

化学科 反応物性化学グループ第1

【教員・研究分野】

准教授	大澤 力	Tsutomu Osawa	物理化学, 触媒化学
助教	リー イイイン サンディ	Lee I-Yin Sandy	レーザー化学

【研究概要】

物理化学, 触媒化学

不均一系触媒, 特に光学活性物質を合成するための立体区別触媒, 低級炭化水素を工業的に有用な物質に変換するための触媒について, 触媒作用発現機構の解明, 高活性・高選択性を有する触媒の開発を物理化学的な手法を用いて行っている. 立体区別触媒については, 酒石酸修飾ニッケル触媒のバルクの構造, 触媒表面構造および表面吸着種の立体選択性に与える影響の解析をもとに, β -ケトエステル類・アルカノン類の水素化で80-90%以上の立体選択性を与える触媒を見いだしている. また, 重水素交換反応を利用した表面吸着種とニッケル表面構造との関連についての研究を行っている. 一方, メタンの二酸化炭素リフォーミング反応, メタンの脱水素縮合反応について, 触媒の構造と活性発現機構との関係を基礎的な面から研究している.

レーザー化学

金属は可視波長領域にブロードな表面プラズモン共鳴帯を持つ. 表面プラズモン共鳴を利用した増感効果は, 表面増感ラマン散乱 (SERS) の他, SHG や蛍光, 光学 Kerr 効果などにおいても見出されている. 体積に対する表面積比の大きいナノ粒子では, バルクの金属に比較して, より効率的な表面相互作用が期待できる. そこで, 表面増感効果をナノ粒子上での光誘起相互作用に拡張し, 特に, 銀ナノ粒子表面を触媒とするルテニウム錯体-ビオロゲン間の電子移動反応に応用することを目的とした. 銀ナノ粒子は合成・粒子サイズ制御が比較的容易であり, 安定性が高いという利点を有する. 表面増感に適した種々のサイズ (38-173nm) のナノ粒子を調製し, マルチチャンネルナノ秒時間分解ポンプ-プローブ分光装置を用いて, YAG レーザー SHG (532nm) 励起光による電子移動反応に対する増感効果を定量的に観測した. その結果, サイズ効果による表面プラズモン吸収波長シフトと増感効果の間により相関があり, 粒子サイズを制御することによって増感効率の最適化が可能であることを見出した. さらに, 増感効果のナノ粒子濃度に対する依存性を調べたところ, ある濃度以上でプラトーを観測した. この濃度は粒子サイズに依存し, またこの濃度以上では吸収スペクトルに新たなバンドが生成することから, 高濃度ではナノ粒子の凝集が起り増感効果が飽和すると結論した. これらの知見は, ナノ粒子光触媒のプラズモン増感機構を理解し応用する上で有用である. また, レーザーパルスとナノ粒子表面の相互作用が, バルク金属表面の場合とどのように異なるかを定量的に検討する目的で, 各種金属のレーザー誘起ブレイクダウン分光測定も行った.

【学術論文】

1. Synthesis of optically active methyl 4-(4-biphenyl)-3-hydroxybutanoate via enantioselective hydrogenation using tartaric acid-modified nickel catalyst and direct recrystallization. Sugimura, T., Matsuda, T., and Osawa, T. *Tetrahedron: Asymmetry*, **20**, 1877-1880 (2009).

2. Enantio-differentiating hydrogenation of methyl acetoacetate over asymmetrically modified reduced nickel catalysts--The effects of the coverage of the modifiers on the enantio-differentiating ability.
Osawa, T., Kitano, M., Harada, T., and Takayasu, O.
Catal. Lett., **128**, 413-417 (2009).
3. Studies of co-modifier and carboxylic acid for the enantio-differentiating hydrogenation of 2-octanone over a tartaric acid in-situ modified nickel catalyst.
Osawa, T., Nakagawa, Y., Ando, M., Harada, T., and Takayasu, O.
J. Mol. Catal. A: Chemical, **302**, 43-47 (2009).
4. Acinetobacter sp. Ud-4 efficiently degrades both edible and mineral oils: Isolation and characterization.
Tanaka, D., Takashima, M., Mizuta, A., Tanaka, S., Sakatoku, A., Nishikawa, A., Osawa, T., Noguchi, M., Aizawa, S., and Nakamura, S.
Curr. Microbiol., **60**, 203-209 (2010).
5. Stability and dancing dynamics of acoustic single bubbles in aqueous surfactant solution.
Suzuki, H., Lee, I-Y. S., and Okuno, Y.
Int. J. Phys. Sci., **5**, 176-181 (2010).