

# 理化学研究所 ニュース

Mar. 1986

No. 85

## 金属クラスターの化学

### はじめに

1960年代の初めごろ、アメリカ化学会誌に四角錐や正八面体の金属骨格を持った奇妙な化合物がときどき現れることがあった。せいぜい2個程度の金属を含む化合物しか知らなかったわたくしにはたいへん魅力的な化合物に思えたものである。それが金属クラスターである。金属クラスターはデザイン合成することが難しく、一般に偶然の産物でしかなかったことと、構造決定がX線回折法によらざるをえないという技術的制約のためにその進歩が遅れていたが、最近になって活発な研究が展開されるようになってきた。わたくしどもの研究室でもこの分野に興味をもって研究を進めつつあるのでその一端を紹介することにする。

### 金属クラスターとは

“少なくとも三つ以上の金属からなり金属-金属結合を含む多面体をつくる分子またはイオン”であると定義されている。具体的な例を図1に示す。

一見してわかるように主として三角形を基本とする多面体で、その外側が一酸化炭素、水素、そ

の他の有機配位子でおおわれている。配位子が一酸化炭素である場合が最も多く、この種のクラスターを金属カルボニルクラスターという。4はその大きさが $8 \times 11 \text{ \AA}$ であり石油の改質触媒として工業的に使われている不均一系白金触媒と同程度である。5は配位子の一酸化炭素や水素を省略し金属骨格だけを示したものであるが構造既知のクラスターのうちで最も大きく、6個の白金よりなる八面体が骨格の中心に位置していることがわかっている。また1のように多面体骨格中に炭素など非金属元素を含んでいる包蔵型といわれるもの、5のようにその骨格が数種の異なった金属で構成されている混合金属型のものなども数多く知られている。これらのクラスターを作る金属の酸化数は0あるいはそれ以下で8族遷移金属の場合が多いのが特徴である。

これに対して希土類元素やモリブデン、ニオブなど前周期遷移金属のハロゲン化物や硫化物よりなるクラスターも知られている。正八面体を基本骨格としているが配位子であるハロゲンや正八面体骨格の稜を共有して一次元あるいは二次元のボ

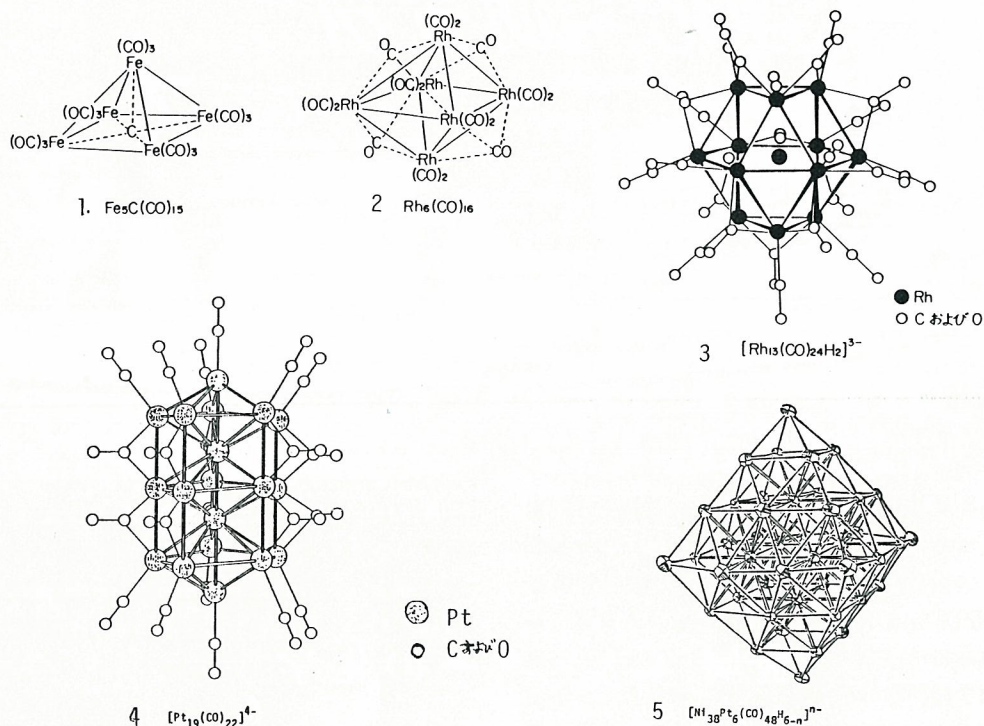


図1. いろいろな金属カルボニルクラスター

リマーとなり不溶のものが多い。これらのうち、 $\text{MMo}_6\text{S}_8$  ( $\text{M}=\text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Li}$ ) の組成を有するものは chevre phase とよばれ、その優れた超電導性のために注目されている。

$\text{Sn}_9^{4-}$  や  $\text{Sb}_7^{3-}$  など典型金属よりなる陰イオン性のクラスターも知られている。配位子を持たない裸の特異なクラスターである。

金属間に結合がなく、先に述べたクラスターの定義から少しはずれるが、金属とイオウよりなる  $\text{M}_4\text{S}_4$  を骨格とする方位体型の化合物もクラスターの仲間に入れられることがある。窒素固定酵素のフェレドキシンなどに含まれる生体内の電子伝達を担う重要な部分がこの種のクラスターであることが知られている。

#### 金属クラスターと触媒

もう一度、金属カルボニルクラスターの構造をみてみよう。3ではその金属骨格が六方最密充填型(hcp)金属結晶の(111)面の第一層の3個、第二層の7個とさらに続く第三層の3個の金属の部

分だけを切り出した形になっている。また、5は立方最密充填構造(ccp)になっている。このようにクラスターは配位子で包まれた微細金属結晶片とみることができる。クラスターと金属結晶の類似性はそれだけではなく、配位子と金属表面吸着種の関連にもみられる。例えば、一酸化炭素の結合のしかたは1~4にみられるように末端、稜、面の3種類があり金属表面での化学吸着のしかたと同じである。また、配位子は動きやすく、3では一酸化炭素が骨格の表面を、水素は内部を動き回っていることが核磁気共鳴を用いて明らかにされている。この点でも金属表面での吸着種の挙動と似ていることになる。このような類似性のために金属クラスターは特に触媒化学的に注目されている。

すなわち、金属カルボニルクラスターは可溶性であり、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトルやX線結晶構造解析などの豊富な分子レベルでの研究手段が使えるために、研究の比較的



困難な不均一系金属触媒反応における吸着種の反応の過程を理解するためのモデルとして役立つと思われるからである。また、可溶性の単核金属錯体触媒では実現できないタイプの不均一系金属触媒に独特な工業的に重要な反応、例えば、一酸化炭素と水素から炭化水素を得る反応(Fischer-Tropsch反応)などを、より高選択的に実施できる触媒として用いられないかという期待もある。さらにまた、これまでに知られていない全く新しいタイプの金属クラスター独特の触媒反応を発見できる可能性への期待もある。これまでに金属クラスター骨格上での一酸化炭素の還元を始め、様々な有機化合物の反応が調べられ不均一系金属触媒モデルとしての役割は十分に果しているといえる。しかし、触媒としての応用についてはあまり成功しているとはいえない。それはクラスター骨格が反応条件下で壊れやすいため、これを克服することが目的を達成するために不可欠である。

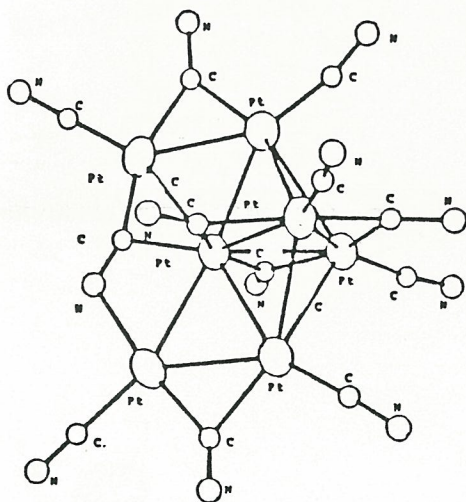
クラスターを均一系触媒としてでなく不均一系の高分散型担持金属触媒の調製に利用しようとする研究も盛んに行われている。従来法よりも金属

の分散度、粒径の均一度に優れ比較的高い反応選択性を示すものが得られている。特に混合型金属クラスターは担持合金触媒の調製手段として優れた特徴を発揮し注目されている。

#### 理研における研究

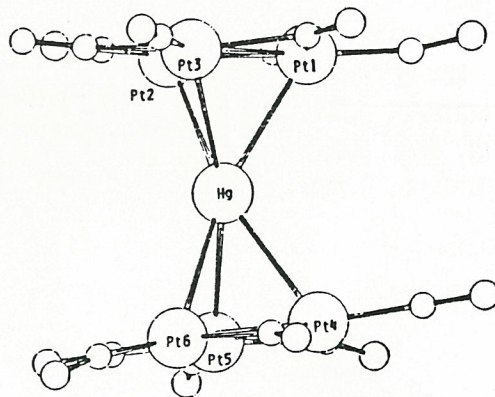
有機化学研究室では以前から一酸化炭素と等電子的な化合物であるイソニトリルの化学を研究している。これを配位子として用いることによりいくつかの新規なクラスターの合成に成功した。例を図2にあげる。

6は7個の白金からなるクラスターであり、7は二つの三角形の白金クラスターが水銀をサンドイッチしている珍しい形のものである。これらの白金クラスターも骨格が壊れやすくクラスター触媒としての特徴を発揮するに至っていない。われわれは、このような新規なクラスターの合成以外に、いろいろな手段でクラスターの関与する新反応の開発を試みている。たとえば、ロジウムクラスター、2は一酸化炭素雰囲気下、高温ではクラスター骨格を保持しやすいという事実に基づいて反応を行い、次のようないくつかの新触媒反応



6  $Pt_7(CNR)_{12}$

(Rは省略してある)



7  $Hg [Pt_3(CNR)_6]_2$

図2. 白金イソニトリルクラスター





## 理研シンポジウム開催予定表

理化学研究所では、学界、産業界で注目を集めている研究課題についてシンポジウムを開催し、関連分野の研究の発展と、研究成果の普及に努めております。昭和61年11月までの開催予定は次のとおりです。所外からのご参加をお待ちしております。なお、開催日は変更されることがありますので、あらかじめ下記あてご確認下さい。

理化学研究所 図書発表課

電話0484-62-1111 内線2392, 2393

	テ　　マ	担当研究室	共催予定 (交渉中を含む)	開催 予定日
1	極限構造の制御とその応用	生体高分子物理		5/12
2	けい素の光化学とその応用	触　　媒	日本化学会	5/15
3	研究を支える技術	技　　術　　部		5/23
4	第5回「有機合成化学の新展開」	有　機　合　成　化　学	日本化学会 日本薬学会 有機合成化学協会 日本農芸化学会	7/29
5	高LET放射線の生物利用の機作	放　射　線　生　物　学	放射線生物学東京談話会	7月
6	International Seminar on Dynamic Processes of Highly Charged Ions	原　子　過　程	仁科記念財団	8/21 ～24
7	第7回「非接触計測と画像処理」	情　報　科　学		9/19
8	第3回「新しい表面の創成と特性評価」	摩　擦　工　学	日本潤滑学会 応用物理学会 精密工学会	9月中旬
9	高エネルギー重粒子測定技術	宇　　宙　　線		11月
10	触媒理論とその応用	触　　媒	触媒学会 日本化学会	11月
11	新しい光応用技術	光　学　計　測	応用物理学会 光学懇話会	11月
12	原子核の回転とその摂動	放　　射　　線		11月
13	非平衡開放系の問題としての核分裂及び核融合	サイクロトロン	基礎物理学研究所	11月
14	第7回理研腸内フローラシンポジウム「腸内フローラの代謝」	動　物　薬　理		11月
15	第4回ライフサイエンスシンポジウム「遺伝子の発現・制御機構」	分　子　腫　瘍　学		11月



## 素人から見た研究の言葉

私が理化学研究所で担当してきた仕事の内、研究費の予算要求、研究報告書の作成、研究成果のプレス発表などでは、研究者が書いた文章を基に、専門外の人達に理解できるような資料を作る仕事が大きなウェイトを占めている。このような仕事をしてきた間に、研究者の使う言葉について感じたことを2、3述べてみたい。

研究者の文章でよく見掛けるのは、抽象的表現が多いため必要以上難解になっていることである。余談だが、一般に学歴が高いほど、また女より男の方が抽象的表現を好むそうである。「変形した原子核の空間対象性からくる量子数シグネチャの顕在化現象」などという表現は、素人にはすんなり頭に入りにくい。

もう一つ気になるのは受身の表現の多いことである。普通なら「……を観測した」とか「……について計算した」などと書くと思われるところを、「……が観測された」「……が計算された」などと、観測されたり計算されたりしたことを主語にして書いていることが多い。これは多分英語で論文を書くときの表現の習慣が現れているのだと思う。

私達が苦労することの一つは、研究者の間で頻繁に使われ、相当一般化していると思われる言葉でも意外に辞書に載っていないことである。例を挙げれば、「生体活性」という言葉の使われる範囲など正確な意味を知ろうと思って、生物学辞典、理化学辞典、科学技術用語辞典、広辞苑など調べられるだけ辞書を調べたが、どれにも載っていなかった。また、材料の表面に対して他の立体

的部分を示す(のだと思う)「バルク」という言葉も非常によく使われているが、専門的辞典から広辞苑までどの辞書にも記載されていなかった。これらの言葉は、専門家にとっては辞書に載せるほどの言葉ではないのかもしれないが、それなら広辞苑ぐらいには載っていてもよさそうな気がする。

同じ言葉で学問分野によって書き方が異なるのにも惑わされる。例えば、よく知られていることだと思うが、理学系の研究者は超伝導と書くところを、工学系では超電導と書く習慣があるので、私達が資料を作るときには、学問分野を見極めて言葉を選ばなければならなくなる。

外国語から翻訳された専門語の中には、一般の言葉とは異なった表現をしているものがある。このことは一般の人の科学技術ばなれに加担しているのではないであろうか。例えば英語の line には、言うまでもなく単なる「線」という意味のほかに直線という意味があるが、本来の日本語には直線という意味はない。ところが専門語では、非線型現象とか線型加速器など直線という意味に使っているのだから、素人に必要以上理解しにくくさせていると思う。

著者については失念したが、以前ある研究者が次のような意味の文章を書いているのを読んだことがある。

「日本の地球物理学のパイオニアである田中館愛橘博士が、今から約100年前に、当時欧米から導入された物理学の専門語の訳語を決めるとき、力、仕事、熱など極めて平易な言葉を使ったことがその後の我が国の物理学の普及に大きく貢献している。」

このことは、今後我が国の科学技術の底辺を広げてゆくのに参考になることかもしれない。

開発調査室調査役 葛西文夫