



## 研究室紹介

UDC 061.62:547

### 斉藤研究室

当研究室(第4部 工業物理化学部門)は昭和50年6月に斉藤が工学部合成化学科より転任して開設された。職員は助教斉藤泰和、助手篠田純雄、技官山口義晴の3名で、ほかに大学院学生岩柳隆夫、小崎三省、高瀬純治、鯉江泰行と研究生内野正市の5名がいる。

斉藤は、昭和31年工学部応用化学科牧島研究室での卒業研究、大学院、さらに合成化学科米田研究室で職員として、終始工業物理化学的観点から触媒化学を専攻してきた。その意味で、昭和50年春停年退官された野崎弘教授の学統を継ぐものでもある。

現在の研究課題は、化学結合論的アプローチによる均一系錯体触媒作用の理解とその展開に集点を合わせている。以下にその概要を述べる。

**有機金属錯体の金属炭素結合性格** 触媒反応は一般に、反応物質が触媒との化学結合により高い反応性をもつ中間体に変わり、生成物に転化し、最後に触媒を残して離脱するというサイクルの繰返して進行する。オレフィン、カルボニル、アルキル、フェニル金属錯体はしばしば反応中間体として重要な役割を果たすので、それらの金属炭素結合性格を知ることは、その反応性、さらには触媒作用の理解に役立つ。有機金属錯体を有機化合物が金属表面に化学吸着する場合のモデル物質とみるならば、固体触媒作用を理解する上にも役立つことになる。

エチレンが白金(Ⅱ)イオンに $\pi$ 配位した錯体  $[(C_2H_4)PtCl_2L_2]$  をつくり、プロトン核・炭素核磁気共鳴やレーザーラマンスペクトルを測定すると、トランス位配位原子の電子供与性が増すほど、白金核とプロトン・炭素核とのスピン結合定数やPt-C<sub>2</sub>伸縮振動の値が次第に小さくなり、またエチレン炭素化学シフトやC=C伸縮振動が遊離分子の値よりいっそう隔たりを示すので、エチレン $\pi$ 配位結合は弱まる傾向にあることがわかった。拡張Hückel法による量子化学計算もその傾向を再現するのであるが、さらに塩基性の強いホスフィンやシアン配位子を配置して計算するといっそう配位結合の弱まる結果となって、エチレンを放出し分解する実験結果とよく対応した。化学結合性と反応性理解の関係を示す一例である。

**オレフィンの金属イオン酸化** パラジウム(Ⅱ)エチレン $\pi$ 配位錯体に水酸イオンが付加して反応するとアセトアルデヒド、酢酸イオンが付加して反応すると酢酸ビニルが生成し、それぞれ大規模な石油化学触媒プ

ロセスとなっている。プロトン共鳴スペクトルにより2種類の重水素化エチレン( $CH_2=CD_2$ と $CHD=CHD$ )について生成物を調べたところ、酢酸ビニルは分子内水素移行が平衡的に進行した、両者同一の重水素分布を示すのに対し、アセトアルデヒドは異なる $CH_2DCDO/CHD_2CHO$ 比を与え、分子内水素移行と金属炭素結合の酸化的開裂とが協奏的に進むことが認められた。ロジウム(Ⅲ)とタリウム(Ⅲ)による水溶液酸化の結果も、同様な協奏的性格を示した。2-アセトキシエチル錯体ではC=C、2-ヒドロキシエチル錯体ではC=O二重結合形成が反応の駆動力になるためと考えられる。

なお、 $\pi$ 配位エチレンが水酸イオン付加を受ける過程でタリウム(Ⅲ)はロジウム(Ⅲ)より大きなカルボニウムイオン性をもつことが重水素二次同位体効果から推論され、 $\pi$ 錯体におけるd軌道関与はロジウム(Ⅲ)で大きく、オレフィンからの電子供与はタリウム(Ⅲ)で大きいという量子化学計算の結果とよく調和した。また、パラジウム(Ⅱ)酸化では反応経路上 $\pi$ 錯体が安定であるのに、ロジウム(Ⅲ)酸化では不安定中間体となる違いについては、d軌道関与の度合いが中心金属の酸化数に敏感であることと関連付けて理解できるようである。

**オレフィン $\pi$ 配位不斉の区別要因** 不斉性のない反応物質が不斉性をもつ触媒の作用を受けて不斉性のある生成物となる反応(不斉合成触媒反応)は、すでに医薬品で工業化された例があり、優れた不斉触媒の開発が広く望まれている。しかし不斉触媒反応は一般に複雑な要因がからみあっていて、その解析は容易でない。そこでオレフィン $\pi$ 配位面の表裏区別だけで生成物の不斉性が決まる反応を選び、化学結合論的アプローチの一つの展開として区別要因を明らかにしようと試みた。

トリフルオロ酢酸タリウム(Ⅲ)の水-メタノール溶液にL-アミノ酸を加え、3,3-ジメチル-1-ブテンを反応させたところ、ケトンのほかに不斉1,2-ジオールを生成した。タリウム(Ⅲ) $\pi$ 配位オレフィンへの極性付加は立体選択的にアンチ付加であることが知られているので、オレフィンの $\pi$ 配位段階で不斉区別がなされたと考えられる。他方、安定な白金(Ⅱ)アミノ酸ステレン $\pi$ 配位錯体について円偏光二色性から優勢配置、核磁気共鳴からジアステレオマ存在比を決め量子化学計算と照合し、L-アラニナ錯体について実験を再現する結果を得た。現在、オレフィン $\pi$ 配位不斉区別にとって置換基間の立体反拗が果たす役割はどれほどか、また配位結合が強いほど不斉区別が大きいという傾向は一般的かについて、検討を進めている。

なお本研究所には菊池・本多・鈿柄研と続く工業光化学の良き伝統があるので、新たに化学結合論的アプローチによる光触媒系デザインの研究を始めたいと考えている。太陽エネルギーの利用を目標とするものである。

(斉藤 泰和 記)