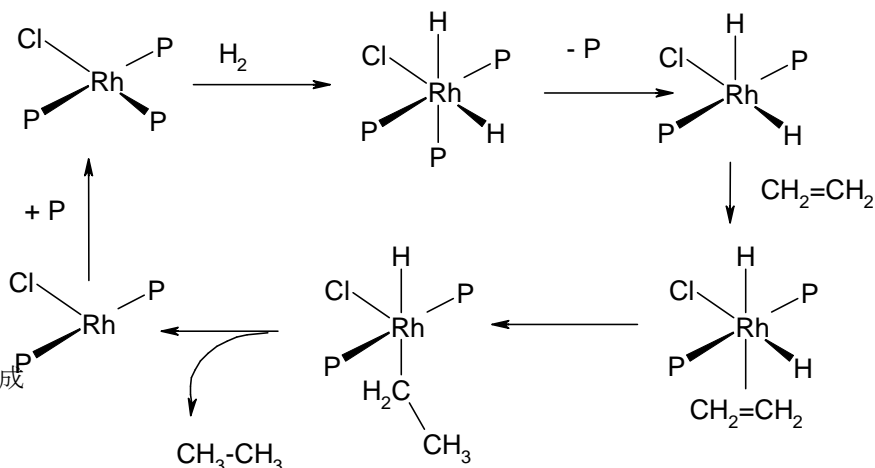
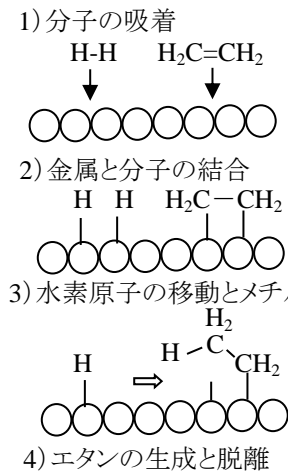


## 12 触媒反応とその機構

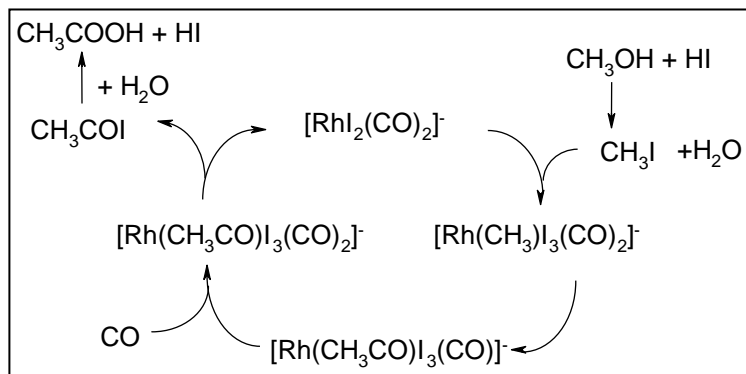
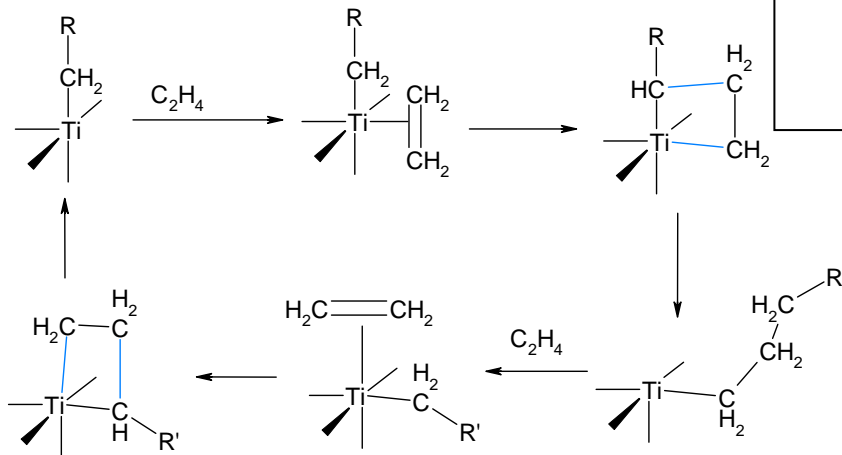
**定義** 均一系触媒反応 反応物と触媒がいずれも均一相にある反応(実際には溶液内反応)  
 不均一系触媒反応 通常触媒は固体。その表面で気体又は溶液の反応物が反応する。

**代表的な反応** 酸化的付加反応・還元的脱離反応・オレフィン等の挿入反応・β 脱離反応

### 例1 水素化反応



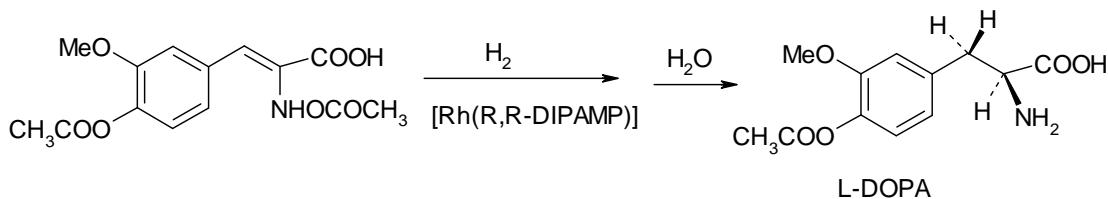
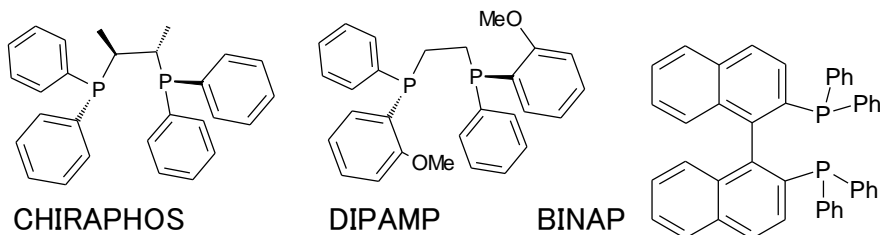
### 例3 チーグラール・ナッタオレフィン重合 ↓



### 例2 モンサント反応 ↑

### 例4 不斉触媒反応

不斉ホスフィン

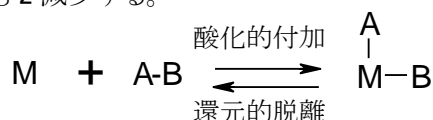


補足説明 触媒反応は均一系反応と不均一系反応に分類される。工業的な応用の観点から見ると不均一系反応の方が例は多いが、選択性が高いこと(望む反応生成物のみ作ること)や、反応機構の研究が比較的容易なことから、大学における研究としては均一系反応も非常に多い。ここでは主に均一系の触媒反応とそのもととなる有機金属特有の反応を見ていきたい。

## 有機金属に特有の反応

### 1) 酸化的付加反応と還元的脱離

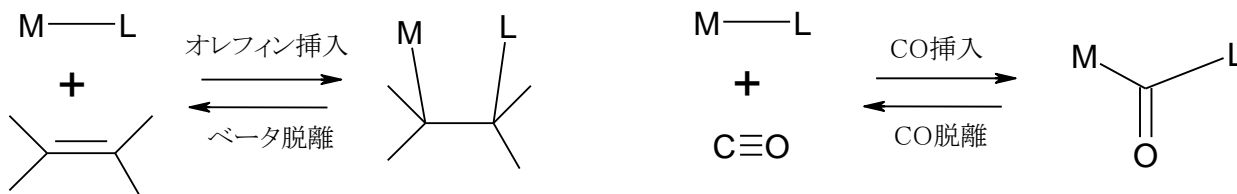
A-Bで表される分子(AとBは同じ元素でもよい)が、金属錯体と反応してA-B結合が切断し、AとBが金属に配位する反応。金属の酸化数と配位数がいずれも2増えるのが特徴である。その逆の反応が還元的脱離であり、金属の酸化数と配位数がいずれも2減少する。



A-Bの例としては、ハロゲン化アルキルR-X、H<sub>2</sub>、酸ハロゲン化物RCOXなどがある。

### 2) オレフィン挿入反応とβ脱離反応

オレフィンが金属-配位原子間に挿入する反応とその逆反応をいう。前者はオレフィンの二重結合にM-Lが付加する反応と見ることもできる。また、逆反応の際は、金属から数えて2番目の原子(β位)に結合している水素などが解離して金属に配位するのでβ脱離という。



なお、オレフィンの代わりに一酸化炭素などC=C以外の二重結合を持った化合物が挿入することもある(右図)。

これらの反応と配位子置換反応などを組み合わせて、多くの触媒反応の機構を説明することができる。

## 遷移金属錯体を用いる触媒反応の例とその機構

2010年には、Richard Heck、鈴木章、根岸英一の3人の先生方がノーベル化学賞を受賞されたことは記憶に新しい。これらの方々には鈴木-宮浦カップリング反応、根岸カップリング反応、ヘック反応などの開発で受賞されたのである。有機化合物の合成に多くの遷移金属化合物が触媒として用いられている。

例1 ロジウム錯体触媒による水素化反応(均一系反応) PはPPh<sub>3</sub>などのホスフィン配位子である。

図の左上のRh(I)化合物(4配位)から時計回りに説明をはじめ。

水素の酸化的付加反応により、クロロ1つとヒドリドが2つ配位した6配位のRh(III)錯体となる。[RhCl(H)<sub>2</sub>(P)<sub>3</sub>]

配位しているホスフィン1分子とエチレンが置換反応を起こす。(右下のRh(III)錯体)

オレフィンがRh-H結合間に挿入する。(5配位のRh(III)錯体が生成)

エタンが還元的脱離し、ホスフィンが配位して、もとのRh(I)4配位錯体に戻る。

なお、この反応は白金などの貴金属表面でも同様に起こる(左側の図)。水素H<sub>2</sub>は貴金属表面でH原子に解離し、金属表面に結合する。同時にエチレンも金属表面に結合し、二重結合が単結合になる。(2番目の図)

水素原子が配位オレフィンの方に移動し、エチル基が金属に結合したような状態になる。(3番目の図)

さらにもう一原子の水素もエチル基部分に結合してエタンとなって金属表面から離れる。(最後の図)

例2 モンサント法酢酸合成 やはりロジウム(I)錯体を触媒として用いてメタノールと一酸化炭素から酢酸を合成する反応である。ヨウ化水素を最初に反応させるが、最後の段階でヨウ化水素は回収され、再び反応に使われる。ヨウ化メチルの酸化的付加、COの挿入、そして還元的脱離による酢酸ヨウ化物(CH<sub>3</sub>COI)の生成という順で反応が進行する。

例 3 チーグラー・ナッタオレフィン重合（不均一系反応）ポリエチレンやポリプロピレンといった汎用合成樹脂の製造に広く使われている反応である。アルキル基が配位したチタンへのオレフィンの挿入反応が繰り返し起こり、ポリエチレン鎖が炭素2つ分ずつ伸長されていく。実際にはアルミニウムも共触媒として用いられている。

例 4 不斉触媒反応 野依良治先生は不斉触媒反応の研究でノーベル賞を受賞された(2001)ことでわかるようにこの分野は特に日本の得意とするところである。

不斉な化合物(光学活性な化合物、すなわち不斉炭素を持つ化合物のようにその化合物の鏡像が元の化合物と同じでないもの)を合成するためには、不斉な化合物を原料にするか、不斉な触媒を用いるなど合成途中で不斉な環境を利用しなければならない。不斉なホスフィン配位子を有する錯体触媒を用いるとこのことを達成することが可能で、多くの不斉なホスフィン配位子が開発されている。これらの中には **chiraphos** のように不斉炭素を持つもの、**dipamp** のように不斉リンを持つもの、**binap** のように立体障害に基づく不斉構造を持つものなどがある。(なぜ **binap** は不斉になるのか考えてみよう)

不斉合成反応の例としては、**L-DOPA** の合成をあげておく、これはパーキンソン病の薬で、**L** 体しか効かない。不斉炭素を持たない化合物を原料にして、水素化反応(水素の付加反応)を行うときに不斉触媒を用いると、水素化がある向きにしか起こらない。この後加水分解によって **L-DOPA** を得る。

これらの例のほかにも、鈴木カップリングやヒドロホルミル化反応をはじめ多くの反応系が開拓されているので反応機構を調べてみるといいであろう。