

理化学研究所 ニュース

Oct.—1970

No. 25

触媒と触媒反応

——触媒とは——

窒素 N_2 と水素 H_2 を同じガラス容器の中で $300\sim 400^\circ C$ まで熱しても何の変化も起らないが、その中に少量の鉄粉を入れてやると二つのガスは反応してアンモニア NH_3 となる。その際鉄自体には殆んど変化がない。このようにそれ自体は変らずに化変反応を促進するものを触媒と言う。解媒は反応塔の中にかくれて平常われわれの目に触れることはないが、化学工業には不可欠でわれわれの日常生活にも間接に大きな影響を与えている。そのよい例は上述のアンモニア合成で、これは今世紀の初頭、Haberの創始したものだが、この合成工業があったからこそドイツは第一次世界大戦を決意したのだとさえ言われている。アンモニアがなければ、爆薬 TNT の製造はもっぱら南米からのチリ硝石に頼ることになるが、海軍力の劣勢なドイツはその輸送の安全を期し得なかったであろうから。アンモニアからは硫酸や尿素のような肥料も作られるが、米がとれすぎるといふ近年のぜい沢な悩みは、これら肥料の大量生産に支えられてのことであろう。第二次大戦後の石油化学の勃興とそれに伴うプラスチック製品の普及も触媒のおかげなら、最近にわかにかしましい産業公害の克服もまた触媒なしにはできないであろう。

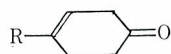
——触媒研究の困難——

触媒はこのように化学工業にとって極めて大切なものなので、各企業の研究所が先を競って研究をすすめている。あるいは新しい触媒の発見をめざし、あるいは既存触媒の改良をめざして。ところでこのような触媒探しは、未だに主として試行錯誤と研究者の“勘”に頼っていると聞く。どんな反応にはどんな物質が良い触媒となるのか、よくわかっていないからである。このように触媒の基礎理論の未熟なのは、触媒学者の頭の悪さだけではないように思う。触媒として用いられる物質は多岐にわたっていて、 $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ に対するヨウ素 I_2 のような簡単な気体分子もあれば、酵素すなわちコロイド状に分散した有機高分子もある。しかし工場で多く使われているのは、担体付金属や金属酸化物等の無機固体である。このような固体触媒の場合、触媒研究の難かしさは、第一に触媒作用が一種の界面現象であり、従って触媒活性や反応の選択性が、触媒として使われる固体全体の構造や物性だけでなく、その表面の性質にも影響されるところにあると思う。三次元に拡がった固体全体の性質よりも、二次元の表面を調べる方が一般にはより難かしいからである。もっとも表面の構造や性質さえ調べれば事足

りるのなら、電子顕微鏡とか低速電子線回折とかそれなりの手段はある。しかし触媒作用について研究する以上、われわれは表面上で起る化学反応をも知らねばならない。例えば反応にあずかる気体分子が表面のどんな結晶面あるいはどんな格子欠陥のうえのように吸着して、いかなる過程で生成分子に変わってゆくのか。できることなら触媒の物性や表面の構造とこのような反応過程を同時に観察したい。ところが一般に触媒を調べ易い条件下では反応は行ない難いし、反応の追跡が容易な条件下では触媒は調べ難い。かくして現状では触媒の研究は二つのタイプに分れがちである。触媒自体に対してはさしあたり目を閉じその上で起る反応の機構を精細に調べるものと、逆に反応機構を棚上げして触媒自体の物性や表面構造を明らかにしようとするものと。

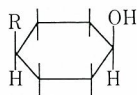
——当所触媒研究室での研究——

われわれの研究はこの二つの傾向の前者に属するもので、幾つかの触媒反応の機構を同位体を追跡子として明らかにしようとしている。まずケトンの水素化について話そう。われわれは近年置換基をもったシクロヘキサノンの水素化を種々の金

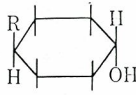


シクロヘキサノン

属触媒上で調べてきた。この反応の生成物シクロヘキサノール置換体にはシス型とトランス型の二



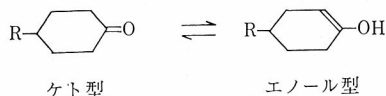
シス型



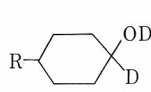
トランス型

つの異性体があるが、面白いことには、生成するシクロヘキサノールのシスとトランスの比は用いる触媒や溶媒によって大いに異なり、メチルシクロヘキサノンの場合、シス体の割合が40%から80%までも変る。これに対する原因の一つとして考えられるのは反応機構の反応条件による違いであ

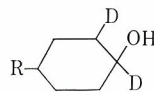
る。シクロヘキサノン置換体には、他のケトン同様、二つの互変異性体ケト型とエノール型があ



る。通常の条件下ではこの平衡は著しく左に偏っていて、例えばシクロヘキサノンの場合、エノール／ケトの比は 10^{-4} 程度にすぎず、エノール型は無視できる。しかし反応に関与するエノール／ケト比、言いかえると、エノール型から水素化される割合は無視し難いほど大きいことはないだろうが。単純な立体化学的推論によれば、ケト型がシス・アルコールだけを与えるのに対して、エノール型はシスとトランスを同等の確率で生ずると考えられる。従って生成アルコールのシス／トランス比が溶媒で異なるのは、水素化に関与するエノール／ケトの割合が溶媒や触媒で違うためかも知れない。このことを調べるには通常の水素 H_2 の代わりに D_2 を用いて水素化反応を行なうとよい。水素がケト型に附加するかエノール型に附加するかに応じて(I)または(II)ができるから、生



(I)



(II)

成アルコールの(I)と(II)の割合を測ってエノール附加とケト附加の割合を決めることができる。われわれは今必要な予備実験を終えて本番に入るところである。

その他われわれは金属錯体触媒によるプロピレンの水素化、 ZnO 上での CO と H_2 からのメタノール合成等についてもその反応機構を調べている。いずれはこれら反応機構の研究に平行して触媒自体の研究をも行ないたいと考えている。なお最後に当所には触媒研究室以外でも触媒に関して研究しておられる人々がいることを記しておく。

(触媒研究室主任研究員 田中一範)

— 研究余談 —

終戦前のウラン資源

飯 盛 里 安 (名誉研究員)

原子力時代となってウラン資源の確保が切実に論ぜられておるが、私共がウラン探しを始めたのは48年前の大正11年からであった。放射化学研究用のラジウム抽出が目的であった。処がそれから20年後になってこれがあの恐い原爆とのつながりになるうとは当時夢にも思っていなかった。その頃国内の踏査では目欲しいものがなかったので昭和9年から朝鮮へ探査に出かけ相当の収穫を得たのである。朝鮮では大きな川の河床砂は大抵幾分かモノズ石砂鉱を含有しており、また各地の砂金鉱床で廃棄される黒砂が著量のモノズ石や時として20%もウランを含有するサマルスキー石などを有含しておることが判明した。モノズ石は本来トリウム希土鉱物であるが微量成分として常に0.3%内外のウランを含有するのでウラン原鉱としても役立つのである。よって朝鮮各地で黒砂を買集め仁川、豊基および京城郊外の西水庫と3ヶ処に水簸選鉱場を置き、黒砂や河床海浜などで集めた重砂をここで再精選してから理研構内の半工業的実験室へ取寄せたのである。なお国内でも昭和11年に福島県水晶山でフェルグソン石、イットリア石、トロゴム石などいろいろなウラン鉱物を包含するちよとした鉱床を発見したので、その主産鉱物である鉄雲母約80トン程を取寄せ手選や水簸でウラン鉱物を濃縮して原料に供した。

処がその翌年支那事変が起り各種の希土類やトリウム製剤が強く要求されるようになり、続いて14年にはウランの核分裂現象が発見されると、も

うその翌々16年には早くも軍部から大河内所長宛に原爆の研究を依頼してきたのである。そしてその暮れに大東亜戦争が始ると間もなく私共の生産も急を要することになり、その筋の援助で足立工場、荒川工場を建設して専ら増産を企図したのである。そして仁科博士等が実際にウラン235の濃縮実験に着手されたのは昭和18年からであった。このような情勢になったので更に当時の技術院主宰南方特殊資源調査団にも室員を参加派遣していわゆるアマン（砂錫の残砂）をも取寄せたが、その4,500トンが神戸に入港したのが19年末であった。また国内では福島県石川郡和久および川辺の西地区を開掘すると共に朝鮮では軍部と総督府との支援で黄海道の菊根鉱山に新たに人夫百数十名を投入して黒砂採集だけを目的としたやや大規模の採集を決行した。このようにして私共もいつの間にか原爆研究の渦中に巻き込まれていたのである。その頃工場には未処理の原鉱が可なり多量に集積したが、いよいよこれからという処で終戦となった。しかしそれまでに軍部へ供出したのは重ウラン酸ナトリウムとして僅に数キログラムに過ぎなかったと記憶する。

昨今原子力開発関係の公団が専ら沈積地層の二次的ウラン鉱物を目標としておるのに較べて、終戦前には上記の如く主として一次鉱物だけを処理資源としていたのは現在のようにカーボンなど有力な探査装備がなかったことにもよるのであろう。

受託研究制度の紹介

当所の研究活動の一つに、民間企業など外部から委託されて行なう研究、いわゆる受託研究があります。これは当所の試験研究受託制度に基づいて行なわれるもので、これまでも多くの会社などに利用されていますが、今後さらに広範囲に利用されることを期待しています。

この受託研究は、外部の委託者からの申込みにより、委託研究テーマに対する当所の研究担当者、研究施設の適否などを検討し、委託に応じられる場合には、当所の試験研究受託規定に従って委託者と契約をかわし、研究を開始することになります。その契約の際には、次のような事項について取りきめが行なわれます。

1. (研究の受託料)その額は委託者と協議のうえきめますが、原則として研究実施に要する経費と報酬の合計額となります。
2. (報告と機密保持の義務)当所は研究の経過や結果は遅滞なく委託者に報告し、また研究上の機密事項は他者に漏らさない義務を負います。
3. (研究生、補助者の受入れ)研究遂行上必要な場合には、委託者が派遣する職員を研究生、研究補助者として受け入れることもできます。
4. (特許権等の扱い)研究により発明考案が生れた場合には、特許など登録を受ける権利は当所に帰属し、その実施権は委託者が優先的に有するという扱いを原則としています。

なお、当所には受託研究とは別に、民間企業などの職員を一定期間一定費用研究生として受け入れ、研究または技術修得のため必要な指導を行なう委託研究生の制度があります。

(本件に関する業務は普及部普及課が取扱っています。)



特殊法人

当理化学研究所は特別法に基づいて設立されている特殊法人であるが、最近特殊法人について世間の批判が強い。

もともと特殊法人は端的に言えば、官庁の良い点と民間の良い点を取り入れた機関という特色を出そうとして考えられたものであろうが、その期待どをりの運営が行われず、逆に官庁の悪い点と民間の悪い点とが出ている——特に官庁の悪い点ばかりが出て来たといわれる。その批判にしばらく耳を傾けてみたい。

- 変化する環境に適応できず、過去の延長線上を歩いている。

- 民間と比べて倒産の心配がないことなどから経営が放漫となり、非効率である。
- 管理は不在で、成果に対する関心度も薄い。
- 組織、定員管理は硬直し、拡大欲だけが強い。
- 序列へのこだわりを持ち、縄張り争いが強い。

当理化学研究所は特殊法人になる以前から栄光ある伝統を持つ母体があり、各人の才力量は優秀でその精神を引継いでいる。

しかし、組織制度として現体制をとる限りは、特殊法人に関するこれらの批判に当面せざるを得ないであろう。いや、もう当面しているのかも知れない。

(監事 山本松夫)