

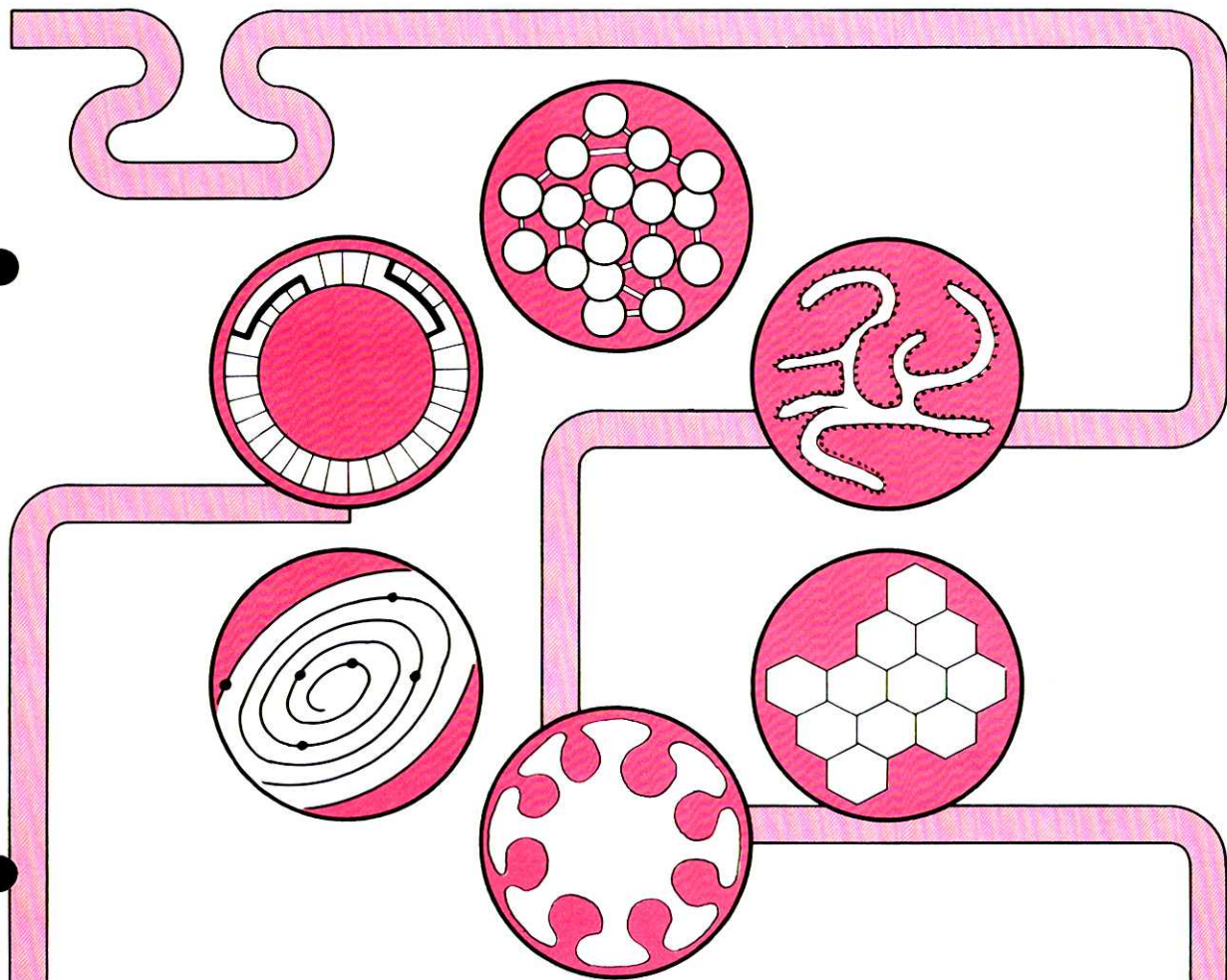
THE

CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446

KANTO CHEMICAL CO., INC.

1988年 No.3 (通巻129号)



目 次

ヘテロ原子の特性を利用した有機電解合成(1).....	淵 上 寿 雄.....	50
ヘテロ原子の特性と電解反応の特徴および有機合成への応用		
新規な抽出試薬によるレアメタルの高選択的分離.....	大 橋 弘三郎.....	58
モデル錯体を用いた CI 化学の触媒反応機構の研究.....	穂 田 宗 隆.....	63
くすりの文化交流(7).....	根 本 曾代子.....	70
——時代の推移につれて——		

新製品紹介.....	68
編集後記.....	72

ヘテロ原子の特性を利用した有機電解合成(1)

ヘテロ原子の特性と電解反応の特徴 および有機合成への応用

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 助教授 工学博士 淵 上 寿 雄

—はじめに—

近年、発展著しい精密有機合成との連携の下に有機電解反応は急速に進歩し、有機合成の有力な一手段として地歩を築きつつある。これは電解反応が本質的に極めて特異的であり他の化学的手法では達成し得ない特殊な反応を行うことができることに加え、電子を試薬として用いる無公害プロセスであることから注目され、とくに医農薬などのファインケミカルズ合成への応用が大いに期待できる点に負うところが大きい。

本稿ではヘテロ原子のもつ特性に着目し、電解反応の利点を活用したヘテロ原子化合物の合成について筆者らの研究を中心に概説する。まず Part 1 ではヘテロ原子の特性と電解反応の特徴について述べ、ヘテロ環化合物を含むヘテロ原子化合物合成への応用について紹介したい。

1. ヘテロ原子化合物の特性と電解反応の特徴^{1,2)}

1.1 ヘテロ原子と電子移動

電解反応は基質から陽極への電子の脱離(酸化)と陰極から基質への電子の付加(還元)とからなるが、これら電子移動による酸化還元反応ということの他に主要な反応場が電極界面(固-液界面)あるいはその近傍であり、しかもこの電極界面には強い電場(約 10^7 V/cm)がかかっている点で他の不均一系の酸化還元とも大いに異なり極めて特異な反応場で起る反応といえる(図1)。³⁾

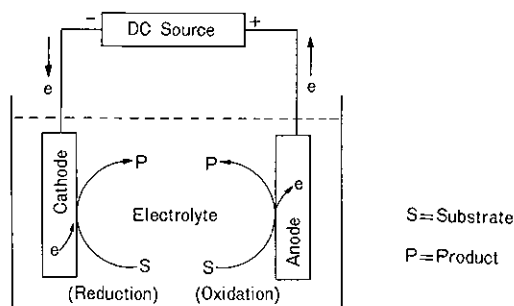


図1. 電解反応の模式図

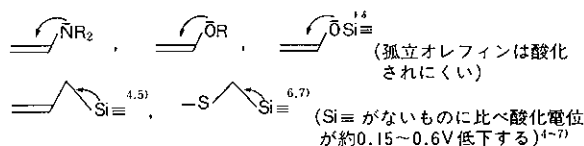
炭化水素系化合物の電子移動は不飽和結合(π 電子)や歪みのかかった σ 結合あるいはイオン種で起り通常の飽和炭化水素は極めて酸化還元を受けにくい。これに対しヘテロ原子化合物ではヘテロ原子の孤立電子対での電子移動が容易に起るため一般に酸化を受け易い。

さらにヘテロ原子が基質の酸化電位を低下させることや電解発生中間種の安定化に大きく寄与することもヘテロ原子化合物の大事な特性である(図2)。

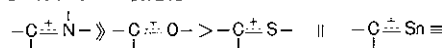
図2. ヘテロ原子の特性

・酸化の受け易さ: (易) $N > S > O$ (難)

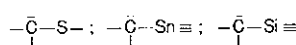
・ヘテロ原子による基質の酸化電位の低下効果:



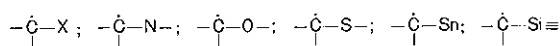
・ α -カチオンの安定化:



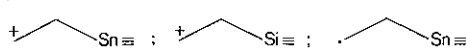
・ α -アニオンの安定化:



・ α -ラジカルの安定化:



・ β -カチオンおよび β -ラジカルの安定化:



1.2 電解発生中間種とその特徴^{1,2)}

電子移動による酸化・還元反応により多種多様の活性中間種が発生する。生成した活性種は電極界面で吸着状態または電極近傍で反応し生成物を与える。従って、これらの活性種は電極自体や電極界面の電場の影響を受けるため、他の手法により発生させた同種の活性種とは反応性や挙動が大いに異なることがあり特徴に富む。これらの点を巧みに利用することにより有用な合成反応を開発す

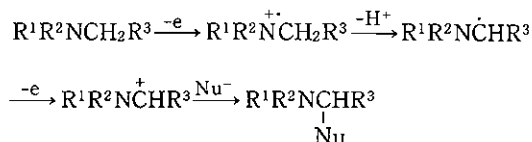
ることが可能である。

ヘテロ活性中間種として、カチオン、ラジカルイオン、ラジカル、アニオンの他に炭素種にはない特殊な電子欠損あるいは過剰の活性種が発生する。ここでは窒素種について詳しく述べる。

1) 窒素種^{2,8)}

アミンはヘテロ原子化合物の中で最も酸化され易い。一電子酸化によりカチオンラジカルが生成するが脂肪族アミンではただちに α -水素が脱離し活性点が α -炭素上に移動するのが一般的であり、こうして生じた活性種を

利用した含窒素化合物の合成反応が広く開発されている。⁹⁾



発生源(基質)の構造によっては窒素原子上に活性点が保持され図3に示すような種々の活性窒素種が発生し、窒素原子上で反応が生起する例も知られている。^{2,8)}

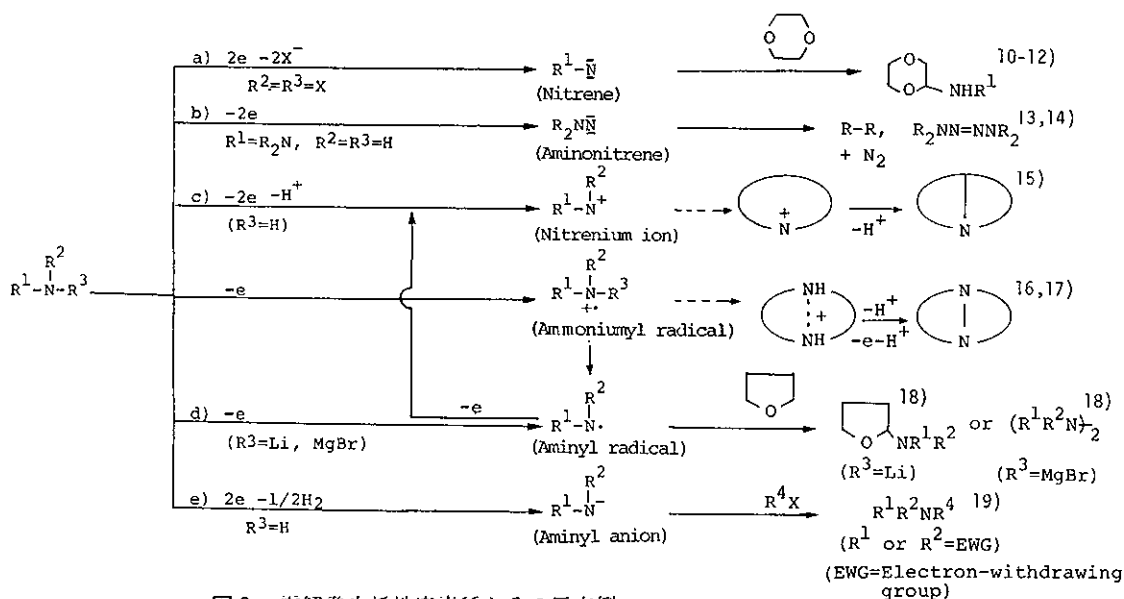


図3. 電解発生活性窒素種とその反応例

2) 酸素種

アルコキシやアセテートアニオンを電解酸化すると相応するラジカルが生成することからアルコキシ化やアセトキシ化反応に利用される有用な中間種である。その他強い求核性を有する酸素アニオン種やスーパーオキシドイオンなども電解反応で発生させることができるが、これについてはEGBの項で詳しく説明する。

3) その他

硫黄化合物は酸素化合物と類似の酸化、還元挙動を示すことが多いが、酸素化合物に比べて酸化され易く、例えば RS^- は RS^+ にまで酸化される。また、ハロゲンも易酸化性で有機化合物のハロゲン化以外に間接酸化反応(後述)に広く利用されている。最近ではリン^{20,21)}の活性種の電解発生も知られており合成的に有用である(図4)。

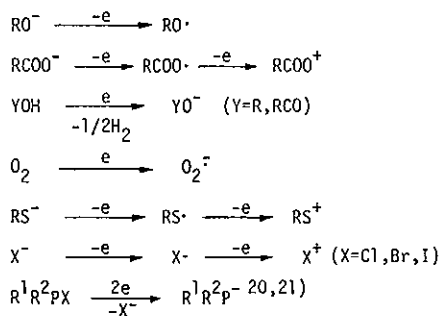
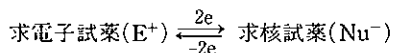


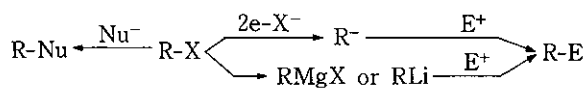
図4. 種々の電解発生ヘテロ活性種

1.3 極性変換

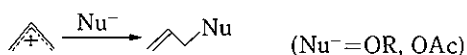
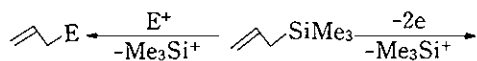
電解反応では化学結合の極性を容易に反転させることが可能である。求電子試薬と求核試薬との相互変換が試薬を使わずに一段で達成でき合成反応に広く応用できる。



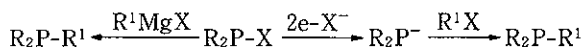
例えばアルキルハライドは本来求電子試薬であるが、これを求核試薬に変えるためにはグリニャール試薬やリチウム化合物に導かなければならないが、電解反応では還元を行うだけで一挙に達成できる。



アリルシランは通常求電子試薬と反応するが電解酸化を行うことにより求核試薬を導入することができる。^{4,5)}



リン化合物についても同様に極性変換が可能である。²⁰⁾



1.4 選択性

電解条件（電極電位、電流密度、電極材料、支持電解質、溶媒など）を選ぶことにより選択的反応を行なうことができる。とくに活性中間種が電極に吸着状態で化学反応を起し最終生成物を与える場合には立体選択性や位置選択性が他の化学反応とは異なる場合が多い。

1) 立体選択性²²⁾

単純な立体規制は基質-電極間の立体障害により行なわれる。図5から容易にわかるようにエンド側のハロゲ

ンがエキソ側よりも還元され易くエキソ体をより多く与える²³⁾。これに関連して、不飽和アミンの窒素アニオンを電解酸化すると分子内環化が起るが、熱力学的に不利なシス体のみが生成しトランス体は全く生成しない（図6）。²⁴⁾ これは反応中間体アミルラジカルが電極に吸着した状態で環化するためと考えられ、電極が立体規制に大きく寄与しているといえる。

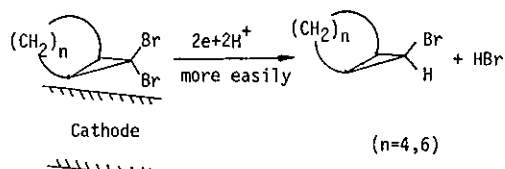


図5.

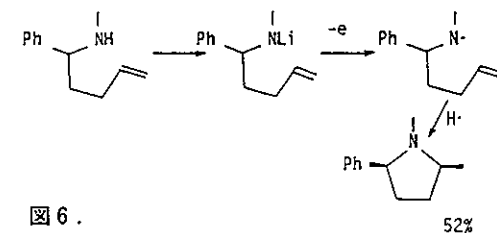
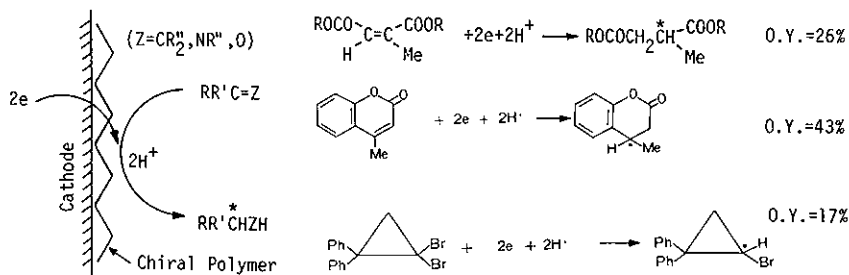


図6.

電極材料が立体化学を大きく変えることも知られている²⁵⁾。例えば2-メチルシクロヘキサノンはニッケル陰極によりシスアルコールを、一方、亜鉛や鉛陰極ではトランスアルコールをそれぞれ80~90%の選択率で与える。²⁶⁾

電極表面に不斉場を導入すること（不斉電極）により不斉合成を行なうことも可能である。筆者らはポリアミノ酸修飾電極を用いることにより、電解反応としては比較的高い不斉収率で図7のような不飽和化合物の不斉還元が進行することを見出している。²⁷⁻²⁹⁾

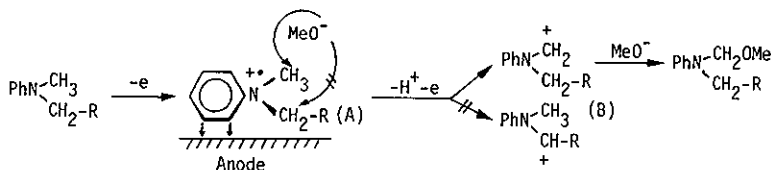
図7.



2) 位置選択性

N, N-ジアルキル置換アニリンをメタノール中で電解酸化するとメトキシ基がメチル基炭素上に位置選択的に導入される。^{30,31)} 本反応はカチオン中間体(B)の安定性に支配されているのではなく、カチオンラジカル(A)が吸着状態にあるため、立体障害のより小さいメチル基から脱プロトンが優先的に起るためとされている(図8)。³⁰⁾

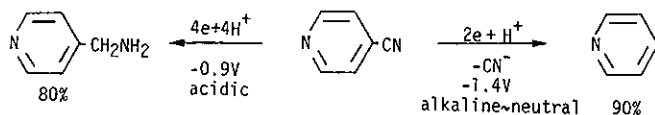
図8.



3) 経路選択性

電極電位や液性を変化させることにより反応経路を制御することも可能である(図10)。³³⁾

図10.

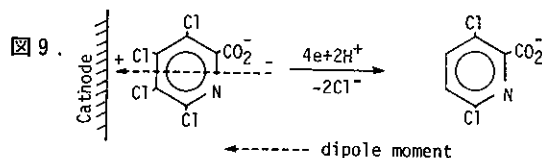


1.5 電解発生塩基(EGB)^{34,35)}

陰極還元により発生したアニオン種が、求核剤のみならず塩基として働くことがある。アニオンの求核性を低下させ、塩基としてのみ機能させる工夫が試みられている。例えばアゾベンゼンのo-位にメチル基を導入することにより、生成アニオンラジカルの求核性を弱め、専ら塩基として作用させることができる。³⁶⁾ ヒンゲードフェノールの1電子還元で生成するフェノレートアニオンはダブルアルドール縮合の効果的な塩基であり、高収率で1,5-ジケトンを与える(図11)。³⁷⁾ 陰極発生2-ピロリドンアニオンは適用範囲の広い EGB として有用であり、種々の生理活性物質の合成に利用できる。^{34,35)}

一般にオニウムイオンを対カチオンにもつアニオン種は活性であり、金属イオンを対カチオンとする同種のアニオンよりも求核性が高いことが知られているが、通常的手法では望むオニウムイオンを対カチオンにもつアニオン種を自由に調製することは容易ではない。電解反応ではオニウム塩を支持電解質として活性水素化合物を電解還元すれば用いたオニウムイオンが、そのまま生成したアニオンの対カチオンとなるため、これら活性アニ

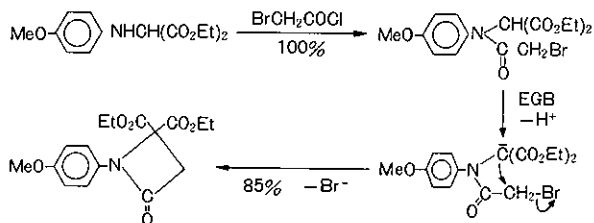
また、図9に示すように電極への特異吸着配向により、位置選択的にハロゲンが還元される例も知られている。³²⁾



オン種の簡便な発生法となりうる。^{37,38)} 活性水素化合物として、炭素酸³⁹⁾の他に種々のヘテロ原子化合物に適用でき図12に示すような反応が温和な条件下で収率良く行うことができる。^{37,40,41)} 前述した2-ピロリドンアニオンやヒンゲードフェノレートアニオンもこのようにして発生させることができる。これに関連して、筆者らはアミノ酸とホスゲンダイマーから容易に得られるアミノ酸-カルボキシ無水物(NCA)が酸アミドに類似した構造を有していることに着目し、NCA自身の還元により発生した窒素アニオンを塩基触媒とする自己触媒(無触媒)重合ともいべき新しい重合反応の開発を行なった。⁴²⁾ 本法はアミン触媒を用いる従来法に比べ反応時間が短い上に収率も良好で、ホモポリマーのみならず異種アミノ酸からなるコポリマーやポリピロールとの電導性複合膜合成にも巾広く適用できる(図13)。⁴³⁾

酸素分子を電解還元するとスーパーオキシドイオン(O₂⁻)が発生する。これは塩基、求核試薬、酸化・還元剤、ラジカルとして働き、合成化学上有用な中間種である。化学的にはKO₂やNaO₂などが発生源として用いられるが、通常の有機溶媒には難溶のため合成上制約される。

図16.



2.2 環の変換

電解酸化・還元による縮環⁵⁵⁾や環拡大反応⁵⁶⁾が知られている(図17)。

図17.

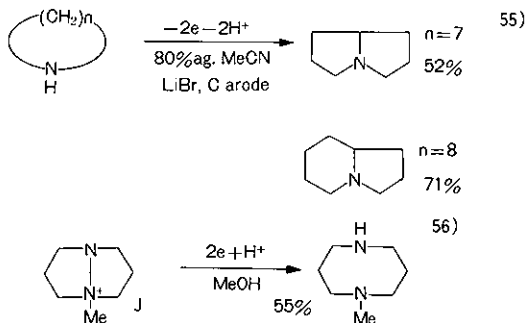


図19.

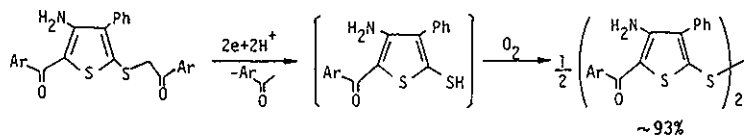
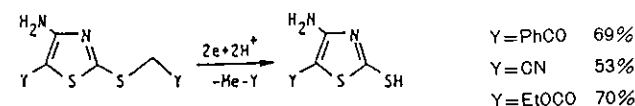
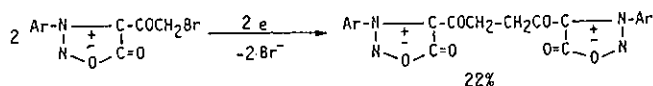


図20.



2.3 側鎖の修飾・導入

1) C-O結合の切断

通常アルコールのC-Oの結合は還元されないが、ピリジルカルビノール類は例外で2位および4位置換体が酸性下電解還元される(図18)。⁵⁷⁾

2) C-S結合の切断

図19のように分子内に還元され易い官能基があっても、電解還元によりC-S結合のみを選択的に切断することができる。⁵⁸⁾

3) C-C結合の形成

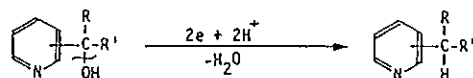
シドノン環は芳香環の一種であるが、酸化・還元に弱い。図20のように電解還元によりシドノン環を損なうことなく側鎖で二量化させることもできる。⁵⁹⁾

2.4 側鎖の導入

アセトンを含む酸性水溶液中で、イソキノリンを電解還元すれば2-ヒドロキシアロピル基を一挙に窒素のα-位に効率良く導入できる(図21)。⁶⁰⁾

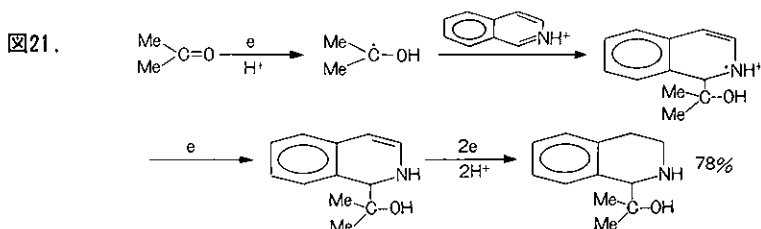
この他、電解生成アルコキシ又はアセトキシセファロスポリンを原料として側鎖を修飾する試みもなされている。⁶¹⁾

図18.



R, R' = H, Me, Et, isoPr, Ph,

Yield = ~95% (2-, 4-); 0% (3-)



以上、ヘテロ原子の特性と電解反応の特徴について、応用例を引いて概説したが、Part II では電解反応を利用した有機フッ素化合物の合成について述べてみたい。

文 献

- 野中 勉, 淵上寿雄, 有合化, **37**, 372(1979).
- 淵上寿雄, 野中 勉, 電気化学, **52**, 19(1984).
- 野中 勉, 淵上寿雄, 有合化, **43**, 565(1985).
- T. Koizumi, T. Fuchigami, T. Nonaka, *Chem. Exp.*, **1**, 355 (1986); *Electrochim. Acta*, **33** (1988) in press.
- J. Yoshida, T. Murata, S. Ise, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3373 (1986); *Electrochim. Acta*, **33** (1988) in press.
- T. Koizumi, T. Fuchigami, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, **1987**, 1095.
- J. Yoshida, S. Ise, *ibid.*, **1987**, 631.
- 淵上寿雄, 野中 勉, 有合化, **46**, No. 256 (1988) 印刷中.
- T. Shono, "Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis" Springer-Verlag, Berlin(1984).
- T. Fuchigami, T. Nonaka, K. Iwata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 951.
- T. Fuchigami, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, **1977**, 1087.
- T. Fuchigami, T. Nonaka, *DENKI KAGAKU*, **53**, 582(1985).
- 淵上寿雄, 佐藤 隆, 野中 勉, 李正均, 日化誌, **1984**, 1769.
- T. Fuchigami, T. Sato, T. Nonaka, *Electrochim. Acta*, **31**, 365(1986).
- 淵上寿雄, 土岐 毅, 野中 勉, 電気化学, **47**, 627(1979).
- T. Fuchigami, T. Iwaoka, T. Nonaka, T. Sekine, *Chem. Lett.*, **1978**, 1437.
- T. Fuchigami, T. Iwaoka, T. Nonaka, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2040(1980).
- T. Fuchigami, T. Sato, T. Nonaka, *J. Org. Chem.*, **51**, 366 (1986).
- T. Shono, S. Kashimura, H. Nogusa, *Chem. Lett.*, **1986**, 425.
- J. C. Folest, Y. J. Dedelec, J. Perichon, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1885(1987).
- T. J. Hall, J. H. Hargis, *J. Org. Chem.*, **51**, 4185(1986).
- 野中 勉, 化学と工業, **32**, 399(1979); 化学工業, **32**, 401 (1981).
- A. J. Fry, R. H. Moore, *J. Org. Chem.*, **33**, 1283(1968).
- M. Tokuda, Y. Yamada, T. Takagi, H. Sugimoto, A. Furusaki, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6085(1985); *Tetrahedron*, **43**, 281 (1987).
- 淵上寿雄, 野中 勉, 化学工業, **44**, 745(1985).
- T. Nonaka, S. Wachi, T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **1977**, 47.
- S. Abe, T. Nonaka, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3630(1983).
- T. Nonaka, S. Abe, T. Fuchigami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2778(1983).
- S. Abe, T. Fuchigami, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, **1983**, 1033.
- N. L. Weinberg, E. A. Brown, *J. Org. Chem.*, **31**, 4058(1966).
- T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, H. Ohmizu, S. Kashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5753(1982).
- D. Kyriacou, F. Edamura, J. Love, U. S. P. **4**, 217, 185(1980).
- J. Volke, A. M. Kardos, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 2560(1968).
- 庄野達哉, 電気化学, **52**, 8(1984).
- 柏村成史, 有合化, **43**, 549(1985).
- R. C. Hallcher, M. M. Baizer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 737.
- T. Fuchigami, T. Awata, T. Nonaka, M. M. Baizer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2873(1986).
- M. Minato, T. Nonaka, T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **1986**, 1071.
- T. Fuchigami, A. Sato, T. Nonaka, *Chem. Exp.*, **1**, 363(1986).
- T. Awata, M. M. Baizer, T. Nonaka, T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **1985**, 371.
- 木村 真, 倉田恒彦, 沢木泰彦, 第9回エレクトロオーガニックスケミストリー討論会, 講演要旨集p. 64(1987).
- T. Komori, T. Nonaka, T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **1986**, 11.
- T. Komori, T. Nonaka, T. Fuchigami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3315(1987).
- 鳥居 滋, 井口 勉, 有合化, **43**, 541(1985).
- T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1867(1980).
- E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 683(1986).
- 庄野達哉, 柏村成史, 副島 猛, 滝川克也, 山口欣秀, 第9回エレクトロオーガニックスケミストリー討論会, 講演要旨集 p. 32 (1987).
- M. F. Semmelhak, C. S. Hou, D. A. Cortes, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4492(1983).
- M. Masui, T. Ueshima, S. Ozaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 479.

- 50) M. Masui, T. Kawaguchi, S. Ozaki, *ibid.*, **1985**, 1484.
 51) H. Lund, L. H. Kristensen, *Acta Chem. Scand.*, **B33**, 495 (1975).
 52) T. Takiguchi, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, **1987**, 1217.
 53) 三好宗次, 岩崎為雄, 重松 遯, 亀山泰十史, 日特公昭 58—194858 (1983), 昭 58—225063 (1983).
 54) I. Carelli, A. Inesi, V. Carelli, M. A. Casadei, F. Liberatore, M. F. Micheletti, *Synthesis*, **1986**, 591.
 55) R. M. Eloffson, F. F. Gadallah, J. K. Laidler, *Can. J. Chem.*, **63**, 1170 (1984).
 56) L. Honer, M. Jordan, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 1505.
 57) T. Nonaka, T. Kato, T. Fuchigami, T. Sekine, *Electrochim. Acta*, **26**, 887 (1981).
 58) T. Fuchigami, Z. E. Kandeel, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 338 (1986).
 59) T. Fuchigami, T. Goto, M.-Y. Yeh, T. Nonaka, H.-J. Tien, *ibid.*, **57**, 1362 (1984).
 60) T. Koizumi, T. Fuchigami, Z. E. Kandeel, N. Sato, T. Nonaka, *ibid.*, **59**, 757 (1986).
 61) S. Torii, H. Tanaka, N. Satoh, T. Shiroi, *ibid.*, **56**, 2185 (1983).

γ - GT (New)

溶血の影響を回避

[特 長]

- 溶解性の高い基質を使用 (L- γ -glutamyl-3-carboxy-4-nitroanilide)
- 試薬調製後、冷所で1ヵ月安定
- IFCC処方に準拠
- あらゆる装置に適用可能
- 日立736シリーズ、TBA-Sシリーズ AU5000シリーズの専用ボトル使用
- ワンタッチで簡単な試薬調製



関東化学株式会社

東京都中央区日本橋本町3-2-8 Tel. 03-270-6500

Cica-MERCK

新規な抽出試薬によるレアメタルの高選択的分離

茨城大学理学部化学科 助教授 理学博士 大橋 弘三郎

1. はじめに

ある特定の金属イオンを他の共存する金属イオンから分離濃縮する方法は、分析化学、環境科学、冶金さらには資源回収の分野において重要な研究課題の一つとなっている。金属イオンの分離法には、沈殿法、イオン交換法、電解法あるいは錯形成反応を利用した溶媒抽出法などがあるが、それらの中でも溶媒抽出法は優れた分離法として汎用されている。

溶媒抽出は、一つの溶質が二つの混じり合わない液相間に分配する現象で、金属イオンを金属錯体として抽出する研究が行なわれたのは今世紀になってからである。当初は金属イオンの抽出定量法として用いられたが、現在は、溶液内反応の機構解明の手段およびレアメタル等の金属イオンの分離法として注目されている。

抽出試薬に含まれる錯形成に関与する配位原子は、酸素、窒素、硫黄あるいはリンでこれらの組合せが色々ある。代表的な抽出試薬は、クペロン(N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジチゾン(1,5-ジフェニル-3-チオカルバゾン)、8-キノリノール誘導体、各種β-ジケトンなどであり現在はその数は多い。金属イオンが抽出試薬で有機相に抽出されるためには、錯体は無電荷であることが必須であり、さらには錯体は配位した水分子を含まないことが望まれる。抽出試薬の選択にあたっての定性的な目安として、酸・塩基の硬さ・軟かさの概念を用いると便利である。たとえば、酸素や窒素原子は配位原子として硬い塩基で、硫黄は軟かい塩基であることから、アルミニウム(III)のような硬い金属イオンを抽出する場合には、硫黄原子を有する抽出試薬ではなく、硬い配位原子を有する抽出試薬、たとえば8-キノリノールが用いられる。

天然に存在する元素は原子番号92のウランまでの92個であり、そのうちほとんどが金属元素である。金属元素の中でも希少金属(レアメタル)とは、ニッケル、コバルト、モリブデン、ガリウム、パラジウム、ウラン等

あり、地球上での存在量が極めて少量で利用可能な量が極く限られている。近年、先端科学技術の進歩とともに、希少金属の需要が年々増大しており、レアメタルの分離・回収法の研究が盛んになりつつある。レアメタルの溶媒抽出法による分離・回収において特定のレアメタルに対して高選択的な抽出分離機能を有する抽出試薬が注目されているが、その数は少ないのが現状である。

本稿では、新規な高選択性の機能を有する抽出試薬によるニッケル(II)、モリブデン(VI)、パラジウム(II)、ウラン(VI)等のレアメタルを含むいくつかの金属イオンの抽出平衡及び抽出速度制御に基づいた分離、更には抽出試薬を含浸させた液膜によるウラン(VI)の分離濃縮について筆者らの研究を含めて紹介する。

2. 長鎖を有する8-キノリノールによるレアメタルの分離

8-キノリノールは金属イオンの分離試薬として古くから汎用されているが、多くの金属イオンと反応し選択性に欠けることから目的金属イオンの分離に際して、マスキング剤の使用や煩雑な操作が要求されてきた。近年、8-キノリノールの7位に5,5,7,7-テトラメチル-1-オクテン-3-イル基を有する Kelex 100 は強アルカリ性溶液からのガリウム(III)の抽出分離試薬として効果的なことが見いだされた¹⁾。Kelex 100 は強酸性及び強アルカリ性溶液にほとんど溶解しないのが大きな特色であるが、精製が困難な液状化合物である。疎水性抽出試薬は、水相にほとんど溶解しないという性質とともに金属イオンに対して高選択性を発現することから近年関心が持たれている。

筆者らは、疎水性抽出試薬による金属イオンの高選択的分離を目的として、ごく最近8-キノリノールの5位にエーテル結合で長鎖を導入した固体で高純度の8-キノリノール誘導体(図1)を合成し、銅(II)の抽出におよぼす炭素鎖の長さの影響等について検討していくつかの興味ある結果を得ている²⁾。5-オクチルオキシメチル-8-キノ

リノール (HO_8Q) の25℃におけるクロロホルムと水との間の分配定数は $10^{5.1}$ で8-キノリノールの約260倍も大きく疎水性の大きな抽出試薬といえる。

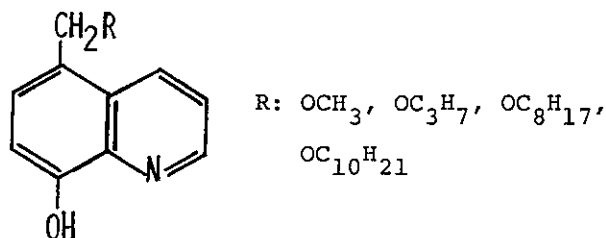


図1. 5-アルキルオキシメチル-8-キノリノール

図2に示されるように、銅(II)、鉄(III)、ニッケル(II)、コバルト(II)等の金属イオンは HO_8Q によりクロロホルムへ弱酸性側から抽出されるが²⁾、一方、モリブデン(VI)では強酸性領域で抽出され、 HO_8Q はモリブデン(VI)に対して高選択的な抽出試薬になりえることが明らかになった(図3)³⁾。8-キノリノールによりモリブデン(VI)は強酸性溶液から定量的に抽出されないが、 HO_8Q で抽出されるのは HO_8Q の有する大きな疎水性効果によると考えられる。

銅(II)は HO_8Q により pH2 で定量的に抽出されるが、レアメタルであるニッケル(II)やコバルト(II)は抽出されず、これらのレアメタルと銅(II)の分離が可能である

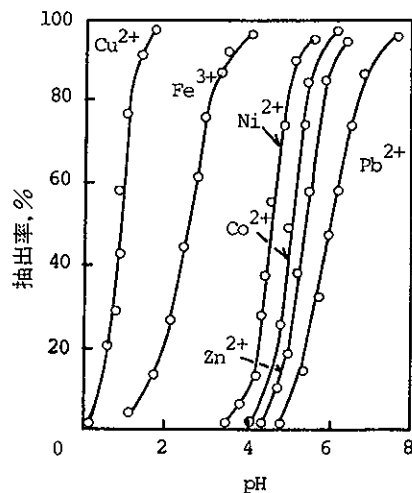


図2. HO_8Q による金属イオン ($3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) の抽出におよぼす pH の影響

HO_8Q , 0.01 M; 振り混ぜ時間, 60分;
有機溶媒, クロロホルム。

(図2)。なお、ニッケル(II)とコバルトの抽出率-pH曲線は接近しており、正抽出では平衡論的に相互分離が不可能であるが、後述するように抽出速度制御により相互分離が可能である。

ガリウム(III)は HO_8Q により pH 4.0 から 0.8 M 水酸化ナトリウム溶液の範囲で定量的に抽出されるが、アルミニウム(III)も一部抽出され完全分離は困難である⁴⁾。ところが、 HO_8Q の2位にメチル基を有する2-メチル-5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール (2-Me- HO_8Q) ではアルミニウム(III)は抽出されず、その共存下でガリウム(III)は pH 5 付近で100%抽出される⁴⁾。2-Me- HO_8Q のガリウム(III)に対する選択性の発現は2位のメチル基の立体効果によると考えられる。2-Me- HO_8Q は強酸性溶液に溶解しないことから抽出された Ga(III)-2-Me- HO_8Q 錯体を酸で逆抽出することにより、水相に2-Me- HO_8Q を溶解させることなくガリウム(III)をアルミニウム(III)から分離できる。

3. 非環状抽出試薬による金属イオンの分離

1987年度のノーベル賞受賞者 Pedersen によりクラウンエーテルに関する論文⁵⁾が20年前に発表されて以来この方面の研究が著しく進展している。応用面としては環状クラウンエーテルはアルカリ金属及びアルカリ土類金

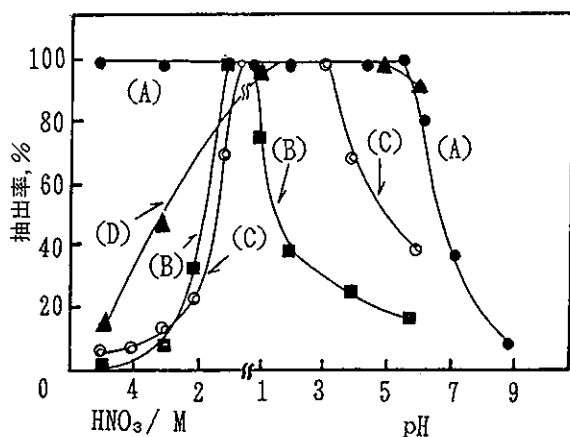


図3. HO_8Q によるモリブデン(VI)、タングステン(VI)及びバナジウム(V)のクロロホルムへの抽出におよぼす pH の影響

(A): $8.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ Mo(VI), 0.01 M HO_8Q

(B): $6.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ W(VI), 0.01 M HO_8Q

(C): $7.66 \times 10^{-5} \text{ M}$ V(V), 0.01 M HO_8Q

(D): $8.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ Mo(VI), 0.01 M 8-キノリノール

属の分離試薬⁶⁾, 比色定量試薬⁷⁾, あるいはイオン選択性電極の感応材料等⁸⁾として実際に用いられている。クラウンエーテルの酸素原子を硫黄原子で置き換えた環状のチアクラウンエーテルは銀(I)などの軟かい金属イオンと選択的に反応することも見出されている⁹⁾。

また環状ポリアミンによる銅(II)の抽出についても検討されている¹⁰⁾。環状ポリエーテルと同様に非環状ポリエーテルはアルカリ金属に対して大きな反応性を発現することが明らかにされるにつれて、金属の分離試薬として非環状化合物が近年注目されている¹¹⁾。

鎌田らは、2個のジエチルジチオカルバメイト基を有する中性抽出試薬、*o*-キシレリンビス(ジエチルジチオカルドメイト)(*o*-XEBDT)(図4)を合成し¹²⁾種々の金属の抽出分離について検討を行なっている¹³⁾。ジエ

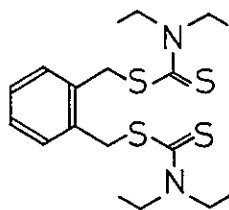


図4. *o*-キシレリンビス(ジエチルジチオカルバメイト)

チルジチオカルバメイトは水によく溶け不安定で分解しやすいが、*o*-XEBDTは水に不溶で、酸性水溶液と振りまぜても比較的安定なすぐれた性質を有している。塩化物イオン存在下でパラジウム(II)は過剰の*o*-XEBDTにより、PdCl₂(*o*-XEBDT)として抽出されるが、コバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II)、銅(II)等多くの金属は抽出されず、パラジウム(II)に対して選択的な分離試薬である。鉄(III)はパラジウム(II)とともに抽出されるが、リン酸イオンによって鉄(III)の抽出はマスキングがされる¹⁴⁾。

ごく最近、平谷と田口¹⁵⁾は非環状化合物の5,5-ビス(8-キノリルアミノカルボニル)ノナン(図5)は中性付近

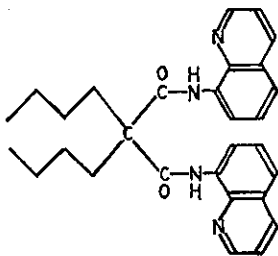


図5. 5,5-ビス(8-キノリルアミノカルボニル)ノナン

において、銅(II)に対して高選択的な機能を発現することを見いだしている。pH5付近で、銅(II)は完全に抽出されるが銅(II)と等量のニッケル(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)および水銀(II)などは抽出されず銅(II)はこれらの金属から分離できる。一般に銅(II)の抽出試薬による抽出速度は大きいのが普通であるが上記の非環状化合物による抽出速度は比較的小さく、抽出機構的にも興味ある問題である。詳細な抽出速度論的な研究は高選択的な非環状抽出試薬の開発になんらかの手懸りを与えてくれるものと期待される。

4. 液膜によるウラン(VI)の濃縮分離

近年、抽出試薬を多孔質膜に担持させた液膜法は、金属イオンの新しい分離濃縮法として注目されている¹⁶⁾。液-液抽出法を基礎とする液膜法は、担体となる抽出試薬を目的に応じて選択でき、かつ操作が簡便なことから今後の発展が期待されている分離濃縮法の一つである。金属イオンの液膜による輸送の原理は図6に示されるように、¹⁵⁾多孔質フィルムに抽出試薬を保持させて液膜とし、膜の左側で抽出及び右側で逆抽出を同時に行なうことにより、金属イオンを連続的に輸送しようとするものである。担持させる抽出試薬及び抽出剤の選択により分

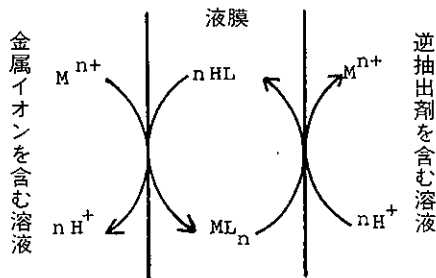


図6. HL 担持液膜による金属イオン, M^{n+} の膜輸送

離の選択性の向上が図られる。液膜を用いた分離においては、膜の両側が多量の水相と接しているため担持した抽出試薬の水相への溶解が問題になり、抽出試薬は充分大きな分配定数を有することが望まれる。更には、金属イオンと高選択的に反応することが望まれるが、上記の二つの条件を満足する抽出試薬はきわめて少ないのが現状である。

秋葉らは、疎水性の大きな5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム(商品名 LIX 63)や Kelex 100¹⁶⁾はウラン(VI)の輸送担体として有効であることを報告している。更には秋葉と筆者は、疎水性の大きな HO₈Q及び5-デシロキシメチル-8-キノリノール(HO₁₀Q)を担

持した液膜はウラン(VI)の輸送担体として kelex 100 より勝っていることを明らかにした。HO₈Q 及び HO₁₀Q を含浸させた液膜によるウラン(VI)の輸送の結果を示したのが図7で、振り混ぜ時間が増すにつれてウラン(VI)の溶液が入った左側(図6)のウラン(VI)の割合は減少し、逆抽出溶液の入った右側へ移動している様子がわかる。HO₈Q の含浸膜では、5時間振り混ぜた後の左側のウラン(VI)は全体の1%以下に低下し、95%は右側へ輸送されているが、HO₁₀Q 含浸膜では定量的に右側へウラン(VI)が輸送される時間は短かく4時間で充分である。希薄溶液からのウラン(VI)の分離濃縮について検討され、満足すべき結果が得られている。たとえば、微量のウラン(VI)を含む左側の溶液及び右側の逆抽出溶液(0.02~0.05 M 硝酸)の容積をそれぞれ200cm³及び4 cm³としたとき、回収率は97~99%でウラン(VI)はほぼ定量的に右側の溶液へ濃縮されている。

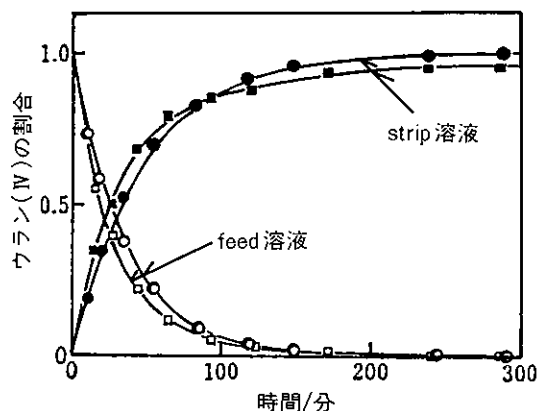


図7. HO₈Q あるいは HO₁₀Q 含浸液膜を用いるウラン(VI)の膜輸送
Feed: 1.0×10^{-5} M U(VI), pH 4.7, 50cm³;
Strip: 0.01 M HNO₃, 10cm³;
液膜: (□, ■) 0.01 M HO₈Q, (○, ●) 0.02 M HO₁₀Q.

以上のように、液膜法は担体を選択することにより、レアメタルの優れた分離濃縮法として利用しうる。担持試薬の選択により今後の発展が期待される分野である。

5. 抽出速度制御によるニッケル(II)とコバルト(II)の相互分離

アコ金属イオンを有機相に溶解したキレート抽出試薬による抽出の素反応には (i) 抽出試薬の有機相から水

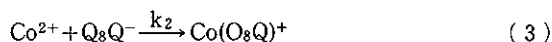
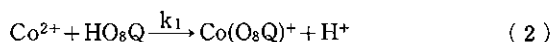
相への移動 (ii) 水相中での試薬のプロトン解離 (iii) 水相中での1:1金属錯体の生成 (iv) 水相中での無電荷錯体の生成 (v) 無電荷錯体の水相から有機相への移動等がある。抽出速度に関する多くの研究から、抽出過程で律速段階になるのは、多くの場合水相中での1:1金属錯体の生成、すなわち金属イオンに配位した配位水の脱離の段階とされている。金属イオンから水分子が脱離する速度は金属イオンの種類によって著しく異なる。たとえば、銅(II)、コバルト(II)及びニッケル(II)の水の脱離する一次速度定数はそれぞれ $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ である。一般に、抽出試薬の水に対する溶解度が大きい場合には、水相での錯形成が速やかに行なわれ、クロム(III)などのごく一部の金属イオンを除いて抽出が瞬時に起こる場合が多く、抽出速度差を利用した金属イオンの相互分離が実験的に困難である。

筆者らは、図2に示されるように、抽出平衡論的にはHO₈Qを用いる相互分離が困難なニッケル(II)とコバルト(II)の抽出速度制御による相互分離を目的として、HO₈Qによる抽出を速度論的に検討し、その結果に基づいて相互分離を行なった。

コバルト(II)のHO₈Qによるクロロホルム相への抽出の速度式は(1)式で表わされる。ここで添字oは有機相

$$\frac{d[\text{Co}^{2+}]}{dt} = \left\{ k_1 + k_2 \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right\} \frac{[\text{Co}^{2+}] [\text{HO}_8\text{Q}]_o}{K_{\text{DR}}} \quad (1)$$

を表わし、K_a 及び K_{DR} は HO₈Q の -OH 基の酸解離定数 (pK_a=10.9) 及びクロロホルムと水との間の分配定数 (10^{5.1}, 25°C) を表わす。抽出の律速段階は、(2)及び(3)式の反応と考えられる。ニッケル(II)のHO₈Qによる抽出でも同様な速度式が得られた。k₁ 及び k₂ はそれぞれ(2)



及び(3)式の反応の二次速度定数である。コバルト(II)の25°Cにおけるk₁ 及び k₂ はそれぞれ $4.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及び $6.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。ニッケル(II)ではk₁ 及び k₂ としてそれぞれ $4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及び $7.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。k₁ 及び k₂ はいずれについてもコバルト(II)のほうがニッケル(II)のそれより大きく、抽出速度制御による分離が可能と考えられる。分離にあたっては溶媒をクロロホルムとして、コバルト(II) ($3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) 及びニッケル(II) ($3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) のHO₈Qによる抽出に及ぼすHO₈Qの濃度、pH 及び振り混ぜ時間について検

討した。図8に示されるように、pH4.6において HO_8Q 濃度を0.05M、振り混ぜ時間が2分でも、pH4.6以上あるいは HO_8Q 濃度が0.05M以上では、ニッケル(II)も一部有機相に抽出される。振り混ぜ時間、pH及び HO_8Q 濃度をそれぞれ2分、4.6及び0.05Mと一定にし、ニッケル(II)とコバルト(II)の濃度比を変え、分離効率について検討したところ、コバルト(II)濃度が $3.0 \times 10^{-5}\text{M}$ に対してニッケル(II)が等量では完全な相互分離が達成できる。ニッケル(II)が10倍量存在する場合には、コバルト(II)の抽出は完全であるが、ニッケル(II)は20%程度抽出される。しかし、かなりの程度で相互分離が達成されており、抽出速度制御による分離法は従来分離困難とされてきた金属イオンの分離に利用できるものと期待される。

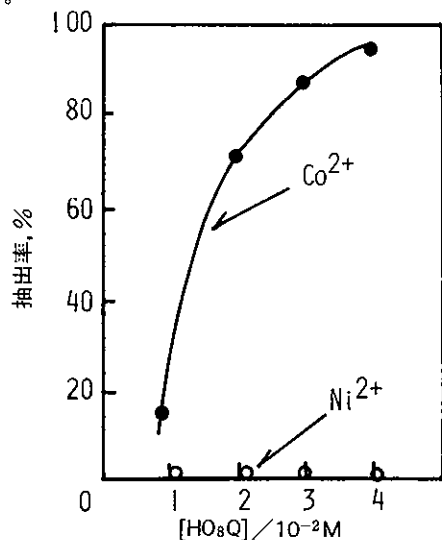


図8. ニッケル(II)とコバルト(II)の相互分離におよぼす HO_8Q 濃度の影響

Co(II) , $2.40 \times 10^{-5}\text{M}$; Ni(II) , $2.40 \times 10^{-5}\text{M}$;
pH4.6; NaClO_4 , 0.1M; 振り混ぜ時間, 2分;
温度, 20°C.

文献

- 1) A. Leveque, J. Helgorsky, "Proc. Int. Solvent Extraction Conf., 1977, Toronto", Vol. 2, 439(1977).
- 2) K. Ohashi, S. Nakata, M. Katsume, K. Nakamura, K. Yamamoto, *Anal. Sci.*, 1, 467(1985).
- 3) K. Ohashi, M. Inose, K. Nakamura, K. Yamamoto, *Anal. Sci.*, 2, 439(1986).
- 4) 大橋弘三郎, 高田秀明, 古内文雄, 小林孝裕, 山本勝己, 日本分析化学会第36年会講演要旨集 p. 824(1987).
- 5) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2495, 7017(1967).
- 6) B. S. Mohite, S. M. Khopkar, *Analyst(London)*, 112, 191(1987).
- 7) Y. Katayama, K. Nita, M. Ueda, H. Nakamura, M. Takagi, *Anal. Chim. Acta*, 173, 193(1985).
- 8) S. Kitazawa, K. Kimura, H. Yano, T. Shono, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6978(1984).
- 9) 関戸栄一, ふんせき 3, 51(1987).
- 10) E. Kimura, C. A. Dalimunte, A. Yamashita, R. Machida, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1985, 1041.
- 11) 平谷和久, 有機合成化学協会誌, 45, 1187(1987).
- 12) S. Kamata, F. Ogawa, M. Fukumoto, *Chem. Lett.*, 533(1987).
- 13) 鎌田薩男, 未発表.
- 14) 鎌田薩男, 大橋弘三郎, 未発表.
- 15) 平田和久, 田口和宏, 日本化学会第40回春季年会講演要旨 3V B24(1987).
- 16) 片岡健, 化学と工業, 41, 178(1977).
- 17) K. Akiba, T. Kanno, *Sep. Sci. Technol.*, 18, 831(1983).
- 18) K. Akiba, H. Hashimoto, *Talanta*, 32, 824(1985).
- 19) 秋葉健一, 大橋弘三郎, 分析化学, 36, 707(1987).
- 20) J. S. Oh, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 39, 295(1967).
- 21) H. Watarai, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 189(1983).
- 22) K. Ohashi, H. Shoji, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 2293(1986).
- 23) 大橋弘三郎, 化学系7学協会連合東北地方大会要旨集 3B03 p. 39(1987).
- 24) H. Kokusen, K. Suzuki, K. Ohashi, K. Yamamoto, *Anal. Sci.* 投稿中.

参考図書

- 田中元治, "溶媒抽出の化学", 共立出版, (1977).
赤岩英夫, "抽出分離分析法", 講談社出版, (1972).
S. Sekine, Y. Hasegawa, "Solvent Extraction Chemistry", MARCEL DEKKER, INC., (1977).

以上, 新規な抽出試薬により, いくつかのレアメタルを含む金属イオンが高選択的に分離される様子を述べたが, 化学的性質の似たレアメタルの分離に用いられる更に新しいタイプの抽出試薬の開発が望まれる。

モデル錯体を用いた C1 化学の触媒反応機構の研究

東京工業大学資源化学研究所 理学博士 穂 田 宗 隆

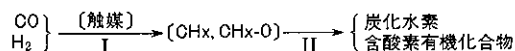
今日、化学工業の多くのプロセスは触媒を用いており、石油精製、オレフィン重合、C1 化学等々枚挙にいとまがない。また、化学工業に限らず生体内でも酵素が“究極の触媒”として高選択的な物質変換を実現している。これらのプロセスの効率や選択性を高めたり、新規なプロセスを開発しようとすれば、反応機構を十分に理解することが必須となる。そのためには、単離したり分光学的な手法で反応活性種に関する知見を得て触媒設計を行なうことができればベストであるが、工業プロセスの大部分は遷移金属塩（錯体）をアルミナやシリカなどに担持した、所謂不均一系触媒（触媒成分と反応物が相を異にする）を用いるために活性種を確認するのは通常非常に困難である。ここでは従来生成物分布や反応速度論等の二次情報によって推定されてきた金属を含む反応活性種（X-M）を適当な配位子（L）で安定化させた形のモデル錯体（X-MLn）を別途合成し、その反応性から素過程を反応論的に視覚化した研究例を C1 化学を例にとりて紹介する。¹⁾

フィッシャー-トロプシュ合成反応に代表される、一酸化炭素を触媒的に水素で還元して長鎖の炭化水素や含酸素有機化合物に変換する C1 化学（式 1）は、石油資源の将来的な枯渇の予測とも相まって一時多大な注目を集めたにもかかわらず、近年の石油価格の安定化とともに産業的な必要性は薄れてきた。しかしながら、これらのプロセスは数多くの中間体を経る多段階の素反応の連続より成り立っており、しかも生成物が多岐に渡って、反応機構の全体像は明らかにされていないため、その解析には現在なお様々なアプローチが試みられている。²⁾ 図 1 には触媒化学サイドから提唱されている代表的な反応機構を示した。i) は CO が触媒表面上で解離吸着してカーバイドとなりこれが水素と反応して生成する CH_x種が C-C 結合生成を経て炭化水素を生成するカーバイド説と呼ばれて最も古くから提唱されているものである。Pettit らは、実際の触媒反応系にジアゾメタンの熱分解によってメチレン種を発生させるとこれを添加しない系

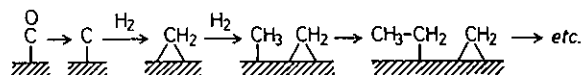
と較べて炭素鎖の伸長が認められたこと、³⁾ ¹³CO と ¹²CH₂N₂ を用いたラベル実験⁴⁾の結果よりこの反応は i) に従って進行すると結論し、従来の生成物解析等の研究もこれを支持していることから、現在炭化水素生成に関しては最も有力視されている。一方、含酸素化合物生成はこの機構では説明できず、CO 挿入やヒドロキシカルベン中間体を経る機構が提唱されているものの、まだ結論は出していない。

いずれにせよ i) ~ iii) の反応機構は I. CO の還元反応と、II. 中間体 CH_x, CH_x-O 種間の C-C 結合生成の二つの素反応の組合せとしてとらえることができる（式 1）ので、これらの観点からまとめてみたい。

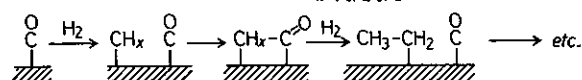
式 1



i) Fischer-Tropsch Mechanism (Carbide Theory)



ii) Pichler-Schulz Mechanism



iii) Anderson-Emmett Mechanism

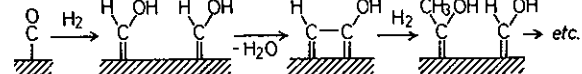


図 1 触媒化学サイドから提唱されている反応機構

I. CO の還元反応

一酸化炭素は炭素原子上にも酸素原子上にも孤立電子対を持つ電子豊富な分子であるために直接還元するのは困難であるが、ルイス酸である遷移金属と相互作用（配位）させれば可能になってくる。相互作用の形式としては現在までに図 2 に示すものを含めて 8 種が知られてお

り、配位様式の判断基準の一つとなっている C—O 結合の伸縮振動は、一般に金属数が増すほど結合電子が金属側へ流れ込むために低波数側へシフトする。⁵⁾ 吸着 CO についても類似の IR スペクトルが得られていることから CO の配位に関してはモデル錯体でかなり再現できる。

金属に電子が流れ込むと、CO 配位子はヒドリドアニオンによる求核攻撃を受けやすくなり、順次ホルミル、ヒドロキシメチル、メチル錯体へと還元されるわけで、単一の錯体上で段階的にモデル化した例として Graham らの報告がある (式 2)。⁶⁾ 水を加えると還元後生成するアルコキシボレート中間体が加水分解されてその段階で反応が止まることを利用して還元状態を巧みにコントロールしている。Geoffroy らは、同様な反応が多核錯体上でも起こり、CO 配位子がホルミル中間体を経て架橋メチレン配位子に変換できることを示した (式 3)。⁷⁾

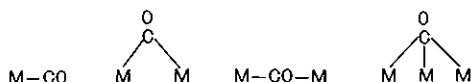
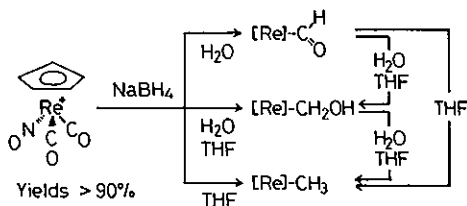
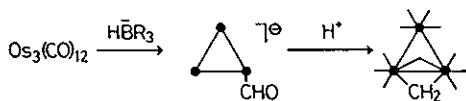


図 2 CO の代表的な配位様式

式 2



式 3



これらの場合は、ヒドリドアニオンが還元剤及び水素源として同時に作用しているが、錯体側から電子を供給し外部から水素源としてプロトンを追加しても同様な変換が可能である (図 3)。⁸⁾ アニオン性四鉄クラスター 1 中の CO は金属からの電子供与により求核性が高められており、プロトン酸を作用させるとまず金属間で (2) 次に CO の酸素上で (3) 反応が起こる。これに外部から還元剤を作用させると酸素が水として脱離することにより CO の開裂が起こってカーバイドクラスター (4) が生成する。4 は負電荷を持つために更にプロトンと反応して

μ -メチリジン錯体 (5) を与え、最終的に分解してメタンが生成する。Bradley らによるこの一連の研究は、中間体 1, 2, 4, 5 と 3 の誘導体が単離されて X 線結晶構造解析により固体構造がすべて明らかにされており、CO がカーバイド炭素を経てメタンになる過程をモデル化することに成功している。実際の不均一系触媒表面上では金属微粒子が活性点となっているが、この研究は金属成分が単に CO の吸着点としてのみならず、電子リザーバーとしても作用していることのモデルともなっている。

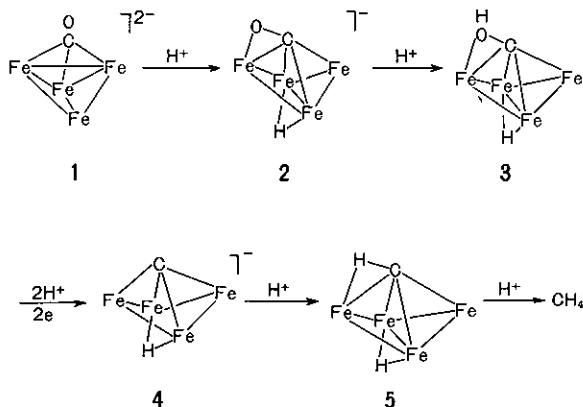


図 3 四鉄クラスター上での CO の還元反応 (CO 配位子は省略)

一方、これまでの例では水素を外部からヒドリドあるいはプロトンとして導入しているが、触媒反応には CO の活性化と同時に、水素の活性化も不可欠である。水素分子が低原子価遷移金属錯体と反応してヒドリド錯体を与える酸化的付加反応は、オレフィンの水素化やヒドロホルミル化反応などに関与する重要な素反応であるが、生成するヒドリド錯体に関してはオレフィン等の不飽和炭化水素との反応性についてはよく知られているものの、ヒドリド配位子が金属中心からの電子供与の程度によりプロトン性を帯びたり、ヒドリド性を帯びて電子状態が一定しないために、ケトン等の極性含酸素有機化合物との反応性についてはまだ十分に理解されていない。これまでのモデル反応から判断して、ヒドリド錯体上で効率よく CO の還元を行なうには C—O 結合をより分極させて電子を押し込む必要があるため、①金属側で分極させて H 側で還元するために、ヒドリド性の H を持つルイス酸性の大きい金属中心、或は②H 側で分極させて金属側で還元するために、プロトン性の H を持つ電子供与性の金属中心を用いることが重要なファクターであることが推測される。Graham, Geoffroy の系は①の分子間反応に、

Bradley の系は②の分子間反応にそれぞれ分類できる。

金属中心として前周期遷移金属を用いた①のケースでこれらのプロセスを単一の分子内で実現した例がいくつか報告されている。前周期遷移金属は一般に酸素との親和性が高いために、CO が還元されて生成する中間体と強く相互作用して安定化し、単離可能な生成物を与える場合がある。1976年に Bercaw らはⅣ族のジルコニウムの CO 錯体 **6** を水素で処理するとメトキシ錯体 **7** が生成するという反応を報告したが、これは錯体を用いる均一系で CO が水素分子で還元された最初の例であった(図4)⁹⁾ また、これとは逆にヒドリド錯体 **8** を CO で処理すると複核錯体 **9** が得られた。これらの反応はいずれもジヒドリドカルボニル中間体 **10** の CO 挿入反応によ

て生成するホルミル中間体 **11** を介して進行し、これが水素化されれば **7** になるし、オキシカルベン型の共鳴構造 **12** で形式的に二量化すれば **9** になると考えられる。ヒドリド錯体(M-H)の CO 挿入によるホルミル錯体(M-CHO)の生成は、M-H 結合の熱力学的な安定性のために平衡は原系に片寄ってしまい後周期遷移金属ではほとんど例が無いが、親酸素性の大きな Zr の場合には生成するホルミル基の酸素原子が配位することにより安定化されている。このような安定化は分子間反応の場合でも可能で、金属カルボニルを **8** で処理するとカルベン錯体 **13** が生成し、CO、水素との反応でそれぞれ μ -ホルムアルデヒド錯体 **14** 及びメトキシ錯体 **7** に誘導できる(式4)¹⁰⁾ [注: μ -は架橋配位子の意]

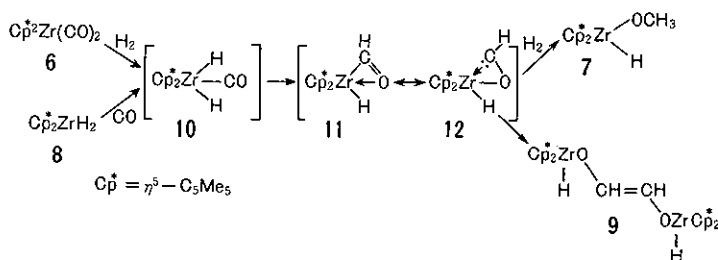
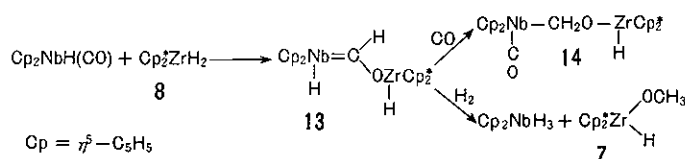


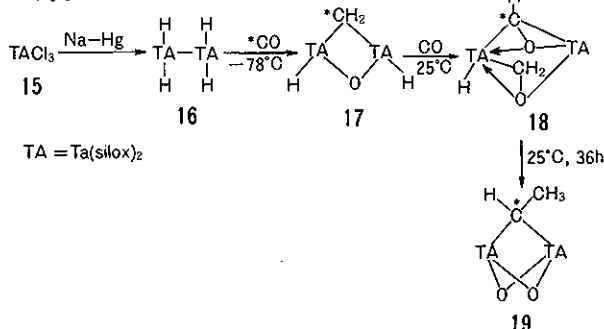
図4 ジルコニウム錯体上での CO の還元反応

式4



同じく前周期遷移金属である低原子価タンタル錯体上での CO の還元反応が最近 Wolczanski らによって報告されている(式5)¹¹⁾ 非常に嵩高い silox 配位子 (*t*-Bus

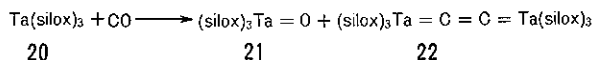
式5



SiO-) を二つ持つ錯体 **15** は水素雰囲気下で還元すると複核のヒドリド錯体 **16** となり、これを低温で CO と反応させると C-O 結合が切断され、錯体 **17** が得られる。更に室温で CO との反応を続けると二分子目の CO が取り込まれて錯体 **18** が生成し、最終的に錯体 **19** が得られる。¹³C を用いたラベル実験の結果、**18** のホルミル炭素が 1 当量目の CO に由来していることが確認され、この一連の反応においては、まず C-O 結合切断と 2 H 移動が起こって **17** が生成し、2 当量目の CO との反応で C、O が再結合して μ -ホルムアルデヒド配位子が再生すると同時に H 移動が起こって μ -ホルミル配位子が生成し(**18**)、最終的に再び C-O 切断、H 移動、C-C 結合生成が連続して起こって μ -エチリデン錯体 **19** が得られている。この研究は、生成物の構造がスペクトルのしに確認され

ていないとはいえカーバイド説の素過程をモデル錯体上で再現できた点で非常に興味深い。また類似の単核錯体20はCOとの反応でC-O結合切断を起こしてオキソ錯体21と、 μ -C2錯体22を与えた(式6)。¹²⁾ この反応では、

式 6



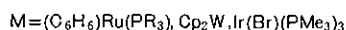
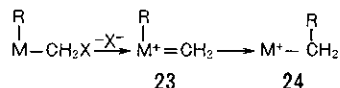
Taの電子供与性及び親酸素性が反応の駆動力となってC-Oが切断され、22の結晶構造解析の結果架橋部分はTa=C=C=Ta型構造をとっていることもこれを支持している。この様にCOの還元過程に関してはいくつかの重要なファクターを整理することが可能な段階にきている。

II. CH_x, CH_x-O 種間の C-C 結合生成反応

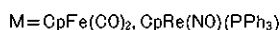
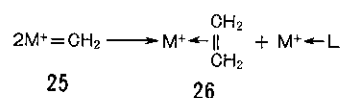
これまで述べてきたCOの還元過程と比べて、次のステップであるC-C結合生成過程に関して得られている知見は少ない上に分散しているために、ここでは二、三の問題点に焦点を絞って紹介する。

カーバイド説に登場するCH_x種間の結合生成のモデル反応として、一分子内にメチレン及びアルキル配位子を持つ錯体の挙動に興味を持たれた。単核錯体23についてはこれまで数例が知られている(式7)。¹³⁾ アルキル基が一般にアニオン性を帯びるためにメチレン部がカチオン性である方が反応しやすく、この場合のメチレン配位子はCOと等価であるため、この反応はCO挿入反応の類似反応と見なすことができる。分子軌道法による計算もこれを支持しており、¹⁴⁾ メチレン挿入の方が活性化エネルギーが小さいために中間体23は観測することはできず、速やかにRが金属からメチレン上に転移して炭素鎖が一つ伸長したアルキル錯体24が生成する。またメチレン錯体25は熱分解により二量化したオレフィン錯体26を与え、反応機構はよくわかっていないがこれはオレフィン生成に至る連鎖停止反応に対応している(式8)。¹⁵⁾

式 7

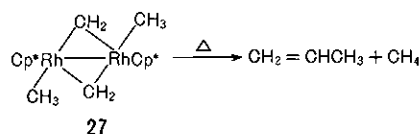


式 8

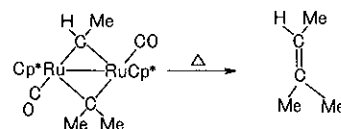


多核錯体上でも同様な反応が報告されている。Maitlis, 磯辺らは架橋メチレンとメチル基をそれぞれ二つずつ持つ複核ロジウム錯体27の合成に成功し、これを熱分解するとプロピレンとメタンが生成物となること、プロピレン中の三つの炭素は二つのメチレン配位子と一つのメチル基に由来することがマスペクトルによって明らかにされている(式9)。¹⁶⁾ 従来、この反応のC-C結合生成過程はカーバイド説類似のものとされてきたが、NMRでラベル位置を確認した結果この経路は疑問視されており、現在なお精力的に研究が続行されている。¹⁷⁾ この他 μ -メチレン錯体が関与する炭素鎖伸長反応には、メチレン配位子同士のカップリングによるオレフィンの生成(式10)、¹⁸⁾ エチレンとの反応でジメタラシクロペンタン28を経るプロピレンの生成等が知られている(式11)。¹⁹⁾

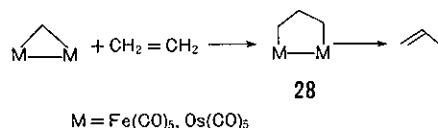
式 9



式10



式11



次にアルキル錯体(M-R)のカルボニル化によるアシル錯体(M-COR)の生成に対応して、メチレン錯体のケテン錯体への変換(機構iiのx=2に対応する)及び生成物の反応性に関する研究を紹介する。この場合、COの孤立電子対と反応しやすい親電子的な(メチレン炭素がカチオン性)単核メチレン(カルベン)錯体は一般に不安定であるために原料的に制約を受けるが、Cutler, 宮下らがそれぞれ鉄及びニッケル族元素のケテン錯体の合成、単離に成功している(式12)。²⁰⁾ 特に後者の錯体は反応性に富み、熱分解するとC-C結合が開裂した後メチレン同士がカップリングしてオレフィンが生成し、LiAlH₄で処理するとエタノールが、アルコール分解すると酢酸エステルがそれぞれ生成するなど、ケテン種が含酸素有機化合物の中間体となる可能性を示唆している。

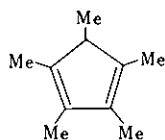
- 14) H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7224(1978).
- 15) M. Cooke, D. L. Davies, J. E. Guerchais, S. A. R. Knox, K. A. Mead, J. Roue, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1981**, 862.
- 16) K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. J. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1981**, 809.
- 17) I. M. Saez, N. J. Meanwell, B. F. Tayleur, B. E. Mann, P. J. Maitlis, *ibid.*, **1987**, 361.
- 18) a) P. W. Jolly, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5044(1966); b) J. H. Merrifield, G. Y. Lin, W. A. Kiel, J. A. Gladysz, *ibid.*, **105**, 5811(1983).
- 19) a) S. C. Kao, C. H. Thiel, R. Pettit, *Organometallics*, **2**, 914(1983); b) K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7325(1982).
- 20) a) T. W. Bodnar, A. R. Cutler, *ibid.*, **105**, 5926(1983); b) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *Organometallics*, **4**, 1463(1985).
- 21) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, **20**, 159(1982).
- 22) a) Y. C. Lin, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1675(1983); b) E. D. Morrison, G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *ibid.*, **106**, 4783(1984); c) G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.*, **28**, 1(1988).
- 23) M. Akita, A. Kondoh, T. Kawahara, T. Takagi, Y. Morooka, *Organometallics*, **7**, 336(1988).
- 24) J. S. Holmgren, J. R. Shapley, S. R. Wilson, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 508(1986).

〈新製品紹介〉

有機合成用試薬

—— 近日発売 ——

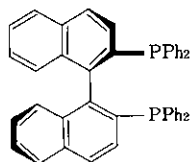
- ・ Pentamethylcyclopentadiene (Cp*) 5ml, 25ml



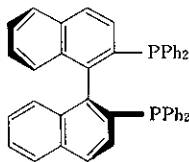
Ti, Zr, Ru, Re 等の配位子として
触媒反応に利用。

- ・ BINAP

1g, 5g



(R)-(+)-BINAP

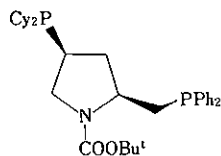


(S)-(-)-BINAP

Rh, Ru 等と遷移金属錯体を形成させることにより
オレフィン類の不斉 1,3-水素移動反応, 不斉水素化,
ケトン類の不斉水素化等の触媒反応に利用。従来にな
い高いエナンチオ選択性, 触媒活性が得られます。

- ・ BCPM (富士薬品工業製)

100mg



ロジウム触媒不斉水素化等に利
用。アミノアルコール類, オキ
シ酸エステル類, アミノ酸類の
不斉合成に有用な不斉触媒配位
子。

生化学用試薬

(I) 超高純度血液タンパク質(製造元 ヤガイ中央研究所)

Cat. No. 82411 YU-Albumin (Type-1) 10mg, 20mg

牛アルブミン, 脱塩凍結乾燥品 100mg

Cat. No. 82412 YU-Albumin (Type-2) 1ml

牛アルブミン, 液状(10mg/ml)

Cat. No. 82413 YH-Albumin (Type-3) 1g

牛アルブミン, 脱塩凍結乾燥品

Cat. No. 82414 YU-Transferrin (Type-1)

10mg, 100mg

牛トランスフェリン, 鉄フリー

Cat. No. 82415 YU-Transferrin (Type-2)

10mg, 100mg

牛トランスフェリン, 鉄飽和

Cat. No. 82416 YU-Fibronectin 1mg, 10mg

牛ファイブロネクチン, 凍結乾燥品

Cat. No. 82417 YU-γ-Globulin (IgG) 10mg, 100mg

牛-γ-グロブリン(IgG) 脱塩凍結乾燥品

(II) シアル酸研究用試薬(製造元 メクト株)

Cat. No. 82421 N-Acetylneuraminic acid 100mg, 1g

10g, 100g

Cat. No. 82422 CMP-N-Acetylneuraminic acid

disodium salt 5mg, 25mg

100mg

Cat. No. 82423 MECTOLONE-017

1ml

Monoclonal antibody directed to
free Neu5Ac (β-form)

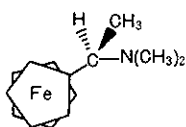
光学活性 フェロセニルホスフィン


KANTO Reagents

Cat. No. 55871

**(R)-(+)-N,N-Dimethyl-
1-ferrocenylethylamine**

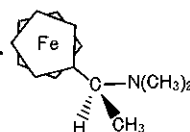
1 g



Cat. No. 55872

**(S)-(-)-N,N-Dimethyl-
1-ferrocenylethylamine**

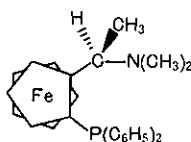
1 g



Cat. No. 55873

(R)-(S)-PPFA

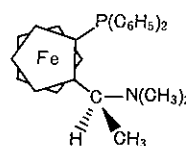
500 mg



Cat. No. 55874

(S)-(R)-PPFA

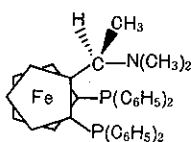
500 mg



Cat. No. 55875

(R)-(S)-BPPFA

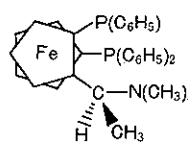
500 mg



Cat. No. 55876

(S)-(R)-BPPFA

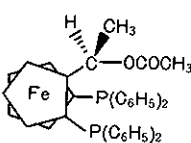
500 mg



Cat. No. 55877

(R)-(S)-BPPFOAc

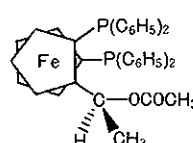
500 mg



Cat. No. 55878

(S)-(R)-BPPFOAc

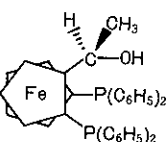
500 mg



Cat. No. 55879

(R)-(S)-BPPFOH

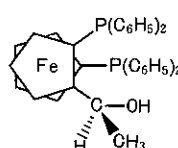
250 mg



Cat. No. 55880

(S)-(R)-BPPFOH

250 mg


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3-2-8 03(663)7631
 541 大阪市東区瓦町3丁目1番地 06(222)2796

くすりの文化交流(7)

—時代の推移につれて—

日本薬史学会 薬学博士 根本 曾代子

瑞穂の国の上葉

梅の実の熟する6月10日頃から1ヵ月余りは、梅雨前線が日本本土に停滞して、7月半ば頃、“つゆ明け”宣言が報道される。

この雨期は、昔から日本人の生命・健康を保持して来た主食の稲作にとって、天の配剤ともいえるべき、宿命的な気象条件にはかならない。

西暦紀元前660年、神武天皇が大和橿原宮で建国の基礎を定められた頃の日本列島は、葦の生い茂る未開の原野であった。石器時代を暗示する竪穴住居跡や縄文土器類の遺物、貝塚などの遺跡によって、原始人が狩猟や漁獲によって生計を営んでいた情景が想像される。

前3世紀頃になると、大陸の戦乱を逃れてきた農耕民族が集団流入して、水稻耕作を始めた。農耕作業に必要な青銅や鉄製の農器具を作る技術者などが相次いで渡来して、いわゆる弥生式文化を形成した。こうして豊葦原瑞穂の国に大和民族の祖先が各地に散在した過程が類推される。

古代中国の晋の史家、陳寿が編纂した「三国志」(魏・呉・蜀3国の史書。3世紀)の中の「魏志倭人伝」に、日本には無い起源に関する記録が収載されている。

それによると、西暦1世紀頃の倭国(日本)は、小国家に分立していた。57年には倭の奴国王(第11代垂仁天皇と推測)が後漢に貢献したのに対し、光武帝から金の印綬が贈られた。この記録の金印が、博多の志賀島から発見されて、中国の史書を実証づけた。

因みに、元明天皇は和銅3年(710)、都を藤原京から平城京(奈良の旧称)に遷された。天皇は国名の倭を2字に改めるため、倭に通じる和に大を冠して、大和と改定された。奈良の都の大和朝廷の威信を内外に高め、文化振興に努めた。勅命によって、太安万侶が和銅5年(712)「古事記」を編纂した。現存する最古の史書である。天皇は諸国に「風土記」の編纂を命じた。

ところで、中国薬物書の原典と伝えられる「神農本草経」によると、植物・動物・鉱物質の薬を上・中・下の

3種に区別している。上薬は植物質が多数を占め、久服しても害がなく、保健、強壮などの効用は不老長生につながるもので、米穀類はその部類に属している。

もともと、米は古来日本人の主食として、味覚と栄養補給に不可欠の要素であった。また、百薬の長として神聖視された日本酒の醸造にも主原料となった。必然的に米は為政者の主管の手中にあった。封建社会にあつては、米は徴税の対象となり、農民は年貢米の上納調達を義務づけられた。

今や日本は世界の富裕国になり、食生活の向上や多様化につれて、米離れの傾向に加えて、外国産米の輸入自由化の対応を迫られている。

ミカンとオレンジ

初夏の蜜柑畑は、さわやかな芳香を放つ清麗な純白の小花が咲き満ちて、桃源郷を連想させる。しかし現実には厳しく、オレンジの輸入自由化の攻勢は予断を許さない。

国際間の経済の利害関係が一致を欠く輸入問題は別として、考えてみれば、米国産オレンジも日本のミカンも原産地はインドヒマラヤ地方で、品種も同じミカン科 Rutaceae に属している。有史以前から独自の迂余曲折のルートを辿って、それぞれ両国の土に移植された品種は、長年月を費やして世界に誇る優良果実に育成された過程が察知できる。どちらもビタミンA・B・Cに富み美味のくだものとして賞用される。ミカン科の品種中、漢方で重用される原種ウンシュウミカンを製剤原料とする陳皮の史話にふれておきたい。

「古事記」(710)によれば、垂仁天皇は在位99年、御年153歳で崩御とある。西暦61年、天皇の90年に、田道間守が勅命で、非時香果の探索のために常世国に派遣された。間守は天皇の幻の香果を探し求めて、広大な中国各地を9年間遍歴した。ようやく浙江省温州で目指す香果を発見し、狂喜して帰国した時すでに遅く、天皇は世を去られていた。間守は悲嘆の余り、香果を墓前に捧げて殉死した、と史は伝えている。

天皇が熱望された幻のトキジクノカクノコノミの正体

について、古事記の“香果は橘なり”の注釈をめぐって、史家の間で香果に値しないタチバナに異論があった。

薬史的根拠から言えば、橘説は妥当であると思われる。天皇は恐らく、芳香性の漢薬・橘皮の薬効から、原料の未知の香果に限りない期待を寄せられたのではなかろうか。橘皮はタチバナの熟した実の香りのある果皮を乾燥したもので、芳香性健胃・鎮咳・利尿などの薬効がある。

垂仁天皇の御代から約650年後に古事記が成った頃には、温州原種の橘の木が日本の気候風土になじみ、自生繁殖して帰化植物となっていた。漢名橘の和名タチバナの花が人々に愛玩されたことは、「万葉集」(750)にタチバナの花の愛謡歌が多く、その間の事情を反映している。

宮中の年中行事を記載した「延喜式」(927)の典薬寮の項に、毎年諸国から貢進する多数の雑薬中、伊勢と駿河の国からそれぞれ、橘皮各5斤を献じた記録が、外来の漢薬・橘皮の国産化を裏付けている。

更に漢名橘の国語読みのタチバナの古名を、和名のミカン蜜柑と改めた。そして温州原種の橘皮に代わる陳皮の製造原料として、温州蜜柑の品種が育成された。ウンシュウミカンの成熟した芳香性の果皮を乾燥して、陳皮の製薬に成功するまでには、数世紀の試練の歳月を要した。有隣著「有林福田方」(1362)に、陳皮の名が記載されて、世に出るまでの過程を暗示している。陳皮の薬効は橘皮と同じで、陳皮の芳香性の精油の主成分は d-limonene, hesperidin である。

薬餌と食餌の間

仏教の理念に推服した聖徳太子は牛乳を薬餌とされたことが伝えられる。釈迦が菩提樹下で悟りを開いた苦行の疲れを牛乳で癒した故事によって、仏教では白牛を神聖視して肉食を禁じたが、牛乳を例外としたゆえである。



法隆寺西院の全景

推古天皇の15年(607)太子が建立された奈良の法隆寺は、現存する世界最古の木造建造物である。資材帳(740)によれば、数百点に及ぶ国宝の古代美術品のほか、正倉院薬物(756)と同種の薬種多数が記録される。麝香、金石陵、龍骨、紫雪(注・不老長生薬)、甘草、桂心、鬼臼、芒消、無食子、白檀油、丁子香、安息香ほか、すべて舶来の漢薬である。

大化改新(646)で典薬寮の乳牛院長に呉人善那が来朝して、大和薬使臣の姓を賜った。毎日新鮮な牛乳を天皇家に献じ、余剰牛乳を牛酪や酥に調製して保存を図った。

唐朝の名医孟詵著(704)を没後改訂した「食療本草」に“酥は五臓を補い腸胃を利す”としている。更に“醍醐は酥の精液也”とあり、仏典には“醍醐の味は乳製品中微妙第一にして、よく諸病を除き、心身を安楽ならしむ”の教義から、醍醐味の語源とされる。チーズに類するものといわれ、天皇家の美味の栄養剤であった。

延喜式によると、諸国から貢進する酥の年次数量は割当制で、毎年約1石の酥から3升か4升くらいの醍醐が作られたという。

醍醐天皇(885~930)は在位34年、延喜の治世に精励された英主で、健康保持に醍醐を愛用されたことから、御追号が贈られた。天皇の御陵の鎮まる京都伏見の醍醐の地名は、当時官有の酪農施設の所在に拠った。時代の変遷により、特に応仁の乱(1467~'77)以後は、官有の醍醐の施設も全く跡を絶つに至った。

ひるがえって、先史時代の狩猟民族は山野を馳駆して獲物の獣肉を食用にしていた。その後外来文化の影響を受け、仏教を国是とする古代国家体制の段階で、仏教の戒律に従って、いわゆる四つ足の肉食を忌避する食習慣が滲透していった。

しかし中世の戦乱の時代には農地は荒らされ、殺伐な狩猟によって肉食の美味と滋養を覚えていた。やがて天下太平の江戸の時代に移り変ると、仏教思想から民衆の間には肉食を嫌う風習が根強く残っていた。

しかし上層階級では思考の変化が起っていた。江戸中期、8代將軍徳川吉宗が蘭学者青木昆陽から、薬餌として有効な牛乳を奨められて、天竺雪山(インドヒマラヤの古称)から、白牛の雌雄各3頭を輸入した。以後、牛乳と牛酪は栄養強壯剤、肺病の特効薬として、將軍家の専有となった。

伝説によると、近江牛の産地で知られる彦根藩主井伊家では、江戸初期から“薬食い”の名目で、牛肉の味噌漬を調製していた。歴代の將軍や諸大名に贈り大歓迎を受けたという。

幕末の頃になると、江戸市民の間で、重病人に最期の良薬を与えるため、幕府の乳牛係に心付をして、少量の牛乳の下付を懇願するという風説が広まった。

その頃幕府管下の江戸の西洋医学所では、薬用の近江牛の味噌漬が常備されていた。慶応4年(1868年9月明治と改元)の戊辰戦争で、官軍の傷兵たちは軍事病院で薬用の牛肉で回復し、肉食の美味を覚えた。早くも東京府内に肺病の特効薬「牛肉丸」など牛肉製剤が売り出された。

明治天皇は明治5年、医学校のドイツ人教師で侍医のT.E. ホフマンの進言により、国民の体質向上のために範をお示しになり牛肉を召し上げられた。欧米に追いつく速やかな近代国家の門出で、若い世代から肉食が普及した。

ムラサキの天然色素の薬用性

和漢薬に精通する篤学者故三浦三郎氏の日本のムラサキ研究によると、日本文化の形成に古代中国の天文学の影響が見られる。北極星座の中樞を占める紫微星を天帝の座とする伝説から、「紫」は地上の帝王の権力を象徴する色に地位づけられた。

隋・唐の文化を摂取して国造りを急いだ推古天皇の9年(603)聖徳太子は位階を冠の色によって示す冠位12階を制定された。冠服ともに紫が最高位を表現し、以下順に青、赤、黄、白、黒の濃淡によって、位階の高下が区別された。紫は臣下には禁じられた色であった。

古代の紫草は薬用性よりも、染料としての価値が重視された。江戸時代には本草や漢方の研究が進み、紫根の薬用性が注目されるようになった。町民文化が栄えて、紫に対する禁色が解かれ、高貴な色に対するあこがれから、江戸紫の色調が人気に投じた。歌舞伎十八番の助六の粋な紫の鉢巻姿はその象徴であるとともに、紫根染が頭痛の妙薬という一挙両得をねらった趣向であった。

紫の二面性の特質の秘密は、「神農本草経」に、薬用

は山野に自生する品種、染料は栽培品種が適する理を示している。万葉時代には官有の紫草栽培地があり、媒染剤に椿の灰を用いることも知っていた。薬用にはもっぱら南部地方(岩手県)の山間に自生する山紫根が、江戸の薬種問屋で取引された。現在の市場品の紫根は、大半中国の輸入品といわれる。

夏に白い小花の咲くムラサキは、ムラサキ科 *Boraginaceae* の多年草で、紫色の根を乾燥した紫根または紫草根は、局方品のシコン *Lithospermi Radix* である。漢方で解熱、解毒、利尿剤として煎服する。外用薬としては、肉芽の発生を促す作用があるので、紫根を主剤とした紫雲膏は、腫瘍、火傷、凍傷、湿疹など適用範囲が広い。

紫根の色素成分の解明については、約70年前に黒田チカ理化学博士がシコニンとアセチルシコニンの2種の成分を分離して、化学構造も証明されている。紫根の成分については、近年更に研究が進み、新しい成分が分離されるとともに、色素が揮散しやすく、昇華性に富む未知の分野が開発されている。この昇華性は、紫根染が退色しやすい欠点につながる反面、色素の薬効成分の患部吸収を可能にする、長短両面の作用を併有している。たとえば、紫根染の腹巻は胃腸病に効くとか、肌着や寝具類は薬効成分が皮膚から滲透し健康保持によいなど、伝承された生活の知恵と合理性は敬服に値する。

言うまでもなくこれらの健康用品は、天然の紫根染めでなければ薬用効果は無く、合成染料で着色したものは気休めに過ぎない。

天然色素が合成染料に転換した端緒は、イギリスの化学者 W.H. パーキンが1856年発見した。当時18歳で英国王立化学学校(校長ドイツ人 A.W. ホフマン、後のベルリン大学教授)の生徒で、キニーネの合成実験中、図らずもアニリン紫 *aniline purple* を発見、モーブ *mauve* と命名して、英国染色工業発展の基礎を築いた。合成染料の着色は堅牢であるが、薬用性は無い。

〈編集後記〉

滴のような青葉の中に身を委ねていますと、森林浴といえますか本当に爽やかな気持ちになって、自然の摂理に感謝の念を捧げたくります。これからは夏本番で、若人のシーズンでもあり、海や山も大いに賑うことでしょう。

さて本号は、淵上先生をはじめ、大橋、穂田両先生には、夫々専門のお立場から、ケミカルタイムスにとっては初めての貴重な玉稿を賜り、また根本先生にも引続いて興味ある記事を掲載させて頂くことができ、厚くお礼申し上げます。皆様方には何卒お元気でこの夏をお過ごしになられるよう心から願っております。〈松田記〉



関東化学株式会社

〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話 (03) 279-1751

編集責任者 松田 三郎 昭和63年7月1日発行