicrobial activity of L-argininesilver(I+) nitrate

③ H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Polyhedron*, **52**, 389-397 (2013). 査読有、DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.062
2 : 2-Type complexes of zirconium(IV)/hafnium(IV) centers with mono-lacunary Keggin polyoxometalates: Syntheses and molecular structures of $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ (M = Zr, Hf) with edge-sharing octahedral units and $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$ with face-sharing

octahedral units

④ Y. Matsuki, Y. Mouri, Y. Sakai, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1754-1761 (2013). 査読有、DOI: 10.1002/ejic.201201290
Monomer and Dimer of Mono-titanium(IV)-Containing α -Keggin Polyoxometalate: Synthesis, Molecular Structures and pH-Dependent Monomer-Dimer Interconversion in Solution

⑤ K. Nomiya, K. Ohta, Y. Sakai, T. Hosoya, A. Ohtake, A. Takakura, and S. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86** (2013) in press. 査読有、DOI:10.1246/bcsj.20130016
Tetra-nuclear Hafnium(IV) and Zirconium(IV) Cationic Complexes Sandwiched between Two Di-Lacunary Species of α -Keggin Polyoxometalates: Synthesis, Structure and Lewis Acid Catalysis of the Mukaiyama-Aldol Reaction

⑥ K. Nomiya, Y. Sakai, and S. Matsunaga, *Eur. J. Inorg. Chem.*, [Microreview] 179-196 (2011). 査読有、DOI: 10.1002/ejic.201000712
Chemistry of Group IV Metal Ion-Containing Polyoxometalates

⑦ S. Aoki, T. Kurashina, Y. Kasahara, T. Nishijima and K. Nomiya, *Dalton Trans.*, **40**, 1243-1253 (2011). 査読有、DOI: 10.1039/c0dt01185a
Polyoxometalate (POM)-based, multi-functional, inorganic-organic, hybrid compounds: syntheses and molecular structures of silanol- and/or siloxane bond-containing species grafted on mono- and tri-lacunary Keggin POMs

⑧ Y. Sakai, S. Ohta, Y. Shintoyo, S. Yoshida, Y. Taguchi, Y. Matsuki, S. Matsunaga and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011). 査読有、dx.doi.org/10.1021/ic200355e
Encapsulation of anion/cation in the central cavity of tetrameric polyoxometalate, composed of four tri-titanium(IV)-substituted α -Dawson subunits, initiated by protonation/deprotonation of the bridging oxygen atoms on the intramolecular surface

⑨ K. Nomiya, Y. Togashi, Y. Kasahara, S. Aoki, H. Seki, M. Noguchi, and S. Yoshida, *Inorg. Chem.*, **50**, 9606-9619 (2011). 査読有、dx.doi.org/10.1021/ic201336v
Synthesis and Structure of Dawson Polyoxometalate-Based, Multifunctional, Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Organogermyl Complexes with One Terminal Functional Group and Organosilyl Analogs with

Two Terminal Functional Groups

⑩ N. C. Kasuga, Y. Takagi, S. Tsuruta, W. Kuwana, R. Yoshikawa, and K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta*, **368**, 44-48 (2011). 査読有、doi:10.1016/j.ica.2010.12.044
Synthesis, structure and antimicrobial activities of meso silver(I) histidinate $[\text{Ag}_2(\text{D-his})(\text{L-his})]_n$ (Hhis = histidine) showing different self-assembly from those of chiral silver(I) histidates

⑪ K. Nomiya, Y. Mouri, Y. Sakai and S. Matsunaga, *Inorg. Chem. Commun.*, **19**, 10-14 (2012). 査読有、doi:10.1016/j.inoche.2012.01.017
Reaction products of titanium(IV) sulfate with the two, dimeric precursors, 1,2,3-tri-titanium(IV)- and 1,2-di-titanium(IV)-substituted α -Keggin polyoxometalates (POMs), under acidic conditions. A tetra-titanium(IV) oxide cluster and one coordinated sulfate ion grafted on a di-lacunary Keggin POM

⑫ N. C. Kasuga, R. Yoshikawa, Y. Sakai and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **51**, 1640-1647 (2012). 査読有、dx.doi.org/10.1021/ic201950p
Syntheses, Structures, and Antimicrobial Activities of Remarkably Light-Stable, and Water-Soluble Silver Complexes with Amino Acid Derivatives, Silver(I) *N*-Acetylmethioninates

⑬ Y. Mouri, Y. Sakai, Y. Kobayashi, S. Yoshida and K. Nomiya, *Materials*, **3**, 503-518 (2010). 査読有、doi:10.3390/ma3010503
Transformation of Tri-Titanium(IV)-Substituted α -Keggin Polyoxometalate (POM) to Tetra-Titanium(IV)-Substituted POMs: Reaction Products of Titanium(IV) Sulfate with the Dimeric Keggin POM Precursor under Acidic Conditions

⑭ Y. Saku, Y. Sakai and K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 967-974 (2010). 査読有、doi:10.1016/j.ica.2009.12.029
Relation among the 2 : 2-, 1 : 1- and 1 : 2-type complexes of hafnium(IV)/zirconium(IV) with mono-lacunary α_2 -Dawson polyoxometalate ligands: Synthesis and structure of the 2 : 2-type complexes $[\{\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{M}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{14-}$ (M = Hf, Zr)

⑮ K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, and S. Tsuruta, *Inorg. Chem.*, **49**, 8247-8254 (2010). 査読有、DOI: 10.1021/ic100530h
Intercluster Compound between a

Tetrakis{triphenylphosphinegold(I)}oxonium Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM): Formation during the Course of Carboxylate Elimination of a Monomeric Triphenylphosphinegold(I) Carboxylate in the Presence of POMs

[学会発表] (計 53 件)

① 松木悠介、松永諭、坂井善隆、毛利有貴、野宮健司、日本化学会第93春季年会 (2013年3月22日、立命館大学くさつキャンパス)
チタン(IV)一置換Keggin型ポリ酸塩単量体および二量体の合成、分子構造と単量体-二量体のpHに依存した相互変換

② 吉田拓也、野宮健司、日本化学会第93春季年会 (2013年3月22日、立命館大学くさつキャンパス)
金(I)/カルボン酸/P(*m*-FPh)₃系錯体とKeggin型ポリオキソメタレートとの反応による新しいクラスター間化合物の合成

③ 吉田拓也、野宮健司、第2回CSJ化学フェスタ2012 (2012年10月15日、東京工業大学大岡山キャンパス)
金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体とKeggin型ポリ酸塩の反応による新しい金(I)クラスターカチオン種の形成

④ 野宮健司、青戸宏樹、第2回CSJ化学フェスタ2012 (2012年10月16日、東京工業大学大岡山キャンパス) (最優秀ポスター賞受賞)
Zr(IV)/Hf(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化

⑤ 長田宏紀、佐久惟、松木悠介、石川晃央、松永諭、野宮健司、日本化学会第92春季年会 (2012年3月25日、慶應義塾大学日吉キャンパス)
 α -Keggin型シリコタングステン酸塩一欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)/Hf(IV)二核稜共有及び面共有型錯体の合成と分子構造

⑥ 野宮健司、松木悠介、高久祥子、日本化学会第92春季年会 (2012年3月25日、慶應義塾大学日吉キャンパス)
チタン(IV)三置換 Dawson型ポリ酸塩単量体の合成とそれをビルディングブロックとした中心空間にカチオンをカプセル化した架橋なし四量体の誘導

⑦ 野宮健司、松木悠介、坂井善隆、田口裕己、高久祥子、第61回錯体化学討論会 (2011年9月17日、岡山理科大)

チタン(IV)三置換Dawson型ポリ酸塩単量体の合成およびそれをビルディングブロックとした中心空間にカチオンをカプセル化した四量体の誘導

⑧ 野宮健司、太田和明、坂井善隆、大竹敦史、日本化学会第5回関東支部大会 (2011年8月31日、東京農工大小金井キャンパス)
Zr^{IV}含有ポリ酸塩をルイス酸触媒とした向山アルドール反応

⑨ 野宮健司、大竹敦史、坂井善隆、太田和明、日本化学会第5回関東支部大会 (2011年8月31日、東京農工大小金井キャンパス)
Zr^{IV}/Hf^{IV}四核クラスターカチオン/ α -Keggin型二欠損種系サンドイッチ型ポリ酸塩の合成と構造

[産業財産権]

○取得状況 (計 2 件)

① 名称: 可逆性記録媒体
発明者: 野宮健司、長谷川 剛、栗嶋 進
権利者: 株式会社きもと
種類: 特許
番号: 第 4948057 号
取得年月日: 平成 24 年 3 月 16 日
国内外の別: 国内

② 名称: 新規ヘテロポリ酸塩、それを用いた光触媒、及び光触媒機能部材
発明者: 野宮健司、加藤知香、栗嶋 進、長谷川 剛
権利者: 株式会社きもと
種類: 特許
番号: 第 4849862
取得年月日: 平成 23 年 10 月 28 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kanagawa-u.ac.jp/nomiya/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
野宮健司 (NOMIYA KENJI)
神奈川大学・理学部化学科・教授
研究者番号: 80119354

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし