

世界一のフェノール合成 Re 触媒の発見とその触媒活性構造の解明

唯 美津木 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1
 岩澤 康裕 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

要旨 ベンゼンと酸素分子からのフェノール直接合成において世界で最も高い触媒活性、フェノール選択性を示す HZSM-5 ゼオライト担持 Re 触媒を発見した。この担持 Re 触媒は、アンモニアの共存下、過去40年間越えることができなかったベンゼン転化率5%、フェノール選択性50%の壁を遥かに越えるベンゼン転化率(9.9%)、フェノール選択性(94%)を示す。放射光を利用した XAFS 構造解析により、アンモニアによって中心に窒素原子を内包した Re クラスターが形成され、これがフェノール合成反応の触媒活性種であることが明らかになった。

1. フェノールの用途と工業的合成プロセス

フェノールは、ベンゼン環の水素原子の一つがヒドロキシル基(-OH)に置き変わった単純な構造の分子であるが、現代の我々の生活には欠かすことのできない化学物質の一つである。タンパク質を変性させ、強い殺菌力、消毒作用を示すことから、19世紀半ば過ぎから殺菌消毒薬として広く利用されてきた。現在では、住宅建材、自動車エンジンの鋳型、防火パネルや電子部品の鋳型、断熱材などに加工されるビスフェノール A やフェノール樹脂の直接原料として工業的に汎用され、また塗料、接着剤などに利用されるエポキシ樹脂の原料でもあることから、その加工製品は日常生活に深く浸透した物質の一つである。2004年の国内生産量は96万トンを超え、世界では毎年700万トン以上も生産されている。

フェノールの工業的な製法は、石油ナフサの精製から得られるベンゼンを原料とした3段階の合成反応であるクメン法 (Fig. 1) に基づく。酸触媒の条件下ベンゼンをプロペンと反応させてクメンに変換し、酸素により自動酸化して過酸化中間体クメンヒドロペルオキシドを得る。最後に、過酸化中間体を濃硫酸の共存下で分解させ、目的のフェノールが得られる。この過酸化中間体は爆発性を有するため、3段階目の最終ステップにおいて原料である過酸化物の濃度を上げることができない。低濃度で使用せざるを得ないことから、最終生成物であるフェノールの収率が低下してしまい、現行のクメンプロセスでは反応に用いたベンゼンの5%程度しかフェノールを合成できないのが現状である。3段階プロセスによる低エネルギー効率、濃硫酸の使用、副生成物の生成など、環境への負荷が大きいという点も問題となっている。

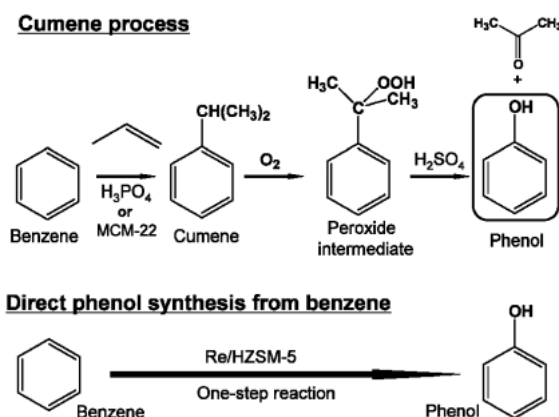


Fig. 1 Cumene process (3-steps reactions from benzene) and the direct phenol synthesis from benzene in one step on Re/HZSM-5. In cumene process, benzene converts to cumene, cumene hydroperoxide, and then phenol using H₂SO₄. Phenol yields is less than 5%.

このような諸問題を回避し、より効率的で環境負荷の少ない合成プロセスとして、ベンゼンを空気中に多量に含まれる酸素と反応させて、一段でフェノールを合成するベンゼンからのフェノール直接合成が強く望まれてきた。過去40年の間、数多くの研究がなされてきたが、酸素分子を酸化剤として使用した場合は、ベンゼン転化率(ベンゼンがどのくらい反応したかの割合)5%、フェノール選択性(反応したベンゼンがどのくらいフェノールに変換されたかの割合)50%の壁を越える優れた触媒は全く存在しなかった。これらの事実からもわかるように、酸素分子を酸化剤としたベンゼンからのフェノール直接合成は、ベンゼンのC-H結合に酸素原子を一つ挿入するだけの反応であるが、非常に難しい合成反応の一つであり、1990年代後

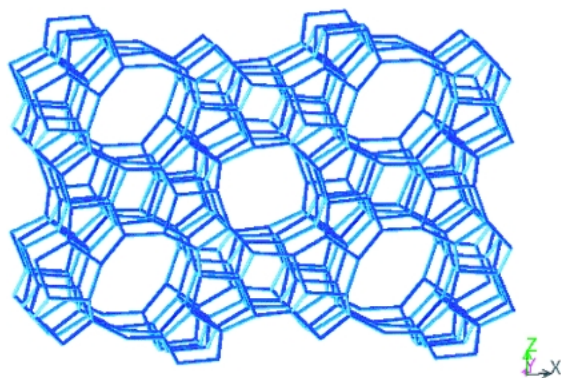


Fig. 2 The structure of ZSM-5 zeolite.

半にはアメリカ化学会発行の Chemical Engineering News にて、10の最も困難な合成反応に挙げられた¹⁾。

2. 酸素を酸化剤としたフェノール直接合成反応に世界最高収率を示すゼオライト担持 Re 触媒の合成

我々の研究グループでは、最近 HZSM-5 というゼオライトに担持した新規 Re 触媒が、アンモニアの存在下、酸素分子のみを酸化剤として94%の世界最高のフェノール選択性でベンゼンをフェノールに変換することを見出した^{2,3)}。HZSM-5 ゼオライトは、Fig. 2 のような結晶構造を取る多孔性物質であり、細孔サイズが5.5 Å の3次元的な細孔構造を有する。結晶格子はケイ素と酸素を骨格として構成され、格子中のケイ素が一部アルミニウムに置換されており、電荷補償のためアルミニウムと同数のプロトン H⁺ (酸点) を有する。その酸性度は、ゼオライトの種類に大きく依存し、HZSM-5 の酸性度は、他のゼオライト結晶であるモルデナイトや Y 型ゼオライトと比べて中程度に相当する。

フェノール合成に優れた触媒活性を示すゼオライト担持 Re 触媒は、メチルトリオキサレニウム (CH₃ReO₃) という昇華性を有する化合物を CVD 法 (Chemical Vapor Deposition; 気相化学蒸着法) でゼオライトに蒸着し、ヘリウム雰囲気下加熱することによって合成される。CVD 法は、担持する物質を蒸気で担体に導入する方法であり、担持触媒を調製する手法として用いられる。この場合は、CH₃ReO₃ の CH₃ 基がゼオライト細孔表面の H⁺ 酸点 (水酸基) と化学量論的に反応して、メタン CH₄ を生成しながら表面と化学結合 (Re-O-Al/Si) を形成することによって、ゼオライト細孔表面に固定化される (Fig. 3)。

HZSM-5 ゼオライトは、含まれる Al の量が異なる幾つかのゼオライトが存在することから、Al 量 (Si/Al 比) の異なるゼオライトを用いて、CVD 触媒を調製した。また、別のゼオライトであるモルデナイト、USY ゼオライト、及びベータゼオライトに CVD 法で CH₃ReO₃ を担持

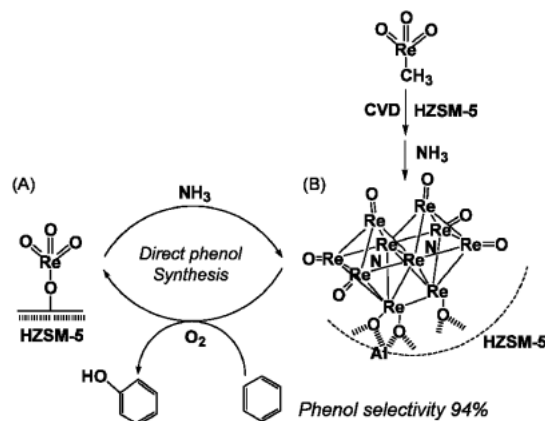


Fig. 3 The preparation steps of the Re/HZSM-5 catalyst for the direct phenol synthesis from benzene and O₂. (A) Inactive Re monomer produced by the reaction of benzene and O₂, and (B) active N-interstitial Re₁₀ cluster produced by NH₃.

した触媒も調製した。更に、触媒活性の比較参照用として、通常の担持触媒調製法である含浸法 (溶媒に金属塩前駆体を溶かし、そこに担体を浸漬して溶媒を除去することにより調製する方法) で NH₄ReO₄ を用いて含浸触媒を得た。

3. ベンゼンと酸素分子からのフェノール直接合成における触媒特性

Table 1 にベンゼンと酸素からのフェノール直接合成反応の定常反応での触媒特性を示す。CVD 法によって調製した HZSM-5 担持 Re-CVD 触媒 (Si/Al=19) は、アンモニアの存在下、5.6%のベンゼン転化率、88%のフェノール選択性でベンゼンをフェノールに転換した (Table 1)。副生成物は、炭酸ガス (二酸化炭素) と窒素だけであり、他の有害な副生成物がない環境にも優しい反応である。この2つの副生成物は、いずれも常温常圧で気体であり、液体 (融点: 43°C) のフェノールから簡単に分離することができる。

興味深いことに、このフェノール生成反応は、同じ HZSM-5 担持 Re 触媒上であっても、アンモニアが存在しないと全く進行しなかった (Table 1)。一方で、触媒活性とフェノール選択性は、ゼオライト内に含まれる Al 酸点の数とゼオライトの種類に依存し、HZSM-5 担持触媒では、Al (酸点) の数が増加すると触媒活性 (反応速度)、フェノール選択性共に増加した。モルデナイト (Re/H-Mordenite) や USY (Re/H-USY)、ベータゼオライト担持 Re 触媒 (Re/H-Beta) では、同じ CVD 法によって調製されたにも関わらず、いずれも活性、選択性ともに低かった。触媒活性、選択性が、ゼオライト担体の構造と酸性度に顕著に依存していることから、ゼオライト担体の構造が触媒活性種の形成に大きく影響していることがわかる。

Table 1 Catalytic performances of Re catalysts at 553 K for the direct phenol synthesis from benzene and molecular oxygen^[a]

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Method	Re loading /wt%	Reaction rate (TOF) /10 ⁻³ s ⁻¹ [b]	Phenol selectivity /% [c]
HZSM-5	19	—	—	trace	0
Re/HZSM-5 ^[d]	19	CVD	0.58	trace	0
Re/HZSM-5	19	CVD	0.58	65.6	87.7
Re/HZSM-5 ^[e]	19	CVD	0.58	51.8	85.6
Re/HZSM-5 ^[f]	19	CVD	2.2	83.8	82.4
Re/HZSM-5	19	Impreg.	0.6	11.8	27.7
Re/HZSM-5	19	Phys. ^[g]	0.6	trace	0
Re/HZSM-5 ^[d]	23.8	CVD	0.58	trace	0
Re/HZSM-5	23.8	CVD	0.58	36.2	68.0
Re/HZSM-5	23.8	Impreg.	1.2	18.5	15.3
Re/HZSM-5	39.4	CVD	0.59	31.0	48.0
Re/HZSM-5	39.4	Impreg.	1.2	16.4	14.3
Re/H-Beta	37.1	CVD	0.53	18.5	12.0
Re/H-USY	29	CVD	0.60	trace	0
Re/H-Mordenite	220	CVD	0.55	26.3	23.4

[a] Catalyst = 0.20 g; W/F = 6.7 g_{cat} h mol⁻¹; He/O₂/NH₃/benzene = 46.4/12.0/35.0/6.6 (mol%). [b] Consumed benzene/Re/s. [c] Phenol selectivity in carbon%. [d] In the absence of NH₃. [e] W/F = 5.2 g_{cat} h mol⁻¹. [f] W/F = 10.9 g_{cat} h mol⁻¹; He/O₂/NH₃/benzene = 46.4/12.0/35.0/6.6 (mol%). [g] Physical mixing of MTO.

比較参照用として調製した含浸 Re 触媒 (Impreg.) では、ベンゼン転化率、フェノール選択性共に低かった³⁾。

4. ゼオライト担持 Re 触媒の構造解析

4.1 Re L₁ 端の XANES

この担持 Re 触媒は、なぜこれほど高い活性、選択性でベンゼンと酸素からフェノールを合成できるのか？ ゼオライトの細孔内では Re はどのような構造で存在するのであるか？ 真の触媒活性構造と反応に必要な不可欠であるアンモニアの役割を明らかにするために、放射光を利用した XAFS (X 線吸収微細構造) 測定による触媒構造解析を行った。この種の担持金属触媒は、ゼオライト細孔表面に金属種を分散させていることから、結晶性化合物のような周期的構造を持たないため、X 線回折を利用した結晶構造解析が出来ない。XAFS は、担持金属触媒の金属周りの局所配位構造の詳細を明らかにすることができる有力な手法である。

XAFS は、金属種の構造対称性、価数などの情報を与える吸収端近傍の遷移に基づく XANES と局所配位構造の詳細 (配位数、結合距離) などの情報を与える EXAFS に分かれる。我々は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設のビームライン 12C で、この担持 Re 触媒の XAFS 測定を行った。測定対象元素である Re の L₁ 吸収端は、2s から 6p への許容遷移に相当し、2s から 5d への遷移は双極子禁制であるため、本来観測されない。しかしながら、Re 種がテトラヘドラル構造の時は、6p と 5d の軌道が混成することで、2s→6p-5d の遷移が吸収端 (2s→6p) の直前に現れる。このプリエッジと呼ばれる遷移は、

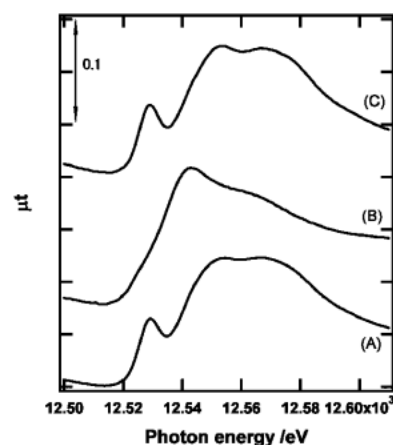


Fig. 4 Re L₁-edge XANES spectra measured at 15 K for the Re/HZSM-5 catalyst (Re: 0.58 wt%, CVD, SiO₂/Al₂O₃ = 19). (A): After steady-state reaction, (B): (A) after treatment with NH₃ at 553 K, and (C): (B) reacted with 5 pulses of benzene and O₂ at 553 K.

テトラヘドラル構造に特有であることから、Re L₁ の XANES 測定により、Re 種の対称性に関する情報が得られる⁴⁾。

Fig. 4 がこの担持 Re 触媒の Re L₁ 端の XANES スペクトルである。定常触媒反応後の試料(A)では、**Fig. 4(A)** のように12529 eV にプリエッジが観測され、Re 種がテトラヘドラル構造を有することがわかる。このテトラヘドラル構造を反応温度553 K でアンモニアと2時間反応させると、その XANES スペクトルは **Fig. 4(B)** のように大きく変化した。テトラヘドラル構造に対応するプリエッジピークが完全に消失し、2s から 6p の吸収端の許容遷移も低エ

エネルギー側にシフトしていることがわかった。これらから、テトラヘドラル構造の Re 種はアンモニアと反応してそのテトラヘドラル構造を消失し、Re の d 電子密度の増加すなわち還元された Re 種に構造変化していることが示唆される。XPS (光電子分光) の結果から見積もられた Re の価数は、それぞれ(A) Re^{7+} , (B) Re^{3+} - Re^{4+} であり、XANES の結果と対応する。

4.2 Re L_{III} 端の EXAFS カーブフィッティングによる局所配位構造解析

Re L_{III} 端の EXAFS 解析からは、担持 Re 種の局所配位構造の詳細を明らかにすることができる。Fig. 5 に定常反応後の Re 触媒(A) (Fig. 3(A)), 及び(A)を553 Kでアンモニアと反応させた後の触媒(B) (Fig. 3(B)) の Re L_{III} 端のフーリエ変換 (15 K で測定) を示す。定常反応後の(A)では、1-2 Å に一つのピークを与え、このフーリエ変換スペクトルのカーブフィッティング (Table 2) から、1.73 Å に $\text{Re}=\text{O}$ の2重結合を3つ (配位数 $\text{CN}=3.7 \pm 0.2$) 有し、2.13 Å の $\text{Re}-\text{O}$ 単結合が1つ ($\text{CN}=1.3 \pm 0.7$) 有した Re^{7+} の4配位構造を有すると考えることができる。Re-Re 結合が全く観測されないことから、この段階では Re 種はモノマー (単核構造) をとることがわかる。一方で、この触媒をアンモニアと反応させた後の構造(B)においては、2-3 Å に新たなピークが観測された (Fig. 5(B))。Table 2 のカーブフィッティングの結果からもわかるように、この結合は 2.76 ± 0.02 Å の Re-Re 結合に起因し、その配位数は 5.2 ± 0.3 と見積もられた。この配位数5.2は、金属微粒子の配位数12と比べて十分に小さく、アンモニアによって金属-金属結合を有する Re クラスタが形成されたことがわかる。

反応温度553 K にてアンモニアと2時間反応させた後の Re-CVD 触媒(B)を、真空中加熱すると窒素分子の発生が確認された (Fig. 6)。Fig. 6 の昇温脱離曲線では、Re を担持していない HZSM-5 担体では、全く窒素分子の生成が見られないのに対し、高活性を示す担持 Re 触媒をアンモニアと反応させた試料からは400°C付近で窒素分子が生成した。アンモニアと反応させていない担持 Re-CVD 触媒

からも、窒素分子の生成は見られなかった。生成した窒素分子の量は Re 一原子あたり0.12個であることから、 Re_{10} 当たり一つの窒素分子を保有していることがわかる。

これらの構造解析結果を基に、DFT (密度汎関数法) による理論計算を用い、アンモニアによって形成される Re クラスタの構造モデリングを行った。Re-Re の配位数5.2, $\text{Re}=\text{O}$, $\text{Re}-\text{N}/\text{O}$ の配位数と結合距離を基に可能な

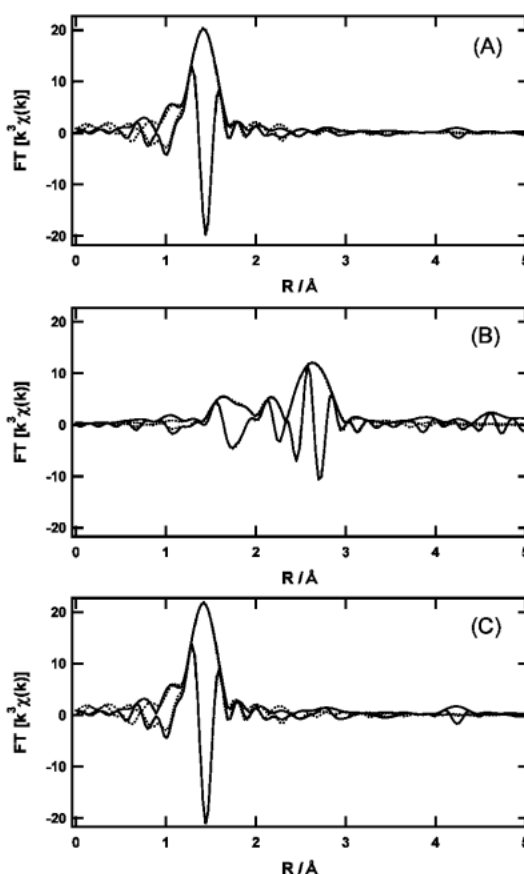


Fig. 5 Re L_{III} -edge EXAFS Fourier transforms measured at 15 K for the Re/HZSM-5 catalyst (Re: 0.58 wt%, CVD, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$). (A): After steady-state reaction, (B): (A) treated with NH_3 at 553 K for 2 h, and (C): (B) reacted with 5 pulses of benzene and O_2 at 553 K. Solid and dotted spectra represent observed and fitted spectra, respectively.

Table 2 Curve-fitting results of Re L_{III} -edge EXAFS Fourier transforms for the Re/HZSM-5 catalyst (Re: 0.58 wt%, CVD, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$) measured at 15 K

Catalyst	Shell	CN	Distance/nm	σ^2/nm^2	ΔE_0
(A) after steady-state reaction at 553 K	Re=O	3.5 ± 0.2	0.173 ± 0.001	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$R_f = 0.9\%$
	Re-O	1.4 ± 0.6	0.211 ± 0.003	$(8.4 \pm 5.3) \times 10^{-5}$	
(B) (A) treated with NH_3 at 553 K for 2 h	Re=O	0.3 ± 0.2	0.172 ± 0.001	$(2.3 \pm 2.4) \times 10^{-5}$	$R_f = 0.5\%$
	Re-N	2.8 ± 0.3	0.204 ± 0.001	$(5.8 \pm 0.9) \times 10^{-5}$	
	Re-Re	5.2 ± 0.3	0.276 ± 0.002	$(5.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	
(C) (B) reacted with 5 pulses of benzene and O_2 at 553 K	Re=O	3.7 ± 0.2	0.173 ± 0.001	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$R_f = 1.3\%$
	Re-O	1.3 ± 0.7	0.213 ± 0.003	$(9.1 \pm 7.7) \times 10^{-5}$	

All spectra were Fourier-transformed at $k=30$ - 160 nm^{-1} and fitted in R space of $R=0.10$ - 0.32 nm .

クラスター骨格の構造をモデリング、構造最適化を行ったところ、基本骨格の Re_6 核のオクタヘドラル構造を辺共有で2つつけた Re_{10} 核の構造のみが EXAFS から得られた局所配位構造を再現することが出来た。これは最も安定な Re_6 核のオクタヘドロン骨格を最小単位で連ねた構造である。Re-Re の結合長は、EXAFS の結果から 2.76 \AA であることがわかっているが、N 原子架橋型の Re-Re 結合、Re クラスターの面 (Re_3 の中心) に N 原子を有した場合などは、全て Re-Re の結合長が 3 \AA 以上に伸びてしまい、実験から得られた結合長を保持したクラスターが形成されるには、 Re_6 核の中心部分に窒素原子を内包した Re クラスターのみが唯一安定化し、EXAFS による局所配位構造の解析結果に合致した。Fig. 7 に DFT によるモデル構造を示す。2つの Re_6 骨格内部に窒素原子が内包された Re_{10} クラスターが HZSM-5 の Al 酸点上に担持されている。幸運なことに酸素配位子の数も含めてこれ以外のクラスター構造は全て不安定化してしまい、かつ EXAFS の解析結果と合わない。HZSM-5 ゼオライトの細孔サイ

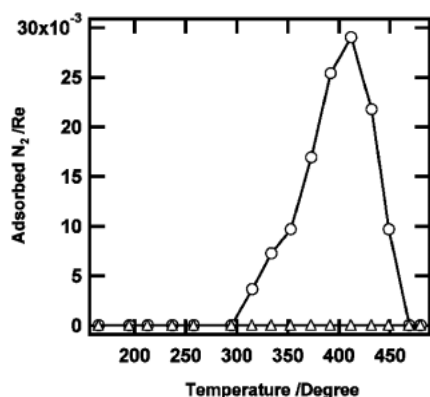


Fig. 6 Temperature-programmed desorption (TPD) of N_2 for HZSM-5 zeolite (Δ) and the Re/HZSM-5 catalyst (Re: 0.58 wt%, CVD, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$) treated with NH_3 at 553 K for 2 h (\circ).

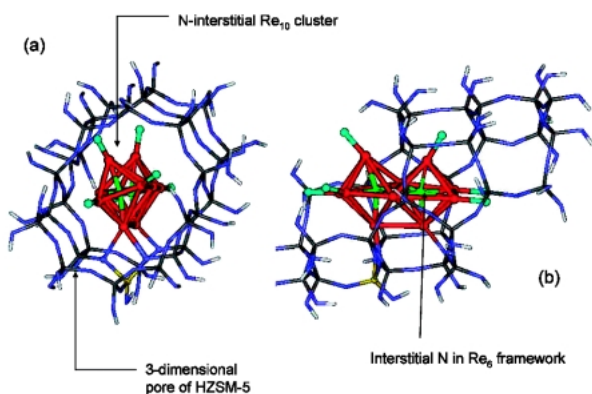


Fig. 7 The proposed structure of the N-interstitial Re_{10} cluster supported in the pore of HZSM-5 modeled by DFT. (a) View from the pore of HZSM-5, and (b) Side view. Red: Re, green: N, blue: O, yellow: Al, and gray: Si.

ズは 5.5 \AA であり、Re クラスターのサイズはこれよりも小さい。 Re_6 の骨格構造が3つ以上連なった多核構造は、この細孔内部で安定化されないため、これらの多核クラスターが出来ないのは、この担体の細孔構造による影響が大きいと考えられる。

5. フェノール直接合成反応の触媒活性種の決定

これまでの構造解析の結果から、定常反応後には Re^{7+} のテトラヘドラル型 Re モノマー (単核構造) が生成し、これをフェノール合成反応に必要な不可欠であるアンモニアと反応させると中心に窒素原子を内包した N 原子内包型 Re_{10} 核クラスターが形成することを明らかにした (Fig. 3)。これらの構造のどちらが触媒活性種であるのかを明らかにするために、これらの2つの構造を表面に作り分け、反応分子であるベンゼンと酸素分子を用いたパルス反応実験を行った。Fig. 8 に単核構造 (A) 及び N 原子内包型 Re クラスター (B) それぞれのベンゼン転化率とフェノール選択性を示した。単核構造 (A) にベンゼンと酸素分子をパルスで導入しても、ベンゼンの酸化反応は全く進行せず、フェノールの生成は見られなかった。

一方、アンモニアとの反応によって形成させた N 原子内包型 Re クラスター (B) は、ベンゼンと酸素と反応し、94% の選択性でフェノールを生成した (Fig. 8)。ベンゼンと酸素の混合パルスを複数回反応させたところ、その触媒活性は Fig. 8 のように低下してゼロに至ったが、この間フェノールの選択性は活性の低下と共に低下することなく、常に94%であった。酸素分子がベンゼンと反応し、残った酸素原子の片割れがベンゼンを二酸化炭素まで完全酸化

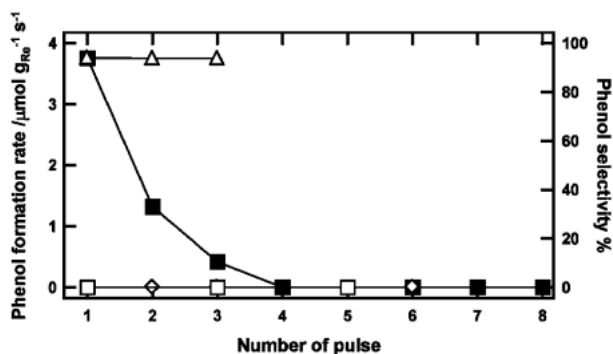


Fig. 8 Phenol formation rates and phenol selectivity of pulse reactions with benzene on the supported Re/HZSM-5 catalyst (Re: 0.58 wt%, CVD, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$). \square : the phenol formation rates of pulse reactions with benzene and molecular oxygen on the Re monomer (A), \blacksquare : the phenol formation rates of pulse reactions with benzene and molecular oxygen on the Re cluster (B), Δ : the phenol selectivity of pulse reactions with benzene and molecular oxygen on the Re cluster (B), \diamond : the phenol formation rates of pulse reactions with benzene on the Re cluster (B).

する反応機構である場合は、理論上到達可能な最高のフェノール選択性は94%であり、現在のフェノール選択性と一致する。このパルス反応実験を、酸素を導入せずベンゼンだけで行った場合は、同じ Re クラスタ (B) でも全くフェノールを生成しなかった。このことから、フェノール直接合成反応における触媒活性種は N 原子内包型 Re クラスタであり、このクラスタが酸素分子を酸化剤としてベンゼンからフェノールを生成していることが明らかとなった。

ベンゼンと酸素分子のパルス反応を 5 回行った後の、Re L_I XANES 及び Re L_{III} EXAFS を Fig. 4 と Fig. 5 (C) に示した。ベンゼン及び酸素と反応して触媒活性がなくなった後の Re クラスタは、Re⁷⁺ のテトラヘドラル単核構造に戻っていた。再びアンモニアと反応させると元の Re₁₀ 核クラスタに可逆的に戻ることから、触媒反応中もアンモニアによって N 原子内包型 Re クラスタが形成され、これがベンゼン酸素と反応して不活性な単核構造に戻り、再びアンモニアによって活性構造を形成するサイクルでフェノール直接合成反応を進行させていることが示唆された。

6. 今後の展望

放射光を利用した XAFS 構造解析により、アンモニアによって N 原子内包型 Re クラスタが HZSM-5 ゼオライトの細孔内に形成され、これがフェノール直接合成反応の触媒活性構造であることを世界で初めて見出した。ベンゼンからのフェノール直接合成という40年の壁を破ったこの Re クラスタ触媒は、これまで類似のクラスタ錯体が報告されておらず、全く新規のクラスタ構造を有するものである。Fig. 4 と Fig. 5 (A) に示した定常反応後の XAFS 構造解析では、アンモニア、ベンゼン、酸素での

定常反応条件では、活性 Re クラスタの実効濃度が低く、単核構造が主に存在していることがわかる。これは、アンモニアによる活性 Re クラスタの形成が 553 K では 2 時間かかるのに対し、ベンゼンと酸素との反応が非常に早く数秒で終わってしまうため、活性クラスタの実質的な濃度が低く、捉えられないためである。活性クラスタの安定性を増加させることができれば、飛躍的にベンゼン転化率 (触媒活性) が増加することが期待され、これまでの放射光を利用した構造解析の結果を基にして次の触媒設計が行われている⁵⁾。現在のベンゼンの最高転化率は 9.9 % であるが、ベンゼンの転化率を更に増加させることが出来れば、現在の化学工業プロセスにおいて大きなブレイクスルーがもたらされるものと期待される。

謝辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設のビームライン 12C を利用して行われた (PF-PAC 課題番号: 2003G092, 2005G208)。本研究に関わる XAFS 測定では、物質構造科学研究所の野村昌治教授、稲田康宏助教授にディスカッション頂き、この場を借りて深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. Haggin: Chem. Eng. News 23 (1993).
- 2) T. Kusakari, T. Sasaki and Y. Iwasawa: Chem. Commun. 992 (2004).
- 3) R. Bal, M. Tada and Y. Iwasawa: Angew. Chem. Int. Ed. 45, 448 (2006) (HOT PAPER).
- 4) M. Froba, K. Lochte and W. Metz: J. Phys. Chem. Solids 57, 635 (1996).
- 5) M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, M. Nomura and Y. Iwasawa: in preparation.

● 著者紹介 ●

**唯 美津木**

東京大学大学院理学系研究科化学専攻助手

E-mail : mtada@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：触媒化学，錯体化学

【略歴】

2001年3月東京大学理学部化学科卒業。2003年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了。2003年4月-2004年8月日本学術振興会特別研究員(DC1)。2004年8月東京大学大学院理学系研究科博士課程中退。同年9月より現職。2005年11月博士(理学)取得(東京大学)。

平成16年日本化学会学生講演賞，平成17年国際酸化触媒会議最優秀講演賞，平成19年井上研究奨励賞受賞，平成19年PCCP Prize (Royal Society) 受賞。

**岩澤康裕**

東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授

E-mail : iwasawa@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：触媒化学，表面科学

【略歴】

昭和45年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了。昭和48年理学博士(東京大学)。昭和47年横浜国立大学工学部応用化学科助手，昭和52年同講師，昭和56年同助教授，昭和59年東京大学理学部化学科助教授，昭和61年同教授，平成5年東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授(組織変更)，平成13-16年東京大学評議員，平成17-18年東京大学大学院理学系研究科研究科長兼理学部長。

昭和54年日本化学会進歩賞，平成2年日本IBM科学賞，平成8年井上學術賞，平成11年触媒学会賞，平成12年日本表面科学会賞，平成15年紫綬褒章，平成16年日本化学会賞受賞。

Design of Novel Re Catalyst for Direct Phenol Synthesis and Characterization of Its Catalytically Active Structure

Mizuki TADA

Graduate School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

Yasuhiro IWASAWA

Graduate School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

Abstract A novel Re catalyst was prepared on HZSM-5 zeolite for direct phenol synthesis from benzene and molecular oxygen. The supported Re catalyst exhibited the highest phenol yield (9.9% conversion) and phenol selectivity (94%). The structure of catalytically active Re species supported on HZSM-5 was characterized by XAFS analysis and we found that ammonia produced a novel N-interstitial Re cluster, which was the active species for the direct phenol synthesis.