

## 触媒の話

内藤周弼(化学)

世に触媒と名の付く物質は多いが、その中でも最も優れたものの一つが生体内に存在する酵素であろう。身近な酵素としては根瘤バクテリアの中に存在し、空中窒素を固定・還元してアンモニアを合成するニトロゲナーゼを挙げることができる。一方、人間が作り出し、最も完成された触媒の一つにHarberによって発見されたアンモニア合成用の二重促進鉄触媒(Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O)がある。触媒の本質を理解する上で、この特徴ある2つの触媒を比較することは興味深い。

ニトロゲナーゼは分子量数十万のモリブデン・鉄蛋白と分子量数万の鉄蛋白から構成されている。反応はpH 7-8の水溶液中、常温常圧で進行するが、種々の研究結果から窒素分子の固定は、モリブデン・鉄蛋白で起り鉄蛋白は電子伝達系と連結して配位窒素分子を還元するための電子を供給すると考えられている。一方、工業的なアンモニア合成は二重促進鉄触媒上で窒素と水素を用い、200℃以上数百気圧の条件で行われるが、この場合、鉄は還元鉄の状態でなければならず、酸素や水は微量でも反応を阻害する。このように同じ鉄を主成分とする触媒でありながら反応条件が著しく異なる理由として、一つには反応経路の違いが挙げられる。

二重促進鉄触媒上では吸着した窒素分子の三重結合を切断するのに十分な電子が一度に供給され、鉄表面上に吸着解離窒素ができる。次にこの解離窒素が解離水素により順次水素化されアンモニアを生成する。この反応経路における律速段階は窒素分子の解離であり、この段階のために200℃以上の高温を必要とする。又、酸素や水が存在すると還元鉄が酸化され、窒素を解離させるための電

子の供給が不十分となり、反応が阻害される。一方、ニトロゲナーゼでは窒素分子の配位はモリブデン・鉄蛋白上で起るが、配位した窒素分子はそのままでは解離せず、電子伝達系を通して2電子ずつの段階的還元を受け、N-H結合を作った後にN-N結合が切れてアンモニアになるものと考えられている。この機構の場合はN-N結合を残した窒素の部分水素化物の合成も可能であり、事実、酵素系や酵素類似の触媒系ではヒドラジンの生成が確認されている。以上のようにニトロゲナーゼでは窒素の固定サイトと電子の供給が分担され又、電子の供給がうまく調節されているために温和な条件で反応が進行し得るわけである。

このように、窒素分子の還元のような簡単な反応を例にとっても、触媒反応に於ては反応物を配位させる活性サイトの性質、特にその電子状態や、サイト周辺的环境、カップルし得る酸化還元サイクルの存在が、反応の活性や選択性を支配する因子として非常に重要であることが解る。活性や選択性のよい触媒を作るためには、これらの諸因子をうまく組み合わせる事が必要だが、この作業は非常にやっかいで試行錯誤的な面の多いのが実情である。活性サイトの電子状態を変化させる方法としては、錯体触媒では配位子や溶媒を変えてみることで、固体触媒では合金を作ったり、種々のプロモータを添加してみる手法がよく用いられる。最近の表面科学の分野における電子分光法の著しい進歩により、金属単結晶の結晶面による反応性の違い、特にステップやキルク面での高い反応性が明らかにされつつあるが、これも各結晶面における金属原子の電子状態の違いと密接に結びついている。さらに単結晶面上を適当な化学種で規則的

に修飾することにより、反応の活性や選択性がどのように変化するかを調べる研究もなされ始めている。

反応の場を制御する試みとしては、ミセルの中やゼオライトのケージの中で反応を行わせたり、有機金属錯体では非常にかさ高い配位子を用いることにより活性点周辺を修飾する方法がとられている。均一系の触媒反応では、電極反応が、手軽に組み合わせ得る調節可能な電子伝達系の役目をする。不均一系では、半導体を用いた光触媒の研究が近年よく行われており、これも電子伝達系として利用できる。酸化チタンの表面に酸化鉄を担持した触媒上で光照射により室温で水と窒素からアンモニアが合成される反応はその一例である。さらにごく最近では酸化チタンに白金を担持した触媒上で、光照射下、水とメタンとアンモニアか

ら種々のアミノ酸が合成される事が報告されており、今後ますます興味深くなる分野と思われる。

均一系、不均一系を問わず触媒反応において選択性をいかに制御するかは重要な課題であり、その支配因子の解明は反応機構のより深い理解につながる。これは今日実用的見地からも重視されており、例えば石油の代替エネルギー源を合成できるとして期待されているFisher-Tropsch 反応では、一酸化炭素と水素からガソリン成分の炭化水素だけを合成したり、エタノール、酢酸、エチレングリコールのみを選択的に合成できる触媒の開発が急がれている。その際の指針となるのがすでに述べたある反応経路だけを専ら進行させうる活性サイト構造の解明とその組み立てであり、有機化学や無機化学の分野を含めた総合的な“触媒デザイン”の新たな展開が大いに望まれる。