

欧州における均一系触媒の研究動向

Research Trends of Homogeneous Catalysis in Europe

篠 田 純 雄*

Sumio SHINODA

1. はじめに

筆者は、このたび生産技術研究奨励会の三好研究助成金（平成4年度）の援助を受け、酢酸合成触媒およびメタン・メタノール等天然ガスに関連した触媒反応プロセスを中心に、主として欧州における均一系触媒の最近の研究動向を調査する機会を得た。酢酸は重要な汎用化学製品の一つであり、1991年度の国内生産高は約46万tという数字が記録されている。また、世界的に増産の意欲が強く、特に韓国、台湾、中国、インドなどで顕著であると聞いている。

ここで、後述する内容に関わるため、酢酸の製法等について若干触れさせて頂きたい。酢酸の代表的製造方法として、現在①メタノールと一酸化炭素との反応による方法、②主としてエチレンのワッカー反応によって得られるアセトアルデヒドを酸化する方法、③炭化水素の液相酸化法、などが知られている。このうち、触媒にロジウム錯体触媒を用いる第一の方法はモンサント法と呼ばれ、最も経済性が高いとされる。しかしながら、この方法も①触媒として用いるロジウムは非常に高価な金属である、②助触媒として装置腐食性の高いヨウ化物を多量に用いる必要があり、プラントの建設・維持にコストがかかる、③副原料である一酸化炭素を製造するための付帯的な設備を必要とする、あるいは一酸化炭素を入手するための立地的制約（製鉄所に隣接など）を受ける、などの問題点が指摘されている。

このような背景の下に、筆者らは、Ru(II)-Sn(II)異核クラスター触媒を用いることにより、液相均一系および固気相不均一系で、メタノールを単一の原料として酢酸（または酢酸メチル）が一段で生成する反応を見出し、すでに報告している（本反応は、主触媒がロジウムより安価なルテニウムであり、またヨウ化物助触媒や一酸化炭素を必要としない）。用いた触媒は、遷移金属-典型金属の直接結合をもつ異核クラスター化合物であるという特徴があり、その特異的機能によりメタノールから酢酸にいたる一連の反応が可能となることから、基礎的

な興味とともに、実用化への礎となることを期待している次第である。また、本反応は水素を副生することから、これを地球環境上問題となっている二酸化炭素の on-site 還元用に用いる可能性もある。

2. パリ国立高等化学院訪問

調査のはじめに、パリ国立高等化学院の J. Devynck 教授の研究室を訪問した（写真1）。同院は、フランスにおいて大学とは別系統の権威ある高等専門教育機関（グランゼコール）の一つであり、地下鉄リュクサンブール駅から徒歩で5分程度の交通至便な場所にある。サン・ジェルマン・デ・プレ近郊のこの辺りはパリでも旧市街に属しており、通りの名前がピエール・マリキュリー通りであることもあって、キュリー夫妻が馬車に乗って現われてもおかしくないような風情の街並であった。同じ場所で Devynck 教授と活発な共同研究を行っているフランス C.N.R.S. 電気化学研究所の F. Bédoui 博士とは一度東京でお会いしたことがある。なお、Devynck 教授のお話では、建物がやや古くなっているのが、パリ郊外に移転しないかとの話もちあがっているが、交通の便利さを捨て難いという意見も強いとのことであった。

Devynck 教授との研究討議では、メタン（天然ガス）の有効利用法の一つである酸化的カップリング反応を溶



写真1 Devynck 教授と筆者(パリ国立高等化学院にて)

*東京大学生産技術研究所 第4部

融塩触媒で行う手法に関する話が最も興味深かった。筆者らの反応もそうであるが、 C_1 化合物からいかにして選択性よくC-C結合形成を行うかに、各研究者の苦心のあることが改めてうなずける。実験室では、この実験を行っているメタン・酸素導入系（ステンレス配管）およびアルミナ製反応管から成る手作りの反応装置を見せて頂いた（パソコン制御のポテンシostatなど最新の装置を駆使しておられるのは無論である）。現在、気液接触効率の改善を目指し、ゼオライト等で担持液相を形成させた反応を試みつつあるとのことであり、実用性をも視野に入れた研究姿勢に学ぶ点が多かった。夏休み中のため、研究室は比較的閑散としていたが、メキシコからの女性留学生など幾人かが頑張っているのは印象的であった。

3. チューリヒ連邦工科大学訪問

次にチューリヒ連邦工科大学（ETHZ）無機化学研究室のL. M. Venanzi, P. S. Pregosin 両教授にお会いした。同大学（写真2）は、風光明媚なチューリヒ湖からほど近い所に位置し、チューリヒ独特の閑静なたたずまいの中にある。両教授は、以前よりPt(II)-Sn(II)化合物の研究を活発に行っており、遷移金属-典型金属異核クラスター化合物の特性に関して、個人的なfeelingを多数含むざっくばらんなお話を伺うことができたのは幸いであった。

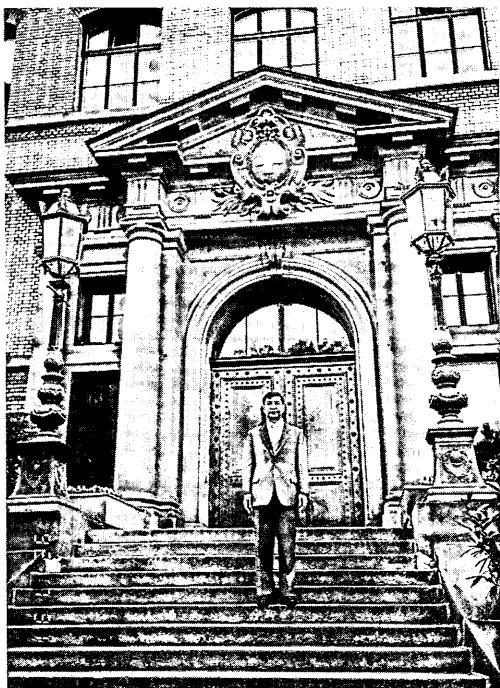


写真2 チューリヒ連邦工科大学にて

また、最新のお仕事として、両教授ともキララな錯体触媒を用いる不斉合成に関する研究をあげておられたのは印象的であった。実際、対掌体間で極端に生理活性が異なることの多いこの分野では、一方の対掌体の化学合成がポイントになることが多い。卑近な例では、コーヒー等の甘味料として使われているアスパルテームという物質は、*S*-フェニルアラニン誘導部位を含むものは甘く感じられるのに対して、対応する*R*-体を含むものは苦い。また、*R*-サリドマイドが薬剤となるのに対して、その*S*-体が社会問題を引き起こしたことは耳に新しい。

なお、同一分野とはいえ両教授のアプローチはかなり異なっており、それぞれ熱のこもった説明をして頂いた。一口でいえば、Venanzi教授は、オリジナルな錯体を数多く合成し、それらの触媒作用をじっくり検討する中からよいものを見いだしていこうという姿勢であるのに対して、Pregosin教授は、これまでのNMR分光法における自身の研究蓄積を生かし、溶液中でのジアステレオマー性相互作用を物理化学的に解明することを目指すものであった。

4. ISHC-8

日程の最後に、8月2日から7日までアムステルダムで開催された第8回均一系触媒国際シンポジウム（ISHC-8）に出席し、筆者らの上記の反応に関する最新の成果を発表するとともに、各種の研究討議を行った。この国際シンポジウムは2年毎に開催され、初期の頃は石油化学に関連する発表が多かったが、最近ではカバーする範囲が非常に多様化したように思われる。なお、参加者は文字どおり世界各国から475名にのぼり、会場には、アムステルダム市中心部からやや離れた所にあるRAIインターナショナル・コンgresセンターが使用された（写真3）。

酢酸・メタノール関係では、①モンサント型ロジウム錯体触媒を用いる酢酸メチルのカルボニル化反応による

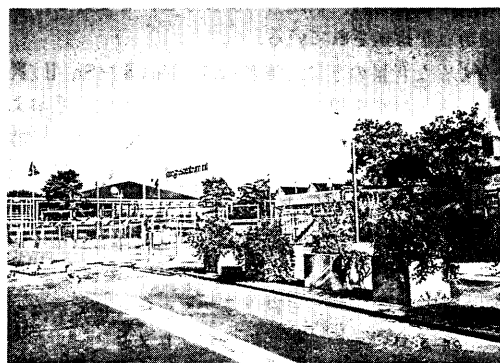


写真3 ISHC-8国際シンポジウムが行われたRAIインターナショナル・コンgresセンター

無水酢酸の合成とその工業化 (Eastman 社, J. R. Zoeller 博士), ②モンサント法酢酸合成においてキー・ステップと考えられている $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ へのヨウ化メチルの酸化付加反応の検出とその機構解析 (Sheffield 大学, A. Haynes 博士), ③ $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{-MeONa}$ および $\text{Cu}(\text{I})$ 塩- MeONa 触媒による合成ガスからのメタノール合成 (Snamprogetti 社, M. Marchionna 博士), などが目についた. 特に最後の発表では, 生成したメタノールが MeONa 触媒によってギ酸メチルにカルボニル化され, このギ酸メチルが水素化分解されることにより 2 分子のメタノールを生じるという機構が提案された. この機構に従えば, メタノールは生成物であるとともにメディエーターとしても働き, 反応の主要点はギ酸メチルの水素化分解にあることになる. この点は, 同じくギ酸メチルを中間生成物と考える筆者らの反応に大変示唆的であった.

また, 不斉合成反応, ヒドロホルミル化反応, メタセシス重合反応, チトクロム P450 モデル錯体による炭化水素の酸化反応など, 多岐にわたる分野で興味深い発表が続いた. 最初の反応については, Venanzi, Pre-

gosin 両教授の研究にも関わるが, すでに不斉錯体触媒を用いるかなり多数の工業化が達成されており, また現時点で工業化への企業努力が精力的になされていることが印象づけられた (Du Pont 社, W. A. Nugent 博士, Monsanto 社, A. S. C. Chan 博士). 筆者の発表に関しては, この仕事が以前 Japan Chemical Week, Chemical Engineering, Catalyst Review などの紙面に記事として掲載されたこともあってか, 特に各国企業の研究者から詳しい内容の説明を求められることが多かった.

5. お わ り に

今回の調査を通じ, 欧州を中心として均一系触媒研究のホットな動向を把握するとともに, 筆者らの研究を遂行する上で数多くのヒントを得ることができた. また, 研究のフィロソフィーのようなものは, 対話を通じて感得される部分の大きいことが改めて実感された.

このような有意義な機会を与えて頂いた三好財団ならびに生産技術研究奨励会に深く謝意を表する次第である.

(三好研究助成報告書 1992年 8月21日受理)