

平成 21 年 4 月 27 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065003

研究課題名（和文）

表面を媒体とする選択酸化触媒機能の創出と高度反応制御に関する研究

研究課題名（英文）

Surface-Mediated Catalyst Design for Selective Oxidation Catalysis

研究代表者 唯 美津木 (TADA MIZUKI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：70396810

研究分野：触媒科学

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：固定化金属錯体・固体触媒・触媒構造解析・選択酸化・触媒反応機構

1. 研究計画の概要

持続可能な人類社会を構築し支えるための必要な物だけを高効率合成する触媒の開拓には、均質な活性表面構造の創出と完全反応制御が必要である。本研究では、均一系と不均一系の概念を表面でインテグレートし、かつコンチェルトして、固定化金属錯体の表面合成変換による新型選択酸化触媒の創出を通して、日本発の表面を利用した協奏機能触媒の実現を図る。また、時間分解 XAFS 法により、協奏機能触媒作用を生み出す構造ダイナミクスをその場観察することで、反応制御の原理を明らかにし、触媒開発にフィードバックする。

2. 研究の進捗状況

平成 18 年度は、高難度触媒反応の一つであるベンゼン/酸素からのフェノール直接合成に世界最高の触媒特性を示す HZSM-5 担持 Re クラスタ触媒を調製し、in-situ 構造解析により、定常的に触媒活性を維持するために必要なアンモニアの役割と協奏触媒メカニズムを解明した(触媒学会注目発表選定)。独自に開発した in-situ 時間分解 XAFS 法を駆使し、担持 Re クラスタのフェノール直接合成過程の構造変化をリアルタイム解析し、開発した触媒の高フェノール選択性の一因を分子レベルで解明することに成功した。

また、アキラル分子による固定化金属錯体表面の化学修飾が、表面に固定化した不斉銅錯体の不斉合成反応における不斉選択性を著しく増加させる不斉増幅現象を見出した。(触媒学会注目発表選定)。

平成 19 年度は、反応分子の反応エネルギーを駆動力として、固定化 Ru 錯体の

p-cymene 配位子が選択的に脱離することを見出し、表面上に 3 配位の配位不飽和高活性構造を有する固定化 Ru 単核錯体を選択的に作り出すことに成功した。固体 NMR、拡散反射 UV/Vis、XPS、XAFS 等の構造解析により、表面で形成される高活性 Ru 錯体の構造を明らかにし、その形成メカニズムを理論計算により検討し、更にアルケンのエポキシ化反応及びアルデヒド類の選択酸化反応に優れた触媒特性を示すことを見出した。

平成 20 年度は、平成 19 年度に設計に成功した固定化 Ru 錯体が、酸素を用いたシクロアルカン類の光酸化反応活性を有することを見出し、表面の触媒活性構造を明らかにした。更に、固定化 Ru 錯体の配位子を鑄型分子としたモレキュラーインプリンティング触媒を設計し、エポキシ化反応の位置選択性の制御を実現した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している

平成 18-20 年度の 3 年間においては、ベンゼンからのフェノール直接合成等の高難度選択酸化反応に世界一の触媒性能を有する新型触媒の開発に成功し、また表面の固定化錯体を用いた独自の触媒設計法により、各種高活性構造を表面で作分けすることに成功した。この 3 年間の間に 29 報の論文を報告し、75 件の学会発表を行った。

4. 今後の研究の推進方策

最終年度の平成 22 年度は、平成 19 年度、20 年度に設計した選択酸化固定化 Ru 錯体の表面モレキュラーインプリンティング触媒の設計を行い、位置選択的・不斉選択的選択

酸化触媒反応の制御を実現する。また、表面マトリックスと固定化活性中心の間の協奏触媒機能を解明する。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕 (計 29 件)

- (1) “Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO₂”, M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9252-9255 (2008). (査読有)
- (2) “Enantioselectivity Promotion by Achiral Surface Functionalization on SiO₂-Supported Cu-BOX Catalysts for Asymmetric Diels-Alder Reactions”, S. Tanaka, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **245**, 173-183 (2007). (査読有)
- (3) “In-Situ Time-Resolved Dynamic Surface Events on the Pt/C Cathode in a Fuel Cell under Operando Conditions”, M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310-4315 (2007). (査読有)
- (4) “Novel Re-Cluster/HZSM-5 Catalyst for Highly Selective Phenol Synthesis from Benzene and O₂: Performance and Reaction Mechanism”, M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10095-10104 (2007). (査読有)
- (5) “Understanding of Novel Surface Events on a Supported Co²⁺-Ensemble Catalyst Promoted by Gas-Phase Molecules: Increases in the Amount and Reactivity of Adsorbed NO by CO Undetectable at the Catalyst Surface”, M. Tada, T. Taniike, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11663-11675 (2007). (査読有)
- (6) “Selective Formation of A Coordinatively Unsaturated Metal Complex at a Surface: A SiO₂-Immobilized, Three-Coordinate Ruthenium Catalyst for Alkene Epoxidation”, M. Tada, R. Coquet, J. Yoshida, M. Kinoshita, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7220-7223 (2007). (査読有)
- (7) “Low-Temperature PROX (Preferential Oxidation) on Novel CeO₂-Supported Cu-Cluster Catalysts under Fuel-Cell Operating Conditions”, M. Tada, R. Bal, X. Mu, R. Coquet, S. Namba, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.*, 4689-4691 (2007). (査読有)
- (8) “Origin and Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered CeO₂-ZrO₂ Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis”, T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**,

9253-9256 (2007). (査読有)

(他 21 件)

〔学会発表〕 (計 75 件)

- (1) “Novel Molecularly-Organized Catalysts for Selective Oxidation and Reforming”, M. Tada, **237th ACS National Meeting**, USA, 2009/3/22-26 (Invited).
 - (2) “Active Structure and Dynamic Mechanism for Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on a Novel Re₁₀(N)₂-Cluster/HZSM-5 Catalyst”, M. Tada, **14th International Congress on Catalysis**, Korea, 2008/7/13-18 (Invited).
 - (3) “Novel Molecularly-Organized Materials for O₂ Activation in Catalysis”, M. Tada, **2008 Gordon Research Conference on Catalysis**, USA, 2008/6/22-27 (Invited).
 - (4) “Reaction Mechanism of Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on Re₁₀N₂-Cluster/HZSM-5 Catalysts”, M. Tada, **235th ACS National Meeting**, USA, 2008/4/6-10 (Invited).
- (他 71 件)

〔図書〕 (計 9 件)

- (1) “Advanced Design of Catalyst Surfaces with Metal Complexes for Selective Catalysis”, M. Tada, Y. Iwasawa (Eds. J. M. Basset, R. Psaro, and R. Ugo), *Modern Surface Organometallic Chemistry Vol. 2*, Wiley-VCH, in press.
 - (2) “Structure Design, Characterization and Reactivity Control of Heterogeneous Oxidation Catalyst Surfaces”, M. Tada, Y. Iwasawa (Ed. N. Mizuno), *Recent Development in Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH, in press.
- (他 7 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法

発明者：岩澤康裕, 唯美津木, 王林勝, 及川隆

権利者：同上

種類：特願

番号：2008-98460

出願年月日：2008年4月4日

国内外の別：国内

名称：フェノール製造用触媒の製造方法および該触媒を用いたフェノールの製造方法

発明者：唯美津木, 岩澤康裕, 王林勝, 及川隆

権利者：同上

種類：特願

番号：2009-55354

出願年月日：2009年3月15日

国内外の別：国内