化学の分野の話題 II

笠井暢民

Nobutami KASAI: Remembering Early Activities in the Field of Chemistry II

1. はじめに

IUCr1972 の頃の我国の化学関係の結晶学的研究の重要と思われるトピックスについては、すでに中津和三、笹田義夫両先生によって紹介されている。

そこで、上記以外に化学の構造分野に関係するものとして、筆者は有機珪素化合物の結晶解析から始まった有機金属化合物の構造と機能の問題を取り上げ、さらに揺籃期の X 線小角散乱と高分子の微細組織の変化の研究について述べることにする。現在ではかなり珍しくなってきた初期の実態を少し物語的に紹介していきたいが、いずれも筆者と深く関係するもので、一人称的な書き方が混じり、手前味噌と御叱りを受けることであろうが、御許しを頂きたい。

2. 有機金属化合物の結晶解析

—構造と機能の解明—

我国での単結晶の結晶解析による有機金属化合物の結晶、分子構造の決定は有機珪素化合物に始まり、有機錫化合物を加え、さらに有機金属化合物へと大きく花開いていった。有機珪素化合物で初めて構造が明らかにされたものは、角戸によるジエチルシランジオール $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ を始めとするものであった。¹⁾

回折実験、構造解析の方法は戦時中出版の『化学実験学 V』の仁田、渡邊両先生による「X 線結晶解析法」²⁾ あるいは戦後の『実験化学講座 4 固体物理化学』に記載されている渡邊、斉藤、島田三先生の「結晶解析法」³⁾ とほとんど変わらない古典的なものであった。

回折データの収集は、京科社製、自己整流の組立式 X 線管球 (Cu 対陰極, 30 kV-7 mA) に同じく京科社製の半径 5 cm の振動、回転カメラをセットして、振動写真法により行われた。X 線源が弱かったので、現在と比べて大きな単結晶が使われた。因みに、ワイセンベルグ・カメラは当時大阪には仁田研究室に 1 台しかなかった。

逆格子を用い試謬法による単位格子の決定、逆格子に

よる各回折の指数付け、標準スケールと比較しながらの回折強度の測定の後、 L_p 因子の補正はもちろん手計算により行われた。他の原子に比べ珪素が比較的重いので、手計算による二次元パーソン合成から珪素原子の概略の位置が求められ、二次元フーリエ合成により炭素原子と酸素原子の位置が決められ、逐次近似により最終構造が決定され、非常に短い $-O-H \cdots O-$ の距離が見出された。

なお、有機珪素化合物については、1,2-ジメチルジシランジオールの脱水縮合四量体 $(CH_3)_8Si_8O_8$ など、さらには 1,1'-ビス (ペンタメチルジシラニル)-フェロセン $[\pi-C_5H_4Si(CH_3)_3Si(CH_3)_3]_2Fe$ などについての樋口、島田⁴⁾ の優れた仕事がある。

有機アルミニウム触媒によるアセトアルデヒドの立体特異性重合に関して、特にトリメチルアルミニウム-ベンズアルデヒド系触媒について、甲斐らはイソタクト・ポリマーを与える 2 つの錯体

(I) 触媒そのもの：

(II) 触媒-基質錯体：

及びアタクト・ポリマーを与える

(III) 触媒-基質-ルイス酸 (助触媒) 錯体：

さらに触媒活性の全くない

(IV) 触媒-基質-ルイス塩基 (阻害剤) 錯体：

の分子構造を決定し、それらの構造的特徴に、谷、安田らによって得られた化学的実験事実を参考に、アセトアルデヒドの立体特異性重合機構のスキームを提出した (図 1, 2 参照)。⁵⁾

1972 年より新しくなるが、大橋、笹田のコバロキシム誘導体の結晶内ラセミ化反応についての優れた業績がある。⁶⁾

【図1】 結晶解析により得られた4つの錯体，(I)－(IV)の分子構造．(Molecular structures and their reactions of four key substances, (I) - (IV) in the catalytic system of trimethylaluminiumbenzamide.)

図2 アセトアルデヒドの立体特異性重合機構、(II) → (V) → (VI) → (VII) → (Proposed mechanism for stereospecific polymerization of acetaldehyde, (II) → (V) → (VI) → (VII) →)

3. X線小角散乱事始め

1950～1951年の頃であったが、笠井、角戸、渡瀬は大阪大学工学部応用化学科で電鍍光沢ニッケルのX線の研究に従事しており、電鍍条件の変化による光沢ニッケルの結晶粒子の大きさを粉末X線回折の幅からJonesの方法⁷⁾により求め、光沢の変化との関係を検討し一応の結論を出していた。⁸⁾ 光沢ニッケルの粉末X線回折の測定には、当時扇町にあった大阪市立工業研究所から借用したシーラー管(Cu対陰極)を用い、高電圧発生用のトランスは工学部の精密工学科から借用した一次コイルと二次コイルの分離した古いタイプのものを用いていた。

確かに1951年の春頃であったか、1年ほど前に出版された三宅先生の本⁹⁾にX線小角散乱の記述があり、さらに数ヶ月程前に化学と工業に久保先生のX線小角散乱のかなり詳しい総説¹⁰⁾が掲載された。それらを見て、角戸、笠井の間でX線小角散乱でも結晶粒子の大きさを出せそうなので、これを上記電鍍ニッケルに適用し、これまで

のX線回折の線幅から求めた結晶粒子の大きさとを比較検討してみた面白い結果が出るかもしれない、本格的にX線小角散乱と取組んで見ようということになった。

さて、問題は当時の文献事情にあった。基礎的な A. Guinier の論文は 1939 年の *Ann. de phys.* に掲載されており、大阪大学理学部の図書館にあったのでよかったが、戦後漸く 6 年あまり経ってはいたものの、戦中、戦後の文献を見るのが大仕事であった。それでも、大阪の高麗橋の近くにアメリカ文化センターが開設され、USA 関係の専門書や学術雑誌類が無料で閲覧できるようになり、非常に楽になった。暫くすると、最新着のものを除き、少し古くなった雑誌の貸出が可能となり、なお便利になった。

話がそれるが、先輩の方々のお話によると、その少し前まではアメリカ文化センターは東京の日比谷にしかなかったもので、夜汽車で大阪を発って上京し、翌日は1日中アメリカ文化センターにこもり、読みたい文献はもちろん、研究室の仲間から依頼された文献を渉猟、筆写（わら半紙にカーボン紙を挟んで2、3部コピー）し、その晩の夜汽車で大阪に戻って、朝早く研究室に顔を出し、待ちかまえていた仲間筆写した文献を渡し、勉強をしたということである。

戦後の A. Guinier の文献については下手なフランス語で請求したところ、2, 3 ヶ月経って G. Fournet の学位論文まで入った多数の別刷が届き、一方、R. Hosemann や O. Kratky と連絡が取れ、それぞれ別刷が送られてくるようになり、どんどん仕事は進展していった。

一方、実験装置の方は上述の京科社製組立式X線管球（Cu対陰極、わずか3 kV - 7 mA）の1つの窓に、分光器の光学ベンチを配し、その上に第一、第二スリット、ビームストップ、X線フィルムを所定の間隔に並べ、光学軸を合わせた手作りのものが作成、使用された。数年後に、X線発生装置は理学電機株式製の回転対陰極（Cu）に変わったが、それでも電流量はわずか20 mAで、現在からは想像もできそうにない代物であった。

次は、手製のX線小角散乱装置のいわば分解能をテストするため、コラーゲンの長周期像の撮影であった。文献ではカンガルーの尻尾の腱が使われていたが、我国で、しかも戦後のあの頃では到底入手できないものであった。そこで、手軽に手に入る鶏の足の腱を使うこととなった。研究室近くの阪急百貨店で、開店と同時に地下の食料品売場の「かしわ」のコーナーに行って求めた。『スジだけですか?』と怪訝な顔をされたものの、実験に使うということで納得、竹の皮に包み、阪急の包装紙でくるんで渡され、『いくらですか?』、『お代はいりません。有難うございました。』と最敬礼してもらって研究室に持って帰ったという話がある。文献通り wet の状態で約 680 Å のコラーゲンの長周期像を観測することができ、自信をつけ、シリカゲル、カーボンブラックなどを試料にして、

文 献

図3 同一部位の広、小角X線回折同時撮影。(Simultaneous wide angle and small angle X-ray pattern measurements.)

中心部の散漫なX線小角散乱の基礎実験に入っていた。カーボンブラックのX線小角散乱については、同じ頃に井上勝也(東京大学)、永松一夫(当時、九州大学)、少し遅れて黒田晴雄(東京大学)の諸先生が研究に従事しておられた。

高分子試料については、角戸、笠井によるポリビニルアルコールのX線小角散乱¹¹⁾について、冷延伸ポリエチレンのくびれ部分(necking portion)の微細組織の変化についての笠井、角戸らによる詳細な研究がある。¹²⁾すなわち、くびれの部分から中心軸を含むように薄く切り出した試料片の中心軸と外縁との間を一定の比に内分する線(複数、それぞれを流線a, b, c, dと呼んだ)の上及び中心軸の上の対応する多数の点でそれぞれの部位のX線小角散乱および広角回折を同時撮影した(図3参照)。流線及び中心軸に沿ってほとんどすべての代表的なX線小角散乱像が観測され、また広角X線回折像から微結晶の配向性の変化、微結晶の大きさの変化などが求められ、結果を総合してくびれの部分の微細組織の変化が明らかにされた。

- 1) M. Kakudo and T. Watase: *Technol. Repts. Osaka Univ.* **2** 50 (1952); M. Kakudo and T. Watase: *J. Chem. Phys.* **21**, 167 (1953).
- 2) 仁田 勇, 渡邊得之助: 「X線結晶解析法」, 化学実験学 第1部 第6巻 物理化学 V, 河出書房, pp.571-607 (1943).
- 3) 渡邊得之助, 齊藤喜彦, 島田 章: 「結晶解析法」(日本化学会編) 実験化学講座, 4 固体物理化学, 丸善, pp.107-210 (1956).
- 4) T. Higuchi and A. Shimada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1316 (1966); **40**, 752 (1967); **41**, 1557 (1968).
- 5) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakudo: *J. Organomet. Chem.* **32**, 165 (1971); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 3388, 3397 and 3403 (1972).
- 6) Y. Ohashi and Y. Sasada: *Nature* **267**, 142 (1977). 及び続報.
- 7) F. W. Jones: *Proc. Phys. Soc. (London)*, **166A**, 16 (1938).
- 8) 笠井暢民, 角戸正夫, 渡瀬武男: *電気化学* **21**, 215 (1953).
- 9) 三宅静雄: X線の廻折(再版から表題は「X線の回折」), 朝倉書店, pp.294-296 (1949).
- 10) 久保輝一郎: *化学と工業* **3**, 281 (1950).
- 11) 角戸正夫, 笠井暢民: 「ポリビニルアルコール」(高分子学会編) pp.223-231 (1955).
- 12) N. Kasai and M. Kakudo: *J. Polym. Sci.* **A2**, 1955 (1964).

プロフィール

笠井暢民 Nobutami KASAI

神戸女子大学教授(家政学部), 大阪大学名誉教授, 工学博士

Professor of Kobe Women's University; Professor Emeritus, Osaka University

〒654-8585 神戸市須磨区東須磨青山2-1

2-1 Aoyama, Higashisuma, Suma-ku, Kobe 654-8585, Japan

Tel. 078-731-4116 (代), Fax. 078-732-5161

e-mail: kasain@suma.kobe-wu.ac.jp

1929年神戸市須磨生まれ。1951年大阪大学工学部応用化学科(旧制)卒業, 旧制大学院学生, 研究生, 助手, 講師, 助教授を経て, 1970年大阪大学教授(工学部)(平成4(1992)年3月まで), 1992年神戸女子大学教授(家政学部)(現在に至る)。日本結晶学会元会長(1989年度, 第26代), Asian Crystallographic Association会長(1990-1993年, 第2代), 日本化学会賞受賞(1990年4月)。