巻 頭 言

科学の大きな目的は自然のしくみを理解することで、そのために観察・観測・実験を行い、理論モデルを構築して理解の度合いを深めてゆきます。物質に外部から摂動(刺激)を与え、どのような応答をするかを調べるのが実験です。時代と共に実験の種類も増え、観測の時間スケールもフェムト秒からキロ秒に広がり、観測の対象も原子核・電子・原子・分子・固体・液体・気体と様々です。さらに、物質の静的・動的いずれの側面を明らかにするのか、あるいは物質の構造とエネルギーのいずれの側面を明らかにするのかなど、多種多様の実験手法が開発されています。

生まれた時から目が見えない人達が象に触れ、象とはどのような動物かを言い当てる寓話があります。この寓話を研究に当てはめると分り易いので、筆者は折に触れ紹介することにしています。象の鼻に触れた人は「象とは蛇のようにくねくねと動く動物」と答えました。牙に触れた人は「大理石のようにすべすべして硬い動物」,胴体に触れた人は「ざらざらした大きな壁のような動物」,脚に触れた人は「大きな木の幹のような動物」と答えました。いずれの人も象という動物の一面を正しく言い当てています。しかし残念ながら、象全体の描像にはなっていません。象を自然現象や物質に置き換え、目の見えない人達を研究者に置き換えると、研究の実態に類似しています。個々の研究者は、自分が得意とする実験手法で、物質の構造・反応・物性のいずれかの側面を明らかにすべく努力しています。しかし限られた手法、限られた側面からだけの追求では、物質の解明にはなかなか到達できません。様々な情報を相補的に組み合わせ、真の描像に近づく努力が必要です。そのためには、自分が得意としない分野の情報も、できるだけ正確に理解することが肝要です。

わが国には、日本化学会編「実験化学講座 第5版(全31巻)」という優れた実験書があり、それ以外にも分野ごとの専門書が数多く出版されています。しかし、有機物と無機物のハイブリッドとして形成される金属錯体の研究には、純粋な有機物や無機物のときとは異なる錯体特有の実験上の留意点や実験結果の解析が必要となります。本書は17のテーマにわたって、得意とする分野の執筆者が熱意を込めて2巻にわたって解説したものであり、様々な実験を能率

よく理解できるという点で、時宜にかなった出版といえます。わが国の錯体化 学研究者の層が厚いからこそ実現できたものであり、祝意を表します。

ところで、年代の相違のせいでしょうか、本の題名には少し違和感を覚えま す。筆者が現役で若かった頃は、研究者は得意とする分野のプロを目指し、何々 屋と呼ばれていました。たとえば、X線屋、分光屋、磁性屋、熱屋などなどで す。研究費も潤沢でない時代ですから、実験装置を自作したり、市販の装置に 改良を加えるなどして、その分野のスキルを身につけ、この分野では誰にも負 けないぞという意気込みで情熱を傾けました。近年の錯体化学では、シナジー に注目した研究が増えており、限られた少ない研究手法だけでは理解できない ため、解析ソフトが完備した市販の機器を数多く用いて、手軽に物質のキャラ クタリゼーションを行っています。そのこと自体に文句を言うつもりはありま せんが、既存の便利な機器のユーザーに甘んじ、実験装置開発のプロになるこ とを断念している研究者が増えているのではないでしょうか。「機器分析」と いう標題からは、既存の機器による物質同定という響きが強く、新しい実験手 法を開拓するという意気込みが伝わってこないような気がします。新しい原理 に基づく実験手法が開発されると、物質の新しい側面が必ず見えてきます。装 置開発は時間がかかるので敬遠されがちですが、世界の中で、抜きん出た研究 をするには、すばらしい機能を有する錯体の創製と並んで、独創的な実験装置 の開発が重要だと思います。本の題名に関する筆者の違和感が、単なる杞憂で あることを願っています。

2010年9月

はじめに

19世紀になるといろいろな錯化合物が合成されるようになった。配位結合 という概念の提案につながった一連のコバルト(III)アンミン錯体は,19世紀 後半S. M. Jørgensen により合成された。当初、これら化合物はJ. J. Berzelius により窒素と水素で作る鎖状構造を持つと考えられ、S. M. Iørgensen も支持し たが、後に A. Werner は「イオン化と配位数を混同した鎖状構造の矛盾」を解 決する配位説を提案し、配位結合の礎を創った。一方、A. Werner の元で研鑽 を積んだ柴田雄治は日本に錯体化学を導入し、その後の槌田龍太郎による分光 化学系列の発見や田辺・菅野ダイヤグラムの発表へと繋がっていった。このよ うに新しい現象の発見と概念の創出には、常に分光法や機器分析が重要な役割 を担っているといっても過言ではない。金属錯体の電子状態は、原子価結合理 論(L. Pauling),結晶場理論(H. Bethe)を経て,配位子場理論により理解さ れるようになった。配位子場理論については『The Theory of Transition-Metal Ions』(J. S. Griffith 著),『配位子場理論 無機化合物への応用』(B.N. Figgis 著, 山田祥一郎訳)や『配位子場理論入門』(C. J. Ballhausen 著, 尼子義人・田中 信行訳)、金属錯体の理論から機器分析まで網羅した『キレート化学』(上野景 平編)等の名著があったが、そのほとんどが絶版になっていることは誠に残念 である。金属錯体機器分析については、本書がこれに代わる総合解説書になる ことを目標に、執筆・編集した。

無機化合物のルネッサンスとよばれた 1950 年代以来, 錯体化学の重要性が認識されるようになったのは 20 世紀も後半になってからである。当初は, 金属錯体の研究といえば単核錯体の電子状態と構造化学が主体であったが, その後, 生物無機化学, 触媒化学, 磁気化学, 固体物性を目指した集合体の化学, 超分子化学, 金属錯体が創る空間の化学, 金属錯体素子へと研究は進展している。錯体化学の研究は合成に始まり, 反応・構造・物性など多岐にわたっており, このような研究を進めるには金属錯体の機器分析が必要不可欠である。また, このような測定で思わぬ現象に出くわすことがあり, これが研究の醍醐味でもある。

錯体化学の研究には種々の測定機器を利用することができるが、まず、金属

錯体の何を調べたいのかを明確にした上で、それに最も適した測定法を選ぶ必 要がある。また、得られた実験データを理解するには、配位子場理論だけでな く, 量子化学, 熱力学, 速度論, 平衡論, 分析化学, 界面化学, 固体物理など の幅広い基礎化学の理解が必要となる。本書では単に測定法の解説にとどまら ず、測定データを正しく解釈し、必要な情報を取り出せるよう、測定法の原理 と、それを理解するための基礎理論までわかりやすく解説している。本書で取 り扱われている機器分析は、固体・液体・気体状態や固体・表面分析にまでお よび、古くから使われてきた電子スペクトルや振動スペクトルから、最新の分 析手法、また一般的でない機器分析で、適当な解説書がない分光法や測定法に ついても解説している。錯体化学をこれから学ぼうとする大学院生や錯体化学 を含む融合領域の研究者が、機器分析を始める際、最初に手にする本であるこ とを期待している。また、本書はほとんど全ての分析機器を網羅しており、金 属錯体だけでなく有機化合物や無機化合物を研究対象とする研究者にもお役に たてば編者として幸いである。

最後に、本書をまとめるにあたり、三共出版の高崎久明氏には終止適切な助 言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

2010年9月

大塩 寛紀