

課題番号	GR090
------	-------

**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25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	名古屋大学・物質科学国際研究センター・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、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触媒表面等の創製を通じて、表面特有の金属配位構造を創出し、触媒反応への展開を検討する。さらに、in-situ 触媒構造解析によって、固体表面上の金属配位構造を各種分光法を用いて明らかにし、金属配位構造とその触媒機能の相関を理解することを目的としている。

平成25年度は、平成24年度までの成果を踏まえ、これまでに調製した固定化金属錯体触媒やナノ粒子触媒の固定化表面における金属配位構造を IR、固体 NMR、XAFS 等を用いた構造解析によって明らかにし、固定化種が示す触媒特性との相関を検討した。また、in situ 時間分解 XAFS 法、in situ 走査型顕微 XAFS 法を用いて、表面における触媒活性構造の形成過程や、固体触媒粒子内部の化学状態の空間不均一性の可視化を検討した。

2. 研究の実施状況

平成25年度は、金属錯体の表面固定化・構造変換に基づく固体触媒表面の創製、その構造解析、触媒反応実験、高輝度放射光を用いた in-situ 時間分解 XAFS・空間分解 XAFS 計測の研究を並行して実施した。

(1) 塩基性酸化物表面固定化 Ru ナノクラスターの触媒活性構造とその形成メカニズムの解明

平成 24 年度までに調製した Kドープした  $\gamma$  アルミナ表面に固定化した Ru カルボニルクラスターを水素化条件で分解すると、ニトリル類からのアミン合成に活性を示す Ru ナノ粒子が形成できることを見出している。固定化担体の違いによる Ru ナノ粒子の粒子径・構造と触媒活性・選択性の違いを系統的に調べた。また、最も活性が高かった Kドープ  $\gamma$  アルミナ表面における Ru クラスターの脱カルボニル化・クラスター化過程を in situ 時間分解 XAFS により検討し、触媒活性を有する Ru クラスターの形成が3段階の反応を経て進行することを見出した。

(2) エチルピリジン修飾 Pt ナノクラスター触媒を用いた糖類の選択酸化

糖類と会合構造を形成しうるエチルピリジン系配位子の側鎖を修飾し、Pt ナノ粒子を担持した酸化物表面にエチルピリジン配位子を修飾した触媒を調製した。エチルピリジンと結合しうる糖類に対し、同等のサイズを持つが会合構造を作りえない分子を比較対象としてその酸化反応活性を比較し、エチルピリジンを修飾した固定化表面では、単糖類の酸化活性が増大することを見出した。

(3) 表面モレキュラーインプリンティング Pd, Ru 触媒の調製

クロスカップリング反応や選択酸化反応の生成物類似のテンプレートを配位させた Pd, Ru 錯体をシリカ表面に固定化し、表面薄層マトリックスを積層させて、表面モレキュラーインプリンティング Pd, Ru 触媒の調製を行った。合成各段階に対応する一連の固定化錯体の構造解析を行い、固定化表面における錯体の配位構造を明らかにした。Pd 触媒では、サイズや形状の異なる複数の反応基質を用いてインプリント前後でのクロスカップリング活性と選択性を比較検討し、テンプレートと形状が大きく異なる分子では、クロスカップリング反応の活性が低下して反応阻害効果が得られた。

(4) 固定化錯体表面の薄層マトリックス保護によるナノクラスター・粒子触媒の調製

シリカ表面に固定化した Mn オキソクラスターをシリカ表面薄層マトリックスで保護すると、液相酸化反応条件での触媒安定性が增大することを見出し、シリカ表面における固定化 Mn 錯体の構造を各種分光法により検討した。また、固定化表面の薄層マトリックス積層を、ポルフィリン配位子を介してシリカ表面に固定化した複数の Ru 複核錯体に対して行い、これらの固定化錯体を基にしたナノクラスター触媒の調製方法に展開した。

(5) 走査型顕微 XAFS 法を用いた CeZrO<sub>x</sub> 固体触媒粒子のマイクロ構造解析

Pt を担持した CeZrO<sub>x</sub> 酸化物固溶体触媒粒子内の Ce の酸化組成を系統的に変化させた試料を調製し、集光ナノビームを用いた走査型顕微 XAFS 法により、固溶体粒子1粒内部の Ce の化学状態の可視化を行い、その解析から粒子内部における Ce の化学状態の空間不均一性をイメージングした。また、Ce L<sub>III</sub> 端の顕微 XANES スペクトルの解析からも、粒子内で Ce の化学状態の違いが存在することを見出した。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計 6 件
計 9 件	<p>(1) M. Waki, S. Muratsugu, and M. Tada*,  “Rate Enhancement for Hexose Sugar Oxidation on an Ethynylpyridine-Functionalized Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Induced Chirality”  <i>Chem. Commun.</i> <b>49</b>, 7283–7285 (2013). [Inside Back Cover]</p> <p>(2) S. Muratsugu*, M. H. Lim, T. Itoh, W. Thumrongpatanarks, M. Kondo, S. Masaoka, T. S. A. Hor, and M. Tada*,  “Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO<sub>2</sub> for Selective Alcohol Oxidation”  <i>Dalton Trans.</i> <b>42</b>, 12611–12619 (2013). [Inside Front Cover]</p> <p>(3) L. Wang, S. Yamamoto, S. Malwadkar, S. Nagamatsu, T. Sasaki, K. Hayashizaki, M. Tada, and Y. Iwasawa*,  “Direct Synthesis of Phenol from Benzene and O<sub>2</sub>, Regulated by NH<sub>3</sub> on Pt/• and Pt-Re/ZSM-5 Catalysts”  <i>ChemCatChem</i> <b>5</b>, 2203–2206 (2013).</p> <p>(4) S. Zhang*, S. Muratsugu, N. Ishiguro, and M. Tada*,  “Ceria-doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane”  <i>ACS Catal.</i> <b>3</b>, 1855–1864 (2013).  Published online: 2013.7.22, DOI: 10.1021/cs400159w</p> <p>(5) S. Muratsugu*, Z. Weng, and M. Tada*,  “Surface Functionalization of Supported Mn Clusters to Produce Robust Mn Catalysts for Selective Epoxidation”  <i>ACS Catal.</i> <b>3</b>, 2020–2030 (2013).</p> <p>(6) M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, and S. Inagaki*,  “A Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls”  <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>136</b>, 4003–4011 (2014).</p>
	(掲載済み一査読無し) 計 1 件
	(1) 邨次智, 唯美津木, “位置選択的の反応を指向した表面モレキュラーインプリンティング Ru 錯体触媒の創製”

	<p>ナノ学会会報 11-2, 71-77 (2013).</p> <p>(未掲載) 計 2 件</p> <p>(1) N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Tsuji, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Nitta, T. Yokoyama, and M. Tada*,          “Visualization of the Heterogeneity of Cerium Oxidation States in a Single Pt/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Catalyst Particle by Nano-XAFS”  <i>ChemPhysChem</i>, in press (Published online: 2014.03.11, DOI: 10.1002/cphc.201400090).</p> <p>(2) S. Muratsugu*, S. Tajima, and M. Tada,          “Dispersed RhMo Nanoclusters Prepared from Oxide-Supported Rh<sub>2</sub>Mo Heterometallic Complexes as Catalysts for Selective Alcohol Oxidation”  <i>Chem. Lett.</i>, in press.</p>
<p>会議発表 計 23 件</p>	<p>専門家向け 計 23 件</p> <p>(1) “Surface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts”          M. Tada, The 15<sup>th</sup> Joint Seminar University of Munster – Nagoya University, Nagoya, May 20–21, 2013 (Invited).</p> <p>(2) “固体表面空間アーキテクチャによる物質変換”          唯美津木, 配位アーキテクチャ研究会, つくば, 2013 年 8 月 1 日(依頼講演).</p> <p>(3) “Space-Resolved XAFS Characterization of Heterogeneous Catalysts”          M. Tada, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan, Aug. 4–9, 2013 (Keynote Lecture).</p> <p>(4) “DFT Study for Phenol Synthesis by Pt Cluster from Benzene and Oxygen in the Presence of Ammonia”          T. Sasaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Aug. 4–9, 2013.</p> <p>(5) “Selective Nitrile Hydrogenation to Primary Amine on K–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Ru Catalyst”          S. Kityakarn, F. Wang, S. Muratsugu, and M. Tada, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Aug. 4–9, 2013.</p> <p>(6) “In situ Time/Space-resolved XAFS for Fuel Cell Catalysts”          M. Tada, The 15th Asian Chemical Congress (15th ACC), Singapore, Singapore, Aug. 20–23, 2013 (Invited).</p> <p>(7) “Space-Resolved XAFS Analysis of Solid Catalysts”          M. Tada, Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS) 2013, Tsukuba, Aug. 29–31, 2013 (Invited).</p> <p>(8) “In situ XAFS Characterization of Pt Catalysts for PEFC”          M. Tada, X-ray Absorption Spectroscopy: New Insights at the Interface between Homogeneous, Heterogeneous and Hybrid Catalysis, An EPSRC Dial-a-Molecule Grand Challenge Theme Meeting, Oxford, UK, Sep. 19, 2013 (Plenary Lecture).</p> <p>(9) “メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の構造解析”          白井聡一, 前川佳史, 脇稔, 邨次智, 唯美津木, 稲垣伸二, 第 7 回分子科学討論会, 京都, 2013 年 9 月 24–27 日.</p> <p>(10) “密度汎関数法による Pt クラスタ上のアンモニア存在下でのベンゼン-酸素からのフェノール生成に関する研究”          佐々木岳彦, 唯美津木, 岩澤康裕, シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2013」, 京都, 2013 年 9 月 27–28 日.</p> <p>(11) “Catalyst Surface Design by Molecular Imprinting of Oxide-Supported Ru Complex Catalyst for Regioselective Epoxidation”          S. Muratsugu, Y. Yang, M. Kinoshita, and M. Tada, 2nd International Conference and Exhibition on Materials Science &amp; Engineering (Materials Science-2013), Las Vegas, USA, 7–9 Oct., 2013.</p> <p>(12) “酸化物表面固定化 Ru ナノクラスター触媒の調製とニトリル類の水素化反応特性”          王飛, S. Kityakarn, 邨次智, 石黒志, 唯美津木, 第 3 回化学フェスタ, 船橋, 2013 年 10 月 21–23 日.</p> <p>(13) “Rh<sub>2</sub>Mo 三核錯体を用いた新規表面固定化異種金属触媒の創製と触媒反応開拓”          田島峻一, 邨次智, 唯美津木, 第 3 回化学フェスタ, 船橋, 2013 年 10 月 21–23 日.</p> <p>(14) “Surface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts”          唯美津木, 第 2 回日本-カナダ錯体化学二国間会議, 沖縄, 2013 年 11 月 1–2 日 (Invited).</p> <p>(15) “固定化 Ru<sub>3</sub> 核オキソクラスターの表面構造変換による高分散 Ru ナノクラスターの創出と選択酸化触媒特性”          邨次智, L. M. Hwee, 伊東貴宏, W. Thumrongpatanaraks, 近藤美欧, 正岡重行, T. S. A. Hor, 唯美津木, 第 63 回錯体化学討論会, 沖縄, 2013 年 11 月 2–4 日.</p> <p>(16) “Functionalization of Solid Catalyst Surfaces with Metal Complexes and Metal Nanoparticles”          M. Tada and S. Muratsugu, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, Jeju, Korea, Nov. 4–7, 2013</p>

様式19 別紙1

	<p>(Invited).</p> <p>(17) “X線ナノビームを用いた顕微 XAFS 法による Pt/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 触媒粒子内の Ce 酸化状態のイメージング” 石黒志, 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 辻卓也, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一朗, 横山利彦, 唯美津木, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島, 2014 年 1 月 11-13 日.</p> <p>(18) “シリカ固定化 Ru<sub>3</sub> 核クラスターからの高分散 Ru ナノクラスターへの構造変換と選択酸化触媒反応特性” 邨次智, L. M. Hwee, 伊東貴宏, W. Thumrongpatanarks, 近藤美欧, 正岡重行, T. S. A. Hor, 唯美津木, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日.</p> <p>(19) “K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固定化 Ru クラスター触媒を用いたアミン類からのニトリル合成” 王飛, 邨次智, 唯美津木, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日.</p> <p>(20) “硬 X 線ナノ集光ビームを用いた走査型顕微 XAFS 法による Pt/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 触媒粒子内の Ce 酸化状態イメージング” 石黒志, 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 辻卓也, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一朗, 新田清文, 横山利彦, 唯美津木, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日.</p> <p>(21) “バイメタリックナノクラスターの組成制御を指向した新規金属ポルフィリン Ru<sub>12</sub> 核錯体の合成と酸化物表面への固定化” 前野智亮, 邨次智, 唯美津木, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日.</p> <p>(22) “カーボン表面孤立化 Pt クラスター触媒の創製に向けた新規 Pt<sub>4</sub> 核錯体の合成とカーボンナノチューブへの固定化” 宮本翔太, 邨次智, 唯美津木, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日.</p> <p>(23) “形状選択酸化反応を指向した新規 Ru ポルフィリン錯体の合成とシリカ表面固定化” 谷本達哉, 邨次智, 唯美津木, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日.</p> <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書</p> <p>計 3 件</p>	<p>(1) M. Tada and S. Muratsugu (Eds. K. Wilson and A. F. Lee), “Site-Isolated Heterogeneous Catalysts”, <i>Heterogeneous Catalysts for Clean Technology, Spectroscopy, Design, and Monitoring</i>, Wiley-VCH, p.173-191 (2014).</p> <p>(2) 唯美津木, “第 11 章 触媒の構造変化を捉える”, <i>放射光が拓く化学の現在と未来, 化学同人</i>, p. 99-103 (2014).</p> <p>(3) S. Muratsugu and M. Tada (Eds. C. Alvarez-Lorenzo), “Molecularly Imprinted Polymers as Catalysts toward Artificial Enzymes” <i>Molecularly Imprinted Polymers: A Handbook for Academia and Industry</i>, iSmithers, in press.</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>所属機関における研究室の HP <a href="http://cat.chem.nagoya-u.ac.jp/">http://cat.chem.nagoya-u.ac.jp/</a></p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>(1) 2013 年 7 月 14 日 河合塾千種校にて、高校生向けに講義(名大の授業 IN 河合塾) 「触媒の不思議に迫る」高校生約 100 名に大学での先端研究について紹介。</p> <p>(2) 2013 年 8 月 31 日 サイエンスカフェ・イン・高輪 を実施 「触媒のふしぎ」一般向け(参加者約 30 名)に、研究内容を紹介。</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載</p> <p>計 0 件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

- (1) *Chem. Commun.* 49, 7283-7285 (2013) の論文が当該雑誌の Inside Back Cover に選定。
- (2) *Dalton Trans.* 42, 12611-12619 (2013) の論文が当該雑誌の Inside Front Cover に選定。

## 実施状況報告書(平成25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	99,600,000	30,400,000	0	0
間接経費	39,000,000	29,880,000	9,120,000	0	0
合計	169,000,000	129,480,000	39,520,000	0	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	4,765,159	30,400,000	3,082	35,168,241	35,168,241	0	0
間接経費	1,429,548	9,120,000	0	10,549,548	10,549,548	0	0
合計	6,194,707	39,520,000	3,082	45,717,789	45,717,789	0	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	24,473,292	試薬、高圧ガス、ガラス器具、反応セル、ケミストプラザ、ガスクロマトグラフ等
旅費	1,047,400	国際・国内学会における成果発表、放射光施設実験等
謝金・人件費等	1,365,847	博士研究員雇用
その他	8,281,702	装置調整・移設費、装置修理費、研究成果論文英文校閲、学会参加登録費、配送料、廃棄物処分費用等
直接経費計	35,168,241	
間接経費計	10,549,548	
合計	45,717,789	

## 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
ケミストプラザ	柴田科学 CP-1000S型本体	3	997,500	2,992,500	2013/10/31	名古屋大学
ガスクロマトグラフ	島津製作所 GC-2014sAFsc	1	1,018,500	1,018,500	2013/12/11	名古屋大学
XAFSセル	アドキャップバキュームテクノロジー Rev1.0	1	656,250	656,250	2013/12/27	名古屋大学
XAFSセル	アドキャップバキュームテクノロジー Rev1.0	1	656,250	656,250	2014/1/20	名古屋大学