

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換
研究機関・ 部局・職名	分子科学研究所・ 物質分子科学研究領域 電子構造研究部門・准教授
氏名	唯 美津木

### 1. 当該年度の研究目的

表面を媒体とした新しい固定化金属錯体、金属クラスター、金属ナノ構造触媒、モレキュラーインプリンティング触媒表面等の創製を通じて、表面特有の触媒活性構造を創出し、種々の触媒反応への展開を行う。また、in-situ 触媒構造解析によって、固体表面上の触媒活性構造を分子レベルで明らかにし、触媒活性構造と触媒機能の相関を理解して、さらなる触媒開発・改良につなげる。

平成 23 年度までに、 $\gamma$ -アルミナ表面に固定化した Ir ダイマーや、K-ドーパ $\gamma$ -アルミナ表面固定化 Ru クラスター、セリウム系複合酸化物固溶体に担持した Ni 触媒などの触媒を調製し、それぞれの系に特有の触媒特性と表面における金属活性構造を明らかにしてきた。また、X 線マイクロビームを用いた顕微 XAFS 法を世界に先駆けて固体触媒に展開し、固体触媒のミクロ構造の解明を行った。平成 24 年度は、平成 23 年度までの成果を踏まえて、金属錯体の固定化・構造変換、固定化表面の化学修飾、モレキュラーインプリンティング等の手法を駆使した触媒開発を推進するとともに、in situ 構造解析によって、調製した固体触媒における触媒活性構造と触媒特性の相関を理解することを目指した。

### 2. 研究の実施状況

平成 24 年度は、研究目的に沿って、以下の研究を実施した。

#### (1) 金属錯体・クラスターの固定化による表面金属ナノ触媒の創製とその触媒特性の解明

平成 23 年度までに調製方法を確立し、その構造解析を進めてきた K-ドーパアルミナ固定化 Ru クラスター触媒を用いて、様々なニトリル類からの 1 級アミン合成を検討した。また、XAFS、IR、TEM、CO 吸着実験等により、水素化反応条件で形成される 2 nm 以下の Ru ナノ粒子が水素化活性であること、水素化反応条件で安定であり、粒子径の増大が見られないことを明らかにした。現在も継続して、なぜこの触媒がニトリル類の水素化に選択的であるのかを FT-IR、NMR 等の分光法によって解明している（学会発表有、H25 年度に原著論文として報告予定）。

また、シリカ表面に固定化したピリジン配位子の側鎖に Ru<sub>3</sub> 核クラスターを固定化し、表面で固定化構造を変換することで、平均粒子径 1.3 nm の Ru ナノクラスターが形成されることを明らかにした。XAFS、XPS、TEM 等により構造解析を行い、また、この Ru ナノクラスターがアルコール類の酸素によるアルデヒドへの選択酸化に有効であることを見出した(Dalton Trans., in press)。

#### (2) Ce 系酸化物を用いた Ni 触媒のメタンリフォーミング

Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> や NaCeTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 複合酸化物固溶体を担体とした Ni 触媒を用いて、メタンスチームリフォーミング反応特性を検討した。Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> では、複合酸化物担体内部の含有酸素量に応じて、表面の Ni 上で進行するメタンスチームリフォーミング反応の活性が不連続的に変化することを見出し、Ni と複合酸化物界面の酸素がリフォーミング活性に影響することを報告した (Angew. Chem. Int. Ed. 2012 に報告, Hot paper に選定)。また、NaCeTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を担体とした Ni 触媒では、酸化物固溶体担体の塩基性と酸素親和性が Ni 触媒上での H<sub>2</sub>O の分解を促進し、触媒を被毒する炭素体積を抑制していることを見出した (ChemCatChem 2012 に報告, 当該issueの裏表紙に選定)。更に、SBA-16 多孔体材料を担体として、Ni と Ce を担持した触媒を調製し、メタンのドライリフォーミング反応に展開した。Ce の存在下、比較的小さな Ni 粒子が形成され、耐久性の

向上効果を見出した（論文投稿中）。

(3) 固体触媒表面の化学修飾による触媒表面の機能化

金属錯体固定化表面を化学的に修飾することで、固定化金属錯体に更なる機能を付加することに取り組んだ。シリカ表面に固定化した Mn<sub>4</sub> 核クラスターは、イソブチルアルデヒドを用いたエポキシ化に活性を示すが、触媒反応条件において顕著なリーチングが見られる。この固定化表面をシリカマトリックスで修飾し、固定化 Mn クラスターを数 nm のシリカ薄層で取り囲むと、エポキシ化反応条件におけるリーチングが抑制され、安定な触媒作用を示すことを明らかにした（論文投稿中）。また、アルミナ表面に固定化した Pt 微粒子触媒について、固定化表面を六単糖類と選択的に結合できるエチニルテルピリジン配位子で修飾した。このエチニルテルピリジン配位子は、固定化表面上でも六単糖類の 2, 3, 4 位のヒドロキシル基と水素結合により会合構造を形成し、会合構造由来のキラリティーを観測することに成功した。実際、六単糖類の 6 位の水酸基を選択的に水素化し、ウロン酸を選択的に生成した（論文投稿中）。更に、固定化 Pd 錯体を用いたモレキュラーインプリンティング触媒を調製し、クロスカップリング反応における形状選択性の違いを明らかにした（論文執筆中）。

(4) 顕微 XAFS 法を用いた固体触媒粒子のマイクロ構造の解明

KBミラーで集光したX線マイクロビームを用いた 2 次元走査型顕微XAFS法により、Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>酸化物固溶体担体粒子内のCeの酸化状態をイメージングすることに成功した。異なる酸素含有量の粒子について、2 次元走査型顕微XAFSデータの解析を進めており、触媒活性に影響する粒子内部のCeの酸化状態の詳細を今後継続して明らかにする。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計 7 件
計 9 件	<p>(1) M. Tada, S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. O.-Y.-Matsuo, S. Ohkoshi, and Y. Iwasawa, “The Active Phase of Nickel/Ordered Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Catalysts with a Discontinuous (x = 7-8) in Methane Steam Reforming” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>51</b>, 9361-9365 (2012). [HOT PAPER]</p> <p>(2) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, and M. Tada, “Perovskite NaCeTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Supported Ni Catalysts for CH<sub>4</sub> Steam Reforming” <i>ChemCatChem</i> <b>4</b>, 1783-1790 (2012). [Back Cover of Issue 11].</p> <p>(3) S. Muratsugu, Z. Weng, H. Nakai, K. Isobe, T. Sasaki, and M. Tada, “Surface-Assisted Transfer Hydrogenation Catalysis on a <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Ir Dimer” <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> <b>14</b>, 16023-16031 (2012).</p> <p>(4) S. Muratsugu and M. Tada, “Molecularly Imprinted Ru Complex Catalyst Systems Integrated on Oxide Surfaces” <i>Acc. Chem. Res.</i> <b>46</b>, 300-311 (2013).</p> <p>(5) M. Tada, “Hard X-ray Time-resolved/Space-resolved X-ray Absorption Fine Structure Analysis for Heterogeneous Metal Catalysts” <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>82</b>, 021013 (2013).</p> <p>(6) T. Tsuji, T. Uruga, K. Nitta, K. Kawamura, M. Mizumaki, M. Suzuki, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, H. Ohashi, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Terada, N. Nariyama, K. Takeshita, A. Fujiwara, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa, “Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System” <i>J. Phys. Conference Series</i> <b>430</b>, 012019 (2013).</p> <p>(7) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Terada, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, H. Ohashi, N. Nariyama, K. Takeshita, H. Kimura, T. Matsushita, Y. Furukawa, T. Ohata, Y. Kondo, J. Ariake, J. Richter, P. Fons, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa, “A Hard X-ray Nanospectroscopy Station at SPring-8 BL39XU” <i>J. Phys. Conference Series</i> <b>430</b>, 012017 (2013).</p>
	(掲載済み一査読無し) 計 1 件

様式19 別紙1

	<p>(8) 唯美津木, “第3節 時間・空間分解 X線吸収微細構造法による触媒構造解析” 触媒の設計・反応制御事例集, (株)技術情報協会, p.727-733 (2013).</p> <p>(未掲載) 計1件</p> <p>(9) L. Wang, S. Yamamoto, S. Malwadkar, S. Nagamatsu, T. Sasaki, K. Hayashizaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, “Direct Phenol Synthesis from Benzene with O<sub>2</sub> Regulated by NH<sub>3</sub> on Pt/β and Pt-Re/ZSM-5 Catalysts” <i>ChemCatChem</i>, in press.</p>
<p>会議発表 計 22 件</p>	<p>専門家向け 計 21 件</p> <p>(1) “Preparation and Surface-Mediated Transfer Hydrogenation Catalysis on Ir Dimer Supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface” <i>S. Muratsugu, Z. Weng, H. Nakai, K. Isobe, T. Sasaki, M. Tada,</i> International Association of Colloid and Interface Scientists Conference 2012, Sendai, May 13-18, 2012.</p> <p>(2) “Fabrication of Novel Re-Pt Clusters in the Pores of ZSM-5 and Beta Zeolites for Direct Phenol Synthesis from Benzene Promoted with Water” <i>L. Wang, M. Tada, T. Sasaki, S. Nagamatsu, Y. Iwasawa,</i> International Association of Colloid and Interface Scientists Conference 2012, Sendai, May 13-18, 2012.</p> <p>(3) “Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System” <i>T. Tsuji, T. Uruga, K. Nitta, N. Kawamura, M. Mizumaki, M. Suzuki, O. Sekizawa, N. Ishiguro, and M. Tada,</i> The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Beijing, China, July 22-28, 2012.</p> <p>(4) “Hard X-ray Nano-spectroscopy Station at SPring-8 BL39XU” <i>M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Terada, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, H. Ohashi, N. Nariyama, K. Takeshita, H. Kimura, T. Matsushita, Y. Furukawa, T. Ohata, Y. Kondo, J. Ariake, J. Richter, P. Fons, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa,</i> The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Beijing, China, July 22-28, 2012.</p> <p>(5) “Metal Complexes Supported on Silica Surface for Catalysis” (Poster) <i>C. R. R. Gan, S. Muratsugu, M. Tada, and T. S. A. Hor,</i> 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis in Singapore, Singapore, July 29-31, 2012.</p> <p>(6) “Functionalization of Catalyst Surfaces Grafting Metal Complexes for Selective Catalysis” <i>M. Tada,</i> The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka, Aug. 13-16, 2012.</p> <p>(7) “ニトリル三重結合活性化のための表面固定化 Ru クラスターの創出と触媒特性” <i>邨次智, 王飛, 石黒志, 大越慎一, 唯美津木,</i> 第62回錯体化学討論会, 富山, 2012年9月21-23日.</p> <p>(8) “金属配位子を有するメソポーラス有機シリカ細孔表面上での金属錯体形成” <i>脇稔, 前川佳史, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, 稲垣伸二,</i> 第62回錯体化学討論会, 富山, 2012年9月21-23日.</p> <p>(9) “時間・空間分解 X線吸収微細構造法による触媒構造解析” <i>唯美津木,</i> 第22回触媒学会キャラクターゼーション講習会, 大阪, 2012年10月12日.</p> <p>(10) “In-situ Time-resolved/Space-resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis” <i>M. Tada,</i> Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Oct. 22-24, 2012.</p> <p>(11) “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts” <i>M. Tada,</i> 2nd International Symposium on Molecular Activation (ISMA-2), Nara, Nov. 10-12, 2012.</p> <p>(12) “表面シリカマトリックスによる固定化 Mn クラスター触媒の安定化とアルケン類の選択的エポキシ化反応特性” <i>邨次智, 翁志換, 唯美津木,</i> 第45回酸化反応討論会, 名古屋, 2012年11月16-17日.</p> <p>(13) “ピリジン系配位子含有メソポーラス有機シリカ表面上での金属錯体形成とその構造解析” <i>脇稔, 前川佳史, 石黒志, 邨次智, 唯美津木, 稲垣伸二,</i> 第28回ゼオライト研究発表会, 船橋, 2012年11月29-30日.</p> <p>(14) “Ce系複合酸化物固溶体-金属界面でのメタンリフォーミング” <i>唯美津木,</i></p>

様式19 別紙1

	<p>分子研研究会, 岡崎, 2013年1月17-19日.</p> <p>(15) "Preparation, Characterization, and Selective Nitrile Hydrogenation on Potassium-doped <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ru Catalysts" (Poster)  <i>F. Wang, S. Kityakarn, S. Muratsugu, N. Ishiguro, and M. Tada,</i>                      Asian Core Winter School, Busan, Korea, Jan. 27-31, 2013.</p> <p>(16) "Surface/Interface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts"  <i>M. Tada,</i>                      I<sup>2</sup>CNER International Workshop Advanced Materials Transformations, Fukuoka, Jan. 31, 2013.</p> <p>(17) "表面を媒体とした触媒反応場の構築"  <i>唯美津木,</i>                      日本化学会第93回春季年会特別企画「配位プログラミングの化学—超構造体創製から化学素子への展開」, 滋賀, 2013年3月.</p> <p>(18) "固体表面での分子レベル触媒構造の構築とその機能の可視化"  <i>唯美津木,</i>                      日本化学会第93回春季年会(女性化学者奨励賞受賞講演), 滋賀, 2013年3月.</p> <p>(19) "Preparation of a Molecularly Imprinted Pd-Complex Catalyst for Suzuki Coupling Reaction"  <i>N. Maity, S. Muratsugu, and M. Tada,</i>                      第93回日本化学会春季年会, 琵琶湖, 2013年3月22-25日.</p> <p>(20) "糖捕捉部位を固定化したPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製とグルコース選択酸化反応"  <i>脇稔, 邨次智, 唯美津木,</i>                      第93回日本化学会春季年会, 琵琶湖, 2013年3月22-25日.</p> <p>(21) "酸化物表面固定化 Ru クラスター触媒によるニトリル類の水素化反応特性の検討"  <i>五飛, 邨次智, 石黒志, 唯美津木,</i>                      第93回日本化学会春季年会, 琵琶湖, 2013年3月22-25日.</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>(1) "Design of Molecularly Imprinted Metal Complex Catalysts" (Poster)  <i>S. Muratsugu, Y. Yang, Z. Weng, N. Ishiguro, and M. Tada,</i>                      7th Japanese-French Frontiers of Science Symposium (JFFoS), 大津, 2013年1月24-27日.</p>
図書	
計0件	
産業財産権 出願・取得状 況	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
計0件	
Webページ (URL)	平成25年4月より異動のため所属機関が変わり、閉鎖中。
国民との科 学・技術対話 の実施状況	平成24年6月29日愛知県岡崎市岩津中学校において、出前授業を行い、触媒の不思議と最先端の研究について、中学2年生全員(145名)に授業を行った。
新聞・一般雑 誌等掲載 計3件	(1) 平成24年7月30日掲載 化学工業日報 夢化学21特集号 (2) 平成24年9月号 選択 日本の科学アラカルト にて研究紹介 (3) 平成25年3月18日掲載 化学工業日報 日本化学会第93回春季年会2013女性化学者奨励賞
その他	

4. その他特記事項

(1) 研究代表者が、第1回日本化学会女性化学者奨励賞に選ばれた。

様式19 別紙1

- (2) 2011年に発表した研究成果 (*Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14910–14913 (2011), Front cover of issue 33) が *Nature Chem.* **4**, 873–886 (2012)の記事において取り上げられて紹介された。
- (3) 査読付き論文 1 の成果が、*Angew. Chem. Int. Ed.*の Hot Paper に選ばれた。
- (4) 査読付き論文 2 の成果が、*ChemCatChem* 誌の issue 11 の back cover picture に選ばれた。

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	130,000,000	67,600,000	32,000,000	30,400,000	0
間接経費	39,000,000	20,280,000	9,600,000	9,120,000	0
合計	169,000,000	87,880,000	41,600,000	39,520,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	2,226,598	32,000,000	0	34,226,598	29,461,439	4,765,159	0
間接経費	20,280,000	9,600,000	0	29,880,000	28,450,452	1,429,548	0
合計	22,506,598	41,600,000	0	64,106,598	57,911,891	6,194,707	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	8,848,818	試薬, 高圧ガスポンペ, ガラス器具等
旅費	1,673,852	国際・国内学会における成果発表, 放射光施設
謝金・人件費等	16,435,297	博士研究員, 技術支援員雇用
その他	2,503,472	装置修理, 研究成果論文英文校閲, 学会参加費
直接経費計	29,461,439	
間接経費計	28,450,452	
合計	57,911,891	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
レーザーラマン分光分析 装置グリーンレーザー	NRS-5100紫外特注シ ステム用グリーンレー ザー式	1	1,365,000	1,365,000	2012/10/17	分子科学研究所
ハイパーパフォー マンス・コンピュー	HPC5000- XS216TS-D8	1	997,500	997,500	2012/12/26	分子科学研究所
有機合成装置	CP-100 φ25シレン ク管用 柴田科学	1	997,500	997,500	2012/12/27	分子科学研究所