

心筋梗塞の診断に

Diagnostica

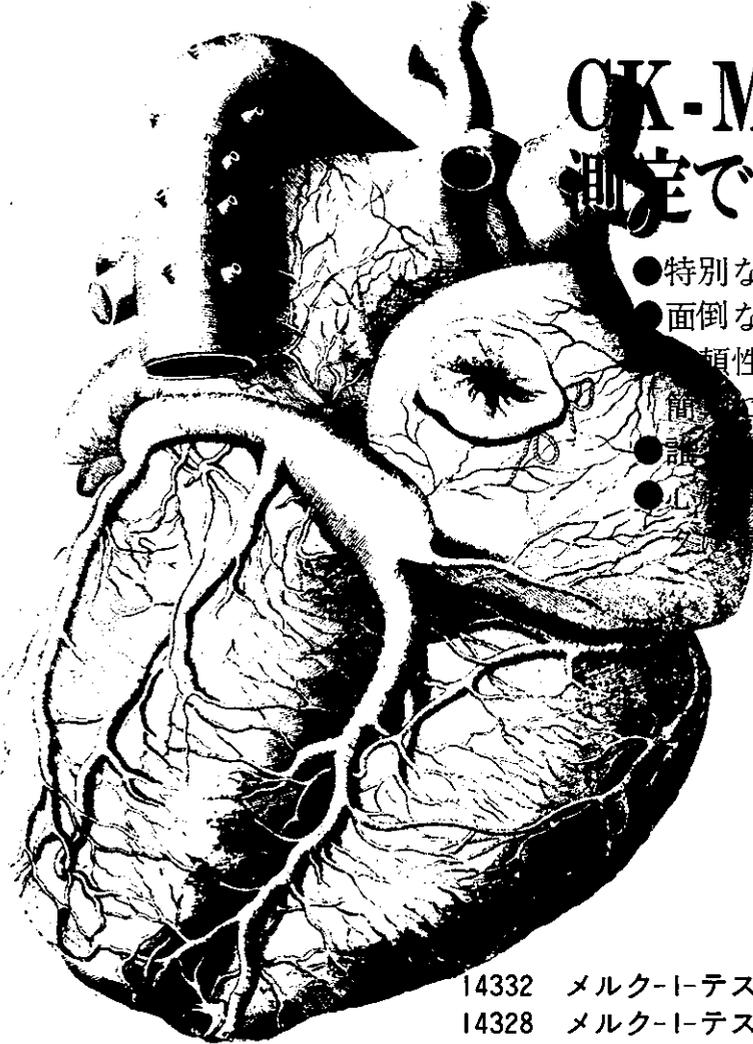
Merck-1-Test®

CK-MB / CK NAC activated
(UV test)

1

Cica-MERCK

CK-MBが20分で 測定できます!



- 特別な装置を必要としません。
- 面倒な分離操作がありません。
- 再現性の高い結果が定量的に簡単に得られます。
- 誰でも測定できます。
- 心筋梗塞の発見、モニタリングに最適です。

14332	メルクー-テスト	CK-MB	30回測定用
14328	メルクー-テスト	CK	30回測定用



関東化学株式会社

〒103 東京都中央区日本橋本町3-7
〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地

☎03(279)1751
☎06(231)1672

蛋白質合成の開始機構(II)

Mechanism of Initiation of Protein Biosynthesis

三重大学医学部生化学教室教授 医学博士 中島邦夫

IV. 真核生物のリボソームの構造

それでは真核生物の場合はどうなっているのでしょうか。動物、植物、高等、下等を問わず真核生物の間では全般にリボソームやmRNAの構造や蛋白合成の機構など極めて共通した面を持っている。上述した原核生物系に於ける機構と比べると、根本原理は似ているがよく調べると関与する macromolecule の構造や機能が少しずつ異なっていて極めて興味深い。

Eukaryotes のリボソームはサイズがやや大きく分子量約 430 万で 80S の沈降定数を持っている。矢張り大小 2 つの亜粒子からなり 60S 及び 40S サブユニットと呼ばれる。夫々のサブユニットの構成成分を表 2 に示したが、中に含まれる RNA 分子も 28S, 18S とやや大きくなる。60S 亜粒子には 28S 及び 5S rRNA (夫々 Prokaryote の 23S 及び 5S rRNA に相当する) の他に 5.8S の RNA が存在する。

表 2 60S 及び 40S 亜粒子の構成成分

サブユニット	RNA	タンパク質
60S (MW 290万)	28S rRNA (MW 約160万, 約5,000ヌクレオチド) 5.8S rRNA (MW 約5万, 160ヌクレオチド) 5S rRNA (MW 約4万, 120ヌクレオチド)	49種類のタンパク質 (MW 11,000~41,000)
40S (MW 140万)	18S rRNA (MW 70万, 約2,000ヌクレオチド)	28種類のタンパク質 (MW 11,000~31,000)

タンパク成分も Eukaryote では種類が多くなるが、Prokaryote の 30S サブユニット中の S1 タンパクに相当するものがここでは見られない。RNA 分子が骨格となってタンパクを結合しながら 60S, 40S サブユニットを構成しているのは同様であり、全体の形も図 1 の原核生物の場合と基本的には同じである。18S rRNA も 3' 末端の位置を含め、40S サブユニット中で 16S rRNA と同様の conformation をなしていると思われる。60S 中の 5S

RNA は tRNA との結合に、5.8S rRNA は 40S サブユニットとの結合に役割が示唆されているがはっきりした証拠はまだ得られていない。

蛋白合成に於いては、mRNA に先ず 40S が、次いで 60S が結合して、80S 開始複合体となりペプチド鎖を延長していき、終了すると再び 40S 及び 60S サブユニットに解離して次の mRNA に結合するのは原核生物系の場合と同様である。又休止状態のリボソームは矢張り両サブユニットが結合した 80S の状態で存在していると考えられる。

V. 真核生物メッセンジャーRNAの構造

Eukaryotes の mRNA は Prokaryotes のそれらに比べて構成塩基は同じであるし、開始コドン AUG や終止コドン UAA, UAG, UGA も同様であるが次の諸点で大きく異っている。

a) Eukaryotic mRNA の 5' 末端にはキャップ構造がある。

真核細胞及びそれらに寄生するウイルスの mRNA の 5' 末端構造を調べると、図 5 のように N⁷-メチルグアノシンが向かい合って 5' のリン酸で mRNA 末端に結合していることが分った⁸⁾ 図中の Base 1 は gene から RNA ポリメラーゼによって転写された RNA 鎖の最初の塩基であり通常グアニンかアデニンである。Base 1 が結合しているリボースの 2' OH 基はメチル化されていて、Base 1 がアデニンの時は N⁶ にメチル基が入った N⁶-メチルアデニンとなっていることが多い。このようなメチル化及びキャップ構造形式はポリメラーゼとは別の methylase や guanylyltransferase によって触媒される⁹⁾ このキャップの存在は、mRNA のリボソームへの結合¹⁰⁾ 及び mRNA の細胞内での安定化に大きく寄与している¹¹⁾ 通常 RNA 鎖の 5' 末端には、リボースの 2' 及び 3' の OH 基が free となっている cis-diol が存在しないのであるが、キャップが向き合って付くとそのリボースの 3' には水酸基が free の状態であるので cis-diol が存在しいろいろな分析、研究に便利な手段を提供している。

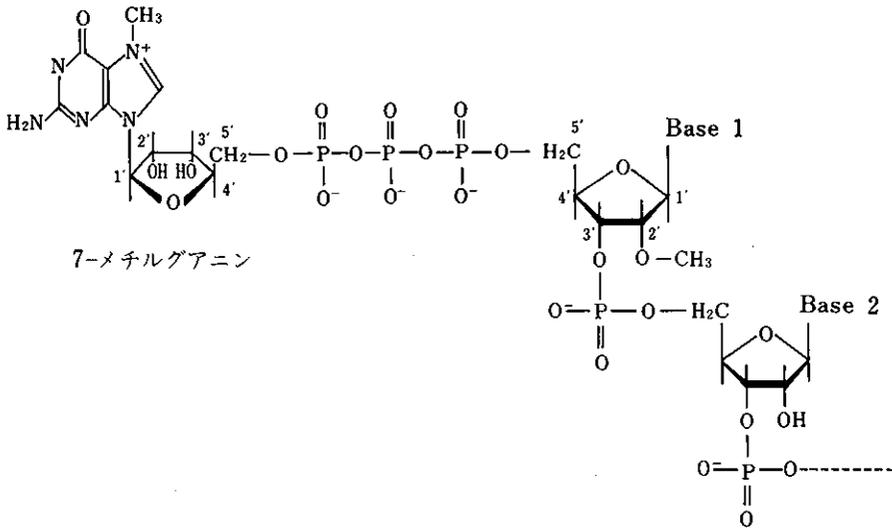
b) 3' 末端にはポリアデニル酸の tail が付いている。

ヒストン mRNA, レオウイルス mRNA など少数の例外を除いて、3' 末端に 20~200 コのアデノシンがリン酸結合した poly (A) が結合している。この結合は post-transcriptionally に poly (A) polymerase によって作られる。poly (A) tail の生理的意義としては mRNA の安定化や核から細胞質への転送に於ける役割などが予想されるが、未だはっきりしたことは不明である。

KUNIO NAKASHIMA

Department of Biochemistry,
Mie University School of Medicine.
Tsu-City, Mie-Pref.

図 5



c) キャップと開始コドン AUG との間の non-coding region に原核生物で見られた Shine & Dalgarno の sequence に相補的な塩基配列が殆んど見られない。

このことは 18S rRNA の 3' 末端に Shine & Dalgarno の塩基配列の大部分 CCUCC を欠いていることと関連がある (次章参照)。

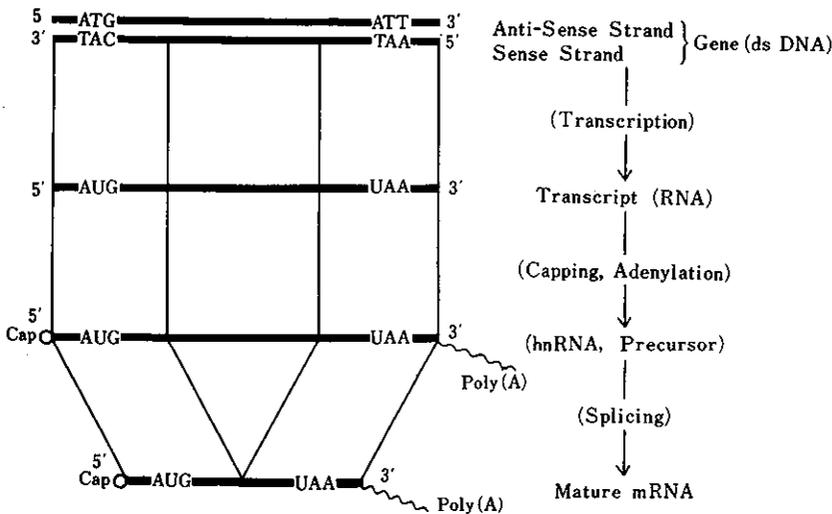
d) Eukaryotic mRNA は monocistronic である。

Prokaryotes に於いては一本の mRNA に複数個の cistron が ribosome binding region をはさんで並んでいるものが多いが、Eukaryotes に於いては、キャップ、non-coding region, 開始コドン, coding region, 終止コドン, non-coding region, poly (A) の順に cistron が一つだけ存在している単一遺伝子型である。

e) mRNA は核内でスプライシングを受けて出来る場合がある。

核膜のない原核生物に於いては、特に細胞増殖が盛んな時は gene から転写され始めた mRNA に直ぐにリボソームが結合し、転写が終わっていないのに翻訳が始まり、mRNA 合成とタンパク合成が同時に同じ場で進行する場合もある。つまり gene transcript の塩基配列がそのまま蛋白質の構造への暗号となっている。一方、真核細胞に於いては転写された transcript が核内で小さく切られたり、キャップやポリ (A) を付けられたり、操作 (processing) を受けて成熟 mRNA となり細胞質へ運ばれ、ペプチド鎖に翻訳される。その際に cistron の部分は少なくとも gene のある特定の連続した部位の塩基配列をそのまま写していると思われるが、場合によっては一つの cistron が gene transcript の複数の部位を切り継ぎ (splicing) されて形成されている¹²⁾ことが分った (図 6)。図中で sense strand は template 或いは active strand と

図 6



も呼ばれ、anti-sense strandは storage 或は inactive strandとも呼ばれる。キャップを付ける反応は transcription が終了しないうちに起ると報告されている。スプライシングの際に Intron の切り出しは常に正確な部位で行なわれなければならないが、最近その詳しい機構を解く手がかりが見付かった。詳細は省くが precursor RNA の Exon と Intron の継目の塩基配列を調べると、どの RNA でもほぼ共通の構造であり、その上核内にその部位と相補的な塩基配列を示す small nuclear RNA (snRNA) が存在し、スプライシング酵素と共に切り出し部位に作用し、正しい位置で切断、継ぎ合わせを行っているものと考えられる。

以上のような構造を持つ真核細胞メッセンジャー RNA はどのようにリボソームに結合し initiation complex を形成するのであろうか。キャップ構造や、開始コドン AUG 及びそれらの間に存在する先導領域はどのような役割を果たしているのであろうか。

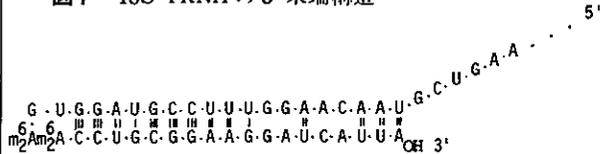
VI. 真核生物に於ける mRNA とリボソームの結合

5' 末端にキャップ構造が存在する真核細胞 mRNA のリボソームの結合には、このキャップが極めて重要な役割を持っていることが最近明らかになって来た。¹⁰⁾ 細胞内に分子量 24,000 の cap binding protein (CBP) が存在し、mRNA のキャップに結合する。ついでこれに分子量 8 万の開始因子 4B (eIF-4B) が会合すると思われる。一方ではリボソームの 40S サブユニットに分子量 12 万の開始因子 2 (eIF-2), met-tRNA_i 及び GTP からなる ternary complex と分子量 50 万以上の開始因子 3 (eIF-3) が結合する。これに分子量 1 万 5 千の eIF-1、分子

量 5 万の eIF-4A、分子量 1 万 9 千の eIF-4C などが結合して、40S 結合体を安定化すると共にメッセンジャー RNA 結合への準備を整える。ここへ cap binding protein によって先導されて mRNA が結合して来る。CBP は eIF-3 に親和性が極めて高く結合し易い。mRNA の 5' 末端はかくして eIF-3 にも近接している。¹³⁾ eIF-3 は 40S の 18S rRNA の 3' 末端に近いところに結合していると思われる。5' 末端のキャップ部分で 40S に結合した mRNA は、このあとどのように安定な 40S 開始複合体となるのであろうか。

ここで 40S サブユニットに含まれる 18S rRNA の 3' 末端の構造を見てみよう。先に述べたように原核生物の 16S rRNA の 3' 末端に比べ Shine & Dalgarno の sequence から CCUC C が欠落している。とは云うもののその他の塩基配列は種々の真核生物で極めて共通した構造を持っている。図 7 に 18S rRNA の 3' 末端構造を示したが、

図 7 18S rRNA の 3' 末端構造



16S RNA と同様へアピン構造を持っている。¹⁴⁾ この真核細胞系では Shine & Dalgarno 式の mRNA-rRNA 相互作用はないとされて来たが、果してそうであらうか。ここで Eukaryotic mRNA の 5' 末端先導領域の塩基配列を調べてみよう。図 8 のごとく、報告されている mRNA の

図 8 Eukaryotic mRNA と 18S rRNA との相補性

	18S rRNA	
		3' HO-A-U-U-A-C-U-A-G-G-A-A-G-G-C-G-U-C-Cm ₂ Am ₂ A... 5'
α-グロビン(マウス) mRNA		5' mGpppAmC-U-U-C-U-G-A-U-U-C-U-G-A-C-A-G-A-C-U-C-A... 3'
β-グロビン(マウス) "		mGpppAmC-G-U-U-G-C-U-U-C-U-G-A-U-U-C-U-G... "
アデノウイルスヘキソン "		mGpppAmC-U-C-U-C-U-C-C-G-C-A-U-C-G-C... "
ヒトレオウイルス m52 "		mGpppGmC-U-A-A-U-C-U-G-C-U-G-A-C-C-G-U-U-A-C-U-C... "
水痘性口内炎ウイルス N "		mGpppAmA-C-A-G-U-A-A-U-C-A-A-A-U-G-U-C-U-G-U-U-A... "

構造を並べて 18S RNA の 3' 末端との相補性を見てみると、どの mRNA にも必ず連続して塩基対をつくる部分があるではないか。グアニン ↔ シトシン、アデニン ↔ ウラシル、グアニン ↔ ウラシルが夫々 3 つ、2 つ、1 つの水素結合で塩基対を形成するので、その結合が連続している部分に下線を引いて見た。その他筆者らが調べた 30 数種類の mRNA にも例外なく先導領域に連続した相補性の塩基配列が見出されるのである。即ち真核細胞系に於いても mRNA-rRNA の相補性が厳然と存在しているのであった。図 8 に於いて mRNA の 5' 末端のキャッ

プ部分が 18S rRNA の 3' 末端の OH 基の近辺に大体来ることに注目されたい。

CBP によって 18S rRNA の 3' 末端近くへ誘導されて来た mRNA の 5' 末端部分が容易に 18S RNA と塩基対を形成し、正しい位置に配置されて 40S 開始複合体が完成するのである。図 9 にウサギ赤芽球 18S RNA とウサギグロビン mRNA の相互作用の例を示してみた。

以上の真核生物 mRNA による 40S 開始複合体の形成には、原核細胞の場合と異なり ATP (アデノシン-5'-三リン酸) が要求される。どの段階で ATP 加水分解によ

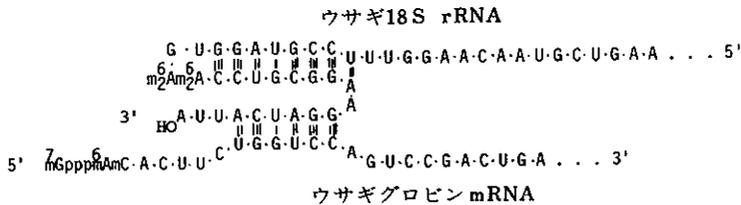


図9 真核細胞mRNAの18S rRNA 3'末端への結合

る high energy が必要とされるのかは今のところ不明であるが、加水分解されない AMP-PCP などを使用すると mRNA の結合が見られない。

さて、以上の如く 40S 開始複合体が形成されるのであるが、実はこの場合には mRNA 中に開始コドン AUG は必須ではないのである。¹⁵⁾ 但し 80S 開始複合体形成には必要で、mRNA 中に AUG トリプレットが存在すると 40S 複合体に分子量 12 万 5 千の eIF-5、分子量 1 万 7 千の eIF-4D などの存在のもと、60S サブユニットが結合する。AUG トリプレットは 80S 複合体形成への引き金となる形 (conformation) の変化を誘発していると思われる。この際に ternary complex 中の GTP は GDP に加水分解されエネルギーを放出し、結合していた全ての開始因子が遊離して 80S 開始複合体が完成するのである。

40S 及び 80S 開始複合体に於いて mRNA の 5' 末端が現実に 18S RNA の 3' 末端と塩基対を形成しているということが、ソラレン誘導体である 4'-Aminomethyl-4, 5', 8-trimethylpsoralen (AMT) を使った光反応で証明された。この化合物は二本鎖 RNA 中のピリミジン塩基を共有結合によって交叉結合させるので、塩基対形成によ

る helix 構造の証明に大変有効である。図 10 に AMT 光反応によって mRNA が 40S サブユニット中の 18S rRNA に共有結合している実験結果を示す。これはキャップのメチル基を ³H でラベルした VSV mRNA で 40S 或いは 80S 開始複合体を形成させ、AMT の存在或いは非存在下で光を当てた後 RNA をフェノールなどで抽出し分析したものである。¹⁶⁾ 他の mRNA でも開始複合体を形成しておれば全て 18S rRNA と相互作用を持っていることも証明された。

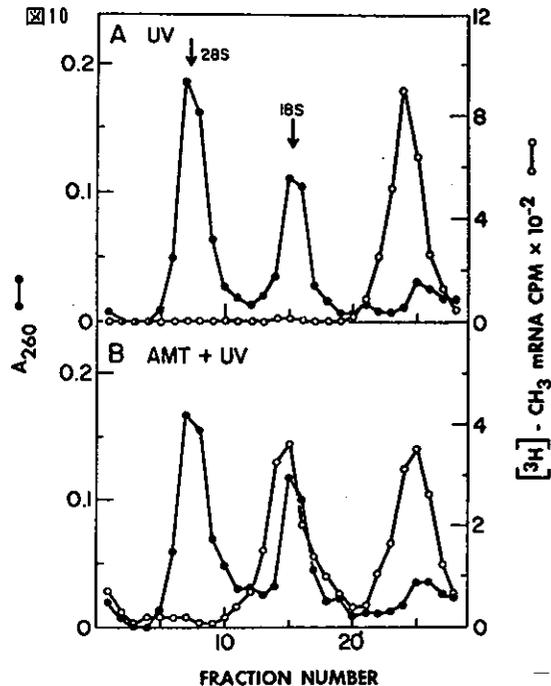
又、Eukaryotes の mRNA は蛋白合成の initiation の時のみならず、ペプチド鎖を延長している時でも、18S rRNA と相互作用を保っていることが最近判明した (筆者ら未発表データ)。

結 語

リボソーム中で 3 分の 2 もの体積を占める RNA の役割が今まではっきりしていなかったが、16S 次いで 18S rRNA と mRNA との結合に於ける作用が明らかとなって来た。今後徐々にサブユニット結合及び tRNA 結合に於ける 23S、28S の作用、tRNA 結合に於ける 5S RNA の作用、サブユニット結合に於ける 5.8S RNA の作用など詳しい機構が解明されてくることと思われる。その際に上に触れた psoralen 誘導体による共有結合形成及びその解除は RNA 鎖の相互作用部位の検討や二次構造の究明¹⁴⁾ に於いて有力な武器となることが予想される。

文 献

- 8) Furuichi, Y., Muthukrishnan, S., Tomasz, J. and Shatkin, A.J. (1976), *Progr. Nucl. Acid Res. Mol. Biol.* vol. 19, 3-20.
- 9) Furuichi, Y., Muthukrishnan, S., Tomasz, J. and Shatkin, A.J. (1976), *J. Biol. Chem.* vol. 251, 5043-5053.
- 10) Shatkin, A.J., Darzynkiewicz, E., Nakashima, K., Sonenberg, N. and Tahara, S. (1980), *Sigrid Iuselius Symposium* in press.
- 11) Furuichi, Y., LaFiandra, A. and Shatkin, A.J. (1977), *Nature* vol. 266, 235-239.
- 12) Abelson, J. (1979), *Ann. Rev. Biochem.* vol. 48, 1035-1069.
- 13) Sonenberg, N. and Shatkin, A.J. (1977), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* vol. 74, 4288-4292.
- 14) Darzynkiewicz, E., Nakashima, K. and Shatkin, A.J. (1980), *J. Biol. Chem.* vol. 255, 4973-4975.
- 15) Both, G.W., Furuichi, Y., Muthukrishnan, S. and Shatkin, A.J. (1976), *J. Mol. Biol.* vol. 104, 637-658.
- 16) Nakashima, K., Darzynkiewicz, E. and Shatkin, A.J. (1980), *Nature* vol. 286, 226-230.



液晶における有機化学(II)

電気通信大学材料科学科 講師 工学博士 辻本 和雄

2. 液晶の化学構造とその合成

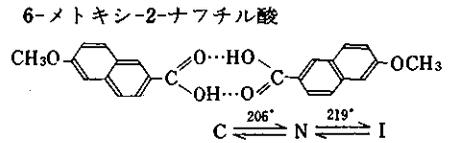
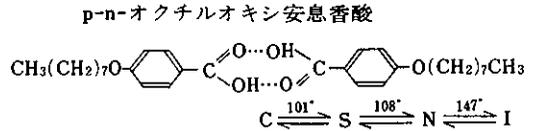
液晶状態をとり得る有機化合物の数は、有機化合物全体の数と比較して、多くない。しかしながら液晶物質の表¹¹⁾でも5000種は記されている。これらの物質に共通した構造は長い鎖状の分子かコレステリン骨格をもった分子¹²⁾に限られている。ベンゼン核はパラ位で結合がのばされたものがほとんどであり、中間にアゾメチン (-CH=N), アゾ (-N=N-), アゾキシ (-N(O)=N-), エステル (-CO₂-), ビニローグ (-CH=CH-) などの基が入っているものが多い。

そこで化学的なグループ分けをすると次のように分類できる。

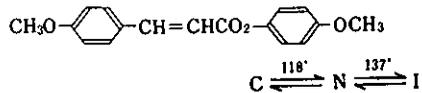
- i) アゾメチン化合物 (-CH=N-)
 - ベンジリデンアニリン系が多い
- ii) アゾ及びアゾキシ化合物 (-N(O)=N-)
 - アゾ (キシ) ベンゼン系が多い
- ijj) エステル化合物 (-CO₂-)
 - パラ位に直鎖状飽和炭化水素の置換基をもっているものが多い。
- iv) ビニローグ及びパラフェニレン化合物
 - (-CH=CH-, -C₆H₄-C₆H₄-)
 - 桂皮酸エステル, シアノビフェニル, スチルベン系のものが多い

これらの中間の橋渡し部分に対して、両端の直鎖分子とコレステロール分子との組み合わせは多くの液晶を組み立て分類を中心にしてその液晶状態における温度と相について以下に記す。¹³⁾

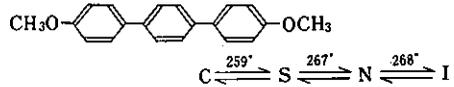
- イ) 有機酸の塩及びビリジニウム塩
 - ほとんどスメクティック相を示す。
 - 例えば
 - ステアリン酸ナトリウム
 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{Na}) \quad \text{C} \xrightleftharpoons{220^\circ\text{C}} \text{S} \xrightleftharpoons{320^\circ\text{C}} \text{I}$
 - 安息香酸ナトリウム
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}) \quad \text{C} \xrightleftharpoons{410^\circ} \text{S} \xrightleftharpoons{430^\circ} \text{I}$
 - 1-n-ドデシルビリジニウムクロリド
 $\text{N}^+(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3\text{Cl} \quad \text{C} \xrightleftharpoons{71^\circ} \text{S} \xrightleftharpoons{145^\circ} \text{I}$
- ロ) 有機酸とその二量体
 - ω -n-ブチルソルビン酸
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \cdots \text{HO} \\ \text{OH} \cdots \text{O} \end{matrix} \text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
 $\text{C} \xrightleftharpoons{23^\circ} \text{N} \xrightleftharpoons{49^\circ} \text{I}$



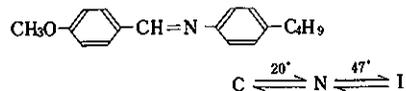
- ハ) エステル類 (炭酸エステル類も含む)
 - p-メトキシ桂皮酸 p-メトキシフェニル



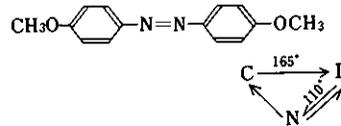
- ニ) パラフェニレン化合物
 - p, p'-ジメトキシターフェニル



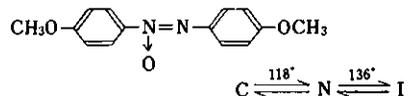
- ホ) アゾメチン化合物
 - p-メトキシベンジリデン-p'-ブチルアニリン



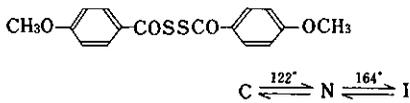
- ヘ) アゾ及びアゾキシベンゼン類
 - p, p'-ジメトキシアゾベンゼン



- p, p'-ジメトキシアゾキシベンゼン

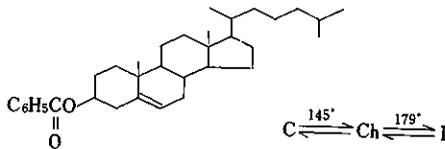


- ト) ジスルフィド
 - ジ-p-メトキシベンゾイルジスルフィド



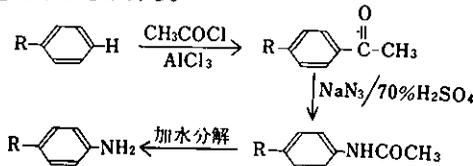
チ) ステロイド

安息香酸コレステロール



これらの化合物の合成には、普通使われる合成反応が利用されており、¹⁴⁾特殊な反応は用いられていない。従って、物理化学の研究者が自分でデザインしながら合成を行なっているところもある。反応を大別すると

a) シッフ塩基の合成、パラ位に長鎖の炭化水素を有するアニリンを合成するため、シュミット転位反応を使うことがある。



b) エステル合成 脂肪酸コレステロールは脂肪酸クロリドとコレステロールでアミン等で脱塩酸すれば簡単に合成できる。

c) 酸化と還元 アゾキシベンゼンはアニリンの酸化的二量化やアゾベンゼンの酸化で合成できる。またニトロベンゼンを還元的二量化でアゾベンゼンを合成できる。ただしこれらの方法は対称的なものに限られる。

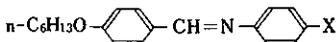
3. 最近の液晶研究についての紹介

液晶の状態になっている温度巾は大きいほど、液晶の研究や工学的利用が行ないやすいことになる。ネマティック液晶の熱安定性についてはネマティック等方性液体の転移温度によって定義される。⁴⁾その熱安定性と置換基との関係について研究された最近の研究例はトリフルオロメチル基についてである。¹⁵⁾

一般には、次の傾向があるが、その基の性質とは関係はないようである。



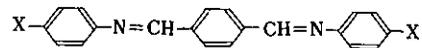
一見してグループが大きく電子吸引性基は熱安定性を増すように思える。そこでCF₃グループについて次の化合物について調べてみると、次の表に示す通り、熱安



X	C - N (°C)	N - I (°C)
CN	56	101.5
CH ₃	61.5	73.7
CF ₃	84.5	[27]
H	48	[-52]

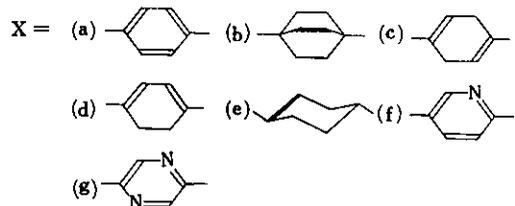
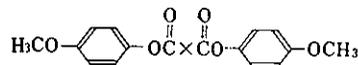
[] は見掛け上、単変液晶を示す。

定性は良くない。この傾向は次の化合物でも同じである。



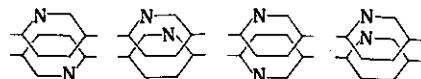
しかもCF₃基はCH₃基よりも劣る。この原因は二つ考えられ、一つはCF₃基の大きさがCH₃に比してかなり大きいこと分子の拡がり¹⁶⁾があり、分子の短軸方向の静電的な力が少なくなることが考えられる。もう一つはたしかにCF₃は双極子能率ではCH₃よりも大きく、その方向は長鎖軸方向にあるが、瞬間的には長軸と直角方向に双極子能率があるのでこれが分子間の反撥をもたらす。いずれにしても一つの分子のみを考えた置換基効果を見るのではなく、分子間力の要素を考えなければならない。

かさばりを表わす要素の一つとしてエントロピーを考えれば、熱安定性を示すには有効な手段となることがいえそうである。そこで次の化合物のN - I 転移点におけるエントロピーが計算された。¹⁷⁾



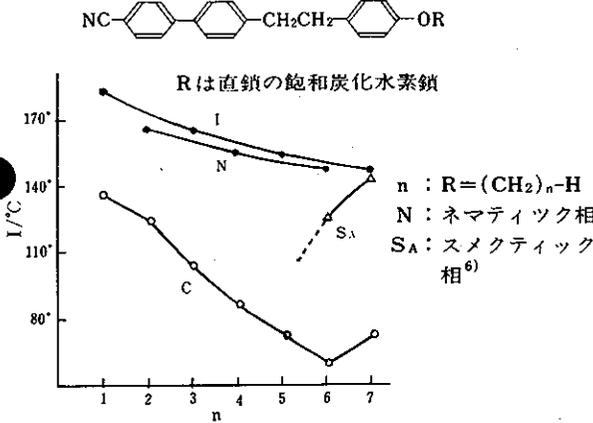
化合物	T _{N-I} (°C)	ΔS _{N-I} (eu)	ΔH _{N-I} (kcal/mol)
a	287.6	0.414	0.232
b	268.8	0.531	0.288
c	271.8	0.574	0.313
d	249.9	0.491	0.257
e	243.3	0.565	0.292
f	255.3	0.588	0.311
g	249.5	0.605	0.316

以前はエンタルピーと転移点が関係するように云われていたがむしろエントロピーと相関関係があることがわかった。化合物 f については、ビリジン環がかさなり合う時次のような可能性があるため、エントロピーが a の場合よりも大きいと考えられる。



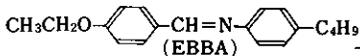
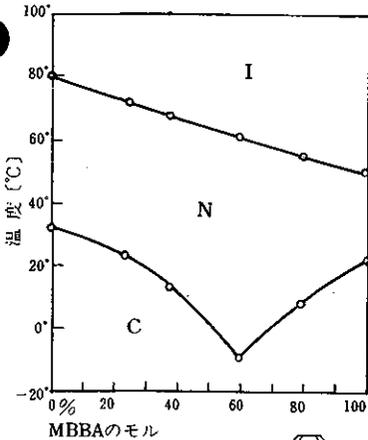
エントロピー的な考え方を液晶に適用するのは的を得ているといえそうである。

置換基的な考え方は直鎖の化合物について、その鎖の長さとの関係で表現でき得る。直鎖の長さとの関係に関する研究は数多いが、最近の報告の一つで代表しておく。¹⁹⁾ 先に紹介した置換基と熱安定性との関係に示されたようにCN基は特に熱安定性が高い。そこで次のような化合物について直鎖の長さとのネマティック-等方性液体との転移温度について調べられた。



この図において N-I 転移点が n の偶奇によってジグザグになる様子がみられ、偶数炭素数と奇数炭素数の二つのグループでは同じような曲線関係があることがわかる。このような偶奇則は直鎖状飽和炭化水素からなる液晶では常にみられる現象である。^{1, 20)}

ここで混合系の液晶について述べておく。液晶状態の温度とかその巾を考えれば液晶表示などに実用するには化合物の選択が難しい。実際、単一の化合物のみを使用するとかなり制約が大きいので、混合系を用いる。混合系の液晶の挙動について、次の化合物で示す。



MBBA自身の転移温度は前に記してある。EBBA

は $C \xrightleftharpoons{35^\circ} N \xrightleftharpoons{80^\circ} I$ なる状態を示す。この混合比と転

移点の関係を示した図は次のようになり、C-Nの間で両者の融点よりも低い温度で、しかも液晶状態になっている温度巾が広い状態が得られる。N-Iの転移点はモル分率に対して単調で、通常直線近似される。他方、C-Nの転移点では、Schröder-van Laarの式

$$\ln x_A = \Delta H_A(1/T_A - 1/T)/R$$

T : 混合系の融点 x_A : 成分Aのモル分率, ΔH_A および T_A は成分Aの融解潜熱および融点(°K), R : 気体定数

で表現される。この式は多成分系でも使用できる。

例えば

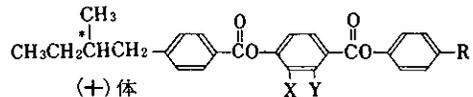
4'-置換-4-シアノビフェニルについては

混合系の組成 (モル%)	予測値(°C)		実験値(°C)	
	C-N	N-I	C-N	N-I
n-C ₅ (59)	2	37.9	-2	37.5
n-C ₇ (41)				

のようによく一致する。4'-置換-4-(β-p-アルコキシアリールエチル)ビフェニルにおいても、C₇(6.5モル%), C₈(4.2モル%), C₆(4.2モル%)を4'-n-ペンチル-4-シアノビフェニル(55.8モル%) 4'-n-ヘプチル-4-シアノビフェニル(29.3モル%)に混合すれば C-N 0.5°, N-I 54.2°の実用できる液晶ができると報告している。

以上の混合液晶はネマティック相についての一般則であったが、コレステリック液晶については、螺旋のピッチと関連した混合系の温度変化がみられる。混合系を用いることによって、液晶の転移点を下げることには変らない。旋光性の異なるコレステリック液晶を混合すると極めて長いピッチのネマティック液晶が得られ、「補償ネマティック混合物」といわれ、温度によって旋光性が変わってくる。このような温度とピッチの関係をうまく使ったのが液晶温度計で、最大散乱波長λ₀は螺旋のピッチPとλ₀=nPなる関係にあり、(nは光軸に直角な面内での屈折率)ピッチと温度との比例的関係から、温度が色で表示できることになる。(液晶温度計)

旋光性を有する液晶はコレステロール系統の化合物で代表されるが、必ずしもコレステロール骨格をもっていなくてもよい。そのような化合物はキラルなネマティック液晶ともいわれるが広くコレステリック液晶に含めているようである。¹²⁾ 最近合成された次のような化合物は、コレステリック相を示す。²²⁾



R	X	Y	Range(°C)	Pitch(μm)
C ₃ H ₇	H	Cl	35Ch92	0.32
₄ H ₉	H	Cl	40Ch86	0.32
C ₅ H ₁₁	H	Cl	47Ch95	0.32
C ₅ H ₁₁	Cl	H	68Ch102	0.37

これらの化合物は右旋性をもち通常のコレステロール骨格をもつ左旋性の化合物とは対照的なものが合成できた。しかもこれらの液晶自体が安定であって加水分解等の変化を受けにくい点長所を有すると報告している。

以上で化学構造から見た液晶、特に新しい液晶の合成を中心に最近の報告を土台に液晶の物性と工学的な応用の解説を少し加えた。“機能性液晶”という言葉があるかどうか分からないが、新しい液晶を開発するにあたっては、液晶合成の為の中間体が数多く必要であることは言うまでもない。¹⁴⁾

文 献

- 11) D. Demus, H. Demus, H. Zschke, "Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff Industrie," Leipzig (1974).

資 料

液晶関連試薬

	価格(円)
Cholesteryl Benzoate	GR 5g 3,100
Cholesteryl Myristate	25g 21,180
Cholesteryl Oleate	25g 25,850
p-n-アルキルアニリン (アルキル炭素数: 3~8)	
(例) p-n-Pentylaniline	GR 25g 3,300
p-n-アルキルベンズアルデヒド (アルキル炭素数: 3~8)	
(例) p-n-Pentylbenzaldehyde	EP 25g 20,000
p-n-アルキルフェノール (アルキル炭素数: 3~8)	
(例) p-n-Butylphenol	GR 25g 9,600
p-n-アルコキシフェノール (アルキル炭素数: 2~8)	
(例) p-n-Propoxyphenol	GR 25g 8,800
p-n-アルキル安息香酸 (アルキル炭素数: 2~8)	
(例) p-n-Pentylbenzoic Acid	GR 25g 20,000
4-n-アルキルシクロヘキサカルボン酸 (アルキル炭素数: 3~5)	
(例) trans-4-n-Pentylcyclohexanecarboxylic Acid	GR 25g 26,800
その他	
p-Aminobenzonitrile	GR 25g 13,000
p-Cyanobenzoic Acid	GR 25g 10,000
p-Hydroxybenzonitrile	GR 25g 8,800

(関東化学第13版カタログより取載)

- 12) 光学活性を有する液晶でコレステリン骨格をもたないものがコレステリック相を示す例はある。単に chiral な分子をもつ液晶を広義でコレステリック相と命名している例が多い。
- 13) Cは固体を意味し、Sはスメクティック、Nはネマティック、そして、Chはコレステリックの各相を示し、Iは等方的液体とるように略記する。
- 14) 液晶合成の中間体及び製品は関東化学の試薬リストNo12に別項に記載されている。製品はイーストマン・コダック社の液晶であるが転移温度まで記されている。ただし25g以上の量を必要とする場合には価格上やむなく合成をしなければならないことになる。
- 15) D. Coates and G. W. Gray, J. C. S. Perkin II, 300 (1976).
- 16) "a broadening of the molecule" という表現をしているが、液晶はかなり "rigid" 分子のかさばりがあってふらふらしているという意味に解釈される。
- 17) M. J. S. Dewar and A. C. Griffin, J. An. Chem. Soc., 97, 6662 (1975).
- 18) D. Coates and G. W. Gray, J. C. S. Perkin II, 863 (1976).
- 19) D. Coates and G. W. Gray, J. C. S. Perkin II, 863 (1976).
- 20) J. L. W. Pohlmann, W. Elser, and P. R. Boyd, Mol. Cryst. & Lig. Cryst., 20, 87 (1973).
- 21) J. L. Ferguson, Mol. Cryst, 1, 309 (1966).
- 22) B. H. Klanderan and T. R. Criswell, J. Am. Chem. Soc., 97, 1585 (1975).

ヨーロッパの野草と薬草——その2

スイスアルプスの植物 2

明治薬科大学 助教授 薬学博士 奥山 徹

前報に引き続きスイスアルプスで見た野草と薬草について思い出話を入れ混ぜながら話を進める事にする。

Zermatt で雄大な Matterhorn を見ながら

Zürich からの電車を Brig で登山電車に乗り換え、徐々に登りにかかりそして深い深い谷間を後にする。同じ風景が右に左に変わる様は何か異様な気がする。1時間40分もすれば Zermatt の駅に降り立つ。駅にはホテル出迎いの馬車やタクシー（これも馬車、現在でも一台のガソリン車も走っておらず、夏は馬車、冬は馬ソリが主な交通機関という徹とした方法でアルプスの山村を守り続けている）が並んでいる。

Zermatt 駅前 (1605m) から19世紀の末の完成した登山電車に登り、森林限界の針葉樹モミの木、つぎにハイマツとシャクナゲの山肌を見ながら次から次へと色あざやかな高山植物が目につくようになる。距離にして約10km、標高差で約1500mの Gornergrat (3130m) に着くと見渡す限りの高山植物である。足元の植物を思わず手にとりそっとはおずりしながら囲わりを見渡すと、前には男性的な鋭峰のマッターホルン (Matterhorn, 4478m) が、後には女性的と言われる姿のスイス・アルプスの主峰モンテ・ローザ (Monte Rosa, 4634m) を始め4000m級の山がすぐ手に取るように眼に映って来る。

草原の径を歩きながら下りて来ると、リッフェルホルン (Riffelhorn, 2927m) の近くにリッフェルゼー (Riffelsee, このコースただ一つの池で朝日が出て数時間は Matterhorn の雄姿がこの池にくっきり映し出されると言う) がある。この See の近くには湿地植物が見つかるのではと期待して行って見たが、See の囲わりではあまり見当たらず、しかしその周辺には沢山の高山植物を見る事ができた。

Butomus umbellatus L. (Butomaceae)

Schwanenblume, Wasserliesch...ハナイ

湖沼に、6-9月の花期に白い花片に赤い色のオシベとメシベを持つ繖形花を付ける。60-150cmの大きさになる。

Eriophorum latifolium Hoppe (Cyperaceae)

Breitblättriges Wollgras...cotton grass...ワタスゲ
沼地や湿地の草原に銀白色の花の房を数個付ける。花期は4-7月、開花期ともなれば綿のように風になびいている。

E. vaginatum L. (Cyperaceae)

cotton grass, hare's-tail
花の房が1個で、灰白色の綿を付ける。

Calla palustris L. (Araceae)

Drachenwurz...bog arum

茎は15-35cmで水面下にある。花期は6-7月で、花は水芭蕉のように白い苞の中に包まれている。果実はサンゴのように赤い。葉はブロードな心臟形で長い葉柄を持つ。沼地や池に見られる。新鮮な根茎は有毒であるが、乾燥した根茎は北部地方では小麦粉の代用に使う。

Allium victorialis L. (Liliaceae)

Allermannsharnisch...alpine luk...ニラの1種、比較的岩の多い森に多く、シリンダー状の30-60cmの茎の真中に緑白色の花を付ける。花期は6-8月。

Lilium bulbiferum L. (Liliaceae)

Feuerlilie...orange lily. 独名の Feuer は花の真赤な色あいが火のようである所から付いたのであろうか。直径6-10cmの花には黒いスポットを持ち赤味の濃いオレンジ色の赤を茎の先端に1個付ける。花期は6-7月。球茎を持ち30-80cmの大きさになり岩場に多い。

L. martagon L. (Liliaceae)

Türkenbund...martagon lily... (花のスタイルはオニユリに似ている)。球茎を持ち30-1mにも達する。花の直径は上記の約半分で3-5cm。花片には黒紫色の突起状物を持ち、数個の花を付ける。山の林、葉林、藪、牧草地に多い。

Eryngium alpinum L. (Umbelliferae)

Alpen-Mannstreu...繖形花植物に属するが全体的にはアザミに似ており、茎の高さは30-80cmぐらい、直径は太い場合2cm程、下部は薄い緑色であるが先端は紫色を呈する。葉身は羽裂し、裂片は深い欠刻がある。茎葉は互生し、柄はなく、ほとんどまたは全く茎を抱かない。花期は7月-8月で、先端に数個の頭花を付ける。多数の黒紫色の頭花を密集して大形の散房花序状となり美しい。総包は図のごとく大きく4-5cmに広がり特長的な形を作り非常に印象的である。

Astrantia major L. (Umbelliferae)

Grosse Sternadolde...great masterwort, mountain sanicle

茎は直立し、わずかに枝分かれをし無毛で30-80cmの大きさになる。ピンク色を呈した白色か灰緑色の花を咲かせ、茎のほぼ先端に多数の白色のガク片に囲まれ5-6個輪性させる。花期は6-9月で牧草

地や草原にしばしば見られる。

スマレの花は平地でも高山においても非常によく私共の目を引きつけてくれるが、アルプスで見られる数多い植物の中でも、形は小さくともあの鮮やかな色彩を持つスマレの花にはどことなくしたしみが感じられた。ここで印象に残った数種の *Viola* について見ると、

Viola calcarata L. (Liliaceae)

Langsporniges Stiefmütterchen, Veilchen
…long-spurred pansy

全形は4-12cm、(当地で手にしたものは8cm前後のものが多かった)。葉は1cm内外と小さく、不規則な長卵形で地面をおおうようにしておりほとんど立ち上がる事がない。6月から8月にかけて鮮やかな紫色の花を咲かせる。花片は約3cmと葉に比較して非常に大きく印象的である。唇弁には3-5個の濃い紫のすじがあり、側片にはほとんど認められない。花片の数は上に4枚、下に1枚でサンシキスマレ=パンジータイプである(ニオイスミレの仲間の花片は上に3つで下に2つ付いている)。

V. biflora L. (Violaceae)

Zweiblütiges Veilchen (Gälbs Viseli)

全形は、8-12cm、*V. calcarata* と異なり花だけが特別目立つという事もなく、花と葉の大きさはほぼ同じ程度で、普通のスマレの仲間としては少々花が大きい。花期は5-8月で黄色の花を咲かせる。花片の数は上に4枚下に1枚で *V. calcarata* に似ており、唇片の側片に4-5個の濃い黄色のすじが認め

られる。

Aquilegia Vulgaris L. (Ranunculaceae)

Gewöhnliche Akelei…columbine…アメリカオダマキ
日本で観賞用に植えられるオダマキ *A. flabellata* Sieb. et Zucc. に近いが、30-90cmと高く、茎は粉白緑色で細長く直立するドイツ原産の宿根草。根生葉は短かい柄があり帯白色で2回3出、3回3出の葉で、裂片は広いさび形である。花期は5-6月、茎の頂に大きい鮮紫色(今回観察したものはどちらかと言えば黒味がかかった濃紫色)。花片は5個でガク片と交互に並び長楕円形である。おしべは多数、花糸の白さと葯の黄色が花の紫色と対比して良く目立つ。

本植物は有毒植物で、昔は帯花の全草を黄疸、水腫に用いた。

A. alpina L. (Ranunculaceae)

Alpen-Akelei…alpine
columbine…アルプスオダマキ

20-70cmと *A. vulgaris* よりいく分小さい。葉の色は帯白緑色で軟毛を持ち、葉質は比較的厚い。茎の頂に6月から8月にかけて濃い青色の花を咲かせる。花の直茎は4-8cmと非常に大きい。雄蕊葉2-3cm、葯0.6-0.7cm。山の岩場に多い。

GrindelwaldからFirstへ

Grindelwaldの町は標高1034m, Eiger 3970m, Schreckhorn 4078m, Wetterhorn 3071m, Mönch 4099m, Jungfrau 4158mと4000mの巨峰の大岩壁を西におおぎ、



Eryngium alpinum



Aquilegia vulgaris L.

背にひろびろと広がる牧草地を持った素晴らしい環境のスイスアルプスを代表する典型的なリゾート地である。当地はまた昔からの日本人登山家との結び付きも深く、1971年には長野県南安曇郡安曇村と姉妹村になっている。

Grinderwaldから全長4354mとヨーロッパで最も長いといわれるリフトで、途中で乗り返をしながらグングンと登って行く。町を出発した頃は曇りが低くそして霧のために自分達が登る山はもちろんの事周囲の山の姿がほとんど見えなかったのに、時々霧の晴れ間に浮かび上がる目前のしかかるような感じでせまって来る山肌のあの感激は忘れる事がないだろう。帰りは、バツハレーガー Bachläger 1980m 経由のルートを使用し、牧草地帯での牛の鈴の音を聞きながら渓谷で森林の中で数々の植物を観察することができた。

Anacamptis pyramidalis Richard (Orchidaceae)

Spitzorchis...pyramidal orchid

高さ25-50cm。5月-7月にピンク味を呈びた赤紫の花を咲かせる。花序は5-8mm

Orchis latifolia L. (*Dactylorhiza incarnata* Soo) (Orchidaceae)

Breitblättrige Orchis...marsh orchid

日本のハクサンチドリ *Orchis aristata* Fischer に比較的似ているが、ハクサンチドリに比較して花がよりかたまって付き、葉面に紫斑がある。茎の長さは15-80cm。葉、茎、広倒卵形の唇弁に濃紅な紫斑がある。花期は5-6月。

Cephalanthera demasonium Druce (Orchidaceae)

Weisses Waldvögelein...white helleborine

高さおよそ20-50cm。葉は直立し、楕円形または卵状楕円形で鈍頭、基部は軽く茎を抱く。6月頃茎の先に直立して全開しない、2cm程のクリーム色をおびた白色の管状形の花を3-12個咲かせる。日本のギンラン *Cephalanthera erecta* Lindl. に似ているが、花の大きさはギンランよりかなり大きい。

ユングフラウ・ヨーッホ Jungfrauoch 見て帰りはクライネ・シャイデック Kleine Scheidegg で遊ぶ

登りはユングフラウの登山電車に乗り、途中 Eiger の北壁で有名な Eiger の灰色の岩壁がものすごい迫力で迫ってくるのを眺めながら Jungfrauoch 3554m 11,333ft. と書かれたトンネルの終着駅に着く、帰りは Klein Scheidegg で降り、のんびりと散歩し多くの植物を観察することが出来た。

Asphodelus albus Miller (Liliaceae)

Affodill...white asphodel

Allium victorialis L. (Liliaceae)

Allermannsharnisch...alpine leek

Trollius europaeus L. (Ranunculaceae)

Trollblume, Ankenballe...globe flower...セイヨウキンバイ

Aconitum napellus L. (Ranunculaceae)

Blauer Eisenhut...common monkshood...ヨウシュトリカブト

A. vulparia Rehb. (Ranunculaceae)

Wolfs Eisenhut...yellow monkshood

Pulsatilla alpina Del. (Ranunculaceae)

Alpen-Anemone...alpine anemone

Gentiana kochiana Perr. U. Song (Gentianaceae)

Stengelloser Enzian...trumpet gentian

G. verna L. (Ranunculaceae)

Frühlings-Enzian...spring gentian

G. lutea L. (Lanunculaceae)

Gelber Enzian...great yellow gentian

スイスの山で最も気に入ったカンドルステック Kandersteg よりオエシネン湖 Oeschinensee にて

これまでに記したアルプスの山はいずれもスイスアルプスを代表する有名な所ばかりであり、観光客も比較的多い所である。しかし、インターラーケンの西、トゥーン湖の南側の湖畔にあるシュピーツ、その南にベルナー・オーバーラントの山から発するカンドル谷 Kandertal がのびている。この谷の26km奥に位置する小さな山村のカンドルステック。この村から出ている1400mのリフトを降りればもうそこは草原一面がお花畑である。この辺の地は外国の観光客はまず訪れないだろうと思われるような交通も比較的不便な場所である。見渡す限りの花畑に見とれて歩いて行くと突然眼前にブリュムリスアルプ Blümlisalp の永河の頂からダイレクトに落ちる岩壁を湖面に写す小さなオエシネン湖(湖から岩壁がそそり立つと言った、スイスの山の見本のようなスタイルである)が現われる。

筆者はこの地が大いに好きになり2度足を歩み入れ、その都度沢山の植物を観察し写真を映しそして植物採集をする事が出来た。ヨーロッパではどこに行ってもシダ植物の数が少ないわけで、例にもれずスイスアルプスも例外でなかった。しかしこの地の林の中で見つけた3種ほどのシダ植物ではあったが、大いに感激した事を思い起こしている。

紙面の都合上(実際は筆者の方が植物の同定がまだ不完全であるために)スイスアルプスの植物の話題はこの辺にして次回は健康茶と薬草について述べる事にする。

化合物の番号と記号 (IV)

株式会社 三菱化成安全科学研究所 理学博士 松 隈 昭

5. カラーインデックス番号

カラーインデックス (Colour Index, 略号CI) は複雑な構造をもった染料化合物を分類したり探し出したりするのに好都合なようにつくられた番号システムのことを云う。またこれは同時に番号そのものをも表示するものである。したがって正式な化学名で云うと難解でながい名前の化合物もこの番号で極めて簡明に表示することができる。

これらのカラーインデックスの番号を集大成し、化学構造との関係を明かにし、且つ索引をつけてわかりやすくした書物の名前も Colour Index である。この本は米国繊維化学者染色者連合 (American Association of Textile Chemists and Colourists) の一部門である染色者協会 (The Society of Dyers and Colourists) によってまとめられ、出版されたもので最新版は改定 3 版として 1976 年に発行されている。

表 4 カラーインデックス番号の分類とその内容

CI 番号範囲	範囲数	分 類	実最終番号	実数	分類値
10000 ~ 10299	300	Nitroso	10025	7	1
10300 ~ 10999	700	Nitro	10445	39	1
11000 ~ 19999	9000	Monoazo	19610	836	20
20000 ~ 29999	10000	Disazo	29295	834	36
30000 ~ 34999	5000	Trisazo	34300	249	34
35000 ~ 36999	2000	Polyazo	36910	94	13
37000 ~ 39999	3000	Azoic	37625	107	1
40000 ~ 40799	800	Stilbene	40647	46	6
40800 ~ 40999	200	Carotenoid	40850	4	1
41000 ~ 41999	1000	Diphenylmethane	41005	3	1
42000 ~ 44999	3000	Triarylmethane	44535	187	6
45000 ~ 45999	1000	Xanthene	45555	70	9
46000 ~ 46999	1000	Acridine	46500	18	1
47000 ~ 47999	1000	Quinoline	47040	9	1
48000 ~ 48999	1000	Methine	48080	21	1
49000 ~ 49399	400	Thiazole	49015	4	1
49400 ~ 49699	300	Indamine	49415	4	1
49700 ~ 49999	300	Indophenol	49705	2	1
50000 ~ 50999	1000	Azine	50440	59	10
51000 ~ 51999	1000	Oxazine	51410	54	3
52000 ~ 52999	1000	Thiazine	52100	117	1
53000 ~ 54999	2000	Sulfur	53830	146	10
55000 ~ 55999	1000	Lactone	55015	4	1
56000 ~ 56999	1000	Aminoketone	56210	21	2
57000 ~ 57999	1000	Hydroxyketone	51030	8	1
58000 ~ 72999	15000	Anthraquinone	71210	451	18
73000 ~ 73999	1000	Indigoid	73870	122	4
74000 ~ 74999	1000	Phthalocyanine	74460	21	1
75000 ~ 75999	1000	Natural	75815	76	1
76000 ~ 76999	1000	Oxidation bases	76650	68	1
77000 ~ 77999	1000	Inorganic pigments	77995	235	1
(計)	68000	31	—	3811	189

AKIRA MATUKUMA

Research Laboratory
Mitsubishi-Kasei Institute of Toxicological
and Environmental Sciences

カラーインデックスには2種類の系統の番号がある。その一つは単なる5ケタの番号により表示されるが染料に関する番号であることを示すため通常その前に CI をつける。たとえば 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonic acid disodium salt は CI 10316 と云う番号で表示される。

この5ケタの番号は10000から77999までの範囲でつけられているがその化学構造により概略の区分がなされている。表4にその範囲を各分類ごとに示す。

表4において分類の名称を表の中央におき、その左側にその分類でのC I 番号範囲とその番号の範囲の数を範囲数で示した。また分類の名称の右側にはまず実最終番号を記した。これはカラーインデックス1976年版においては例えばニトロソ化合物としては10000~10299の番号枠の中で実際は10000~10025の範囲の番号しかついていないことを示す。そうしてその次の実数とは10000~10025の中に26の化合物が登録されているのではなく実際は7つしか登録されていないことを示す。次の分類数が1と云うことはニトロソ化合物としてさらに細分類はしていないことを示す。

Nitroso, Nitro, Azoic, Carotenoid等18群における分類数は1であり細分類はない。しかし Monoazo, Disazo 等13群においては1ではない。これはそれぞれの群においてさらに細分類があることを意味し、それらの数字はその細分類の総数を示すものである。たとえば Oxazine の分類数は3であるが、これは表5に示したように3群に細分類されていることを示すものである。

表5 オキサジン染料における細分類

細分類	実番号範囲	実数
Mono-oxazine	51000~51215	44
Dioxazine	51300~51325	7
Oxazone	51400~51410	3

ところが Monoazo において分類数20の中味は表6のようになる。

表6 モノアゾ染料における細分類

細分類	実番号範囲	実数
I. COOH, SO ₃ H, SO ₂ NH ₂ 基を有していない染料		
Arylamines	11000~11435	67
Acetoacetyl compounds	11640~11770	20
Phenols	11800~11975	28
1-Naphthol	12000~12020	4
2-Naphthol	12050~12211	32
3-Hydroxy-2-naphthanilides	12300~12505	33
Heterocyclic hydroxy components	12600~12825	25
II. COOH, SO ₃ H, SO ₂ NH ₂ 基を有する水溶性染料		
Dyes without auxochromic groups	13000~13001	2
Arylamines	13010~13710	84
Acetoacetyl amides	13890~13970	8
Salicylic acid	13990~14155	35
Other phenol derivatives	14160~14345	27
1-Naphthol and its-S	14600~15085	82

2-Naphthol and its-S	15500~16315	116
Naphthalenediol and its-S	16500~16730	34
Aminonaphthalene-S	17000~17260	42
N-Alkylaminonaphthalene-S	17500~17670	22
Acylaminonaphthalene-S	17750~18245	82
Pyrazolones	18670~19245	90
Other heterocyclic hydroxy compds.	19300~19610	27
分類数	計20	実数 計 836

表6の中で-Sとあるのは sulfonic acids の語の省略記号である。

これが Disazo, Trisazo においては中分類がおのおの I, II, III, IV の4つとそれぞれがさらに小分類をもっている。次にこれらの実番号範囲と小分類数と実数とを表7に示す。

表7 ジアゾ染料およびトリアゾ染料の中分類

中分類	Disazodyes		Trisazodyes	
	実番号範囲	小分類数	実番号範囲	小分類数
I	20000~20540	4	79 30000~30400	9
II	21000~25735	18	447 31500~32055	10
III	26000~28725	10	256 33500~33565	1
IV	29000~29295	4	52 34005~34300	14

これらの中分類、小分類の詳細な説明は省略するが上述の Monoazo の例からどのように分類されているかはおおむね予想がつくであろう。

このような分類の範囲の中でならどんな番号をつけてもよいかと云うとそうではない。前述の CI-10316 はその番号からみてニトロ化合物であることはわかるが、それがナフタレン骨格であることや、フェノール性水酸基やスルホン酸基がついていることはわからない。しかしその前後の番号の化合物には次のようなものがある。

CI-10315	2,4-Dinitro-1-naphthol
CI-10316	2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonic acid
CI-10317	2,4-Dinitro-1-naphthol-8-sulfonic acid
CI-10318	2,4,6,8-Tetranitro-1-naphthol

但しこれらはいずれも遊離酸でなく Na, NH₄, Ca 等の塩である。これらを見ると似た構造のものは番号を近接させて設定されているのがわかる。すなわち CI-10300~10999 のニトロ化合物は一応分類されていないとは云うものの実際はかなりこまかい分類のあることがわかる。

カラーインデックス番号は構造が決定していない染料にもつけられる。すなわち A+B+C+…… といういくつかの原料を混合、反応してつくった染料はその構造が不明であっても上記分類のいずれかに入れて番号をつけることができる。たとえば 4-Amino-3-methyl-4'-hydroxydiphenylamine と硫黄とをブタノール中混合、加熱してつくった CI-Sulphur Blue 7 と云う染料はその構造が不明であるが CI-53440 なる番号がつけられている。

これら5ケタの番号は現時点の枠でも68000もあり、そ

の中の5.6%に相当する3811の染料について番号がついているだけであるから全体的にはまだまだ余裕がある。しかしスルホン酸やカルボン酸の塩において金属イオンの種類がちがうだけのようなときは同じ番号にして枝番号で区別することにしている。例えば2-(2-Hydroxy-1-naphthylazo) benzoic acidにおいては次のように番号がついている。

Na塩 CI 15500 C.I. Pigment Red 50
 Ba塩 CI 15500 : 1 C.I. Pigment Red 50 : 1
 Ca塩 CI 15500 : 2 C.I. Pigment Red 50 : 2
 カラーインデックスの2種類の番号のうちのもう一つは上述のC.I. Pigment Red 50や前述のCI Sulphur Blue 7の例であらわしたように原料又は機能 (Pigmentは機能, Sulphurは原料)と色調 (Red, Blueは色調)を指示

表8 カラーインデックス (1976年版) に掲載されている各種染料で染料番号の最も大きいもの

	Acid	Azoic	Basic	Disect	Disperse	Food	Mordant	Natural	Pigment	Reactive	Solvent	Sulphur	Vat	計
Yellow	221	29	82	147	199	13	64	28	148	124	160	20	49	1284
Orange	154	24	54	118	135	8	48	0	58	82	104	9	28	822
Red	388	90	108	247	304	17	94	32	224	169	219	14	61	1967
Violet	121	12	49	100	85	3	62	0	46	31	42	5	21	577
Blue	317	36	141	277	315	5	84	3	69	155	135	20	73	1630
Green	105	4	14	87	8	4	54	5	46	22	29	37	48	463
Brown	386	32	17	225	25	3	96	12	30	27	58	95	81	1987
Black	208	30	10	161	35	2	103	6	22	38	51	18	62	746
	1900	257	475	1362	1106	55	605	86	643	648	798	218	423	9033

したのちの一連番号(この場合50, 7)で表示される名称と番号である。原料又は機能をあらわすものとして通常 Acid, Azoic, Basic, Direct, Disperse, Mordant, Pigment, Reactive, Solvent, Sulphur, Vat がある。これらの染料はそれぞれ酸性染料, アゾイック染料 (又はナフトール染料), 塩基性染料, 直接染料, 分散染料, 媒染染料, 顔料, 反応性染料, 油溶性染料, 硫化染料, 建染染料といわれるものである。なお食品添加用着色剤としてFoodシリーズと天然物からの抽出物としてNaturalシリーズとがある。また色調はそれぞれについて Yellow, Orange, Red, Violet, Blue, Green, Brown, Blackがある。ただし Pigmentには Whiteと Metalが加わる。表8にこれら染料の原料または機能を示す呼称と色調とを組みあわせたもので Colour Index 1976年版に収録されている最も大きい番号を表示する。たとえばAcid-Yellowの組合せの欄に 221とあるのは Acid Yellow 221が最も大きい番号とし カラーインデックスに記されていることを示す。なお Pigmentには White 33と Metal 6がまた Naturalには White 1が加わるが表8からは除外した。

表8の数字を全部加算すると9033になる。このことは今までにこのような番号をつけられた染料9033種が少くとも研究によってつくられ、そうしてそれらがカラーインデックスにのる程度に一般に知られるようになったことを意味する。なおこの9033種の中で化学物質審査規制法において既存化学物質として登録されているものは3113種ある。

表4の実数の総計3811と表8の総計9033には2倍以上の差があるがその理由として表4においては重複はほとんどない(例外として後述する CI 40800と CI 75130の

ようなものも希にはある)ばかりでなく3811と云う数字は実数であるのに対し、表8における番号は一つの化合物に対してことなつたシリーズ名, 色調名, 番号がついている例が少くないことと、一連番号とは云つてもかなりの欠番があることによるものである。

次に重複している例としてC.I. Food YellowとC.I. Food OrangeのシリーズにおけるC.I.番号と他の染料名との関係を示す。

C.I. Food Yellow 2 =	CI 13015 =	C.I. Acid Yellow	9
C.I. Food Yellow 3 =	CI 15985		
C.I. Food Yellow 4 =	CI 19140 =	C.I. Acid Yellow	23
C.I. Food Yellow 5 =	CI 18965 =	C.I. Acid Yellow	17
C.I. Food Yellow 8 =	CI 14270 =	C.I. Acid Orange	6
C.I. Food Yellow 12 =	CI 12740 =	C.I. Solvent Yellow	18
C.I. Food Yellow 13 =	CI 47005 =	C.I. Acid Yellow	13
C.I. Food Orange 1 =	CI 15970 =	C.I. Acid Orange	12
C.I. Food Orange 2 =	CI 15980		
C.I. Food Orange 3 =	CI 11920 =	C.I. Solvent Orange	1
C.I. Food Orange 4 =	CI 16230 =	C.I. Acid Orange	10
C.I. Food Orange 5 =	{ CI 40800 CI 75130 =	{ C.I. Natural Yellow 26 C.I. Natural Brown 6	
C.I. Food Orange 6 =	CI 40820		
C.I. Food Orange 7 =	CI 40825		
C.I. Food Orange 8 =	CI 40850		

ここでC.I. Food Yellowの1, 9, 10, 11は現在欠番である。またC.I. Food Orange 5はβ-カロテンであるがCI 40800と75130の二つがあるのは前者は合成品、後者は天然品で区別しているため同じものでも番号がことなる。またCI 75130はさらにC.I. Natural Yellow 26とC.I. Natural Brown 6の二つにわかれるがこれらは天

然物から抽出したときの精製の割合によって区分される。

重複の極端な例を次に示す。p-(p-Aminophenyl azo) benzene sulfonic acid sodium salt (CI 40125) には C. I. Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60の五つの番号がついている。しかも更に混乱をひきおこすことは p-(4-Amino-o-tolylazo) benzenesulfonic acid sodium salt (CI 40220) にも C. I. Direct Orange 34 なる名称がついている。おそらく将来 CI 40125 に対して C. I. Direct Orange 34 なる名称ははずされ、39, 44, 46, 60のいずれか一つの番号に統一されると思うが現時点では混乱をまねくつかい方がされている。

なお染料に類似するもの、または染料の原料として名称および番号があたえられているものとして次のようなものがある(番号は Colour Indexに掲載されている最大

のもの)。

C. I. Azoic Coupling Component (Azoic CC)	113
C. I. Azoic Diazo Component (Azoic DC)	139
C. I. Developer	26
C. I. Fluorescent Brightner (又は単に Fluorescent)	359
C. I. Oxidation Base	35
C. I. Reducing Agent	13

これらはそれら自体染料ではないが Fluorescent Brightner のように蛍光増白剤としてつかうものや Azoic Coupling Component などのように原料としてつかわれるものを染料専門分野で特殊な番号をつけているものもある。たとえば C. I. Azoic Diazo Component 9 は 4-Chloro-2-nitro aniline であるがこれは本来通常の工業薬品である。

(以下次号)

Reagents

MERCK

ドイツで生まれた
メルク試薬

E. Merck, Darmstadt

クロマトグラフィー

TLCプレート
高性能TLCプレート(HPTLC)
HPLC用充填カラム(Hibar column)
低圧分取用充填カラム(Lobar column)
高速液体クロマトグラフィー用充填剤
分取高速液体クロマトグラフィー用充填剤

顕微鏡用試薬

色素・染色液
包埋剤・封入剤
固定剤

重水素化合物

NMR用溶媒
シフト試薬
基準物質
¹³C-NMR用溶媒
FT-NMR用溶媒

有機合成用試薬

新しい錯化剤
クラウンエーテル
フリプトフィックス



関東化学株式会社

メルク試薬部

薬学ゆかりの外国人 (4)

ゲールツ Anton Johannes Cornelis Geerts

薬学博士 根本曾代子



保健衛生文化の達人

オランダ人薬学者、アントン・ヨハネス・コルネリス・ゲールツ (1843~1883) は、近代薬学の黎明期に、薬事衛生の普及向上、薬品試験および取締の行政面に参与し、第一版日本薬局方編纂委員として重きをなすなど、保健衛生文化史上に重要な足跡を多々遺した。

来日の動機

ゲールツは1843年(天保14年)3月24日、オランダの首都アムステルダム市の北方約50kmの海岸に近いオウデンデークの薬業家に生まれた。父のJ.H.ゲールツは言語学者として名があった。因みにオランダではヘールツと発音するが、日本ではゲールツと呼び慣れている。

ゲールツは長じて陸軍薬剤官となり、オランダ・ユトレヒトの陸軍医学校の化学教授に任命され、定性定量分析書を著わして、英才を注目されていた。

彼が未知の日本志向に心を動かされたのは、先輩のJ.K. van den Broek教授らに負うところが多かった。Broek教授は幕末、日蘭貿易最後の蘭医として数年長崎出島に滞在中、医学とくに理化学の指導に顕著な貢献があった。各藩に招聘されて、面目を施した追憶談は、若いゲールツの日本研究意欲を駆り立たせた。先人の日本記録のなかでも、前号のケンペルの日本見聞録は有力な参考文献として精読したという。

そしてはからずも機会が訪れた。1868年(明治元年)の暮に、日本政府から自然科学の教師斡旋の要請を受けたオランダ陸軍衛生部総監W.M. Hasseltは、兼務する医学校教授の立場から、ゲールツの意向を打診すると、即座に年来の希望達成の機会到来に応じた。

26歳の新進薬剤師ゲールツは、祖国をあとにして明治2年(1869)7月、あこがれの日本に上陸して、予定された官立長崎医学校(現長崎大学医学部の前身)予科教師の任についた。当時の校長は長興専齋(後の内務省初代衛生局長)で、オランダ人医師マンスフェルトC.G. van Monsveltが教頭兼附属病院医師を務めていた。ゲールツは予科の物理・化学を担当した。

長崎滞留の5年

ゲールツの学才と誠実な勤務は、学制改革を企図した長興校長の期待に応じて、厚き信任を得た。明治4年(1871)10月、長興校長は官命で欧米の医薬制度視察の

途に上った。

彼は本務の理化学の教育指導に努める余暇を、念願の日本研究に着手する準備を進めた。研究目的を選定するために、先人の報告を調べると、日本の動物、植物に関する研究は、入り込む余地がないほどで、未開発に放置されている鉱物に的をしぼった。

それにはまず日本語を習得し、研究材料収集の困難を打開しなければならなかった。幸い元長崎奉行所の有力な通詞の指導を受け、医学生らから収集に協力を惜しまなかった。すでに定住を決意して長崎生まれの山口さき女と結婚しており、日常の生活には事欠かなかった。

明治6年(1873)2月、長崎税関長官の依頼で、粗悪輸入薬品の鑑定報告書にそえて、西欧では薬品試験機関が公設されており、日本でも設置するならば、自分がその任務を担当してもよいと付記した。この進言が第二の運命転換のきっかけとなり、実現の機運にみちびいた。

この年6月、帰国した長興専齋は文部省医務総裁となり、ゲールツが提議した司薬場設置に当たらせるため本省に任用したが、折あしく重病で入院中のため応じられなかった。ゲールツがようやく回復して、5年間住み慣れた長崎をあとに上京したのは、翌明治7年(1874)10月であった。

京都市薬場教師の活動

長興総裁は西欧で研修した、わが国には未開発の公衆衛生事業を建設普及させるために力を注ぎ、ゲールツの意見を求めた。当面する粗悪薬品の輸入防止対策として、明治7年3月初めて東京司薬場が開設され、薬品試験業務を開始していた。

ゲールツは明治8年(1875)2月設置された京都市薬場教師に赴任した。彼の任務は、司薬場での薬品試験監督と、同じ構内にあった京都舎密局と合同で薬学講習を行うことであった。前年公布の「医制」に、新しい薬舗開業試験(薬剤師試験の前例)の施行が規定されたため、受験準備教育が必要となったのである。舎密局長明石博高とゲールツの協力体制が功を奏して、京都府は全国にさきかけて薬舗開業試験を施行し、成績も良好であった。

一方ゲールツは、長興衛生局長(明治8年6月文部省医務局は内務省に移管、衛生局と改称)の委嘱で、わが国最初の日本薬局方の原案起草に着手した。大阪司薬場教師ドワルスと協議して、第1版オランダ薬局方(1851年刊)を参照し、執筆はゲールツが単独で引き受けてい

た。実際、日本薬局方が未刊のため、純度の異なる各国薬局方を基準にするために生じる、様々な混乱や危険度は計り知れないものがあった。

そのかわり、鉱物分析に必要な資源収集にも熱意を傾けた。当時は外国人の国内旅行は制限されていたので、許可を得て、京都、大阪周辺を巡歴する途次、各地の温泉をたずねて、泉質の分析調査の先鞭をつけた。

他面、歴史に関心の深いゲールツは、京都に最初に住んだオランダ人の誇りをもって、京都御所を拝観し深い感銘を受けた。著名な学者から日本の歴史を聴講し、伝統の美術工芸品を入手して愛蔵した。日本で採集した多数の鉱物を博覧会に出品して、京都府から外国人には異例の銀メダルが授与された。

本務の薬品試験も成果をあげ、粗悪薬品の輸入を防止して、国民の保健衛生向上に少なからず寄与したが、一応その目的を果たして解消することになった。近接する大阪は薬業の中心地で、司薬場の利用も集中する傾向から、明治9年(1876)8月、京都司薬場は1年余りで廃止された。

横浜司薬場時代の業績

京都に代わって、新しい開港場として発展した横浜と、日蘭貿易以来の実績をもつ長崎に司薬場を設置する件が布達された。横浜は輸入薬品が急増して、東京司薬場では不便で、必然的に現地での処理に一決した。遠隔の長崎は検査もれを監視する必要があった。

ゲールツは10月、横浜司薬場教師に任命され、創設準備に取り掛った。本拠は横浜東仲通の旧イタリア領事館の建物を譲り受けて、ゲールツの指揮の下に内外を改装し、試験設備を完了して、明治10年(1877)5月1日開場式を挙げた。内務事務官直井延吉が場長心得となり、ゲールツ監督の下に場員が試験業務を開始した。

それまで司薬場は贖取締に努め、もっぱら民間から依頼を受けた輸入薬品の真贋鑑定に当たり、無料で応じてきた。ところが貿易が盛んになるにつれて、外国人が薬品のほか、鉱物、鉱泉の分析試験および飲料水、食品等の試験を依頼する者が増加したので、外国人の依頼試験に対しては手数料を徴収することとし、その品目および試験の難易によって、料金を定めた。

ゲールツは本務のかたわら、2年を費やして日本薬局方の蘭文草案を書き上げ、明治10年12月、長與衛生局長に提出した。本稿の特色は、生薬名を漢字で自筆したことや、西洋生薬と成分、薬効が類似する日本産を代用薬として解説したことなどが注目される。しかし、この労作の稿本は、明治14年(1881)1月、初めて日本薬局方編纂委員会が設置されて、ゲールツも委員に推薦され、審議を重ねる過程で、採用されなかった。ゲールツは前述のように、第1版オランダ薬局方(1851)に基づいたが、すでに1871年(明治4年)オランダ局方は第2版が出版されており、1872年にドイツが第1版を、1873年(明治6年)アメリカは第5版を刊行しており、それらの新

しい薬局方を参照することに衆議一決したためである。ゲールツは死の直前まで、編纂に最善を尽くした。

ゲールツが横浜を中心とする神奈川県下の保健衛生の普及向上に貢献した顕著の業績のなかでも、コレラ予防対策活動は目ざましかった。明治10年初秋から2年間に全国的に猛威をふるったコレラ患者16万余、死者10万余という恐怖に満ちた衛生状態に、ゲールツは決然として立ち上がった。予防対策に奔走して、県当局に進言し、消毒所、避病院の急設に協力する一方、長與局長に上申して、伝染病予防規則の制定にみちびいた。また、各国公使の異議申立ての困難を排して、病菌を運んでくる港湾の停船防疫消毒を敢行した。検査停船規則制定および内務省に中央衛生会、各府県に地方衛生会を設置し、衛生思想普及を図ったのも、ゲールツの建議がはずかって力があった。

著作活動の概要

ゲールツは横浜山手の外人居留地の自宅で、おびただしい各種採集品と多数文献に囲まれて、深更まで研究と執筆に余念がなかった。

彼の業績を不朽のものにしたのは、多年の鉱物研究を集大成した「新撰本草綱目」鉱物之部で、第1篇(P.295)を明治11年、第2篇(P.365)を明治16年に出版した。第3篇の内容も予告したが、生前には間に合わず未刊に終わった。

全編フランス語で、品名は独特の漢字で書かれ、自序に生いたちから来日の動機、日本とオランダとの歴史的交流などを詳述している。内容は、非金属、軽金属、珪酸塩、重金属等に大別し、各品目について記述している。

動物、植物に関する多数著作のほかに、日本各地の温泉分析を開発した「日本温泉考」(1880)等の著書がある。翌年ドイツ・フランクフルトで開催された万国鉱泉博覧会に、日本各地の温泉分析調査を出品した。この調査に基づいて明治19年(1886)内務省は詳細な「日本鉱泉誌」を発行した。温泉に関する原典である。

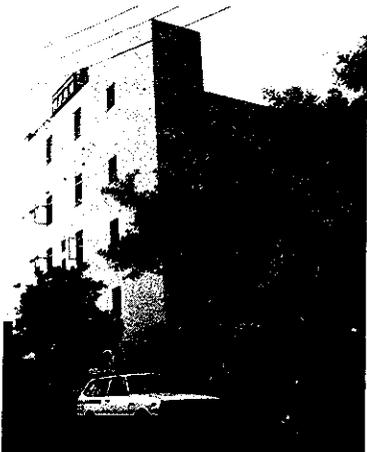
遺徳顕彰

彼の海外学術交流は、蘭国インド公会通信員、在パリ日本会名誉会員、パリ万国博物館通信員、日本アジア協会副会頭に推された。

職務に忠実勤勉で、日本の保健衛生および学術文化の発展に寄与し、明治16年8月30日、春秋に富む40歳で急逝した。生前の功により特に勲四等旭日小綬章が追贈された。長與専齋は深くその死を悼み、横浜外人墓地に手厚く葬った。きわ夫人と6人の娘たちにも庇護の手をさしのべた。夫人は昭和9年81歳で他界、夫君とともに眠る。

明治24年(1891)長與専齋を筆頭に多くの関係者によって、谷中天王寺に建てられた顕彰碑は、今はゆかりの国立衛生試験所前庭に移されている。

伊勢原新臨床検査薬工場完成



最近非常に多様化しつつある臨床検査薬に対応するため、弊社では昭和55年4月、西独メルク社と協業以来、メルク臨床検査薬部との技術交流を重ねてきました。

既存の草加工場施設が手狭になったこともあり、新たに伊勢原工場（敷地面積約5930m²）内に臨床検査薬製造工場の建設を今年1月より始めてきましたが、9月30日に竣工しましたのでご紹介致します。

鉄筋コンクリート造り5階建の工場（延べ2379m²）ほか、資材倉庫、排水処理施設及び環境保全のための緑地1190m²も確保しています。新工場の特徴には、研究開発部門（生化学）の併設、GMP基準に準拠した医薬品製造施設、電算機による生産・品質管理及び工場運営等のシステム導入が挙げられます。

建物1階は低温製品倉庫、事務管理室、包装室、更衣室など、2階は真空凍結乾燥室、液体調製充填室、中間製品保管庫、原料秤量室、洗瓶室、資材置場など、3階は調製室、超低温室、品質管理検査室、ラベル管理室など、4階は図書室、会議・講義室、研究開発実験室、分析機器室、試作室など、5階は蒸留水製造室があります。新工場内は清潔度が4段階に厳密に区分されています。

これらの施設の完成により、弊社の臨床検査薬の研究、生産は質的、量的に飛躍することになります。（川治記）

Cica-Merck クロマトグラフィーショールーム開設

液体クロマトグラフィーは、生体成分や高分子物質まで広範囲の化学物質を迅速かつ高感度に分析でき、1980年代に最も飛躍が期待されるテクニックです。

西独メルク社は1930年にクロマトグラフィー分野の製品開発に着手して以来、クロマトグラフィー特性を左右する充填剤の物性の標準化に努力してきました。1970年代に入り高性能液体クロマトグラフィーの目覚ましい発展が始まり、メルク社はそれまで蓄積されたクロマトグラフィー充填剤製造技術ノウハウを活用して、リクロソルブ、リクロソフエア等の優れた充填剤を市場に送り出し、研究者に貢献してきました。

これらの製品は日本国内においても広く使用されていますが、このように高度に洗練された技術集約型の製品の性能が発揮されるためには、細心の注意と知識及び熟練した技術が必要です。

この度、弊社ではユーザーの皆様へのサービスの一つとして、Cica-Merck クロマトグラフィーショールームを開設しました。薄層クロマトグラフィー用のサンプルチャージ装置から展開装置、定量用スキャナー（島津、スイスカマガ社製）、高速液体クロマトグラフ装置（日立、島津、日本分光、ウォーターズ社製）を備え、メルク社製クロマトグラフィー製品の特徴を理解しながら利用いただけるようになっています。また新たに始められる方々への講義と実習も行われます。

この分野では今後ますます新製品が開発されますが、その意図を皆様に御理解いただくためにこのショールームは必要不可欠な役割を果すものと期待致しております。

なお御利用は予約制となっておりますので下記へ御連絡下さい。

TEL 03(279)4008

担当 大森



九州出張所移転

このたび九州出張所を従来の北九州市戸畑区天神から熊本県宇土市松山町に移転し（住所、TEL番号、下記参照）7月27日から正規の営業を開始しております。担当者一同、従前に優るサービスを致すべく努力しております故、よろしく御願ひ申し上げます。

住所：熊本県宇土市松山町1004 関東化学(株)九州出張所 TEL 09642(3)2166・2167

<編集後記>

102号をお手許にお送り申し上げます。今年も酷暑の夏を過ぎて、もう秋声を聴く候となりました。今年は100号を機に1号から100号までの総目次集も刊行致しましたし、表紙も101号から今まではガラリと変えたデザインに致しました。また愛読者の方々に對してアンケートをお願い致しました。その結果につきましては、いづれ誌上でお知らせするつもりでおります。それやこれやで今年にはあっという間に時が経ってしまいました。もう一つお知らせすることがあります。本誌に本号からISSN（国際標準逐次刊行物番号）が割り当てられたことです。これは、逐時刊行物としてその格を認められたものと考えられますので自他共に嬉しい事と自負致しております。ご愛読者はじめ諸先生方の尚一層のご指導ご鞭撻をお願い申し上げます所存でございます。（山田記）