

# CATALYTIC SURFACE CHEMISTRY

## Annual Research Review

### (1) "Design of Novel Molecular-Imprinted Rh Catalysts for Size- and Shape-Selective Hydrogenation of Alkenes"

Molecular imprinting is a way to produce a cavity with a particular molecule (template) by polymerization of organic and inorganic materials and removal of the template. The cavity with memory of the template provides shape-selective reaction space for the molecule which has similar shape to the template. There has been no report of a molecular imprinted metal complex catalyst prepared on a support.

Our approach of surface molecular imprinting for metal-complex catalyst is accomplished by combining two techniques: (1) metal-complex attachment on oxide surface; and (2) molecular imprinting for ligand of the attached metal complex at the surface. Fig. 1 shows a preparation steps for imprinted Rh-dimer catalyst on SiO<sub>2</sub> surface. Bridged Rh-dimer precursor Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> was attached on SiO<sub>2</sub> surface and exposed to P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> to make rhodium-phosphite complex at the surface. The phosphite ligand was used as template molecule for a half-hydrogenated alkyl intermediate of hydrogenation of 3-ethyl-2-pentene. Polymerization of Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> on the surface in the presence of H<sub>2</sub>O and subsequent annealing under vacuum generated cavity with the molecular size of the template at the Rh site in SiO<sub>2</sub>-matrix overlayers. The attached Rh dimer, the Rh phosphite complex, and the imprinted Rh catalyst were characterized by FT-IR, XPS, ICP, solid-state MAS-NMR, BET and EXAFS. Size and shape selectivities of the imprinted Rh catalyst were examined by measuring the hydrogenation rates of eight alkenes of different sizes and shapes. It was found that the imprinted Rh catalyst exhibited not only high activity and stability but also size and shape selectivities for the alkene molecules. Rh monomer catalyst could also be prepared by the

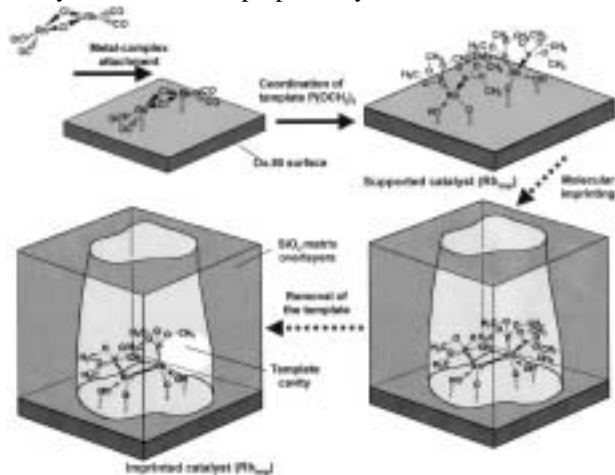


Fig. 1 Scheme for preparation of a Molecular-Imprinted Rh Dimer catalyst.

molecular imprinting technique and the shape selective hydrogenation of the alkenes was realized.

A-9) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4561-4574 (2002).

A-14) *J. Catal.*, **211**, 496-510 (2002).

A-17) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5899-5909 (2002).

### (2) "Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal"

Though rhenium exhibits versatile catalytic reactivities, rhenium oxides have not been employed as a key species in catalytic selective oxidation reactions because of sublimation under reaction conditions. We have found and reported that crystalline SbRe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> is active for the catalytic selective oxidation of methanol to form methylal (dimethoxymethane). The selectivity to methylal reached 92.5% at a conversion of 6.5% at 573 K. Based on these results performance and characterization of rhenium oxides supported on various kinds of oxides were examined. It was found that rhenium oxides supported on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> among many oxide supports showed high activities (15-49% conversion) and selectivities (90-94% selectivity) for catalytic methylal synthesis. These are first to show good performances for one-stage methylal synthesis from methanol.

A-5) *J Phys. Chem. B.*, **106**,4441-4449 (2002).

### (3)"Ammonia-Promoted Rhenium-Cluster Formation in CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>-Encapsulated H-ZSM-5 Relevant to the Performance of the Catalytically Selective Oxidation/Ammonoxidation of Propene"

We have also reported that a ReO<sub>x</sub>/ZSM-5 catalyst prepared by a chemical vapor deposition (CVD) of CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> (MTO) and subsequent treatment at 673 K can be a promising candidate for the catalytic selective oxidation/ammonoxidation of propene. In this study the origin of its high activity and the role of ammonia of which presence is essential to the activity were examined by EXAFS, XANES and solid-state MAS NMR. It was found that MTO interacted with protons of ZSM-5 at 333 K, the subsequent treatment at 673 K formed tetrahedral [ReO<sub>4</sub>] monomer, and ammonia promoted the formation of a new [Re<sub>6</sub>O<sub>17</sub>] cluster at 673 K as shown in Fig. 2. The active [Re<sub>6</sub>O<sub>17</sub>] clusters were converted to the inactive [ReO<sub>4</sub>] monomers in the absence of ammonia.

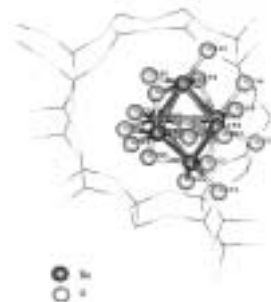


Fig. 2 Proposed structure of active [Re<sub>6</sub>O<sub>17</sub>] cluster in the ZSM-5 pore channel.

A-13) *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 10955-10963 (2002).

# 化学反応学研究室

## 研究レビュー

### (1) Molecular Imprinting 法を用いた新規 Rh 固定化触媒の設計と選択水素化触媒特性

近年、分子をテンプレートとし、その形状を記憶させたマトリクスを作る Molecular Imprinting 法が注目され、触媒への応用が期待されているものの、ごく限られた酸塩基触媒の例しか報告されておらず、特に、担体表面での金属錯体を用いた報告例はない。中心金属の性質のみならず、その立体環境にも影響を与える錯体の配位子は、錯体触媒の反応制御を行う重要な因子である。一部の配位子を残しながら、テンプレート配位子を除去することで、配位不飽和な活性構造を形成させると同時に活性中心近傍に反応空間を与えることができる。この設計指針に基づいて、アルケンの水素化反応のための新規 Rh 固定化触媒を調製した(図1)。Rh 錯体の前駆体としては、 $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$  を使い、シリカ担体表面上に固定化した。3-ethyl-2-pentene の半水素化状態の一つと同形である  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  を配位子として採用して、配位子交換を行い、Rh 1 原子あたり 2 分子の  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  が配位したモノマーペアとなる固定化触媒が得られる。この固定化触媒の周囲に  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  の加水分解反応により、シリカマトリクスを構築すると、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  が 1 分子脱離し、Rh-Rh 結合が生成して  $\text{Rh}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  で表される錯体に変化する。更に 363 K で真空排気すると 1 分子の  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  が脱離し、テンプレート ( $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) の形状を有する cavity が反応サイトとなる Imprinted 触媒が得られる。EXAFS, XPS, 固体 NMR, 窒素吸着などにより構造情報を得ている。固定化触媒と Imprinted 触媒について、形状の異なるアルケンを基質として、水素化反応を行ったところ、アルケン分子がテンプレートより大きい小さいかで反応の律速過程が変化し、側鎖のメチル基、エチル基の位置を識別する形状、サイズ選択性を有していることが分かった。調製法を変えることで Imprinted Rh monomer 触媒も得られ、やはり、アルケン水素化反応に対して、メチル基を識別でき、反応基質に対する高い立体選択性を有することが見いだされた。

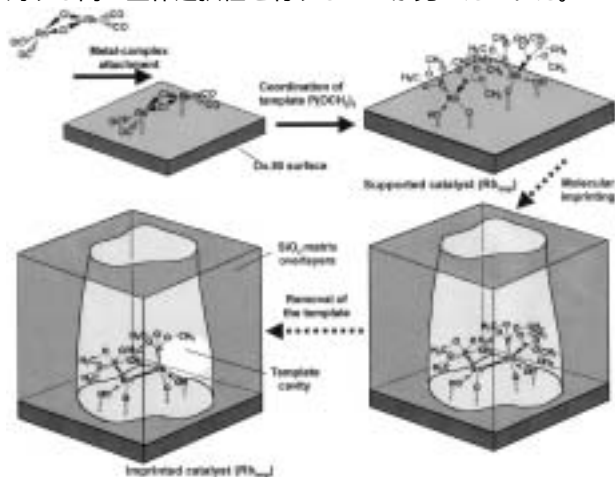


図1 Molecular Imprinted Rh Dimer 触媒の調製スキーム

この設計指針に基づき、中心金属元素の異なる系及び様々な触媒反応への適用を進めている。

A-9) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4561-4574 (2002)

A-14) *J. Catal.*, **211**, 496-510 (2002).

A-17) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5899-5909 (2002).

### (2) 担持酸化 Re 触媒を用いたメタノールの選択的酸化によるメチラルルの生成

Re 酸化物は様々な反応活性を示すものの、昇華性が高いことから実プロセスに採用されることはなかった。当研究室では結晶性  $\text{SbRe}_2\text{O}_6$  がメタノールの選択的酸化によるメチラルル( $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ )の生成に活性であることを報告している(転化率 6.5%、選択率 92.5%)。それらを基礎として、様々な酸化担体上に Re 酸化物を調製することで、系統的な研究を行った。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5$  に担持された Re 酸化物は 15-49% の高い転化率と 90-94% の高い選択率を有する優れた触媒活性を示すことが見いだされた。化学工業において有用性の高いメチラルルは、メタノール酸化によるホルムアルデヒド生成と、硫酸によるメタノールとホルムアルデヒドの脱水縮合の 2 段階で行われており、本研究の Re 触媒は、高い活性を有するメタノールからの 1 段階でのメチラルル生成を可能にしたはじめての例である。

A-5) *J Phys. Chem. B.*, **106**, 4441-4449 (2002).

### (3) アンモニアにより促進されたゼオライト (H-ZSM-5) 骨格内の Re クラスターの生成とプロペンの選択的酸化/アンモ酸化触媒活性

当研究室は、H-ZSM-5 に対する  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (MTO) の CVD により、プロペンの選択的酸化/アンモ酸化に高活性な  $\text{ReO}_x$ /ゼオライト触媒を報告しているが、本研究では EXAFS, XANES, 固体 NMR により、高活性の起源、活性発現に必須であるアンモニアの役割について検討した。333 K で MTO はゼオライト中のプロトンと相互作用し、673 K への昇温により Td 対称の  $[\text{ReO}_4]$  モノマーに変化する。673 K においてアンモニアが存在すると図 2 に示すような  $[\text{Re}_6\text{O}_{17}]$  クラスターの生成が促進される。EXAFS 解析によりこのクラスターの構造パラメータが求められた。このクラスターが反応活性を示し、アンモニアが存在しない場合には、不活性な  $[\text{ReO}_4]$  モノマーに変化することがわかった。

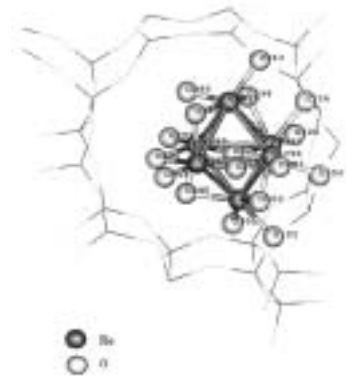


図2 H-ZSM-5 骨格内に生成した Re クラスター構造

A-13) *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 10955-10963 (2002).

## A. Original Papers

- 1) "In Situ Time-Resolved Energy-Dispersive X-ray Absorption Fine Structure Study on the Decarbonylation Processes of Mo(CO)<sub>6</sub> Entrapped in NaY and HY Zeolites", A. Yamaguchi, A. Suzuki, T. Shido, (Y. Inada), (K. Asakura), (M. Nomura), and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2415-2422 (2002).
- 2) "Unique Performance and Characterization of a Crystalline SbRe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Catalyst for Selective Ammoxidation of Isobutane", H. Liu and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2319-2329 (2002).
- 3) "Dispersive XAFS Study on Cu and Mo Species in Zeolites during the Catalyst Preparation", T. Shido, A. Yamaguchi, (Y. Inada), (K. Asakura), (M. Nomura), and Y. Iwasawa, *Topics Catal.*, **18**, 53-58 (2002).
- 4) "Characterization of Rhodium Oxide Nanoparticles in MCM-41 and Their Catalytic Performances for NO-CO Reactions in Excess O<sub>2</sub>", R. S. Mulukutla, T. Shido, (K. Asakura), (T. Kogure), and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A: General*, **228**, 305-314 (2002).
- 5) "Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal", Y. Yuan and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4441-4449 (2002).
- 6) "Multiple Scattering Approach to the Pt L<sub>2</sub>-edge XANES of CO Adsorption on Small Pt Particles", (Y. Notoya), (K. Hayakawa), (T. Fujikawa), T. Kubota, T. Shido, (K. Asakura), and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 365-370 (2002).
- 7) "Imaging of Surface Oxygen Atoms and Their Defect Structures on CeO<sub>2</sub>(111) by Noncontact Atomic Force Microscopy", K. Fukui, Y. Namai, and Y. Iwasawa, *Appl., Surf. Sci.*, **188**, 252-256 (2002).
- 8) "Observation of Energy-filtered Image for X-Ray Photoemission Electron Microscopy (EXPEEM) Using a Retarding Wien-Filter Energy Analyzer", (H. Yasufuku), (Y. Ohminami), (T. Tsutsumi), (K. Asakura), (M. Kato), (Y. Sasaki), (Y. Kitajima), and Y. Iwasawa, *Chem. Lett.*, 842-843 (2002).
- 9) "Novel SiO<sub>2</sub>-attached Molecular-Imprinting Rh-Monomer Catalysts for Shape-Selective Hydrogenation of Alkenes; Preparation, Characterization and Performance", M. Tada, T. Sasaki and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4561-4574 (2002).
- 10) "Atomic and Electronic Structures of MgO/Ag(001) Heterointerface", M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, and A. Koma, *Surf. Sci.*, **512**, 97-106 (2002).
- 11) "Oxygen Adsorption States on Mo(112) Surface Studied by HREELS", T. Sasaki, Y. Goto, R. Tero, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, **502-503**, 136-143 (2002).
- 12) "Design of Catalytic Sites at Oxide Surfaces by Metal-Complex Attaching and Molecular Imprinting Techniques", A. Suzuki, M. Tada, T. Sasaki, T. Shido, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **182-183**, 125-136 (2002).
- 13) "Ammonia-Promoted Rhenium-Cluster Formation in CH<sub>3</sub> ReO<sub>3</sub>-Encapsulated H-ZSM-5 Relevant to the Performance of the Catalytically Selective Oxidation/Ammoxidation of Propene", N. Viswanadham, T. Shido, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10955-10963 (2002).
- 14) "Performance and Kinetic Behavior of a New SiO<sub>2</sub>-Attached Molecular-Imprinting Rh-Dimer Catalyst in Size- and Shape-Selective Hydrogenation of Alkenes", M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **211**, 496-510 (2002).
- 15) "0.6-3.0 wt% of Vanadium on/in Titania Monitored by X-ray Absorption Fine Structure Combined with Fluorescence Spectrometry", (Y. Izumi), (F. Kiyotaki), (H. Yoshitake), (K. Aika), (T. Sugihara), (T. Tatsumi), Y. Tanizawa, T. Shido, and Y. Iwasawa, *Chem. Lett.*, 1154-1155 (2002).
- 16) "Structure of Low Concentrations of Vanadium on TiO<sub>2</sub> Determined by XANES and Ab Initio Calculations", Y.

Izumi, (F. Kiyotaki), (H. Yoshitake), (K. Aika), (T. Sugihara), (T. Tatsumi), Y. Tanizawa, T. Shido, and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.*, 2402-2403 (2002).

- 17) "Design, Characterization and Performance of a Molecular Imprinting Rh-Dimer Hydrogenation Catalyst on a SiO<sub>2</sub> Surface", M. Tada, T. Sasaki, T. Shido and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5899-5909 (2002).
- 18) "Reversible Structure Transformation of Antimony Oxides on SiO<sub>2</sub> Relevant to Selective Catalytic Oxidation of Ethanol", K. Matsuzawa, T. Shido and Y. Iwasawa, *Langmuir*, **19**, 2756-2762 (2002).
- 19) "In Situ Characterization of Supported Metal Catalysts and Model Surfaces by Time-Resolved and Three-Dimensional XAFS Techniques" Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **13**, 165-177(2002)

## B. Reviews

- 1) 「XAFS の拡がり」  
岩澤康裕, *表面科学*, **23**, (2002).
- 2) 「教育カリキュラム改正でめざすもの - 東京大学」  
岩澤康裕, *化学と工業*, **55**, 439-443 (2002).
- 3) 「触媒研究と学術雑誌/情報 - Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)」  
岩澤康裕, *触媒*, **44**, 558-559 (2002).

## C. Proceedings

- 1) 唯美津木、佐々木岳彦、紫藤貴文、岩澤康裕, "シリカ表面上での新規 Rh Molecular Imprinting 触媒の設計と立体選択的水素化触媒作用", *触媒*, **44**, 89-91 (2002).
- 2) 鈴木あかね、山口有朋、千原貞次、稲田康宏、紫藤貴文、朝倉清高、湯浅真、阿部正彦、野村昌治、岩澤康裕, "In-situ 時間分解 DXAFS 法による担持 [Ru<sub>6</sub>C] クラスターの構造速度論に関する研究", *触媒*, **44**, 401-403 (2002).
- 3) 唯美津木、佐々木岳彦、岩澤康裕, "Molecular Imprinting 法を用いた表面細孔内固定化 Rh monomer 触媒の調製と選択水素化触媒特性", *触媒*, **44**, 486-488 (2002).