

理化学研究所 ニュース

Mar. 1970

No. 18

有機遷移金属化合物の化学 —新しい触媒を目指して—

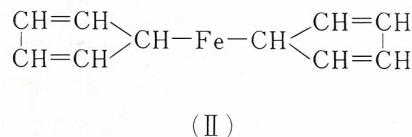
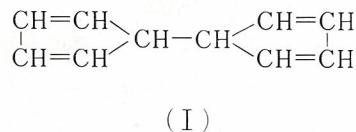
—有機金属化合物—

有機金属化合物とは有機基と金属からなる化合物であり、厳密には有機基を構成する主要元素である炭素と金属の間に直接の結合を持つものと定義されている。家庭の常備薬としてなじみ深いマーキュロクロームは有機水銀化合物であり、スピロヘーターに有効な医薬品として有名なサルバルサンは有機砒素化合物である。ガソリンのアンチノック剤である四エチル鉛や、多様な用途を持つシリコーンオイル、ゴムおよび樹脂なども有機金属化合物である。これらはいわゆる典型金属（あるいは非遷移金属）と呼ばれる金属を含むものであり、この種の有機金属化合物の歴史はかなり古い。たとえば有機亜鉛化合物は1849年に合成されており、有機マグネシウム化合物（グリニヤール試薬など）は1900年に発見され、有機合成化学上の広範な用途のために1912年のノーベル化学賞の対象となっている。

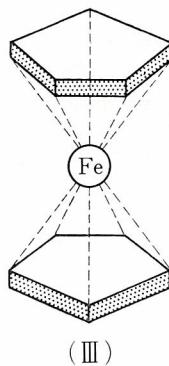
—フェロセンの発見—

典型金属の場合に対して、例えば鉄、コバルト、ニッケルなど遷移金属と呼ばれるグループの金属を含んだ有機金属化合物の場合、その歴史は比較的新しく、イギリスのPausonによる有名なフェロセンの発見に始まるところとされている。1950年、Pauson

はシクロペンタジエニルマグネシウムプロミド (C_5H_5MgBr) を無水塩化第二鉄の存在下にカップリングさせて化合物(I)を合成する目的で反応を



行ったところ、予想に反して、鉄を含んだ非常に安定な橙色の結晶を得た。Pausonがこれに与へた構造は(II)であったが、鉄と炭素の間が単に電子対結合（共有結合あるいはπ結合ともいう）よりもなるものを考へるには、このものはあまりにも安定にすぎることに疑問を持った他の研究者達が詳細に研究し、鉄が二つの五員環にはさまれたサンドイッチのような全く新しい構造(III)をもつてることを明らかにした。五員環がベンゼン環のようないわゆる芳香族性の反応を示すことから



ベンゼンにちなんでフェロセンと呼ばれるようになった。典型金属では有機基との結合が単に金属と炭素の間の電子対結合よりもなるのに対し、遷移金属では有機化合物の二重結合などのいわゆる π 電子系と新しい形式の結合(π 結合)を作り得ることがわかったところにフェロセンの発見の大いな意義があるわけである。これを契機として有機遷移金属化合物の合成例が増加し、研究者も飛躍的に増加するようになり、無機化学と有機化学の境界領域として新しい分野を形成することとなったのである。

一有機遷移金属化合物と触媒一

フェロセンの発見に前後して、遷移金属の化合物を触媒として用いる二つの有名な反応が見出されている。一つは第2次大戦中、ドイツで発見された高圧のアセチレンを用いる合成反応(Reppé反応)であり他は1953年に発見され、後に1963年度ノーベル化学賞の受賞者二人を出すことになったエチレンやプロピレンなどの低圧重合法(Ziegler法)である。いづれも工業的に重要な反応であり、その触媒作用の解明に関する研究が精力的に

行なわれるようになって、必然的にフェロセンに始まる有機遷移金属の化学に結びつくことになった。触媒反応の機構を説明するために推定されていたに過ぎなかったような遷移金属と有機化合物よりもなる化合物が、現在では実際に単離されるようになり、その構造や性質の研究を通じて、さらに新しい特異な触媒作用を持つ化合物が合成されたりするようになってきた。

一理化学研究所における有機金属化合物の化学一

当所ではすでに1940年前後に有機錫化合物に関する研究が原田多市博士により精力的に行なわれたことがあり、その業績はこの方面の先駆的な仕事として国際的に高く評価されている。その後この分野の研究は殆んど行なわれていなかつたが、2年前から有機合成触媒の開発を目指して、有機遷移金属化合物に関する研究が有機化学第一研究室において始められている。テーマの一つは重合触媒などに関係の深いアルキル遷移金属化合物に関するものである。遷移金属に直接に電子対結合している有機基の特異な反応性が研究されている。もう一つのテーマは一つの分子中に二つ以上の異なる遷移金属を含む化合物を合成しようとするものである。このような化合物を触媒として用いると单一金属の化合物では見られない特異な触媒作用が現われるのではないか。これは今のところわれわれの夢にすぎないが、二、三の新しい化合物が得られるようになり、目的に向って一步を踏み出したものと考えている。いづれにしても有機遷移金属化合物の化学は歴史の浅い、まだまだ謎の多い研究分野である。研究に大きな期待をよせつとり組んでいる。

(有機化学第1研究室主任研究員 山崎博史)

☆理研シンポジウムのお知らせ☆

3月には次のシンポジウムが開催されます。ふるって参加してください。(図書・発表課編纂係担当)

◆テーマ γ 線スペクトロメトリーにおけるデーター処理

とき 3月26日(木) 10時~17時

ところ 当所大和研究所会議室

講演者 古田島久哉(東北大工), 石原正泰(東大原子核研), 富永洋(原研大洗研)

馬場宏, 河原崎雄紀(原研東海研), 井上多門(東芝総合研), 岡野真治, 加藤武雄(理研)

結晶の格子欠陥の話

— 瑕のあじわい —

二種類の気体同志、あるいは液体同志を混合させることは、水と油のような例はあるにせよ、一般には容易なことである。それでは二種類の固体を混合させるにはどうするか。両方を溶かした状態で混合させてから固めればよい。(固体の状態はどうしても混りにくいというものは固める段階で二つに分れてしまう場合もでてくるのだが。)

固体同志の場合、溶かした状態を経なくとも固体のまゝで混合させることもできる。方法は話としては簡単で、二種の固体を接着させて(といつても接着剤などは使わずメッキなどの方法で直接つけて)そのまゝ放置すればよい。もっとも常温では混合速度が非常に遅くて百年河清を待つことになるから、速度を増そうと思えば温度を上げてやらねばならない。温度をあげるというのは固体を構成している原子の熱振動を盛んにして動きやすくしてやることであるから、いわば一種の攪拌操作といえよう。

ここで固体のなかでも結晶に話をかぎる。結晶は原子が規則的に配列してつくっているもの、いいかえれば、空間格子の格子点上に原子が配置されたものである。二種の原子が混合してゆく場合、当然多くの原子がある格子点から他の格子点へ位置を変えねばならない。こうした変位の機構として種々のものが提案された。例えば、原子が格子間隙を通り抜けて動く、あるいは原子が直接に位置を交換し合う、等々。しかし理論と実験の両面から、もっとも一般的には空孔の存在を媒介として原子の運動が起ることが明らかにされた。

空孔とは原子が存在していない格子点のことであり、空格子点とも、原子空孔とも呼ばれる。もし結晶中に空孔が存在すると、それに隣り合った格子点の原子が空孔の位置にうつってその原子がそれまで占めていた格子点が空孔になる、という過程が比較的容易に(つまりエネルギー的に無理なく)起り得る。こうした過程が積み重なると、空孔が位置を変えた数だけ原子移動も起つことになる。結晶が‘結晶構造’を持つのは原子が格子を組む方がエネルギー的に安定になるからであるが、統計力学によれば完全な格子を組むよりも

温度に応じて適当な数の空格子点を残して格子を組む方がより安定になる。したがって現実の結晶は多かれ少なかれ空孔を必ずしも含んでおり、その‘運動’という形で固体のまゝでも原子の移動が起るのである。

空孔は格子欠陥としてもっとも単純な形のものであり、格子間原子(名前通りのもの)、不純物原子などと合わせて点欠陥と呼ばれている。格子欠陥にはこの他に線欠陥や面欠陥もある。いずれも結晶構造が局所的にくるったものであるが、そのくるい方は決してたらめなものではなく、はっきりとした特徴によって整理・分類されるようになっており、それゆえに格子欠陥論という学問分野が成立するのである。

例としてあげた原子の移動のしかたは固体内拡散とよばれるものであるが、他にも結晶の塑性変形など結晶内での原子の運動によって生ずる現象のほとんどにおいて、いずれかの格子欠陥が決定的に重要な役割を演じている。と同時に、結晶の物理的性質のうちには格子欠陥が存在しているだけで大きく異なるものがある。例えば完全結晶であれば透明な物質が、格子欠陥が存在すると着色する。こうした格子欠陥は色中心と呼ばれるが、イオン結晶中の空孔はその代表的なものである。着色は、空孔が結晶中の電子を捕える力を持っており、その際電子の持っていた余分のエネルギーを光の形ではき出させるために起る。

格子欠陥は結晶にとって決してうとましいだけの存在ではなく、むしろその性質を豊かにさせる役を果している。今日の物性論の対象とするところには格子欠陥の働きを考慮に入れねば説明できない現象が非常に多くあり、ために格子欠陥を役者に、母体の結晶を格子欠陥が演技する舞台に見立て、話をする人もいる程である。だが、それぞれの格子欠陥の特性を良く理解し、それらを舞台監督である我々の思いのまゝに動かすには、出来得るかぎり完全な結晶をつくり、かつそこにのぞみの格子欠陥だけを入れる、という技術が必要である。瑕のあじわいは、瑕つけられるものの完成度が高いほど大きいのである。

(金属物理研究室研究員 坂入英雄)

—海外だより—

オタワ便り

清水忠雄（マイクロ波物理研究室研究員）

カナダの首都オタワは人口僅か30万人の美しい公園都市です。オタワとはインディアンの言葉で川の集まる所という意味だそうですが、北からケベック州を南下して来るガチーノ川と南からオタワ市内を縦断して北上して来たリドー川が、ここでオタワ川に合流します。

このリドー川がオタワ川に流れ落ちる滝のわきに、National Research Councilの建物があります。ここにはPure Physics, Pure Chemistryの一部, BiophysicsのDivisionしかなくNRCの本拠はここから数マイル離れたところです。そこにはAdministration Centerを始め、Applied Physics, Applied Chemistry, Radio and Electronical Engineering等々、それぞれのDivisionの大小40程の建物が建っています。

私達が属しているのはPure Physicsの中の一つのsection, Dr. Herzbergに率いられるSpectroscopyのGroupです。20人程のScientistと10人程のTechnicianからなるかなり大きなグループで、これが丁度一つの研究室の様な機能を持ち、研究予算、討論、セミナー、machine shopの使用、リクリエーション等すべてこの単位で行なわれます。このグループは、分光学の分野では、世界でも第一級と言われるだけあって、その構成もインターナショナルです。

夏期にはVisiting Scientistとして各国から来るために、グループは急に膨張します。

研究予算の規模や分配方法についてはよく解りません。我々がお客様であるという為ばかりでなく、大部分のスタッフでも同じことだそうです。それでも、自分で去年使用した額や、人の話などから判断すると一人の研究者につき1万ドル位のようです。



The Japanese

本ニュース第15号の本棚に、今から-昨年から数えてであるが-100年前に“Nature”が発刊されそれに当時の日本を書いた記事があることが紹介されている。

さて、その記事であるが、正確には創刊年の12月16日号にあり、標題は“The Japanese”となっている。著者はJ. A. Chessarとなっているが、内容はスイスの外交官M. Aimé Humbertの日本滞在記によったものようである。日本の風土、宗教、政治、風俗、習慣などが要領よく紹

テクニシャンには非常に優秀な人が揃っています。分光器でも、レーザーでも自分で設計し組立て、運転から測定までしてしまう人もいます。とれたスペクトルから周波数を決定し、その結果をコンピューターにかけて解析をするテクニシャンが、またいるとなるとScientistは、一体、何をしているのか？という疑問が湧いてくる程です。楽しい学問的な雰囲気、豊富な研究費、研究資材、優秀な研究補助者層の存在等々、ここに来た時には、まさに科学者の楽園だと感じたものです。

Dr. Herzbergとこの話をした所、“確かに数年前まではNRCは科学者の楽園と呼ぶにふさわしい状態だった”という意外な返事が帰ってきました。現在、NRCの科学者が直面している困難は、数年来のNRC予算の凍結という問題もさることながら、研究成果を審査し、重点的に予算を配分しようとするbureaucracyによる統制のsystemが作られようとしていることです。

科学者達のこの問題に対する態度は次のDr. Herzbergがある公開の席で行なった演説に要約されるでしょう。その論旨は……科学的成果が将来どの様に役立つかを予測するのは、Faradayの電磁誘導、Rutherfordの核エネルギー、Townesのメーザー、レーザーの発見等の例でもわかるように、科学者自身にさえできないことだ。方向づけられた研究により、従来の技術の改良はできようが、著しい進歩というものは、基礎科学の分野から往々にして、生れることは歴史をみてても明らかである。研究統制により僅かなお金は節約できようが、繁雑な事務的仕事のために貴重な科学者の時間を多く失なうことになる。これが差引き国家的な損失になることに気付くべきである。……となります。

オタワは寒い日には、すぐに-20°F位になります。駐車場には川からの風が吹きつけていますが、Chilling effectが加わり風速が15MPH位だとeffective temperatureは-60°F (-51°C)という脅威的な数字になります。

介されているが、これによって初めて日本を知った西洋の知識人も多かったに違いない。

Fusiyama, hara-kiri, 仏教、神道、茶屋遊び、風呂屋、地震、sakiなどが珍らしげに紹介されており、今日でも西欧人の持っているいわゆる“日本的”なイメージがこういう記事を通して植えつけられていたことが容易に想像される。

最後に最近の事件として、“MikadoがTycoonの職を廃したこと”が記され、やがて“日本も進歩した国になるであろう”と結ばれてはいるが、この東洋の小国が100年後の今日、科学技術の面だけとっても、世界のトップレベルとなるまで成長するとは、この著者も予想できなかったに違いない。
(K. M.)