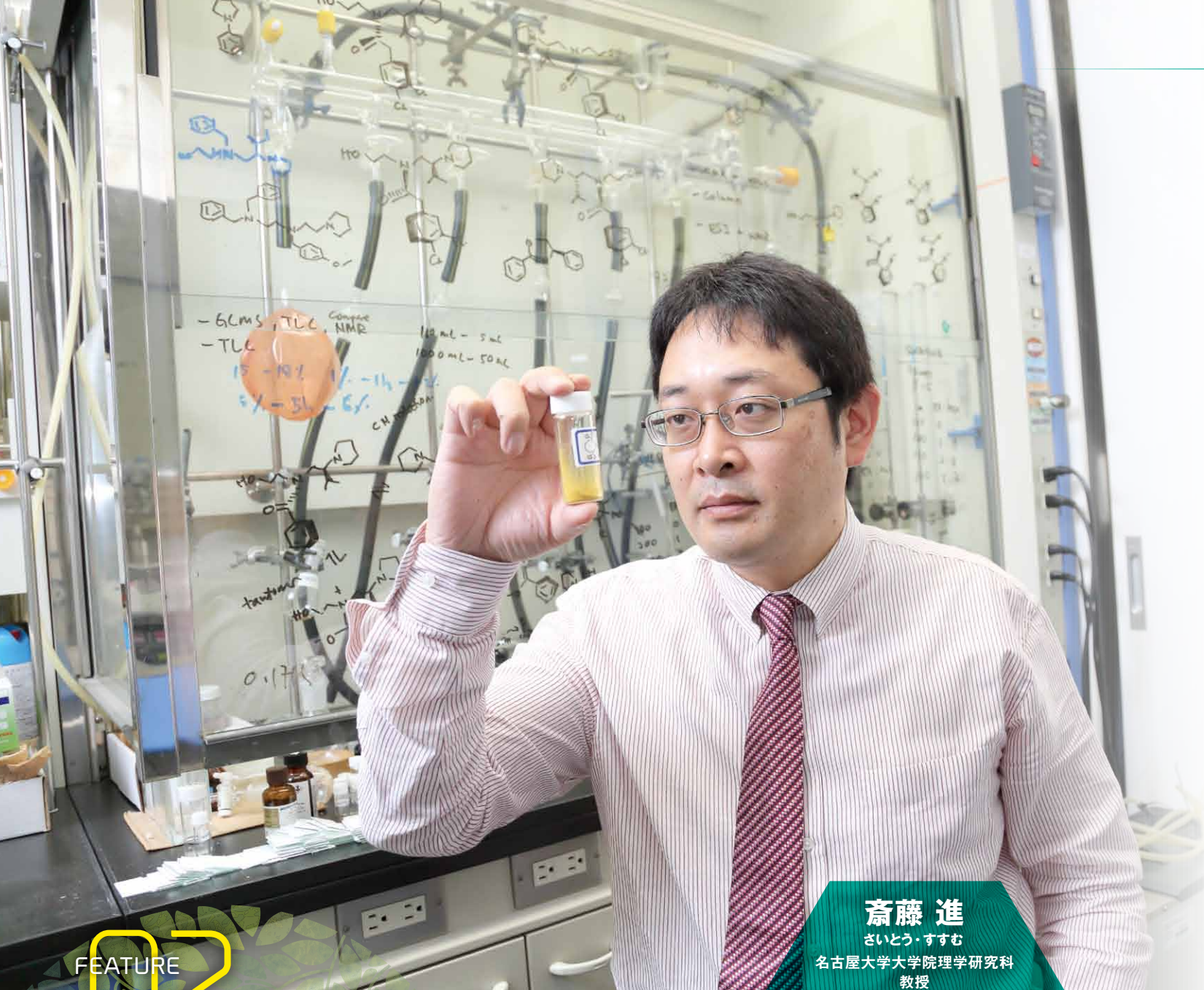




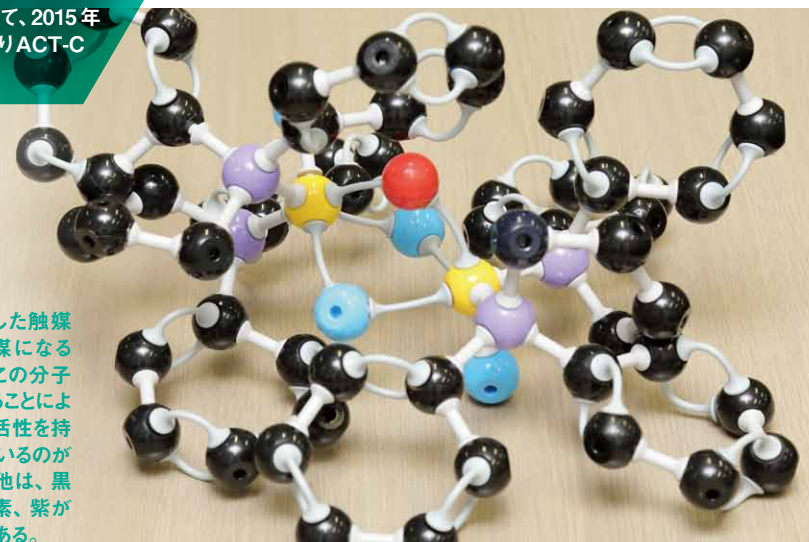
齋藤 進

さいとう・すすむ

名古屋大学大学院理学研究科
教授

1993年、名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了、94年米国ハーバード大学化学科訪問研究員、博士(工学)。名古屋大学大学院助手、同大高等研究院および同大学院理学研究科(野依特別研究室)准教授を経て、2015年より現職。12年よりACT-C研究代表者。

齋藤さんが開発した触媒の「前駆体(触媒になる前の化合物)」。この分子の一部が変化することにより、触媒としての活性を持つ。黄色で表しているのがルテニウム。その他は、黒が炭素、青が塩素、紫がリン、赤が酸素である。



難攻不落の物質、カルボン酸への挑戦

触媒とは「化学反応を引き起こしたり促進したりするが、反応前後で自身は変化しない物質」をいう。多彩な機能を持たせることができる触媒は、エネルギー、産業、環境などあらゆる分野に関わっている。プラスチックや風邪薬を作るのにも欠かせない。自動車の排気ガスから有害物質を取り除くにも使われている。このすそ野の広さが触媒研究の魅力だと、齋藤さんは目を輝かせて語る。

「低エネルギーで持続できる社会を築かなくてはなりません。そのために解決すべき地球規模の課題はさまざまです。触媒の研究が進めば、多くの課題に答えを出せます」。

その1つにつながるものとして、齋藤さんは多くの種類のカルボン酸を効率的にアルコールに変換できる画期的な触媒を開発した。

カルボン酸とは分子中に「カルボキシ基

(-COOH)」を持つ有機化合物である。樹脂や繊維の原料として石油から作られる一方、自然界にも多く見られる物質で、私たちの日常生活に身近な存在だ。リングに含まれるリンゴ酸、魚に多いDHA(ドコサヘキサエン酸)や、私たちの体を構成するアミノ酸もカルボン酸の仲間だ。

カルボン酸は天然に豊富に存在し、工業的に大量生産する研究も進んでいることから、再生可能資源として注目され、アルコールに変換するための研究が世界中で行われている。アルコールは、少ないエネルギーで燃料や医薬品、農業や化粧品の原料にもなる。使い道は多種多様だ。

カルボン酸をアルコールに変換する方法の1つが「水素化」である。水素分子の結合を切って、2つの水素原子を両方とも反応物質に結合させる。ここではカル

ボン酸に水素原子を付けることを指す。水しか排出しないクリーンな反応だ。

だがそこには大きな問題があった。カルボン酸はエネルギー的に非常に安定した構造の物質で、固体触媒を使用し、200度以上の高温や、100気圧ほどの高水素圧にしないとアルコールに変換できないことが多い。多大なエネルギーを必要とする上に、変換できるカルボン酸の種類も限られる。温度を上げると余計な反応を誘発して副生成物が多くなり、アルコールだけを取り出すには手間がかかる。「私たちが追い求めているのは、今までのものとはまったく違います。もっと省エネルギーで、もっと効率よく、いろいろなカルボン酸をアルコールに変換できる触媒です」。

難攻不落なカルボン酸を崩して社会に役立てたいと、齋藤さんは果敢に挑んだ。

ルテニウム錯体は歴史ある触媒

齋藤さんが開発した触媒は「ルテニウム錯体」だ。ルテニウムという金属を中心に持ち、その周りを有機分子が取り巻いている(図1)。珍しい物質ではなく、この構造を持つ錯体が触媒として機能することは50年以上前から知られていた。

触媒の種類は、「溶けて働く」タイプと「溶けずに働く」タイプに大きく分けられる。ルテニウム錯体は「溶けて働く」分子性の

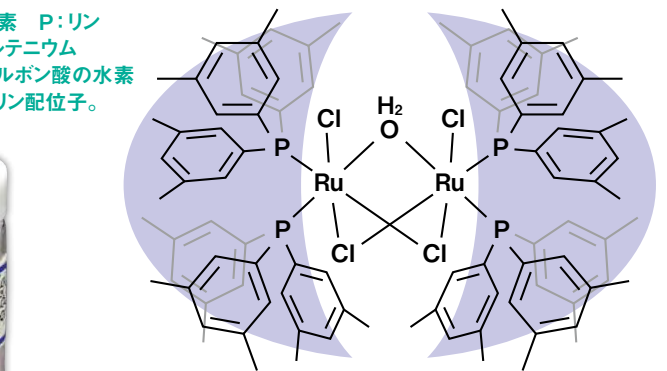
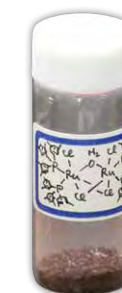
触媒(分子触媒)である。一方、「溶けずに働く」タイプには固体でできた触媒(固体触媒)があり、自動車の排気ガスを浄化するシステムなどに利用されている。ルテニウム錯体のような分子触媒は精密な化学反応を起こすことができ、ファインケミカルと呼ばれる精密化学品を作るのに欠かせない。分子触媒が作られるようになってから、医薬品のように精密さを必要とするさ

まざまな化合物が合成できるようになった。

「固体触媒はいわば力技で相手をねじ伏せるような触媒です。炭素原子の連なった石油などの分子をブチブチと切っていくような反応が得意。一方の分子触媒は、ある分子のある結合を1つだけ切るといった精密な反応を起こせるのが利点です」。カルボン酸をアルコールに変換する反応で、ルテニウム錯体はどのように働くのだろうか。

図1 齋藤さんが開発したルテニウム錯体の構造

H:水素 O:酸素 P:リン
Cl:塩素 Ru:ルテニウム
紫色の部分はカルボン酸の水素化に有効な有機リン配位子。



分子触媒は粉末状で、使用する際は反応液に溶解する。

FEATURE 02

脱石油化学への挑戦

環境と資源の危機を「触媒」で乗り越える

私たちの生活は石油によって支えられている。燃料だけでなく、身の回りのあらゆるものの原料でもある。それ故、石油文明とも呼ばれる。しかし石油依存には大きな問題がある。限りある資源であるとともに、温室効果ガスの二酸化炭素を発生し、地球環境に悪影響を与えている。こうした危機的な状況を触媒の力で打破し、低エネルギーで持続可能な未来社会を切り開こうとする化学者がいる。名古屋大学大学院理学研究科の齋藤進教授だ。



実験室で指導をする斎藤さん。
ドラフトチャンバーのガラス窓にはたくさんの化学式が書かれている。

原点に戻ったとたんに、女神がほぼ笑む

カルボン酸に水素原子を付ける反応を手助けする触媒として、水素化反応で優れた性質を示すことが多いルテニウム錯体に注目した。

「ルテニウムには6本の手があります。手が2本だったら、買い物袋を2つ持ったらふさがってしまいます。でも6本あれば、買い物袋を下げるだけでなく、傘を持って、自転車にまで乗ることができます」と例えるように、6本の手で6つの原子と結合でき、手がふさがれば安定した状態となる。いろいろなものをくっつけて、いろいろな機能を持たせることができる、便利な原子なのだ。

高温や高水素圧をかけずに水素化できるルテニウム錯体の開発は、苦難の道だった。

「私たちはアミドやウレタン（カルバメート）など安定な物質を水素化する触媒の開発に成功してきました。その経験を生かせば、カルボン酸を水素化する触媒も作れると考えていました。いろいろな構造を試しましたが、全部ダメでした」。

何年も失敗し続け、原点に立ち戻る決

意をした。この分野の原点というべき存在で、1973年にノーベル化学賞を受賞したイギリスの化学者、ジェフリー・ウィルキンソンが活躍した1960年代に戻って出直すことにした。

ウィルキンソンは、金属も有機分子を付ければ水に溶けて分子触媒になることを発見して金属のイメージを一新した。ルテニウム錯体が水素を活性化できることも発見した。

研究し尽くされ、もはや過去のものと思われていたウィルキンソンの触媒をもとに研究を再開したところ、カルボン酸を水素化する糸口が見つかった。ついに女神がほぼ笑んだのだ。

「ウィルキンソンのルテニウム錯体そのままでは、カルボン酸は水素化できませんでした。ところが、特殊な添加剤を加えることで、高温・高水素圧の条件下に限ってですが、水素化できるようになったのです」。ルテニウム錯体に付いている塩素は、添加剤によって結合が切断され、手が空く。その空いた手が水素をつかまえ、

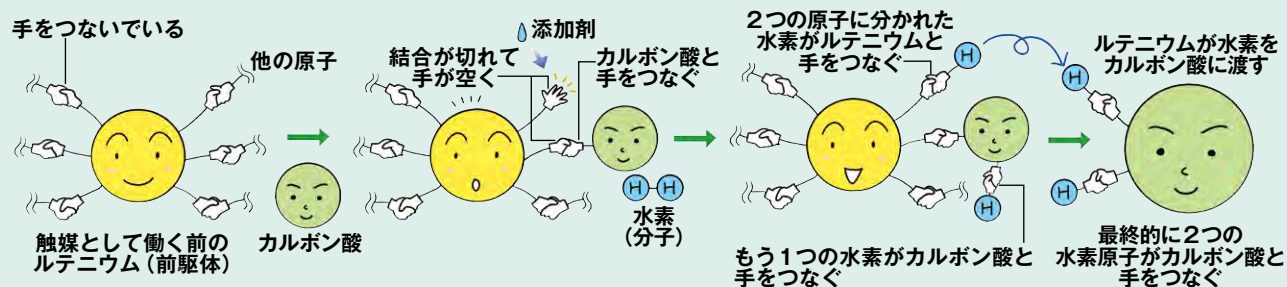
うまくカルボン酸に手渡してくれた（図2）。

水素化反応の向上をめざして、ルテニウム錯体の構造設計に試行錯誤したところ、有機リン分子と手をつなぐルテニウム錯体が、カルボン酸の水素化触媒として非常に優れていることを発見した。安定な水素分子とカルボン酸の両方が反応しやすい状態になり、120～160度、10～60気圧ほどの、比較的温和な条件でアルコールに変換できる、まったく新しい構造を持つルテニウム錯体の開発に成功した。変換できるカルボン酸の種類も大幅に増え、副生成物も少ない。反応の過程で排出されるのは水だけだ。さらに、カルボン酸と類似した構造を持つエステルやアミドが含まれていても、カルボン酸だけを変換できる。

「謙虚な気持ちで研究に取り組まないと、絶対に見つかりません」。わかっていないのに、わかったつもりになっていても、いいものは生まれないと強調する。「とても勇気がいりますが、行き詰まったときは原点に立ち返ることが必要です」と繰り返した。

図2 触媒がカルボン酸に水素を付ける

触媒前駆体の段階ではルテニウムの手は6本全部がふさがっている。しかし、添加剤を加えると手が空き、水素やカルボン酸をつかまえられるようになり、最終的に水素はカルボン酸に渡される。



元素には他の原子と結合することのできる「手」がある。手の本数は元素によって決まっており、酸素は2本、炭素は4本、そしてルテニウムは6本である。

脱石油化学への挑戦

環境と資源の危機を「触媒」で乗り越える

不老不死のルテニウム錯体を

画期的な触媒を開発したにもかかわらず、斎藤さんは触媒の質にまだまだ納得していない。

触媒は反応の前後で変化しない。ルテニウム錯体は、カルボン酸をアルコールに変換している最中は自らの構造を変化させるが、反応が終了すれば元の構造に

戻る。そして次のカルボン酸をアルコールに変換する仲介をする。触媒はこのようなサイクルで化学反応を行う。

現状では、このサイクルを100回くらい回すことができる。しかし何サイクルも反応を繰り返すうちにどうしても劣化し、やがて壊れてしまう。1つの触媒で1,000個、1

万個のカルボン酸をアルコールに変換できるまで活性を上げないと工業化は難しい。

「めざすのは不老不死の触媒です。劣化を防ぐカギとなるのは触媒の構造の安定化。どんな形なら安定性を高められるのか、可能性をしらみつぶしに探っています」。

廃棄物が資源になる未来

扱いにくいカルボン酸をアルコールという「資源」に変えたことは、持続可能社会の構築にとって非常に重要な成果だ。

これまでの分子触媒ではサイズの小さいカルボン酸しか水素化できなかったが、斎藤さんが開発した触媒なら、大きいカルボン酸も水素化できる。食品廃棄物やもみ殻、木くずといったいわゆる「バイオマス」に大量に含まれる大きいカルボン酸の有効活用にも道が開かれたのだ。

斎藤さんにはさらにめざすべきゴールがある。カルボン酸以上に安定な化合物である二酸化炭素を資源化することだ（図3）。

「工場や発電所などで発生する二酸化炭素からカルボン酸を合成し、そのカルボン酸からアルコールを作るという流れを実現したい。そうすれば、開発した触媒はもっともっと生きてきます」。

すでに二酸化炭素からカルボン酸を作る研究に着手した。研究のポイントは「触媒」と「光」の組み合わせだ。

「熱で二酸化炭素をカルボン酸に変える現在の方法では、大量の廃棄物が出てしまいます。光をエネルギーとすれば廃棄物を出すことなく、二酸化炭素をカルボン酸にできます。何とか光を利用した実用的な方法を編み出して、産業界に提案したいのです」。

これまで化学は石油の利用法を研究することで社会に貢献してきた。今後は脱石油化学で貢献しなくてはいけない。「それが化学者の使命なのです」と強い決意を語った。

いつか枯渇してしまう石油に頼らず、豊富で再生可能な資源を活用する、そんな地球の未来のために、斎藤さんの挑戦は続く。

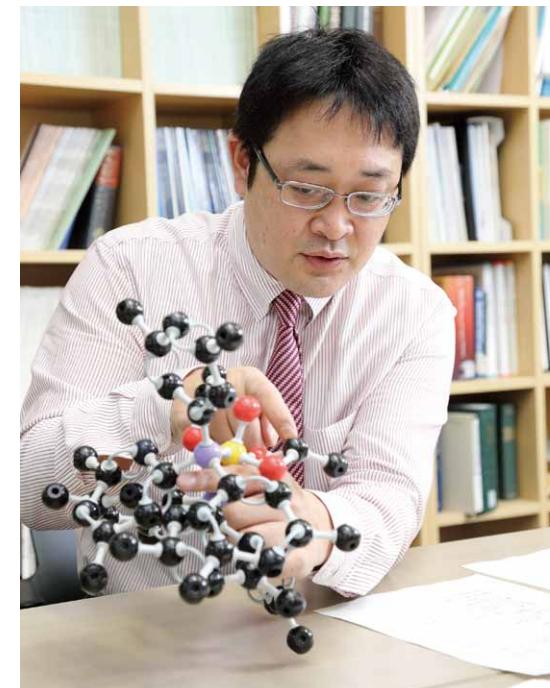
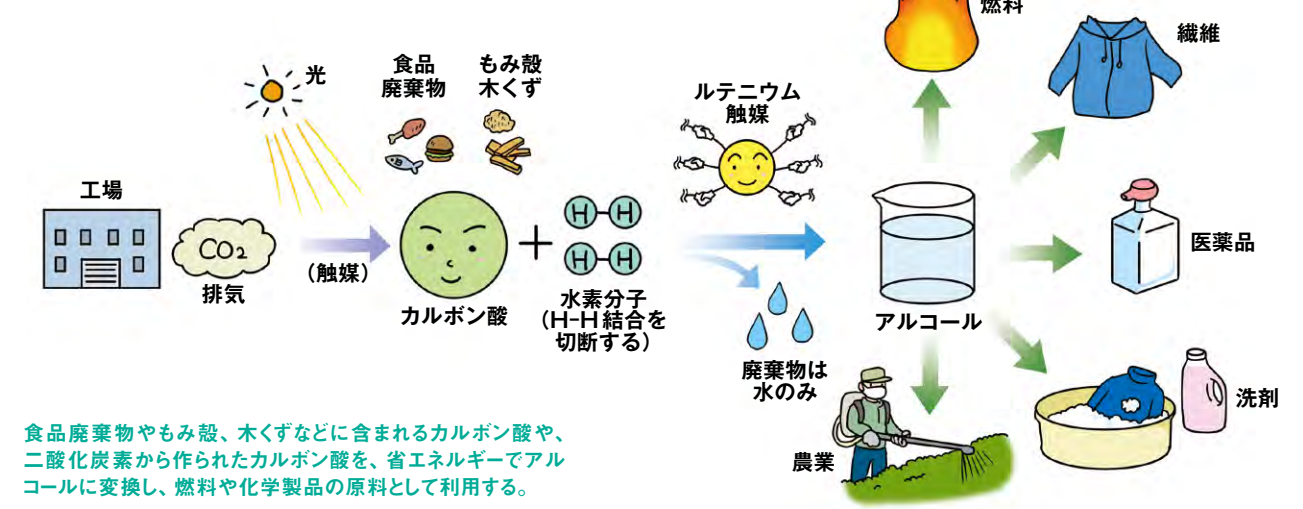


図3 二酸化炭素や廃棄物からアルコールを作る



食品廃棄物やもみ殻、木くずなどに含まれるカルボン酸や、二酸化炭素から作られたカルボン酸を、省エネルギーでアルコールに変換し、燃料や化学製品の原料として利用する。