



# CRC

atalysis    esearch    enter

*2014*

共同利用・共同研究拠点  
北海道大学 触媒化学研究センター

Joint Usage/Research Center  
Catalysis Research Center, Hokkaido University



# 挨拶

Director's Address

## 触媒のグローバル拠点としての 自覚と責任を持って



センター長 朝倉 清高

福岡淳前センター長の後を受け、この4月より触媒化学研究センター長を拝命いたしました朝倉清高です。新年度を迎え、一言ご挨拶申し上げます。

触媒化学研究センターは、昭和18年(1943年)に触媒研究所として発足し、平成元年(1989年)に現在のセンターとして改組され、触媒という名前を冠する国内唯一の全国共同研究拠点として活動を行っております。

触媒は、物質の化学反応を円滑にすすめるためのものであり、効率的物質合成、環境浄化、エネルギー創成など産業界から日常生活の隅々まで広く利用され、持続可能な社会実現のキーテクノロジーといわれております。平成23年8月に決定された第4期科学技術基本計画においても、エネルギー利用の効率化、スマート化のために、“革新的触媒技術に関わる研究開発の促進が謳われ、触媒に対する社会的要請と学術的要請が高まっております。また、今年度文部科学省が発表したミッションの再定義においても、北海道大学の強みとして、“触媒科学をはじめとする世界トップクラスの研究を一層推進し”とされており、北海道大学における本センターの役割と責任はますます大きなものになったと認識しております。

本センターのミッションは、各部門が行っている触媒化学の学理究明・実用化に向けた最先端研究のほかに、全国共同研究拠点としてコミュニティーへの貢献活動、世界研究機関との連携によるグローバル研究展開、産業界との連携とイノベーションの創出、尊敬される若手リーダーの育成等がございます。また、本センターでは、研究支援技術部を充実させ、触媒化学研究に必要な最先端の装置の試作や製作を行っております。現在、ガラス工作3名、金属工作3名、機器分析2名の体制で、全国の触媒化学研究をサポートしております。

本センターでは、全国共同研究拠点活動として、課題設定型と課題提案型共同研究を実施し、年間20件程度の共同研究に資金を提供し展開しております。また、年数回の国内、国際シンポジウムを開催し、日本の持つ素晴らしい研究成果を海外に紹介する情報発信型シンポジウムを世界各地で開催しております。今年度は、10月にシカゴ及びストックホルムで開催いたします。世界研究機関との連携によるグローバル研究展開と産業界との連携によるイノベーション創出を促進するために、連携協定を結ぶだけに留まらず、海外や産業界と共同して、仮想ラボを組織するコーポレートユニットを構築しております。さらに、大学と産業界の間にある乖離を埋め、大学のシーズ化、産業界のニーズのシーズ化を果たし、新しいイノベーションを創出するため、平成25年4月に実用化基盤技術開発部を新設し、平成26年4月に広業化学株式会社より招へいされた西田まゆみ教授のもと、本格的に活動を始動しました。若手人材育成事業として、本センターでは、4大学の研究機関と共同した統合物質創成事業や本学総合化学院と協力し、物質科学のアンビシャスリーダーを育てるリーディング大学院事業を展開し、触媒化学において、尊敬される若手リーダーの育成を目指しております。

現在、地球規模の気候変動が進み、日本国内においては、少子高齢化、エネルギー資源の枯渇、環境の悪化などの問題を抱えておりますが、この解決の糸口として、触媒に関連した分野を発展させるよう、本センターは、内外の研究者との有機的連携のもと、活動を強化して参りたいと存じますので、皆様のご支援・ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

平成26年4月

Greetings

Catalysis Research Center(CRC) is a unique Joint Usage /Research Center for catalysis field. We have 23 permanent staffs(9 professors), 8 technicians and 100 temporal members and students under the 8 fundamental research divisions and one technical application division. The CRC is now 25 years old. It was reorganized as a collaborative center in the catalysis field in 1989. Its predecessor was Research Institute for Catalysis founded in 1943 in Hokkaido University by Juro Horiuchi.

Catalyst is a material which accelerates chemical reactions. It can be a clue to solve the problems we are facing now such as the global climate change, the exhaustion of energy and natural resources, the explosion of population and the deterioration of environment and is a key technology to realize the sustainable society.

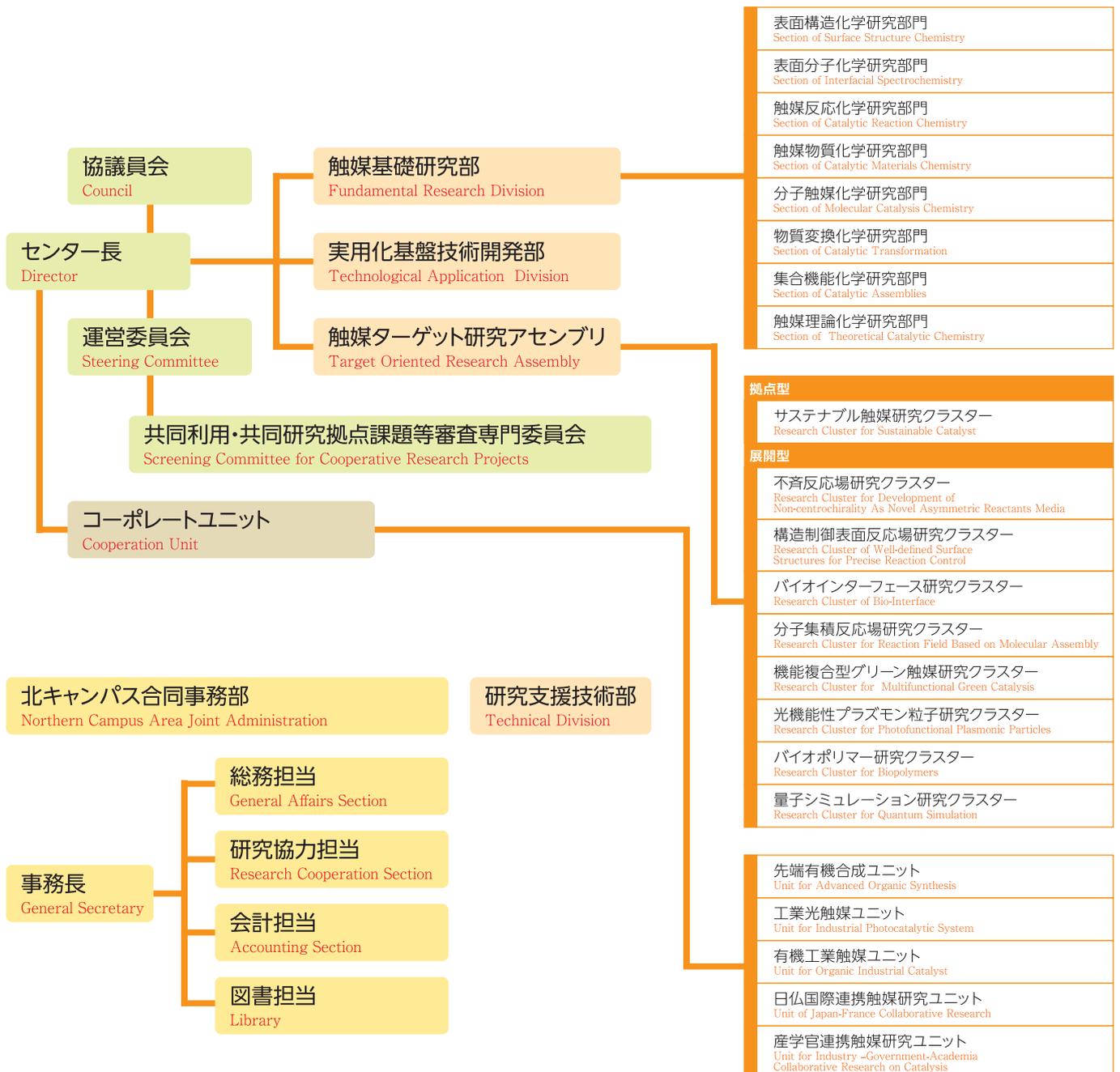
Our mission is not only to perform frontier researches about catalysis. As a collaborative center we have to promote catalytic researches and encourage the communities. We have several systems to achieve the mission. One is the target-oriented assembly where each group, having one research topic, was led by an associate professor and was collaborated with other professors and scientists in the other CRC sections and in universities. The second is the corporate unit where we have virtual laboratories strongly interacting with foreign researchers and industrial people. The third is the Joint Research Projects where we accept nearly 20 proposals of young scientists every year and support them financially. The fourth is that we provide several international symposia inside and outside Japan. We will have two international symposia this year in Chicago and Stockholm, respectively concerning asymmetric C-C bond formation and theory for complex catalytic system.

We have established a new division, "technical application division" since 2013 where academic knowledge and technological problems are directly linked. We have invited Prof. Mayumi Nishida, from Koei Chemical Industry, April 2014. We are trying to remove the gap between university and industry to accelerate new innovations.

We, the CRC, are doing our best to reinforce collaborative work to overcome world-wide problems through catalysis science and technology. We hope our activities will be helpful to the establishment of sustainable society.

Kiyotaka Asakura  
Director of Catalysis Research Center,  
Hokkaido University  
April 2014.

- 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
- 平成19年4月1日 改組し、触媒ターゲット研究アセンブリ、触媒基礎研究部7研究部門となる
- 平成22年4月1日 文部科学省の認定する共同利用・共同研究拠点となる
- 平成24年4月1日 触媒基礎研究部が8研究部門となる
- 平成25年4月1日 実用化基盤技術開発部を設置



## 触媒基礎研究部 Fundamental Research Division

### 表面構造化学研究部門 (工学院担当) Section of Surface Structure Chemistry



教授 朝倉 清高  
Kiyotaka ASAKURA  
011-706-9113  
askr@cat.hokudai.ac.jp



准教授 高草木 達  
Satoru TAKAKUSAGI  
011-706-9114  
takakusa@cat.hokudai.ac.jp



助教 有賀 寛子  
Hiroko ARIGA  
011-706-9115  
ariga@cat.hokudai.ac.jp



特任助教 上原 広充  
Hiromitsu UEHARA  
011-706-9115  
uehara@cat.hokudai.ac.jp



研究推進  
支援教授 津野 勝重  
Katsushige TSUNO  
011-706-9113  
eostsuno@marble.ocn.ne.jp

### 表面分子化学研究部門 (環境科学院担当) Section of Interfacial Spectrochemistry



特任助教 大澤 雅俊  
Masatoshi OSAWA  
011-706-9123  
osawam@cat.hokudai.ac.jp



准教授 叶 深  
Shen YE  
011-706-9126  
ye@cat.hokudai.ac.jp



助教 本林 健太  
Kenta MOTOBAYASHI  
011-706-9125  
kmotobayashi@cat.hokudai.ac.jp

### 触媒反応化学研究部門 (環境科学院担当) Section of Catalytic Reaction Chemistry



教授 大谷 文章  
Bunsho OHTANI  
011-706-9132  
ohtani@cat.hokudai.ac.jp



准教授 エバ=コワルスカ  
Ewa KOWALSKA  
011-706-9131  
kowalska@cat.hokudai.ac.jp



助教 高瀬 舞  
Mai TAKASE  
011-706-9130  
maitakase@cat.hokudai.ac.jp

### 触媒物質化学研究部門 (総合化学院担当) Section of Catalytic Materials Chemistry



助教 村山 徹  
Toru MURAYAMA  
011-706-9119  
murayama@cat.hokudai.ac.jp



研究推進  
支援教授 服部 英  
Hideshi HATTORI  
011-706-9120  
hattori@khaki.plala.or.jp

### 分子触媒化学研究部門 (生命科学院担当) Section of Molecular Catalysis Chemistry



教授 高橋 保  
Tamotsu TAKAHASHI  
011-706-9149  
tamotsu@cat.hokudai.ac.jp



准教授 小笠原正道  
Masamichi OGASAWARA  
011-706-9154  
ogasawar@cat.hokudai.ac.jp



助教 宋 志毅  
Zhiyi SONG  
011-706-9153  
songzhiyi@cat.hokudai.ac.jp



研究推進  
支援教授 笠原 二郎  
Jiro KASAHARA  
011-706-9149  
jiro.kasahara@cat.hokudai.ac.jp

### 物質変換化学研究部門 (総合化学院担当) Section of Catalytic Transformation



教授 福岡 淳  
Atsushi FUKUOKA  
011-706-9140  
fukuoka@cat.hokudai.ac.jp



准教授 原 賢二  
Kenji HARA  
011-706-9136  
hara@cat.hokudai.ac.jp



助教 小林 広和  
Hirokazu KOBAYASHI  
011-706-9137  
kobayashi.hi@cat.hokudai.ac.jp

集合機能化学研究部門 (総合化学院担当) Section of Catalytic Assemblies



教授 中野 環  
Tamaki NAKANO  
011-706-9155  
tamaki.nakano@cat.hokudai.ac.jp



准教授 小山 靖人  
Yasuhiro KOYAMA  
011-706-9157  
yasuhiro.koyama@cat.hokudai.ac.jp

触媒理論化学研究部門 (総合化学院担当) Section of Theoretical Catalytic Chemistry



教授 長谷川 淳也  
Jun-ya HASEGAWA  
011-706-9145  
hasegawa@cat.hokudai.ac.jp



准教授 中山 哲  
Akira NAKAYAMA  
011-706-9145  
nakayama@cat.hokudai.ac.jp



特任助教 中谷 直輝  
Naoki NAKATANI  
011-706-9145  
naokin@cat.hokudai.ac.jp



特任助教 スンダラム=アルモジラジャ  
Sundaram ARULMOZHIRAJA  
011-706-9145  
raja@cat.hokudai.ac.jp

実用化基盤技術開発部  
Technological Application Division

(総合化学院担当)



教授 西田まゆみ  
Mayumi NISHIDA  
011-706-9121  
m-nishida@cat.hokudai.ac.jp

触媒ターゲット研究アセンブリ  
Target Oriented Research Assembly

機能複合型  
グリーン触媒研究  
クラスター  
(総合化学院担当)  
Research Cluster for  
Multifunctional Green Catalysis



准教授 清水 研一  
Ken-ichi SHIMIZU  
011-706-9240  
shimizu@cat.hokudai.ac.jp

研究支援技術部 Technical Division

gjyutu@cat.hokudai.ac.jp

研究支援技術部



技術班長 石川 勝久  
Katsuhisa ISHIKAWA  
011-706-9108  
katsuhisa@cat.hokudai.ac.jp



技術主任 山岸 太平  
Taihei YAMAGISHI  
011-706-9107  
yamata@cat.hokudai.ac.jp



技術主任 長谷川貴彦  
Takahiko HASEGAWA  
011-706-9108  
hsgw@cat.hokudai.ac.jp



技術主任 向井 慎吾  
Shingo MUKAI  
011-706-9109  
mukai@cat.hokudai.ac.jp



技術職員 下田 周平  
Shuhei SHIMODA  
011-706-9107  
s-simoda@cat.hokudai.ac.jp



技術職員 川村 裕介  
Yusuke KAWAMURA  
011-706-9109  
kawa-yu@cat.hokudai.ac.jp



研究支援  
推進員 土生 哲三  
Tetsuzo HABU  
011-706-9108



研究支援  
推進員 松平 和彦  
Kazuhiko MATSUDAIRA  
011-706-9109  
kma@cat.hokudai.ac.jp

北キャンパス合同事務部

Northern Campus Area Joint Administration

事務長 六家 英紀  
Hideki ROKKE  
011-706-9101  
k-jimucho@jimuhokudai.ac.jp

## 表面構造化学研究部門

Section of Surface Structure Chemistry

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/index.html>

### 表面をみて、つくって、あやつって

Observe, Create and Manipulate Surfaces

朝倉 清高 教授 (Kiyotaka ASAKURA) 高草木 達 准教授 (Satoru TAKAKUSAGI) 有賀 寛子 助教 (Hiroko ARIGA)  
上原 広充 特任助教 (Hiromitsu UEHARA) 津野 勝重 研究推進支援教授 (Katsushige TSUNO)

触媒作用を司る固体表面を原子レベルで見て、表面の構造や電子状態を解析し、反応機構の解明を行うとともに、触媒として興味深い表面を作って、反応を操るのが研究室のミッションです。

たとえば、燃料電池触媒の研究に取り組み、動作環境における表面構造の変化や電子状態の変化、高速電子移動の解明に取り組んでいます。また、分子科学研究所、高エネルギー加速器研究機構と共同して、光吸収に伴い高速で変化する電子状態変化とその緩和過程を原子レベルで解明する取り組みも行っています(図1)。こうした研究を支える顕微鏡法や分光法の開発も行っています。特に新しい量子ビームである陽電子、ミュオン、自由電子レーザを触媒に応用し新しい表面の知見を得ている。陽電子を使ったRHEPD (Reflection high energy positron diffraction) で  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$  表面構造を確定することができました(図2)。

Our missions are observing the catalytically active solid surfaces on an atomic level to reveal the reaction mechanisms, making the catalytically interesting surfaces and manipulating the surface reactions. For example, we have revealed the change of electronic state of central atoms and its evolution after the photoabsorption using pump-probe in situ XAFS in collaboration with IMS and KEK-PF (Fig.1). We are challenging to develop new surface analysis methods. We applied the accelerator based beam techniques to the characterization of the surfaces such as positron, muon and free electron laser. Fig. 2 showed RHEPD (Reflection high energy position diffraction) results to determine the topmost surface structure for  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ .

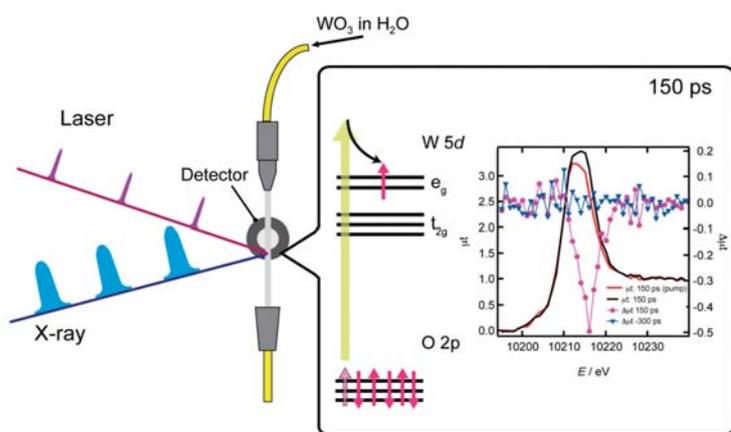


Fig. 1  $\text{WO}_3$  is a Z-scheme photocatalyst for water splitting. We collaborated with Prof. Bunsho Ohtani (CRC), IMS and KEK-PF to reveal the evolution of electronic state after the photoabsorption process with a ps order time resolution using Pump-Probe XAFS method.

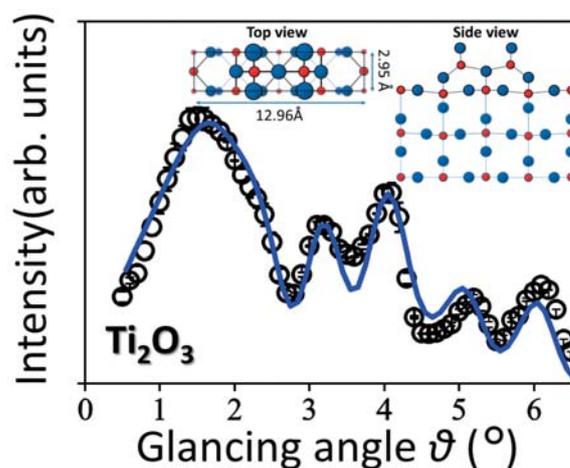


Fig. 2 RHEPD rocking curve of (00) spot for the  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$  (blue filled circle) and theoretical curve based on the Model structure corresponding to  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  model. Red and blue balls correspond to oxygen and titanium.

# 表面分子化学研究部門

Section of Interfacial Spectrochemistry

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/osawa/>

## 固液界面反応動力学の高速振動分光解析と反応制御

Real-time Vibrational Spectroscopic Monitoring and Control of Reaction Dynamics at the Solid/Liquid Interface

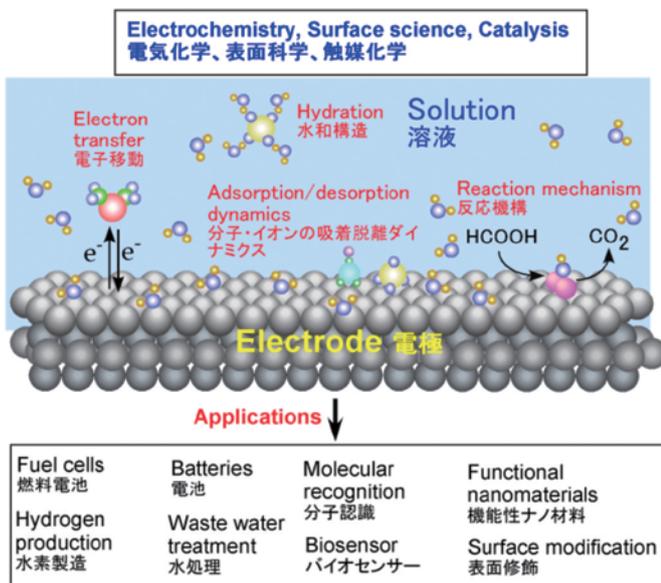
大澤 雅俊 特任教授 (Masatoshi OSAWA) 叶 深 准教授 (Shen YE) 本林 健太 助教 (Kenta MOTOBAYASHI)

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。研究手段として、赤外分光、和周波発生(SFG)分光、原子間力顕微鏡、電気化学的手法などを複合化して用いている。

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) SFGによる有機超薄膜の構造解析、(6) バイオポリマー表面における水素結合と生体適合性との相互、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。

Our main interest lies in reactions that take place at solid/liquid, solid/gas, and solid/solid interfaces. IR spectroscopy, sum frequency generation (SFG), scanning probe microscopy (STM, AFM), laser spectroscopy, and electrochemical techniques have been combined in order to understand the reactions on a molecular scale. Surface-enhanced IR (SEIRAS) developed in our laboratory enables fast time-resolved reaction monitoring. The main subjects are (1) dynamics of molecular adsorption at the electro-chemical interface, (2) electrode kinetics and dynamics, (3) mechanism of electro-catalysis for fuel cells, (4) self-assembly of ultra-thin organic and inorganic films and its applications, (5) structural analysis of ultrathin organic films and interfaces by SFG, and (6) hydrogen bonding at bio-polymer surfaces and bio-compatibility.



SEIRAS



SFG

# 触媒反応化学研究部門

Section of Catalytic Reaction Chemistry

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391/>

## 機能性微粒子の設計・開発と化学反応系への応用

Design, Development and Application of Functionalized Particles

大谷 文章 教授 (Bunsho OHTANI) エバ=コワルスカ 准教授 (Ewa KOWALSKA) 高瀬 舞 助教 (Mai TAKASE)

触媒あるいは光触媒などをはじめとするさまざまな化学機能をもつ微粒子の設計と調製、評価をおこなうとともに、それらを化学反応系に応用することをめざしている。具体的には、(1) 高効率な光触媒反応系の構築を目的として、作用スペクトル解析法および二重励起光音響分光法を開発し、微粒子光触媒の設計指針および反応機構に関する知見をえた。(2) 新規な精密制御気相法チタニア合成装置を開発し、世界最高性能の十面体形状アナタースチタニア光触媒を調製することに成功した(図1)。(3) 金微粒子担持酸化チタン光触媒を開発し、従来の半導体光触媒反応系におけるバンドギャップ吸収ではなく、金の表面プラズモン共鳴吸収にもとづく新規な可視光誘起光触媒反応系を開発した。(4) 水熱処理などの方法を駆使して、ミクロな結晶構造およびマクロな集合構造を規制した金属酸化物微粒子を調製し(図2)、その高い可視光誘起光触媒活性を確認した。

We are aiming to design and fabricate functionalized micro-/nano-particles and apply them to chemical reaction systems for efficient use of energy and resources. Recent achievements include (1) development of analytical methods, action spectrum analyses and double-beam photoacoustic spectroscopy for evaluating photocatalyst particles for the purpose of designing a highly active photocatalyst; (2) preparation of highly active titanium(IV) oxide (titania) photocatalyst particles using a newly developed gas-phase reactor (Fig. 1); (3) development of a visible-light responsive gold-loaded titania photocatalyst particles driven by surface plasmon resonance absorption of gold; (4) development of metal oxide particles with micro-macro hierarchical structure through processes such as hydrothermal treatment of substrates (Fig. 2), which show relatively high level of photocatalytic activity under visible-light irradiation.

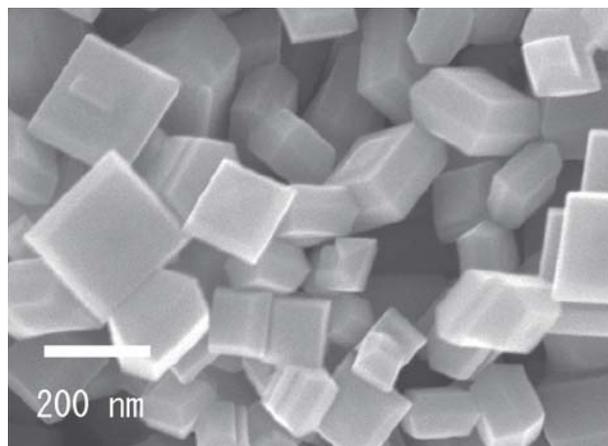


Fig. 1

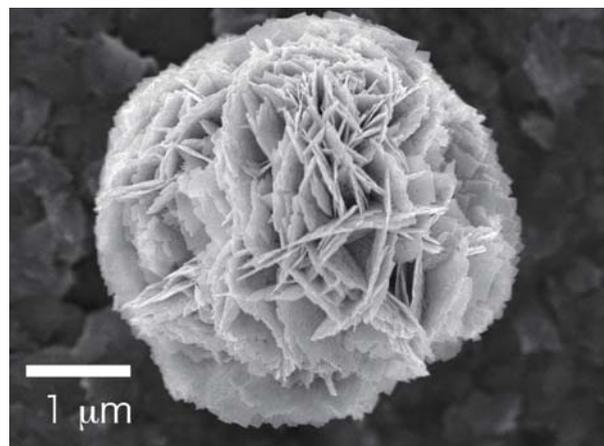


Fig. 2

# 触媒物質化学研究部門

Section of Catalytic Materials Chemistry

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/ueda/>

## 触媒酸化制御によるアルカン資源利用、 新規結晶性複合酸化物触媒の開発

Designing Mixed Metal Oxides for Oxidation Catalysis

村山 徹 助教 (Toru MURAYAMA) 服部 英 研究推進支援教授 (Hideshi HATTORI)

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) 4、5、6、族元素から成る複合酸化物を用いた固体酸触媒の開発、3) 新規結晶構造を有する複合酸化物の合成と構造解析を行っている。この目的のためには、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、ミクロ細孔構造を有する結晶性Mo-V-O触媒の調製に成功している。この触媒は、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) では複合酸化物触媒を用い、バイオマス連産品であるグリセロール転換反応、およびエタノール転換反応を行っている。3) ではMo、V、Biを構成元素とし、 $\epsilon$ -ケギン型ポリオキシメタレートが3次元的に規則配列した新規結晶性複合酸化物を報告した。

Our research activity focuses on catalytic oxidation over mixed metal oxides, mainly in order to develop (1) processes for alkane selective oxidation, (2) solid acid catalysts composed of 4, 5, and 6 group transition metals, and (3) synthesis and structure analysis of new crystalline complex metal oxides. For these purposes, it is highly necessary to control structures of metal oxide materials from atomic level to macro size level, and we are therefore trying to establish a new catalyst design concept and methodology.

First, we have demonstrated unit synthesis methodology where heteropoly-type compounds condense with linkers to form high-dimensional structure arrangements under hydrothermal condition. Mo-V-O based catalysts prepared by this way showed micro-porosity and multi-catalytic functions for alkane selective oxidation. Second, the complex metal oxides based on transition metals such as W, Ta, Nb showed high catalytic activity for the glycerol and ethanol conversion. Third, we recently succeeded in synthesizing a new octahedral molecular sieves. This materials is the first fully inorganic Keggin-type polyoxometalate-based microporous material.

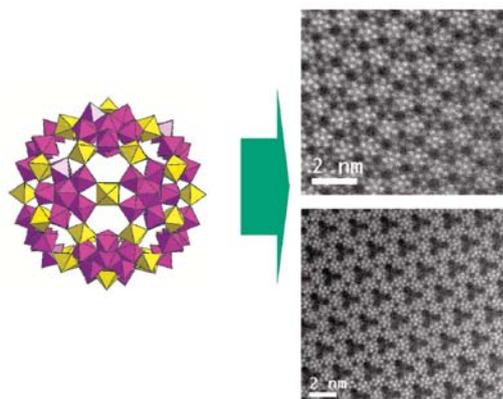


Fig. 1 Formation of unit-network to create high dimensional solid catalysts.

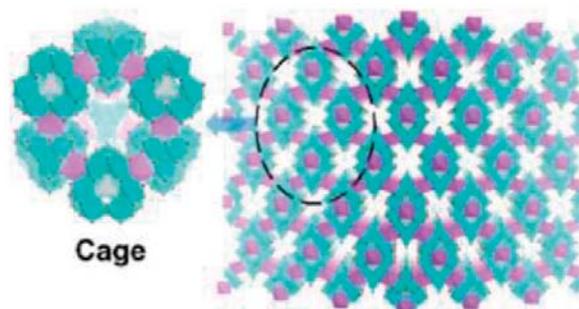


Fig. 2 New type of all-inorganic octahedral molecular sieve with an intrinsic 3D pore system.

# 分子触媒化学研究部門

Section of Molecular Catalysis Chemistry

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/takahashi/>

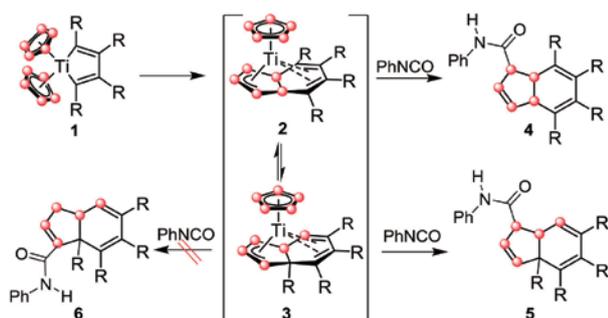
## 有機金属化学を駆使して、新たな炭素骨格構築反応の開発を目指す！ Toward Novel Carbon-Carbon Bond Formation by Organometallic Chemistry

高橋 保 教授 (Tamotsu TAKAHASHI) 小笠原正道 准教授 (Masamichi OGASAWARA) 宋 志毅 助教 (Zhiyi SONG)  
笠原 二郎 研究推進支援教授 (Jiro KASAHARA)

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/立体選択的の反応を見出している。

チタン錯体1によるCpとジエン部位とのカップリング反応によりジヒドロインデンチタン錯体2が生成し、さらに炭素-炭素結合切断が起こり、異性化反応により錯体3へと変化する。今回この段階で生成するアリルチタン錯体と求電子剤との反応により各錯体の捕捉について検討を行った。その結果、錯体のアリルチタン部分とイソシアネートとが反応し、対応するジヒドロインデン誘導体が選択的に生成することを見出した。

共役ジエンの炭素-炭素単結合における回転を阻害するとアトロプ異性体が生じるが、アトロプ異性ジエンの不斉源としての利用はほとんど報告されていなかった。テトラリン骨格を縮環させたブタジエン誘導体1がアトロプ異性に基づく螺旋不斉を示すことを見出した。1はルイス塩基であり、不斉有機分子触媒としてアルデヒドのアリル化反応へ応用したところ、特異的に高い触媒活性、優れたエナンチオ選択性を示した。

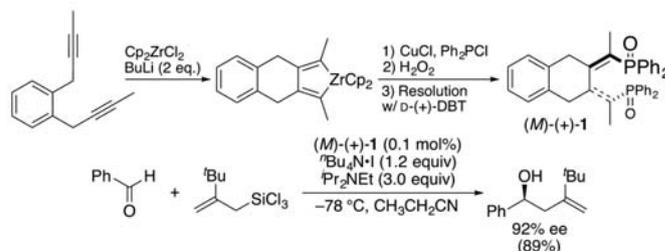


Scheme 1. Coupling of Cp Ligand with Diene Moiety of Titanacyclopentadienes

Cleavage/formation of carbon-carbon bonds in organic molecules have 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.

Titanacyclopentadiene complexes 1 underwent intramolecular coupling of Cp with diene moiety to give dihydroindene complexes 2. Complexes 2 were converted to 3 via C-C bond cleavage. Both complexes 2 and 3 could be trapped by electrophiles (Scheme 1). Their allyl-Ti moiety was attacked by PhNCO to give the corresponding dihydroindenyl amide products in high selectivity.

Restricted rotation about the carbon-carbon single bond in a 1,3-diene induces atropisomeric chirality, however, the dienic atropisomeric chirality has been rarely utilized for asymmetric reactions as chiral templates. We have recently found out that cycloalkane-fused butadiene derivative 1 is atropisomeric and isolable in the enantiomerically pure forms showing excellent performances in the organocatalytic asymmetric allylation of aldehydes.



Scheme 2. Synthesis of Atropisomeric Dienic Phosphine Oxide 1 and Its Application in Organocatalytic Allylation of Aldehydes

## 物質変換化学研究部門

Section of Catalytic Transformation

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/>

## 固体触媒の分子設計と多様なエネルギー源・資源の利用

Molecular Design of Heterogeneous Catalysts and Utilization of Variable Energies and Resources

福岡 淳 教授 (Atsushi FUKUOKA) 原 賢二 准教授 (Kenji HARA) 小林 広和 助教 (Hirokazu KOBAYASHI)

本部門では、固体触媒を分子レベルで設計し、多様なエネルギー源・資源の利用に応用している。特に、非食料の木質バイオマスを分解して糖化合物などの有用化学品に変換する固体触媒の研究を進めている。本研究の中で、アルカリ賦活炭がセルロースを加水分解できること、活性点が弱酸点であることを明らかにしている。最近、アルカリ賦活に替わる簡便な弱酸点導入法として空気酸化を開発した(図1)。より高活性な炭素触媒の設計ならびに作用機構の解明をめざしている。

また、メソポーラスシリカ担持白金触媒Pt/MCM-41が低温下において非常に高い効率でエチレンを除去することを近年見出した。赤外分光法を用いた検討からは一酸化炭素が反応中間体であることが示唆された(図2)。触媒の構造活性相関を検討し反応機構の解明に取り組んでいる。

Our strategy is molecular design of heterogeneous catalysts and their application to utilization of variable energies and resources. We have found that an alkali-activated carbon hydrolyzes cellulose to glucose, and that the active sites are weakly-acidic groups. Recently, we have developed aerial oxidation of inexpensive carbons as a convenient method for the production of highly active catalysts instead of the alkali-activation (Fig. 1). Further improvement in catalytic activity and the reaction mechanism are now under investigation.

Another recent finding in our group includes high catalytic performance of Pt nanoparticles on mesoporous silica (Pt/MCM-41) in oxidation of ethylene at low temperatures. A low concentration (50 ppm) of ethylene is completely removed even at 0°C. Infrared analysis suggested that CO is an intermediate in this catalytic reaction. We are studying the structure-activity relationship to elucidate the reaction mechanism.

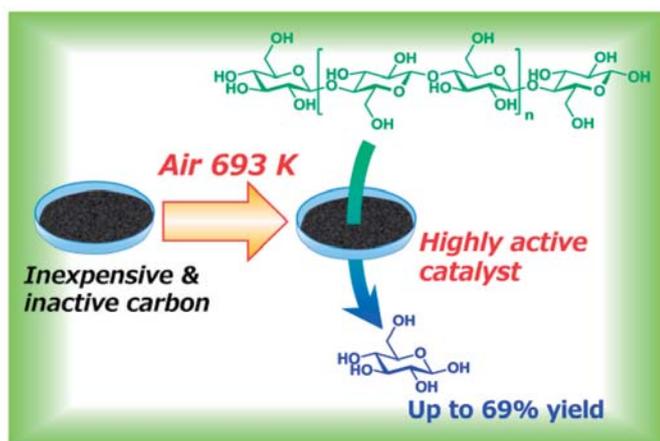


Fig. 1 Air-oxidized carbon catalysts for hydrolysis of cellulose.

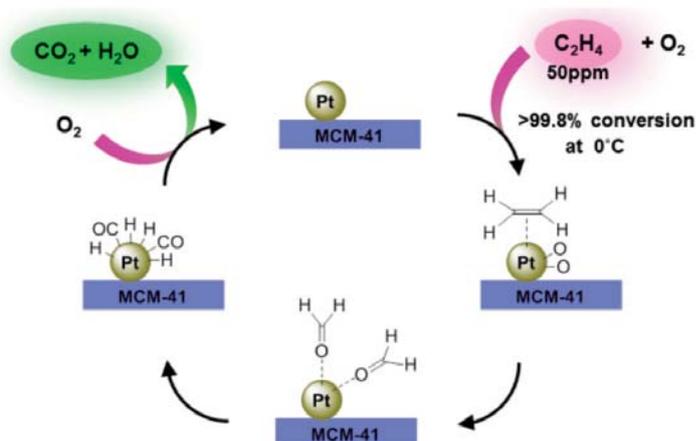


Fig. 2 Proposed mechanism for low-temperature oxidation of ethylene over Pt/MCM-41.

# 集合機能化学研究部門

Section of Catalytic Assemblies

<http://polymer.cat.hokudai.ac.jp/>

## 高分子・超分子の精密構造制御による機能性材料の開発 Control of Polymer and Supramolecular Structures Leading to Advanced Materials

中野 環 教授 (Tamaki NAKANO) 小山 靖人 准教授 (Yasuhito KOYAMA)

当部門では先端材料としての応用を目指して構造制御された高分子および超分子を合成している。重合触媒とモノマー構造の設計により、らせん、 $\pi$ -スタック型、ハイパーブランチ型などの分子構造および高次構造の制御を実現し、加えて、液晶等の分子間構造制御法も開発している。制御構造を有する高分子・超分子を用い、触媒、発光、導電性、エネルギー移動、光学非線形特性、分離、薬理活性等の高度な機能の発現に挑戦している。

当研究室では $\pi$ スタック型構造をビニルポリマーに対して制御することに初めて成功した(図1)。 $\pi$ スタック型ポリマーは特異な立体構造に基づいて、興味深い光・電子物性を示す。光電子物性は主鎖共役系高分子に特異的なものと考えられていたが、ビニルポリマーの構造制御により優れた材料が開発できることを明らかにした。また、円偏光を用いたらせん高分子の合成に成功し、さらに、光でらせんの向きをスイッチングするらせん高分子系の開発も行っている(図2)。

Our research focuses on synthesis of polymers and supramolecules having controlled structures including helix,  $\pi$ -stacked conformation, and hyperbranched morph and ordered liquid crystalline phases aiming at creating advanced materials showing catalytic activities, photo emission, conduction, energy transfer, non-linear optical properties, separation functions, and pharmaceutical activities.

We have succeeded in synthesis and structural elucidation of  $\pi$ -stacked vinyl polymer, poly(dibenzofulvene), for the first time (Fig. 1). Based on the  $\pi$ -stacked structure, this polymer shows valuable photo electronic properties that have been thought to be unique to main-chain conjugated polymers. Another target is helical polymers: we have for the first time made a preferred-handed helix based only on chirality of light (circularly polarized light) and are further extending this work to a helical-sense switching driven/triggered by light (Fig. 2).

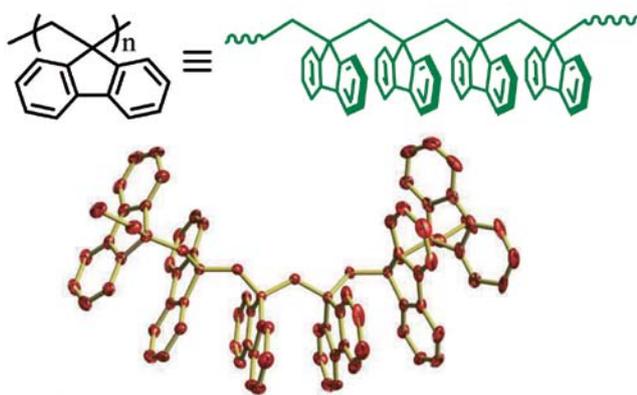


Fig. 1 Structure of poly(dibenzofulvene), the first  $\pi$ -stacked vinyl polymer.

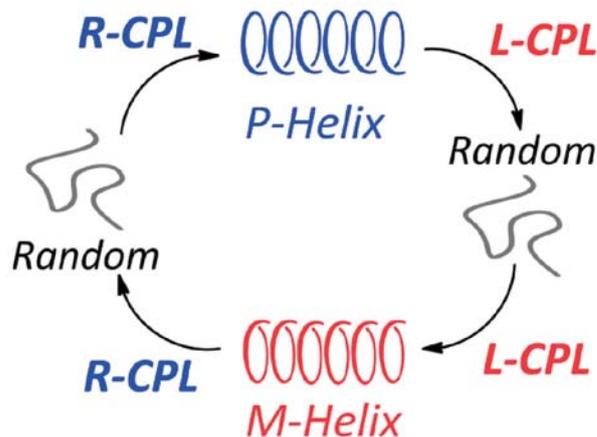


Fig. 2 Chirality switching of helical polymer driven/triggered by circularly polarized light (CPL).

# 触媒理論化学研究部門

Section of Theoretical Catalytic Chemistry

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/hasegawa/>

## 複雑分子系の理論化学計算手法による触媒原理の解明

Theoretical and Computational Approach to Catalytic Principles

長谷川淳也 教授 (Jun-ya HASEGAWA) 中山 哲 准教授 (Akira NAKAYAMA)

中谷 直輝 特任助教 (Naoki NAKATANI) アルモジラジャ スンドラム 特任助教 (Sundaram Arulmozhiraja)

電子状態、分子構造、動力学など多面的な複雑性由来する触媒原理を明らかにするために、複雑な構造を持つ分子系を計算するためのQM/MM法(図1)、化学反応の動態を明らかにするAIMD法、熱的な分子構造揺らぎを考慮する統計力学的解析手法(図2)の開発と触媒反応への応用に取り組んでいる。平成25年度は、中山哲准教授と中谷直輝特任助教が加わり、より多面性のある研究が可能となった。

昨年度は、岡山大学との共同研究を実施し、金属ポルフィリン触媒による二酸化炭素固定化の反応メカニズムを解析した。量子化学計算とAIMD法を応用し、高度に分子設計された高性能触媒における機能と構造の関連性を明らかにした。また、励起状態AIMD法の手法開発と様々な分子系への応用計算を行った。QM/MM法の実装も行い、DNA/RNA塩基の超高速無輻射失活過程や鉄錯体による光水素発生触媒の反応メカニズム解明を行った。

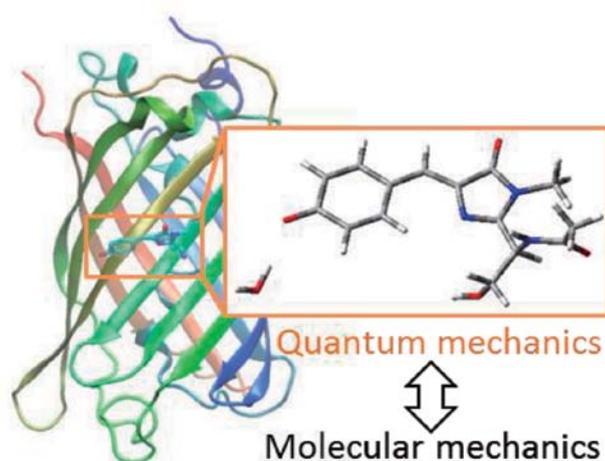


Fig. 1 Image of the QM/MM method for calculating complex molecular systems.

To overcome multiple complexities in catalytic mechanisms, we are developing QM/MM method, AIMD method, and analytical methods based on quantum and statistical mechanics. These methods are applied to the catalytic reactions of organic catalysts, transition-metal reagents, heterogeneous catalysts. In 2013, Associate Professor Akira Nakayama and Assistant Professor Naoki Nakatani were joined to our group, which enriches our research discipline.

One of the recent research activities is on the CO<sub>2</sub> fixation mechanism of a bifunctional porphyrin catalysis by means of quantum chemical AIMD calculations. The catalytic efficiency of the highly tuned catalyst was clarified in terms of the characteristic structure. Also, we performed the excited-state calculations for ultrafast nonradiative deactivation process of DNA/RNA nucleobases and the photochemical hydrogen evolution reaction of iron complex.

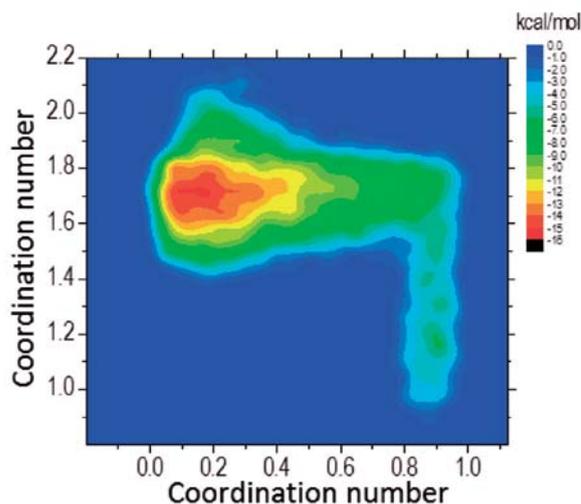


Fig. 2 Free energy landscape of a chemical reaction in aqueous solution.

# 実用化基盤技術開発部

Technical Application Division

## 大学の知的財産の実用化・商業化及び 企業の実用化ニーズの技術シーズ化

Technical Transfer of Intellectual Property owned by University to Industry & Introduction of Industrial Need to University as Research Seed

西田 まゆみ 教授 (Mayumi NISHIDA)

実用化基盤技術開発部は、産学連携強化をより進めることを目的とする文部科学省の要請に応え、全国に先駆け2014年4月から北海道大学触媒化学研究センターに設けられた研究室です。そのミッションは、大学の知的財産の実用化・商業化及び企業の実用化ニーズの技術シーズ化にあります。実用化基盤技術開発部の役割は、研究者コミュニティの成果を国内外の企業に紹介し、実用化に興味を示す企業を見つけ出し、企業、大学、TLO或はJSTとの間で、本来の発明者である先生の立場に立って、大学の知的財産の活用を推し進め、成果に市場価値を付与することです。また、市場から要求される技術を大学での研究シーズにまで落とし込み、それを研究者コミュニティに投げかけることで、企業の要望に沿った新しい技術開発を行います。現在このような企業と大学とのベクトルを一致させ技術の商業化を目指す "しくみ作り"を行っています。

The technical application division was newly set up in Hokkaido University at the request of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to achieve a close relationship between academia and industry. The mission statements of the technical application division are as follows.

1. Technical transfer of intellectual properties owned by Japanese universities to industry by introducing universities' intellectual properties to domestic and overseas companies and finding the companies which are interested in the fruits of their effort
2. Introduction of industrial needs to Japanese universities as research seeds

The role of the technical application division is to assist professors working for Japanese universities by putting oneself on the side of the professors.

The technical application division work as a bridge between universities (Technology Licensing Organization and Japan Science & Technology Agency) and companies.

### Mission Statement of Technical Application Division

Technical Transfer of Intellectual Property owned by University to Industry



Researcher Community



Business People

Introduction of Industrial Need to University as Research Seed

# サステナブル触媒研究クラスター

Research Cluster for Sustainable Catalyst

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/>, <http://www.catalystdb.jp/index.php>

拠点型  
Central  
Research  
Section

## 触媒化学研究拠点事業の推進

Promoting Catalysis Research on the Basis of a Collaboration Framework

Cluster Leader: 長谷川淳也 (Jun-ya HASEGAWA)

Member: 朝倉 清高 (Kiyotaka ASAKURA, CRC, Hokkaido Univ.)

大澤 雅俊 (Masatoshi OSAWA, CRC, Hokkaido Univ.)

大谷 文章 (Bunsho OHTANI, CRC, Hokkaido Univ.)

高橋 保 (Tamotsu TAKAHASHI, CRC, Hokkaido Univ.)

福岡 淳 (Atsushi FUKUOKA, CRC, Hokkaido Univ.)

中野 環 (Tamaki NAKANO, CRC, Hokkaido Univ.)

西田まゆみ (Mayumi NISHIDA, CRC, Hokkaido Univ.)

清水 研一 (Ken-ichi SHIMIZU, CRC, Hokkaido Univ.)

持続可能社会の構築に向け、その鍵となる触媒化学技術の先端研究を推進する。全国の研究者コミュニティとの協力研究体制の提案と構築、触媒化学の体系化、全国の研究者の情報共有のためのネットワーク構築など、触媒化学研究拠点として独自の事業を行う。

### ①サステナブル触媒事業

持続可能な社会に向けた技術革新を可能とする新しいエネルギー・資源・物質変換の触媒化学・技術研究を推進する。

### ②触媒高度実践研修プログラム事業

統合的触媒研究体制のもと、研究者の人材育成、触媒開発支援をする。

### ③触媒データベース事業

複雑に進化する触媒に関係する膨大な科学技術の体系化、触媒データベースを構築する。

### ④触媒ライブラリー事業

触媒提供による研究を加速させる。

For realizing a sustainable society, high level development of catalysis chemistry is indispensable. This cluster is aiming at collaboration and/or fusion of current catalytic studies as well as the development of new catalytic science and technologies like catalytic biomass conversion and also new catalyst characterization methodology through networking of researchers in catalytic science and related fields. This collaboration framework provides chances for the researchers to make global collaboration for discussing problems in catalytic studies, and for making international proposals relating to chemistry and catalytic science. We also plan to systematize known catalytic chemistry and technologies by making database and to use the information for education and training of researchers in the field of catalysis.



#### 触媒化学研究データベースによるこそ

北海道大学触媒化学研究センターは触媒化学研究の拠点活動のひとつとして、触媒データベースの構築を開始しました。皆様へのデータ入力により構築・拡張される下記データベースを広く公開するものです。皆様のご協力を宜しくお願いたします。

触媒物質データベース

XAFS database

Figure 1. Top page view of the web site of catalyst database

# 不斉反応場クラスター

Research Cluster for Development of Non-centrochirality As Novel Asymmetric Reactants Media

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/takahashi/>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 「非中心不斉」化合物の不斉合成、不斉反応場としての応用を目指す Development of Novel Application of "Non-Centrochirality" in Stereoselective Reactions

Cluster Leader: 小笠原正道 (Masamichi OGASAWARA)

Member: 柴田 哲男 (Norio SHIBATA, Nagoya Institute of Technology)

野村 琴広 (Kotohiro NOMURA, Tokyo Metropolitan Univ.)

西原 康師 (Yasushi NISHIHARA, Okayama Univ.)

中島 誠 (Makoto NAKAJIMA, Kumamoto Univ.)

吉田 和弘 (Kazuhiro YOSHIDA, Chiba Univ.)

神川 憲 (Ken KAMIKAWA, Osaka Prefecture Univ.)

阿部 竜 (Ryu ABE, Kyoto Univ.)

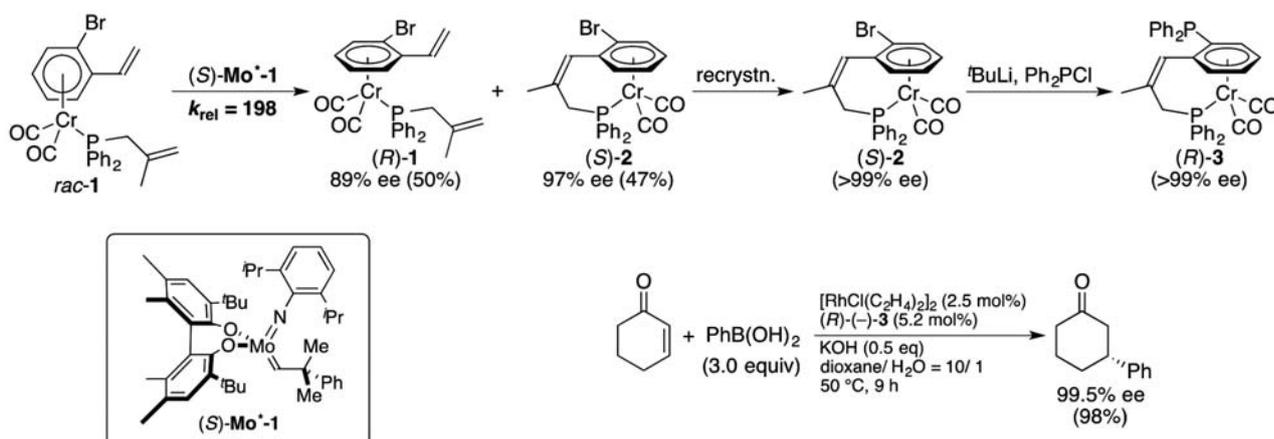
中野 環 (Tamaki NAKANO, CRC, Hokkaido Univ.)

本研究では、軸不斉、面不斉、螺旋不斉といった「非中心不斉」を有する化合物の効率的な不斉合成法の開発、およびそれらのキラル化合物の不斉試薬、不斉触媒、不斉反応場としての応用を目的とする。

立体で選択的合成手法、とりわけエナンチオ選択的合成反応の開発は近年の合成化学における最も重要な課題の一つであり、活発な研究が行われている。しかしながら、この分野の従来の報告例のほとんどは、炭素上に中心不斉を誘起するものであり、「非中心不斉」を有する化合物の触媒的不斉合成の成功例は非常に限られている。一方、軸不斉・面不斉を有する化合物は、不斉合成反応における効果的なキラル・テンプレートであることが知られている。すなわち、「非中心不斉化合物」の不斉合成は、潜在的な「不斉触媒種（あるいはその前駆体）」の不斉合成ととらえることができる。

Purposes of this research project are development of novel methods of inducing "non-centrochirality", which includes axial-, planar-, or helical-chirality, by the use of transition-metal-catalyzed asymmetric reactions and application of such non-centrally chiral molecules in asymmetric transformations as chiral reagents, catalysts, or media.

Development of novel enantio-selective reactions has been an area of extensively studied in recent synthetic organic chemistry. In spite of importance of axially and/or planarly chiral compounds in this field, most of the reports feature construction of tertiary or quaternary stereogenic carbons and asymmetric synthesis of compounds with non-centrochirality is extremely rare. We are going to challenge this relatively unexplored area, which will potentially be "catalytic asymmetric synthesis of asymmetric catalysts".



Scheme 1 Kinetic Resolution of Racemic Planar-Chiral (Arene)chromium Complexes by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Interannular Ring-Closing Metathesis.

# 構造制御表面反応場研究クラスター

Research Cluster of Well-defined Surface Structures for Precise Reaction Control

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/index.html>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 構造の制御された表面反応場をつくる、みる

Create and Observe Well-defined Surface Structures for Precise Reaction Control

Cluster Leader: 高草木 達 (Satoru TAKAKUSAGI)

Member: 上田 渉 (Wataru UEDA, Kanagawa Univ.)  
 佃 達哉 (Tatsuya TSUKUDA, The Univ. of Tokyo)  
 原 賢二 (Kenji HARA CRC, Hokkaido Univ.)  
 清水 研一 (Kenichi SHIMIZU CRC, Hokkaido Univ.)

鈴木 秀士 (Shushi SUZUKI, Nagoya Univ.)  
 魚崎 浩平 (Kohei UOSAKI, MANA, NIMS)  
 田 旺帝 (Wan-Jae CHUN, International Christian Univ.)  
 近藤 敏啓 (Toshihiro KONDO, Ochanomizu Univ.)

構造の規定された酸化物単結晶表面を機能性分子や金属で様々な修飾することで、well-definedな表面反応場を構築する。走査型トンネル顕微鏡 (STM) や偏光全反射蛍光XAFS法を用いて原子・分子レベルでの幾何・電子構造評価を行うとともに、実際に触媒活性を測定することで活性発現の起源を明らかにし、活性サイトの合理的設計のための指針を得る。

例えば酸化物上の金属ナノ粒子は担持金属触媒をはじめ、センサー、電子デバイスなど様々な材料に応用されているが、凝集が起こりやすく、微小クラスター (サイズが1nm以下) を均一に十分な量担持することが難しい。しかし酸化物表面を、あらかじめ金属と強く相互作用する官能基を有する機能性分子で修飾することで、図1のように金属を単原子状に分散できる。機能性分子の被覆率と金属の導入量を変化させることで、サイズを制御した微小クラスターの調製が可能になると期待できる。

The objective of our research group is to create well-defined active surface structures by modifying oxide single crystal surfaces with various functional molecules and metals. They are characterized at an atomic level by using advanced surface science techniques such as STM and PTRF-XAFS to elucidate the origin of the catalytic activity.

We are now focusing on metal nanoclusters on oxide surfaces because they are technologically important as oxide-supported metal catalysts, sensors, and electronic devices. It is not easy to prepare homogeneous subnanometer-sized clusters on oxides because they are easily aggregated to form large clusters although they are expected as the next generation catalysts or devices. We succeeded in preparing an atomically dispersed metal species by premodifying an oxide surface with functional molecules before metal deposition (Fig. 1), which may enable precise size control of subnanometer-sized clusters by controlling densities of the functional molecule and the deposited metal.

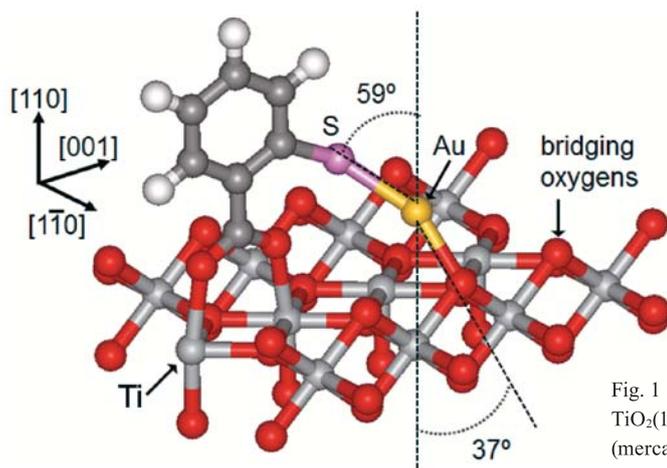


Fig. 1 Atomically dispersed Au on  $\text{TiO}_2(110)$  premodified with *o*-MBA (mercaptobenzoic acid) molecules.

# バイオフィンターフェース研究クラスター

Research Cluster of Bio-Interface

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/osawa/member/ye>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 生体界面の分子構造を高感度で追跡する Exploring the Bio-Interface in a Molecular Sensitivity

Cluster Leader: 叶 深 (Shen YE)

Member: 村越 敬 (Kei MURAKOSHI, Hokkaido Univ.) 今堀 博 (Hiroshi IMAHORI, Kyoto Univ.)  
葉 金花 (Jinhua YE, National Institute for Materials Science)

物質の触媒活性や機能性はその物質の表面や界面の原子・分子の配列構造に支配されている。我々は、和周波発生(SFG)振動分光法や原子間力顕微鏡 (AFM)などの表面科学的手法を用い、生体膜をはじめとする生体機能性材料の界面分子構造の解明を通じて、その機能性発現の機構解明を分子レベルで実現する。タンパク質や酵素などの様々な生体分子との反応に伴う界面構造の高感度な追跡により、バイオフィンターフェースにおける反応の機構解明を目指すと同時に、生体機能性材料の開発にも貢献する。さらに、リチウムイオン電池や金属空気電池などの蓄電池の充放電性能や安定性の改良を表面科学的視点から取り組み、電極と有機電解質溶液との界面構造をその場に解明することにより、機能性電極触媒材料の開発に貢献する

Molecular structure at surface of a functional material plays important roles in its functionality and catalytic activity. Our research interest is focused on elucidation of relationship between the functionality and the molecular structures on the surface or interfaces of bio-membranes and functional materials at molecular level using sum frequency generation (SFG) spectroscopy and atomic force microscope (AFM). The enzyme reaction and phase transition have been investigated by these approaches under in situ conditions. The structures on the electrode/solution interfaces in several secondary batteries, such as Li-ion battery and metal-air battery, have also been studied to establish our basic understanding between the battery performance and the interfacial structures.

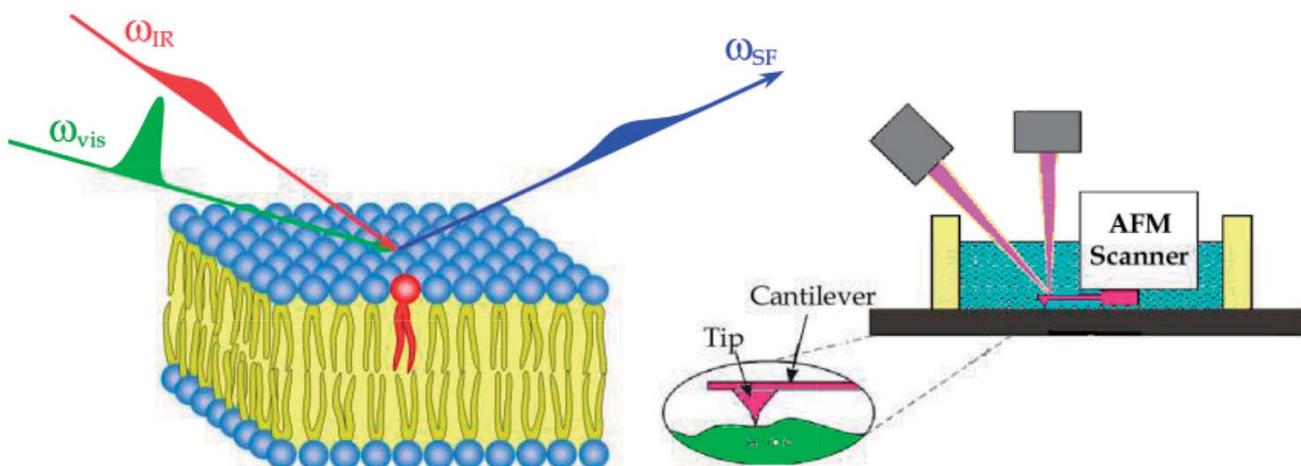


Fig. 1 Scheme for SFG and AFM Measurements on the Bio-interface.

# 分子集積反応場研究クラスター

Research Cluster for Reaction Field Based on Molecular Assembly

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/index.html>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 緻密な分子設計と精密に構造制御した表面上の分子集合体を利用した触媒反応場の構築を行う

Innovative Research Based on Precise Design and Preparation of Molecular Assemblies on Surfaces

Cluster Leader: 原 賢二 (Kenji HARA)

Member: 大西 洋 (Hiroshi OHNISHI, Kobe Univ.)

Marek PRUSKI (U.S. DOE Ames Lab. and Iowa State Univ.)

魚崎 浩平 (Kohei UOSAKI, MANA, NIMS)

佃 達哉 (Tatsuya TSUKUDA, The Univ. of Tokyo)

朝倉 清高 (Kiyotaka ASAKURA, CRC, Hokkaido Univ.)

高草木 達 (Satoru TAKAKUSAGI, CRC, Hokkaido Univ.)

田 旺帝 (Wan-Jae CHUN, International Christian Univ.)

加藤 浩之 (Hiroyuki KATO, Osaka Univ.)

原 正大 (Masahiro HARA, Kumamoto Univ.)

陳 林祈 (Lin-Chi CHEN, National Taiwan Univ.)

Santiago SANCHEZ-CORTES

(Institute of Structure of the Matter, CSIC)

高効率・低環境負荷の物質変換プロセスが希求される現在、触媒化学が果たすべき役割は大きく、従来の学問分野の枠組みを超えた新しい触媒設計の概念が必要であろう。本研究クラスターでは、構造が規定された表面上に緻密に設計を施した有機分子を精密に集積することによって特異な触媒反応場を構築する手法を開発している。

例として、金表面上に形成したジイソシアニド単分子層を介して高密度にロジウム種を固定化した表面は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物水素付加反応に高い触媒と回転数と繰り返し利用性を示した。対応する均一系触媒条件よりも高い選択性で1,4-還元体を与えた(図1)。

別の例として、ピピリジン分子が骨格内に組み込まれた規則性メソポーラス有機シリカ上に種々の金属錯体の固定化を検討している(図2)。イリジウムを固定化した触媒は、芳香族C-H結合の直接ホウ素化に非常に活性を有し、高い安定性と繰り返し利用性を示した。

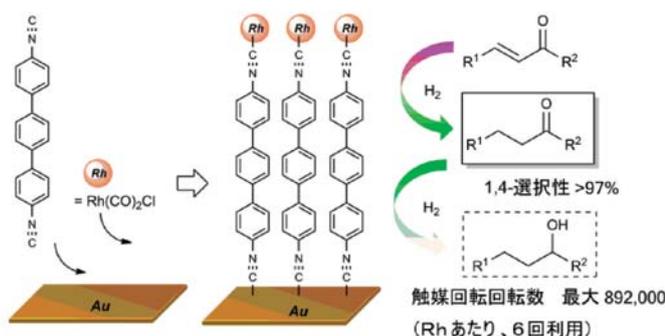


Fig. 1 Selective 1,4-hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds with Rh-diisocyanide monolayer on Au surface.

The aim of our research cluster is to establish a novel methodology for catalyst preparation based on molecular assemblies of designed molecules on structurally defined surfaces. For example, self-assembled high-density monolayer of diisocyanide molecule on gold surface was utilized for catalyst preparation after metal immobilization (Fig. 1). The Rh-immobilized catalyst exhibited high turnover numbers in a range of 50 000 to 150 000 per Rh atom and showed steady catalyst performance over six recycle usages. Another example is immobilization of various metal species on bipyridine-incorporated periodic mesoporous organosilica (PMO) (Fig. 2). The Ir-immobilized PMO showed high catalytic activity for aromatic C-H borylation reactions as well as high stability and recyclability.

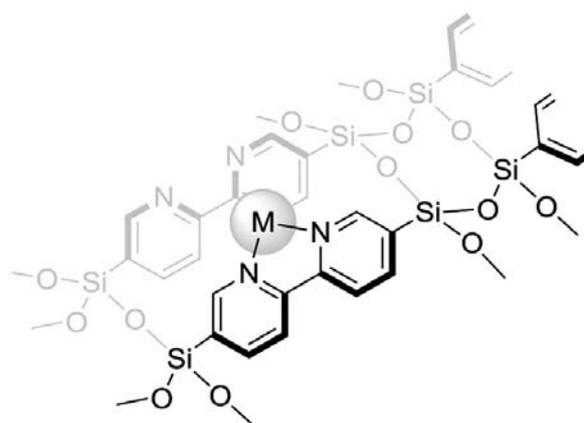


Fig. 2 Immobilization of metal complex on bipyridine-incorporated periodic mesoporous organosilica.

# 機能複合型グリーン触媒研究クラスター

Research Cluster for Multifunctional Green Catalysis

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/green.html>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 化学品合成・環境浄化に有効な固体触媒を設計する Catalyst Design for Organic Synthesis and Pollution Control

Cluster Leader: 清水 研一 (Ken-ichi SHIMIZU)

Member: 朝倉 清高 (Kiyotaka ASAKURA, CRC, Hokkaido Univ.)

大谷 文章 (Bunsho OHTANI, CRC, Hokkaido Univ.)

高草木 達 (Satoru TAKAKUSAGI, CRC, Hokkaido Univ.)

小笠原正道 (Masamichi OGASAWARA, CRC, Hokkaido Univ.)

原 賢二 (Kenji HARA, CRC, Hokkaido Univ.)

神谷 裕一 (Yuuichi KAMIYA, Hokkaido Univ.)

薩摩 篤 (Atsushi SATSUMA, Nagoya Univ.)

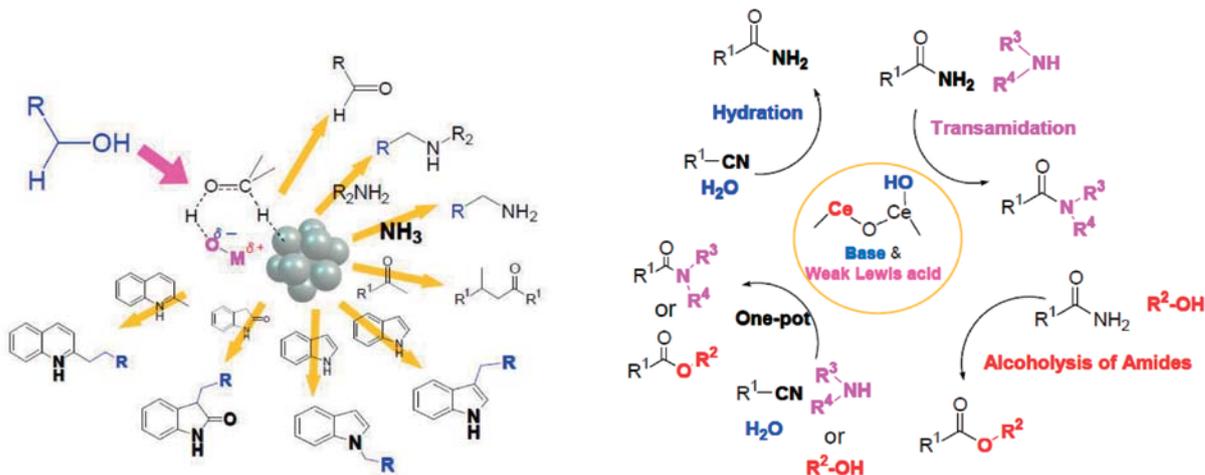
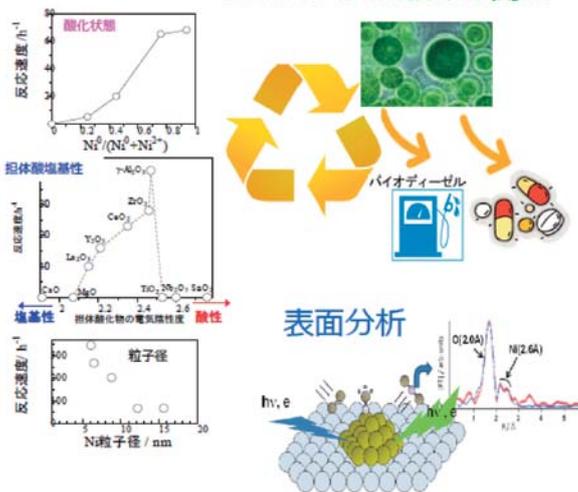
沢邊 恭一 (Kyoichi SAWABE, Nagoya Univ.)

多井 豊 (Advanced Industrial Science and Technology)

アルコール・カルボン酸類・CO<sub>2</sub>を一段階で化学品に変換する固体触媒の設計を目的とする。機構・構造研究を通じて触媒構造-機能-性能の相関関係を明確化し、触媒設計にフィードバックさせる。機能の異なる複数の金属・酸化物種を近接させた界面の設計が複合効果の任意制御の鍵となる。

Our aim is to design new heterogeneous catalysts for direct synthesis of chemicals from alcohols, carboxylic acids and CO<sub>2</sub>. Mechanistic and structural studies establish the structure-function-activity relationship, which provides fundamental basis for catalyst design. Control of multifunctional active sites at metal-support interface will be the key to the catalyst development.

### 設計指針 サステナブル触媒の開発



# 光機能性プラズモン粒子研究クラスター

Research Cluster for Photofunctional Plasmonic Particles

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391/>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 環境浄化用プラズモン励起型光触媒の開発

Development of Plasmonic Photocatalysts for Environmental Applications

Cluster Leader: エバ=コワルスカ (Ewa KOWALSKA)

Member: 高草木 達 (Satoru TAKAKUSAGI, CRC, Hokkaido Univ.)

高瀬 舞 (Mai TAKASE, CRC, Hokkaido Univ.)

Hynd REMITA (Univ. de Paris-Sud, France)

Saulius JUODKAZIS

(Swinburne Univ. of Technology, Australia)

Sven RAU (Ulm Univ., Germany)

Adriana ZALESKA (Gdansk Univ., Poland)

Horst KISCH (FAU Univ. of Erlangen-Nuremberg, Germany)

Agata Markowska-Szczupak

(The West Pomeranian Univ. of Technology, Poland)

Antoni W. MORAWSKI

(The West Pomeranian Univ. of Technology, Poland)

本研究クラスターでは、太陽光にふくまれる可視光の波長領域において表面プラズモン共鳴吸収をもつ光機能性ナノ粒子、すなわち、金、銀あるいは銅などの金属あるいは合金と広いバンドギャップをもつ半導体からなる光触媒の開発をめざしている。これらの光触媒を用いる紫外あるいは可視光照射下での汚染物質分解の反応機構およびLSPR吸収により生じる電場による光触媒活性向上の効果を検討し、主要な反応条件および光触媒活性と物理化学的特性の相関を明らかにする。さらにこのプラズモン光触媒に均一系光触媒である金属錯体を修飾することにより、さらなる光触媒活性の向上と光吸収、キャリア移動および酸化還元反応の機構を解明する。

Our research will focus on development of photofunctional nanoparticles with plasmonic properties (LSPR) at visible range of solar spectrum, i.e. mono and bimetallic photocatalysts composed of gold, silver, copper and wide-band semiconductor. We will examine the influence of structural properties on the photocatalytic activity and on the mechanism of chemical and biological (bacteria and fungi) pollutants degradation. The mechanism of photocatalytic action under visible light irradiation will be studied by a few methods, e.g., i) action spectra analysis, ii) determination of quasi Fermi level, and iii) determination of lifetime of charge carriers by time resolved microwave conductivity (TRMC) and photoacoustic spectroscopy (PAS). The influence of titania facets (101 and 001) on properties of metal deposits, and thus on resultant photo- and antiseptic properties will be also examined.

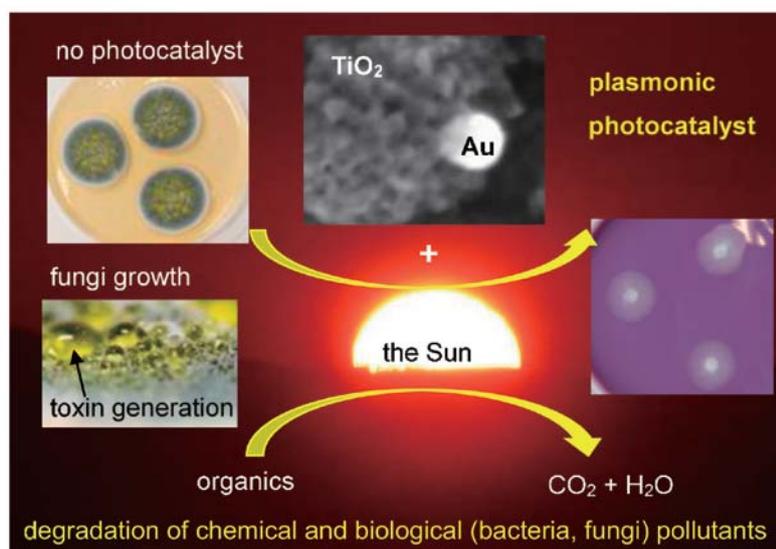


Figure 1. Scheme of photodegradation of chemical and biological pollutants on the surface of plasmonic photocatalysts.

# バイオポリマー研究クラスター

Research Cluster for Biopolymers

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/biopolymer.html>

展開型  
Extensive  
Research  
Section

## 生体高分子の精密合成法を開発し、超分子材料を創製する

Development of Exact Polymerization Method of Biopolymers and Creation of Supramolecular Materials Exploiting Biopolymers

Cluster Leader: 小山 靖人 (Yasuhiro KOYAMA)

Member: 芹澤 武 (Takeshi SERIZAWA, Tokyo Institute of Technology)

門出 健次 (Kenji MONDE, Hokkaido Univ.)

福岡 淳 (Atsushi FUKUOKA, CRC, Hokkaido Univ.)

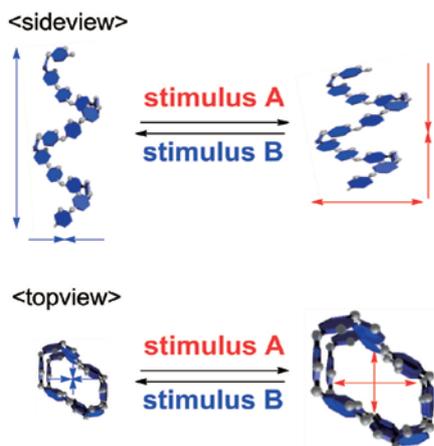
高田十志和 (Toshikazu TAKATA, Tokyo Institute of Technology)

光学活性な有機化合物の構造を合理的に設計することにより、有用な機能性材料が創出される。有機金属触媒、分離・分割材料、円偏光発光性材料などがその代表的な例である。不斉場と機能性物質の複合化は、今後の革新的な機能性材料の創製において重要であると考えられる。

らせん高分子は、光学活性低分子には存在しない特異な不斉場である繰り返し構造間の「空孔」や「溝」を有する。そのためらせん高分子を機能性材料の土台として活用する研究が近年盛んに行われている。こうした背景の下、我々は(ⅱ)高次構造が完全に一方向巻きで、(ⅲ)様々な機能性物質と容易に複合化でき、さらに(ⅳ)らせん構造を外部刺激によって自在に制御できるような生体高分子に着目している。現在、糖鎖やポリペプチドの精密合成法と、高次構造の動的特性の解明、及び生体高分子及び関連する生体分子の構造特性を活かした超分子材料の創製について研究を実施している。

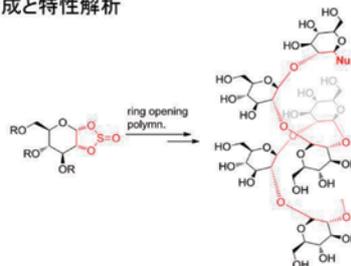
Rational design of optically active organic compounds produce useful materials such as organometallic catalysts, chiral separation resins, and circularly polarized light (CPL)-emitting materials. Hybridization between asymmetric field and functional materials is an important concept on a creation of innovative materials. Helical polymers have been regarded as a unique scaffold for high performance materials, because they have two unique asymmetric fields, cavity and groove. On the basis of such backgrounds, we are intrigued by the potential usefulness of biopolymers as a rigid, multi-functional, and stimuli-switchable helical foldamer. Development of exact polymerization method of biopolymers, elucidation of dynamic behavior of biopolymers, and creation of supramolecular materials exploiting biopolymers are currently underway.

### Conceptual Structure of Biopolymer as a Helical Foldamer

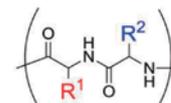


### Research Motifs

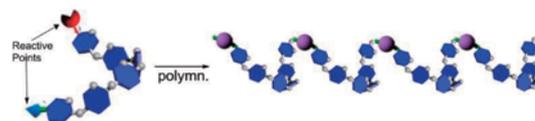
①天然高分子：(1→2)-β-グルコピラノンの合成と特性解析



③ポリペプチドのシーケンス制御型重合法の開発



②アミロースの精密構造改変に基づく機能性材料の創製



## 高度な技術で幅広く研究をサポート

Technical Support in Response to Various Special Needs of Scientists

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/gijyutu/index.htm>

研究支援技術部では、研究者からの特殊な要望に迅速に対応し、ガラス・金属製の実験器具・装置の開発・製作・改良、本センター機器・設備・ネットワーク管理などの多岐にわたる技術補助を行い、本センターの高度な研究を支えている。講習会を開催し、研究者と技術部との連携を高めるとともに、実習を通して安全な研究を支援し、共同研究による外部からの依頼に対しても、長年培ってきた高度な技術を提供している。

第一研究機器開発班：数百種類以上の装置・器具の開発・製作経験を活かした精度・実用度の高いガラス加工を行っています。

第二研究機器開発班：金属・樹脂・セラミックスの加工を行っており、主に真空部品・光学部品・電気化学セル等を製作しています。汎用の工作機械を用いた加工から、自動プログラムを用いたNC加工までさまざまな機械工作を行っています。

研究機器管理班：本センターの走査型電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、X線光電子分光装置、吸着測定装置、核磁気共鳴装置などの機器管理、ネットワーク管理を行っています。

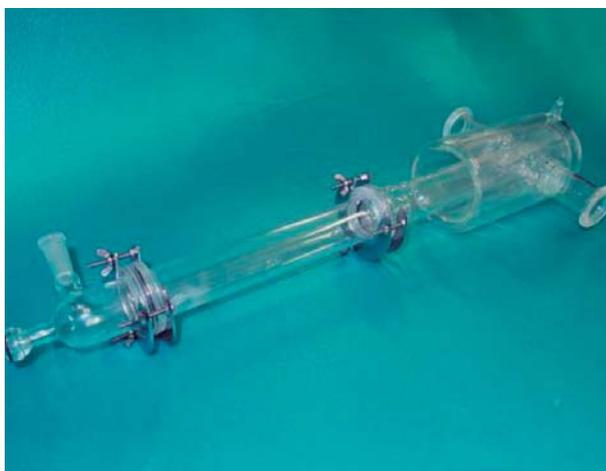
The Technical Division is composed of Research Equipment Development Teams No. 1 and No. 2 and the Research Equipment Management Team.

Research Equipment Development Team No. 1 manufactures glassware commonly used in chemical experiments as well as special glassware that is not commercially available, such as vacuum pumps and special spectrochemical cells.

Research Equipment Development Team No. 2 is in charge of metal processing, welding, and the construction of equipment such as ultra-high vacuum systems.

The Research Equipment Management Team is responsible for maintaining common-use equipment, such as SEM, TEM, XPS, and NMR.

Our mission is to contribute to research at CRC through technical support. We aim to make user-friendly, highly efficient equipment as requested, through active discussion and consultation with the researchers from the early stages of development. Although we have many years of experience in glassblowing and metal processing, we make every effort to acquire new skills.



デュワー式縦型赤外分光セル



BCLA

## 共同研究事業について Promotion of Cooperative Research

共同利用・共同研究拠点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 共同利用・共同研究

本センターは、平成22年度から文部科学省の認定を受け、触媒化学研究の共同利用・共同研究拠点として、より深化した共同研究を進めることとしております。

本学外の研究者が研究代表者となり、本センターの教員を研究分担者としてセンターにおいて共同実施するもので、研究課題があらかじめ設定されている「課題設定型」(年1回公募)及び申請者自らが研究課題を設定する「課題提案型」(年3回公募)の種類の区分により公募を行います(採択された課題に対しては、センターから研究費が支給されます。)

### 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部門・クラスターの研究成果発表・討論を行っています。

#### (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年から開催しております。平成18年からは、年1回海外においても開催しております。

#### (3) 情報発信型国際シンポジウム

「日本が誇る先駆的研究成果を『日本の研究機関の主導で』海外において情報発信する」というコンセプトの基で企画・運営されており、「有機合成触媒」及び「触媒理論化学」の2つをテーマとし、年2回開催しています。

The CRC supports research on catalysis and related fields through the Joint Usage/Research Center Program and symposiums.

#### 1. Joint Usage/Research Center Program

The CRC has been authorized by MEXT as a Joint Usage/Research Center for catalysis. Through this program, the CRC provides financial and technical support to joint research projects with CRC staff. The program is open to researchers at both universities and public research institutions. There are two categories for applications: target-set projects and target-proposed projects. Applications are accepted once a year for target-set projects and three times a year for target-proposed projects. Applicants are requested to contact the CRC staff member with whom they wish to collaborate.

#### 2. Symposiums

##### (1) CRC Symposium (domestic)

The CRC Symposium 'which showcases research activities at the CRC' is held every year. Special lectures are delivered by invited speakers.

##### (2) International Symposiums

We have organized many international symposiums on specific themes in catalytic chemistry featuring the participation of distinguished researchers from various countries. Our international symposiums have been held in several countries, including Germany, USA, France, and Sweden.

##### (3) CRC International Symposiums

The CRC organizes two international symposiums per year; one is dedicated to "organic synthesis catalyst" and the other to "theoretical catalytic chemistry." These symposiums are operated under our philosophy that a Japan's own research institution should take the initiative in dissemination of information in overseas countries on pioneering research outcome which Japan takes pride in.

## 統合物質創製化学推進事業 MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis

本センターは、名古屋大学・京都大学・九州大学の国際的科学研究拠点と協同して異種学術領域を包含する新たな物質合成概念を創出する「統合物質創製化学」の先導的研究を推進し、科学と科学技術の革新と新産業の創出を促す新学術基盤の構築と次世代中核研究者の育成を図ります。

We are working in collaboration with the prestigious research institutes of Nagoya University, Kyoto University and Kyushu University to create a novel area of chemical synthesis at the interdisciplinary level. This project also aims to realize new innovations in science and technology, to promote new industries, and to encourage the younger generation to become involved in research.



## 国際交流 International Collaborations

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・華東師範大学化学系  
締結年月日: 平成17年3月18日
- 3) 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
- 4) 締結先: アメリカ・デラウェア大学  
触媒科学技術センター  
締結年月日: 平成19年7月9日
- 5) 締結先: 中国・廈門大学  
固体表面物理化学国家重点実験室  
締結年月日: 平成19年10月9日
- 6) 締結先: 中国・中国科学院大連化学物理研究所  
触媒基礎国家重点実験室  
締結年月日: 平成19年10月10日
- 7) 締結先: アメリカ・アイオワ州立大学  
理工技術研究所  
締結年月日: 平成21年3月10日
- 8) 締結先: イギリス・カーディフ大学  
カーディフ触媒研究所  
締結年月日: 平成22年1月26日
- 9) 締結先: ポーランド・ポーランド科学アカデミー  
触媒・表面化学研究所  
締結年月日: 平成22年3月15日
- 10) 締結先: ポーランド・西ポメラニアン大学  
化学・環境工学研究所  
締結年月日: 平成22年3月17日
- 11) 締結先: ポーランド・グダンスク工科大学  
締結年月日: 平成22年3月18日
- 12) 締結先: フランス・リル第1大学-リル中央学院  
触媒・固体化学研究ユニット  
締結年月日: 平成23年1月17日
- 13) 締結先: アメリカ・パーデュー大学サイエンス学部  
締結年月日: 平成26年4月26日

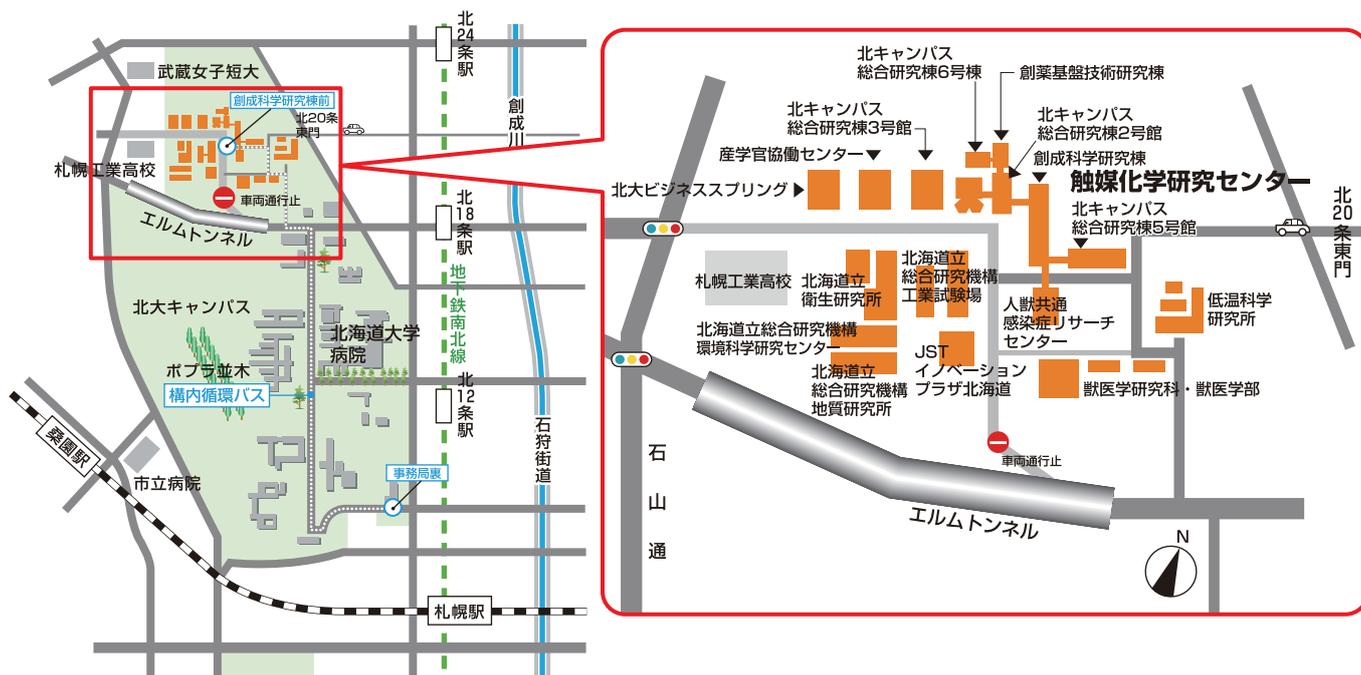
To promote international exchange, the CRC has concluded agreements with its counterparts in many other countries.

- 1) School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, China (December 7, 2001)
- 2) Department of Chemistry, East China Normal University, China (March 18, 2005)
- 3) Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Germany (December 26, 2005)
- 4) Center for Catalytic Science and Technology, Delaware University, USA (July 9, 2007)
- 5) State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, China (October 9, 2007)
- 6) State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, China (October 10, 2007)
- 7) Institute for Physical Research and Technology, Iowa State University, USA (March 10, 2009)
- 8) Cardiff Catalysis Institute, Cardiff University, UK (January 26, 2010)
- 9) Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poland (March 15, 2010)
- 10) Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Poland (March 17, 2010)
- 11) Gdansk University of Technology, Poland (March 18, 2010)
- 12) Unité de Catalyse et de Chimie du Solide Université Lille 1 et Ecole Centrale de Lille (January 17, 2011)
- 13) College of Science, Purdue University (April 26, 2014)

## 触媒化学研究センター国際ネットワーク



# 触媒化学研究センター 案内図



## 交通アクセス

地下鉄南北線「北18条」駅より徒歩20分

- ※ 構内循環バスは、平日15分間隔（時間帯によっては10分間隔）で事務局裏から発車しております。
- ※ 一般車両は北20条東門から入構願います。原則として車両入構料300円が必要です。
- ※ タクシー等については、西側の石山通から侵入し、建物付近での降車も可能です。

## 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/>

