

フランス・トゥールーズ留学体験記

理工学研究科物質科学部門 中田 憲男

1. はじめに

私は 2011 年 9 月より、埼玉大学若手教員海外研修制度ならびに日本学術振興会・「頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム」(主担当研究者:中林誠一郎先生)の支援の下、フランス・トゥールーズのポールサバチエ大学(トゥールーズ第三大学)に博士研究員として約1年半研究留学を体験させていただいた。ポールサバチエ大学は埼玉大学との大学間交流協定校であり、ここ数年本学の「世界還流プログラム」を活用して、日仏間での学生の交換留学が積極的に行われている。今回、科学分析支援センターのご依頼によりフランスでの生活や研究内容、また現地で得られた経験等を寄稿する機会をいただいたとともに、本稿が今後研究留学をされる学生諸君の参考になれば幸いである。

2. トゥールーズ

トゥールーズはフランス南西部に位置しており、Airbus に代表される航空宇宙産業で有名な都市であり、またフランスきってのラグビーが盛んな地域でもある。また、トゥールーズ市街はレンガ造りの街並みが特徴であり、「バラ色の街」(la ville rose)とも呼ばれている。トゥールーズはフランス第4位の都市であるにもかかわらず、在住日本人が200人程度と他のフランスの都市に比べてかなり少ない。そのため、ポールサバチエ大学にも私を含め数名の日本人研究者や学生が在籍するのみであった。化学に携わっている人ならばポールサバチエと聞いてピンとくるはずだが、かの有名なグリニヤール反応のヴィクトル・グリニヤールとノーベル化学賞を同時受賞したフランスの化学者であり、彼の偉大な功績を称え、トゥールーズ第三大学は彼の名前を冠している。トゥールーズは札幌よりも高緯度に位置しているが、一年中温暖な気候に恵まれ、降雪も年に数日あるのみである。また、夏場は乾燥して気温が35℃程度に上がるが、湿気のある日本に比べて大変過ごしやすかった。

3. 留学の経緯

そもそも私が留学を決意したのは、学生時代ならびにポスドク時代に行っていた「有機ケイ素化学」への思い入れが強かったからである。約8年前、私は筑波大学の準研究員(ポスドクのような筑波大学のオリジナルポジション)から埼玉大学に赴任した。埼玉大学ではこれまでに培ってきた「有機ケイ素化学」を活かした新しい化学にチャレンジしよう



写真1 トゥールーズ市庁舎とキャピトル広場
(Mairie de Toulouse et Place du Capitole)

と張り切っていた。しかし、当時の埼玉大学の科学分析支援センターでは、ケイ素化合物の同定に必要な不可欠な ^{29}Si NMR の測定が周波数の関係(実は埼玉にある某 FM 局と ^{29}Si NMR の周波数がまったく同じであったため、測定できなかった...)で困難であり、志半ば諦めるしかなかった。

しかしながら、2010 年の夏に重大な転機が訪れた。それは台湾で開催された「有機金属化学に関する国際会議」に参加した時であり、その後に私のボスとなる加藤剛博士に初めてお会いしたことに始まる。加藤博士は岡山大学大学院の修士修了後、ポールサバチエ大学で学位を取得され、アメリカでのポストドク経験の後に現在のポールサバチエ大学でフランス国立科学研究センター(CNRS)の常勤研究員のポジションに就かれている気鋭の若手研究者である。その頃、加藤博士は台湾での国際会議終了後に日本に戻られ、いくつかの大学で講演をし、「有機ケイ素化学」を専門とするポストドクを探していた。私と加藤博士とは年齢も近いせいか、中華料理とビールを目前に化学の話で意気投合し、日本でのポストドク探しの前に留学の話がすぐにまとまった。これまで海外留学経験のなかった私にとっては非常に大きなチャンスであると同時に、 ^{29}Si NMR の周波数の関係で満足に行えなかった「有機ケイ素化学」への鬱憤を晴らす絶好の機会でもあった。

4. 研究内容

私が所属した研究室は、ポールサバチエ大学と CNRS に所属するヘテロ原子化学研究所(HFA: Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée)であり、炭素二価化学種カルベンの合成において極めて著名な化学者である Guy Bertrand 博士(現カリフォルニア大学リバーサイド校教授)が作られた研究室である。HFA 研究所には大きく分けて 5 つの研究グループが存在し、26 名の常勤スタッフ(CNRS 研究員と大学教員が 19 人、技術スタッフが 7 人)と 30 人を超える学生ならびにポストドクから構成されていた。研究内容としては、リンやケイ素、ゲルマニウムを中心としたヘテロ元素化学からそれらを配位子とした有機金属化学、さらに新しいポリマー合成を目的とした高分子化学まで幅の広い分野の研究を行っていた。埼玉大学に赴任して以来、私が行ってきた研究内容と非常にマッチングした研究分野・グループでもあり、それぞれのグループメンバーとの交流も積極的に行うことができた。研究所内は国際色に富んでおり、フランスだけでなくスペイン、ドイツ、イギリス、チュニジア、ウクライナ、ベトナム、ベネズエラ、レバノンなどからの出身者が在籍していた。私の所属したグループは ECOIH (Equipe Chimie Organique et Inorganique des Hétéroéléments) と呼ばれ、先に紹介した Bertrand 教授の流れを汲み、ヘテロ原子の特性を活かしたユニークな分子の創製を目指したラボである。Antoine Baceiredo 博士と加藤博士の二人がディレクターとして在籍し、私は加藤博士の下で「シラシクロプロピリデンの反応性解明」という研究課題に従事した。

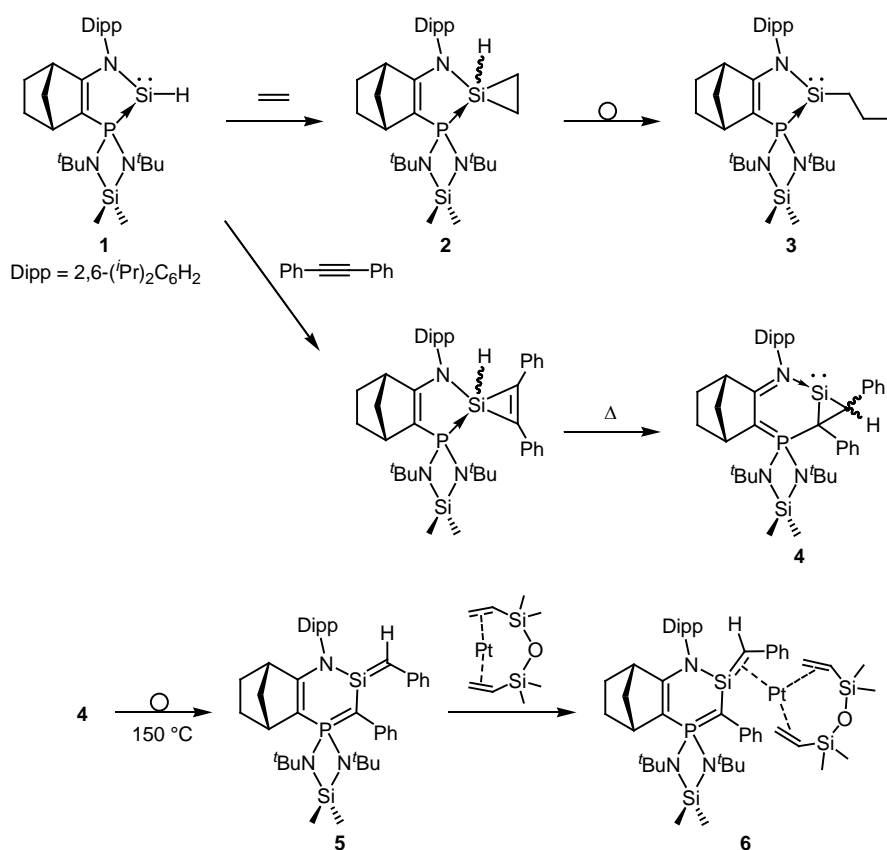
すでに ECOIH グループでは、Lewis 塩基であるリン配位子で安定化した水素置換シリレン **1**(シリレンとはケイ素二価化学種であり、先述のカルベンの高周期類縁体)を安定な化合物として初めて合成に成功しており、それらの特異な反応性を明らかにしている。特に、アルケ



写真 2 ECOIH メンバー
(左: Baceiredo 博士, 右: 加藤博士)

ンとの反応では対応する環化付加生成物であるシラシクロプロパン **2** を与えるが、室温付近で容易に挿入反応が生じ、新たなアルキルシリレン **3** が生成した¹⁾. この反応では、ケイ素上の原子価数が二価→四価→二価へと変化し、遷移金属錯体のような振る舞いをする点において大変興味深い. 一方で、水素置換シリレン **1** とアルキンとの反応では、加熱条件下においてユニークな反応性が見出され、こちらの場合では新規な三員環状シリレンであるシラシクロプロピリデン **4** が生成する²⁾. 私の研究ターゲットは、このシラシクロプロピリデン **4** の反応性を解明することであり、特に歪んだ三員環構造に起因した反応性の発現を目指した. 結果として、**4** の熱反応を 150°C の加圧・加熱条件下で行うことにより、新規なケイ素-炭素二重結合化合物シリレン **5** を合成することに成功した. このシリレン **5** は光反応からも合成することが可能であり、各種 NMR スペクトル(勿論、²⁹Si NMR も!) からケイ素上が陽性、炭素上が陰性に帯電した分極型シリレンであることがわかった³⁾. これまでに報告されているシリレンは逆の分極構造(ケイ素上が陰性、炭素上が陽性)を有しており、今回の結果はケイ素上が求電子性、炭素上が求核性を示すシリレンとしてその反応性に関心が持たれる. 事実、単純な親電子試薬であるハロゲン化アルキルと容易に反応を

起こし、対応するハロシランを与える. また、このシリレンは新しい π 配位子として利用でき、対応する η^2 型白金 0 価錯体 **6** やニッケル 0 価錯体 **7** の合成にも成功した. 特に興味深いのは、ここで得られた白金錯体 **6** は、アルケンのヒドロシリル化反応の触媒として用いることが可能で、わずか 0.3 ppm の触媒量で位置選択的に生成物を与える優れた触媒であることを明らかにし、フランスでの特許出願に至った⁴⁾.



5. フランスでの生活

生活面では、学生時代、ポスドク時代、そして埼玉大学の時では当たり前であった夜中まで実験をするといった習慣がなく、遅くとも夜 7 時には帰宅せざるを得ない状況であった. 特にセキュリティの問題で一人での実験は決して許されず、土日においても実験をするのは基本的に不可であり、渡仏当初は大変戸惑った. 「果たしてこのような環境下で研究成果を挙げられるのか?」と不安に駆り立てられたが、フランス人をはじめとするヨーロッパの人たちは非常に効率がよく、実験・測定・解析が分業化されていることもあって最短ルートでのゴール設定を常に考えながら研究を進めている. 実際、二週間に一度、研究の進捗状況を議論するセミナーがグループ内で開かれるのだが、そこでの発表ネタについてもわずか 10 日間で仕上げるところは流石である. また、フランス人は夏に長期のバカンスを取ることで有名だが、バカンス前になると周囲を驚かす成果を出し、研究に対する集中力の高さを実感した. 日本にいた時には、夜遅くまで研究をすることがあたかも美德のように思っていたが、だったら

と遅い時間まで研究室に残って時間を費やすのではなく、研究の効率化が如何に重要なのかを学んだ。それと同時に自分の時間を持つことができ、研究室のメンバーや友人とのレクリエーションやフランス語の勉強、そして今まで犠牲にしてきた家族との時間に費やすことができた。

研究以外の面でも、いろいろ苦勞をした。久々の「有機ケイ素化学」に取り組むということで、張り切ってフランスの地を踏んだのだが、渡仏後 3 ヶ月間は滞在許可証の申請(入手までに 5 ヶ月も掛かり、幾度となく県庁に足を運んだ...)やアパート探し、引越しなどに時間を割かれ、思うように研究が進まない時期でもあった。また、この当時住んでいたアパート周辺は非常に治安が悪く、渡仏後およそ半年が経った 2012 年 3 月ごろに環境を変えるため 2 度目の引越しを行った。この頃から、フランスでの生活やフランス語に大分慣れてきて、研究の効率化についても考えることができ、徐々に研究成果が出るようになってきた。

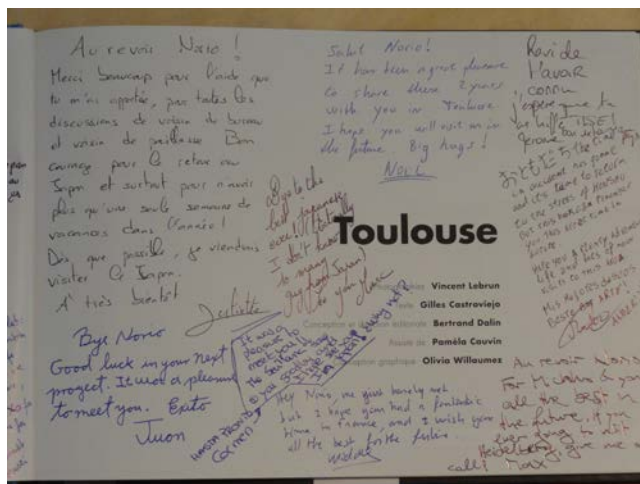


写真 3 帰国前にラボメンバーから頂いた寄せ書き
(トゥールーズのガイドブックに書かれている)

6. さいごに

1 年半というフランス留学の間、日本のこと、自分のこと、これからの研究のことなど様々な事柄について客観的に見つめることができた。特に、フランスを含めヨーロッパの国々で感じたことは自分たちが想像している以上に日本は尊敬されていることであった。その尊敬を継続していけるように、微力ではあるが埼玉発の研究成果を世界に発信し、フランスで体得した「研究の効率化」を積極的に取り入れ、今後も精進したいと思う。そのためには、長期間のバカンスが必要かもしれないが....

最後に今回の留学に関し、快諾していただいた理学部基礎化学科・石井昭彦教授ならびに理学部基礎化学科の先生方、留学中何かと不便な思いをさせた石井研究室の学生諸君に対し、この場をお借りしてお礼を申し上げます。また、留学中お世話になった加藤博士をはじめとする HFA ならびに ECOIH の皆様、そしてトゥールーズでお世話になった皆様に対し、Merci beaucoup et à bientôt.

文献

1. R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11492.
2. R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Satiropoulos, A. Baseiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7158.
3. N. Nakata, R. Rodriguez, T. Troadec, N. Saffon-Merceron, J.-M. Satiropoulos, A. Baseiredo, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 10840.
4. N. Nakata, R. Rodriguez, T. Kato, L. Saint-Jalmes, A. Baceiredo, FR1356886, data de depot: 12-07-2013.