

目 次

まえがき..... 鎌 田 仁...i

1 酵素的機能をもつ有機触媒.....田 伏 岩 夫...1

1 酵素的機能をもつ有機触媒の意義と必要性.....2	——低次機能から高次機能への飛躍.....17
1.1 化学工業再発見への道.....2	3.1 酸または塩基触媒——その低次機能触媒としての挙動.....17
1.2 天然に優る人工を求めて——天然自然は最高至適の系でありうるか.....3	3.2 共役型触媒——その酸・塩基2分子協同作業の特徴.....22
1.3 生化学と有機化学の融合——酵素機能を追求して.....5	3.3 高次機能多官能性触媒および複雑触媒系——高次機能発現の要因.....25
2 酵素機能——機能発現の要因.....7	4 酵素的機能をもつ有機触媒のデザインと合成.....30
2.1 種々の酵素系の分子レベル, 電子レベルでの理解.....7	4.1 デザインの基礎.....30
リゾチーム/リボヌクレアーゼ/パバイン/サブチリシン/カルボキシペプチダーゼ/乳酸脱水素酵素	4.2 機能の向上——高次機能の発現.....31
2.2 加水分解酵素の作用概念——キモトリプシンを中心に.....11	4.3 酵素型触媒デザインの一つの考え方としての, とり込み点と反応点の独立性の仮定.....32
2.3 加水分解酵素の機能発現の要因——キモトリプシンを例に.....13	4.4 酵素型触媒デザインの実例.....33
2.3.1 電子共役シフト.....13	4.4.1 金属触媒によるとり込み.....34
2.3.2 立体環境規制による特異性の発現——とくに疎水ポケットの機能.....14	4.4.2 包接化合物によるとり込み.....35
2.3.3 静電的環境に依存する機能.....16	4.4.3 ミセルによるとり込み.....37
3 有機反応(有機合成)における触媒	4.4.4 共役電子シフトを有効に行なわせるためのデザイン.....39
	4.5 高次機能酵素型触媒への道.....40
	文 献.....42

2 遷移金属錯体触媒の反応機構.....山 本 明 夫...45

1 はじめに.....46	2.3 オレフィンの線状高重合と低重合.....50
2 錯体触媒によるオレフィンの接触反応.....46	2.4 オレフィンおよびジエンの環化低重合と環拡大重合.....51
2.1 オレフィンの水素化.....47	2.5 オレフィンのヒドロホルミル化.....53
2.2 オレフィンの異性化と水素交換.....48	

2.6	オレフィンの接触反応のまとめ	54	3.2.2	金属-炭素および金属-水素結合へのオレフィンの挿入反応	68
3	錯体触媒反応の素反応	55	3.2.3	金属-炭素, 金属-水素結合の活性化に及ぼす Lewis 酸の影響	69
3.1	配位と解離	55	3.2.4	オレフィンの挿入と β -脱離反応の実例	70
3.1.1	リガンドの解離と配位	55	3.2.5	オレフィン以外の分子の挿入と脱離反応	72
3.1.2	プロトンの付加	56	(a)	N_2 の挿入反応	72
3.1.3	オレフィンの配位	57	(b)	CO_2 の挿入反応	72
(a)	オレフィン \rightarrow 金属の電子供与が支配的な場合	58	(c)	CS_2, SO_2 の挿入反応	73
(b)	金属 \rightarrow オレフィンの逆供与が支配的な場合	60	3.3	酸化的付加および還元的脱離	73
(c)	オレフィン \rightarrow 金属の電子供与と, 金属 \rightarrow オレフィンの逆供与の両方が π 錯体の安定度に影響する場合	63	3.3.1	水素分子の酸化的付加	73
(d)	オレフィン-金属 π 錯体の安定度に及ぼす金属の種類の影響	63	3.3.2	ハロゲン化アルキル, アリールの酸化的付加	74
3.1.4	オレフィン以外の分子の配位	64	3.3.3	還元的脱離反応	74
3.2	オレフィンの挿入および脱離反応	65	3.4	錯体上での転位反応	75
3.2.1	オレフィンの配位による金属-炭素および金属-水素結合の活性化	66	4	おわりに	75
			文	献	76

3 錯体触媒と固体触媒——化学結合論的アプローチ 齊藤 泰和 81

1	はじめに	82	3.2	オレフィンの金属イオン酸化	100
2	金属錯体の化学結合	82	4	金属表面の触媒作用	111
2.1	エチレン錯体の物性と結合性	82	4.1	オレフィンの水素化反応	111
2.2	メチル錯体の物性と結合性	88	4.2	水素化分解と骨格異性化	116
2.3	カルボニル錯体の物性と結合性	92	4.3	金属表面上の吸着と反応	119
2.4	錯体の結合性と反応性	99	5	触媒予測への道程	121
3	錯体触媒と化学結合	100	文	献	124
3.1	オレフィンのメタセシス	100			

4 触媒工業化学——化学プロセスにおける触媒開発 清山 哲郎, 持田 勲 131

1	はじめに	132	3.2.3	量子化学的理解	145
2	均一触媒の不均一化利用	133	3.3	金属イオンの酸化還元機能	145
2.1	不均一化利用の利点	133	4	固体触媒反応における LFER	146
2.2	有機リン系高分子配位子により不均一化された触媒	134	4.1	δ_C LFER	146
3	均一触媒反応における δ_C LFER	137	4.1.1	構造鈍感パラメーター	147
3.1	均一酸塩基触媒反応	137	(a)	生成熱	147
3.2	金属イオンの触媒機能	137	(b)	電気陰性度	151
3.2.1	金属イオンの Lewis 酸触媒機能における δ_C LFER	138	(c)	その他のパラメーター	151
3.2.2	配位子の効果	142	4.1.2	構造敏感パラメーター	151
			(a)	速度論的パラメーター	151
			(b)	平衡論的パラメーター	153

(c) 触媒活性の領域解析	156	5.2.1 LFER による固体酸触媒, シリ	
4.2 δ_R LFER	157	カーアルミナおよびアルミナの触	
5 不均一触媒反応における LFER の進		媒特性の規定	165
展——複合 LFER と反応機構の解明	160	5.2.2 触媒反応試薬の変化と反応機構の	
5.1 複合反応における複数 LFER の利用		推移	169
——酸化反応における触媒の酸塩基性	160	6 おわりに	170
5.2 反応機構と LFER——接触脱離反応を		文 献	171
例として	164		
5 触媒反応装置に関する二, 三の問題	井上博愛		177
1 はじめに	178	5 触媒の劣化と再生	189
2 触媒反応過程とその反応装置	180	6 反応装置における圧力損失と触媒充	
2.1 固体触媒	180	填構造	191
2.2 液相触媒	181	6.1 単純多孔質触媒粒子充填層	192
3 固体触媒	182	6.2 複合多孔質触媒粒子充填層	193
3.1 境界移動抵抗	182	6.3 ハニカム型触媒反応装置	196
3.2 触媒粒子内の移動抵抗	184	7 触媒反応装置の熱的特性	197
4 液相触媒	186	8 おわりに	201
4.1 気-液接触反応系	186	文 献	201
4.2 液相触媒反応	188		
生合成へのアプローチ——遺伝子をモデルとする高次触媒	牧島象二		203
1 はじめに	204	して埋めるか	211
2 生合成が人工化できたら	204	4.1 生合成と人工合成のギャップ	211
3 生合成と人工合成の大きな相違	205	4.2 ギャップを埋めるためのフィロソフィ	
3.1 生合成プロセスの特徴	205	——	211
3.2 生合成物質の分子的特徴	206	4.3 システム化された高次触媒の構想	212
3.3 パターンの合成——合成物質の情		4.4 高次触媒のその他の問題	215
報的特徴	207	5 最高次触媒として核酸ポリマーの再認	
3.3.1 ミクロパターンの合成	207	識	215
3.3.2 マクロパターンの合成	207	5.1 核酸ポリマー再認識の観点	215
3.3.3 虚パターンの合成	207	5.2 2重らせんはなぜ右巻きに限られるか	216
3.3.4 自他性を与える	208	5.3 新しい高分子課題——核酸ポリマーの	
3.4 機能の合成——合成物質の位相的特徴	208	酸性	217
3.4.1 思考機能	209	5.4 ポリペプチドの科学よりポリヌクレオ	
3.4.2 エネルギー機能	209	トイドの科学へ	217
3.4.3 制御機能と可変, 可逆特性	210	6 おわりに	218
3.4.4 生命の合成	210	文 献	218
4 生合成と人工合成のギャップをいかに			
ABSTRACTS			219