

触媒に魅了されて半世紀



筆

中村 晃*

Bewitched by Catalysis

Key Words : Coordination Catalysis, Automerization, Autocatalysis

触媒との出会い

化学の領域で「物質変換」と総称されている「化学反応」の中でも触媒作用は特に不思議な魅力を持ち、古くから基礎応用の両面から研究対象となってきた。筆者は阪大理学部へ入学以来この領域に常に強く惹かれ、学部時代のオレフィン酸化触媒の研究に始まり最近まで類似の触媒反応を各種調べて来た。いま、この領域を眺めると半世紀にわたる化学研究の発展と変化、研究領域の拡大が痛感される。その流れの一端を筆者の体験を基として述べたい。

阪大理学部へ私が入学し学部の学生実験を始めた時(1956年)、世界的に重要な新しい触媒としてZiegler触媒の研究が、化学科の村橋研究室で丁度始まりかけていた。また、フェロセンなどのmetalloceneが化学科のコロキウムで話され、有機金属化合物が世界的な新しい化学の領域に登場してきた。私は村橋研究室への配属を希望し、中之島キャンパスでは狭すぎると堺市にあった産研に行く事になった。ここでは高圧アセチレンなどを用いた触媒反応が盛んに研究されていた。高圧は戦時中より得意な所で高圧釜(autoclave)が何時も振り動かされ、小さい工場の様であった。

こうして、合成の原料としてガス状の水素やアセチレンなどを圧縮して触媒的に反応させる毎日となった。

触媒のいろいろ

実用的には固体触媒、例えば粉末白金やアルミナ、が古くから使われているが、これらでは固体の表面が触媒作用を持ち繰り返し使用できる。最近では燃料電池にも利用されていて日常生活に欠かせない物質である。一方、生体中などで、溶液中に溶けて働く触媒として酸・塩基触媒や酵素のような物があり、均一系触媒(または分子触媒)と呼ばれている。これらでは金属を含んだものも多く、金属錯体触媒や金属触媒と称されている。

産研で高圧反応に使っていたのは錯体触媒として当時有名なReppé触媒であり、その点で、当時国内ではただ一つのacademic researchの場所であった。私の修士課程では、新任の萩原教授より金属カルボニル錯体触媒の作用機構が研究テーマとなり、光学活性な有機化合物の触媒的合成を目標として基礎的な実験を始めた。当時は、錯体触媒と言う用語さえなく、金属カルボニルの中でも、鉄、コバルト、ニッケルが高圧反応でやっと合成して使えるのみであった。その後、40年たって見ると錯体触媒の分野の大きな発展によって触媒の種類が飛躍的に増えたことが強く感じられ、特に我が国での研究活動の高さは、野依教授のノーベル賞受賞で明確に示されている。つまり、ごく少量の光学活性錯体を触媒として、多量の光学活性有機物を合成出来るようになったのである。例えば峽合教授が2002年に発表された自己触媒反応の繰返しによれば1分子から6000万個の光学活性分子を生ずる。

また、酵素類似の錯体触媒はもちろん、生体内酸化反応では巨大なタンパク質中の金属酵素の正確な形がX線解析によって解明されている。これらの精密な化学構造の基盤の上に触媒作用が議論されている現状である。



* Akira NAKAMURA

1934年5月生

1962年大阪大学理学部研究科博士修了

現在、大阪大学名誉教授、理博、化学

TEL 06-6996-9462 06-6363-3818

FAX 06-6993-1328

E-Mail YQBO3164@nifty.ne.jp

触媒の研究より超高速Automerizationを見つける

1940年ごろ、ドイツでは戦時研究の一つとしてアセチレンを原料とする触媒的合成反応が盛んに行われ、驚くべき収率でアセチレンの環状四量化が成功した。筆者は1959年この重合反応の触媒機構につき、阪大産研の恩師萩原教授が1955年に提出されている考えをサポートとしてシクロオクタテトラエン(COT)金属錯体の合成に進んでいた。図1に示したように共役ジエンの部分に強く結合する鉄カルボニルを用いれば、A~Cのような構造の錯体が出来ればはずである。

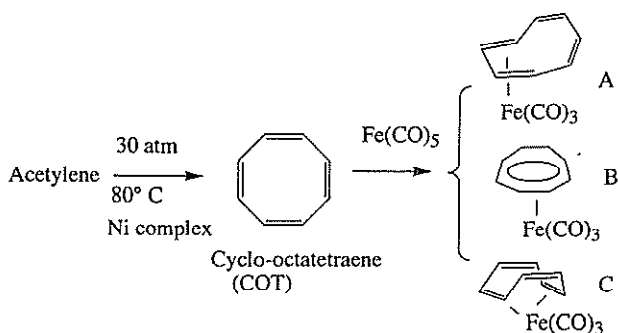


図1 シクロオクタテトラエンの合成と鉄カルボニル錯体の構造

実際に合成反応を行い、きれいなルビー色の結晶が得られ元素分析してみると、予想と良くあうので当時導入されていたスペクトル技術を用いて構造決定にとりかかった。この時(1959年)、丁度産研に関西初めての核磁気共鳴(NMR)装置(Varian製、40 MHz)が稼働していたので早速測定をお願いし、スペクトルを取って見ると1本のピークが出ていた。当時予想の構造Cでは二種の等価プロトンを持つはずなので、これらの構造間の早い変化を提案した。実際には、同時にアメリカとイギリスで同じ錯体が合成されていて、同じ現象が見られていたのである。特にアメリカでは平面構造Bが提案されていた。3年後、X線解析がハーバード大で成功しジエン部分で鉄に結合した構造Aが見い出され、溶液中でAutomerizationが素早く起こっていると結論された。この用語は「同じものを生成する反応」を意味していて同位元素ラベルまたはNMR測定によってのみ検出される化学変化のことである。触媒表面では類似の現象としてエチレンのような二重結合をもつが

化学吸着をすると表面金属原子の上を走り回ると当時推定されていた。従って、一つの金属原子の上でCOT分子が回転している現象は注目を浴び詳しい基礎研究がアメリカで行われた。特にこの回転は低温のNMRで調べられ-150度でもとまらない程激しいと結論された。その後、鉄原子とブタジエンの結合エネルギーは48kcalと測定されているので、かなり強い結合でも、このように素早い動きがあることは大いに注目された。初めてのNMR測定であったのに、化学結合の理論にとっても興味深い現象がみられたので触媒への興味が一層高まったことを思い出す。

爆発と Autocatalysis を体験

1967年ごろ毒性のホスゲンを原料としない有機イソシアナートの触媒的合成をめざしてイソシアニドの酸素酸化を阪大基礎工大塚教授の考えに従って行っていた。(図2参照)

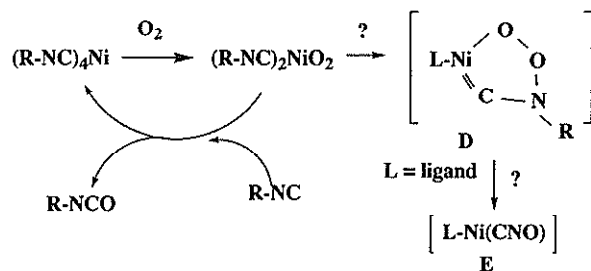


図2 有機イソシアナートの触媒的合成と爆発反応の推定(D,E 中間体)

この合成は新型のニッケル錯体触媒を用いて成功したが、その中間体となる酸素錯体((R-NC)₂NiO₂)が爆発性を持っていた。学生が秤量しようと乾燥粉末を取り出していると音をたてて小爆発し、驚いてその後はプラスチック容器で保管したが、それでも自然に爆発し容器に穴が開いてしまった。ニッケルに結合した酸素が活性化され急激に反応したのである。錯体の一部が分解し触媒活性の強い化学種を発生したわけで、Autocatalysisと呼ばれている現象と理解された。これは自己触媒作用と訳され触媒のなかでも制御の出来ない厄介な現象である。一方、起爆剤として広く使われている雷酸水銀(Hg(CNO)₂)の働きは自己触媒作用によっていて、戦時によく研究されてきた。最近のエネルギー計算によっても爆

発の始まりは雷酸イオンの不安定さにあることが明瞭に示されている。このイオンと等電子構造のシアノ酸陰イオン $[\text{NCO}^-]$ は全く安定であるので良く似たもので化学的には非常に違うのである。図2に示した様に雷酸イオンが一部生じて爆発の原因になったのではないかと現在考えている。

上述した6000万倍の光学活性分子の生成は学術的価値の高い自己触媒反応の実例である。特にこの例は我々の30年前の光学活性錯体研究の上に成し遂げられ、地球上での化学進化のひとつのモデルであり、触媒作用の徹底的な追求が重要な結果を齎すことが実感される。

さて、半世紀の間私がこの領域に留まっていたのは、触媒の持つ独特の意外性と多面性のためである。上述のCOT錯体のAutomerizationはその後、類似の有機金属錯体で次々と見つかり、Fluxional(流動性)と名づけられ、その概念が一般化しており、また、酸素錯体にも安定な実例が数多く出て生化学とのつながりで多くの研究が行われている。どうしても取り出せず研究が不可能であった触媒中間体も最近の優れた分子軌道計算によって画面上にその構造が見られるようになり、さらに強い興味を誘う現在である。

