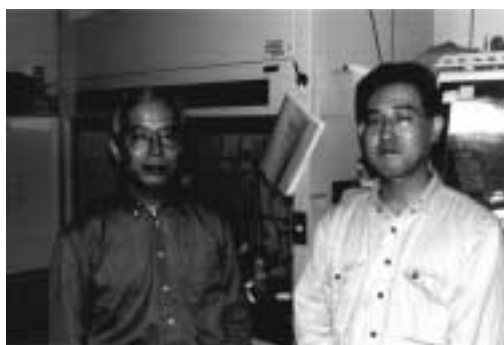




クラスター触媒反応の開発

鈴木寛治 研究室 ~ 応用化学専攻



左から 鈴木 寛治 教授、高尾 俊郎 助手

化学を専門としていない人には、有機金属化学という言葉はあまりなじみがないのではないだろうか。有機金属化学とは、文字通り有機化合物と金属からなる化合物を扱う分野である。そこで扱われている有機金属化合物には、実に様々な種類がある。これから見ていくのはその中でもクラスター錯体と呼ばれるものだ。ここ鈴木研究室では、クラスター錯体を主に触媒として使用することを目指して体系的に研究を行っている。あえてクラスター錯体を触媒に用いるメリットは何だろうか。



未開拓な分野だからこそ

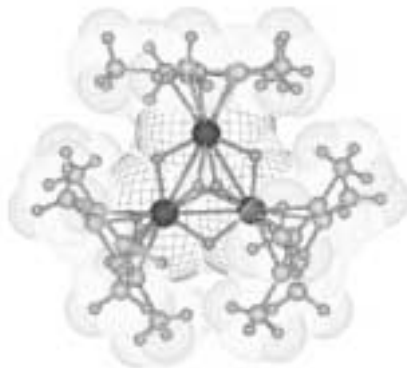
有機金属化学で扱う研究対象のほとんどは、1個の金属原子があり、その周りに配位子が配位している化合物だ。単核錯体と呼ばれるこのような化合物については、化学の研究が進むにつれ、様々なことがわかってきた。例えば、ある反応で触媒として有機金属化合物を使いたいとする。その場合、どの金属元素を使って、どんな配位子を配位させたらいいのか、という分子設計さえも可能になった。

一方、そうして研究が進んだばかりに、新しい発想で研究することが難しくなってしまったのも事実だ。そこで、まだあまり手を着けられていない分野の研究をしようと鈴木先生が目指したのが、「金属原子を2個、3個と含むクラスター錯体を触媒として使う」ということだった。

ここで、研究について紹介する前にクラスターについて少し触れておこう。クラスターとはかたまりという意味であり、水分子の集まりを指したりもする。またクラスター錯体とは、複数の金属原子が直接結合し、さらに化合物やイオンといった配位子が配位しているものをいう。この研究で用いているクラスター錯体の場合、配位子は有機

化合物である。

触媒についての研究はこれまでも積極的に行われてきた。しかし、厳しい条件を必要とするなど、まだまだ思い通りにならない反応が多い。もしもこれまでにない程高い反応活性を持つ触媒が存在すれば、それらの反応をより穏和な条件で進行させられるだろう。それがクラスター錯体ならば可能だと考えられているのだ。では実際の研究内容を見ていこう。



三核ルテニウムクラスターのCGモデル



安定した反応場を構築するために

アルカンなどに含まれる炭素と炭素の結合や、炭素と水素の結合は化学的に非常に反応しにくい結合である。そのため、現在では切りたい結合を狙って切るとは非常に困難なのだ。もしもこれらの結合を自由に操作できるようになれば、化学という分野のさらなる発展につながることは間違いないだろう。だがそれは、触媒による活性をより高めてやれば可能になることなのだ。そこで鈴木研究室では、次のように研究を進めている。まずは反応場をクラスター錯体で作り、そこにアルカンなどの反応基質を取り込んで活性化させる。それによって任意の結合を切断しようとしているのだ。ここで、反応場とは内側で反応を進行させる箱のような形をした場のことであり、反応基質とは反応させたい物質のことだ。

まずはクラスター錯体そのものを作るところから研究は始まる。だがその前に、これまでにクラスター錯体の反応活性に関する研究がほとんど行われていなかった理由について、詳しく触れておこう。

クラスター錯体の研究を通してその反応のメカニズムを解明するには、一定の構造を持つクラスター錯体を反応に用いる必要がある。なぜなら、クラスター錯体の反応活性は、含まれる金属原子の数や組み合わせ、それらの相対的な位置などに大きく左右されるからだ。これまでクラスター錯体は、一酸化炭素中で活性の高い金属原子を反応させるといった手法で合成されてきた。ところがその手法だと、生成物に一定の構造を持たせることができないのだ。さらに不利なことに、そうして生成されたクラスター錯体には、一酸化炭素が金属原子同士を橋かけするように配位している。一酸化炭素は電子を強く引きつける性質を持っているため、クラスター錯体に十分な反応活性を与えることができなくなってしまうのだ。

クラスター錯体の反応活性に関する研究が、それ以前に全く行われていなかったというわけではない。だがそれらの研究で得られた結果は、単核錯体を触媒として用いても到達可能なものばかり

であった。クラスター錯体でなければできないような特異な反応を見出すことができなかったのだ。クラスター錯体の研究をする以上は、より反応活性に富んだクラスター錯体を合成する必要があった。

鈴木研究室では以上のような問題点を既に独自の手法で解決してきた。一定の構造のクラスター錯体を得るために、配位子の数が飽和していない単核錯体を必要な数だけ組み上げていくという方法(図1上)を開発した。また、一酸化炭素による反応活性の低下を避けつつ、生成されたクラスター錯体の安定性を得るためには、金属原子同士を水素原子で橋かけするという方法(図1下)を15年程前に開発した。こうしてできたクラスター錯体は、室温で扱える程安定している上に高い反応活性を持つことができる。最初に水素に着目してから2個の金属原子を橋かけして結び付けられるようになるまでに5年程かかったが、今では5個まで結び付けることができる。

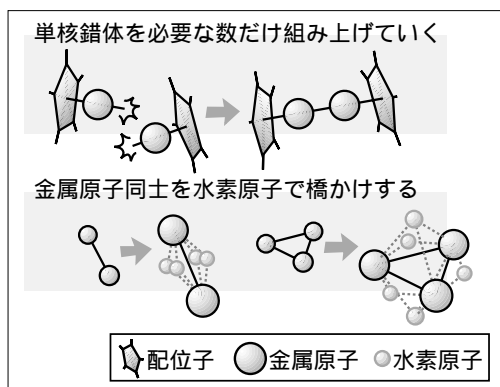


図1 安定した構造を得るための手法

このクラスター錯体の外側には、ちょうど反応場という箱の壁の役割をする環状化合物が付いている。この環状化合物は反応基質との反応性を持たないため、反応に直接影響を与えることはない。これで反応場としてのクラスター錯体の準備は整った。



クラスター錯体のパワフルな反応性の源

それにしても、なぜクラスター錯体は触媒として有効であると考えられているのだろうか。例として、ルテニウムという金属原子を使ったクラスター錯体に、イソブレンという分子を反応させた場合について見ていこう。図2に、五角形の壁に三方を囲まれ、その中には水素によって結び付けられた3個の金属原子が入っている反応場がある。そのうちaの水素を加熱によって取り除き、代わりに反応基質を取り入れるのである。ちなみに図2の場合、反応場の壁を形成しているのは、ペンタメチルシクロペンタジエニルという五員環構造を持つ化合物である。この化合物の端にはメチル基が付いている。メチル基にはいくつかの化学結合を通してルテニウムの所に電子を押し込む効果があるのだ。また、ルテニウムという金属は様々な酸化数を取り得るというユニークな特徴を持ち、バラエティーに富んだ反応が期待できるため、この研究ではたびたび使われている。

イソブレンをこの反応場に取り込むと、図3のように配位することがわかっていて、図3のaとbのルテニウムはイソブレンのp軌道の電子と結合を作る。そしてcのルテニウムに電子が集まることにより炭素と水素の結合が活性化されて切断されるのだ。aとbのルテニウムを配位部位、cのルテニウムを活性化部位という。

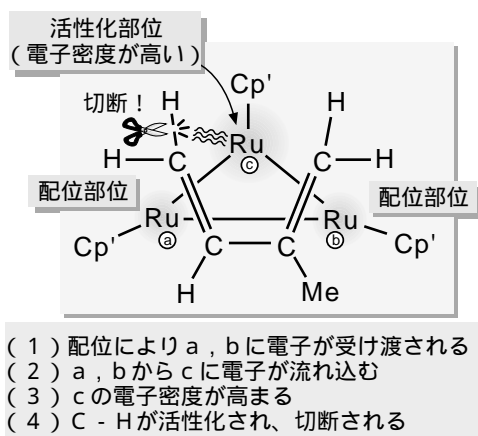


図3 イソブレンのC - H結合の切断

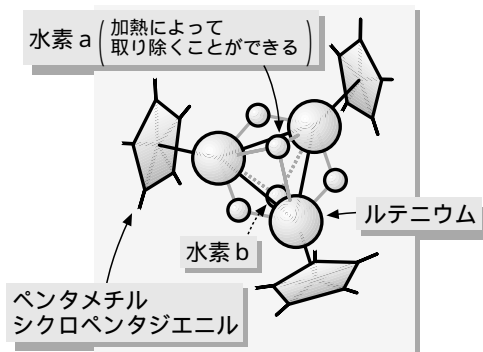


図2 三核ルテニウムクラスター

単核錯体を触媒として使おうとした場合、1個の金属原子が、配位部位と活性化部位の両方の機能を持たなくてはならない。しかし金属原子を複数個含むクラスター錯体を使うと、一部の金属原子を配位部位としても、まだ他の原子が活性化部位として働くことができる。つまり、金属原子の機能の分離ができるようになるわけであり、これこそがクラスター錯体を用いる大きなメリットだと考えられている。

実際には、炭素と炭素の結合、または炭素と水素の結合が切れたという事実から反応経路を推定する手段しかない。そのため、イソブレンの反応で電子が移動する様子はあくまでイメージであると思っただきたい。

他の反応基質を反応場に取り込んで活性化させた場合、イソブレンの時とまったく違う経路をたどる反応もあれば、実際に何が起きているのかさえよくわかっていない反応もある。要は複数の金属と反応基質との相互作用によって容易に活性化できるということなのだが、それらの反応の解析もこれからの課題である。ここで重要なのは、クラスター錯体を使って炭素と炭素の結合や、炭素と水素の結合を切断できたということだ。



箱の形を変えるということ

反応基質は固有の立体構造を持っていたり、分極を起こしていたりする。したがって、反応基質を思い通りの方向から、つまり選択的に反応場に取り入れるには、反応場の形状や電子の分布を精密に制御すればよい。そこで、鈴木研究室では「反応場の制御」というテーマに関して様々なアプローチを試みている。

具体的にはまず、異なる金属元素を組み合わせてみるのが挙げられる。例えば図2のルテニウムのうちの一つを、ロジウムやイリジウムなどで置き換えてみるのである。それによって、反応場の電子の分布が不均質になる。その利点とは、第3章の言葉で言えば「金属原子の機能の分離が明確になる」ということだろう。これについては、とにかく様々な種類の金属を組み合わせるしかないのだそうだ。また、電子の分布を制御するために次のようなことも考えられている。図2のbに当たる水素を別の原子、例えば酸素やマグネシウムで置き換えるのだ。それだけではなく、錯体全体をイオンにすることによって電子の分布を変化させる、ということも試みられている。

以上のような反応場を制御する操作は、図4のように反応場を箱に例えるとわかりやすい。箱の底に当たる、図2のbの水素と置き換えた原子が、壁を中心に向かってぐいと引き寄せればどうなるだろうか。箱の入り口に当たる部分は逆に広がり、反応基質が入って来やすくなるのだ。壁を別の物質と交換するなどして反応場の入り口を狭くしてやれば反応基質の種類を制限することも可能だ。また、三方の壁の一つを開閉可能にしておき、反応基質を取り込むときにはあかも蓋を開けるようにするということも考えられている。

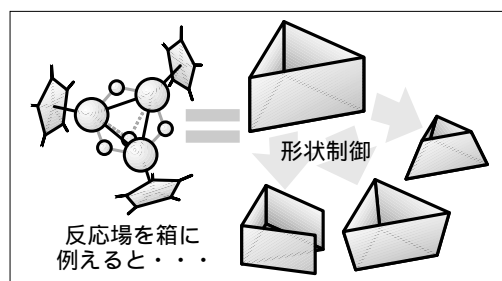


図4 反応場の形状制御



乗り越えるべき大きな課題、その先に

さて、ここまでの研究は順調に進んできているが、まだ大きな課題が残っている。最初に掲げた「クラスター錯体を触媒として利用する」というのがこの研究の大きなテーマであるが、触媒として使えるクラスター錯体の開発にはまだ成功していないのだ。

現段階ではアルカンをクラスター錯体でできた反応場に取り込み、炭素と水素の結合や炭素と炭素の結合を切ることまで成功している。だが、反応生成物と金属が結合したままではだめなのだ。触媒とは、自分自身は反応の前後で変化しないが、反応の速度や経路を変える物質のことだ。したがって結合が切断されたからといっても、反応の前後で反応場の形が変わってしまうのでは触媒とは呼べない。結合が切断されて別の物質に組み換えられた反応基質をクラスター錯体から再び分離することができて、初めてクラスター錯体を触

媒と呼ぶことができるのだが、残念ながら成功例はない。

だからといって鈴木研究室で行われている研究がここに留まることはない。クラスター錯体を触媒として使うことに成功すれば、アルカンだけではなく窒素や炭酸ガスにも応用できると考えられ、それらの研究も進められている。

空気中の窒素をとらえて、アンモニアや硝酸などの窒素を含む化合物に変えることを窒素固定という。有名なものとして、窒素と水素からアンモニアを生成するハーバー・ボッシュ法という方法がある。この方法では鉄を主成分とする触媒を用いて、窒素と水素を数百気圧もの高圧と数百度もの高温下で反応させるのである。同じことをより穏和な条件下で実現できないかという研究は、数十年前から世界中で取り組まれてきた。鈴木研究室ではそれも、高い活性を持つクラスター錯体な

らばうまくいくのではないかと考えて研究を始めている。

同様に、炭酸ガスに関する研究にも取り組み始めた。地球環境に悪影響があるとされる炭酸ガスを別の物質、例えばアルコールなどの燃料に戻してやることできれば環境問題の解決に一役買えることができるだろう。現在では夢のような話ではあるが、これもクラスター錯体によって得られる高い活性を利用すれば可能になるかもしれない。

さらなる発展を目指して「多核化」の実現も目指している。現在では、研究の対象になっているクラスター錯体は、主に金属原子を3個含むものだが、前述の通り今では4個や5個含むものも作ることができるようになった。実際にクラスター錯体を用いて反応場を形成するには、金属原子を同一平面上に並べる必要がある。しかし、例えば金属原子が4個の場合、特別な工夫をしない限り、3個の時のように同一平面上に並ばずに、正四面体構造になってしまうのだ。そのため、今はそれらの錯体を反応場として用いても高い反応活

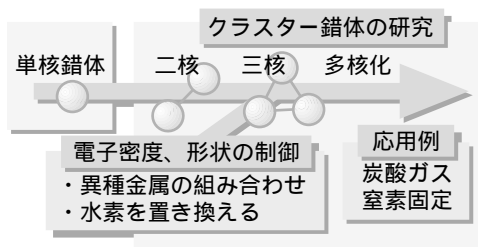


図5 研究の流れ

性は期待できない。しかし、今より金属原子を多く含む反応場ができれば、より大きな効果が期待できるだろう。

ここまで述べてきた大きな研究の流れについては、それをまとめた図5を見ていただきたい。以上のような研究を、全て並行して行っているわけだ。どれも並々ならぬ努力と時間を必要とする研究テーマで、一つのテーマが成功するにもまだまだ時間はかかりそうである。しかし、それでこそやりがいがあるのだ、と鈴木先生はおっしゃる。



引用ばかりでは意味がない

鈴木先生は研究室の学生に向けては次のようにおっしゃっていた。「流行っている研究や、引用を多く必要とする研究、工夫をすればできる研究もいい。しかしどうせなら、難しすぎて誰もやらないテーマ、誰も面白いとは思わないテーマで研究をして、自分の研究を見た人が『面白い研究だな』と思ってくれるところまでやってほしい」。ちなみにクラスター錯体の研究は先駆者が少ない研究分野であり、論文を書くときに引用を必要とする機会があまりなく、それが誇りでもあるようだ。

研究とは日夜進歩するもの。特に生物の分野などは、ようやく遺伝子のことがわかってきた段階でもあるため、非常にダイナミックな動きがあり、そこに魅力を感じる人も多いだろう。それに比べると、化学という分野はある程度解明されたこと

になっているばかりに、やや動きがおとなしいイメージがあるのではないかと。しかし、「化学にも面白く、かつ未開拓である研究テーマはたくさんある」と鈴木先生はおっしゃる。どこに目を着けるのが大事なのだ。

近年熱意ある学生がたくさん入ってきたことを喜ばしいと思う一方、それでも人手は足りていないようだ。実に様々な金属を組み合わせてみたり、反応の様子を機器を使って観測したり、クラスター錯体から生成物を切り離す方法を考えたりと、やるべきことが非常にたくさんあるためだ。そのため、ここ東工大の鈴木研究室だけではなく、同じく東工大の応用化学専攻の碓屋研究室や、大阪大学の黒沢研究室、九州大学の永島研究室とも協力して大規模に研究を進めている。

「僕らの研究は今のところうまくいっている。これからも、世界的にトップを走ってほしい」と鈴木先生。まだまだ困難が多い研究と直面しながらもこの自信。その熱い研究者としての姿勢に敬

服してしまった。お忙しい中、鈴木先生、そして助手の高尾先生には、数回にわたる取材や質問に応じいただき大変感謝しています。今後の研究のさらなる発展をお祈りします。（児玉 哲洋）