



Catalysis Research
2006
Center

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

自然、生命、社会を守り、 安らかにする触媒化学と技術を推進する



触媒化学とその技術の取り巻く環境は常に変化し続けています。石油の時代に入って触媒はめざましい発展期となり、社会への貢献は著しいものがありました。現在においてもこの石油化学工業分野でのキー技術として、発展が常に求められています。しかしながら同時に、自然に調和した化学品合成のプロセスが求められ、触媒の役割はこれまで以上に重要となり、また超高度な機能触媒への変身が欠かせなくなっています。加えて最近では、資源・エネルギー・環境問題という言葉に代表される分野に触媒化学・技術の貢献が強く求められるようになり、資源多次元利用触媒、自動車触媒などの環境触媒、バイオ利用触媒、燃料電池関連触媒、光触媒などの分野が時代の要請に呼応しつつ、また時代を先行する形で発展しています。

これほどまでに技術対象が変貌し、また広がった化学分野、そして社会から求め続けられ、さらに一般社会の隅々に利用される技術として期待され始めている化学分野は、触媒化学と技術の分野のほかにはそう多くありません。触媒一つの発見・発明は社会を大きく救います。今、まさに、自然、生命、社会を守り、安らかにするため、触媒化学と技術を強く推進する必要があります。

触媒は化学反応の中間過程を主に制御する複雑性のある化学領域です。したがって、触媒を生み出すことはきわめて難題ですが、触媒化学研究センターは、反応中間過程に踏み込んでその姿を明らかにし、その情報を基に触媒を生み出すトータルシステムを展開し、触媒元素や分子のナノ・ミクロ集積、集合の化学を構築する研究を推し進めています。これらから新機能の触媒や触媒反応が生まれ出、そして新しい触媒利用領域が開拓されることを期待しています。また、国内外の触媒研究者と連携し、その発展を期したいと考えています。なにとぞご支援、ご鞭撻のほどお願い申し上げます。

平成18年5月 センター長 上田 渉

The circumstance of catalysis chemistry and its technology has been changed continuously year by year. The catalysis chemistry and its technology developed remarkably during the age of petroleum and contributed to the humane society greatly. Even now, their development is eagerly demanded as a key technology in chemical industries and its target spreads widely into other areas like pharmaceutical area. At the same time, eco-friendly chemical processes have become more desirable, and it is turned out that the role of catalysis becomes more important than before and that out-standing new type catalysts with super functions are required strongly. In addition, the catalysis chemistry and its technology have recently been considered as a key contributor to solve resources, energy, and environmental problems. In fact there are many examples like catalysts for new resources utilization, environmental catalysts as auto-mobile catalysts, catalysts for bio-resources utilization, catalysts relating to fuel cell, photocatalyst, and so on, all of which have been developed either along with age-demand or in advance.

There is not so many examples like the catalysis field where the scope of the technology changed dramatically and spread with strong social demand in many areas. Development of a new catalyst saves the society obviously. It is the time to promote the development greatly in order to sustain and to secure the nature, the life, and the society.

Catalysis is a complex chemistry because the main concern of catalysis is to control reaction intermediate step, so that it is generally very hard to develop new catalysts. Catalysis Research Center devotes our main efforts into constructing a total system cable to analyze the reaction steps dynamically and to create catalysts and catalytic reactions with chemistry of nano- or micro-level assembly of catalytic elements and molecules. We keenly hope collaboration with scientists from whole of the world for establishing new scientific areas based on catalysis.

May, 2006 Director of Catalysis Research Center Wataru UEDA

沿革

History

平成元年 5月29日

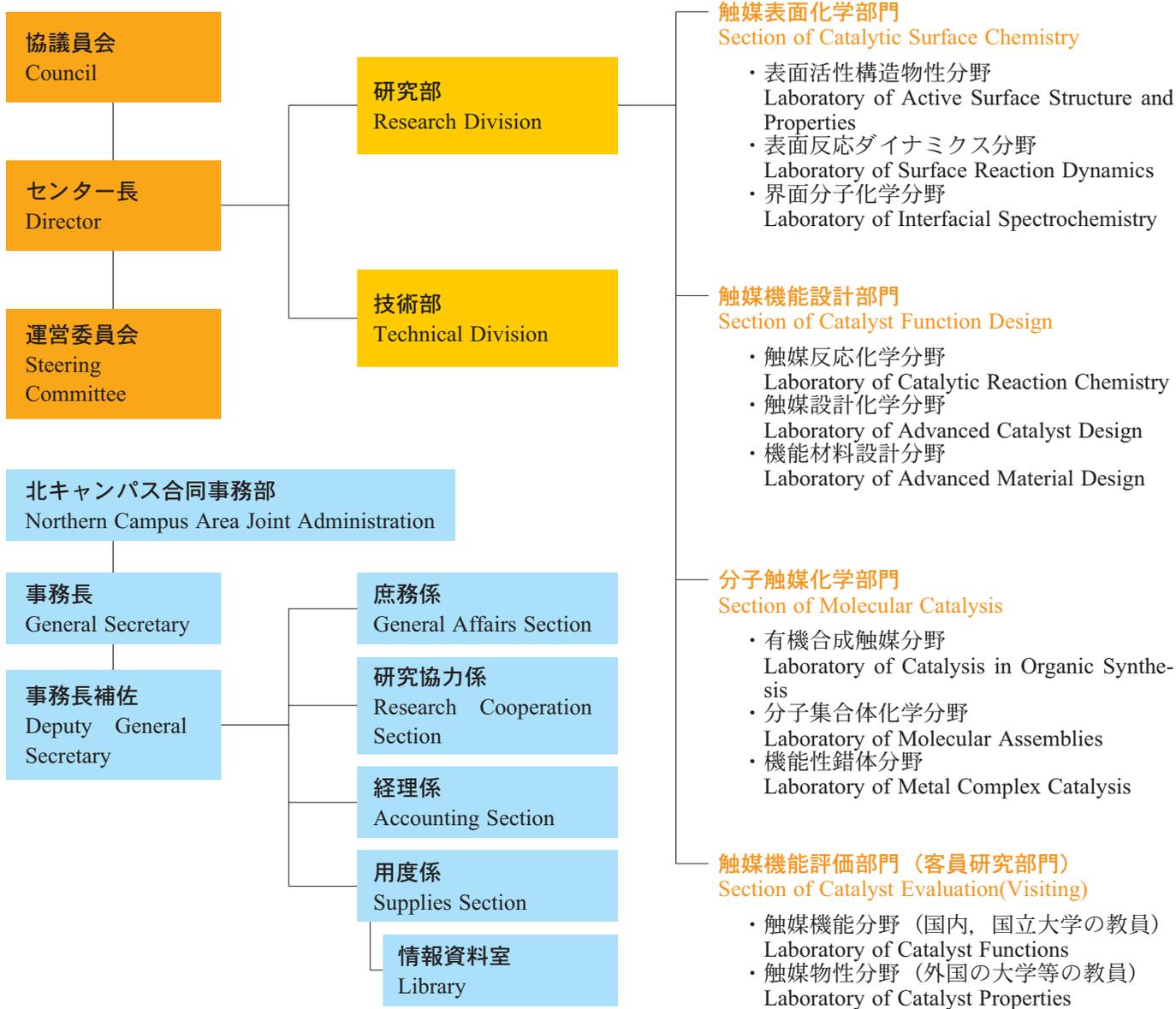
全国共同利用施設の「触媒化学研究センター」(6研究部門)が設置

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

平成18年5月1日現在

センター長 (Director)

教授 上田 渉 Wataru UEDA 011-706-9164 ueda@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 Kiyotaka ASAKURA 011-706-9113 askr@cat.hokudai.ac.jp
助教授 田 旺帝 Wang-Jae CHUN 011-706-9114 wchun@cat.hokudai.ac.jp
助手 鈴木 秀士 Shushi SUZUKI 011-706-9115 szk@cat.hokudai.ac.jp

表面反応ダイナミクス分野 (環境科学院担当) Laboratory of Surface Reaction Dynamics

教授 松島 龍夫 Tatsuo MATSUSHIMA 011-706-9120 tatmatsu@cat.hokudai.ac.jp
助手 山中 俊朗 Toshiro YAMANAKA 011-706-9122 yama@cat.hokudai.ac.jp
助手 中越 修 Osamu NAKAGOE 011-706-9121 nakagoe@cat.hokudai.ac.jp

界面分子化学分野 (環境科学院担当) Laboratory of Interfacial Spectrochemistry

教授 大澤 雅俊 Masatoshi OSAWA 011-706-9123 osawam@cat.hokudai.ac.jp
助教授 叶 深 Shen YE 011-706-9126 ye@cat.hokudai.ac.jp
助手 山方 啓 Akira YAMAKATA 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 (環境科学院担当) Laboratory of Catalytic Reaction Chemistry

教授 大谷 文章 Bunsho OHTANI 011-706-9132 ohtani@cat.hokudai.ac.jp
助教授 阿部 竜 Ryu ABE 011-706-9129 ryu-abe@cat.hokudai.ac.jp
助手 天野 史章 Fumiaki AMANO 011-706-9130 amano@cat.hokudai.ac.jp
非常勤研究員 顔 暁 莉 Xiaoli YAN 011-706-9130 yan@cat.hokudai.ac.jp

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

助教授 福岡 淳 Atsushi FUKUOKA 011-706-9160 fukuoka@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 Wataru UEDA 011-706-9164 ueda@cat.hokudai.ac.jp
助教授 竹口 竜弥 Tatsuya TAKEGUCHI 011-706-9165 takeguch@cat.hokudai.ac.jp
助手 定金 正洋 Masahiro SADAKANE 011-706-9166 sadakane@cat.hokudai.ac.jp
学術研究員 山縣 桂子 Keiko YAMAGATA 011-706-9162 yamagata@cat.hokudai.ac.jp
学術研究員 渡邊 宣史 Nobufumi WATANABE 011-706-9165 nobu23@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・生命科学院担当) Laboratory of Catalysis in Organic Synthesis

教授 高橋 保 Tamotsu TAKAHASHI 011-706-9149 tamotsu@cat.hokudai.ac.jp
助教授 小笠原 正道 Masamichi OGASAWARA 011-706-9154 ogasawar@cat.hokudai.ac.jp
助手 菅野 研一郎 Ken-ichiro KANNO 011-706-3717 kanno@cat.hokudai.ac.jp

分子集合体化学分野 Laboratory of Molecular Assemblies

機能性錯体分野 Laboratory of Metal Complex Catalysis

助教授 福岡 淳 Atsushi FUKUOKA (兼務)

触媒表面化学部門

ナノレベル酸化物表面をみて、つくって、あやつって

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、主に酸化物表面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展開してきた。

図1にはリアルタイムナノ化学マッピングを目指して開発中の新型EXPEEM (エネルギー選別光電子放出顕微鏡) 装置を示した。これ以外にも XANAM (X-ray aided Non-contact Atomic Force Microscopy) や PTRF-XAFS (Polarization-dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS) の開発も行っている。図2には、PTRF-XAFS によりはじめて明らかになった酸化物上のNi金属の3次元構造を示した。

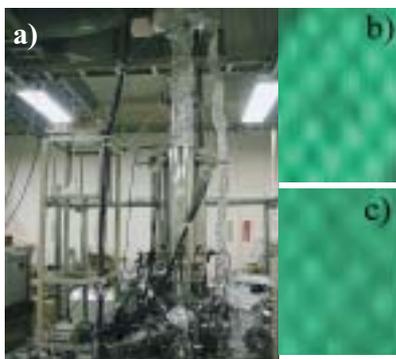


Figure 1. EXPEEM machine designed for real time nanoscale chemical mapping of surface(a); the EXPEEM images using a present system(b) and an old system(c).

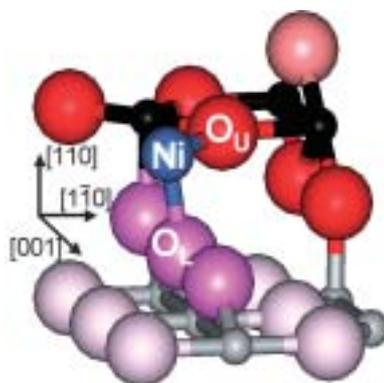


Figure 2. 3 dimensional structure of Ni at the step site of a $\text{TiO}_2(110)$ surface

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 EXPEEM (Energy-filtered X-ray Photo-emission Electron microscopy) instrument which enables us to obtain a real time nanoscale image of the surface. We are developing other systems such as XANAM (X-ray aided non-contact atomic force microscopy), and PTRF-XAFS (Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS). Fig. 2 shows the 3 dimensional structure of Ni at the step site of a $\text{TiO}_2(110)$ surface.

触媒表面から放出され
構造情報；反応場、

高速で表面から放出される生成分子が持ち出す構造情報は反応側から最も反応場に接近したもので、触媒上の分子生成場のナノ構造や直接分子を放出する活性化学種の配向をもたらす。Chemical-kineticsは律速過程に制限されるが、このDynamicsは表面からの脱離過程にのみ依存する。

このDynamicsは定常触媒反応中でも測定でき、分子の生成場や反応中間生成物の特定を可能とする。排気ガス処理に必要なNOの触媒還元では律速過程のNO分解に続き、複数の高速な表面窒素の除去過程が続く。これらの過程はこの手法で解析された。脱離窒素は各過程を特徴づける分布を示す (Fig.1)。

脱離のエネルギー移動を鮮明にする反応の設計に成功した。表面に配向した分子を紫外光で分解すると高速原子の放出方向を指定できる。この原子と反応し生じる分子の放出は簡単な衝突モデルで記述できる。白金ステップ表面でCOとO₂を光反応させるとCO₂が酸素分子軸を含む面に集中する (Fig.2)。

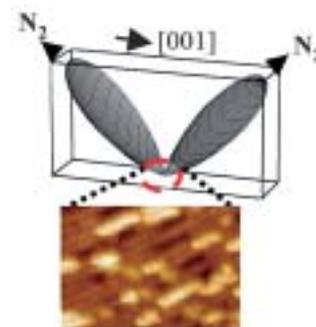


Fig. 1 Product N_2 distribution and STM image of adsorbed N_2O on $\text{Pd}(110)$ before dissociation

る生成分子が持ち出す 相転移, 反応機構

— 表面反応ダイナミクス分野

Laboratory of Surface Reaction Dynamics

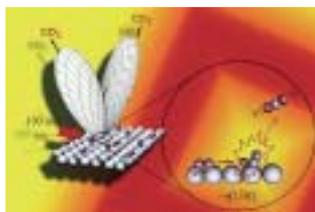


Fig. 2 Desorbing CO₂ in 193 nm-induced reactions in O₂+CO layers on Pt(112)

Spatial and energy distributions of desorbing products with hyper-thermal energy provide most direct information of nano-structured reaction sites as well as the orientation of the intermediate emitting the products. This dynamics is informative even if its desorption is not rate-determining.

Desorbing products from different processes show different spatial distributions. These are useful to analyze the surface-nitrogen removal pathways in the course of the catalyzed NO reduction (Fig. 1). The highly inclined N₂ desorption is related to the nano-structures of the intermediate N₂O immediately before dissociation. Kinetic work at the steady-state conditions is not informative for these removal pathways.

The product collimation is designed by aligning ad molecules emitting hot atoms (Fig. 2). Oxygen molecules lie along the surface trough and emit high-energy atoms along their axes when the surface is exposed to ultra-violet light. This hot-atom oxygen attacks adsorbed CO, yielding inclined desorption of CO₂ in the plane along the trough. A surface one-dimensional collision reaction is successfully designed.

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化学反応過程を分子レベルで解析し, 応用することを目的に研究を展開している。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。

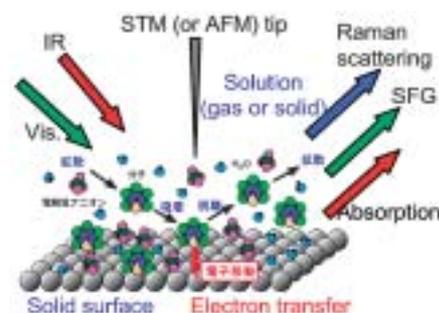


Fig. 1 Characterization of solid-liquid (-gas, or -solid) interfaces by IR and Raman spectroscopy, SFG, scanning probe microscopy, and electrochemical techniques.



Fig. 2. Surface analysis with a broad band SFG system.

Our main interest is to investigate the reactions at solid/liquid, solid/ gas, and solid/solid interfaces at a molecular scale. IR and Raman spectroscopy, IR-vis. sum frequency generation (SFG), scanning probe microscopy (STM, AFM), and electrochemical techniques are combined for this purpose (Fig. 1).

Main subjects are; (1) molecular adsorption/desorption at electro-chemical interfaces, (2) time-resolved IR study of electrode dynamics, (3) mechanistic study of electrocatalysis for fuel cells, (4) self-assembly of ultra-thin organic films and its applications, (5) structural analysis of solid/solid interfaces, (6) interactions of endocrine disruptors with bio-polymers, etc. Surface-enhanced IR absorption spectroscopy (SEIRAS) developed in our laboratory is useful especially for the study of electrode dynamics. Microsecond time-resolved probing of electrode reactions have been achieved.

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) 高効率光触媒反応系の構築を目的として, 反応の波長依存性である作用スペクトルを用いる評価法を開発し, 機構解明と高効率化の指針を得た。(2) 従来の懸濁系とはちがひ, 光触媒粒子が安定に水面に浮遊する「中空コアシェル光触媒」を開発し, 濁った液相に対しても光触媒反応を適用できることをしめした。(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に対して「all-or-none」の識別ができる機構を量子化学計算によって明らかにした。(4) 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シェル型粒子「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なども可能である。

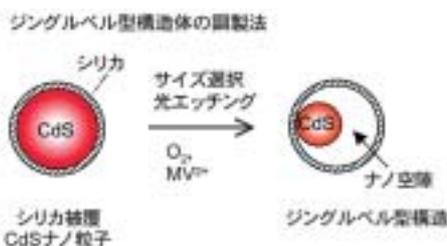


Fig. 1 Preparation of "Jingle Bell" nano-particles through size-selective photoetching of CdS core-SiO₂ shell.

We are aiming at development of novel catalysts, reactions and concepts enabling us to use energy and resources efficiently. Recent achievements are:

(1) Action spectrum analysis for photocatalysis has been established. (2) Core-shell-type photocatalyst particles have been developed to drive photocatalytic reaction by making them stably floating on water surfaces. (3) Two-dimensional chirality: A new concept of chirality, chirality of arrangement of molecules on surfaces (Fig.2), has been developed. Quantum chemical calculations have revealed the mechanism of chiral discrimination of an optical isomer of compounds, e.g., L-phenyl-alanine or thalidomide, in "all-or-none" mode. (4) Nano-sized "Jingle Bell": By applying "size-selective photo-etching to silica-coated CdS or CdSe nanoparticles, core-shell particles with adjustable-size vacancy between core and shell could be synthesized (Fig. 1).

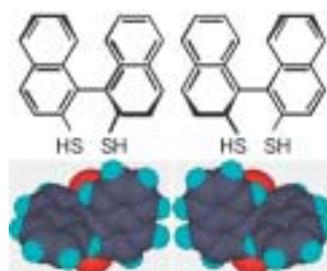


Fig. 2 Molecular structure of (R) and (S)-BNSH (left and right images, respectively) as an atropisomeric compound for two-dimensional chirality.

規則性メソ多孔体内ナ成と触媒作用

本分野では, メソポーラスシリカの規則性多孔体のなかで, 金属ナノクラスター(粒子, ワイヤ)の鑄型合成と触媒作用の研究を行っている。その基本コンセプトは, 単分散ナノクラスターによる活性・選択性の向上と, 多孔体のなかに入れることにより担体効果・形状選択性を利用した新しい反応性を開拓することである。

最近, 我々は, メソポーラスシリカ担持白金触媒 Pt/FSM-16が, 燃料電池用水素中の微量 CO 選択酸化反応 (PROX 反応) において, これまでの触媒にない高活性・高選択性を示すことを見いだした(図1)。一方, 通常のシリカあるいはアルミナ担持 Pt 触媒は, 極めて低い CO 転化率しか示さない。同位体を用いた赤外分光法による機構研究から, メソポーラスシリカでは細孔内壁上の OH 基の反応性が高いことが判明した(図2)。メソポーラスシリカを単に大表面積のシリカとして捉えるのではなく, 既存のシリカにはない新機能をもつことを分光学的に実証した初めての例である。

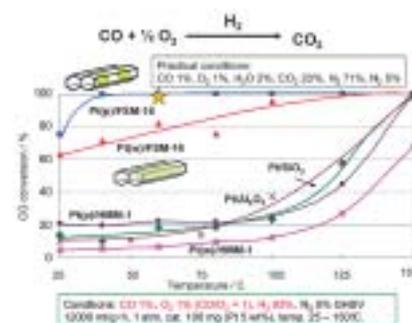


Fig. 1 PROX of CO by supported metal catalysts.

ノクラスターの鋳型合

触媒設計化学分野

Laboratory of Advanced Catalyst Design

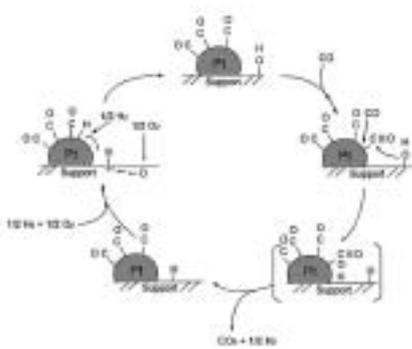


Fig. 2 Proposed mechanism of PROX by Pt/FSM-16.

Our research topic is the template synthesis of metal nanoclusters such as particles and wires and their catalytic applications. The basic concept is the enhancement of activity and selectivity by monodispersed nanoclusters and new reactivity based on support and/or pore effect. Recently, we found that mesoporous silica supported Pt catalyst (Pt/FSM-16) shows high activity and selectivity in PROX of CO in excess H₂ (Fig. 1). The activity is greatly higher than those of conventional Pt/silica or Pt/alumina. From mechanistic study by IR, we propose that OH groups on the internal wall is highly reactive with CO on Pt, thus forming CO₂ at low temperature (Fig. 2). This is the first example of direct spectroscopic evidence that the mesoporous silica has a promotional effect in the heterogeneous catalysis.

触媒酸化制御によるアルカン資源利用, 環境対策, エネルギー新変換技術の構築

機能材料設計分野

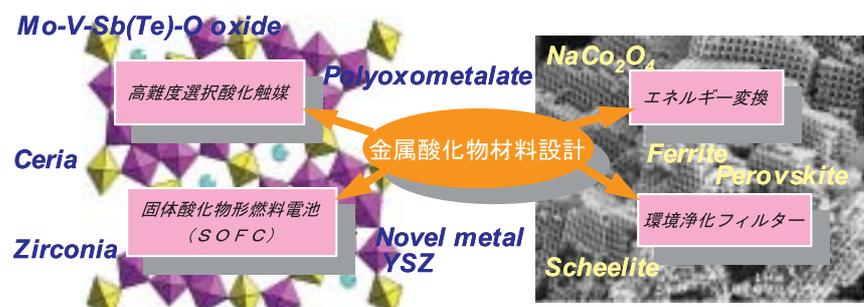
Laboratory of Advanced Material Design

触媒酸素酸化反応制御をメインテーマに, 1) 結晶性複合金属酸化物触媒材料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展開している。

1) の研究では高次組織形成のためのユニット合成やヘテロポリ酸合成を展開し, 複雑構造のMo-V-O系触媒の調製に成功している。この触媒では, プロパン選択酸化によるアクリル酸合成やエタン酸化による酢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。2) の研究ではSiC繊維をナノ粒子ペロブスカイト型酸化触媒で全面コートする技術や, 複合酸化物触媒に規則性マクロ孔やミクロ孔を導入する技術構築を行っている。3) では触媒酸化を半導現象に転換し, 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。

Our research activity 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 using heteropoly compounds and prepared Mo-V-O based catalysts hydrothermally which have multi-functions for alkane selective oxidation. Catalytic fibers were realized by coating SiC fiber surface fully with nano-sized perovskite-type complex oxide having ordered macropores and mesopores. We are trying to construct systems which can convert catalytic oxidation chemical energy to electric energy by catalyst-semiconductor units and fuel cell units.



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を創製し, 環境, エネルギー問題解決に貢献する

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！

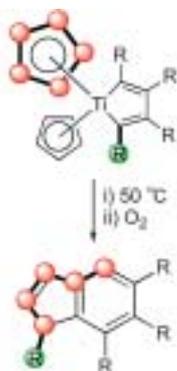
有機合成触媒分野

Laboratory of Catalysis in Organic Synthesis

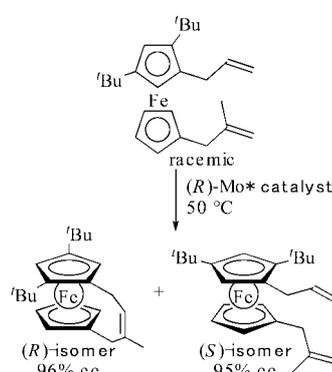
当研究室では従来より、様々な遷移金属試薬 / 触媒を用いた新規有機合成反応の開発を行っており、古典的な有機化学においては困難とされてきた様々な炭素骨格変換反応 / 立体選択的反応を見出している。

その一例として、チタナシクロペンタジエン試薬を用いた新規な炭素骨格切断 / 再構築反応の開発に成功している (Scheme 1)。この反応では、シクロペンタジエニル基の炭素-炭素結合を切断しインデン骨格として取り込みつつ、環状のアルキル基が隣の炭素へ移動するというユニークな炭素骨格再構築が起こることが見いだされている。

不斉モリブデン触媒を利用したメタセシス反応により、面不斉を有するフェロセン類を高エナンチオ選択的に速度論分割する反応の開発にも成功している (Scheme 2)。この反応は、触媒の不斉合成法により光学活性面不斉化合物を得ているまれな例である。



Scheme 1. Formation of an indene derivative from a titanocene compound with alkyl group migration via C-C bond cleavage.



Scheme 2. Asymmetric kinetic resolution of a planar chiral ferrocene by Mo-catalyzed metathesis.

Cleavage/formation of carbon-carbon bonds in organic molecules has been a major challenge in synthetic organic chemistry. By utilizing transition-metal reagents or catalysts, our research group has developed such reactions with unique modes of C-C bond cleavage/formation or interesting stereoselectivity.

Recently, we have developed a novel reaction of forming an indene derivatives from a titanocene species. In this reaction, C-C bond cleavage of a Cp ligand in the titanocene and migration of an alkyl group afford the indene product (Scheme 1).

A asymmetric kinetic resolution of a planar chiral ferrocene by Mo-catalyzed metathesis is also investigated (Scheme 2). This is a rare example of catalytic asymmetric induction of planar chirality in metallocenes.

新規反応性を有する分
ーナノサイズを

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には困難であり、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、 dend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。

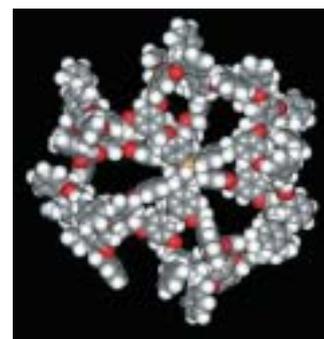


Fig. 1. Pt(0)-dendrimer complex

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

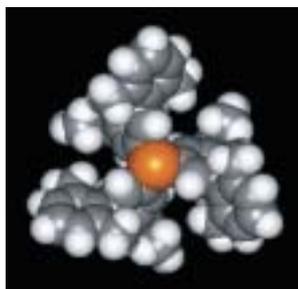


Fig. 2. Bowl-shaped phosphine ligand

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 nano-sized 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.

触媒によるバイオリファインリーの研究

機能性錯体分野
Laboratory of Metal Complex Catalysis

機能性錯体分野では、触媒によるバイオマスからの化学品合成（バイオリファインリー）の研究を行っている（図1）。バイオマスは再生可能な資源であり、二酸化炭素の排出抑制により地球温暖化の防止に役立つ。そのため酵素法や化学法によりデンプンからエタノール、乳酸などの変換が検討されている。しかし、植物の主構成成分として資源量の上で圧倒的に多く存在するセルロースを低分子化して有用化学品に変換する技術開発は遅れている。さらに、酵素法では反応速度が低く、活性の大幅な向上と酵素と生成物の分離が必要である。一方、触媒によるセルロース分解としては、これまで硫酸やフッ酸で加水分解してグルコースを得るプロセスが試みられてきたが、酸による装置腐食、危険性、大量の中和廃棄物の生成など環境負荷が大きいため実用化には至っていない。我々は最近、担持金属触媒によりセルロースから糖アルコールを一段合成できることを見いだした（図2）。触媒法によるセルロースの低分子化反応としては極めて珍しい反応の一つである。現在、セルロースから他の小分子への変換も併せて研究している。

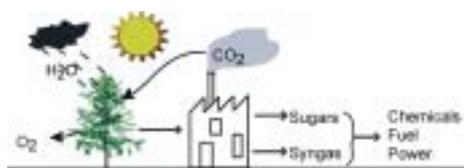


Fig. 1 Conceptual representation of biorefinery.

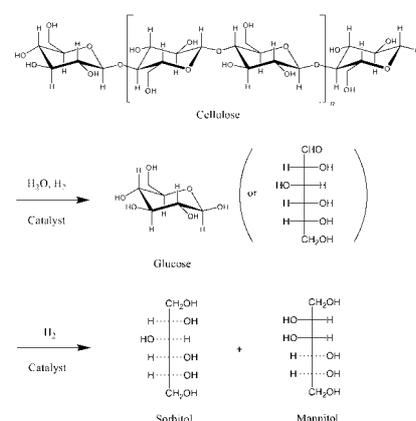


Fig. 2 Conversion of cellulose to sugar alcohols by catalysts.

Our research interest is in the biorefinery by heterogeneous catalysts. Cellulose is the most abundant organic compound in nature and a renewable biomass resource. However, the utilization of cellulose as a chemical feedstock is limited, because cellulose is resistant to degradation. Recently, we have found that supported metal catalysts can convert cellulose to sugar alcohols (mainly sorbitol) in water under hydrogen pressure. In this reaction, cellulose is hydrolyzed to glucose which is successively hydrogenated to sorbitol with good activity and selectivity. Our finding suggests a new process for utilization of cellulose as a chemical feedstock by heterogeneous catalysis.

触媒機能評価部門 (客員研究部門)

Section of Catalyst Evaluation(Visiting)

遷移金属触媒を用いた 有機合成反応の開発

村上正浩
(京都大学大学院工学研究科教授)

様々な遷移金属錯体を触媒として用い、新しい型の有機変換反応を見出すことを目的としている。機構や反応型式の斬新さを指標とする。以下の例では、キラルロジウム触媒によるエナンチオ選択的な炭素-炭素結合切断プロセスを利用して不斉四級炭素の構築に成功した。本反応は、さらに(-)- α -Herbertenolの合成に応用することができた。



We aim to develop new transformation of organic compounds using various transition metal complexes as the catalyst. The mechanistic novelty of the whole reaction as well as the elementary step involved is pursued therein. For example, an asymmetric all-carbon quaternary center was constructed through the enantioselective carbon-carbon bond cleaving process catalyzed a chiral rhodium complex. The new method was successfully applied to the synthesis of (-)- α -herbertenol.

時分割 XAFS による 触媒反応機構の解析

稲田康宏
(KEK-PF 助教授)

我々はこれまでに 1 ms までの時間分解能を有する時分割 XAFS 装置を開発し、多くの触媒反応系での動的構造解析に適用してきた。最新の時分割 XAFS では、PF-AR リングのパルス特性を生かして、PF-AR で得られる 1 パルスの X 線 (約 100ps 幅) での観測を可能にしており、例えば、光励起と組み合わせた触媒反応などへの応用を進めている。

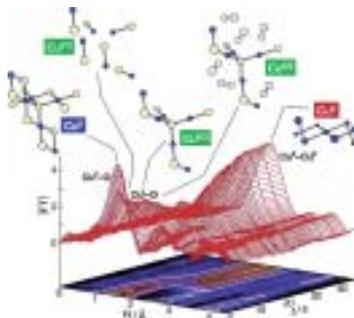


Fig. 1 Time-resolved structure change during reduction of Cu in zeolite.

We have developed the time-resolved XAFS instrument with the time-resolution of 1 ms and applied to the dynamic structural studies for many catalysis systems. Recent improvement for the instrument enables us to observe the XAFS spectrum with only a single pulse X-ray with the pulse width of about 100 ps at the PF-AR. We are now promoting the time-resolved XAFS technique to apply the photocatalysis systems by combing with the pulse laser excitation, leading to the microscopic understanding for the photocatalysis mechanisms.

Complex kinetics of catalytic reactions

Vladimir P. Zhdanov
(Boreskov Inst. of Catalysis,
Novosibirsk, Russia, Prof.)

Under certain conditions, heterogeneous catalytic reactions running far from equilibrium exhibit complex kinetic behavior including bistability, oscillations, chaos, and pattern formation. These features are often related to the interplay between rapid reaction steps and relatively slow side processes (the likely examples are adsorbate-induced surface restructuring or oxide formation). Physically, the side processes should often be treated in terms of the theory of phase transitions, and accordingly, strictly speaking, the conventional reaction-diffusion kinetic equations are hardly applicable here. In my works, I widely used the Monte technique in order to simulate complex kinetics of such reactions, occurring on the Pt-group metals, as CO oxidation, NO-CO reaction, and NO reduction by H₂.



A 150x90 fragment of the lattice showing the patterns obtained in simulations of oscillations in the NO-CO reaction on Pt(100). The black and white regions correspond to the (1x1) and "hex" phase, respectively.

Development of Organometallic Reagents

Zhenfeng Xi
(Peking Univ., China, Prof.)

Bimetallic compounds with two metal centers kept in close proximity have been very attractive as catalysts and reagents. However, the biggest problem is dissociation resulting in two monometallic compounds in the reaction system. As one of our major research projects in the last few years, we have been investigating the synthesis and reaction chemistry of 1,4-dimetal-1,3-dienes (Metals used so far: Li, Mg, Al, Cu, Fe, etc.), which overcome the disassociation problem and behave cooperatively on the substrates. New reaction patterns and synthetically useful methods have thus developed using 1,4-dimetal-1,3-diene derivatives as building blocks.

In CRC, catalytic process based on the novel reactivity of 1,4-dimetal-1,3-dienes will be studied.

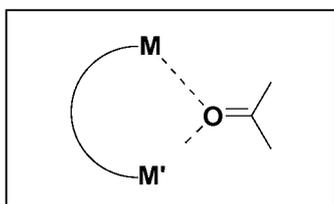


Fig. 1 A Conceptual Sketch for the Cooperative Action of Bimetallic Reagents on Ketones

研究を幅広くサポート

センターの技術部は「第一研究機器開発班」「第二研究機器開発班」「研究機器管理班」で構成されています。

研究機器管理班では機器計測・分析および化学実験，データ解析，機器の管理等を担っています。

第一研究機器開発班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。

第二研究機器開発班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。また，松平和彦氏は特殊装置の開発製作によって2005年度の北大職員表彰を受けました。

2005年には安全な環境で研究を進めることが出来るように安全講習会を技術部主催で開催し，センターの方々の実験器具，装置の取り扱いなどについて実技を交えて説明しました。また，ドイツ・アーヘン工科大学で開催された触媒化学研究センター主催「CRC International symposium in Aachen on “Cross-Coupling and Organometallics”」シンポジウムに技術職員を派遣し，技術支援を行うなど，研究を幅広くサポートしています。



2005年度北大職員表彰を受けた松平和彦氏



金属製品 (右)
ガラス製品 (左)



安全講習会 (ガラス工作)



2005年ドイツ・アーヘン工科大学で開催されたシンポジウム

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を行っています。

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) 研究討論会

平成16年度まで開催していた研究発表会と研究討論会を統合させ、平成17年度からは研究討論会として、全国の研究者による講演及び本センター各分野の研究発表・討論を行っています。

今年度は平成19年1月9日～1月10日に開催予定です。

(2) 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シンポジウムを開催するもので、平成2年から開催し、本年度は17回目になります。

(近年の国際シンポジウム)

・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」

・2005.9.30 (札幌市)

The 16th CRC International symposium on "Perspective of Heterogeneous Oxidation Catalysts"

第16回CRC国際シンポジウム「不均一酸化触媒を展望する」



国際シンポジウム講演者と座長

・2006.11月中旬開催予定 (札幌市)

The 17th CRC International symposium on "Electrocatalysis : Nano-Scale Approach"

第17回CRC国際シンポジウム「電極触媒：ナノスケールアプローチ」

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
- 3) 締結先：中国・清華大学化学系
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
- 5) 締結先：ドイツ・アーヘン工科大学
無機化学研究所
締結年月日：平成16年8月16日
- 6) 締結先：ドイツ・ボン大学化学科
ケクレ有機化学・生物化学研究所
締結年月日：平成16年9月9日
- 7) 締結先：中国・華東師範大学化学系
締結年月日：平成17年3月18日
- 8) 締結先：ドイツ・マックスプランク協会
フリッツハーバ研究所
締結年月日：平成17年12月26日



ドイツ・フリッツハーバ研究所との協定書

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あります。

「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
平成16年度	72	9	20
平成17年度	105	12	23

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
平成16年度	179	53
平成17年度	146	79

受賞

平成17年度は、2名の教員が受賞されました。

大谷 文章 教授

(触媒反応化学分野)

平成17年度電気化学会学術賞

大洞 康嗣 助手

(分子集合体化学分野)

平成17年度日本化学会

北海道支部奨励賞



大谷文章教授

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。

	科研費	受託研究	共同研究	寄附金	その他
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	16	12	12	26	2
平成16年度	19	7	15	23	0
平成17年度	21	9	18	24	0

(代表的な例)

- ・科学研究費補助金基盤研究 (S)
(平成16~20年度)
新規金属燐化物脱硫触媒の機能と構造解明
- ・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
平成16年度	34	24
平成17年度	32	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。

	COE 外国人 研究員	国内 研究員	外国人 研究員	非常勤 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
平成16年度	—	26	26	4	1
平成17年度	—	23	20	3	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9104) FAX 011-706-9110
 E-mail : k-shomu@jimu.hokudai.ac.jp
 Homepage : <http://www.cat.hokudai.ac.jp/>