

平成22年4月1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

## 研究成果の概要（和文）：

固体表面を媒体として、金属錯体の表面固定化や選択的構造変換等の手法を駆使し、表面に特異的な新しい金属触媒活性構造を創出した。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と通じて、均一系と不均一系の概念を表面でコンチェルトして、表面を媒体とした協奏触媒機能を複数見出した。また、時間分解 XAFS 法等の触媒表面のその場構造解析法により、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し、協奏機能触媒の詳細を解明した。

## 研究成果の概要（英文）：

Novel unique metal catalysts were designed and prepared on oxide surfaces by metal-complex attaching and selective structural transformation at the surfaces and we have found concerto catalysis for selective oxidation on these surface-mediated metal-complex catalysts. Dynamic structural changes of catalytically active species in the concerto catalysis were investigated by in-situ time-resolved XAFS technique and the reaction mechanism and structural kinetics of the concerto catalysis were demonstrated.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,000,000	0	8,000,000
2007年度	8,000,000	0	8,000,000
2008年度	8,000,000	0	8,000,000
2009年度	8,000,000	0	8,000,000
年度			
総計	32,000,000	0	32,000,000

## 研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：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. 研究開始当初の背景

持続可能な人類社会を支えるために、余計な副産物を作らず必要なものだけを高効率合成する触媒反応の開拓には、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。しかし、多くの触媒反応機構は未だにブラックボックスの中にあり、固体触媒開発は手探りで網羅的に探索する水準を脱し切れてい

なかった。固体触媒表面における触媒活性構造を分子レベルで制御して構築する表面を媒体とした新しい触媒活性構造設計が強く望まれており、そのためには、均一系と不均一系の概念を表面でインテグレート、かつコンチェルトして、新しい協奏触媒機能の開拓が必要であった。表面を媒体とした斬新な触媒設計を通して、高度な化学活性機能、分子認識機能などを調和した多機能を併せ持つ新規触媒表面の創出が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究は、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及び分子認識が可能なモレキュラーインプリンティング触媒の設計を通して、過去 30 年の壁を超える日本発の表面を利用した協奏機能触媒の実現を図ることを目的とした。特に、様々な金属錯体を表面に選択的に固定化することにより、選択酸化反応に優れた表面特有の触媒活性構造を創出し、世界でも例のない表面を媒体とした協奏機能触媒を創製することを目指した。また、時間分解 X 線吸収微細構造法により、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、協奏触媒機能の原理を明らかにし、更なる触媒性能の向上に向けた触媒開発へとフィードバックすることを目指した。有機金属化学、錯体化学、無機固体化学、物理化学の各領域の知見を融合し、表面を媒体とした新たな触媒設計方法を考案することで、均一系と不均一系触媒の概念の融合に基づき、両触媒系の互いのクロス情報を融合することで、表面を利用した高度な触媒設計の方法論や共通触媒反応概念の創出を狙った。

## 3. 研究の方法

金属錯体前駆体と表面水酸基との選択的反応による金属錯体表面固定化や金属錯体前駆体の化学気相蒸着法による金属種の固定化により、表面を媒体とした協奏機能触媒を創出した。たとえば、表面固定化に引き続く表面での選択的な構造変換、固定化金属錯体の配位子を鑄型分子とした表面モレキュラーインプリンティング、細孔内での選択的な金属種のクラスター化等により、表面に特異的な金属活性構造を創出し、高度に制御された活性構造と協奏触媒機能を創出した。また、XAFS、固体 NMR、XPS、FT-IR、密度汎関数法理論計算等の構造解析手法を用い、表面における触媒活性構造とその協奏触媒機能を解明した。更に、時間分解 XAFS 法により、協奏触媒機能の機構を解明し、表面での触媒

活性構造のダイナミックな構造変化やその速度論を明らかにした。

## 4. 研究成果

平成 18 年度には、ゼオライト細孔内に CVD 法で固定化した Re クラスター触媒を調製し、ベンゼンと酸素からのフェノール直接合成反応に世界最高の触媒性能を示す新型 Re クラスター触媒を開発した。In-situ 構造解析から、定常的に活性を維持するために必要なアンモニアの役割を明らかにし、触媒反応機構と触媒活性構造のダイナミック構造変化を明らかにし、ゼオライト細孔内における協奏触媒機能を解明した。

平成 19 年度は、酸化物表面に固定化した Ru 錯体を用い、反応物の変換エネルギーを駆動力として触媒活性構造へと選択的に変換する新しい表面反応を見出し、選択酸化触媒反応に非常に高い触媒活性を有する協奏機能触媒を創製した。Cu ナノクラスター触媒の調製にも成功し、水素中の微量 CO の選択酸化 (PROX) 反応に優れた触媒特性を示す新規 Cu 触媒を開発した。更に、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に固定化された Co<sub>4</sub> 核クラスターの NO 還元反応における協奏触媒反応機構を in-situ 構造解析、理論計算により明らかにし、新しい表面触媒反応機構を提案した。

平成 20 年度は、シリカ表面に固定化した Ru 錯体に紫外光を照射すると、固定化 Ru 錯体の配位子の一部を選択的に脱離させられることを見出し、シクロアルカン類の光選択酸化触媒作用を明らかにした。FT-IR、XRF、XPS、UV/vis、XAFS、DFT 理論計算による触媒活性構造の解析から、シリカ表面の水酸基との反応によって形成されるヒドリド錯体の配向の違いが、触媒活性種と不活性種を形成させ、表面で 2 つの構造が可逆的に変化する新しい現象を見出した。

平成 21 年度は、平成 19、20 年度に調製したシリカ固定化 Ru 触媒を用い、固定化金属錯体の配位子を鑄型分子とした表面モレキュラーインプリンティング Ru 触媒の設計を行い、特定の反応基質の水素化反応や選択酸化反応のみを進行させることのできる触媒表面を創製した。また、非常に短い Ir-Ir 結合を有する Ir ダイマーの酸化物表面への固定化を行い、表面の Ir ダイマーの構造の応じた触媒特性と協奏反応機構を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 40 件)

- ① M. Tada, S. Muratsugu, M. Kinoshita, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, “Alternative Selective Oxidation Pathways for Aldehyde Oxidation and Alkene Epoxidation on a SiO<sub>2</sub>-Supported Ru-Monomer Complex Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 713-724 (2010). (査読有)
- ② K. Motokura, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Layered Materials with Coexisting Acidic and Basic Sites for Catalytic One-Pot Reaction Sequences”, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 7944-7945 (2009). (査読有)
- ③ K. Motokura, S. Tanaka, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Bifunctional Heterogeneous Catalysis of Silica-Alumina-Supported Tertiary Amines with Controlled Acid-Base Interactions for Efficient 1,4-Addition Reactions”, *Chem. Eur. J.* 15, 10871-10879 (2009). (査読有)
- ④ M. Tada, K. Motokura, and Y. Iwasawa, “Conceptual Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalyses”, *Topic Catal.* 48, 32-40 (2008). (査読有)
- ⑤ K. Motokura, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Cooperative Catalysis of Primary and Tertiary Amines Immobilized on Oxide Surface for One-Pot C-C Bond Forming Reaction”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 9230-9235 (2008). (査読有)
- ⑥ M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, and Y. Iwasawa, “Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO<sub>2</sub>”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 9252-9255 (2008). (査読有)
- ⑦ T. E. Mueller, K. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, and M. Tada, “Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes”, *Chem. Rev.* 108, 3795-3892 (2008). (査読有)
- ⑧ S. Tanaka, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Enantioselectivity Promotion by Achiral Surface Functionalization on SiO<sub>2</sub>-Supported Cu-bis(oxazoline) Catalysts for Asymmetric Diels-Alder Reactions”, *J. Catal.* 245, 173-183 (2007). (査読有)
- ⑨ M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa, “In-situ Time-Resolved Dynamic Surface Events on the Pt/C Cathode in a Fuel Cell under Operando Conditions”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4310-4315 (2007). (査読有)
- ⑩ T. Taniike, M. Tada, R. Coquet, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, “A New Aspect of Heterogeneous Catalysis: Highly Reactive cis-(NO)<sub>2</sub> Dimer and Eley-Rideal Mechanism for NO-CO Reactions on a Co-Dimer/ $\gamma$ -Alumina Catalyst”, *Chem. Phys. Lett.* 443, 66-70 (2007). (査読有)
- ⑪ M. Tada, R. Coquet, J. Yoshida, M. Kinoshita, and Y. Iwasawa, “Selective Formation of a Coordinatively Unsaturated Metal Complex at a Surface: A SiO<sub>2</sub>-Immobilized, Three-Coordinate Ruthenium Catalyst for Alkene Epoxidation”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7220-7223 (2007). (査読有)
- ⑫ M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura, and Y. Iwasawa, “Novel Re-Cluster/HZSM-5 Catalyst for Highly Selective Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub>: Performance and Reaction Mechanism”, *J. Phys. Chem. C* 111, 10095-10104 (2007). (査読有)
- ⑬ M. Tada, T. Taniike, and Y. Iwasawa, “Understanding of Novel Surface Events on a Supported Co<sup>2+</sup>-Ensemble Catalyst Promoted by Gas-Phase Molecules: Increases in the Amount and Reactivity of Adsorbed NO by CO Undetectable at the Catalyst Surface”, *J. Phys. Chem. C* 111, 11663-11675 (2007). (査読有)
- ⑭ M. Tada, R. Bal, X. Mu, R. Coquet, S. Namba, and Y. Iwasawa, “Low-Temperature PROX (Preferential Oxidation) on Novel CeO<sub>2</sub>-Supported Cu-Cluster Catalysts under Fuel-Cell Operating Conditions”, *Chem. Commun.*, 4689-4691 (2007). (査読有)
- ⑮ R. Coquet, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Energy-Gaining Formation and Catalytic Behavior of Active Structures in a SiO<sub>2</sub>-Supported Unsaturated Ru Complex Catalyst for Alkene Epoxidation by DFT Calculations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 6040-6046 (2007). (査読有)
- ⑯ T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Origin and

Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 9253-9256 (2007). (査読有)

- ⑰ M. Tada and Y. Iwasawa, “Advanced Design of Catalytically Active Reaction Space at Surfaces for Selective Catalysis”, *Coord. Chem. Rev.* 251, 2702-2716 (2007). (査読有)
- ⑱ R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, “Direct Phenol Synthesis by Selective Oxidation of Benzene with Molecular Oxygen on an Interstitial-N/Re Cluster/Zeolite Catalyst”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 448-452 (2006). (査読有)
- ⑲ T. Taniike, M. Tada, Y. Morikawa, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, “Density Functional Theoretical Calculations for a Co<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Model Catalyst: Structures of the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bulk and Surface and Attachment Sites for Co<sup>2+</sup> Ions”, *J. Phys. Chem. B* 110, 4929-4936 (2006). (査読有)
- ⑳ M. Tada and Y. Iwasawa, “Advanced Chemical Design with Supported Metal Complexes for Selective Catalysis”, *Chem. Commun.*, 2833-2844 (2006). (査読有)

[学会発表] (計 100 件)

- ① 唯美津木, 邨次智, 木下睦雄, 楊勇, 岩澤康裕, “リモネン末端 C=C 結合位置選択的エポキシ化モレキュラーインプリンティング Ru 触媒の設計”, 第 105 回触媒討論会, 京都, 2010 年 3 月 24-25 日.
- ② M. Tada, Y. Yang, M. Kinoshita, Y. Iwasawa, “Design of Novel Molecular-Imprinted Ru-Complex Catalyst for Regioselective Epoxidation”, 238th ACS National Meeting, Washington D.C., USA, August 15-21, 2009.
- ③ M. Tada, “Advanced Design of Oxide-Supported Metal Complexes for Selective Catalysis”, The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, Nanjing, China, Nov.1-4, 2009.
- ④ M. Tada, “Design of Molecular-Imprinted Metal-Complex Catalysts for Shape-Selective Catalysis”, Japan-Canada Coordination Space Symposium, Banff, Canada, July 8-11, 2009.
- ⑤ 唯美津木, “表面上の触媒活性構造の解析法と機能創出”, 第 89 回日本化学会春季年会 ATP 講演, 千葉, 2009 年 3 月 27-30 日.
- ⑥ M. Tada, “Novel Molecularly-Organized Catalysts for Selective Oxidation and Reforming”, 237th ACS National Meeting Salt Lake City, USA, March 22-26, 2009.
- ⑦ 唯美津木, “表面を媒体とした新規高活性 Ru 錯体の創出とその触媒機能”, 第 5 回特定領域研究協奏機能触媒公開シンポジウム, 大阪, 2008 年 12 月 2, 3 日.
- ⑧ M. Tada, “Active Structure and Dynamic Mechanism for Direct Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub> on a Novel Re<sub>10</sub>(N)<sub>2</sub>-Cluster/HZSM-5 Catalyst”, 14th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, July 13-18, 2008.
- ⑨ M. Tada, “Novel Molecularly-Organized Materials for O<sub>2</sub> Activation in Catalysis”, 2008 Gordon Research Conference on Catalysis, New London, USA, June 22-27, 2008.
- ⑩ M. Tada, “Reaction Mechanism of Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen on Re<sub>10</sub>N<sub>2</sub>-Cluster/HZSM-5 Catalysts”, 235th ACS National Meeting, New Orleans, USC, April 6-10, 2008.
- ⑪ 唯美津木, “選択触媒機能創出を目指した表面を媒体とする高活性金属錯体の構築と反応機構解明”, 第 88 回日本化学会春季年会, 東京, 2008 年 3 月 26-30 日.
- ⑫ M. Tada, R. Bal, and Y. Iwasawa, “Active Structure and Reaction Mechanism for Direct Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub> on a Highly Selective N-Interstitial Re-Cluster/HZSM-5 Catalyst”, 13th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Berkeley, USA, July 11-16, 2007.
- ⑬ M. Tada, R. Bal, and Y. Iwasawa, “Direct Phenol Synthesis from Benzene with Molecular Oxygen on a Novel N-Interstitial Re Cluster/Zeolite Catalyst”, 20th North American Catalysis Society Meeting, Houston, USA, June 18-22, 2007.
- ⑭ M. Tada, “Surface-Mediated Asymmetric Catalysis by Supported Metal Complexes”, Workshop in Catalysis and Fine Chemicals 2007, Singapore, Dec. 17-20, 2007.
- ⑮ 唯美津木, “表面を媒体とした活性構造

制御と選択酸化触媒能の創出”，第 100 回触媒討論会「協奏機能触媒」セッション，札幌，2007 年 9 月 17-20 日。

- ⑩ 唯美津木，“表面を用いた触媒協奏機能の設計・創出と高度反応制御”，特定領域研究「協奏機能触媒」第 1 回公開シンポジウム，吹田，2006 年 12 月 12-13 日。
- ⑪ M. Tada and Y. Iwasawa，“Advanced Design of Supported Metal-Complex Catalysts on surfaces for Selective Catalysis”，6th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Huangshan, China, Oct. 21-27, 2006.

〔図書〕（計 9 件）

- ① M. Tada and Y. Iwasawa (Ed. R. M. Rioux), Model Systems in Catalysis: From Single Crystals and Size Selected Clusters to Supported Enzyme Mimics, Springer, in press.
- ② 唯美津木，ナノ空間材料の創製と応用展開，フロンティア出版，2009。
- ③ 唯美津木，岩澤康裕，超分子金属錯体，三共出版，2009。
- ④ M. Tada and Y. Iwasawa, Modern Surface Organometallic Chemistry Vol. 2, Wiley-VCH, 2009.
- ⑤ M. Tada and Y. Iwasawa (Ed. N. Mizuno), Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis, Wiley-VCH, 2009.
- ⑥ M. Tada and Y. Iwasawa (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Handbook of Heterogeneous Catalysis 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-VCH, 2007.
- ⑦ 唯美津木，岩澤康裕，“固定化触媒のルネッサンス，株式会社シーエムシー出版，2007。
- ⑧ 唯美津木，岩澤康裕，設計表面の触媒反応，表面工学ハンドブック第二版，丸善，2007。
- ⑨ M. Tada and Y. Iwasawa (Ed. R. Richards), Surface and Nanomolecular Catalysis, Taylor & Francis, 2006.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

- ①  
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

- ②  
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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

佐々木岳彦 (SASAKI TAKEHIKO)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90242099