



Catalysis Research Center
2004

Hokkaido University, Sapporo, Japan

北海道大学触媒化学研究センター 全国共同利用施設

触媒化学をリードし、 世界へ翔く研究センター



本センターは触媒化学の分野におけるわが国唯一の全国共同利用施設として平成元年に10年时限で設立されました。平成10年には10年の时限を待たずに拡充改組がなされ、現在、基幹研究部門3部門9分野(教授8名、助教授7名、助手8名)および客員部門2分野(教授3名(2名は外国人)、助教授1名)で構成されています。触媒化学研究センターの各教官は国内外で大変活発に活動しております。たとえば科学技術振興機構の競争的大型外部資金の代表者の部局定員に占める割合は平成15年12月現在、部局として全国においてトップであることは特筆に値します。

本センターでは海外との交流を積極的に進めており、平成11年初めには全国に先駆けて外部資金を利用して教官レベルでの海外拠点を中国の北京大学に設置しました。それを発展させる形で平成15年には部局として北京大学に触媒化学研究センター北京大学オフィスを設置いたしました。また北京大学のオフィスが平成16年に触媒化学研究センター内に設置されました。この海外拠点を全国共同利用にして、大学関係の研究者のみならず、企業で触媒化学に携わっている研究者にも利用していただこうと考えています。また海外の触媒化学(関連分野を含む)の学生や研究者との交流の場を積極的に提供する活動をすすめていこうと考えています。

平成15年秋に北キャンパスの新しい研究棟、創成科学研究棟に入りました。平成16年度から北海道大学も国立大学法人にかわりました。本センターでは教職員一同、この大きな変化をうまく活用して触媒化学の発展をめざして社会に貢献したいと考えております。なにとぞ御支援、御鞭撻のほどお願ひ致します。

平成16年6月 センター長 高橋 保

The Research Institute for Catalysis at Hokkaido University, founded in 1943, was re-established as the Catalysis Research Center (CRC) in 1989. In 1998, CRC was expanded to a center currently consisting of three divisions with nine areas, (eight professors, seven associate professors, eight research associates) and a Visiting Scientist Division with two areas (two professors (one of the two is a foreign scientist), one associate professor). Researchers in CRC are very active. It is noteworthy that, for example, the ratio of the members in CRC who obtained competitive and substantial grants of Japan Science and Technology (JST) is top in Japan as of December, 2003.

International collaboration is also encouraged in CRC. At the beginning of 1999, an overseas branch was opened as Peking University-Hokkaido University Joint Laboratory at Peking University in Beijing, China. Our official CRC office was opened in Department of Chemistry, Peking University as `CRC Peking Univ. Office` in 2003. We hope many researchers of universities and companies in catalysis will use our Peking Office for their activities. We also arrange a world wide exchange program not only for students and professors but for researchers in companies. In autumn of 2003, CRC moved in a new building in the north area of Hokkaido University. In 2004, Japanese national universities underwent fundamental reorganization. This change may provide good opportunity for CRC to contribute to society through further development of catalysis.

June, 2004 Director, Professor Tamotsu Takahashi

沿革

History

平成元年5月29日

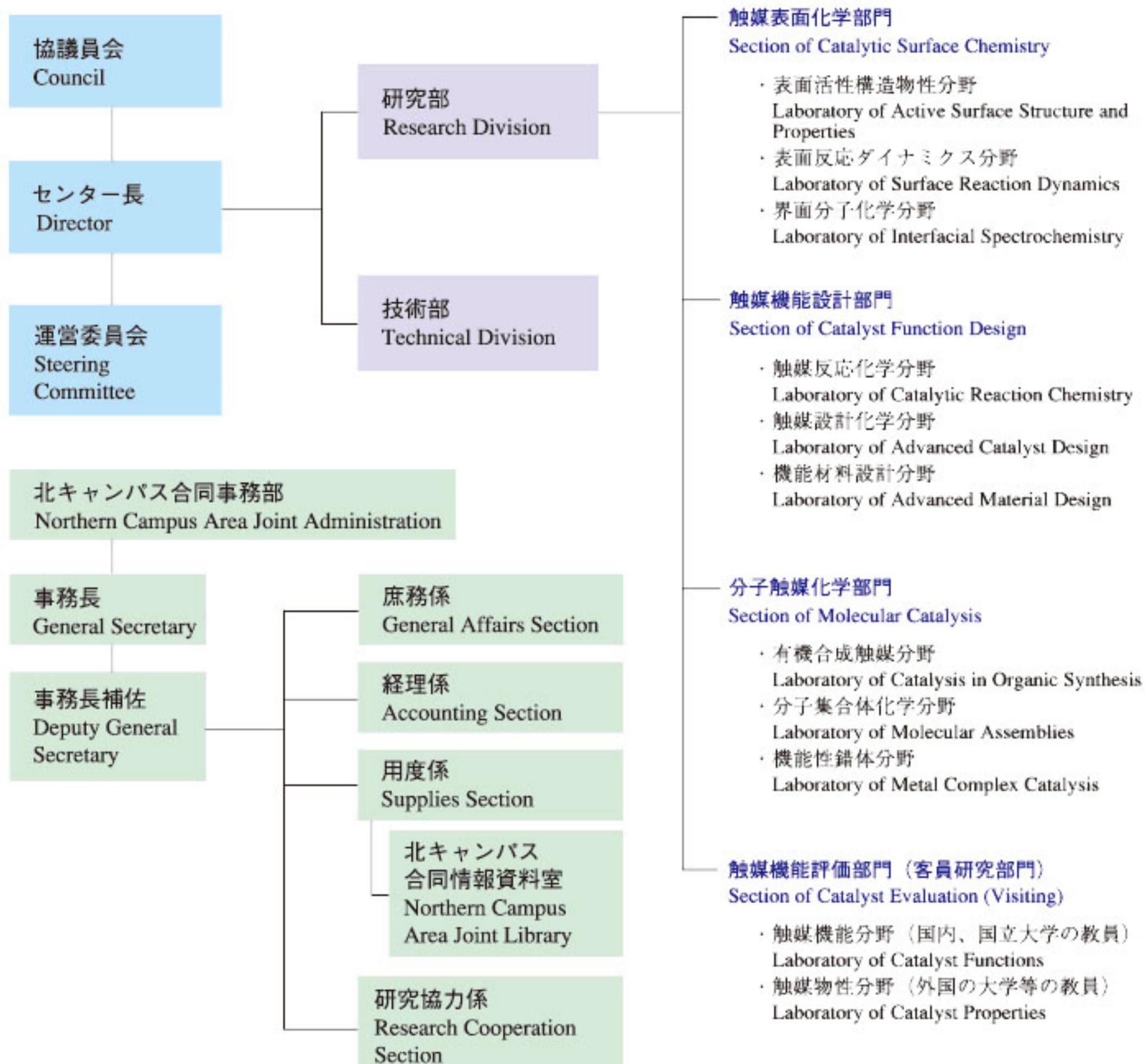
全国共同利用施設の「触媒化学研究センター」(6研究部門)が設置

平成10年4月9日

拡大改組し、基幹研究部門3部門9分野、客員研究部門1部門2分野となる

組織

Organization



センター職員

Directory of the CRC

センター長 (Director)

教 授 高 橋 保 Takahashi Tamotsu 011-706-9149 tamotsu@cat.hokudai.ac.jp

触媒表面化学部門 (Section of Catalytic Surface Chemistry)

表面活性構造物性分野 (工学研究科担当) Laboratory of Active Surface Structure and Properties

教 授	朝 倉 清 高	Asakura Kiyotaka	011-706-9113	askr@cat.hokudai.ac.jp
助 教	田 旺 帝	Chun Wang Jae	011-706-9114	wchun@cat.hokudai.ac.jp
助 手	鈴 木 秀 士	Suzuki Shushi	011-706-9115	szk@cat.hokudai.ac.jp
科学技術振興研究員	新 美 大 伸	Niimi Hironobu	011-706-9115	hironobu@cat.hokudai.ac.jp

表面反応ダイナミクス分野 (地球環境科学研究科担当) Laboratory of Surface Reaction Dynamics

教 授	松 島 龍 夫	Matsushima Tatsuo	011-706-9120	tatmatsu@cat.hokudai.ac.jp
助 手	山 中 俊 朗	Yamanaka Toshiro	011-706-9122	yama@cat.hokudai.ac.jp
助 手	中 越 修 修	Nakagoe Osamu	011-706-9121	nakagoe@cat.hokudai.ac.jp
技 官	平 塚 篤 子	Hiratsuka Atsuko	011-706-9121	ahira@cat.hokudai.ac.jp
非常勤研究員	馬 運 生	Ma Yunsheng	011-706-9117	

界面分子化学分野 (地球環境科学研究科担当) Laboratory of Interfacial Spectrochemistry

教 授	大 澤 雅 俊	Osawa Masatoshi	011-706-9123	osawam@cat.hokudai.ac.jp
助 教	叶 深	Ye Shen	011-706-9126	ye@cat.hokudai.ac.jp
助 手	山 方 啓	Yamakata Akira	011-706-9125	yamakata@cat.hokudai.ac.jp

触媒機能設計部門 (Section of Catalyst Function Design)

触媒反応化学分野 (地球環境科学研究科担当) Laboratory of Catalytic Reaction Chemistry

教 授	大 谷 文 章	Ohtani Bunsho	011-706-9132	ohtani@cat.hokudai.ac.jp
助 教	鳥 本 司	Torimoto Tsukasa	011-706-9129	torimoto@cat.hokudai.ac.jp
非常勤研究員	王 威	Wang Sheng	011-706-9129	wangsh@cat.hokudai.ac.jp
非常勤研究員	西 川 智 洋	Nishikawa Tomohiro	011-706-9129	nishikaw@cat.hokudai.ac.jp

触媒設計化学分野 (理学研究科担当) Laboratory of Advanced Catalyst Design

教 授	市 川 勝	Ichikawa Masaru	011-706-9140	michi@cat.hokudai.ac.jp
助 教	福 岡 淳	Fukuoka Atsushi	011-706-9160	fukuoka@cat.hokudai.ac.jp
助 手	小 島 美 一	Kojima Ryoichi	011-706-9141	kojima@cat.hokudai.ac.jp
技 官	鈴 木 聰 雄	Suzuki Hisao	011-706-9141	h-suzuki@cat.hokudai.ac.jp

機能材料設計分野 (工学研究科担当) Laboratory of Advanced Material Design

教 授	上 田 渉	Ueda Wataru	011-706-9164	ueda@cat.hokudai.ac.jp
助 教	竹 口 竜 弥	Takeguchi Tatsuya	011-706-9165	takeguchi@cat.hokudai.ac.jp
助 手	定 金 正 洋	Sadakane Masahiro	011-706-9166	sadakane@cat.hokudai.ac.jp
科学研究支援員	山 縣 桂 子	Yamagata Keiko	011-706-9162	yamagata@cat.hokudai.ac.jp

分子触媒化学部門 (Section of Molecular Catalysis)

有機合成触媒分野 (薬学研究科担当) Laboratory of Catalysis in Organic Synthesis

教 授 高 橋 保 Takahashi Tamotsu 011-706-9149 tamotsu@cat.hokudai.ac.jp

助 教 授 小笠原 正 道 Ogasawara Masamichi 011-706-9154 ogasawar@cat.hokudai.ac.jp
助 手 菅 野 研一郎 Kanno Kenichiro 011-706-9153 kanno@cat.hokudai.ac.jp

分子集合体化学分野 (理学研究科担当) Laboratory of Molecular Assemblies

教 授 辻 康 之 Tsuji Yasushi 011-706-9155 tsuji@cat.hokudai.ac.jp
助 教 授 德 永 信 Tokunaga Makoto 011-706-9158 tokunaga@cat.hokudai.ac.jp
助 手 大 洞 康 嗣 Obora Yasushi 011-706-9159 obora@cat.hokudai.ac.jp
非常勤研究員 藤 原 哲 晶 Fujihara Tetsuaki 011-706-9159 tfuji@cat.hokudai.ac.jp

機能性錯体分野 Laboratory of Metal Complex Catalysis

助 教 授 福 岡 淳 Fukuoka Atsushi (兼務)

客員研究員部門 (Section of Catalyst Evaluation (Visiting))

触媒機能分野 Laboratory of Catalyst Functions

客員教授 辰 己 敬 Tatsumi Takashi (横浜国立大学大学院工学研究院)
客員助教授 吉 田 寿 雄 Yoshida Hisao (名古屋大学エコトピア科学研究機構)

触媒物性分野 Laboratory of Catalyst Properties

客員教授 Zhdanov Vladimir (ロシア・ボレスコフ触媒研究所)
客員教授 Subrahmanyam Machiraju (インド・ハイデラバード国立化学技術研究所)

技術部 (Technical Division)

技 術 班 長	松 平 和 彦	Matsudaira Kazuhiko	011-706-9109	gijyutu@cat.hokudai.ac.jp
技 術 副 班 長	平 塚 篤 子	Hiratsuka Atsuko	011-706-9121	
技 術 専 門 職 員	鈴 木 聰 雄	Suzuki Hisao	011-706-9141	
	石 川 勝 久	Ishikawa Katsuhsia	011-706-9108	
	山 岸 太 平	Yamagishi Taihei	011-706-9107	
	長 谷 川 貴 彦	Hasegawa Takahiko	011-706-9108	
	向 井 慎 吾	Mukai Shingo	011-706-9109	
研 究 支 援 推 進 員	土 生 哲 三	Habu Tetsuzo	011-706-9108	

北キャンパス合同事務部 (Northern Campus Area Joint Administration)

事 務 長	荒 川 靖 秀	011-706-9101	arakawa@jimu.hokudai.ac.jp	
事 務 長 補 佐	竹 内 俊 一	011-706-9269	take-sus@jimu.hokudai.ac.jp	
庶 務 係	吉 田 年 克	011-706-9102	yoshi419@jimu.hokudai.ac.jp	
係 長	三 橋 千 昭	011-706-9104	mchiaki@jimu.hokudai.ac.jp	
主 任	千 田 直 子	011-706-9104	n-senda@jimu.hokudai.ac.jp	
技 術 補 佐 員	関 野 美 幸	011-706-9103	miyu@jimu.hokudai.ac.jp	
技 術 補 佐 員	事 務 補 助 員	矢 城 和 恵	011-706-9103	yashiro@cast.hokudai.ac.jp
事 務 員	佐 藤 未 帆	011-706-9270	miho@jimu.hokudai.ac.jp	
研 究 協 力 係	係 長	永 山 修	011-706-9264	syu@jimu.hokudai.ac.jp
	係 員	藤 枝 聰	011-706-9265	fujieda@jimu.hokudai.ac.jp
	技 術 補 佐 員	湊 亜 砂 子	011-706-9265	asako@jimu.hokudai.ac.jp
經 理 係	經 理 係 長	川 上 豊	011-706-9266	kawa0612@jimu.hokudai.ac.jp
	主 任	穴 澤 清 幸	011-706-9105	k@jimu.hokudai.ac.jp
	技 術 補 佐 員	四 日 市 明 子	011-706-9105	yokkaiti@jimu.hokudai.ac.jp
	技 術 補 佐 員	小 杉 真 理 子	011-706-9268	mariksg@jimu.hokudai.ac.jp
用 度 係	係 長	柴 田 吉 明	011-706-9262	f48shiba@jimu.hokudai.ac.jp
	係 員	長 谷 川 和 彦	011-706-9267	k-hase@jimu.hokudai.ac.jp
	圖 書 職 員	武 田 靖 恵	011-706-9106	y-takeda@lib.hokudai.ac.jp

触媒表面化学部門

酸化物表面をナノレベルで解明する

表面活性構造物性分野

Laboratory of Active Surface Structure and Properties

本分野は担持金属触媒の担体や複合酸化物触媒として広く用いられる酸化物の触媒作用と構造、物性を理解し、ナノレベルで表面構造を規定した新たな触媒を設計・構築することを目的として、主に酸化物単結晶を対象に研究活動を行っている。これまで、1)新しい酸化物表面解析装置の開発2)規則性をもった酸化物表面の構築とその触媒作用の研究を開拓してきた。

図1は、NC-AFM（非接触原子間力顕微鏡）によるMoO₃(010)構造の原子像観察を世界で始めて成功した。図2は、表面のナノ領域化学マッピングをリアルタイムで行うことを目的に開発を進めているEXPEEM（エネルギー選別光電子放出顕微鏡法）によるTa基板上のAuのアイランド観察の例である。図3は、偏光全反射蛍光XAFS法で決定したTiO₂(110)表面における新規Cuトライマー構造である。

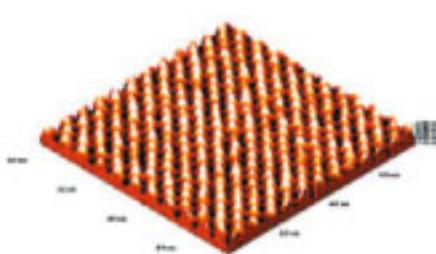


Fig.1 A typical atomic resolution NC-AFM image of the MoO₃ (010)-(1x1) surface.

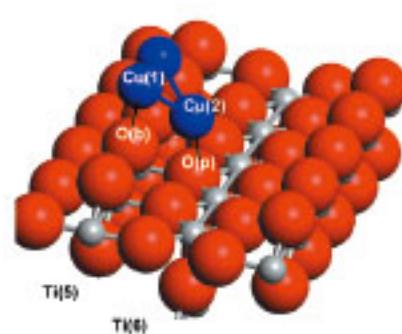


Fig.3 Cu trimer on TiO₂(110) surface determined by total reflection fluorescence XAFS.

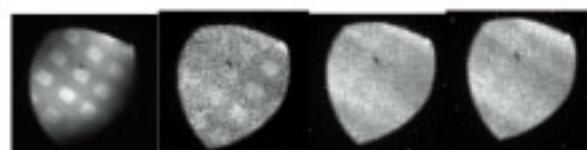


Fig.2 Energy-filtered XPEEM images of Au islands on Ta substrate with kinetic energies, 0 eV, 90 eV, 115 eV, and 125 eV from the left.

Oxide surfaces are widely used as catalyst supports and multi-component oxide catalysts. The mission of our group is to reveal the structure and catalytic properties of oxide surfaces and to design well-defined oxide surfaces for a new class of catalysis. We have developed new techniques suitable for surface analyses of oxides and prepared well-defined oxide surfaces. Fig.1 shows our recent results using NC-AFM (non-contact atomic force microscopy) where we observed atomic image of MoO₃ (010) surface. Fig.2 shows the EXPEEM (Energy filtered photoemission electron microscopy) image of Au on Ta which can give real time chemical mapping of the surface. Fig.3 shows the Cu trimer structure on TiO₂(110) surface determined by total reflection fluorescence XAFS.

触媒表面から高速で放反応場、相転移、反応

高速の生成分子の脱離ダイナミクスからみる触媒表面は反応からの情報であるから反応場に最も接近できるとの考えに基づき、脱離分子の空間分布・エネルギー分布と表面の原子レベル構造との相関を明らかにしている。この脱離ダイナミクスは分子生成場所の構造と脱離反応過程に依存する。前者は定常反応中の表面相図の作成、分子の生成場の移動、律速過程の切り換えの間の関係を明らかにする(Fig.1)。

脱離ダイナミクスは脱離過程を特徴づける。NO_x分解中の窒素分子の放出過程の一つである中間体N₂O分解からのN₂の脱離はRh(110)上では4方向に斜めに指向する(Fig.2)。[001]方向に配向したN₂O分子の分解が異なる反応場で起こることによる。この特徴は触媒反応の反応経路の評価に使われる。

紫外光で進行する反応では脱離分子は高速であり、指向角に保存される反応場の傾きは熱反応より鮮明である。脱離の指向を活性種を放出する分子の配向から設計する。

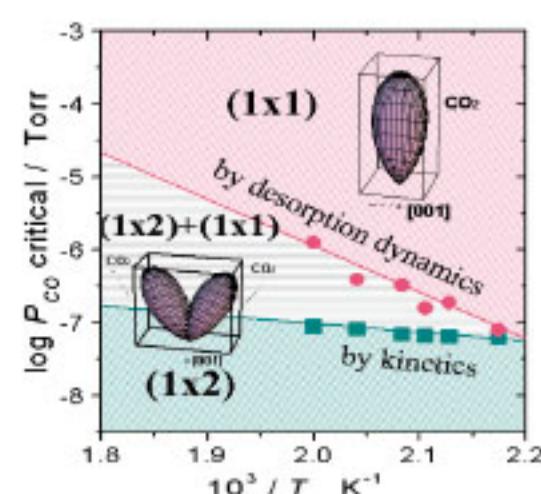


Fig.1 Surface phase diagram of Pt(110) by reactive CO₂ desorption.

Section of Catalytic Surface Chemistry

出される生成分子から 機構を調べる

表面反応ダイナミクス分野

Laboratory of Surface Reaction Dynamics

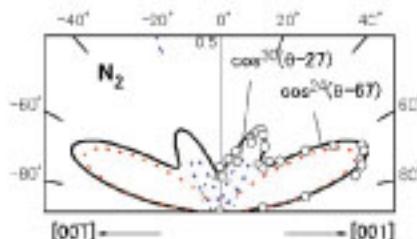


Fig.2 The angular distribution of desorbing N₂ in N₂O decomposition on Rh(110). :desorption angle

The correlation of spatial and energy distributions of desorbing products to the surface structure in atomic levels has been studied because desorption dynamics of fast product molecules provides most direct information of reaction sites. This product desorption dynamics is sensitive to the site structure and desorption process. The former property yields the relation among surface phase diagram under steady-state conditions, switching for product formation sites, and kinetic transitions (Fig.1).

The dynamics is characteristic of desorption processes. Desorbing N₂, which is induced in N₂O decomposition on Rh(110), collimates in four inclined ways in the plane along the [001] direction. (Fig.2) N₂O oriented along the [001] direction has been proposed to be dissociated on different sites. This peculiar desorption is used to estimate the reaction paths in the course of catalysed reactions.

In ultra-violet-light-induced surface reactions, desorbing products have higher translational energy. Their collimation can provide the site orientation more clearly than thermal reactions. The product collimation is designed by aligning admolecules emitting active species.

機能性界面を構築しその構造と反応 ダイナミクスを分子レベルで解析

界面分子化学分野

Laboratory of Interfacial Spectrochemistry

電極界面(固液界面)をはじめとする種々の界面の構造ならびにそこでの反応を分子レベルで解析し、応用することを目的に研究を開拓している。そのための研究手段として、赤外・ラマン分光、和周波発生(SFG)分光、走査トンネル顕微鏡、電気化学的手法などを複合化して用いている(図1)。

主な研究テーマは、(1)固液界面構造と分子吸着挙動解析、(2)電極表面反応ダイナミクスの高速時間分解分光解析、(3)燃料電池を志向した電極触媒反応機構の解明、(4)機能性有機超薄膜の構築と構造・機能解析、(5)固体-固体界面の構造解析、(6)環境ホルモンと脂質二分子膜ならびにポリマーとの相互作用、などである。

当研究室の研究の特徴は、反応が進行している界面をリアルタイムに追跡するところにある。表面増強赤外分光という超高感度表面分光の開発がそれを可能にしている(図2)。

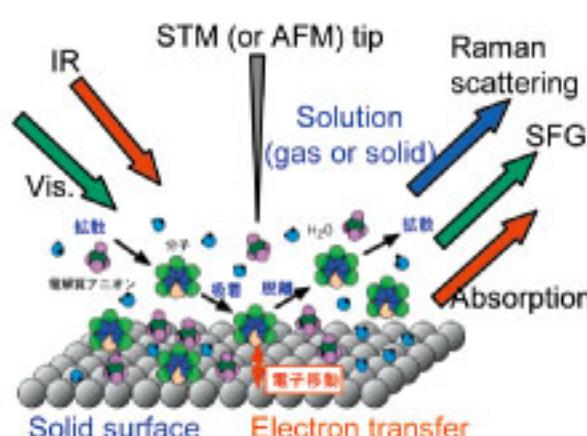


Fig.1 Characterization of solid-liquid (-gas, or -solid) interfaces by IR and Raman spectroscopy, SFG, and scanning probe microscopy.



Fig.2 A student is examining electrode dynamics using a step-scan FTIR.

Our interest is to analyze the structures of solid/liquid, solid/gas, and solid/solid interfaces at molecular level, and to examine reaction dynamics at the interfaces. IR and Raman spectroscopy, sum frequency generation, scanning tunneling microscopy, and electrochemical techniques are mainly employed for this purpose (Fig.1). Main subjects are; (1) Molecular adsorption at the electrochemical interface, (2) Timeresolved IR study of electrode dynamics, (3) Mechanistic study of electrocatalysis for fuel cells, (4) Self-assembling, characterization, and application of ultra-thin organic films, (5) Structural analysis of solid/solid interfaces, (6) Interactions of endocrine disruptors with biopolymers.

Surface reactions are examined with time-resolutions down to submicroseconds. Surface-enhanced IR spectroscopy developed in our laboratory enables the high speed spectral measurements (Fig.2).

触媒機能設計部門

新しい触媒・新しい反応・新しい概念

触媒反応化学分野

Laboratory of Catalytic Reaction Chemistry

これまでにない新奇な構造をもつ触媒、新しい概念にもとづく反応や新しい反応システムなどの開発をめざして研究をすすめている。

(1)半導体ナノ粒子の光エッチングにより一定サイズの粒子が生成することを利用し、内部に空隙をもつ新奇コアーケル型粒子「ナノサイズジングルベル」(図1)を調製した。任意の大きさのシェル内部には半導体光触媒反応を利用して貴金属を析出させることも可能である。(2)高温アンモニア処理-再酸化処理や気相酸化／熱分解などの新規手法を開発し、高活性酸化チタン光触媒を得ることに成功した。また、活性を支配する因子のひとつである結晶欠陥の評価法を開発した。(3)表面上の軸不斉化合物(図2)の分子配置が不斉である「二次元不斉」の概念を提唱し、実際に光学活性化合物の「all-or-none」の識別ができると示した。さらにこれを応用した不斉触媒反応系の構築に取り組んでいる。(4)半導体光触媒反応を応用した新規な有機合成反応(グリーンケミストリープロセス)を開発した。

ジングルベル型構造体の調製法

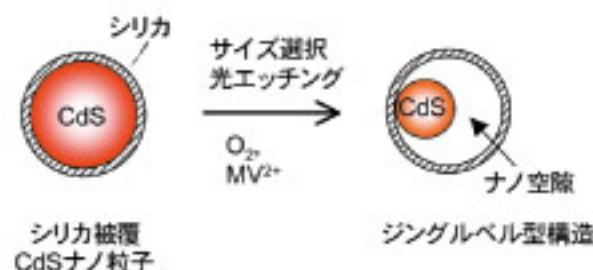


Fig. 1 Preparation of "Jingle Bell" nano-particles through size-selective photoetching of CdS core-SiO₂ shell.

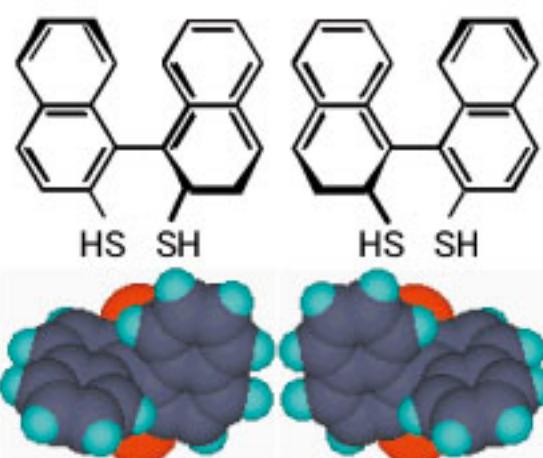


Fig. 2 Molecular structure of (R) and (S)-BNSH (left and right images, respectively) as an atropisomeric compound for twodimensional chirality.

ナノ構造制御触媒の分資源・エネルギーのた

本分野では、ナノ構造制御触媒の分子設計と資源・エネルギーを有効利用するための触媒反応開発を目的としている。研究テーマとしては、(1)メソ細孔内金属ナノ細線・粒子の鋳型合成と応用。我々はシップインボトル法により、金属ナノ細線(図1)・ナノ粒子をメソ細孔鋳型反応場内でつくり分けた。ナノ細線・粒子の電気・磁性特性を検討するとともに燃料電池用水素精製のための触媒反応に応用している。(2)メタン直接改質法によるクリーン水素等製造技術開発。我々は、Mo(またはRe)/HZSM-5触媒を用いて、メタンからベンゼン・ナフタレンなどの芳香族化合物と水素の併産反応の研究開発に成功した。(3)水素の貯蔵・供給システムのための触媒研究。液体有機ハイドライド(シクロヘキサン・デカリンなど)の脱水素反応と逆反応を用いる安全で効率の良い水素貯蔵および水素供給システムの技術開発を行った。また、直接的にシクロヘキサンを燃料とする充電可能な燃料電池の研究を行っている(図2)。有機ハイドライドによる水素貯蔵・供給システムの実用化に向けての研究開発を進めている。

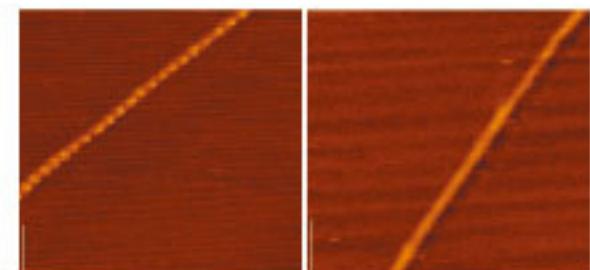


Fig. 1 STM images of nanonecklace and nanorod of Pt wires separated from HMM-1 and FSM-16.

Section of Catalyst Function Design

子設計と めの触媒反応

触媒設計化学分野

Laboratory of Advanced Catalyst Design

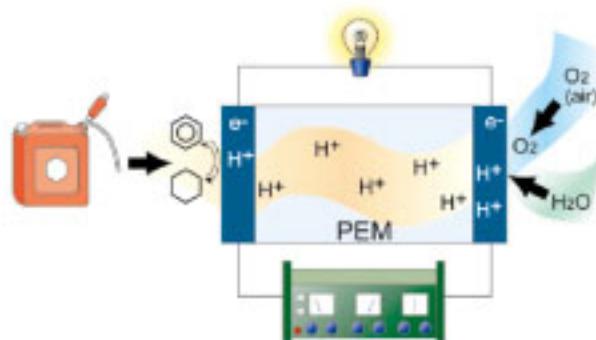


Fig.2 PEM fuel cell using cyclohexane as a direct fuel.

Our goal is molecular-level design of nano-structured heterogeneous catalysts for highly efficient utilization of chemical feedstocks and energy resources. Current research topics are as follows. (1) Ship-in-bottle synthesis of metal nanowires (Fig.1) and -particles in mesoporous materials. We are studying electronic and magnetic properties of the nanowires, and catalytic performances in fuel cell related reactions. (2) We have found high performances of Mo (or Re)/HZSM-5 in dehydrocondensation of methane to benzene and naphthalene with hydrogen. (3) Highly efficient evolution of hydrogen is achieved in the dehydrogenation of cyclic hydrocarbons such as cyclohexane and decalin over supported Pt catalyst. Performances of PEM fuel cells are also studied using cyclohexane as a fuel (Fig.2).

酸化触媒によるアルカン資源利用、環境対策、 エネルギー変換新技術の構築

機能材料設計分野

Laboratory of Advanced Material Design

触媒酸素酸化反応の制御をメインテーマに、1)結晶性複合金属酸化物触媒を用いたアルカン類の高難度選択酸化反応、2)環境に有害なものを酸化により取り除く触媒フィルター、3)燃焼エネルギーを電気エネルギーに直接変換する触媒素子や燃料電池材料の開発を行っている。マクロからナノ、原子レベルまで高度に組織制御、機能制御された金属酸化物材料の創製が必須で、そのための設計原理や方法論を開拓している。

1)の研究では高次組織形成のためのユニット合成を展開し、水熱条件で複雑構造のMo-V-Sb-O触媒の調製に成功した。プロパン選択酸化によるアクリル酸合成の反応素段階を効率良く促進する複数の触媒機能が構造集積している(Fig.1)。2)の研究ではSiC繊維の表面を酸化触媒活性なペロブスカイト酸化物で全面コートし、かつ規則性マクロ孔やミクロ孔を導入した高機能触媒繊維(Fig.2)の構築を行っている。研究3)では触媒酸化を半導体現象に転換し、エネルギーを取り出す研究や燃料電池用新規固体電解質の開発を進めている。

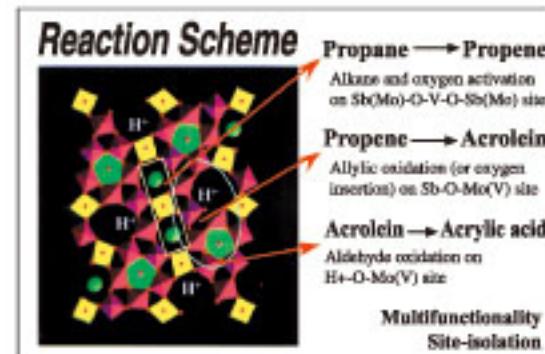


Fig.1 Structure level reaction scheme of propane oxidation over Mo-V-Sb-O catalyst (Topic 1).

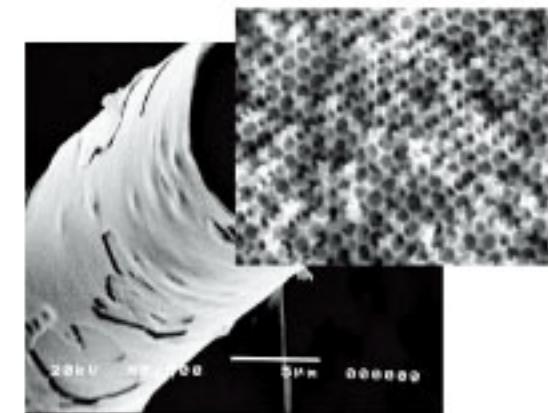


Fig.2 Perovskite-coated SiC fiber catalysts

Our research interest focuses on catalytic oxidation over metal oxides. We are developing 1) process for alkane selective oxidation, 2) catalytic filters which adsorb and decompose organic waste oxidatively, and 3) fuel cell systems and new devices which transfer catalytic oxidation energy to another energy such as electromotive force. For these purposes, it is highly necessary to control structure of complex mixed metal oxide materials by new catalyst design concept.

We demonstrated unit-syntheses of Mo-based complex oxides and prepared Mo-V-Sb-O catalysts hydrothermally which have multifunctions for propane oxidation to acrylic acid as shown in Fig.1. Catalytic fibers of topic 2) were realized by coating SiC fiber surface fully with perovskite-type complex oxide having ordered macropores and mesopores. In the third topic we are trying to construct systems which are able to convert catalytic oxidation chemical energy to electric energy by catalyst-semiconductor units and fuel cell units.

分子触媒化学部門

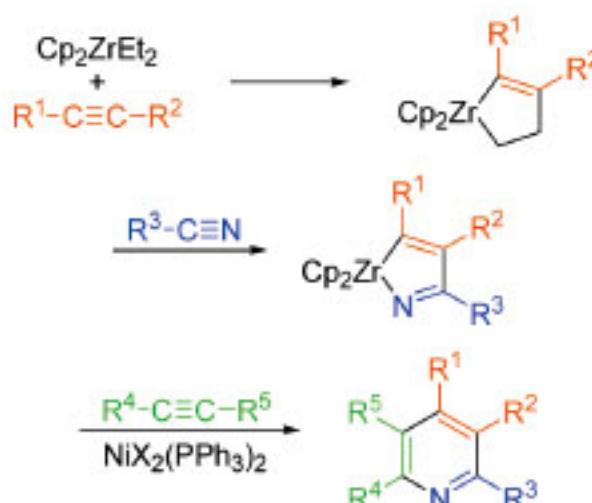
有機金属化学を駆使して、
新たな炭素骨格構築反応の開発を目指す！

有機合成触媒分野
Laboratory of Catalysis in Organic Synthesis

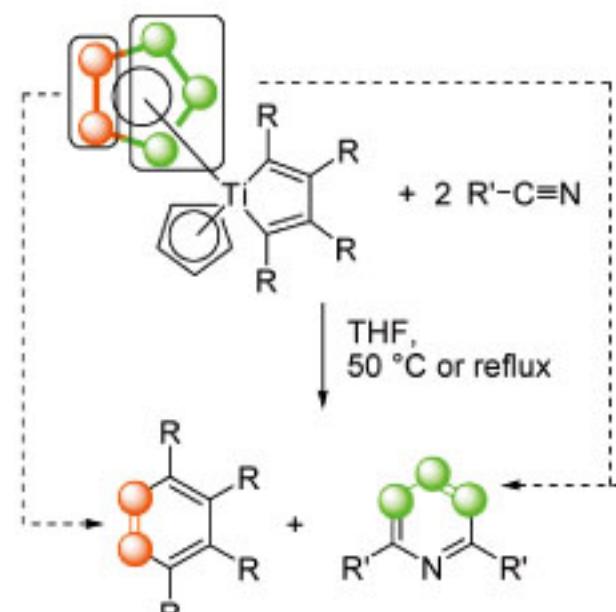
当研究室では従来より、ジルコニウム、チタンなどの前周期遷移金属化合物を用いた新規炭素一炭素結合切断／生成反応の開発を行っており、古典的な有機化学においては困難とされてきた様々な炭素骨格変換反応を見出してきた。

ジルコナシクロペンタジエン試薬とニッケル、銅などの後周期遷移金属種を協奏的に用いることにより、3つの異なるアルキン、あるいはニトリル類を選択的にカップリングさせ、様々な芳香族化合物をワンポットで選択的に得る手法を見い出している(Scheme 1)。

また、チタナシクロペンタジエン試薬とニトリルを用いた新規な炭素骨格切断反応の開発にも成功している(Scheme 2)。この反応では、シクロペンタジエニル基の二ヶ所の炭素一炭素結合を同時切断し、その結果生じた2つの断片を、それぞれ別々の有機化合物中に選択的に取り込むことが可能である。



Scheme 1. Preparation of all substituted pyridines with all different substituents.



Scheme 2. Unprecedented double CC bond cleavage of a cyclopentadienyl ligand.

Cleavage / formation of carboncarbon bonds in organic molecules has been a major challenge in synthetic organic chemistry. By utilizing early transition-metal species of group 4 metals, our research group has developed a variety of unique novel C-C bond cleavage and C-C bond formation reactions.

Recently, we have established novel synthetic methods of all substituted aromatic compounds, which include heterocycles such as pyridines, starting from alkynes and/or nitriles. Our methods have realized selective introduction of a variety of substituents at certain positions in the aromatic compounds (Scheme 1).

Another interesting reaction is unprecedented double C-C bond cleavage of a cyclopentadienyl ligand in a titanacyclopentadiene complex (Scheme 2).

新規反応性を有する分
-ナノサイズを

遷移金属分子触媒反応は、触媒的不斉反応をはじめ、多くの有用な反応を可能にしている。触媒反応の開発および最適化においては、中心金属周りの数オングストローム圏内の修飾が主として行われ、本手法は触媒活性ならびに選択性の向上のためには極めて有効である。しかしながら、このような従来の開発手法のみでは、分子触媒の新たな可能性を探るのは困難であり、新しい概念の創出が必要であると考えられる。本分野においては、数ナノから数十ナノメートルの大きさの触媒環境を有する均一系分子触媒システムの構築を行っている。具体的には、デンドリマー部位、カリックスアレン部位、半球型部位を有するナノサイズ有機リン、窒素配位子を設計・合成し、これらを配位子として有する白金、パラジウム、およびロジウム錯体を合成した(図1、2)。特に半球型ホスフィンを配位子とするロジウム触媒ヒドロシリル化反応においては、通常の配位子の150倍の加速効果が認められた。さらに、実用性の高い不斉触媒反応、前周期遷移金属化合物を用いる新規変換反応の開発も行っている。

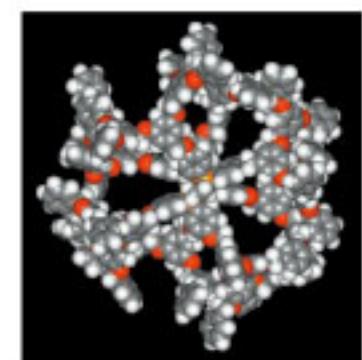


Fig.1 Pt(0)-dendrimer complex

分子触媒の開拓 有する分子触媒の開発 分子集合体化学分野 Laboratory of Molecular Assemblies

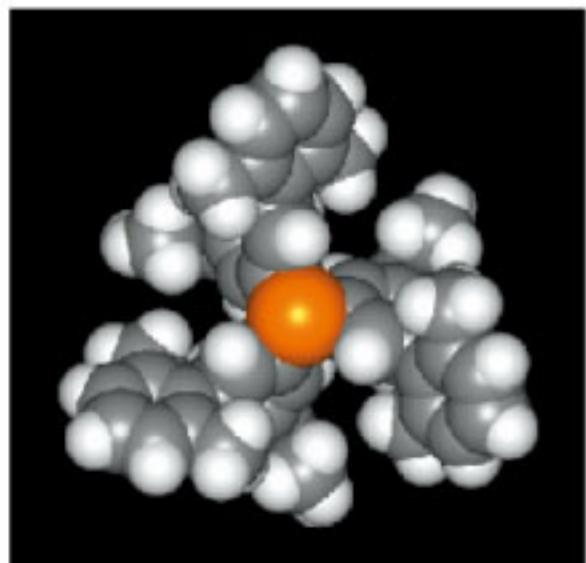


Fig.2 Bowl-shaped phosphine ligand

We introduce well-defined nano-sized moiety into a homogeneous molecular catalyst system to achieve highly reactive and selective reactions. Recently, we are developing nano-sized phosphine and pyridine ligands which contain dendrimer, calixarene, or bowl-shaped moieties. Palladium, platinum, and rhodium complexes contain these nano-sized ligands have been prepared and characterized (Figures). The nanosized bowl-shaped phosphines (Figure 2) is compared with other common phosphine ligands in the rhodium-catalyzed hydrosilylation of ketones with a trisubstituted silane. A kinetic study indicated that a rhodium catalyst system with the bowl-shaped phosphine realize 150 times faster hydrosilylation reaction.

Catalytic asymmetric reactions of practical use and new organic transformations mediated by early transition metals are of our other interest.

新しいナノ構造触媒の創製と 環境触媒反応への応用

機能性錯体分野

Laboratory of Metal Complex Catalysis

規則性ナノ空間をもつ担体材料の内部で新しいナノ構造触媒を合成し、環境に負荷を与えないグリーン触媒プロセスの開発を目指して研究を進めている。特に、メソポーラスシリカの均一なナノ空間内で有機金属、金属ナノクラスター、固体酸などの活性構造を構築し、不均一系触媒反応への展開を行っている。

スルホン化メソポーラス有機シリカ（図1）は、有機架橋シリカ骨格による均一細孔空間内で、有機基上にスルホン酸基が存在する。このため、液体硫酸の代替となる新しい固体酸触媒として期待できる。我々は、メソ細孔の特徴を生かして嵩高い反応基質である糖類の変換反応を検討している。スルホン化有機シリカは、加水分解反応において他の固体酸よりも高活性を示すことが分かった（図2）。さらに、金属触媒との組み合わせにより2元機能触媒を構築し、再生可能な生物資源である糖から化学原料の製造を図っている。

また、多様な構造をもつメソ細孔内に金属錯体やナノクラスターを固定化し、環境触媒反応への展開を計画している。

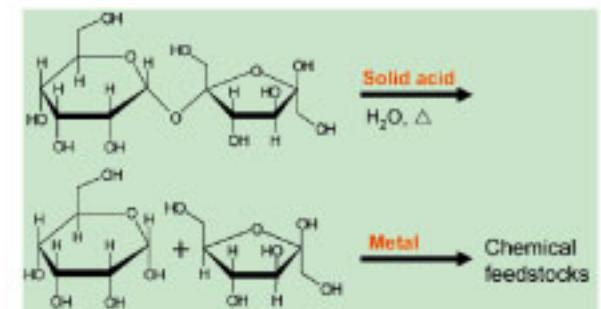


Fig. 2 Hydrolysis of sucrose by solid acid and further conversion to chemical feedstocks by metal catalysts.

Our research interest is in the synthesis of new nanostructured catalysts in ordered nanoporous materials and their application to green chemistry. Mesoporous silica is used as a support to deposit catalytic active sites such as organometallic complexes, metal nanoclusters and solid acids, and their performances in heterogeneous catalysis are studied.

We have found that sulfonated mesoporous organosilica (Fig.1) shows high activity in hydrolysis of bulky sugar molecules (Fig.2). The solid acid combined with metal catalysts would form bifunctional catalysts that enable further conversion to chemical feedstocks.

Metal complexes and nanoclusters will be deposited in mesoporous materials, and their catalysis will be investigated in terms of green chemistry.

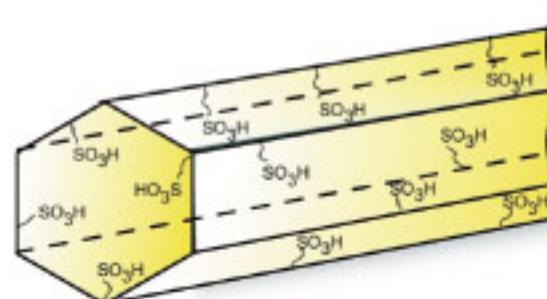


Fig.1 Sulfonated mesoporous organosilica.

触媒機能評価部門 (客員研究部門)

Section of Catalyst
Evaluation(Visiting)

ゼオライト触媒の可逆構造転換法による合成

辰巳 敬

(横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

ゼオライトはソフトな材料である。細孔構造のユニークなMWW型ゼオライトに着目し、三次元一層状の可逆変換ポスト合成法を駆使して、極めて高い活性を示す液相エボキシ化固体触媒Ti-MWWを創製することができた。特定の有機アミンがゼオライト構造を認識しながら構造転換を進める。さらに、Ti-MWWから出発し、広い反応場をもつ触媒の構築を行っている。

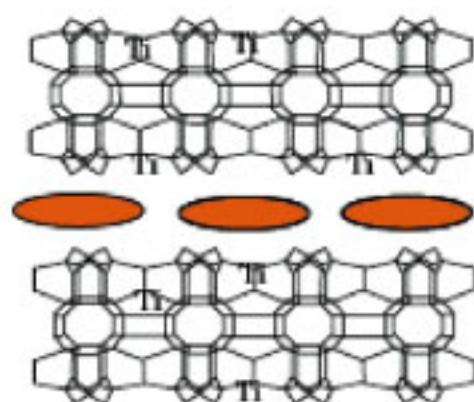


Fig. 1 Lamellar precursor (intercalated by cyclic amine) of the post-synthesized Ti-MWW catalyst.

Ti-MWW has been prepared by post-synthesis incorporation of tetrahedral Ti species into MWW silicalite through controlled structural conversions between 3-dimensional crystalline silicalite and lamellar precursor assisted by cyclic amine. Thus postsynthesized Ti-MWW catalyzes the alkene epoxidation, which turns out to be the most active liquidphase epoxidation catalyst so far. Ti-MWW is further converted into thin sheet and expanded materials applicable to the reactions of bulky molecules.

量子光触媒の活性種の構造と新規反応の開拓

吉田寿雄

(名古屋大学エコトピア科学研究機構 助教授)

高温排気を施したシリカ表面の欠陥サイトや、シリカ上に原子レベルで高分散された金属酸化物種は、半導体光触媒とは異なる光触媒活性を示す。この原子レベルの量子サイトは局所的に光励起され、Fig.1の様な微細構造を伴う光励起発光スペクトルを示すことが多い。このような量子光触媒サイトの構造やその光触媒作用について解明し、新規な光触媒反応の開拓を行う。

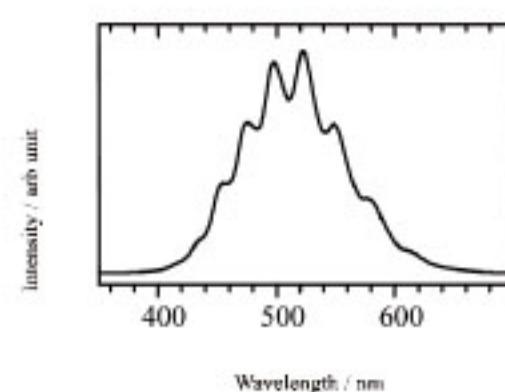


Fig. 1 Phosphorescence emission spectra of silica-alumina evacuated at 1073 K. The spectrum was recorded at 77 K. Excitation wavelength was 300 nm. The fine structure shows a vibration energy of the emission sites.

Defect sites on activated silica and highly dispersed metal oxide species on silica often show unique photocatalytic activity. The photoexcitation state would be localized on the active site. Some of quantum photocatalytic active sites could show phosphorescence spectra with fine structure showing the vibrational energy (Fig.1). We will study the structure of the active sites and their photocatalytic activity, and develop new photocatalytic reactions.

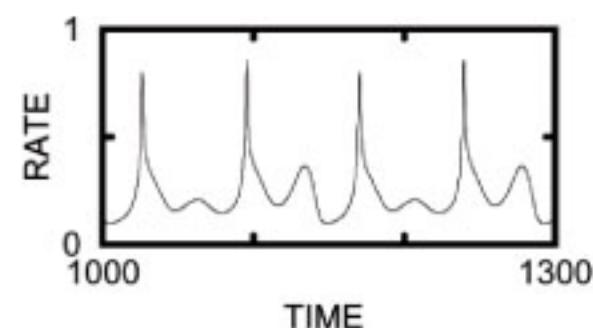
Kinetics of catalytic reactions

Vladimir P. Zhdanov

(Boreskov Inst. of Catalysis, Novosibirsk, Russia, Prof.)

The kinetics of heterogeneous catalytic reactions are often complex due to adsorbate-adsorbate lateral interactions, surface heterogeneity, spontaneous or adsorbate-induced surface restructuring, and/or limited mobility of reactants. On nm-sized catalyst particles, the reaction complexity may in addition be related to the interplay of kinetics occurring on different facets and edges, shape changes of small particles, and/or spillover of reactants between the particle and support. Although the importance of many of these factors has long been recognized by the heterogeneous catalysis community, their manifestation in specific reactions is often still open for debate.

The goal of my studies was to develop general theory of elementary rate processes occurring in non-ideal adsorbed overlayers and to use it for interpretation of the whole range of surface kinetics (from surface diffusion and thermal desorption of the simplest molecules to oscillatory and chaotic reaction kinetics observed on open single-crystal surfaces and nm-sized catalyst particles). My works in this field are based on the prescriptions of statistical physics and wide application of the Monte Carlo technique.



技術部

Technical Division

Photocatalytic synthesis of N-containing organic compounds from CO₂, H₂O and NO₃⁻

— Machiraju Subrahmanyam

(Indian Institute of Chemical Technology,
Deputy Director)

Synthesis of organic compounds especially heterocycles by cyclization and oxidation reactions on semiconductor powder and thin film photocatalysts with and without supports is of current interest. In this context, catalyst preparation, evaluation for photocatalytic CO₂ reduction in aqueous and their mixtures with different solvents are proposed to establish best conditions for highly active and selective catalysts in synthesizing industrially important Ncontaining organic compounds. In this program of work synthesis of Ncontaining compounds using CO₂, H₂O and NO₃⁻ is proposed to test with various TiO₂ doped, zeolite supported and their thin films, working in different organic solvent-water mixtures for better CO₂ solubility. The physical characterization of the prepared photocatalysts and their efficiency evaluation for CO₂ reduction in synthesizing N-containing compounds will be correlated.

The applicability of the concept developed during the experimentation will be extended for a device to produce high yield of specific organic compound synthesis.



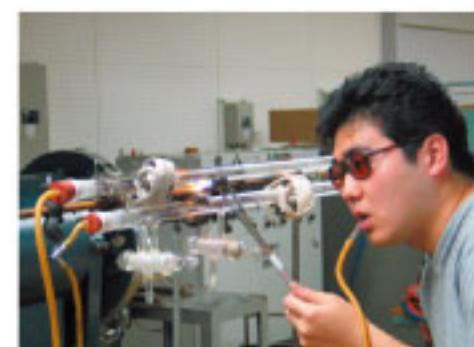
受け継がれる技術と新しい技術の融合

センターの技術部は「ガラス工作室」「金属工作室」「データ整理室」と他に2つの「研究分野」に配属されている技官で構成されています。

分野内では機器計測・分析および化学実験、データ解析等を行っています。

ガラス工作室では要望が高い真空装置の開発・製作、一般硬質ガラスによる化学ガラス器具、および石英ガラス等による各種の特殊セルの製作に当たっています。また金属工作室では超高真空用チャンバーの製作、加工、溶接をはじめ実験用特殊装置の加工・製作を行っています。ガラスや金属の製品は国内外にひろく紹介され、使われています。

2002年には北京大学でワークショップを行いガラス技術の紹介と実演をしました。



ガラス工作



ガラス製品



金属工作技術指導



技術部メンバー



2002年北京大学
ガラス製作の実演



金属、ダイフロン、テフロン製品

共同研究事業について

全国共同利用施設としての本センターは、次の共同研究事業等行っています。

1 共同研究員制度

大学等所属の研究者が本センターに来所して、センター教員と触媒化学に関する研究課題について共同研究を行う制度です。

毎年度公募しており、全国の触媒化学研究機関に募集要項を送付しています。（共同研究員には、旅費・滞在費を支給します。）

2 各種研究会の開催

(1) 研究発表会

本センター各分野の研究成果を年1回発表とともに、学内の関係教員の発表及び他大学教員に特別講演も依頼しています。（開催要旨集刊行）。

今年度は平成16年12月2日に開催する予定です。

(2) 研究討論会

全国の研究者を招聘して、年1回触媒化学に関する特定のテーマについてのシンポジウムを開催しています。（要旨集刊行）。今年度は平成16年11月11日～12日に開催する予定です。

(3) 国際研究集会

諸外国の研究者を招聘して、触媒化学の特定テーマについてのシンポジウムを開催するものです。平成2年から開催し、本年度は15回目になります。

① 2002.8.9～8.11（札幌市）

CRC International Symposium on Photochemistry at Interfaces（界面光化学に関する触媒化学研究センター国際シンポジウム）

② 2003.11.24～11.26（札幌市）

The 14th CRC International Symposium on "Molecular Catalysis of the Next Generation"（次世代の分子触媒化学にかんする触媒化学研究センター国際シンポジウム）



国際シンポジウム講演者と座長

③ 2004.10.27～10.29（札幌市）

The 15th CRC International Symposium on "Catalytic Reaction Dynamics and surface Nano-Structures"

第15回CRC国際シンポジウム「触媒反応ダイナミクスと表面ナノ構造」

国際交流

本センターでは諸外国との国際交流の一環として部局間協定を締結しています。

- 1) 締結先：中国・石油大学（北京）化工学院
締結年月日：平成13年12月7日
- 2) 締結先：中国・北京大学化学与分子工程学院
締結年月日：平成14年5月27日
- 平成15年2月19日 大学間協定締結に伴い、
覚書き締結
- 平成15年5月 2日 合意書に基づき中国・北京大学
化学与分子工程学院、北大触
媒化学研究センターにオフィス
を開設



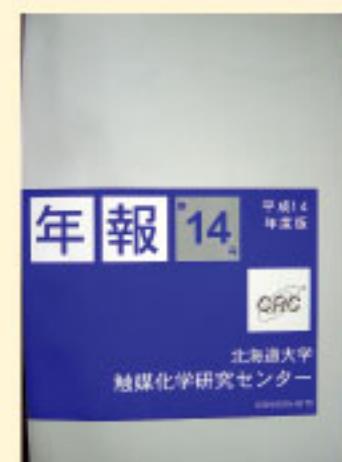
オフィスに掲げられた看板

- 3) 締結先：中国・清华大学化学系
締結年月日：平成15年5月20日
- 4) 締結先：ドイツ・ミュンスター大学
有機化学研究所、化学薬学部
締結年月日：平成15年9月17日

出版物

本センターの上記各種共同研究事業を含む研究活動並びに教員の研究業績要旨については、次の出版物に所収しております。

「北海道大学触媒化学研究センター年報」（年1回刊行）



学術論文等

(客員部門は除く)

研究成果は学術論文として、国内外の学会誌等に掲載されています。また、研究者以外の方々にもわかりやすく著書や総説として出版されています。

	一般論文	著 書	総 説
平成 10 年度	61	3	9
平成 11 年度	72	7	8
平成 12 年度	88	4	13
平成 13 年度	88	17	15
平成 14 年度	77	15	22
平成 15 年度	79	7	22

学会発表等

研究成果はまた学会、研究集会、討論会等で口頭発表されています。
国際会議での発表も多く、国内外にセンターの研究活動を紹介しています。

	口頭発表	国際会議
平成 10 年度	146	58
平成 11 年度	183	53
平成 12 年度	147	88
平成 13 年度	183	56
平成 14 年度	155	59
平成 15 年度	195	48

受賞

平成 16 年 2 月 18 日
徳永 信助教授（分子集合体化学分野）が「水を反応剤として利用する実用合成反応の開発」で有機合成化学奨励賞を受賞しました。



外部資金の獲得および提案公募型大型プロジェクト

校費等の経常的経費が削減される中、提案型プロジェクト等外部資金の研究費に占める割合は年々大きくなっています。

	科 学 研究費	受託研究	共同研究	獎 学 寄附金	その他の 研究費
平成 10 年度	17	6	0	13	0
平成 11 年度	15	7	0	12	0
平成 12 年度	15	7	0	21	0
平成 13 年度	15	13	0	29	1
平成 14 年度	15	11	3	30	1
平成 15 年度	14	12	12	26	2

〈代表的な例〉

- ・科学技術振興調整費（平成 14～17 年度）
新型 X 線光電子放出顕微鏡の開発
- ・科学技術振興機構若手研究者研究推進事業
(平成 13～16 年度)
光化学的に構造制御したナノ複合機能材料の創製
- ・科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (CREST)
(平成 14～18 年度)
ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製
- ・科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業継続研究課題 (SORST) (平成 14～17 年度)
新開発の高濃度実用加水分解反応の立体制御
- ・科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業継続研究課題 (SORST) (平成 15～20 年度)
多置換 π 電子系分子の開発と応用

大学院生在籍数

理学研究科 2 分野、薬学研究科 1 分野、工学研究科 2 分野、地球環境科学研究科 3 分野の協力講座になっています。また「触媒化学のフロンティア」をはじめとして全学教育、学部教育にも積極的に関わっています。

	修士	博士
平成 10 年度	33	9
平成 11 年度	26	13
平成 12 年度	26	17
平成 13 年度	27	22
平成 14 年度	27	23
平成 15 年度	35	25

研究員の受入

活発な研究活動を反映して、様々な形で研究に参加する研究員が増えています。

	C O E 外国人 研究員	国 内 研究員	外 国 人 研究員	非 勤 研究員	研 究 支 援 推進員
平成 10 年度	8	2	5	3	1
平成 11 年度	7	4	16	4	2
平成 12 年度	12	10	14	4	2
平成 13 年度	14	19	21	4	2
平成 14 年度	4	26	15	4	2
平成 15 年度	終了	34	19	4	1

触媒化学研究センター案内図



アクセス

地下鉄南北線「北18条」駅より徒歩20分

北海道大学触媒化学研究センター

〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目
Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo JAPAN
TEL (代) 011-716-2111 (内 9102~9104) FAX 011-706-9110
E-mail : k-shomu@jimu.hokudai.ac.jp
Homepage : <http://www.cat.hokudai.ac.jp/>