

CHEMICAL KINETICS

Annual Research Highlights

(1) Design of a Molecular-Imprinted Rh-Amine Catalyst for Shape-Selective Alkene Hydrogenation

A novel molecular-imprinted Rh-amine complex was designed and prepared on a SiO₂ surface by combining metal-complex attachment on an oxide surface and molecular imprinting on the surface for the first time (Fig. 1). An amine ligand of SiO₂-attached Rh monomer was used as a template molecule for the imprinting. The removal of the template created an unsaturated active Rh center and a cavity with a similar shape to the template on the active metal site, which behaved as a shape-selective reaction site. The molecular-imprinted catalyst exhibited high catalytic activity and durability for α -methylstyrene hydrogenation. The inhibition of the catalytic reaction with several amine ligands with different shapes demonstrated that fine shape-selectivity for alkene reactants to discriminate the position of a phenyl moiety on the molecular-imprinted Rh catalyst designed at the surface.

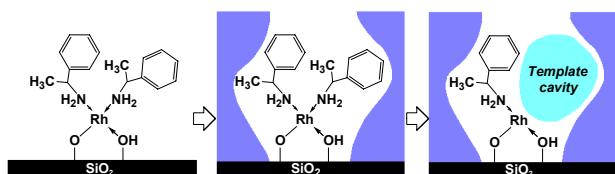


Fig.1 Design of a molecular-imprinted Rh-amine complex on a SiO₂ surface.

1.(1)-2) *J. Phys. Chem. B* **108**, 2918-2930 (2004).

(2) Chiral Self-Dimerized V Dimer on a SiO₂ Surface for Highly Enantioselective Oxidative Coupling of 2-Naphthol

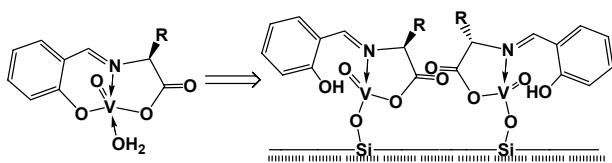


Fig.2 Preparation of chiral self-dimerized V complexes on a SiO₂ surface.

We have found novel chiral self-dimerization of V monomers on a SiO₂ surface, which produced highly enantioselective V dimer for the asymmetric oxidative coupling of 2-naphthol (Fig.2). Structures of the chiral self-dimerized V complexes were characterized by IR, XPS, SS-NMR, DR-UV/VIS, ESR, XAFS, and DFT calculations (Fig.3). The chiral V dimer exhibited 96% conversion, 100% selectivity for BINOL, and 90% enantioselectivity for the asymmetric coupling reaction, while the V-monomer precursors are inactive. The ee% is the highest enantioselectivity thus far. This is the first heterogeneous catalysts for the asymmetric oxidative coupling of 2-naphthol.

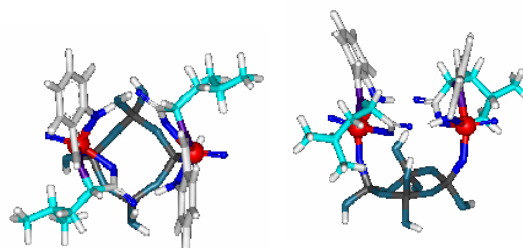


Fig.3 Modeling of the chiral self-dimerized V complex on SiO₂ by DFT calculations. Top view (left) and side view (right).

1.(1)-9) *Chem. Commun.* 2542-2543 (2004).

(3) Dynamic Structural Changes in a MgO-Attached Ruthenium-Carbido Cluster Catalyst Observed by In-Situ Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS

The structural transformation of a MgO-attached [Ru₆C] cluster catalyst during carbonylation under CO/H₂ and decarbonylation under vacuum were studied by time-resolved energy-dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) (Fig.4). It evidenced the time scales and dynamic structural changes of catalytically active metal species. This sort of study is the first to provide structural kinetics of catalytically active metal sites at oxide surfaces.

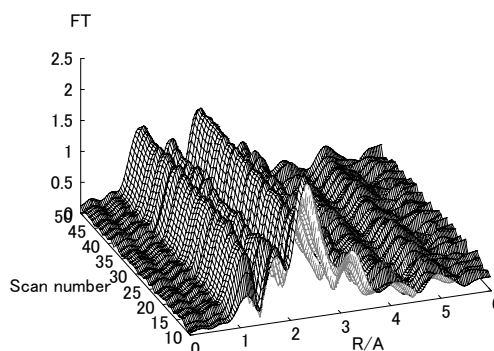


Fig.4 A series of Fourier-transformed functions by DXAFS during the carbonylation of [Ru₆C]/MgO under CO/H₂.

1.(1)-6) *J. Phys. Chem. B* **108**, 5609-5616 (2004).

(4) In-situ Observation of Chemical Reactions on a CeO₂(111) Surface Studied by NC-AFM and STM

We have successfully observed the atomic-scale images of a CeO₂(111) surface by in-situ non-contact atomic force microscopy (NC-AFM) and scanning tunneling microscopy (STM). The reactivity on the surface with CH₃OH and NO₂ was investigated and a new chain reaction mechanism was found.

1.(1)-1) *Nanotec.* **15**, S49-S54 (2004).

化学反応学研究室

研究ハイライト

(1) モレキュラーインプリンティング Rh-アミン錯体の表面設計と形状選択的アルケン水素化触媒特性

金属錯体の表面固定化法とその表面でのモレキュラーインプリンティング法を組み合わせ、シリカ表面に固定化したモレキュラーインプリンティング Rh-アミン錯体を初めて設計した(図 1)。固定化Rh錯体のアミン配位子をテンプレートとして表面モレキュラーインプリンティングを行い、テンプレート配位子の脱離によって、配位不飽和な活性 Rh 中心とその近傍のテンプレート形状の反応空間キャビティーを作成した。このモレキュラーインプリンティング触媒は、 α -メチルスチレンの水素化反応に高い活性と耐久性を示す優れた触媒であることを見出した。形状の異なるアミン配位子を反応阻害剤として添加したところ、アミン配位子の形状に応じた顕著な形状選択性が見られ、インプリンティング触媒が反応基質のフェニル基の位置を識別できる高い形状選択性を有することを明らかにした。

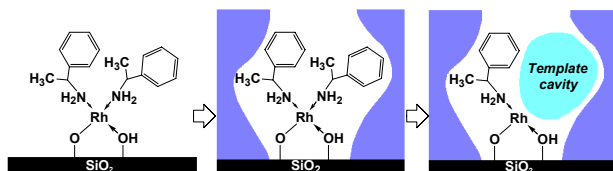


図 1 シリカ表面でのモレキュラーインプリンティング Rh-アミン錯体触媒の設計。

1.(1)-2) *J. Phys. Chem. B* **108**, 2918-2930 (2004).

(2) シリカ表面での V 錯体の不斉自己二量化と 2-ナフトールの酸化的不斉カップリング反応

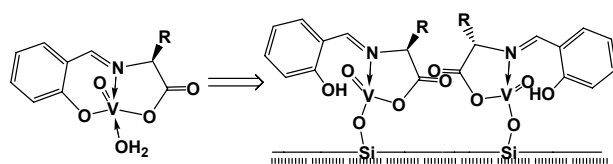


図 2 シリカ表面でのバナジウム錯体の不斉自己二量化による固定化不斉 V ダイマー触媒の設計。

シフ塩基を配位した V 単核錯体をシリカ表面に固定化すると、表面上で単核錯体の不斉自己組織化が起こり、新規不斉 V ダイマーが形成されることを初めて見出した(図 2)。表面での不斉錯体の構造を、IR, XPS, 固体 NMR, 拡散反射 UV/VIS, ESR, XAFS, 及び DFT 計算により明らかにした(図 3)。前駆体錯体のモノマーは同条件で全く活性を持たなかったのに対し、不斉自己組織化 V ダイマーは、2-ナフトールの酸化的不斉カップリング反応に優れた触媒特性を示し、96% 転化率、100% の BINOL 選択性、90% の不斉選択性で BINOL を生成した。これは、不斉カップリング触媒としては最高不斉収率であり、初めて不均一系触媒の設計に成功し

た。

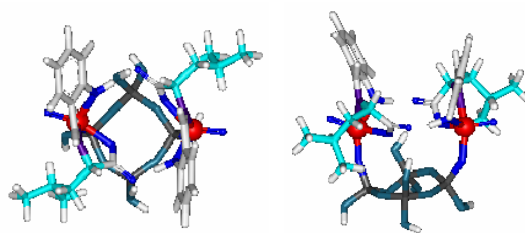


図 3 DFT 計算による不斉自己組織化 V ダイマーのモデリング。

1.(1)-9) *Chem. Commun.* 2542-2543 (2004).

(3) In-situ 時間分解エネルギー分散型 XAFS による MgO 担持 Ru-カルビドクラスター触媒のダイナミック構造変化の解明

これまでに開発してきた時間分解エネルギー分散型 XAFS により、MgO に担持した $[Ru_6C]$ クラスター触媒上での CO/H₂ 雰囲気下におけるカルボニル配位過程、真空下での脱カルボニル化過程のダイナミック構造変化を追跡することに成功した(図 4)。触媒活性種の構造変化の時間スケール及び金属クラスターの骨格構造の時間変化の詳細を明らかにした。これは、触媒活性構造の構造速度論を解明した初めての研究例である。

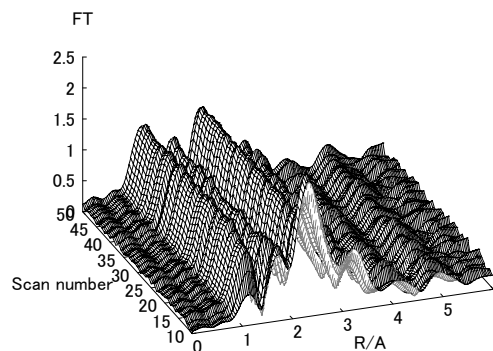


図 4 $[Ru_6C]/MgO$ 触媒の CO/H₂ 雰囲気下におけるカルボニル化過程の DXAFS スペクトル。

1.(1)-6) *J. Phys. Chem. B* **108**, 5609-5616 (2004).

(4) 非接触原子間力顕微鏡及び走査トンネル顕微鏡を用いた CeO₂ (111) 表面での化学反応過程の解明

非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)及び走査トンネル顕微鏡(STM)により、優れた触媒能を持つ酸化セリウム(111)表面の表面構造、反応に関わる表面酸素種の挙動、化学反応過程を解明した。原子分解能での表面観察により、CH₃OH と NO₂ をプローブ分子とした表面での化学反応過程を検討し、新規連鎖反応機構を見出した。

1.(1)-1) *Nanotec.* **15**, S49-S54 (2004).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Y.Namai, K.Fukui, and Y.Iwasawa, "The Dynamic Behaviour of CH₃OH and NO₂ Adsorbed on CeO₂(111) Studied by Noncontact Atomic Force Microscopy", *Nanotec.*, **15**, S49-S54 (2004).
- 2) M.Tada, T.Sasaki, and Y.Iwasawa. "Design of a Novel Molecular-Imprinted Rh-Amine Complex on SiO₂ and Its Shape-Selective Catalysis for α -Methylstyrene Hydrogenation", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2918-2930 (2004).
- 3) K.Ijima, Y.Koike, W.J.Chun, Y.Sato, Y.Tanizawa, T.Shido, Y.Iwasawa, M.Nomura, and K.Asakura, "A Local Structure of Low Coverage Ni Species on the α -Al₂O₃(0001) Surface – A Polarization Dependent EXAFS Study", *Chem. Phys. Let.*, **384**, 134-138 (2004).
- 4) A.Yamaguchi, M.Yokoyama, A.Suzuki, Y.Iwasawa, M.Yuasa, and M.Abe, "Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Zirconium Containing Mesoporous Silicas, Zr-MCM-41", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.(SHIKIZAI)*, **77**[2], 57-63 (2004).
- 5) T.Kusakari, T.Sasaki, and Y.Iwasawa, "Selective Oxidation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen on Rhenium/Zeolite Catalysts", *Chem. Commun.*, 992-993 (2004).
- 6) A.Suzuki, A.Yamaguchi, T.Chihara, Y.Inada, M.Yuasa, M.Abe, M.Nomura. and Y.Iwasawa, "Time-Scale and Sequence of Dynamic Structural Changes in a MgO-Attached Ruthenium Cluster Catalyst Observed by In Situ Time-Resolved DXAFS", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5609-5616 (2004).
- 7) Y.Morikawa, I.Takahashi, M.Aizawa, Y.Namai, T.Sasaki, and Y.Iwasawa, "First-Principles Theoretical Study and Scanning Tunneling Microscopic Observation of Dehydration Process of Formic Acid on a TiO₂(110) Surface", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14446-14451 (2004).
- 8) M.Tada, M.Shimamoto, T.Sasaki, and Y.Iwasawa, "Oxide Surface-Promoted Pd-Complex Catalysis for Intramolecular O-Activated Alkene Hydroamination : Catalyst Preparation, Characterization, and Performance", *Chem. Commun.*, 2562-2563 (2004).
- 9) M.Tada, T.Taniike, L.M.Kantam, and Y.Iwasawa, "Chiral Self-Dimerization of Vanadium Complexes on a SiO₂ Surface: The First Heterogeneous Catalyst for Asymmetric 2-Naphthol Coupling", *Chem. Commun.*, 2542-2543 (2004).
- 10) H.Yasufuku, Y.Ohminami, T.Tsutsumi, H.Niimi, N.Matsudaira, K.Asakura, M.Kato, Y.Sakai, Y.Kitajima, and Y.Iwasawa, "Observation of Element-Specific Energy-Filtered X-Ray Photoemission Electron Microscopy Images of Au on Ta Using a Wien Filter Type Energy Analyzer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7682-7688 (2004).
- 11) M.Olea and Y.Iwasawa, "Transient Studies on Carbon Monoxide Oxidation Over Supported Gold Catalysts: Support Effects", *Appl. Catal. A: General*, **275**, 35-42 (2004).
- 12) H.Niimi, T.Tsutsumi, H.Matsudaira, T.Kawasaki, S.Suzuki, W.-J.Chun, M.Kato, Y.Kitajima, Y.Iwasawa, and K.Asakura, "Recent Progress in Energy-Filtered High Energy X-Ray Photoemission Electron Microscopy Using a Wien Filter Type Energy Analyzer", *Appl. Surf. Sci.*, **237**, 641-644 (2004).
- 13) B.M.Choudary, S.Madhi, L.M.Kantam, B.Sreedhar, and Y.Iwasawa, "Synthesis of Surface Organopalladium Intermediates in Coupling Reactions: The Mechanistic Insight", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2292-2293 (2004).

(2) その他

1) Y.Iwasawa, "In-situ STM and NC-AFM Observations of Atoms, Molecules and Catalytic Reactions on TiO₂(110) and CeO₂(111) Single Crystal Surfaces", *Microsc. Microanal.*, **10**, 36-37 (2004).

2) 唯美津木, 谷池俊明, L.M.Kantam, 佐々木岳彦, 岩澤康裕: 「不斉バナジウム錯体を用いた新規固定化触媒の設計と触媒的 2-ナフトール不斉カップリング反応」, *触媒*, **46**, 75-77 (2004).

2. 総説・解説

1) 岩澤康裕, 野村昌治, 水木純一郎: 「エネルギー分散型 X 線吸収微細構造 (DXAFS) 測定装置 ~100 ミリ秒オーダーの表面構造変化を捕らえる!」, *化学*, **59**, 32-33 (2004).

3. 著書

1) 岩澤康裕, 福井賢一: 「表面反応 (通常の反応過程)」 新訂版・表面科学の基礎と応用, 日本表面科学会編, エヌ・ティー・エス (2004) pp. 234-239.

2) 唯美津木, 岩澤康裕: 「表面設計」 新訂版・表面科学の基礎と応用, 日本表面科学会編, エヌ・ティー・エス (2004) pp. 1414-1417.

3) 岩澤康裕: 「触媒活用大事典」 (「触媒活用大事典」編集委員会編), 工業調査会 (2004) pp. 858-864.

4) 岩澤康裕: 「反応速度式と速度定数」 化学便覧 基礎編 第5版, 日本化学会編, 丸善 (2004) pp. II-377-379.

5) 佐々木岳彦, 岩澤康裕: 「表面構造」 化学便覧 基礎編 第5版, 日本化学会編, 丸善 (2004) pp. II-862-864.

6) 岩澤康裕, 福井賢一: 「金属酸化触媒 1. 単結晶」 新訂版・表面科学の基礎と応用, 日本表面科学会編, エヌ・ティー・エス (2004) pp. 1452-1456.

4. その他

1) 岩澤康裕: 「私が化学者になった理由」, *化学*, **59**, 24 (2004).