



希土類化学の新しい展開

足立 吟也*

a new scope of rare earth chemistry

Key Words : Rare earths, Lanthanides, Complex

はじめに

希土類を用いた材料は身近にあふれている。カラーテレビの蛍光体、蛍光灯の蛍光体、小型モーターに使われている磁石などはよく知られているものである。このほか、高級カメラレンズ、テレビのブラウン管、CT診断の際に用いられる造影剤、光磁気ディスクなどにも使われている。これらはいずれも希土類の材料開発の成果である。ところが、希土類の基本的な性質、とりわけ化学的な性質はほとんど分かっておらず、したがって体系化もなされていない。いわば、花や実が先にできて、根や幹がまだできていないのと同じである。

関係者はこのいびつな姿をただすべく地味な努力をつづけているが、このほど、文部省科学研究費平成6年度発足重点領域研究「希土類錯体の新展開」がみつめられ、組織的な取り組みがなされることになった。これについて紹介したい。

何がわかっていないか

有機工学化学で最も重要な反応のひとつに不飽和炭化水素に水素を付加する反応がある。希土類のひとつであるルテチウムの錯体をもちいれば、従来の触媒に比べ100倍も速く反応が進

行する。なぜルテチウム錯体でなければならないのかわかっていない。

DNAやRNAのような核酸の分解はきわめて遅い。触媒がなければ100個のDNAを50個にまで分解するのに2億年かかる。ところがセリウム錯体を反応させれば、わずか4時間でよい。(図1)希土類以外の金属錯体でもほとんど効果は無い。なぜ希土類でなければならないのか。

希土類錯体によるDNA, RNAの切断

	半減期		加速効果
	希土類錯体あり	なし	
DNA	4時間	2億年	4千億年
RNA	10分	1千年	5千万年

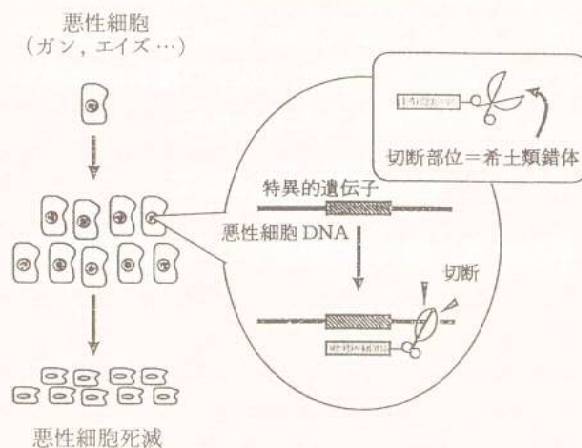


図1 希土類錯体はDNA, RNAを切る“ハサミ”
(小宮山 真氏資料)

カラーテレビの赤の蛍光体にはユウロピウムイオンの発光が用いられている。 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ がその一例であるが、このユウロピウムイオンはイットリウムイオンの濃度の2~3%しか含

*Gin-ya ADACHI

1938年1月26日生

1967年大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻博士課程修了

現在、大阪大学工学部応用化学科、
教授、工学博士、無機化学・無機
工業化学

TEL 06-877-5111 (内線 4251)



まれておらず、その環境も一様ではない。このような場合、ユウロピウムイオンに働く結晶場はまちまちであって、ユウロピウムイオンの4f準位を実測から決めるのは困難である。ではどうすればよいのだろうか。また、4f準位を理論的に取り扱うには、どのようなモデルでどのように計算すればよいのか。

4f軌道は最外殻の軌道ではない。したがって4f電子が他の原子の電子と相互作用して化学結合することは考えにくい。が、酸化物高温超電導体や一部の金属間化合物では相互作用している可能性がある。これをどのように理解すればよいのか。

ここに挙げたのはほんの数例である。希土類の化学はまだ未知の荒野をさまよっているといつてよい。

どのように取り組むのか

希土類の基本的な事柄が分かっていないとはいっても次の2点は誰しも認める所である。それは(1)希土類イオンはイオン半径が大きく、イオン結合性が強い。(2)希土類イオンの4f軌道は不完全にしか電子は充填されておらず、また内側にあって、その外側には $5s^2 5p^6$ のぶあつい電子雲があることである。

本研究ではこれらの効果をできるだけ定量的に取り扱うことに努める。例えば上で述べた希土類の触媒効果は(1)のあらわれと思われるが、ここでは反応の中間過程を精密にとらえることを目指す。すなわち、希土類イオンの周りに反応する物質がどのように接近しているかを観測する。

また、4f軌道電子の化学結合への寄与を明らかにする課題では相対論的分子軌道法計算を行う。なぜなら、原子番号50以上の原子では、相対論の効果を考慮しなければ、大きな誤差を生ずるからである。

ポリ酸アニオンは嵩高く、かつ構造が単純なので、種々のユウロピウムのポリ酸塩はそれぞれ、各種の結晶場でユウロピウムの4f準位を実験から定めるのに都合のよい化合物と思われる。よって、この化合物を合成し、その発光スペクトルを精密に測定する。ここで、ポリ酸

のかさ高さはユウロピウム間の距離を大きくするので、発光強度を減殺する濃度消光を小さくするのに役立つ。ここで得られる測定結果は4f準位の理論を検証するのに極めて有効である。

希土類錯体の研究はこれまで固体または溶液状態のものにかぎられていた。本研究ではさらに気相にも拡大する。希土類塩化物と塩化アルミニウムは高温でのみ気相錯体を形成する。なぜ、塩化アルミニウムと錯体を形成するのか、また、なぜ希土類の違いによって安定度が異なるのかを考察する。この安定度の差を利用し希土類相互あるいは希土類と他の属の金属との分離を試みる。

もうひとつの新しい方向として、本研究では、ひとつの配位子に希土類と他の属の金属を結合させた複核錯体を系統的に合成し、物性を調べる。これにより、単純化された環境下でのイオン間の相互作用を明らかにする。また、この錯体を前駆体とする、材料の新しい合成法を確立する。

以上は計画研究の課題の一部であるが、このほか、公募研究からの全く新しい提案を期待している。

希土類の研究体性はどうか

欧米では以前より希土類への関心が高く、研究グループが系統的に整備され、着実に研究が進められている。とくにアメリカでは、第二次大戦時のマンハッタン計画とも関係していて、組織的研究をリードしてきた。Rare Earth Research Conferenceなる会議もほぼ、隔年ごとに開かれている。ヨーロッパではEuropean Rare Earth and Actinide Society、中国では中国稀土学会があり、我が国では日本希土類学会が11年前に設立され、毎年討論会が開催されている。中国希土学会では『Journal of Rare Earths』、日本希土類学会では『希土類』を機関誌として発行している。

本重点研究の骨格をなす部分については、日本希土類学会主催の希土類討論会(第一回1983.3第十回1993.5)の他、1992年6月に開催された国際会議Rare Earths 92 in Kyoto、平成元年度総合研究(B)新しい機能性材料創生を

めざした希土類の総合的研究，および平成5年度総合研究(B)希土類錯体の新展開において，十分な調査と準備研究を行っている。

本重点研究発足後においても，採択研究課題の成果発表などは上記の希土類討論会を積極的に活用し，班員に限る事なく，広く一般に公開して行なう。

お わ り に

上で述べたように，本重点研究は希土類の基礎的性質の解明を目指したものである。領域と

しては化学に属しているが班員は化学のみならず物理学，金属学などの他分野の研究者も参加が予定されている。これは、『希土類錯体』を広くとらえ，希土類イオンのまわりに他の原子が配位した原子集団とみなして体系づけようとしているからである。

本研究は期間を一応3年としているが，もとよりこのような短期間ですべてを完成させようと云うのではない。この期間に力を集中することによって，より高度な研究の出発点にしたいというのが本当のねらいである。

