HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Eely研究室に滞在して
Author(s)	井口, 洋夫
Citation	觸媒, 16, 31-40
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30419
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P31-40.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

綜　報

Eely 研究室に滞在して

井口洋夫*)
(Hiroo INOKUCHI)

1955年9月日本人にはなじみの少い中部Englandの工業都市Nottinghamに行き，D.D. Eley教授の許に二カ年間滞在して1957年9月に帰国した其の間の様子を書く積りである。唯私自身の専攻が「有機半導体」で「触媒」については全くの素人である為に，彼の研究室の極く一部の印象しか書く力のない事を許して戴くと共に，最近のイギリスの大学の様子の一端でも理解して戴けたら幸いである。

D.D. Eley教授はイギリスの著名な高等学校Manchester Grammer SchoolからManchester大学に学び1934年Department of Chemistryを卒業，堀内教授と時を同じくしてpostgraduate courseを天才的な（とEley教授は良く云はれる）M. Polanyi教授の許で研究，彼の強い影響を受けてPh. D. (Manchester)を得た後Cambridge大学に移つた。彼の属した当時のSir E. K. Rideal の研究室は，若くして逝つたRoberts, surface chemistryのSchulman以下総勢30名以上に及び，研究活動は極めて旺盛で現在イギリス各地の大学や研究所で活躍している人が多い。H. Franck (Bristol大学)もその一人であり，Bosworth，Pepper (高分子の研究：現在North Staffordshire大学)，Pleash (Dublin大学)等は当時の新入研究員であつた。この研究室で“表面”の問題と“触媒能”とを結び付け現在でも彼の中心的仕事の一つとなつている。Eley教授がRidealの後継者としてAdvances in Catalysisのeditorになつた事もこの辺の事情を良く説明している。そこでD. Ph.を得たEley教授は1945年Bristol大学へ移つた。Bristolではの研究室に属して生物化学及びコロイド化学の講義を持ち，又Readerとして盛んに研究活動をし1954年Professor of Physical Chemistryとして拡張期にあるNottingham大学に転任した。更に1956年Cambridge大学からSc. D.の学位を受け，現在教授以下10余名。純粋金属の触媒能の測定から生物化学的思索による複雑な系の触媒作用に至るまで極めて広範囲の研究が行われている。

私の過した此のNottingham大学は人口30余万の中都市（Londonの北約120哩，Edinburgh行特急で2時間，近接工業町村を含めてGreat Nottinghamと呼び人口50万。炭鉱を中心発達した工業都市。大学自体はNottinghamから3哩の距離にあるBeestonに属する。）にありCollegeを中心に近年Universityになつたイギリスとしては新しい大学である。大学の建物は有名なイギリスの薬品会社Boots Drug Co.の創立者Bootsの寄付による広大な敷地の中に散在している。然し24 (1957年当時)の大学しか持たぬイギリスとしてはソ連の理工科系研究者の著しい増加に刺戟されて，過去の文科尊重打破のため新設大学の積極的拡張に力を入れている。例えばNottingham大学は現在約2,400名の学生数を理科系中心に，ここ数年間に3,000名にすべく新しい建物の建設を急ぎ，化学教室も今年に入つて四階建の新館建築を始

*) 東京大学理学部 (Faculty of Science, The University of Tokyo, Tokyo).

めている。なおイギリスの大学は私立でその運営は大会社の寄付，日本の科学研究費に相当する D.S.I.R. の研究補助等によつているが，最近は政府の援助も盛んになり上記の化学教室の建物も政府の経費でまかなはれている由である。「爆撃機一機を節約すればこの建物が建つ。」と話していた友達の言葉はイギリスの現状を良く表わしているように思う。ちなみに，イギリスの 1956 年度の大学学生の総数は約 89,000 名。沢山の College を持つ London 大学の 19,403 名を除けば，Cambridge (8,295 名)，Oxford (7,740 名)，Glasgow (4,861 名)，Edinburgh (4,562 名) 等が大きい方で，かつて Lennard-Jones を学長に迎えて美しい中部 England の貴族の庭園に建設されつつある North Staffordshire 大学 (Keele) は僅か 611 名の学生数に過ぎない。従つて Nottingham 大学の規模はイギリスで中程度の大学である。古い有名な大学が町の中心にその位置を占め，教会建築のような古めかしさを誇つているのに対して (Cambridge, Oxford, Bristol, Glasgow 大学等)，新しい大学は町の郊外の広い敷地の中に建物が散在し，山あり谷あり又牧場ありと云つた対称性を示している (Nottingham, Exceter, North Staffordshire の各大学等)。

以上のような境環にある Nottingham 大学の化学教室は，教授 2 名 (ビタミン B_{12} の研究を行つている Johnson 教授と Eley 教授) Reader 1 名 (無機化学の Dr. Addison) それに Lecturer が 10 名ばかり。又化学科の学生は一学年約 20 名で，就職難など考えられないイギリスの現状では 3 年間の undergraduate course を了えて B. Sc. を取ると，約 3 分の 2 は大会社や教職 (主として Grammer School や優秀な Public School) に，残り 3 分の 1 が大学院に進学して各研究室に配属する。従つて毎年 2～4 名が Physical Chemistry Laboratory に所属する。以上のように大学学生の少い上に大学院え進学する人が少ないから奨学金制度も確立し，D.S.I.R. からの奨学金を始め数多くの大会社の Fellowships によつて，先づ 100% 奨学金を受ける事が出来る。その金額は大体月額 £20～£25 である。なおこれは Nottingham 大学の場合であつて Cambridge 大学等では post-graduate course に進む人が多く，植民地を含めてイギリス各地の大学の職員になつている場合が多い。又学生は大学進学の順当コースである Grammer School (日本の高等学校) や私立の Public School (戦前の 7 年制高校の感じ) から直接入学する者以外に，会社や或いは軍隊 (国民皆兵である) で数年働き，其の貯蓄で入学する者も少なくない。このようなコースは日本では極めて困難であり，今後は一層その度合を強めるであろう。然し優秀な人材を育てる為には不可欠の制度と思う。

以上のような機構の許に Eley 研究室には Ph. D. コースの大学院学生が 7～8 名，Lecturer 3 名の世帯であるが，Lecturer は現在教授の研究とはやや独立して仕事をして居り，彼の研究は主として大学院学生の手で行われている。(但しこれは研究室が Bristol から Nottingham に移動した為と思われ，むしろ特殊なケースであろう。)

§1. Hydrogen Interconversion による触媒能の研究

Eley 研究室の中心的研究の一つはこの "hydrogen interconversion" の応用である。この方法については Farkas-Farkas の名著[1] があり，又 Eley 教授自身いくつかの Review を報告している[2),3)]。水素転換の機構については良く知られているように，paramagnetic mechanism

1) A. Farkas and L. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen (Cambridge Univ. Press 1935).
2) D. D. Eley, Quart. Rev., (London) 3, 209 (1949).

(physical mechanism) と chemical mechanism に区別される。前者の代表例として charcoal (やや疑問あり), Cu-phthalocyanine 等があり，後者の例としては金属や合金がある。

(a) paramagnetic mechanism

unsaturated surface atoms が形成する magnetic field のために para-水素が ortho-水素に転換する。この場合，転換の transition probability は殆んど温度の響影を受けないから，para-ortho 水素転換の速度は van der Waals 力によつて吸着した水素の濃度によつて決る。この吸着濃度は温度の降下と共に増加するから，para-ortho 水素転換の速度も温度降下と共に増加する。又この paramagnetic mechanism に元づく水素転換は chemical mechanism と異なつて H_2 分子の解離を伴なわないから，$H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$ の反応を示さない。以上述べた二つの点——activation energy の符号の正負と重水素置換の有無——で次項に述べる chemical mechamism と区別される。

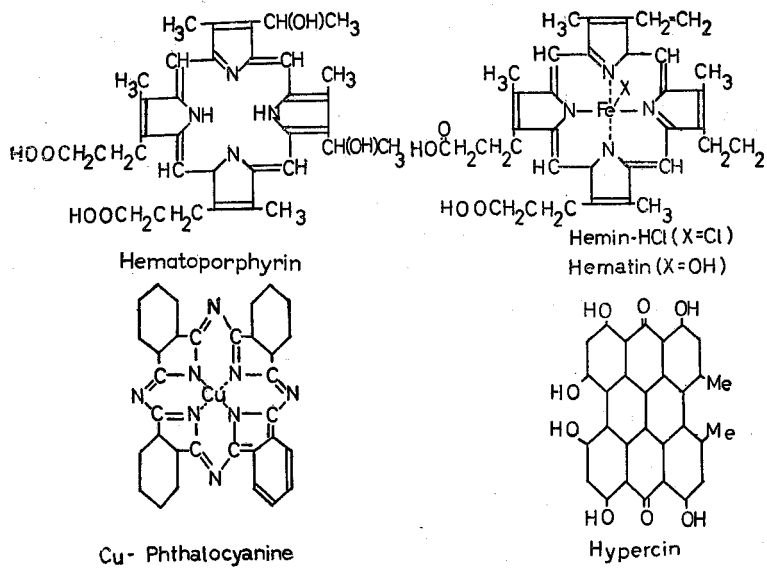
所で Eley 教授は，彼の思索の中を貫く触媒の生物化学への展開を M. Polanyi の影響としている。Haber 学派の Polanyi (現在は方向転換して経済学者として活躍している。) の許で，当時としては極めて斬新な手段 para-ortho 水素転換の方法によつて生体触媒の解決の糸口を見出そうとした。まづ 1936 年 phthalocyanine 及び Cu-phthalocyanine の hydrogen interconversion の報告を行い[4]，更に対象を porphyrin 核を持つ化合物まで発展させ[5]，此等化合物に類似の物質が生体内に微量存在しても単分子層の状態ならば，生体の metabolism に関与してもさして不思議ではないとしている。其の後 10 年を経て，生体物質を含む広義の有機化合物の中の "charge" の動きと触媒能との相互関係に興味を持ち phthalocyanine の電子伝導度の測定を行つた[6]。更に polycyclic aromatic compounds を含む数種の "有機半導体" について其の半導体特性を研究している[7),8)]。無機半導体と触媒能との関係の発展と共に，"有機半導体" に於ける charge transfer と触媒能の結びつけはこの種の化合物を取扱つている者にとつて極めて興味深く将来大きな発展の余地を残しているように思う。更に代表的な free radical である α, α'-diphenyl-β-picrylhydrazyl のより精密な para-ortho 水素転換の実験を行つた[9]。半導体的特性を持つ此の free-radical の電気抵抗値は，パラジウム膜を透過して来る水素の接触により変化する事も示唆に富む。又 tetrahalogeno-*p*-benzoquinone の charge transfer complexes の触媒能と電気的性質の相互関係の研究を行つている[10]。$[O-\langle\rangle-O]^-$ 自身は遊離の状態では不安定であるが，適当なアルカリ性物質 (例えば $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) の上に吸着するとかなり安定な状態で存在する。同様な現象で二つの components を適当に選定する事によつて，charge transfer の作用を利用し semiquinone 型の化合物を比較的安定に保たせたのが上記の complexes である。此の種の化合物については常磁性共鳴吸収の方法によつてかなり詳細に研究されているが，水素転換の方法による結果とは必ずしも一致しない。同じ charge transfer の立場から金属と有機化合物——例えばナトリウムとアンスラセン——の相互作用も同様な興

3) D. D. Eley, Advances in Catalysis, **1**, 157 (Academic Press 1948).
4) M. Calvin, D. D. Eley and M. Polanyi, Trans. Farad. Soc, **32**, 1443 (1936).
5) D. D. Eley, Trans. Farad. Soc., **36**, 500 (1940).
6) D. D. Eley, Nature, **162**, 819 (1948).
7) D. D. Eley and et al., Trans. Farad. Soc., **49**, 79 (1953).
8) D. D. Eley and G. D. Parffit, Trans. Farad. Soc., **51**, 1529 (1955).
9) D. D. Eley and H. Inokuchi, Z. Elektrochem., (in press.).
10) D. D. Eley, H. Inokuchi and M. Wills, Disscussions Farad. Soc., (to be published).

味を提供して呉れるであろう[11]。

以上の様な考え方は飛躍して "hydrogenase" の問題や Brockmann 一派の "*Hypericin*" の研究を連想させる。hydrogenase は酵素として機構が簡単な事から，古くから生物化学者のみでなく物理化学者の手で良く研究されている[12]。然し吾々物理化学者は直接 hydrogenase を取扱う能力は持たないが，今迄行われて来た重水素置換の実験と共に Rittenberg 一派の Cu-phthalocyanine tetrasulphonic acid の中で銅が hydrogenase や cytochromes の鉄の作用に相当した働きを持つと云う仮定は深い興味を抱かせる。

後者の Hypericin は多環芳香族化合物の一種である *meso*-naphthodianthrene の誘導体で第1図に示す構造を持つている。この化合物を含む——これを単離確認したのが Brockmann 一派の 20 年に渡る研究成果である——*Hypercium* 科に属する植物 (例えば Johnniskrautes) を家畜が食べた後太陽光線にあたると，皮膚がいら立つて体温が急上昇し遂に死に至る。その物質の母体たる多環芳香族化合物が photoconductive な，そして又 photovoltaic な性質を持つている事[13),14)]を考え合せるとき，charge transfer との関連から生物化学上の触媒に対する物理化学的研究に一つの示唆を与えて呉れるように思う。



第 1 図 porphyrin, phthalocyanine, hemin 及び hypercin

(b) chemical mechanism

今迄記述した paramagnetic mechanism では物質表面の不均一な磁場によつて para-ortho 水素転換が起るが，其の場合には水素の分子は原子に解離しない。所が或る種の金属の表面では水素が金属の表面に化学吸着 (chemisorbed) して解離し水素転換が起る。其の機構として Bonhoeffer 及び Farkas によつて提出された考え方がある。それは，

11) J. P. V. Gracey and A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1955**, 4089.
12) 田宮信雄，科学，**27**, 514 (1957).
13) H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 22 (1954).
14) H. Akamatu and H. Inokuchi, (unpublished).

$$p\text{-}H_2+2M \rightarrow 2MH \rightarrow 2M+o\text{-}H_2 \qquad (1)^*$$

で示されるように，水素がすべて金属表面に chemisorbed して原子に解離し，再結合する事によつて水素転換が起るとする考え方である。然しこの機構では (1) 式の第二段階の ortho-水素の形成が液体空気の温度と云つた低温でも速かに起る事を説明する事が困難である。それに対して，chemisorbed した安定な水素の吸着層と更に van der Waals 力によつて結合した水素との間に交換が起るとして，

$$p\text{-}H_2+HM \rightarrow H_2\cdots HM \rightarrow HM+o\text{-}H_2 \qquad (2)$$

の機構も考えられる。この機構では，表面に於ける化学結合 (H—M) の切断を必要とせず低温に於ける para-ortho 水素転換を充分説明する事が出来る。この機構を提出者の名にちなんで Rideal 型機構と呼ぶが，この機構の証明は Eley 教授の Cambridge 大学に於ける重要な仕事の一つである[15]。特にタングステン上の水素の化学吸着膜に対する重水素の接触による置換反応 (3 式) の速度が para-ortho 水素転換 (4 式) と同じ速度で進行し，

$$D_2+HW \rightarrow D_2\cdots HW \rightarrow HD+DW \qquad (3)$$

$$p\text{-}H_2+HW \rightarrow H_2\cdots HW \rightarrow o\text{-}H_2+HW \qquad (4)$$

Rideal 型機構を強く支持している[16]。然し Farkas は Ni について (3):(4) の比が 1 になるが，Pt では 1/5 に Pd では 1/15 にもなり，又 Trapnell は Rideal と共に金属表面に於ける水素の化学吸着は今迄信じられていた程強力なものではなく，Rideal 型を考えなくても良い場合のある事を発表している[17]。

上述のように Eley 研究室では金属表面の研究に Polanyi の許で得た測定技術を応用している。一般に金属の表面を触媒能測定の立場から純粋にする事は極めて難かしい。その中で比較的容易に flash 法等で表面に吸着している酸素の影響を除去する事の出来るタングステンについて前述のように para-ortho 水素転換反応，及び重水素置換反応を用いて反応機構の研究を行い[18]，Bristol では Couper と共に Pd-Au 合金の性質を研究している[19]。

金属表面に於ける触媒能の機構を考えるに当つてその幾何学的因子と金属の電子状態の影響を導入する方法とあるが，Eley 教授は特に後者に Pauling 流の金属原子価論を入れて考え方を進めている。即ち水素の金属表面に於ける結合を共有結合と考えると，transition metal 上の化学吸着は金属の空の *d*-殻と水素との間の electron-pair 結合が起つている筈である。従つて化学吸着熱と金属の *d*-character との間には一次的な関係が期待されるが，Pauling によつて与えられた金属の *d*-character (第一表) は吸着熱の大小の順 Ta, Cr>Fe>Ni>W>Rh>Cu, Au と良く一致する。

所でこの化学吸着が指導的役割を演ずる金属表面の para-ortho 水素転換も，当然この *d*-character と結びつける事が出来る。上記の Au-Pd 合金の実験はその代表例である。即ち，純粋な Pd に Au を 60% 混合する迄は para-ortho 水素転換の能力はあまり変化しないが，60 % を超えると急激に減少する。この 60% Au を含む合金は Pd の *d*-band が Au の sl 電子によ

* M は金属原子を示す。

15) D. D. Eley and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A **178**, 429 (1941).
16) D. D. Eley, Proc. Roy. Soc., A **178**, 452 (1941).
17) E. K. Rideal and B. M. W. Trapnell, J. chim. phys., **47**, 126 (1950).
18) D. D. Eley and E. K. Rideal, Nature **146** (1940).
19) A. Couper and D. D. Eley, Discussions Farad. Soc., **8**, 172 (1950).

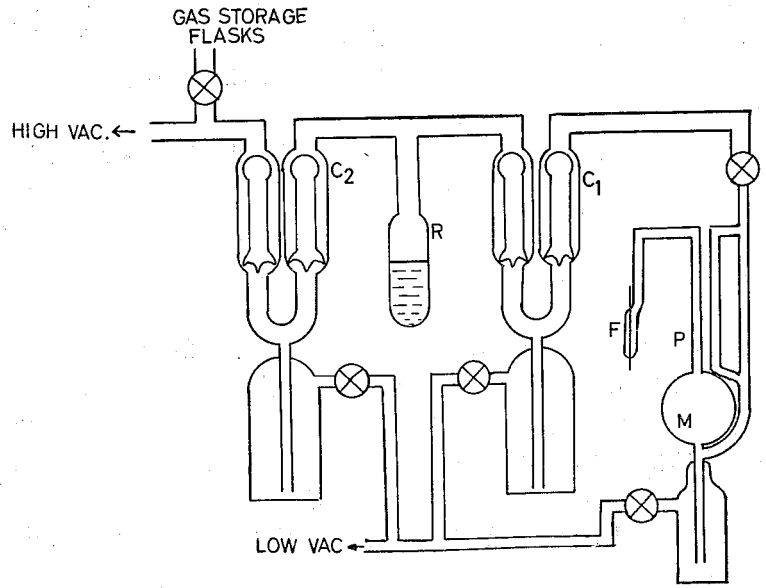
第 1 表 金属元素の *d*-character (%) (Pauling による)

金 属	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cb	Mo	Ti
%	35	39	40.1	39.7	39.5	40.0	39	43	46

金 属	Ru	Rh	Pd	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
%	50	50	46	39	43	46	49	49	44

つて完全に満される点で，それ以上はも早やこの合金は *d*-character を持たない。

更に，非常に弱い chemisorption しか示さない Cu, Ag, Au について hydrogen interconversion の実験を行い，その活性化エネルギーの考察から転換の機構は Bonhoeffer-Farkas 型 (或いは Langumir 型) であると推論している[20]。現在は更に Zn, Sn 等の二価金属について実験を行い，其の結晶の dislocation と触媒能との間に何等かの関係が存在するかも知れない事を期待している。



第 2 図 The reaction vessel for the hydrogen conversion

以上の実験の中心的方法は para-ortho 水素転換である。転換の度合の検出には二種の水素の熱伝導度の差違を利用し，又水素の精製には Pd 棒を利用する等については，前に述べた古典的名著 Farkar-Farkas: "Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen" 及び Farkas-Melville: "Experimental methods in Gas reactions (1939)" に充分記述されているが，其の後約 20 年の間にいくつかの点で改良してより高精度になつている。詳細の説明は別の機会にゆずるとしてその概略を第 2 図に示そう。

20) D. D. Eley and D. R. Rossington, Chemisorption, p. 137 (Butterworth, 1957).

使用する試料の量やその触媒能によつて感度を増加しなければならない場合が多い。その場合 MacLeod 真空計 (M) に micro-pirani gauge (G) を結合して使用する。先づ試料 (R) に水素を接触させ，mercury cut-off (C_1, C_2) で隔離して一定時間後，para-ortho 転換の進行した水素を pirani gauge の中に水銀で圧縮し一定圧力 (例えば 50 mm Hg) の許で電気抵抗値を読む。これによつて微量の試料の水素転換が測定出来るだけでなく，pirani gauge の内容積が非常に小さいので ($0.00n$ cc)，それを一定温度 (例えば ortho 水素と para 水素の熱伝導度の差が最も大きい液体空気の温度附近) に保つ事は左程困難ではなく，更に抵抗値の測定を容易に一定圧力の許で行う事が出来る。なお第 2 図は schematic に書いたので，主として水銀の蒸気を除去する目的の液体空気の trap 等は略してある。又水素の精製には特に注意を払い，Pd 金属棒を真空中で周囲から加熱し，水素の Pd 金属中の拡散速度 τ ($d\log\tau/dT=-A/RT^2$)，Pd−H_2 系の解離圧 ($\log P_{atom}=4.8018-1877.8/T$) 及び用いる材料の耐熱性等を考慮して 500°C 程度に保ち，其の中を拡散して抜出して来る水素を用いる。これによつて微量の酸素による被毒作用を特に受け易い chemical mechanism に元づく hydrogen interconversion の誤差を防ぐ。

以上述べたような装置を利用して，普通の水素 (n: 25% が para-水素，75% が ortho-水素)，para-水素 (p: 純粋にした水素を冷却した活性炭に接触して para-水素に富んだ水素をつくるが，その活性炭の温度によつて para-水素の含有量は異なる。然し此処では一応 para-水素と呼ぶ) 及び測定しようとする試料に或る時間 t para-水素を接触して得た水素 (x) の三種を液体空気の温度の pirani gauge に入れ potentiometer で読み取つた抵抗値 $\Omega_{(n)}$，$\Omega_{(p)}$ 及び $\Omega_{(x)}$ から，interconversion が一次反応とすると速度恒数 k ($C_t=C_0e^{-kt}$) は，

$$k=\frac{1}{t}\log\frac{C_0}{C_t}=\frac{1}{t}\log\frac{\Omega_{(n)}-\Omega_{(p)}}{\Omega_{(n)}-\Omega_{(x)}} \qquad (5)$$

で示す事が出来る。この式からすぐ解るように，実際測定するものは抵抗値の差 $(\Omega_{(n)}-\Omega_{(p)})$ $(\Omega_{(n)}-\Omega_{(x)})$ であつて，上手に出来た常温で 70 Ω 程度の pirani gauge でも液体空気の温度で $(\Omega_{(n)}-\Omega_{(p)})$ の値は僅か 4 Ω 位しかない。従つて gauge 自身の抵抗値は 4 桁まで求める必要がある。実際には pirani gauge を Wheatstone bridge の一辺に入れて potentiometric に測定する。

$D_2+H_2\rightleftarrows 2HD$ の場合は，屢々 mass-spectrometer を用いるが古典的に D_2+H_2 と HD との熱伝導度の相違を利用し，para-ortho 水素置換と同じ技術で測定する事も出来る。

以上にその概略を述べたように para-ortho 水素転換の実験は容易ではない。それに対して，micro-wave の発達と共にここ数年間に燎原の火の如く各国各地で利用し始めた paramagnetic resonance absorption (常磁性共鳴吸収) の方法がある。物質自体の paramagnetism を測定すると云う点からは，此の常磁性共鳴吸収法は para-ortho 水素転換よりも桁違いに感度が良い。この点から見れば確かに水素転換の方法は凋落の方法として P. Selwood がその著書の中で述べて居るように "micro-wave" の装置に置換えられるであろう[21]。又 $D_2+H_2\rightleftarrows 2HD$ 反応の検出と云う点からは micro-pirani gauge の代りに mass-spectrometer を利用した方がはるかに精度も高く容易である。

然し上に述べたように金属の表面の chemical mechanism による水素転換の研究や未だ充分に納得の行く解釈の得られていない "surface magnetism" を研究する場合，常磁性共鳴

21) P. Selwood, Magnetochemistry, p. 31 (Interscience 1956).

吸収装置や質量分光器を併用して，確かに斜陽の測定方法ではあるが，この para-ortho 水素転換の方法も必要である。Selwood が述べて居るように hydrogen interconversion が常磁性共鳴吸収によつてとつて代ると云うよりむしろ両者の併用と研究対称の選定によつて新しい用途も見出されて来るであろう。

§2. 重合触媒の研究

Eley 研究室の第二の研究課題に“重合触媒”の仕事がある。前に述べた Pepper と共にコロイドの伝統を誇る Rideal 研究室で 1944 年頃から高分子の流動的性質や粘性の研究に着目し[22),23),24)]，更に重合触媒の問題に取組み[25)]，その中からカチオン重合触媒を取上げたのは 1949 年頃である。カチオン重合触媒としては良く知られているように一般の Lewis 酸（金属ハロゲン化物：$BeCl_2$, $ZnCl_2$, BF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $FeCl_3$, UCl_4 等）が用いられるが，水素酸（H_2SO_4, H_3PO_4, HF, HBr 等）及びカチオンを発生するもの（I_2, $AgClO_4$, Ph_3CCl 等）もある。彼は先づ $SnCl_4$, I_2 を選び，重合反応を通じて触媒作用を研究し，現在 BF_3 の触媒作用について実験を行なつている[26)]。すなわち alkyl vinyl ethers の重合触媒として BF_3–diethylether コンプレックス（$BF_3 \cdot OEt_2$ 又は $Et^+ \cdot BF_3 \cdot OEt^-$）を混入し dilatometery の方法で其の重合度を測定し，この典型的なカチオン重合の重合速度 R_p は $R_p = k[M]^2[C]$（[M] は分子量，[C] はその濃度）で表わされ，活性エネルギー $E = 6.0 \pm 0.2$ Kcal/mol の結果を得ている。この実験の問題点は気体の BF_3 が極めて活性——特に水分——であり，且つその水分によつて思わぬ反応を誘発するので極めて慎重に水分を除去する必要がある。Eley 研究室ではその目的に高真空（10^{-6} mm Hg）を用いている。但し BF_3-ether 系コンプレックス触媒ではエーテルが共触媒として作用して居り，コンプレックスを造る前に充分水分を除去して置けばコンプレックス自体はあまり水分の影響を受けない便利さがある。更に良く知られているように，カチオン重合の触媒は一般に溶媒の影響を受け易い。即ち溶媒が単に触媒を溶かす作用以外に共触媒となるに外ならない。これについて 1940 年代の末期から $AlCl_3$ と芳香族化合物とのコンプレックス[27)]について考察し，その結合力の測定[28)]，ベンゼンとアルミニウムハロゲン化合物のコンプレックスの研究[29)]，更に pyridine-trimethylamine, -triethylamine と $AlCl_3$, $AlBr_3$ の研究を行つている。更に最近はベンゼン—$AlBr_3$ コンプレックスの結晶構造の解析を試みている。いづれの場合もアルミニウムハロゲン化合物は微量の水分によつて分解し極めて複雑な系になつてしまう。従つてコンプレックスの生成は勿論完全に水分を除去して行う必要があるが，$AlBr_3$ も $AlCl_3$ も高真空中で金属アルミニウムにハロゲンを作用し真空蒸溜によつて精製する事が要求される。

立場を変えて此等の問題を charge transfer の概念から考察して見ることも興味がある。1951 年 Mulliken によつて提出された“charge transfer force”の統一的理論はベンゼン—

22) D. D. Eley and D. C. Pepper, Nature, **154**, 52 (1944).
23) D. D. Eley and D. C. Pepper, Nature, **154**, 428 (1944).
24) D. D. Eley and D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., **43**, 559 (1947).
25) D. D. Eley and D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., **43**, 112 (1947).
26) J. D. Coombes and D. D. Eley, J. Chem. Soc., **1957**, 3700.
27) M. H. Dilke, D. D. Eley and M. J. Perry, Research, **2**, 538 (1949).
28) M. H. Dilke, D. D. Eley and M. G. Sheppard, Trans. Farad. Soc., **46**, 261 (1950).
29) D. D. Eley and P. J. King, Trans. Farad. Soc., **47**, 1287 (1951); J. Chem. Soc., **1952**, 1914, 4972.

沃素の外色々なコンプレックスを取扱う上の一つの指針になつている。上記カチオン重合触媒のみならず，アニオン重合触媒として良く知られている有機金属化合物（例えば，C_3H_7Li, $C_5H_{11}Na$, $(C_6H_5)CNa$, C_6H_5Na 等）を始め，芳香族化合物と $AlCl_3$ の黒いコンプレックス，ナトリウム，カリウム等アルカリ金属とアンスラセンの赤い化合物にこの考え方を応用し，其の触媒能との関連性を研究する事は吾々に新しい知識を提供して呉れるであろう。

§3. 生物化学と触媒能

巾の広い Eley 研究室の研究対称に，§1 で述べたように生物化学と物理化学特に触媒との境界領域の問題がある。 Polanyi 研究室当時から興味を抱いていた多環芳香族化合物（ビオラントロン等）や phthalocyanine 系化合物の電子伝導の測定も，1948 年の Nature の報告に記載しているように動き易い電子の作用と類似化合物を持つ生体内の触媒作用を結びつけようとする思想の許に行つている。 更に最近，M. Cardew (Birmingham 大学) と共に行つて蛋白質の電気伝導度の測定がある。然し極めて複雑な物質であるからその電気伝導性の解釈も容易ではなく，carrier としては電子よりむしろ proton の影響が大きいと考えられる。続いて蛋白質の光伝導の測定，polyamide の電気的性質を研究している。

物理化学の立場から生物化学を取扱う場合，分子構造，熱力学的取扱，反応速度論等がある。生体作用に寄与する物質を分離精製して構造決定を行えば正攻法であるが，一般には極めてむづかしい。間接手段として構造の解つた合成物質をモデルとして比較する場合がある。上に述べた有機半導体の利用もその例であり，筋肉作用のモデルである polymethacrylic acid 溶液は良く知られている。アルカリ性溶液中では，この polymethacrylic acid の側鎖はイオン化して負に荷電し相互に反撥して分子が拡がり溶液は粘稠になる。然し酸性溶液では中和して反撥力を失ない，分子はコイル状になつて溶液はさらさらになる。筋肉の場合には主鎖に沿つて-OH基があり，それに adenosine triphosphate が作用して負に荷電して所謂筋肉の “relaxed state” になり，又その中和が収縮の原因と考えられる。

然し反応速度論的取扱いの方が多く，Eley 研究室でも堀内教授も手がけられた酵素の研究が Manchester 時代以来続いている[30]。又 acethylcholine の研究もある。この化合物 $CH_3 \cdot COOCH_2 \cdot CH_3N^+(CH_3)_3$ は神経伝導の作用に関与している化合物と考えられ[31]，その触媒的加水分解の反応速度論的研究を行つている[32),33)]。

然し，前項でも述べたように生物化学的材料の取扱い方を知らない物理化学者が正面切つて生物化学の問題に取組むのは非常に困難であるのみでなく，生物化学者から見ると飛んでもない事をしていると思われる場合もあろう。

その他に，接着力の研究の目的でアルミニウム粉末のエポキシ樹脂（アラルダイト)ーベンゼン溶液に対する heat of wetting の測定を行つている。表面積の測定，微小発熱量の測定，水分の影響の除去等興味の多い問題であるが本誌の目的からずれる点も多いので割愛する。

30) A. Couper, D. D. Eley and A. Hayward, Discussions Farad. Soc., **20**, 174 (1955).
31) D. Nachmansohn, Biochem. Biophys. Acta, **4**, 78 (1950).
32) J. Butterworth, D. D. Eley and G. S. Stone, Biochem. J., **53**, 30, 34 (1953).
33) D. D. Eley and M. Coleman, unpublished.

イギリス人と接触していると，研究の面でも社会組織の面でもイギリス的思想で固めると云う印象を受ける。Transactions of the Faraday Society が発刊以来約50年間殆んどその発表論文の数——云換れば本の厚さが変らないのに比べて，Journal of the Chemical Physics の著しい発展は如実にこの事を物語つている。

この環境にあつて，Eley 教授は非常に開放的でドイツ・ベルギー・アメリカと共に日本での仕事を良く理解し特に堀内教授を中心とする研究を高く評価している。一方世話好きの性格が Nottingham 大学での Farady Society の General Discussions や各種国際学会の開催の原動力になつている。この道の pioneer, Langmuir を失い，Haber Schule の Bonhoeffer も死去した今日，ヨーロッパに於ける触媒研究の一つの中心としての Eley 研究室の発展を期待している。