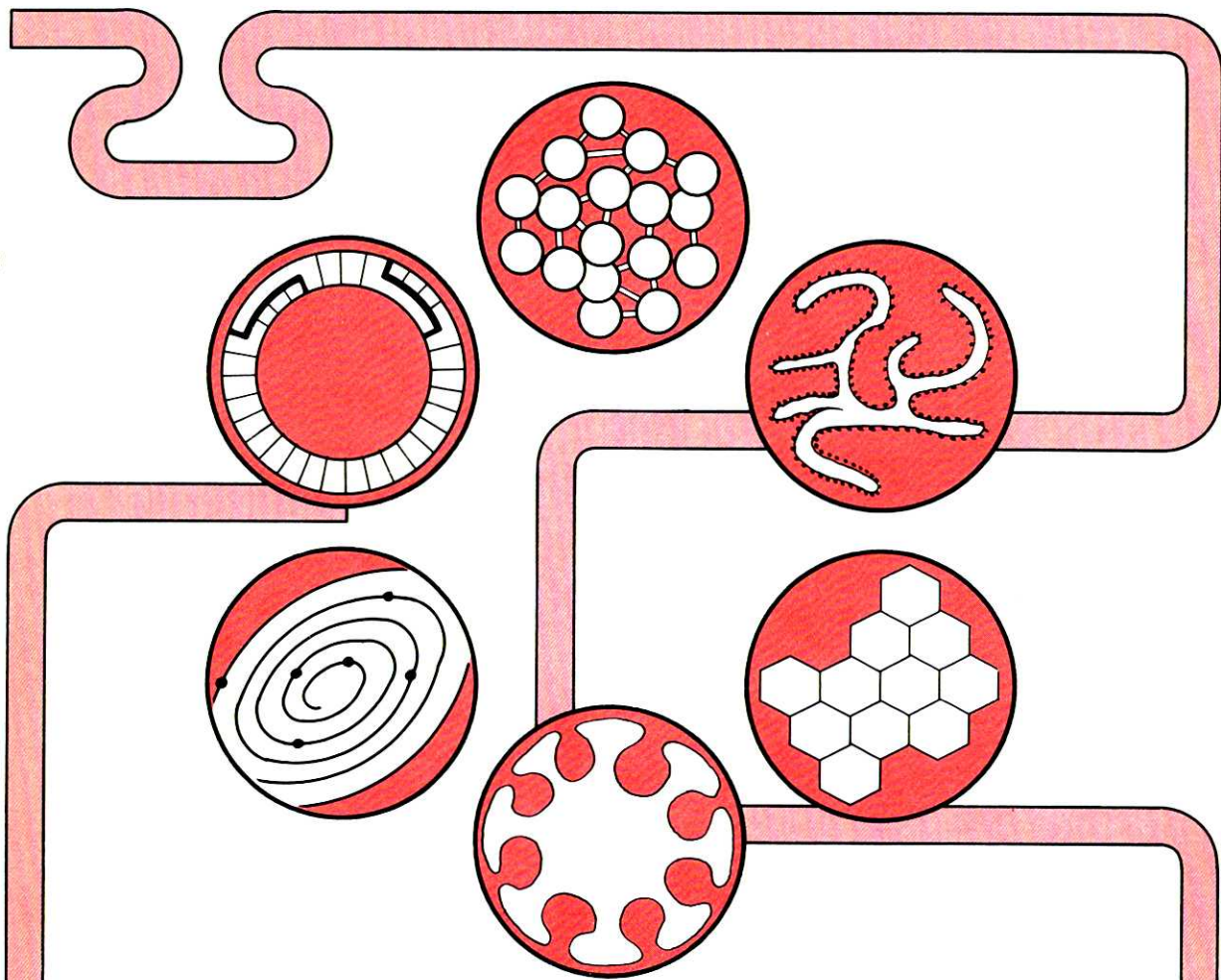


THE CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446

KANTO CHEMICAL CO., INC.

1983年 No. 3 (通巻109号)



目 次

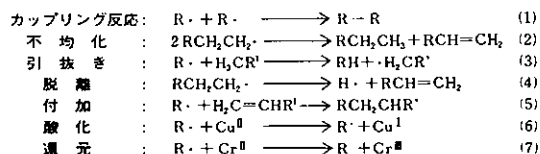
アルキルラジカルの付加、異性化反応(Ⅰ).....	早稲田大学理工学部教授 理学博士 多田 愈	1966
金属錯体とその周辺	筑波大学物質工学系助教授 理学博士 永長 久彦	1969
陰イオンの吸光光度定量について		
無電解めっきとエレクトロニクス	早稲田大学理工学部助教授 工学博士 逢坂 哲彌	1973
クレアチンキナーゼアイソザイム(その2).....	関東化学株式会社 臨床検査薬事業部 成松 一久	1977
——生化学的性質と臨床的意義——		
化合物の番号と記号(Ⅸ)	株式会社三菱化成安全科学研究所 理学博士 松隈 昭	1979
薬学ゆかりの外国人(11)	日本薬史学会 薬学博士 根本 曾代子	1982
アドルフ・フォン・バイヤー Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer		

編集後記.....1984

アルキルラジカルの付加、異性化反応(I)

早稲田大学理工学部教授 理学博士 多田 愈

1) はじめに: アルキルラジカルの反応は大別すると(1)~(6)式で表わされる。ここで第一のカップリング反応は活性化エネルギーを殆んど要しない速かな非可逆過程である。第二の不均化反応は見方によっては水素引抜き反応であり、第三の引抜き反応と同類視することもできる。第四の脱離反応と第五の付加反応は互いに逆反応の関係にあり、反応の起る方向は自由エネルギー差に基づくものと思われる。



このうち本稿では主として脱離反応と付加反応、即ちラジカル中心と π 結合との相互作用について述べてみたい。特にこの付加、脱離反応が分子内で起る場合はラジカルの異性化が起る訳で、最近解明されつつある補酵素 B_{12} 依存のカルボニル化合物異性反応に関連して重要な過程である。

2) 電子論的性質: フロンティア軌道の概念からすると、オレフィンがカチオンと相互作用する場合は $HO-$

MO軌道が、またアニオンと相互作用する場合はLUMO軌道が重要な役割をする。一方不対電子軌道(SOMO)を有するラジカルとオレフィンの相互作用となると、図1に示すようにHOMO軌道、LUMO軌道のどちらとも同じ程度の相互作用が期待できる。どちらの相互作用が大きいかはSOMOに対するLUMO或はHOMOの相対的エネルギー関係で決ると云って良い。このことはラジカル種が親電子的にも求核的にも働くことを示している。それでは実際にはどうであろうか。エチレンとテトラフロロエチレンにアルキルラジカルが付加する場合(8式)の相対速度を表1に示す。メチルラジカルは電気陰性度の大きいテトラフロロエチレンとより速く反応し、トリフロロメチルラジカルは逆にエチレンと速かに反応する。つまり前者ではオレフィンの π^* との相互作用が支配的であり、後者では π との相互作用が支配的である。このことはラジカル反応の遷移状態を考える時に重要な示唆を与えてくれる。即ち図2(a)に示されるように求核反応ではラジカル($R\cdot$)はオレフィンの末端部から接近し、親電子反応では図2(b)に示されるように上方から接近すると考えられる。この分子軌道に基づく非常に素朴な考え方は理論的支持もあり²⁾ 後にもふれるが実際にラジカル反応の経路を考える際簡明な仮説である。

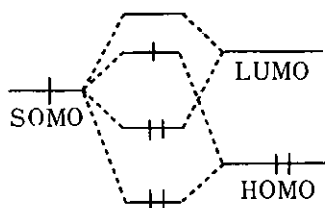


図1

表1 ラジカル付加の相対速度

(R·)	(k_f/k_h)
CH ₃	9.5
CH ₂ F	3.4
CHF ₂	1.1
CF ₃	0.1

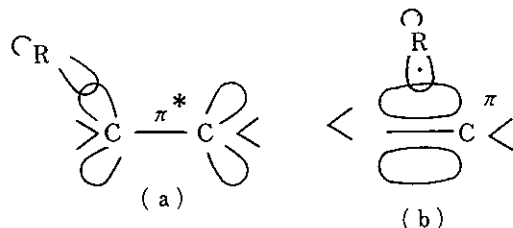


図2

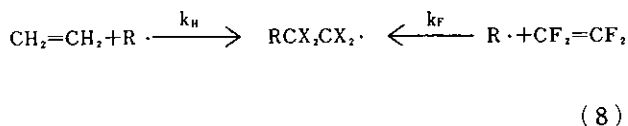


表2 メチルラジカルのおレフィンに対する付加速度:

 $k (\text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ (65°C)

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2.02×10^5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4530
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.01×10^5	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	4320
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	1.32×10^4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	2800
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.02×10^7	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	880

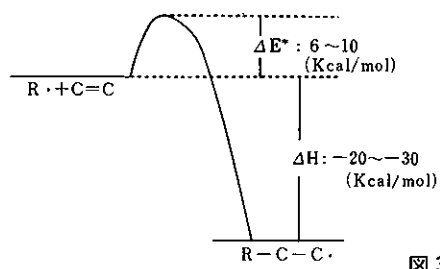


図3

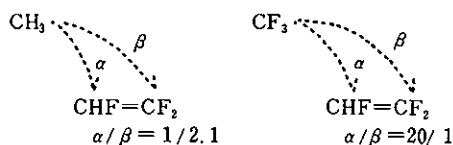
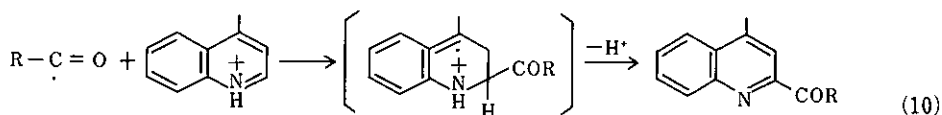
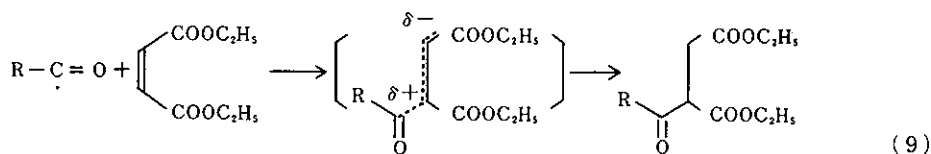


図4



さて前節で付加反応と脱離反応が逆反応であることを述べたが、このエネルギー模式図が図3に示されている。反応物と生成物の生成エネルギーの差(反応熱 ΔH に等しい)は π 結合と σ 結合の差に帰すことができ、アルキルラジカルが付加では20~30 Kcal/molであるが、Cl($\Delta H=-26$)、Br($\Delta H=-5$)、I($\Delta H=+7$)のようになり、ヨウ素ラジカルの場合は安定性が逆転する。

3) 反応性と位置選択性: 求核性を有するメチルラジカルは各種オレフィンへの付加速度を表2に示す。

二重結合にベンゼンが共役するとLUMO(π^*)のエネルギー準位が下り、またメチル基の置換は π^* 準位を上げる⁸⁾。したがってベンゼン環の置換は反応速度を増大させ、メチル基の置換は反応速度を減少させると推論できる。この推論は全体としては表2の結果によく合致する。しかしイソブチレン($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$)の反応性が高い点については別の因子が働いていると思われる。表2の結果はここで述べた電子論的因子の他に、立体障害が

かなり大きな因子であることを示している。一方どちらの炭素もほぼ同程度の立体障害を有するトリフロロエチレンに対するメチルラジカルおよびトリフロロラジカルが付加の位置選択性を図4に示す⁹⁾。この場合位置選択性を支配しているのは明らかに極性効果である。即ち位置選択性についても置換基の極性効果と立体障害の両要素を考えなければならない。

このようにアルキルラジカルが求核性を示すことは明らかであるが、不飽和ラジカルであるアシルラジカル(RCO)も求核性を示すことが明らかにされており、(9)式の反応では図のような分極が遷移状態のエネルギー準位を下げることを示されている⁹⁾。(10)式の反応では酸性条件下でのみキノリンの置換反応が進行すると報告されている⁸⁾。このようなアシルラジカルは同じ SF_6 -ラジカルであるアルケニルラジカルにも共通する性質と考えられる。

4) 分子内付加反応: 5-ヘキセニル系(A)のラジカル或はイオン性中間体は環化するとシクロペンチルメチル系(B)或はシクロヘキシル系(C)になる(11式)。どちらの閉環もBaldwin則⁷⁾からは予期できる過程であるが、Aがカチオン種(*=+)の場合は環化はほぼ完全にC(*=+)のみを与え、Aがアニオン種の場合(*=-)は環化反応が起らない。ラジカル種の場合(*=●)はどうで

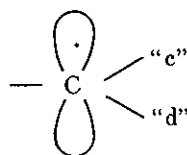
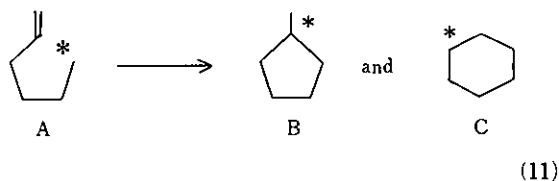


図6

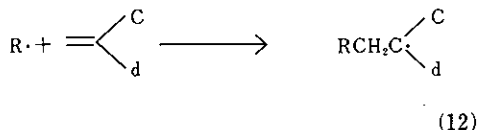


表3 ラジカル環化の置換基効果

	(X)	(Y)	(rotio)(%)	
(a)	H	H	100	0
(b)	C ₆ H ₅	H	92	8
(c)	COOC ₂ H ₅	H	56	44
(d)	COOC ₂ H ₅	CN	16	84

5) captive-dative Radical: カチオンが電子供与性基によって安定化され、アニオンが電子吸引性基によって安定化されることは言うまでもない。では一体ラジカルはどんな置換基によって大きな安定化を受けるであろうか。図6に示したcaptive基(電気吸引性): "c"(COOC₂H₅, CN, COCH₃ etc)とdative基(電子供与性): "d"(OCH₃, OC₆H₅, OCOCH₃, SC₆H₅, N(CH₃)₂, SCH₃ etc)を共に持つラジカルは非常に大きな安定化を受けることが明らかにされた⁸⁾。安定ラジカルなるが故にこれらの反応性は高くなく、殆んどが二量化反応に終わっている。また(12)式の付加反応は非常に起り易く、その意味でこの型のオレフィンを"radicophile"(求ラジカル剤)と呼んでいる。

文 献

総説: K. U. Ingold, "Free Radical" ed. by J. K. Kochi, John Wiley and Sons, New York (1973), Chap. II. J. W. Wilt, ibid, Chap. III. K. Schaffner and M. Memuth, "Rearrangement

in Ground and Excited States", ed. by P. de Mayo, Academic, New York (1980), Chap. VI.

- 1) 福井謙一, "化学反応と電子の軌道" 丸善, 東京 (1976) 第3章.
- 2) J. M. Tedder, J. C. Walton, Tetrahedron, 36, 701 (1980). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 401 (1982).
- 3) H. Fujimoto, S. Yamabe, T. Minato, K. Fukui, J. Am. Chem. Soc., 94, 9205 (1972). S. Nagase, K. Takatsuka, T. Fueno, : ikid, 98, 3838 (1976).
- 4) W. J. Jorgensen, L. Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbital", Academic, New York (1973).
- 5) T. M. Patrick Jr., J. Org. Chem., 17, 1009 (1952).
- 6) A. Citterio, A. Gentle, M. Senavalle, L. Tinuca, E. Vismarcas, J. Chem. Res., 1982, 272.
- 7) J. Baldwin, J. C. S. Chem. Commun., 1976, 734, 736, 738.
- 8) M. Julia, M. Maumy, L. Mion, Bull. Soc. Chim. Fran., 1967, 2441, 1969, 2427.
- 9) H. G. Viehe, Z. Zanausch, R. Merenyi, L. Stella, Kagaku, 37, 760 (1982).

金属錯体とその周辺

陰イオンの吸光光度定量について

筑波大学物質工学系 理学博士 永 長 久 彦

1. はじめに

金属錯体の化学が著しい進歩をもたらした関連分野の一つとして分析化学を挙げることができる。特に陰イオンの吸光光度定量については“直接”吸光光度定量法の可能性を始めて明らかにした点で錯体の化学が果たした役割は大きい。本稿ではこのような例としてフッ化物イオンの吸光光度法をとりあげ、その発展経過をたどってみることにする。なおこのような主旨から、本稿はフッ化物イオンの吸光光度定量法に関する文献を網羅したものではないことを予じめお断りしておく。

2. 陰イオンの吸光光度定量の化学

陰イオンの吸光光度定量法としては原理的に次のような反応系の利用が考えられる。

- (1) 配位子置換反応
- (2) 混合配位子錯体生成反応
- (3) イオン会合体生成反応

(1)は着色した金属錯体の配位子をフッ化物イオンで置換させて無色の金属フッ化物を形成させるとともに、配位子を遊離させ、その際の吸光度変化を利用してフッ化物イオンを定量する方法であり、従来の方法はこれに属するものが殆んどであった。この“間接”吸光光度定量法はもとの金属錯体よりも高い条件安定度定数を有する錯体を形成する陰イオンは全て妨害作用を示し、ために選択性が劣る結果となり、これは陰イオンの吸光光度定量法の宿命であると思われてきた。(3)は着色した陽イオン(陽イオン性金属錯イオンに限る必要はなく、カチオン染料でも原理的には可能である)とフッ化物イオンとの会合体を生成させ、水と不混和性の極性溶媒中に抽出し、定量を行うもので、原理的には“間接”法であるが、吸光度測定の間からは“直接”法とも見なすことができる。この方法はメチレンブルーなどのカチオン染料を用いる場合を除き、金属錯陽イオンを用いる例は、フッ化物イオンについては未だ見られないようである。この場合には陽イオンと陰イオンとをいずれも大きなイオンに変えることが必要であり(メチレンブルーの場合にはフッ化物イオンを BF_4^- に変え、ニトロベンゼンなどに抽出する)どちらかと云えば陰イオンの幾何学的大きさにより支配されるため、選択性が劣るのは避けられない。

(2)は第一配位圏に水分子をもつ着色金属錯体の配位水分子をフッ化物イオンで置換することにより混合配位

子錯体に変え、その際に生じるスペクトル変化を利用してフッ化物イオンを定量するものであり、混合配位子錯体の生成の観点からは“直接”吸光光度法と考えられ、したがって本質的には高い選択性を期待することができ、云わば陰イオンの吸光光度定量法の究極の方法であると思われる。この方法が可能であるためには、中心金属イオンとフッ化物イオンとの条件安定度定数が中心金属イオンと着色配位子との条件安定度定数よりも大きくはなく、すなわち中心金属イオンに予じめ配位している着色配位子を置換することなく配位水分子のみとフッ化物イオンが置換し、それとともに着色配位子の電子状態に変化が生じるような中心金属イオン-着色配位子(キレート配位子のことが多い)-フッ化物イオン系を見出すことが先決となる。

3. 混合配位子錯体の利用

このような混合配位子錯体の例を最初に報告したのが Belcherら¹⁻³⁾である。Belcherらは最初 methylimino-N, N-diacetate基を hydroxyanthraquinone類に導入した多座配位子をキレート滴定用指示薬として合成し、Th(IV)やCe(III)の吸光光度定量用試薬としても用い得ることを明らかにしたが、後にこれらのうちの一つ、1,2-dihydroxyanthraquinone-3-yl methylamino-N, N-diacetic acid (通称: Alizarin Complexone または Alizarin Fluorine Blue)(I)がCe(III)と赤色錯体を形成し、これがフッ化物イオンの共存下で青色に変ることを見出し²⁾、“positive”な吸光光度法となることを明らかにするとともに³⁾有機物中のフッ素の定量³⁾などに適用した。これら両者の吸光度差が最も大きい波長610nmでは15~50 μg のフッ化物イオンを絶対誤差 $\pm 0.5\%$ で定量し得ることが報告され、“直接”吸光光度定量法として一躍注目されるに至った。(図1参照)

Alizarin Complexone(I)は1,2-dihydroxyanthraquinoneと iminodiacetic acid 及び formaldehyde から Mannich 反応により合成することができる。⁴⁾(この方法は収率が約13%と非常に低く、後に Hermannら⁵⁾による amino-methyl化反応の最適条件を利用した改良法が報告され、中間体の carbonium-immonium イオンの生成を経ることにより収率を61%まで高め得る⁵⁾ことが明らかにされている)。この配位子は四塩基酸(H_4I)であり、水溶液のpHに応じて黄(H_3I^-)、赤(H_2I^{2-})ないし青色(I^{4-})を示す。配位子としては二座または四座配位子の形で金属キ

レート錯体を形成することができる。

Alizarin Complexoneと金属イオン及びフッ化物イオンとの反応については分光光度法その他種々の方法により検討が行われた。Leonardら⁶⁾によれば、フッ化物イオンと混合配位子錯体を形成する金属イオンは他にLa(III)とPr(III)のみであり(希土類元素以外ではZr(IV)もわずかにその傾向を示す)、特にLa(III)がCe(III)と同じ混合配位子錯体生成挙動を示す。彼らは分子モデルによる考察をも含め、混合配位子錯体はCe(III): Alizarin Complexone: F⁻ = 1 : 1 : 1の組成(II)であると判断し、フッ化物イオンの配位による吸収スペクトルの著しい変化は配位水分子の1個をフッ化物イオンが置換した結果、F⁻の強い電子親和効果が中心金属を介して配位Alizarin

Complexoneの環の1位の電子密度を著しく低下させる(Ce(III)-O結合に二重結合性をもたらす)ために1位の水酸基のプロトンの離脱をうながし、I⁴⁻に相当する青色をもたらしものと解釈した。この解釈はAlizarin Co-ComplexoneのI⁴⁻の状態の吸収スペクトルと混合配位子錯体のそれとがよく似ていることと対応するとLeonardらは云う。混合配位子錯体の生成に立体的要因が認められない以上、フッ化物イオンが示す高い選択性はフッ素原子自体の異常に高い電子親和性にあるものと彼らは考えた。しかしこのようなフッ化物イオンの効果が希土類元素のうちのLa(III)、Ce(III)などに限られることについては何ら説明はない。

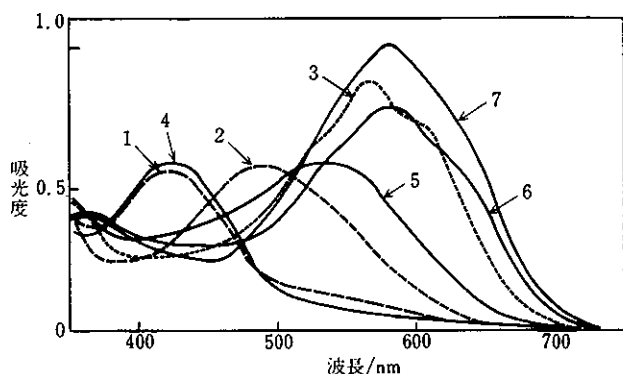
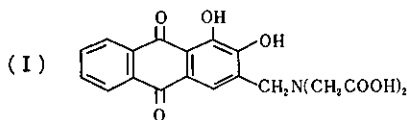
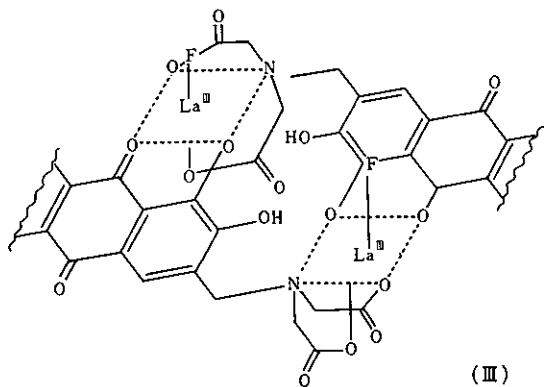
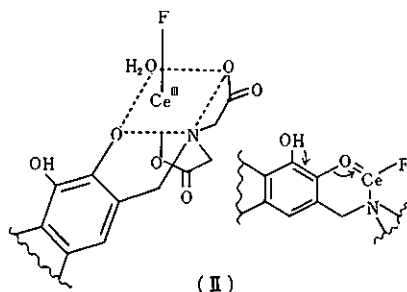


図1 Alizarin Complexoneとその関連配位子のLa(III)錯体及び混合配位子錯体の吸収スペクトル¹⁰⁾

1: Alizarin Complexone(I), 2: La(III)-I(1:1), 3: La(III)-I-F(1:1:2), 4: Sulfonated Alizarin Fluorine Blue(I'), 5: La(III)-I'(1:1), 6: La(III)-I'-F(1:1:2), 7: La(III)-I'-F(2:1:2), 配位子濃度: 5×10^{-5} mol dm⁻³, pH4.63, $\mu = 0.1$ mol dm⁻³ (KNO₃) 光路長: 2.0 cm.



混合配位子錯体の組成と構造についてはさらに検討が行われ、Jefferyら⁷⁾はCe^{IV}F₄I₄の構造をとるものとしたが、Langmyhrら⁸⁾はLa(III)錯体について(La^{III}I₂F₂(III)の構造をとり、La^{III}IFと云った簡単な構造ではないものと判断した(錯体生成反応: $\text{La}_2\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{F}^- \rightleftharpoons (\text{La}^{\text{III}}\text{I})_2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 条件安定度定数: 6.3×10^{13})。これに対してAnfältら⁹⁾はIIIの構造が実際には不可能であると考え、滴定法による検討結果などにもとずいてLa^{III}I₂F₂(IV)の構造をとるものとした。この構造は(1) Alizarin骨格環の1位の水酸基の酸素原子が中心金属に配位しているために脱プロトン化を容易に説明することができ、混合配位子錯



体とI⁴⁻とのスペクトルの類似性を無理なく説明することができる、(2) 混合配位子錯体の生成におけるフッ化物イオンの役割がLa^{III}-F-La^{III}架橋結合の形成により合理的に説明することができる、(3) Alizarin Complexoneを用いるフッ化物イオンの定量操作においてはLa(III)を配位子に比べて若干過剰に加える必要があるが(IV)の構造式からその理由が明瞭である、などのことから“attractive”であるとAufältらは判断している。しかしながら、この構造を考えると混合配位子錯体がかなり大きな分子となり、果して安定に溶液中に生成、存在し得るかどうか、疑問が残る。またこのような複雑な構造が果

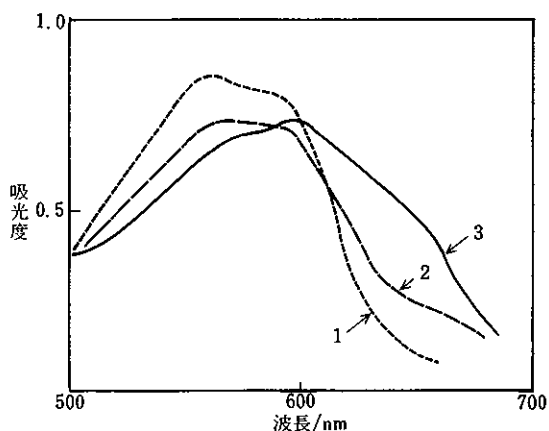
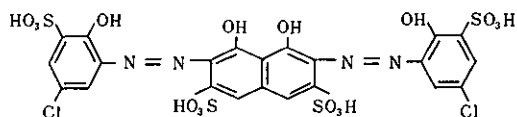
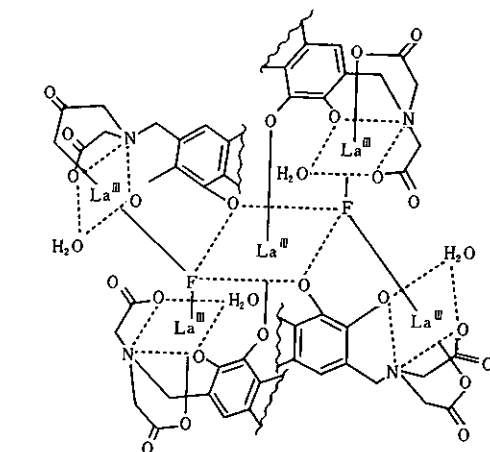
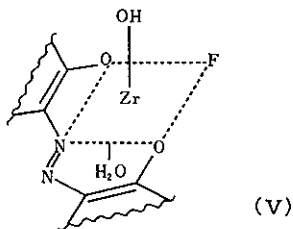


図2 Sulfochlorophenol SとそのZr(IV)錯体及び混合配位子錯体の吸収スペクトル¹⁶⁾

1: Sulfochlorophenol S (V'), 2: Zr(VI)· V' (1: 1.25), 3: Zr(VI)· V' · F^- (1: 1.25: 0.5), 配位子濃度: $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 2.8.



たして溶液内反応により生じ、溶存錯体として妥当であるかどうか、異論のあるところであろう。筆者はもっと簡単な構造の錯分子ではないかと思うが、今のところこれ以上の検討結果は無い。

Alizarin Complexoneはその分子構造からも分かるようにフッ化物イオンの定量を行うpH5付近では溶解度が低い。このため、溶解度を高めることを目的として母体のAlizarin骨格にスルホン酸基を導入する試みが行われた¹⁰⁻¹³⁾。5-位にスルホン酸基を有する1,2-dihydroxyanthraquinone-5-sulfonateにiminodiacetate基をformaldehydeを用いてMannich反応¹⁰⁾により導入して得られたpotassium 3-[N,N-di(carboxymethyl)amino-methyl]-1,2-dihydroxyanthraquinone-5-sulfonate (H_2Is) (Sulfonated Alizarin Fluorine Blue)はAlizarin Complexoneと類似の反応を行い、混合配位子錯体を形成するが、Alizarin Complexoneとは本質的に変らない。(図1参照)。この場合の生成錯体の組成は $[(La_2^{III})_2F]^+$ であろうと云われているが、構造式については提案がな

い(La^{III})との錯体として $La^{III}Is$ 、 $La_2^{III}Is$ 、 $La_2^{III}Is_2$ の三種類が生成するが、フッ化物イオンはそれらのうちの $La_2^{III}Is$ と混合配位子錯体を生成しやすいものと思われる¹²⁾。

これら一連のAlizarin系配位子とは別に、Savvinらはtriphenylmethane系多座配位子のXylenol OrangeやMethylthymol Blue¹⁴⁾さらにbis(azo)chromotropic acid系のArsenazo III¹⁵⁾ Sulfochlorophenol S¹⁶⁾のZr(IV)錯体も同様にフッ化物イオンと混合配位子錯体を形成し、フッ化物イオンの“直接”吸光光度定量に用い得ることを報告した(図2参照)。後者の場合には混合配位子錯体の組成がZr(IV): Arsenazo III: $F^- = 2: 2: 1$ ¹⁷⁾及びZr(IV): Sulfochlorophenol S: $F^- = 1: 1: 1$ ¹⁷⁾ (V)であり、例えば後者についてはVの構造をとるものと考えられる(SavvinらはZr(IV)の配位数を6とみなしている)¹⁶⁾。しかしながらこれらの場合の吸収スペクトルの変化は小さく、試薬の添加順序が問題になるなど、Ce(III)-Alizarin Complexone系に比べて“直接”吸光光度定量法としての価値がそれ程高いものとは思われない。

フッ化物イオンの吸光光度定量法について筆者ら¹⁶⁾は別に Zr(IV) と triphenylmethane 系配位子の Chrome Azurol S (3,3'-dimethyl-5,5'-dicarboxy-4-hydroxyfuchson-2'',6''-dichloro-3''-sulfonic acid) との錯体のフッ化物イオンとの反応について検討を行い、混合配位子錯体が生成することを認めたが、その組成は溶液の状態に応じて数種にわたるものと推測した。この場合にも混合配位子錯体生成による明瞭な吸収スペクトルの変化はみられなかった。

4. おわりに

フッ化物イオンの“直接”吸光光度定量法としては混合配位子錯体の生成に伴いあたかも金属イオンの吸光光度定量の際に見られるような顕著なスペクトル変化がもたらされることが望ましい。この点からは中心金属イオンとしての Zr(IV) はあまり良いものとは云えないようである。

混合配位子錯体生成に伴う著しいスペクトル変化が中心金属の Ce(III) または La(III) の電子配置の影響によるのかどうか、着色配位子としての Alizarin 系分子の発色団の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が混合配位子錯体の生成により顕著に変化するような好ましい状態にあるのかどうか、現在のところでは分らない。前者が主な要因であるとするれば他にも適当な配位子がある筈であるが、これ以上の混合配位子錯体生成に関する研究報告はないようである。

Ce(III) ないし La(III) - Alizarin Complexone - フッ化物イオン系がたまたま特異例であるのかどうか、金属錯体の化学においても興味ある未解決の問題である。

文 献

- 1) R. Belcher, M. A. Leonard, and T. S. West: J. Chem. Soc., 2390 (1958).
- 2) R. Belcher, M. A. Leonard, and T. S. West: Talanta, 2, 92 (1959).
- 3) R. Belcher, M. A. Leonard, and T. S. West: J. Chem. Soc., 3577 (1959).
- 4) H. Hermann and G. Opitz: Angew. Chem., 68, 265 (1956).
- 5) K. Al-Ami and M. A. Leonard: Analyst, 95, 1039 (1970).
- 6) M. A. Leonard and T. S. West: J. Chem. Soc., 4477 (1960).
- 7) P. G. Jeffery and D. Williams: Analyst, 86, 590 (1961).
- 8) F. J. Langmyhr, K. S. Klausen, and M. H. Nouri-Nekoui: Anal. Chim. Acta, 57, 341 (1971).
- 9) T. Anfält and D. Jagner: Anal. Chim. Acta, 70, 365 (1974).
- 10) M. A. Leonard and G. T. Murray: Analyst, 99, 645 (1974).
- 11) M. A. Leonard: Analyst, 100, 275 (1975).
- 12) S. F. Deane and M. A. Leonard: Analyst, 102, 340 (1977).
- 13) S. F. Deane, M. A. Leonard, V. McKee, and G. Svehla: Analyst, 103, 1134 (1978).
- 14) S. B. Savvin, V. P. Dedkova, and D. O. Dzhashi: Zhur. Anal. Khim., 32, 496 (1977).
- 15) S. B. Savvin, V. P. Dedkova, and D. O. Dzhashi: Zhur. Anal. Khim., 33, 1164 (1978).
- 16) D. O. Dzhashi, V. P. Dedkova, and S. B. Savvin: Zhur. Anal. Khim., 33, 1164 (1978).
- 17) S. B. Savvin, V. P. Dedkova, D. O. Dzhashi, T. G. Akimova, and E. M. Syanova: Zhur. Anal. Khim., 34, 300 (1979).
- 18) H. Einaga and I. Iwasaki: Talanta, 28, 900 (1981).

心筋梗塞の診断に



Diagnostica



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。
- 面倒な分離操作がいりません。
- 信頼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。
- 心筋損傷の発見、モニタリングに最適です。

14332 メルク-1-テスト CK-MB 30回測定用

14328 メルク-1-テスト CK 30回測定用

無電解めっきとエレクトロニクス

早稲田大学理工学部助教授 工学博士 逢坂 哲 彌

1. はじめに

金属薄膜形成法の一つである無電解めっき法は、プラスチックのような非導電性材料表面に均一な金属薄膜を容易に形成できるため、まずABS樹脂表面の金属化が実用的に用いられるようになった。金属としては、銅、ニッケル、コバルトが比較的良好に利用されている。特に、銅は電子工業におけるプリント配線基板のスルーホールめっきとして利用され、大きい発展を遂げている。最近では、ニッケル、コバルト等を主体とした合金膜の持つ特性そのものを利用する機能めっきとしての応用がはじまり、エレクトロニクス分野ではハイブリッドIC用抵抗体、コンピュータディスク用磁性体として実用化されている。ここでは無電解めっきの原理、触媒化工程を概説し、銅、ニッケル、コバルト無電解めっきのエレクトロニクス分野への応用例をいくつか紹介する。

2. 無電解めっきの原理

無電解めっきは、溶液中の金属イオンを共存する還元剤によって触媒活性な表面に選択的に化学的プロセスで析出させるめっきであり、原理的には電気化学的に取り扱うと理解し易い。



金属の還元反応を(1)式、還元剤の酸化反応を(2)式で表わすと、実際の反応は両反応が同時に起り、全反応(3)式で表わされる。

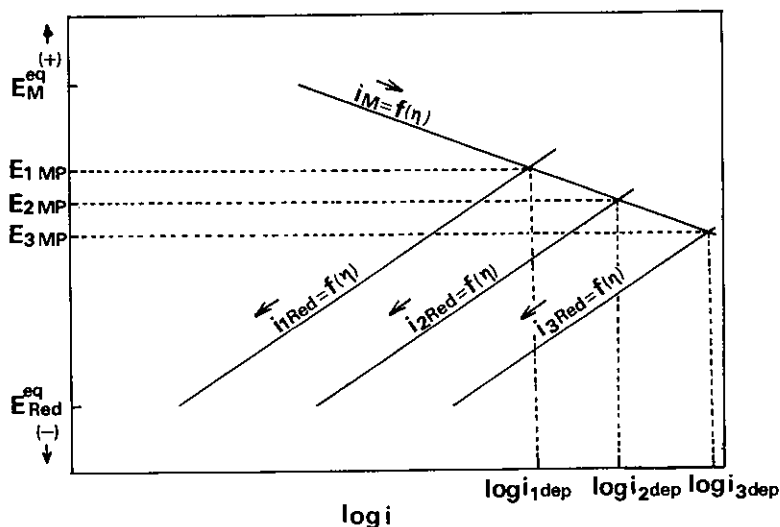


現実的には、このように単純な反応のみでなく、還元剤の分解反応、水素発生反応等が共存するが、基本的にはこのような混成電位論と呼ぶ考え方で扱うことができる。図1にPaunovic¹⁾により示された代表的な(1)と(2)の反応の組み合わせを示す。(1)式の反応を $i_M = f(\eta)$ とし、(2)式の反応を $i_{Red} = f(\eta)$ とすると、おのおのの電流-電位曲線の交点での電位 E_{MP} が混成電位(Mixed Potential)として扱うことができる。図1では還元剤濃度を変化させた代表例を示している。混成電位に相当する電流 i_{dep} は(4)式に相当する電流として扱うことができ、 i_{dep} が無電解析出時の金属の析出電流量と考えることができる。

$$i_{dep} = i_M = i_{Red} \quad (4)$$

従って、無電解めっきにおける析出可能な金属は、(1)と(2)の反応の組み合わせから決定できる。しかしながら、実際には選択的にかつ連続的に目的基体上に金属を析出させなければならないため、析出金属自身が自己触媒作用をもつことが必要で、かつ浴が自己分解しない条件が

図1 無電解めっきの電気化学的な考え方



TETSUYA OSAKA

Department of Applied Chemistry,
School of Science and Engineering,
Waseda University

必要となる。

表1に、無電解めっきとして析出可能な金属を示すが、単独では析出しないが合金として共析可能な元素も併記する。この中で、最も代表的なものが銅、ニッケル、コバルトであり、合金としては還元剤の分解によるりん、ホウ素以外にはニッケルと共析する元素が多い。貴金属は析出可能であるが、クロムに関しては特許はみられるが単独での析出はむずかしい。

3. 被めっき表面の触媒化

金属を表面に選択的に析出させるためには、その部分を触媒化し析出が起り易い状態にしなければならない。その方法としての代表的プロセスを表2に示す。プラスチックの中で最も一般的に利用されるのはABS樹脂であるが、まず表面をエッチングにより粗化し金属と樹脂との密着性を確保し、そののち触媒化を行う。従来は、塩化第一スズによる感受性化、塩化パラジウムによる触媒化工程により表面にパラジウム金属核を形成する2液型が行なわれていた。最近では、混合 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 触媒液の開発により、混合触媒液による触媒化、そののち余分なスズを除く促進化工程の方法が一般化している。し

かし、アルミナ等の難密着性材料では従来の2液型の方がかえって効果的な場合もある。また、ポリイミド等の表面の粗面化がむずかしい樹脂類では、パラジウムを蒸着法により表面に付与して触媒化することが行なわれている。以上のような種々の方法で表面にパラジウム金属核を形成すると、その部分に選択的にめっき皮膜が形成される。

我々は、混合型触媒液とそれにより形成された触媒核の研究を行ない^{2,4)}最終的な活性核モデルを提案しているので、興味をもたれる方は文献を参考にいただきたい。

4. 無電解銅めっき⁶⁾

無電解銅めっきはエレクトロニクスにおけるプリント配線基板の作製において広く応用されている。銅張積層板の両面（または多層面）に配線する導体を電氣的に接続するスルーホールめっきが主流であるが、配線の高密度化、銅材の節約のためアディティブ法と呼ばれる導体全体あるいは一部分を無電解めっきで行なう方法が最近では注目されだしている。これらの方法の分類を表3に示す。

表1 無電解めっき可能な金属

4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B
							△B	C	△N
							Al	Si	△P
Ti	△V	Cr	△Mn	△Fe	○Co	○Ni	○Cu	△Zn	Ga
Zr	Nb	△Mo	Tc	Ru	Rh	○Pd	○Ag	○Cd	In
Hf	Ta	△W	△Re	Os	Ir	○Pt	○Au	Hg	△Tl
									Pb
									Bi
									As
									Sb
									Ge

○：単独で析出可 △：Ni, CO等と共析可

表2 無電解めっき前処理工程

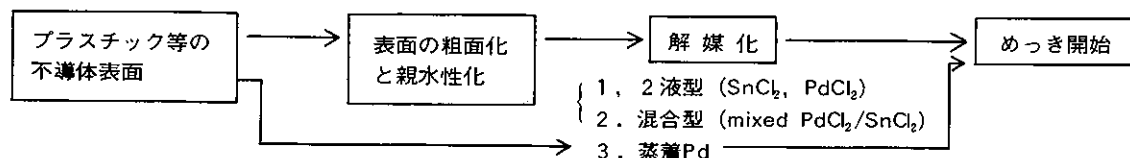


表3 プリント配線基板作成工程での無電解銅めっき法の分類

エッチドフォイル法	アディティブ法
{ 半田めっき法 テンティング法	{ セミアディティブ法 フルアディティブ法

現状の主流はエッチドフォイル法で銅張積層板に穴をあけその穴の導通（スルーホール）用に無電解銅めっきを利用している。またアディティブ法は、高密度化および銅板をエッチングしないという経済的利点から今後急激な普及が予想される方法で、触媒入り接着剤付積層板に穴をあけスルーホール用にめっきするだけでなく、レジスト印刷によるパターン形成後、初期銅層だけ（セミアディティブ）あるいは導体全部を無電解銅めっきで形成（フルアディティブ）する方法である。

無電解銅浴は、還元剤としてホルマリン、錯化剤としてEDTAあるいはロッシェル塩が主流で、この他に各種の添加剤により浴の安定化、皮膜物性の改良が行なわれている。特にアディティブ法のためのめっき浴としては、析出めっき厚が十分厚くなるまで安定に利用できるものが必要で、錯化剤としてアルカノールアミン系のものが

開発利用されるようになっている。最近では高速厚付け用としての極めて析出速度の速い浴が報告されている。

5. 無電解ニッケルめっき

無電解ニッケルめっきは還元剤である次亜りん酸ナトリウムあるいはジメチルアミンボラン等からりんあるいはホウ素が共析するため、純度の高いニッケル皮膜（ヒドラジン還元剤とした場合はニッケル純度高い）というよりもりんあるいはホウ素を含む合金皮膜を得るめっき法と考えた方がよい。従来は、装飾性、防食性の面からのみ扱われていたが、最近では、これらの目的以外に抵抗体、非磁性体、金置換接点材料等の機能性をもった薄膜材料として利用されだしている。ニッケル系合金皮膜としてはあるがBaudrand⁶⁾が応用性をまとめているので、表4にその例を示す。

表4 ニッケル系合金皮膜の応用性⁶⁾

特 徴		最適の自己触媒システム	
耐 摩 耗 性 耐 食 性	1.	ニッケル—リン、酸性溶液	
	1.	ニッケル—リン、選択された素地金属上に最高の耐食性を得るために建浴された酸性溶液	
硬 度	2.	ニッケル—スズ—リン、ニッケル—スズ—ホウ素、ニッケル—タングステン—リン、ニッケル—タングステン—ホウ素、ニッケル—タングステン—スズ—リン、ニッケル—タングステン—スズ—ホウ素あるいは、ニッケル—銅—リンの多元合金	
	1.	ニッケル—リン、酸性溶液—熱処理	
平 滑 性 耐 薬 品 性	2.	熱処理ができないときには、3%あるいはそれ以上のホウ素を含むニッケル—ホウ素を使用する。	
	1.	ニッケル—リン、酸性溶液—最大のリン含有めっき液	
ハンダ付け性	1.	ニッケル—リン、酸性溶液	
	2.	多元合金システム	
ダイオード接合性	1.	ニッケル—ホウ素—ホウ素の含有量が1%以下のもの	
	2.	多元合金—優れた保存性とハンダ付け性を示す	
非 磁 性 磁性（メモリー用）	1.	多元合金	
	2.	ニッケル—ホウ素、ホウ素含有量が1%以下	
電 気 伝 導 性	1.	多元合金	
	1.	ニッケル—コバルト—リン	
電 気 抵 抗	2.	ニッケル—コバルト—ホウ素	
	3.	コバルト—リン	
ロジウム置換 金 置 換	4.	ニッケル—コバルト—鉄—リン	
	1.	ホウ素の含有量が0.3%以下のニッケル—ホウ素（抵抗率は約5.8~6.6μohms/cm）	
	2.	いくつかの多元合金	
	1.	ニッケル—リン—高リン含量	
	1.	ニッケル—ホウ素、1~3%のホウ素	
	1.	ニッケル—ホウ素、ハンダ付け用には低ホウ素含量、0.1~0.3%ホウ素、接点用には高ホウ素含量、0.5~1%ホウ素	

エレクトロニクスにおける無電解めっき法による抵抗体としての応用についてはDearden⁹⁾がまとめているが、最近では大電力ハイブリッドIC用の抵抗体に利用した例が報告されている¹⁰⁾。このようにハイブリッドICのような分野に湿式による薄膜抵抗体が利用される可能性が高いであろう。また、非磁性膜としての利用も多いに考えられる。ニッケル中にりんが共析し、りんが約10w/o以上となるとアモルファス膜の形成が可能である。この性質を利用して磁性膜の下地として実用化している¹¹⁾。このように膜の持つ機能的な特性をいかした材料の分野にますます利用されてゆくであろう。

6. 無電解コバルトめっき

無電解コバルトめっきは、磁性膜作成法の一つとして試みられており、高保磁力薄膜媒体を目的として1962年Fischer¹²⁾により始まったといえる。コバルト系無電解めっき膜は高密度磁気記録材料としての有効性を認められながらも、在来の γ -Fe₂O₃塗布型材料の性能向上により、実用化の要求が現われず、また、近年急激に発展した真空技術を利用した蒸着膜・スパッタ膜等への注目が高まり、無電解めっき法の利点がそれ程大きい評価をうけていなかったといえる。従って、磁気ドラム、ビデオディスク等に一部実用化した以外はそれ程大きい要求がみられていなかった。しかし、量産性、経済性等の点における大きい利点を背景に高密度磁気材料としての磁気ディスクが無電解めっき法により実用化し¹³⁾1981年電電公社が開発した磁気ディスク装置に採用されている¹⁴⁾。最近では、米国に於て、数社が無電解あるいは電解めっきによる高密度磁気ディスクを作成しだし、湿式法による磁性材料が盛んになりだしている¹⁵⁾。

高密度磁気記録としての新方式である垂直磁気記録方式が東北大、岩崎教授により提唱されているが¹⁶⁾これは従来の長手記録方式の高密度化への限界を破る新方式として注目をあびている。この方式のための垂直磁化膜はCo-Crスパッタ膜により作製されている。この膜は磁化方向が垂直方向に磁化容易である異方性膜であるが、このような条件の膜を無電解コバルト系合金めっきで作成する試みが行なわれている¹⁶⁾。

以上、述べてきた硬質磁性膜以外には、コバルト系ではないが、鉄・ニッケル系合金膜で軟質磁性膜の試みもみられる¹⁷⁾。

7. おわりに

無電解めっき法について特にエレクトロニクス材料に利用されている面について概説してきたが、この方法の利点をいかした利用法が、今後ますます開発されることが期待できるであろう。

文 献

- 1) M. Paunovic, *Plating*, **55**, 1161 (1968).
- 2) T. Osaka, H. Takematsu, K. Nihei, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1021 (1980).
- 3) T. Osaka, H. Nagasaka, F. Goto, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2343 (1980).
- 4) T. Osaka, H. Nagasaka, F. Goto, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1686 (1981).
- 5) 逢坂哲弥, 二瓶公志, 後藤文男, *電気化学*, **50**, 418 (1982).
- 6) 相沢齊, *実務表面技術*, **27**, 7 (1980).
- 7) F. J. Nuzzi, *Plating*, **70**, 51 (1983).
- 8) D. W. Baudrand, *Plating*, **66**, 18 (1979).
- 9) J. Dearden, *Electrocomp. Sci. Tech.*, **3**, 103 (1976).
- 10) N. Miura, Y. Fuura, A. Kazami, *Electrocomp. Sci. Tech.*, **8**, 83 (1981).
- 11) 後藤文男, 菅沼葉二, 逢坂哲弥, *金属表面技術*, **33**, 414 (1982).
- 12) R. D. Fischer, W. H. Chilton, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 485 (1965).
- 13) 服部誠示, 田子章男, 石井芳一, 寺田章, 石井修, 大田聡, *通研実用化報告*, **31**, 277 (1982).
- 14) 菅沼葉二, 後藤文男, 逢坂哲弥, *金属表面技術*, 1983, 6月号予定.
- 15) S. Iwasaki, Y. Nakamura, *IEEE Trans, Magn*, **MAG-13**, 1272 (1977).
- 16) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, Y. Suganama, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 568および790 (1983).
- 17) A. M. Tuxford, *IBM Tech. Disure Bull.*, **20**, 3782 (1978).

原子吸光分析用標準原液（水溶液）

原子吸光分析用有機金属標準（非水溶媒溶解性）

トリハロメタン分析用標準原液

塩化ビニルモノマー（VCM）分析用標準溶液

塩化ビニリデンモノマー（VDCM）分析用標準溶液

MERCK 社製チトリアノール

NANOGEN社各種標準溶液

■お問合せ：(03)663-7631

試薬事業本部学術部

クレアチンキナーゼアイソザイム (その2)

—— 生化学的性質と臨床的意義 ——

関東化学株式会社 臨床検査薬事業部 成 松 一 久

前回はCK-MBとその診断学的意義についてのべましたが今回は少し範囲を広げてCKアイソザイムの生化学的性質とその臨床的意義についてのべてみたいと思います。

〔CK-アイソザイムの研究〕

江橋らにより1956年にCKが臨床化学に導入されましたがCKアイソザイム自体の研究は1964～1965年に始まっています。それらのアイソザイムは二量体であり二種のサブユニット、MとBの組み合わせにより三種のアイソザイムCK-MM、CK-MB、CK-BBがあることがわかりました。サブユニットはアミノ酸約360個から成る単一のペプチド鎖で分子量は約41,000ダルトンとされています。それぞれ1個の活性中心を有し、それ自体で酵素活性を示すとされています。3種のアイソザイムの組織内分布については数多くの報告がありますが、測定手法などの差異により、CK活性の高い骨格筋、心筋、脳などを除き、それらの値にはかなりの差異があります。CK-MMは骨格筋から、またCK-BBは脳からそれぞれ単離精製され、結晶化されていますが、CK-MBは心筋からの単離以外に、CK-MMとCK-BBを塩化グアニジウム溶液中で解離後に再結合させる方法でも得られています。サブユニットからダイマーができる場合、その間に何ら共有結合は存在しないためにこのような解離再混成が容易におこるものと考えられます。この解離再混成はin vivoでもin vitroでもおこるとされています。in vivoでどの程度おこるかはまだ明らかではありませんが肺癌患者ではCK-MBの他にCK-BBがかなりでてくことも事実です。これら酵素の安定性は、まだ分子レベルでは解明されていませんが、血清中の活性の半減期はCK-MMで約15時間、CK-MBで約12時間、CK-BBで約3時間とされておりSH試薬、pHでかなり異なった挙動を示します。

〔ミトコンドリアCKアイソザイム〕

従来はもっぱら細胞質アイソザイムであるCK-MM、CK-MB、CK-BBの報告が主でしたが、ヒトの心臓、脳、肝のミトコンドリアからCKが単離精製されるようになりました(CK-Mt)。CK-Mtは同一のサブユニットから成るダイマー(CK-MiMi)で、細胞質アイソザイムと分子量は同じですが、アミノ酸組成、末端アミノ酸、電気泳動度、免疫学的性質が異なりCK-MMともCK-BB

とも混成をおこしません。従ってこのものは第4番目のCK-アイソザイムといえます。CK-Mtは他のアイソザイムと異なり、さらに会合してより高い分子量をもつオリゴマーとしても存在します。あるいはミトコンドリア膜のフラグメントと会合してるものかもしれません。ダイマーとしても二種類の構造があるといわれています。

〔マクロCK〕

主として米国でCK-アイソザイムの電気泳動による測定の際に、約1000例につき1例の割合でCK-MMとCK-MBの中間に移動する“不定型-CK”バンドが見出されました。また欧州では免疫阻害法による測定で異常に高いCK-MB値を示すものが時々見出されました。その後の研究でこれらはCK-BBと免疫グロブリンが結合したものであることが解明されました。これらの不定型CKは多くの場合CK-MMよりも陽極側に泳動されますが、もう1つの高分子型CKでCK-MMよりも陰極側に泳動されるものが見出されました。このものは免疫グロブリンとの錯体ではなくミトコンドリアCKにかなり近いものであることがわかっています。マクロCKの名称は最初に由らによって用いられましたが、Steinはさらにこれらを区別するために免疫グロブリン結合型をマクロCKタイプ1、そうでないものをマクロCKタイプ2と命名しました。マクロCKは入院患者の3～6%に出現するといわれていますが、日本では1982年の調査で17例が報告されています。マクロCKが見出された例のほとんどはCK活性は正常域にあり、CK異常値でなおかつマクロCKが見出される例は0.5%とされています。またマクロCK患者のうち約2/3がタイプ1、約1/3がタイプ2です。免疫阻害法で急性心筋梗塞を診断する場合、まずCKを測定し、異常であればCK-MBを測定するという診断法をとれば、マクロCKの出現による妨害は0.5%に押さえられることができるわけです。またマクロCKと見誤りやすいものに、CK-アイソザイムとリポドヤリボ蛋白との錯体がありますので電気泳動で測定する場合は注意する必要があります。

〔マクロCKタイプ1〕

ほとんどの場合マクロCKタイプ1はCK-BBを含んでいます。CK-MMを含んでいるとの報告もあります。免疫グロブリンのタイプにはIgGが主ですがIgAの報告

もあります。アインザイムはグロブリンのFab部位に化学量論的についているとされ、従ってタイプ1はCK-BBとIgGが2:1の錯体になっています。その軽鎖がラムダおよびカッパーであることも確認されています。これはイオン交換クロマトグラフィーに付しますとCK-BBとIgG(IgA)に解離します。タイプ1の場合CK-BBの活性はある程度阻害されていますが、これはIgGが酵素の活性部位の近くに結合していることによるものと考えられます。マクロCK-BBの出現は主として50才以上の女性に見られますが、特定の疾病との関連はまだわかっておりません。マクロCK-BBは一年以上の長期にわたって存在することが1つの特徴です。

〔マクロCKタイプ2〕

悪性腫瘍などの末期患者血清中に時々見出されています。電気泳動で陰極側ないしCK-MMの近くに移動します。高分子ではありますが免疫グロブリンとの錯体ではありません。タイプ1とタイプ2が同時に出現することはまれです。マクロCKタイプ2はミトコンドリアCKのオリゴマーであろうと考えられています。ミトコンドリアCKには高分子量のもの(35万)と低分子量のダイマー(8万)があり、高分子量のものが尿素処理によりダイマーに変化しますが、タイプ2もこれと同様な挙動を示します。血清中ではミトコンドリアCKのモノマーフォームとマクロフォームがお互いに変換しているのて区別は不可能です。マクロCKタイプ2と疾病の関連の解明がまれます。

〔タイプ1とタイプ2の鑑別〕

電気泳動でマクロCKは異常なバンドとして出現しますが、他のバンドと重なったりするとわかりにくいことがあります。免疫阻害法ではマクロCKタイプ1とタイプ2は“CK-MB”としてフォールスポジティブの結果を与えます。マクロCKが疑われるときは次のようにして鑑別します。まずマクロCKはCK-MBやCK-BBよりもはるかに熱安定であるためにサンプルを45℃で20分間加熱した後に残留活性があるかないかで証明できます。さらにマクロタイプ2は高い活性化エネルギー(100KJ/mol以上)をもつことからタイプ1(約50KJ/mol)とは容易に区別がつけます。

〔腫瘍マーカー〕

腫瘍患者の血清中にはこのほかにも異なったバンドが検出されます。いずれも腫瘍マーカーとしての応用面から興味もたれます。

〔CKアイソザイムとその臨床的意義〕

〔CK-MM〕骨格筋の中でも特に赤色線維の多い部分に多量に存在しており筋肉損傷の診断に重要です。等電点電気泳動法で感度の良い方法を用いると血清中のCK-MMが5つのバンド(CK-MM、CK-MM₁、CK-MM₂、CK-MM₃、

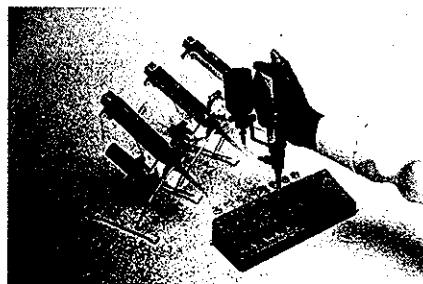
CK-MM₄)に分れた例がありますが、まだ疾病との関連は確立されていません。

〔CK-MB〕血清中CK-MB活性の正常範囲は成人の場合で0~2 U/Lとされていますが、新生児、幼児、小児では成人よりも高いCK活性を示します。いつの時点で成人と同じレベルになるかは不明です。成人におけるCK-MBの測定意義は飽くまでも急性心筋梗塞の診断にあります。さらに広義には心筋損傷と骨格筋損傷を区別することにあります。CK-MBで心筋梗塞を診断する場合に重要なことは梗塞後何時間を経過しているかということです。有用な測定時間は梗塞後10~24時間とされています。またCK-MBの絶対値をとるか、総CKに対する相対値をとるかということで意見がわかれています。骨格筋と心筋損傷の鑑別には相対値が有効ですが、幼児や小児ではCK-MBの割合が高く14~26%になります。

〔CK-BB〕CK-BBは正常人血清では0.5~1U/lとされています。CK-BBの場合、脳由来のものは脳血液関門で血清中に流出してくることはまれです。また血清中に流出してきたとしてもその半減期が短かいために検出されることはごくまれですが、正常値以上に出現した例として、腫瘍、転移癌、脳血液関門の破壊を伴った脳損傷、出産による子宮損傷などが報告されています。しかし一般には真の意味でのCK-BB(マクロCK-BBでない)活性が5U/lをこえることはむしろまれであり、約0.2%の出現率とされています。

おわりに; CK-アイソザイムの研究が進むにつれ、従来のCK-MM、CK-MB、CK-BBという3つのアイソザイムしかないという考えでは説明できない現象が見出されてきました。分子構造、機能、およびそれらの臨床学的な意義などをより完全に解明することによりさらに新たな視点がでてくるものと考えられます。

微量・半微量試薬の添加に BRAND-micro-Dispenser®



- 取扱い操作が至って簡単 ● 高い正確度
- ゴム栓密封・ネジロビンから直接分注

西徳 BRAND 社輸入販売元
 関東化学株式会社 〒103 東京都中央区日本橋本町3-7 ☎03(279)1755
 〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地 ☎06(231)672

化合物の番号と記号 (IX)

株式会社 三菱化成安全科学研究所 理学博士 松 隈 昭

既存化学物質名簿を通覧すると同一化合物が別名で二つまたはそれ以上の数の列番号で登録されているのが散見される。しかし削除された番号のものの化合物の名称をみると別の番号で登録されている例が少なくないことから重複したものは一方を削除すると云う姿勢がうかがえる。ところが公表化学物質名簿においては重複はおかまいなしであり、そのような理由で削除はされていない。削除されたのは申請者の取り下げと他の番号（既存化学物質を含む）と重複していても登録した番号の分類が極めて不適当であったものに限るようである。したがって既にのべたように全登録23059化合物中の11.97%にあたる2761化合物は他の番号と重複しているのである。その実例を以下にのべる。

分類2-(1)には全部で20の化合物が登録されているがその中の50%にあたる10化合物5組はそれぞれ同一化合物である。すなわち

- (2-(1)-1 アレン
- (2-(1)-10 プロパジエン
- (2-(1)-2 エチルアセチレン
- (2-(1)-11 1-ブチン
- (2-(1)-3 1,3,5-ウンデカトリエン
- (2-(1)-4 ガルバノレン
- (2-(1)-5 ゲラニオール
- (2-(1)-9 2,6-ジメチル-2,5-ヘプタジエン
- (2-(1)-6 ジメチルアセチレン
- (2-(1)-12 2-ブチン

すなわち登録は20化合物であるが実際は15化合物である。同様の例はこれ以外の各分類にもそれぞれみられるが分類2-(3)においては全部で212化合物中二重重複が21組、三重重複が17組、四重重複が1組あり、結果的には212化合物の69.81%にあたる148化合物が登録されただけである。

また例は少ないが登録の重複がことになった分類でなされている例がいくつかある。たとえば

- (2-(6)-576 N-メチル-3,3'-イミノジプロピオニトリル
- (2-(10)-70 ビス(2-シアノエチル)メチルアミン

は同じものであるがこれは2-(6)分類が正しい。また

- (4-(4)-602 N-ベンゾイル-3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルアラニンナトリウム塩

- 4-(7)-863 2-ベンゾイルアミノ-3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピオン酸ナトリウム塩

も同一のものであるがこれの場合4-(4)分類が正しい。

一方公表化学物質名簿の中では重複していないが既存化学物質名簿と重複しているものもある。これはおそらく既存化学物質として既に登録されているのを申請者はみつけることができなかったため申請し、且つそのまま受理され、公表化学物質名簿に告示され、その後重複に気付いたが分類に誤りがなかったためそのまま登録が確定したか受理および登録の時点で重複に気付かなかったと考えられるものがある。それらの中から2-(13)分類で例を示す。

- (2-(13)-38 1,2,ジプロモエタン
- (2-(13)-59 α, ω -ジプロモアルカン (C=2~4)
- (2-(13)-22 1,1-ジクロロエタン
- (2-(13)-23 1,2-ジクロロエタン
- (2-(13)-54 ジクロロエタン
- (2-(13)-47 テトラクロロメタン
- (2-(13)-38 四塩化炭素(テトラクロロメタン)

これらの重複をみると最初の重複は化学をよく知っている人でないとみわけがつかないが第二番目の重複の区別は容易であろうし、第三番目に至っては同じ名称がつかわれているのに重複している。

また重複とはことなるがややまった分類で登録されている例も少なくない。それらのうち大分類ではまちがいないが小分類では近いけれども一応誤っていると云えるのは多数あるが次に大分類においてさへ誤っている例をいくつか示す。

2-(6)-31 チオグリコール酸ステリルはベンゼン環があるため大分類は当然4であり、小分類を考えると4-(7)になるはずであるが2-(6)の分類で登録されている。また3-(3)-70 メチルカルバミド酸3,5-キシリルもベンゼン環があるので4-(6)に分類されるべきところを3-(3)で登録されている。

以上のような問題点をすべて表にして実体を示すことは極めて困難であるが可能な部分を表11に示すことにする。この表11において分類は65あるようにみえるが大分類で1,2,3,4,7,8,11はそれぞれの小分類の和を示している。労告9,49,50,98とある項はそれぞれの労働者告示の中でのその分類中の最終番号（削除は無関係）を

示している。また削除と訂正の項は労告49における削除と名称訂正の数を示す。(労告49以外に削除訂正はない)実数は重複分を補正した化合物の数である。実数率は、
 $(\text{実数}) \div [(\text{労告98}) - (\text{削除})]$ を百分率で示した値であるが、重複していないのは2-(9)、4-(3)と11-(1)~(4)および12ぐらいのものであとは多かれ少なかれ重複しているのがわかる。(表11)

最後に公表化学物質の名称についてふれてみる。公表化学物質はIUPAC 命名法にしたがい、且つコード番号をつけて申請することになっていたので申請により一化合物一名称になると考えられたが実際は上記のように多数の重複が出たことは命名と分類のむずかしさを如実に示した例となった。なおIUPAC 命名法自体も一化合物一名称とは規定せず、実際は一つの化合物に複数の命名法を許している。

また既存化学物質では一化合物一番号とは限らず包括的登録をしている。たとえば前記の5-119⑩におけるが如きである。しかし公表化学物質では原則として一化合物一番号とし、炭素数の範囲を示す場合は混合物とことわっている場合がほとんどである。ただし異性体については制限がゆるやかなようで前記9-1④においては複数の異性体をこの一つの番号の中に入れることが可能である。一番号で多数のものを明確に指示しているのは12-535「昭和54年労働者告示第9号、第49号、第50号及び第98号において収載された化学物質を製造する際に生成した化学物質であって、そのまま廃棄するもの」ぐらいであろう。

表11 公表化学物質の各告示ごとと各分類における最終登録番号とその改正および実数とその比

分類	労告9	労告49	労告50	労告98	削除	訂正	実数	実数率%
1	(683)	(752)	(782)	(867)	(26)	(14)	(744)	(88.46)
1-(1)	284	324	341	390	2	13	379	97.68
1-(2)	159	165	170	199	0	1	160	80.42
1-(3)	240	263	271	278	24	0	205	80.70
2	(2608)	(3322)	(3586)	(3794)	(5)	(10)	(3312)	(87.41)
2-(1)	15	15	16	20	0	0	15	75.00
2-(2)	64	158	172	179	0	1	161	89.94
2-(3)	170	197	203	212	0	1	148	69.81
2-(4)	584	740	781	811	0	2	716	88.28
2-(5)	140	149	151	163	0	0	143	87.73
2-(6)	652	875	1002	1071	0	1	938	87.58
2-(7)	198	219	237	263	2	0	253	96.93
2-(8)	406	497	526	548	1	3	455	83.02
2-(9)	14	14	14	14	0	0	14	100.00
2-(10)	101	141	158	168	0	1	161	95.83
2-(11)	53	53	53	54	2	0	46	88.46
2-(12)	111	119	126	133	0	0	108	81.20
2-(13)	100	145	147	158	0	1	154	99.74
3	(347)	(436)	(489)	(517)	(0)	(0)	(439)	(84.91)
3-(1)	27	33	36	43	0	0	40	93.02
3-(2)	2	4	4	4	0	0	2	50.00
3-(3)	77	83	91	93	0	0	80	86.02
3-(4)	224	295	333	351	0	0	295	84.04
3-(5)	17	21	25	26	0	0	22	84.61
4	(4287)	(4862)	(5275)	(5630)	(10)	(28)	(4577)	(81.44)
4-(1)	20	27	27	29	0	0	23	79.31
4-(2)	173	195	207	212	0	0	203	95.75
4-(3)	19	25	25	34	1	0	33	100.00
4-(4)	654	792	899	938	2	3	789	84.29
4-(5)	518	552	567	581	0	3	520	89.50
4-(6)	222	260	276	295	0	1	241	81.69
4-(7)	949	1056	1157	1295	0	12	897	69.26
4-(8)	92	120	131	139	0	2	132	94.96
4-(9)	174	211	236	243	3	0	221	92.08
4-(10)	657	736	797	860	0	0	724	84.18
4-(11)	15	18	22	22	0	2	17	77.27
4-(12)	469	509	536	559	3	0	422	75.89
4-(13)	110	124	133	137	0	3	92	67.15
4-(14)	83	100	116	138	0	0	121	87.68
4-(15)	132	137	146	148	1	0	142	96.59
5	813	927	962	1011	9	27	927	92.51
6	259	269	283	288	0	1	241	83.68
7	(1059)	(1254)	(1341)	(1482)	(0)	(12)	(1228)	(82.86)
7-(1)	262	373	412	485	0	3	422	87.01
7-(2)	77	80	92	95	0	1	63	66.31
7-(3)	160	193	203	218	0	3	192	88.53
7-(4)	560	608	634	684	0	5	550	80.40
8	(3490)	(4311)	(4746)	(5213)	(12)	(66)	(4350)	(83.63)
8-(1)	1055	1422	1552	1678	3	6	1391	83.04
8-(2)	776	945	1066	1124	2	29	914	81.46
8-(3)	400	443	482	497	2	13	463	93.53
8-(4)	592	693	751	918	2	7	724	79.03
8-(5)	121	133	155	157	0	3	111	70.70
8-(6)	75	77	88	97	0	1	77	79.38
8-(7)	431	546	597	684	3	5	622	91.20
8-(8)	16	22	24	26	0	0	19	73.07
8-(9)	24	30	31	32	0	0	29	90.62
9	149	236	261	312	0	2	309	99.03
10	420	603	695	802	0	0	799	99.62
11	(1317)	(2506)	(2568)	(2645)	(48)	(55)	(2597)	100.00
11-(1)	731	1431	1435	1437	4	17	1433	100.00
11-(2)	95	189	204	208	0	3	208	100.00
11-(3)	0	257	278	285	0	0	285	100.00
11-(4)	491	629	651	715	44	35	671	100.00
12	392	535	579	609	1	25	608	100.00
計	15284	20013	21567	23170	111	240	20298	88.03

MERCK

HPLC
TLC
GC

サンプル前処理用プレバックカラム

Extrelut®-1

尿、胆汁、全血、血清、組織、動物組織、食品、薬液、その他生体材料

0.1~1mlのサンプル抽出

NEW

ガラスカラム

● 非特異的なクロマトグラムを抑制し、分離能を向上させる。
 ● エマルジョンの生成を防止。
 ● 操作が簡単、迅速な抽出。
 ● max. 6mlと少ない溶剤量、高い回収率。

関東化学株式会社 薬品部

MERCK

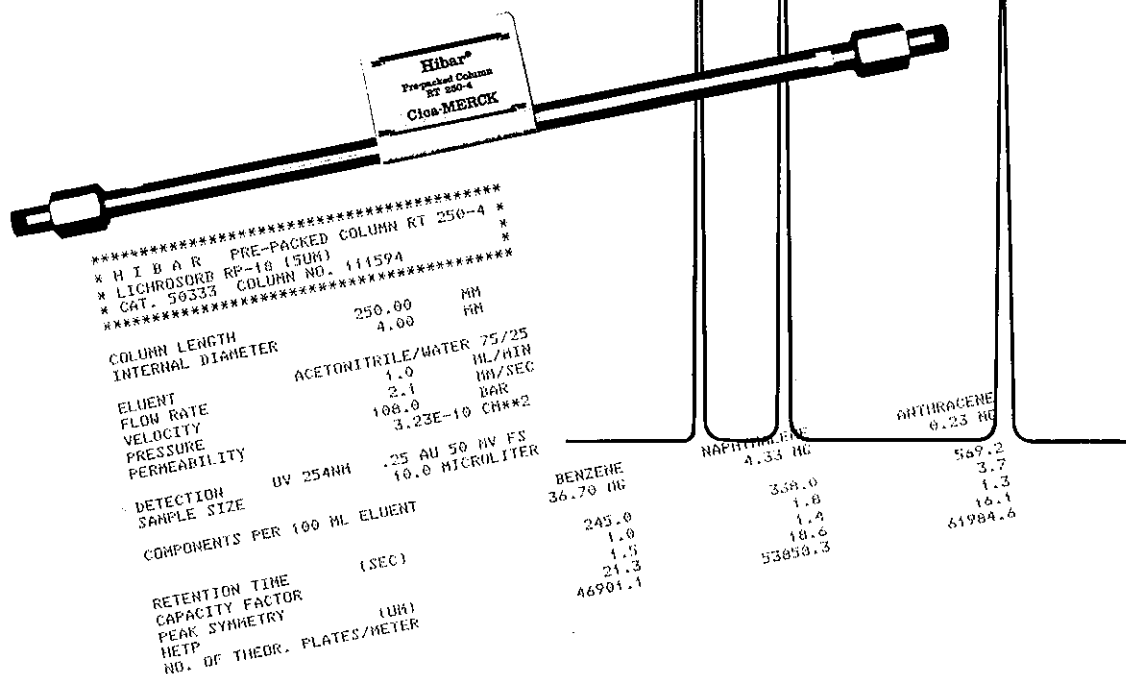
Hibar®

Cica-MERCK

高速液体クロマトグラフィー用充填カラム

西ドイツのメルク社と提携している関東化学は世界的に評価の高いメルクのHPLC用充填カラム“ハイパーカラム”を国産化し、お求めやすい価格で提供できるようになりました。

- メルクで開発製造された専用充填機
- メルクで使用されているQCソフトウェア
- メルクで製造された充填剤



製品番号	50333	ハイパーカラム	LiChrosorb RP-18	5μm	¥ 45,000
製品番号	50394	ハイパーカラム	LiChrosorb RP-18	7μm	¥ 44,000
製品番号	50334	ハイパーカラム	LiChrosorb RP-18	10μm	¥ 43,000

その他LiChrosorb RP-8, NH₂, DIOL, Si60もございます。

詳細は下記に

関東化学株式会社 試薬事業本部

103 東京都中央区日本橋本町4-6 東興ビル 03(663)7631
541 大阪市東区瓦町3丁目1番地 06(222)2796



薬学ゆかりの外国人 (11)

アドルフ・フォン・バイヤー

Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer

日本薬史学会 薬学博士 根本曾代子

インジゴ合成の偉業

ノーベル化学賞に輝く古典有機化学の大家アドルフ・フォン・バイヤー (1835~1917) は、1878年、インジゴ合成を完成した偉業によって、不朽の名を残した。この合成インジゴの発見が、有機染料工業発展の原動力になったことは言うまでもない。

バイヤーはさらに多くの著名な業績を残した研究論文は多数に上るが、著書は1冊も無い。彼は著書の執筆に要する時間を惜しんで、ひたすら研究に没頭するかたわら、練達な化学教育者として、温情と包容力に富む後進指導によって、その門下から多数の優れた化学者が輩出し、バイヤーを中心とする一流の学派を形成し、有機化学の領域開発に偉大な足跡を印した。

ちなみに、近藤平三郎東大名誉教授 (文化勲章受章者) は若き日、バイヤーの高弟C. リーベルマンに師事した。朝比奈泰彦東大名誉教授 (同上) 初め薬学留学生たちは、E. フイッシャーおよびR. ウイルステッターに入門し、バイヤーの学風の流れを学んでいる。

化学への目覚め

バイヤーは1835年10月31日、当時プロシア王国の首都であったベルリンの中心街フリードリッヒに生まれた。父は愛児の本名をヨハン・フリードリッヒ・ウィルヘルム・アドルフ・バイヤーと命名して登記した。フォン・バイヤーと呼ばれたのは後述するが、1885年50歳のときに世襲の貴族に列せられて、名誉ある称号“von”を許されたからである。

父のヨハン・ヤコブ・バイヤーは41歳でアドルフ・バイヤーを儲けた。その頃父はプロシアの陸軍参謀本部付の陸軍大尉で陸地測量部に勤務していた。父はもともと理学者で測量法の創始者として名があり、後年陸軍中將に昇級した。母のオイゲニーの家系はユダヤ人で、バイヤーの祖父に当たる母の父は刑法学者として知られ、史学者としても名がある。

父は各地を測量する旅によく幼ないバイヤーをつれて、自然観察の機会を与えた。幼な心に父の理学的実態調査を見習いながら、自然に潜在する真実を実験によって確かめようとする科学者の素質と鋭い感性が知らず知らず芽ばえ、つちかわれて行った。

父は愛児の天性を伸ばす意図から、バイヤー9歳の誕生日祝にステックハルトの化学書を与えた。父の計らい

は図に当たり、同書を熟読したバイヤーは、貯金をはたいて廊下に小実験室を作り、化学実験の興味に心を奪われた。

ライフワークとなったインジゴ研究のきっかけは、13歳の誕生日祝で手に入れたインド産の天然インジゴの一片が、運命的な出会いとなった。ウェーラーの有機化学書をひもといて実験を試みても、少年の学力では到底歯が立たなかった。

この年バイヤーは生地ギムナジウムに入学して5年間、物理、数学、植物などの学科に励み、家では化学の実験に熱中した。その間、良師良友に恵まれて、学修と人格形成のうちに1853年18歳で同校の課程を終えた。

化学研究遍歴

同年10月の冬学期からベルリン大学に進学して、数学と物理学の勉強に専念した。当時1カ年の学修期間は夏の2学期に分かれていた。1855年春、1年間の兵役に服して除隊後、学問の方針を化学専攻に転向した。しかし、ベルリン大学には化学実験の設備が無いので、ブンゼン灯を発明したドイツ化学界の権威、R. ブンゼンが主宰するハイデルベルヒ大学の化学科に転学した。ブンゼンの学殖を慕う研究者で広い実験室は超満員の盛況で、バイヤーの学究意欲を奮起させた。

所定の定性定量分析の実習はバイヤーの化学知識の進捗から夏学期で終了し、冬学期から特別にブンゼンの光学的研究の一助となる自動化学的感應に対する知見を得て、最初の研究論文が雑誌Liebig's Annalen der Chemie (1857) に掲載された。さらに塩化メチルの研究およびカコジル酸と五塩化燐の作用に関する共同研究の報告を行なった。

ブンゼンの研究室には人材が多士済々であったが、バイヤーはその中でも、ブンゼンの助手で同大学の講師を務める6歳年長のA. ケクレと親交を結び、ケクレの個人研究所の助手となり研究に没頭した。

バイヤーは1858年春、砒素のメチル化合物の研究をまとめて、ベルリン大学にドクターの学位請求論文を提出して5月4日学位を受領した。23歳であった。再びハイデルベルヒ大学に戻ったが、ケクレがベルギーのガン大学教授に招聘されたので、バイヤーも同行して研究を続けることになった。

バイヤーがケクレから学び得た最上の利点は、開発途

上にある有機化学を理論づける先見性の認識で、それは体系化する師たる者の不可欠の要素であることを肝に銘じた。ガン大学在学1年半の間に、思わぬ応召で研究が中断されたが、ピクロチアン酸カリの研究およびプソイド尿酸の共同研究をベルギー学士院に報告したことは収穫であった。

序でに、ケクレは後年西独のボン大学教授に転じたが、1865年かの有名なベンゼンの構造式を発見した。バイヤーも関連するベンゼンの構造論を発表している。

ベルリンでの成果

1860年春、バイヤーは化学研究遍歴に終止符を打ってケクレのもとを辞し、ベルリンに戻った。尿酸族化合物に関する学術講演によって、ベルリン大学の私講師の資格を得たが、研究機関がなかった。A. ホフマンがベルリン大学に化学実験室を新設したのは、それから5年後のことになる。

折よくベルリンの工業専門の実業学校に有機化学講座が新設され、初代担任教授に就任して念願の有機化学指導の一步を踏み出したのである。時に1860年10月、彼は25歳であった。

多数学生に有機化学の講義を始める一方、M. ベーレント、C. リーベルマンの助手の協力で実験指導に力を注ぎ、研究生も多数集まり活況を呈した。ベーレントはバイヤー門下最初のドクターで次いで学位を取得したリーベルマンは父の要望で染料会社に転じた。

バイヤーの指導方法は、型にはまった規則に捉われず、各自の個性や能力を伸ばすように仕向ける共同研究方式的な独自の方針で、厳しい中にも家族的融和を忘れなかった。そこから生まれる師弟の緊密な信頼によって、最良の方法を思考案出し、研究を有効に導く適切な手段であったからに違いない。

1866年バイヤー31歳のときに助手になったDr. C. グレーベは彼より6歳若い25歳で、ブンゼンのもとで学位を取り、諸方の研究歴から経験豊富な俊才で有力な協力者であった。

バイヤーはその頃、少年時代からの夢であったインジゴの本体の解明に意欲を燃やして、合成の基礎研究に手をつけていた。関連するナフタリン、アントラセン、アリザリンなどの研究にも興味をそそられた。

西洋アカネの根から得られる美しい紅色の色素アリザリン alizarin の研究には、グレーベと工業界から研究室に復帰したリーベルマンが協力した。バイヤーが発見した芳香族化合物を亜鉛末とともに還元する方法を応用して、アリザリンの人工合成に重大なヒントを与えた。早くも1868年、インジゴに先んじてアリザリンの合成が完成し、天然色素合成の先駆けをなす輝かしい成果であった。

グレーベは2年後ライプツヒに去り、後任に20歳のDr. V. マイヤーが助手を務めたが、間もなくスツットガルト大学員外教授に栄転した。その頃バイヤー研究室の

メンバーは、助手のリーベルマンのほか、後年名を成したマラッセ、ヤッフエ、ルードウィッヒ、ボルグマンら新進気鋭の学究の熱気が溢れていた。

バイヤーは33歳のとき政府顧問官の娘リジアと結婚した。それから42年間、聡明な夫人は学者の妻として並々ならぬ内助と愛情をささげ、教室員からも敬慕をあつめた。

実業学校在職10年の間に、特筆される業績をあげて任を果たしたところで、新設のストラスブルク大学の化学科正教授の懇招に応じ、リーベルマンを後任教授に推薦した。実業学校はその後発展して、シャロットテンブルク工科大学と改め、内外に名声が高まり、日本からも薬学研究者が留学した。

ストラスブルクからミュンヘンの後半生

1870年の普仏戦争で大勝したプロシア王ウィルヘルム1世はドイツを統一してドイツ皇帝に君臨した。ドイツと国境を接するフランス領のアルサス、ローレンス2州はドイツの領有に帰し、アルサスの都ストラスブルクに大学が新設された。

1872年春、37歳のバイヤーはストラスブルク大学化学研究所教授に赴任して、同年10月の冬学期から開講した。無機化学と分析実習は、ブンゼンの助手であったF. ローゼが招かれて指導に当たった。

バイヤーの有機化学教室はベルリン時代の教室員に研究生が加わり体制をととのえた。翌年出藍のほまれ高いエミル・フィッシャーが参加した。大学のドクター制度は1884年に制定され、化学科ではE. フィッシャーを筆頭に順次授与された。バイヤーが従来の研究を続行し、教室の基礎も落ち付いた就任3年で、リービッヒの名誉ある後継者としてミュンヘン大学に招聘された。円熟した40歳であった。

南ドイツのバイエルンの都ミュンヘンにある大学は、由緒ある名門校として知られる。有機化学の創始者J. von Liebig がギーセン大学を辞して静養中に懇請されたが、健康上講義のみで実験指導を行わぬ条件であった。

バイヤーはミュンヘン大学に模範的な大規模の化学実験室の構想を当局に要請し実現された。彼が初めに力を注いだのは、フタレイン類、縮合反応成績体およびインジゴの合成研究であった。インジゴは分解生成物イサチンから出発して、構造と合成法を考査し、ナフタリンを原料として数段階の方法を試みてインジゴの基本物質インドキシルをつくり、インジゴに到達する多年にわたる努力と忍耐の結晶で、多くの協力者の献身による成果であった。1878年43歳であった。1880年に工業的製法の特許を取ったが、収量が少なく工業化は困難であった。これが要因となり、チューリヒのK. ホイマン教授が19世紀末葉、合成インジゴの工業的方法に成功した。

ところで超俗的で学問一筋のバイヤーを中心に門下たちとの家族的な交流は終生変わらなかった。1883年5月4日バイヤーの学位受領25年を祝う記念式が化学教室の

講堂で催され、各地から集まった弟子たちに囲まれて和やかな交歓が教授への最上のプレゼントであった。

1885年2月、バイヤーは父子2代にわたってドイツのために尽くした熱功によって世襲の貴族に列せられ、Adolf Ritter von Baeyerの称号を許された。父はこの年9月11日ベルリンで91歳の天寿を全うした。

その頃バイヤーはベンゼンの構造問題に惹かれて、フタル酸、テレフタル酸の還元成績体の研究に辛抱強く数年間傾注した。さらにテルペン化学に追究の手を伸ばした。

1905年、バイヤーにノーベル化学賞が贈られたのは、有機色素およびヒドロ芳香族化合物の研究によって、有機化学の進歩、化学工業の発達に顕著な貢献によるものであった。

この年10月31日はバイヤーの70歳の誕生日に先立って2日、大学のリービッヒ記念講堂で門下生主催の盛大な祝賀会が催された。記念品として、バイヤーの業績集2

巻とブロンズの胸像が贈られた。門下生代表のベルリン大学教授フィッシャーより、バイヤーをベルリン学士院の名譽ある外部会員に推薦する辞令が贈呈された。ドイツ化学者連盟からは3年前のリービッヒ生誕百年記念の際の黄金の賞牌が、最初の受賞者にバイヤーが選ばれた。

図らずも1914年7月第1次世界大戦が勃発して、連合軍に敵対する祖国ドイツの危急存亡に際会して、研究室からも容赦なく若者たちが駆り出されて行った。

バイヤーは40年来の習慣で、毎朝時間通りに講義を行なったが、1815年10月80歳の誕生日を機に、40年間魂を打ち込んだ思い出深い教壇を退いた。門下のR. ウイルステッターが後任教授を継承した。

自適の生活を送ったバイヤーは、2年後の1917年8月20日、近郊の別荘で栄光に輝く偉大な82歳の生涯を閉じた。この年11月、ドイツが力尽きて屈服し、大戦は終りを告げた。

＜編集後記＞

ついこの間、桜の季節を迎え、4月、5月はじめの馬鹿陽気に浮かれる閑もなく、それどころか5月末に東北地方は激しい「日本海中部地震」に襲われ、秋田市はじめ県下のみならず近隣は重大な災害を受け、死者、行方不明多数で暗い5月でありました。現地で災害にあわれた需要家、代理店、特約店の皆様に心からお見舞い申し上げます。6月もあつという間に梅雨時も過ぎ、もう夏となり、戸内では冷房恋しい時になりました。

ご愛読者の皆様もこれからの暑さに負けずに頑張って

ゆかれることと拝察します。本号には新たに筑波大学の永長先生はじめ早稲田大学の逢坂先生に大変興味深い話題を執筆戴きました。他に多田先生、根本先生にも貴重な玉稿を頂戴致しました。厚くお礼申し上げます。

4月末に編集員の1人大橋嬢が結婚のため退社されました。諸先生方には大変お世話になりましたので、よろしくお伝え下さるようにとのことでした。

向暑の初、皆々様にはくれぐれもご健康にご留意下さいますように切にお願い申し上げます。〈山田記〉

＜新製品紹介＞

Cica Reagents for Fluorometry

— けい光分析用試薬 —

この度新しい「けい光分析用試薬」が発売になりましたのでご案内致します。従来の関係試薬類と一緒にご使用下さい。中でも当社の独自の開発試薬として「カルボン酸けい光分析用4-ブロモメチル-7-メトキシマリリン (Br-Mmc)」は種々のカルボン酸と反応し安定な発光性エステルを生成します。勿論高速液体クロマトグラフィーへの応用も可能です。また糖類分析用けい光試薬として1-ナフタレンほう酸は安定で単糖類およびアミノ糖、デオキシ糖などの糖類とも反応し検出可能です。詳しくは試薬事業本部試薬部に資料ご請求下さい。

カルボン酸分析用

Cat. No. 56234	4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin (Br-Mmc)		
	4-ブロモメチル-7-メトキシマリリン	1g	7,000円
Cat. No. 56235	4-Hydroxymethyl-7-methoxycoumarin (HMC)		
	4-ヒドロキシメチル-7-メトキシマリリン	1g	10,000円

チオール類分析用

Cat. No. 56237	N-[p-(2-Benzimidazolyl)phenyl]maleimide (BIPM)		
	N-[p-(2-ベンズイミダゾリル)フェニル]マレイミド	100mg	18,000円
Cat. No. 56238	N-(9-Acridinyl)maleimide (NAM)		
	N-(9-アクリジニル)マレイミド	100mg	15,000円

糖類分析用

Cat. No. 56238	1-Naphthaleneboronic Acid (NBA)		
	1-ナフタレンほう酸	1g	10,000円
Cat. No. 56239	2-Cyanoacetamide (2-CAA)		
	2-シアノアセトアミド	25g	1,600円



関東化学株式会社

〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地

電話 (03) 279-1767

編集責任者 山田 博 昭和58年7月1日