

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) 金属錯体の固定化による高活性触媒表面の構築
- b) 新規レニウム系触媒の開発とベンゼン / 酸素からのフェノール直接合成
- c) 酵素インスパイアードモレキュラーインプリンティング表面の設計と触媒反応制御
- d) 燃料電池電極触媒の作動条件下における in-situ 構造解析
- e) In-situ 時間分解 XAFS, ラマン分光法による触媒反応過程の動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Ir や Mn, Ru などの単核および複核金属錯体を酸化物表面に固定化し，表面で選択的に触媒活性構造へと変換することで，各種選択酸化反応や水素化反応に高い活性を有する新しい固定化金属錯体触媒を創出した。FT-IR, 固体 NMR, XPS, UV/vis, ラマン分光, XAFS 等の構造解析法により，合成各段階における表面構造と表面での触媒反応機構を明らかにした。
- b) HZSM-5 ゼオライト担持 Re 触媒に Pt を添加することにより，ベンゼンと酸素からのフェノール直接合成に世界最高の触媒性能を示す Re-Pt 触媒を開発した。フェノール直接合成反応における速度論解析，触媒活性種の構造解析を行った。
- c) 表面の固定化金属錯体の配位子を鏝型分子とした表面モレキュラーインプリンティング法を発展させ，反応分子の配向性を規定する場を有する新しいモレキュラーインプリンティング Ru 触媒を設計した。不斉水素化反応やエポキシ化反応に非常に優れた位置選択性，形状選択性を発現させることに成功した。
- d) 燃料電池作動条件下における in-situ XAFS 測定のための蛍光 XAFS 測定セルを開発し，Pt 及び Pt 系合金ナノ粒子燃料電池電極実触媒の燃料電池作動条件下における in-situ XAFS 測定を実現した。次世代の燃料電池触媒開発に必要な触媒性能向上や触媒劣化に対する構造情報を得た。
- e) In-situ 時間分解 XAFS 法，ラマン分光法を駆使し，担持 V 触媒上でのアルコール選択酸化反応，担持 Ni 触媒上でのメタンスチームリフォーミング反応における触媒活性構造の変化をリアルタイム測定し，触媒活性構造の構造速度論を明らかにした。

B-1) 学術論文

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).

H. ARIGA, T. TANIKE, H. MORIKAWA, M. TADA, B. K. MIN, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, S. IKEDA, K. SAIKI and Y. IWASAWA, "Surface-Mediated Visible-Light Photo-Oxidation on Pure TiO₂(001)," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14670–14672 (2009).

K. MOTOKURA, M. TOMITA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Michael Reactions Catalyzed by Basic Alkylamines and Dialkylaminopyridine Immobilized on Acidic Silica-Alumina Surfaces," *Top. Catal.* **52**, 579–585 (2009).

T. SASAKI, M. TADA and Y. IWASAWA, “Density Functional Theory Study on the Re Cluster/HZSM-5 Catalysis for Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen: Active Re Structure and Reaction Mechanism,” *Top. Catal.* **52**, 880–887 (2009).

K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Organofunctionalized Catalyst Surfaces Highly Active and Selective for Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions,” *Catal. Today* **147**, 203–210 (2009).

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).

B. -H. ZHU, Y. SHIBATA, S. MURATSUGU, Y. YAMANOI and H. NISHIHARA, “A Novel Cyclic Hexanuclear Heterometaladithiolene Cluster with Two π -Conjugated $S_2C_6S_2$ Bridges, $[(Cp^*Rh)_2Mo(\mu-CO)_2(CO)]_2(S_2C_6H_2S_2)_2$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$): Synthesis, Crystal Structure, and Properties,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 3858–3861 (2009).

Y. NISHIMORI, K. KANAIZUKA, T. KURITA, T. NAGATSU, Y. SEGAWA, F. TOSHIMITSU, S. MURATSUGU, M. UTSUNO, S. KUME, M. MURATA and H. NISHIHARA, “Superior Electron-Transport Ability of π -Conjugated Redox Molecular Wires Prepared by the Stepwise Coordination Method on a Surface,” *Chem. –Asian J.* **4**, 1361–1367 (2009).

B-3) 総説, 著書

唯美津木, 「時間分解 XAFS 法による触媒表面の動的構造解析と触媒構造速度論」*表面科学* **30**, 75–83 (2009).

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS 法を駆使した触媒化学の革新」*放射光* **22**, 106–109 (2009).

唯美津木, 岩澤康裕, 「担持 Re 触媒を用いたベンゼンと酸素からのフェノール直接合成反応」*有機合成化学会誌* **67**, 643–650 (2009).

唯美津木, 岩澤康裕, 「触媒表面のナノファブリケーション」*第3版現代界面コロイド化学の基礎* **185–192** (2009).

唯美津木, 岩澤康裕, 「X線吸収微細構造」*第3版現代界面コロイド化学の基礎* **413–417** (2009).

M. TADA and Y. IWASAWA, “Active Ensemble Structures for Selective Oxidation Catalyses at Surfaces,” in *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, N. MIZUNO, Ed., 43–76 (2009).

M. TADA and Y. IWASAWA, “Advanced Design of Catalyst Surfaces with Metal Complexes for Selective Catalysis,” in *Modern Surface Organometallic Chemistry Vol. 2*, J. M. BASSET, R. PSARO, D. ROBERTO and R. UGO, Eds., 375–415 (2009).

唯美津木, 「多穴性触媒」*配位空間の化学——最新技術と応用——* **206–213** (2009).

唯美津木, 岩澤康裕, 「表面での触媒設計」*超分子金属錯体* **392–409** (2009).

Y. UEMURA, T. TANIKE, T. SASAKI, M. TADA and Y. IWASAWA, “The Genesis and Principle of Catalysis at Oxide Surfaces: Surface-Mediated Dynamic Aspects of Catalytic Dehydration and Dehydrogenation on $TiO_2(110)$ by STM and DFT,” in *Molecular Nano Dynamics Vol. 2*, H. FUKUYAMA, M. IRIE, Y. IWASAWA, H. MASUHARA and K. UOSAKI, Eds., 317–335 (2009).

唯美津木, 「触媒システム」*ナノ空間材料の創製と応用展開* **215–223** (2009).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS 法を駆使した触媒化学の革新」第22回日本放射光学会, 東京, 2009年1月.

唯美津木, 「担持 Re 触媒を用いたベンゼン直接酸化によるフェノール一段合成」触媒学会高難度選択酸化反応研究会ワークショップ, 逗子, 2009年1月.

唯美津木, 「放射光を用いた触媒活性構造の時間分解解析」九州シンクロトン光研究センター研究成果報告会特別講演, 福岡, 2009年3月.

唯美津木, 「放射光を用いた触媒化学の発展」放射光連携研究ワークショップ——SPring-8の光が拓く電荷・スピン秩序研究と新しい物質科学——, 東京, 2009年3月.

M. TADA, “Novel Molecularly-Organized Catalysts for Selective Oxidation and Reforming,” 237th ACS National Meeting, Salt Lake City (U.S.A.), March 2009.

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.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on Novel Re Catalysts with Tremendous Performances,” Asian International Symposium of Chemical Society of Japan, Chiba, March 2009.

唯美津木, 「学術から実用につながる新触媒の開発へ!! ——触媒表面の分子レベル設計と実触媒の XAFS 解析——」化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2009年4月.

唯美津木, 「表面を媒体とした高機能金属活性構造の創出と触媒反応機構のリアルタイム解析」大学婦人協会守田賞受賞講演, 東京, 2009年6月.

M. TADA, “Design of Molecular-Imprinted Metal-Complex Catalysts for Shape-Selective Catalysis,” Japan-Canada Coordination Space Symposium, Banff (Canada), July 2009.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Time-resolved Characterization of Metal-Complex Catalysts at Surfaces,” Surface Science and Catalysis Seminar at University of California at Berkeley, Berkeley (U.S.A.), September 2009.

唯美津木, 「分子機能のリアルタイム構造解析」第59回錯体化学討論会「次世代のエレクトロニクスを拓く分子科学の最前線」長崎, 2009年9月.

唯美津木, 「In-situ 時分割 XAFS による触媒構造のリアルタイム解析」第38回未踏科学を拓る会, 東京, 2009年10月.

唯美津木, 「リアル系高活性触媒のダイナミック構造解析と触媒機能創出」東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻談話会「応用化学の新しい潮流」東京, 2009年10月.

唯美津木, 「人工酵素触媒表面を自在に設計する——モレキュラーインプリンティング触媒の展開——」化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2009年11月.

M. TADA, “Advanced Design of Oxide-Supported Metal Complexes for Selective Catalysis,” The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, Nanjing (China), November 2009.

B-5) 特許出願

特願 2009-55354, 「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」唯美津木, 岩澤康裕, 王林勝, 及川 隆(分子科学研究所, 東京大学, 三井化学(株)) 2009年.

B-6) 受賞, 表彰

- M. TADA, 3rd International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).
- M. TADA, 18th 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, 5th 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).
- 唯美津木, 日本放射光学会奨励賞 (2009).
- 唯美津木, 井上リサーチアワード (2009).
- 唯美津木, 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励 (2009).
- 唯美津木, 守田科学研究奨励賞 (2009).
- S. MURATSUGU, 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry *Dalton Transactions* Poster Prize (2009).
- 邨次 智, 井上研究奨励賞 (2009).

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).
- 第89回日本化学会春季年会特別企画企画担当 (2008-2009).

B-8) 大学での講義, 客員

- 京都大学大学院工学研究科, 「高機能触媒表面の分子レベル設計と構造解析(物質エネルギー化学特論第七)」, 2009年5月15日.
- 総合研究大学院大学物理科学研究科, 「触媒・表面の電子化学(基礎電子化学)」, 2009年7月21日-23日.

B-10) 競争的資金

- 日本学術振興会科研費特別研究員奨励費, 「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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「配位空間の化学」(公募研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究「協奏機能触媒」(計画研究)「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).

文部科学省科研費若手研究(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-2009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-2010年).

(株)本田技研研究所四輪開発センター,「In-situ XAFS法を用いた燃料電池の構造解析研究」唯美津木(2009年-2010年).

井上科学振興財団井上リサーチアワード,「分子認識能を組み込んだ表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体
触媒の設計による触媒反応の精密制御法の構築」唯美津木(2009年-2010年).

化学技術戦略推進機構萌芽技術研究奨励金,「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」唯美津木(2009年-2010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固体触媒表面の分子レベル合理的設計は依然とし
て確立されていない。金属錯体の表面固定化,孤立化,表面空間化学修飾,表面モレキュラーインプリンティング等の独自の
触媒表面の分子レベル設計法を考案し,固体表面上に電子的,立体的に制御された新規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を設計している。各種選択酸化反応や有用物質のテイルメイド合成等の
触媒反応の選択制御を目指している。

また,硬X線を用いたin-situ時間分解XAFS,in-situ空間分解XAFS法の開発に取り組み,触媒反応が効率良く進行する
その場(in-situ)で実高活性触媒の働き(時間情報)や空間的な情報を計測することにより,触媒表面の働きを理解すること
を目指している。