

CHEMICAL KINETICS

Annual Research Highlights

(1) “Chiral Self-Dimerization of V-Schiff-base Complexes on a SiO₂ Surface for Asymmetric Oxidative Coupling of 2-Naphthol”

We discovered a novel phenomenon of chiral self-dimerization of V Schiff-base complexes on a SiO₂ surface, which produced a highly enantioselective chiral reaction space on the surface for asymmetric oxidative coupling of 2-naphthol (Fig. 1). The structure of surface-attached V dimer was characterized by means of FT-IR, ESR, XAFS, DR-UV/VIS, and DFT calculations. The surface chiral self-dimerization produced unsaturated active V center and chirality on the metal site, which exhibited the highest enantioselectivity (90%ee) for R-BINOL. This is the first heterogeneous catalyst for the asymmetric oxidative coupling of 2-naphthol.

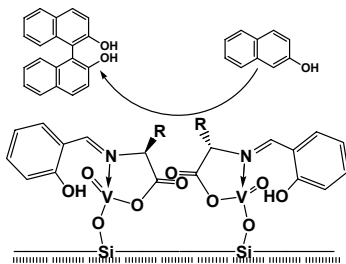


Fig. 1 The structure of chiral self-dimerized V Schiff-base complex on SiO₂ for asymmetric oxidative coupling of 2-naphthol.

1.(1)-6) *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9905-9916 (2005).

1.(1)-9) *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 397-426 (2005).

(2) “Enantioselectivity Promotion by Achiral Surface Functionalization on Cu-BOX Catalyst on SiO₂ for Asymmetric Diels-Alder Reaction”

Novel SiO₂-supported chiral Cu-BOX catalysts were prepared by combining metal-complex attachment and surface functionalization with achiral silane-coupling reagents (Fig. 2). We found that the surface functionalization with achiral molecules tremendously promoted enantioselectivity of asymmetric Diels-Alder reactions. The degree of enhancement of the

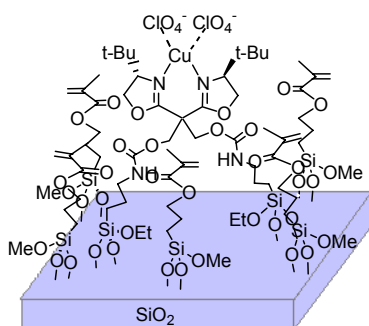


Fig. 2 A surface-functionalized Cu-BOX catalyst for asymmetric Diels-Alder reaction.

enantioselectivity highly depended on the nature of surface-functionalizing reagents, indicating that there are positive glue effects of the reagents on the supported metal complex to make a new chiral ensemble structure.

1.(1)-10) *Chem Lett.*, **34**, 1362-1363 (2005).

(3) “Metal-Containing Ionic Liquids and Their Immobilization for Heterogeneous Catalysts”

New metal-containing ionic liquids (ILs) were successfully synthesized, whose structures were determined by X-ray diffraction (Fig. 3). VTF plots of the conductivity of synthesized ILs evidenced characteristics of IL. [Bmin]₂NiCl₄ was functionalized with the Bmin moiety and attached to SiO₂ surface. The attached IL showed a high activity of 96% yield for Suzuki cross-coupling reaction.

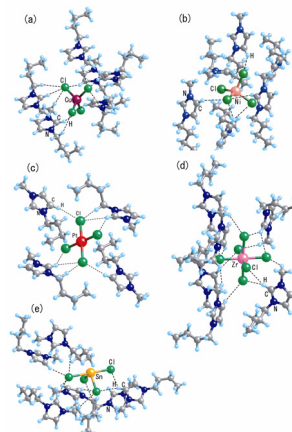


Fig. 3 Structures of metal-containing ionic liquids: (a) [Bmin]₂CuCl₄, (b) [Bmin]₂NiCl₄, (c) [Bmin]₂PtCl₄, (d) [Bmin]₂ZrCl₆, (e) [Bmin]₂SnCl₄.

1.(1)-7) *Chem. Commun.*, 2506-2508 (2005).

(4) “Oxygen Vacancy Promoting Catalytic Dehydration of Formic Acid on TiO₂ (110) by In Situ Scanning Tunneling Microscopic Observation”

We succeeded in imaging elementary steps for catalytic formic acid decomposition on TiO₂(110) surface by in situ STM (Fig. 4).

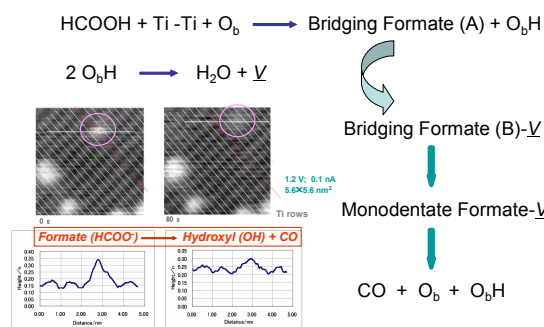


Fig. 4 Mechanism and STM images for catalytic formic acid decomposition on TiO₂(110).

1.(1)-14) *J. Phys. Chem. B* **109**, 18831-18838 (2005).

化学反応学研究室

研究ハイライト

(1) Vシッフ塩基錯体の表面不斉自己組織化と2-ナフトール不斉カップリング触媒特性

シリカ表面上へのVシッフ塩基単核錯体の固定化が、表面でのV錯体の不斉自己組織化 (図1) を起こすことを世界で初めて見出し、表面不斉自己組織化により高度に空間制御された不斉触媒活性構造が表面上に構築され、2-ナフトール不斉カップリング反応に高活性、世界最高の不斉収率を示すことを明らかにした。表面で特異的に形成される活性構造とその触媒反応メカニズムを、FT-IR, ESR, XAFS, DR-UV/VIS, DFT 計算により明らかにすることに成功した。

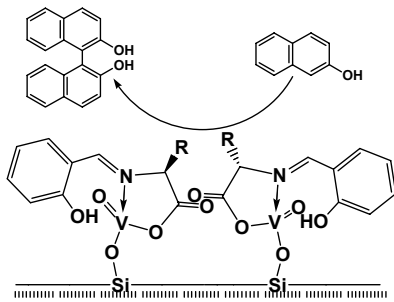


図1 シリカ表面でのVシッフ塩基錯体の不斉自己組織化構造と2-ナフトールの酸化カップリング。

1.(1)-6) *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9905-9916 (2005).

1.(1)-9) *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 397-426 (2005).

(2) Cu-BOX 固定化触媒表面の有機官能基修飾による不斉誘起と Diels-Alder 触媒反応

シリカ表面に固定化したCu-BOX錯体の表面を、不斉を持たないシランカップリング剤で修飾 (図2) すると、Diels-Alder 反応の不斉収率が著しく増幅される現象を見出した。固定化したCu-BOX錯体の局所配位構造は

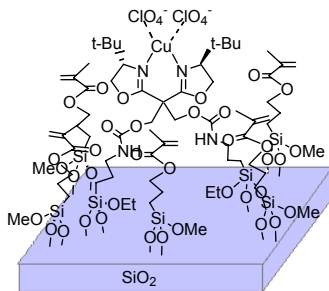


図2 表面修飾 Cu-BOX 固定化触媒の表面構造。

変化しないが、不斉 BOX 配位子の周辺を表面修飾有機官能基が立体的に取り囲むことで、不斉 BOX 配位子の不斉環境が制御され、触媒反応の不斉収率が飛躍的に増幅されることを明らかにした。不斉誘起度は、触媒設計に用いる表面修飾剤の種類に大きく依存し、適切な表面修飾剤の選択によって、表面を利用することで不斉を持たない分子により不斉収率を増幅させること

ができることを報告した。

1.(1)-10) *Chem Lett.*, **34**, 1362-1363 (2005).

(3) 金属錯体を含むイオン液体の開発と表面固定化イオン液体の設計と触媒反応への応用

各種金属イオンを含む新規イオン液体の合成を行い、その構造を決定した (図3)。合成したイオン液体金属錯体の電気伝導度を VTF プロットにより評価したところ、いずれも十分なイオン伝導度を示し、イオン液体の特性を有することを明らかにした。

また、[Bmin]₂NiCl₄ の Bmin 側鎖を修飾して、シリカ表面に固定化した固定化イオン液体触媒を設計し、その表面構造を明らかにした。Suzuki クロスカップリング反応を行ったところ、96%の収率を示す極めて高い触媒作用を持つことを見出した。

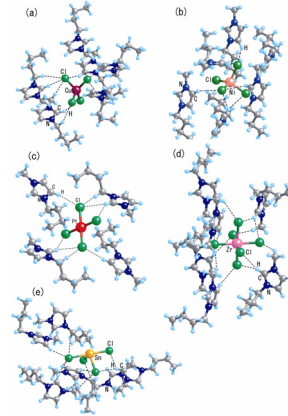


図3 イオン液体金属錯体の構造: (a) [Bmin]₂CuCl₄, (b) [Bmin]₂NiCl₄, (c) [Bmin]₂PtCl₄, (d) [Bmin]₂ZrCl₆, (e) [Bmin]₂SnCl₄. 点線はHとCl間で0.295 nm以下の水素結合を示す。

1.(1)-7) *Chem. Commun.*, 2506-2508 (2005).

(4) 表面酸素欠陥により実現するギ酸分解触媒作用の反応機構と反応中間体のSTM観察

従来の酸塩基触媒概念と異なり、反応中に形成される表面酸素欠陥が触媒活性点として機能することを見出した。また、各素反応過程の中間体とその動きの画像化に成功した。

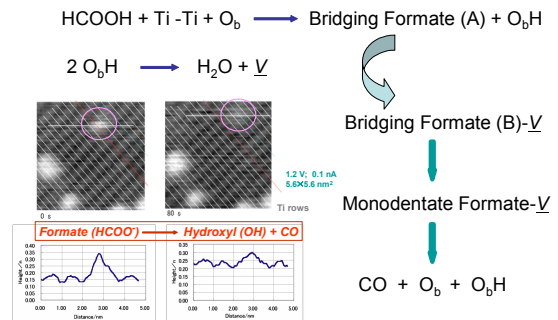


図4 ギ酸触媒分解過程の反応機構とSTM画像。

1.(1)-14) *J. Phys. Chem. B* **109**, 18831-18838 (2005).

1. 原著論文

(1) Refereed Journal

- 1) S. Ichikawa, M. Tada, Y. Iwasawa, and T. Ikariya, "The Role of Carbon Dioxide in Chemoselective Hydrogenation of Halonitroaromatics over Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Commun.*, 924-926 (2005).
- 2) T. Sasaki, F. Nakagawa, and Y. Iwasawa, "Bound Site of Mo Atoms and Its Local Structure in a Mo/HY Catalyst Characterized by Extended X-ray Absorption Fine Structure and Density Functional Calculation", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2128-2138 (2005).
- 3) S. Kamiguchi, A. Nakamura, A. Suzuki, M. Kodomari, M. Nomura, Y. Iwasawa, and T. Chihara, "Catalytic Dehydrogenation of Aliphatic Amines to Nitriles, Imines, or Vinylamines and Dealkylation of Tertiary Aliphatic Amines over Halide Cluster Catalysts of Group 5 and 6 Transition Metals", *J. Catal.*, **230**, 204-213 (2005).
- 4) A. Yamaguchi, M. Yokoyama, A. Suzuki, Y. Iwasawa, H. Sakai, M. Yuasa, and M. Abe, "XAFS Study on the Local Structure of Zirconium Containing Mesoporous Silicas, Zr-MCM-41 and Their Catalytic Properties", *Physica Scripta*. **T115**, 834-836 (2005).
- 5) Y. Iwasawa, A. Suzuki, and M. Nomura, "Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS for In-situ Characterization of Nano-Structures and Catalysts", *Physica Scripta*. **T115**, 59-65 (2005).
- 6) M. Tada, N. Kojima, Y. Izumi, T. Taniike, and Y. Iwasawa, "Chiral Self-Dimerization of Vanadium Complexes on a SiO₂ Surface for Asymmetric Catalytic Coupling of 2-Naphthol : Structure, Performance, and Mechanism", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9905-9916 (2005).
- 7) T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Immobilized Metal Ion-Containing Ionic Liquids: Preparation, Structure and Catalytic Performance in Kharasch Addition Reaction", *Chem. Commun.*, 2506-2508 (2005).
- 8) R. Bal, M. Tada, and Y. Iwasawa, "Surfactant-Promoted Novel Reductive Synthesis of Supported Metallic Cu Nanoclusters and Their Catalytic Performances for Selective Dehydrogenation of Methanol", *Chem. Commun.*, 3433-3435 (2005).
- 9) M. Tada and Y. Iwasawa, "Chemical Design and In Situ Characterization of Active Surfaces for Selective Catalysis", *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 397-426 (2005).
- 10) M. Tada, S. Tanaka, and Y. Iwasawa, "Enantioselective Diels-Alder Reaction Promoted by Achiral Functionalization of a SiO₂-supported Cu-BOX[BIS(oxazoline)]Catalyst", *Chem. Lett.*, **34**, 1362-1363 (2005).
- 11) Y. Izumi, F. Kiyotaki, N. Yagi, A. Vlaicu, A. Nisawa, S. Fukushima, H. Yoshitake, and Y. Iwasawa, "X-ray Absorption Fine Structure Combined with X-ray Fluorescence Spectrometry. Part 15. Monitoring of Vanadium Site Transformations on Titania and in Mesoporous Titania by Selective Detection of the Vanadium K α_1 Fluorescence", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14884-14891 (2005).
- 12) S. Gritschneider, Y. Namai, Y. Iwasawa, and M. Reichling, "Structural Features of CeO₂(111) Revealed by Dynamic SFM", *Nanotec.*, **16**, S41-S48 (2005).
- 13) M. Kotobuki, T. Shido, M. Tada, H. Uchida, H. Yamashita, Y. Iwasawa, and M. Watanabe, "XAFS Characterization of Pt-Fe/Zeolite Catalysts for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen Fuel Gases", *Catal. Lett.*, **103**, 263-269 (2005).
- 14) M. Aizawa, Y. Morikawa, Y. Namai, H. Morikawa, and Y. Iwasawa, "Oxygen Vacancy Promoting Catalytic

Dehydration of Formic Acid on TiO₂ (110) by In Situ Scanning Tunneling Microscopic Observation", *J. Phys. Chem.B*, **109**, 18831-18838 (2005).

15) Y. Sekine, Seiji. Sugita, T. Shido, T. Yamamoto, Y. Iwasawa, T. Kanda, and T. Matsui, "The Role of Fischer-Tropsch Catalysis in the Origin of Methane-Rich Titan", *Icarus*, **178**, 154-164 (2005).

(2) その他 (PROCEEDINGS)

1) R. Bal, M. Tada, T. Kusakari, and Y. Iwasawa, "Direct Phenol Synthesis from Benzene with Molecular Oxygen on Rhenium/Zeolite Catalysts", *触媒*, **47**, 72-74 (2005).

2) 田中里佳、唯美津木、岩澤康裕、「シリカ表面固定化不斉 Cu-BOX 錯体触媒の設計と不斉 Diels-Alder 反応 - 表面の有機官能基修飾による不斉誘起 - 」, *触媒*, **47**, 430-432 (2005).

2. 総説・解説

1) 岩澤康裕, 「時間分解分光への期待と課題」, *触媒*, **47**, 314-315 (2005).

2) 岩澤康裕, 「21 世紀の触媒 - 完全選択性の実現に向けて」, *未来材料*, **9**, 50-51(2005).

3. 著書

1) 唯美津木、岩澤康裕, “触媒作用” 実験化学講座 25 巻, 丸善, pp.6-22 (2005).

4. その他 (新聞掲載・特許など)

1) 朝日新聞 2005/12/2

2) 化学工業日報 2005/11/30

3) 日刊工業新聞 2005/11/30

4) 日経産業新聞 (日経テレコン 21) 2005/11/30

5) 日刊工業新聞 2005/12/8