

唯 美津木 ( 准教授 ) ( 2008 年 10 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：触媒化学，物理化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 触媒反応の選択制御を意図した新規高活性構造の創出
- b) ゼオライト担持 Re 触媒によるベンゼンと酸素からのフェノール一段合成
- c) 時間分解 XAFS による触媒反応過程の動的構造解析による構造速度論の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 酸化物固体表面に金属錯体や有機官能基を固定化し，触媒活性構造へと選択的に変換することで，表面特異的な高活性構造を分子レベルで作り分けることに成功した。特に，シリカ表面に固定化した Ru 単核錯体の配位子を紫外光照射によって選択的に脱離させ触媒活性構造を作り出す新しい活性構造形成法を見出し，生成した配位不飽和活性種が酸素を酸化剤としたアルカン類の選択酸化に触媒活性を有することを明らかにした。
- b) ベンゼンと酸素からのフェノール一段合成に世界最高の触媒性能を示す HZSM-5 ゼオライト担持 Re 触媒の触媒活性構造を各種分光法，及び in-situ XAFS 測定により決定した。実用レベルに到達する触媒活性の向上を実現するために第二金属の添加効果を検討し，HZSM-5 担持 Re-Pt 触媒がベンゼン転化率 30%，フェノール選択性 90% という驚異的な触媒性能を示すことを見出した。
- c) 燃料電池作動過程における Pt ナノ粒子の in-situ 時間分解 XAFS 測定を実現し，電極反応進行時の Pt ナノ触媒の構造変化をリアルタイム計測することに成功し，カソード電極表面の反応機構を明らかにした。また，担持バナジウム酸化物触媒のアルコール酸化反応過程の in-situ 時間分解 DXAFS 測定を行い，アルコールによるバナジウムの還元過程，酸素による酸化過程におけるバナジウム種の構造変化の速度定数を算出することに成功した。

B-1) 学術論文

**T. SASAKI, M. TADA, C. ZHONG, T. KUME and Y. IWASAWA**, “Immobilized Metal Ion-Containing Ionic Liquids: Preparation, Structure and Catalytic Performances in Kharasch Addition Reaction and Suzuki Cross-Coupling Reactions,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **279**, 200–209 (2008).

**K. MOTOKURA, M. TOMITA, M. TADA and Y. IWASAWA**, “Acid-Base Bifunctional Catalysis of Silica-Alumina-Supported Organic Amines for Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions,” *Chem. Eur. J.* **14**, 4017–4027 (2008).

**M. L. KANTAM, U. PAL, B. SREEDHAR, S. BHARGAVA, Y. IWASAWA, M. TADA and B. M. CHOUDARY**, “Aerobic Alcohol Oxidation by Ruthenium Species Stabilized on Nanocrystalline Magnesium Oxide by Basic Ionic Liquids,” *Adv. Synth. Catal.* **350**, 1225–1229 (2008).

**M. TADA, K. MOTOKURA and Y. IWASAWA**, “Conceptual Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalyses,” *Top. Catal.* **48**, 32–40 (2008).

**K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA**, “Acid-Base Bifunctional Catalytic Surfaces for Nucleophilic Addition Reaction,” *Chem.–Asian J.* **3**, 1230–1236 (2008).

**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 Reactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9230–9235 (2008).

**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).

B-3) 総説, 著書

唯美津木, 「固定化触媒の調製法」, 「触媒便覧」講談社サイエンティフィック, pp. 287–290 (2008).

唯美津木, 岩澤康裕, 「金属錯体を用いた表面上の3次元活性構造の構築と触媒作用」, *表面* **33**, 267–283 (2008).

唯美津木, 「サイズと形の違うPtナノ粒子を作り分ける」, *化学* **63**, 63–64 (2008).

**T. E. MUELLER, K. HULTZSCH, M. YU, F. FOUBELO and M. TADA**, “Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes,” *Chem. Rev.* **108**, 3795–3892 (2008).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「表面の精密設計による触媒機能創出と動的構造解析」, 第101回半導体表面化学セミナー, 東京, 2008年1月.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Utrecht University, Utrecht (Netherlands), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Netherlands), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Technische Universität München, München (Germany), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, CNRS-CPE Lyon, Lyon (France), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Paris University 6 Pierre & Marie Curie, Paris (France), February 2008.

唯美津木, 「表面を媒体とした高活性金属錯体触媒設計と反応機構解明」, 第2期菅野シンポジウム(第4回) 東京, 2008年3月.

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS による実高活性触媒のダイナミック構造解析」, 第25回PF シンポジウム, つくば, 2008年3月.

唯美津木, 「ダイナミック XAFS による燃料電池触媒のリアルタイム解析」, 第63回日本物理学会年次大会, 大阪, 2008年3月.

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(日本化学会進歩賞受賞講演) 東京, 2008年3月.

**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,” 235<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans (U.S.A.), April 2008.

**M. TADA**, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub> on a Novel Supported Re Catalyst,” ULP-JSPS Joint Forum on Frontiers in Biology/Chemistry/Physics, Strasbourg (France), May 2008.

**M. TADA**, “Novel Molecularly-Organized Materials for O<sub>2</sub> Activation in Catalysis,” 2008 Gordon Research Conference on Catalysis, New London (U.S.A.), June 2008.

**M. TADA**, “In-situ Time-resolved XAFS Study on Reaction Dynamics of Pt/C Cathode Catalysts in Fuel Cell,” International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the Celebration of 50<sup>th</sup> Anniversary of the Catalysis Society of Japan (ICC 14 Pre-Symposium), Kyoto, July 2008.

**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,” 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Seoul (Korea), July 2008.

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS による触媒活性構造の動的解析」第11回 XAFS 討論会, 姫路, 2008年 8月.

唯美津木, 「担持 Re 触媒によるベンゼンからのフェノール直接合成」第102回触媒討論会, 名古屋, 2008年 9月.

**M. TADA**, “SiO<sub>2</sub>-Supported Coordinatively-Unsaturated Ru-Complex Catalysts Highly Active for Selective Oxidation Using O<sub>2</sub>,” 7<sup>th</sup> China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Sapporo, October 2008.

唯美津木, 「触媒表面反応の動的解析」第28回表面科学講演大会, 東京, 2008年 11月.

#### B-5) 特許出願

特願 2008-098460, 「ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法」岩澤康裕, 唯美津木, 王林勝, 及川隆(国立大学法人東京大学, 三井化学(株)) 2008年.

#### B-6) 受賞, 表彰

**M. TADA**, 3<sup>rd</sup> International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).

**M. TADA**, 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting Kokes Travel Award (2003).

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

**M. TADA**, 5<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis Best Oral Presentation Award (2005).

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

**M. TADA**, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

唯美津木, 東京大学グローバルCOE 若手海外レクチャーシップ賞 (2008).

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

触媒学会関東地区幹事 (2005).

触媒学会代議員 (2006).

触媒学会若手会代表幹事 (2006).

触媒学会有機金属研究会世話人 (2007-).

## 学会の組織委員等

International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science 組織委員会委員 (2006).

第22回日本放射光学会年会実行委員会委員 (2007-2008).

## B-10) 競争的資金

特別研究員奨励費, 「表面モレキュラーインプリンティング法による不斉金属錯体触媒の構築と不斉触媒作用」 唯美津木 (2003年-2004年).

若手研究(B), 「モレキュラーインプリンティングマンガン錯体触媒の表面設計と不斉光酸化反応の制御」 唯美津木 (2005年-2006年).

特定領域研究(公募研究) 「配位空間の化学」 「固定化金属錯体の不斉自己組織化を利用した多機能不斉触媒空間の構築と触媒反応制御」 唯美津木 (2006年-2007年).

特定領域研究(計画研究) 「協奏機能触媒」 「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」 唯美津木 (2006年-2009年).

若手研究(A), 「ベンゼン及び炭化水素類の高選択酸化反応を実現する担持レニウムクラスター触媒の開発」 唯美津木 (2008年-2011年).

## B-11) 産学連携

日産自動車(株) 総合研究所, 「XAFS法を用いた白金触媒表面の電子状態・構造解析」 唯美津木 (2008年).

三井化学(株) 触媒科学研究所, 「炭化水素類の選択酸化触媒の開発研究」 岩澤康裕, 唯美津木 (2006年-2008年).

## C) 研究活動の課題と展望

環境有害な副産物を作らず目的の有用物質のみを効率良く合成できる, 優れた固体触媒の合理的設計法の確立が望まれているが, 選択触媒反応制御を意図した固体触媒表面の分子レベル設計は依然として確立されていない。金属錯体の表面固定化, 孤立化, 表面化学修飾, 表面モレキュラーインプリンティング等の触媒表面の設計手法を駆使し, 固体表面上に電子的, 立体的に制御された触媒活性構造とその上の選択的触媒反応空間を同時構築する新しい触媒表面の設計法を提案し, 選択酸化反応や不均一系不斉触媒等の高難度触媒反応の制御を実現することを目指している。

更に, 放射光硬X線を用いた時間分解XAFS法の開発, 改良に取り組み, 触媒反応が進行するその場(in-situ)で実高活性金属触媒や燃料電池ナノ粒子触媒の働きをリアルタイム計測し, 触媒自身の構造速度論を明らかにすることで, 次世代の触媒開発に通じる分子レベルでの触媒構造情報を引き出したい。