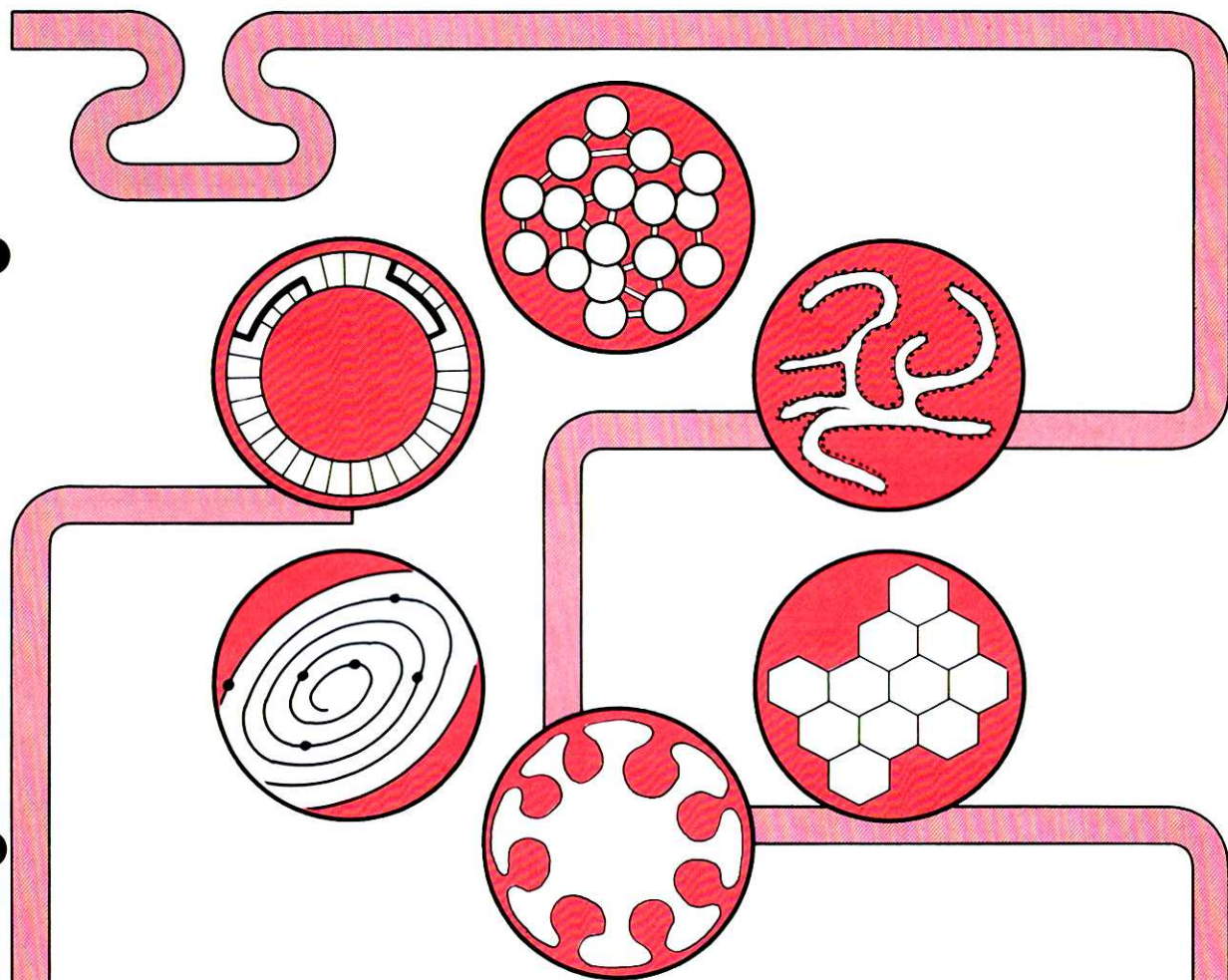


THE CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446
KANTO CHEMICAL CO., INC.
1991年 No. 4 (通巻142号)



目次

臨床化学と発色反応	荻 三 男	74
化学者のための BASIC プログラミングアイデア(2)	木 藤 武 利	82
新製品紹介“高純度金属アルコキシド”		88
非晶質酸化タングステン着色膜の化学組成	三 宅 清 司	89
くすりの文化交流(19)	根 本 曾 代 子	94

——ムラサキのエピソード——

編集後記		96
------	--	----

臨床化学と発色反応

東京女子医科大学 臨床中央検査部 荻 三 男

はじめに

臨床化学領域における成分定量の大半は成分自身がつ化学構造や生化学的性状を利用して、可視領域を中心とした発色反応に基づいて定量しているのが一般的である。しかし、生体には種々の成分が共存しあいお互いに成分間での相互作用をしているため、目的とする成分を特異的にかつ精度よく定量することが困難となっている。特に、患者試料では有病者であるが故に、当り前の現象としてビリルビン、ヘモグロビンあるいはアスコルビン酸などの還元物質が極めて多量に共存することがあるため多くの発色反応に影響を与えている。

一方、近年の医療技術の進歩は著しいものがあり、臨床化学領域においても言うまでもなく高度技術を駆使した大型自動分析機による定量が行われるようになった。この自動化により検査データの迅速化と測定精度が飛躍的に向上したことは大変大きなメリットであった。この背景には超微量試料で高感度な安定した測定試薬によって測定できる酵素触媒反応を応用した発色反応の著しい進歩があったからである。

そこで本稿では臨床化学における発色反応の現状と各成分定量への応用例について記述したい。

可視部領域における発色化学¹⁾

臨床化学における発色化学の秤量は言うまでもなく分光分析が主流となる。したがって、発色反応における発色基は350~800 nmの領域で吸収を示す原子団(発色団)をもつ有色物質を生成させることができる発色反応を応用しなければならない。その主な吸収原子団は以下のものがある。

表1. 主な発色基にもつ吸収原子団

(1) $-\text{C}=\text{C}-$	(2) $>\text{C}=\text{O}$	(3) $>\text{C}=\text{NH}$
(4) $-\text{CH}=\text{N}-$	(5) $-\text{N}=\text{N}-$	(6) $>\text{C}=\text{N}=\text{O}$
(7) $-\text{N} \ll \text{O}$	(8) $>\text{C}=\text{S}$	

さらにこれらの原子団を近紫外~可視部領域で吸収させるため、極性の大きい分子をもつ助色団を共存させることが必要である。その助色効果の強い順は以下の通りである。

表2. 助色団の強さ

$-\text{OCH}_3 < -\text{OH} < -\text{NH}_2 < -\text{N}(\text{CH}_3)_2 < -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $< -\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$
--

発色反応のいろいろ

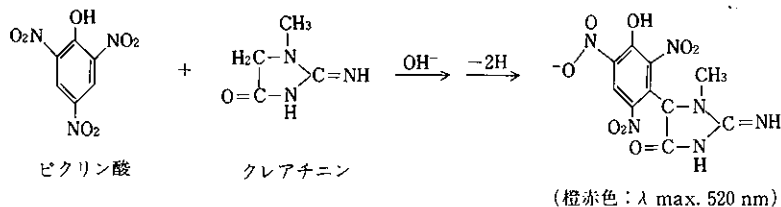
発色法の化学反応様式には種々方法があるが、一般に臨床化学では生体成分に直接縮合化させる方法と無機成分とキレート物質との錯体形成反応および酵素触媒により生成した過酸化水素(H_2O_2)と水素供与体(発色剤)との酸化縮合反応による比色定量法が広く利用されているのが実情である。現在の臨床化学領域における主な発色反応(または発色物質)の代表的な反応例について以下に示した。

1. 縮合反応による発色法

発色反応は発色基との酸化的縮合反応(カップリング反応)によって発色させるのが、一般的であるが、臨床化学的要因を考慮して以下の如く分類して示した。

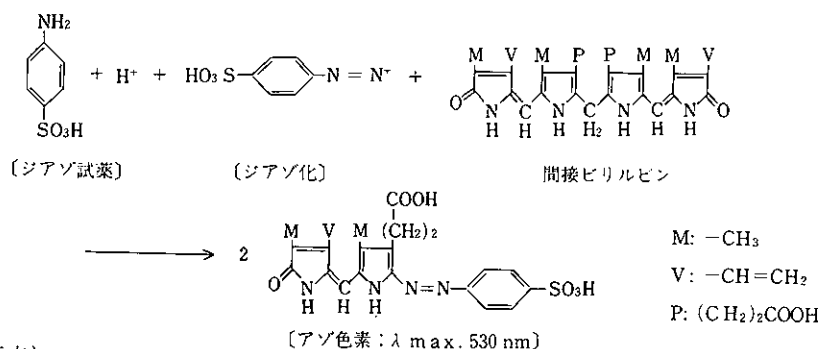
① 生体成分との直接縮合反応による発色法

a) クレアチニン(アルカリ性ピクリン酸反応)



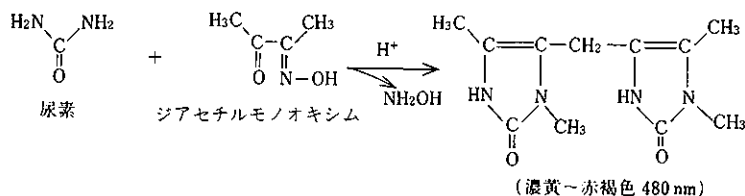
本反応は活性メチレン基 ($-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) を含む非クレアチニン物質に陽性を示すが、ピクリン酸-クレアチニン結合が非クレアチニン物質より初期におこるので、現在では初速度反応の変化を比色定量する方法がとられている。

b) ビリルビン (ジアゾ反応)



C) 尿素 (Fearon 反応)

ジケトン誘導体物質と尿素を酸性下で加熱して、酸化縮合させて発色させる方法。



② 酵素触媒作用による生成物の縮合反応

(1) 生成した過酸化水素 (H_2O_2) とペルオキシダーゼ (POD) による酸化縮合反応による発色法。

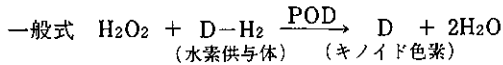
この方法は生体成分に対応する酸化酵素を供役させて

生成した H_2O_2 を以下の原理にて酸化縮合させて発色する方法である。したがって H_2O_2 を生成する反応系に導ける成分の定量が容易にでき、かつ、反応速度、発色感度および反応溶液が中性付近で測定できる利点があるた

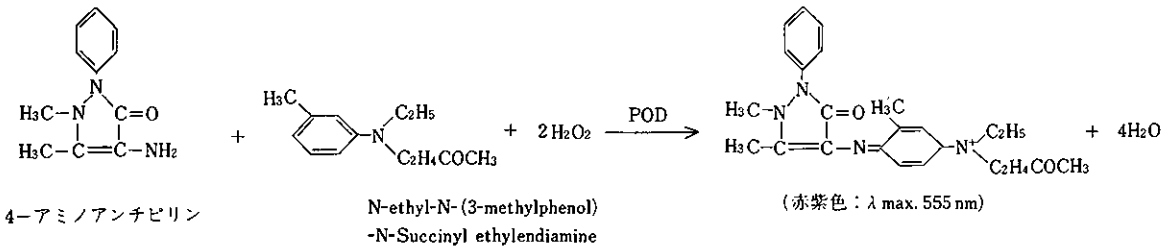
表 3. 主な POD- H_2O_2 系の発色剤(水素供与体)

化 合 物 名	λ_{max}	発色吸光係数(ϵ)
〔第一世代〕		
① フェノール	505 nm	1.2×10^4
② N-N-ジメチルアニリン	550 nm	1.7×10^4
〔第二世代〕		
① N-エチル-N-(3-メチルフェニル)-N'-アセチルエチレンジアミン(EMSE)	555 nm	3.38×10^4
② N-エチル-N-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-m-トルイジン(TOOS)	555 nm	3.92×10^4
③ N-エチル-N-(2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル)-3,5-ジメトキシアニリン(DAOS)	593 nm	1.75×10^4
〔第三世代〕		
① 10-N-メチルカルバモイル-3,7-ジメチルアミノ-10H-フェノチアジン(MCDP)	666 nm	9.6×10^4
② ビス(3-ビス(4-クロロフェニル)メチル-4-ジメチルアミノフェニル)アミン(BCMA)	755 nm	6.0×10^4
③ ロイコ リイザミングリーン B(LLGB)	633 nm	1.0×10^5

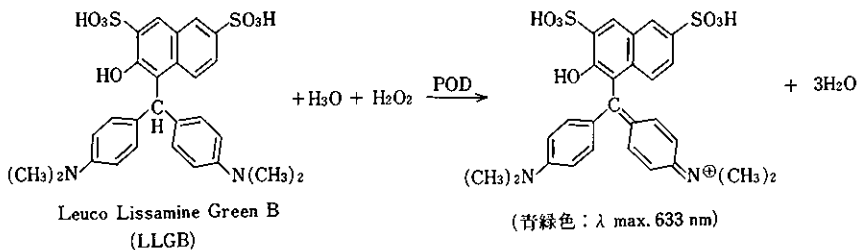
め、自動分析法に適している。また、この発色反応は酵素免疫法 (EIA) の発色剤として利用されるなど汎用性の広い方法である。



a) アミン系の発色基との縮合反応



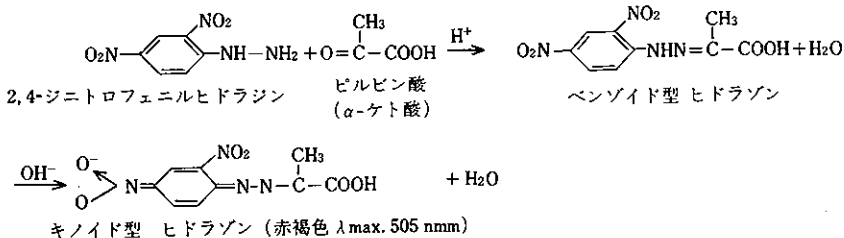
b) ロイコ系の発色基との縮合反応



(2) 生成したピルビン酸 (または α-ケト酸)-フェニルヒドラジン反応による発色法

乳酸脱水素酵素 (LDH) またはピルビン酸キナーゼ酵素触媒により生成または減少したピルビン酸を酸性下で脱水縮合した後、アルカリ液で発色させる方法である。本反応は最終的にピルビン酸を生成させることのでき

る成分や酵素活性の測定法として汎用性の広い方法であるが、分光光度計の性能の向上と自動分析機の普及に伴って、供役補酵素 (NADH₂) の変化量から測定する紫外外部吸収法 (340 nm) に代わり、今日ではあまり利用されなくなった。



2. 錯体形成による発色法

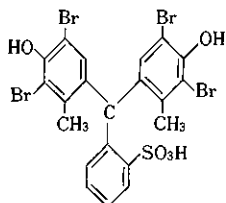
- ① 重金属を含む溶液中で生体成分と直接錯体を形成させて発色させる反応である。主に蛋白質の定量 (NH₂ 基) に用いられる。

3. 指示薬による発色法

① 色素結合による方法

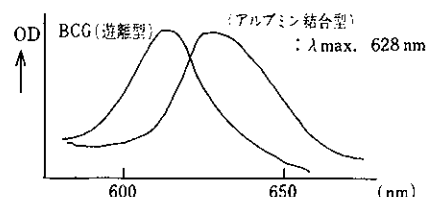
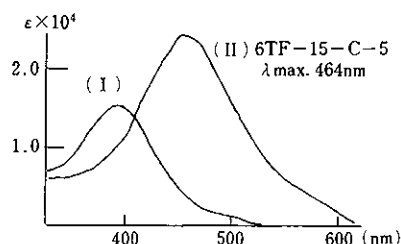
a) アルブミン定量

酸性液中で正荷電したアルブミンとアニオン色素との電気的相互作用などによって親和性が増して色素複合体を形成して発色する。



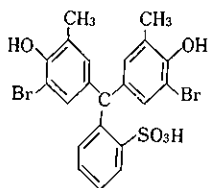
ブロムクレゾールグリーン(BCG)

+アルブミン → BCG-アルブミン複合体形成
(緑色: λ_{max} 628 nm)

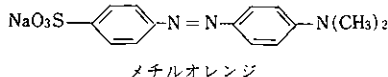


(その他の色素)

大別してアルブミンに用いられる色素にはフタレイン系色素 (BCG, BCP, BPB など), アゾ色素 (メチルオレンジなど) が利用されている。



ブロムクレゾールパープル(BCP)



メチルオレンジ

② エステル化合物の加水分解による発色法

加水分解酵素に対応する基質に発色基となる色素を修飾させた基質に酵素を作用させ、遊離した発色基を直接発色させるか、または縮合させて発色させる方法。この方法は主に加水分解酵素活性の測定に広く利用されている方法である。

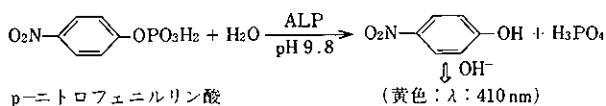
① 遊離した発色基の変化を直接測定する方法

一般にこの方法は反応速度を追跡する連続測定が容易にできることから種々の合成基質があり、酵素活性測定のみならず EIA の標識酵素の発色系にも利用されている。

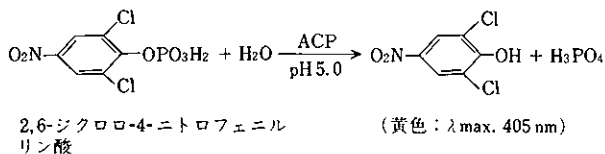
② 遊離した発色基を酸化縮合して発色する方法

合成基質から遊離した発色基をジアゾカップリングさせるかまたは酸化縮合反応に導いて終反応 (エンドポイント反応) の場で比色する方法である。

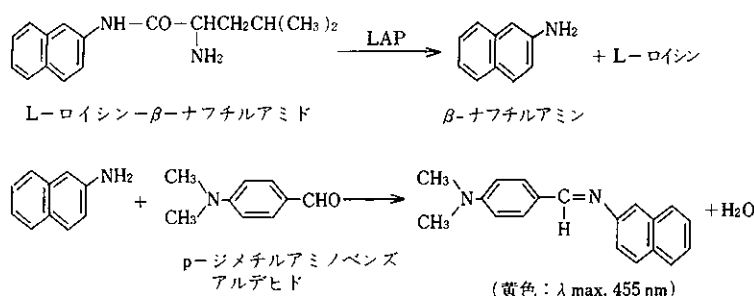
a) アルカリホスファターゼ (ALP)



b) 酸性ホスファターゼ (ACP)



a) L-ロイシンアミノペプチダーゼ (LAP)

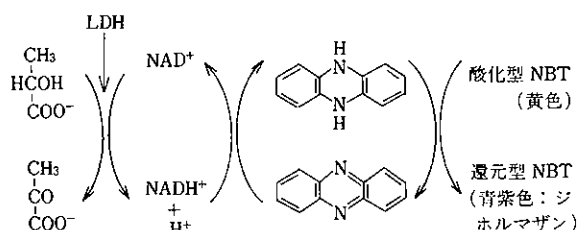


③ 酸化還元色素を用いる発色法(テトラゾリウム塩法)

本法は脱水素酵素系または脱水酵素と補酵素 (NAD^+) を共役させて以下に示す原理で測定するか、または生体成分の還元性を利用してテトラゾリウム塩を還元し、ホルマザン色素を生成させて測定する方法がある。(フルクトサミン(ケトアミン), SOD(活性酸素)など)

a) 乳酸脱水素酵素 (LDH)

LDH により H^+ が脱離し NAD^+ が NADH に還元され、この NADH を介して電子伝達体に運ばれ還元型 PMS によって NBT が不溶性のジホルマザン色素を生成する反応である。簡易測定法および電気泳動法によるアイソザイムの染色法に広く利用されている。



PMS: Phenazine methosulfate (PMS 以外にジアホラーゼなどが用いられている)

NBT: Nitroblue tetrazolium

NAD: Nicotinamide-adenine dinucleotide

高感度発色法^{3),4)}

従来の発色反応における定量は分光光度計の性能によっても異なるが精々 $\mu\text{g}/\text{dl}$ 程度までの測定であった。したがって、 $\text{ng} \sim \text{pg}/\text{dl}$ 濃度の生体成分についてはラテックス凝集法、免疫比濁法(TIA)、酵素免疫法(EIA)およびラジオイムノアッセイ法(RIA)などによって測定されてきた。特に、微量であるため、血中のホルモンなどは RIA による高感度測定法に依存してきた。しかし、RIA 法は高価な機器と放射線物質を必要とするため、特定の検査施設で測定されてきた。

ところが最近の臨床化学検査は医療の進歩に伴って、臨床医より腫瘍マーカーをはじめ種々超微量成分値の迅速な対応が要求されるようになった。そのため、従来の対応ではそのニーズを満たすことが出来ない。また、高価な設備を必要とする RIA での測定も困難である。

このような背景からどの施設でも利用できるノン RIA 法によってその要求に応える必要性が生じてきた。したがって、臨床化学における測定手段は最終的には発色化学を中心とした分光学的測定法が適しているように思わ

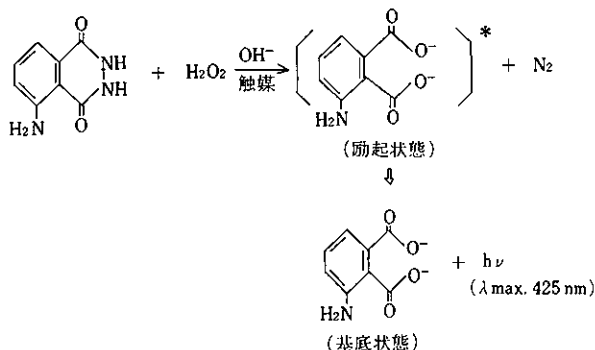
れるし、またその方向に進もうとしている。

最近、高感度測定法として注目されている化学発光を利用した方法は超微量成分を分光学的に容易に測定ができる方法として臨床化学定量法に適している。特に、血中のホルモンや腫瘍マーカーなどの微量蛋白成分を RIA に依存することなく定量できる利点がある。しかも、測定感度が $10^{-15}\text{g}/\text{ml}$ まで測定が可能とされていることから、今後、本反応による応用が期待される。

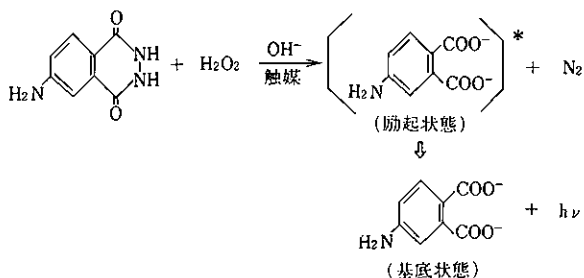
化学発光の原理は酸化触媒反応により発光分子が励起されて、基底状態に戻るときに光子を放出(発光)するので、その光子量を光電子増倍管でカウントして測定する方法が一般的に利用されている。

化学発光物質の主なものとは古くから知られているルミノールやその誘導体、アクリジウム誘導体およびジオキセタン誘導体などがあるので、その発光機構について示した。また、各メーカーよりこれらの発光物質を利用した酵素免疫発光法(CL-EIA)の自動分析機が発売されている。

a) ルミノール発光



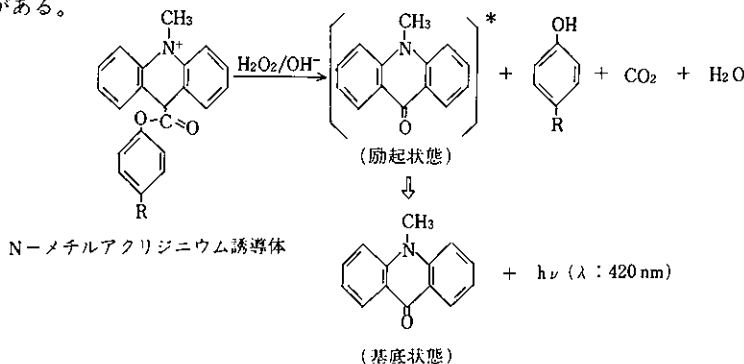
b) イソルミノール発光



a, b) の方法は発光時間が20分程度であり、また、発光増強剤により増幅できる利点がある。

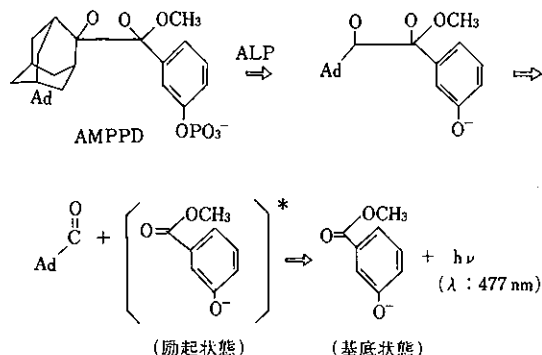
c) アクリジウム誘導体による化学発光

標識酵素を必要とせず、アルカリ液中で H_2O_2 の存在下で直接発光ができる利点がある。



d) ジオキセタンによる化学発光

安定な化合物であり、標識酵素 (ALP) で水解させた後、アルカリ液中で発光させる。発光時間が1時間以上あるなどの利点がある。



AMPPD: 3-(2'-Spiroadamantane)-4-methoxy-4-(3'-phosphoryloxy)phenyl-1,2-dioxetane

発色剤の選択

発色物質の選択は呈色反応を組み立てるうえで最も重要である。その理由は生体成分の化学的構造、性状および体液の含有量に大きく左右されるが、理想的には以下のことが上げられよう。

- ① 呈色反応速度が速いこと (親和性が高い)。
- ② 発色物質の呈色吸光係数 (ϵ) が大きいこと (感度が高い)。また、600~750 nm 間に極大吸収のあることが望ましい。
- ③ 物質の純度と溶解後の安定性がよいこと。
- ④ 溶解性が高いこと。
- ⑤ 呈色後の安定性があること。
- ⑥ 生体中の目的成分以外の共存成分の干渉を受けないこと。特に、患者体液に認めるビリルビン、ヘモグロビンおよび乳糜などの有色素による干渉を受けないこと。
- ⑦ 安価であること。

ここに示した条件のすべてを満たす物質の選択は大変困難である。したがって、現状は主に①～④の条件を満たしうる種々の発色物質の選択と開発をしているのが実情である。

おわりに

生体成分定量の手法はハードとソフトの調和によって決定されるものである。しかし、現状の臨床化学領域においてはハードが優先的に開発され、その開発された機器に沿うようなソフトを作り上げている。したがって、どのような反応原理で測定されているのかをも十分に理解せずに分析値を求めているように思われる。また、近年ではハードとソフトがセットになった分析機が各社から発売され、より反応原理の不透明さを助長している。このことは高度技術の進歩に伴って各社各様のハードとソフトがセットになった分析機器が氾濫し、分析法の複雑化をより促進しているため、現場に適した形での応用が分析

者によって対応することが出来ないことである。したがって、本来の医療に対応する真の測定値の保証においても今後問題となることが予想される。しかし、この開発の傾向はより促進されるであろう。当然、発色化学を応用した技術についても同様であるが故に、本来の発色化学の基本と生体試料のもつ基本的性質およびその両者を十分に対応させたハードの開発があつて、臨床化学領域における発色化学の進歩がより一層発展して行くものと思われる。

参考文献

- 1) 山野俊雄・磯本昭夫：臨床検査と分光分析法(日本分光学会編), 医学書院, P1~16(1970).
- 2) Helgeson RC. et al: J. Am. chem. Soc., 111, 6339(1989).
- 3) 眞重文子他: Medical Technology: Vol 18, No. 11(1990・10)
- 4) Bronstein, I. et al.: J. Biol. chem., 2, 186(1988).

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)
- あらゆる装置に適応可能
- 日立736シリーズ、TBA-Sシリーズ
- 試薬調製後、冷所で1ヵ月安定 AU5000シリーズの専用ボトル使用
- IFCC処方に準拠
- 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. 03-3270-6500

Cica-MERCK

化学者のための BASIC プログラミングアイデア(2)

九州工業大学 工学部 物質工学科 工学博士 木 藤 武 利

はじめに

前回も述べたが、ここで用いるプログラムは F-BASIC (640×200ドット) を基礎としている。したがって他の BASIC を用いる場合は、多少変更が必要であるかもしれない。

4. 構造式を書く

4-4 環状構造を書く(2)

もっと複雑な環状構造式を書くことを考えてみよう。しかも任意の構造が書けて、それが正しい構造かも判定出来るようにしよう。

ちょっと長いが、リスト 4-4-1 がそのプログラムである。番号が飛び飛びになっているが、このままにしておいてほしい。

```

10 ' ■ LIST 4-4-1 ■
1000 CLEAR 500
1010 DIM X(20),Y(20),P$(20),PA$(20)
1020 CLS:WIDTH 80,20
1040 K2=2:GOSUB 4350
1050 COLOR 8:CLS
1260 CLS
1270 P=1:BUNKI=0:KAISU=0:COLO=0:F=0:KAZU=1:I=1:CO=7:KOTAE$="":KOTAE2$="":D$="":D
2$="":CHU$=""
1410 COLOR 4:PRINT@ (0,0),&H323C,&H352D,&H244E,&H323D,&H3967,&H4A2A,&H244E,&H393D
,&H4224,&H3C30,&H2472,&H3D71,&H2431,&H2123:COLOR 7
1420 COLOR 6
1430 LOCATE 0,17:PRINT CHU$
1435 K2=K2-1
1440 COLOR 7
1450 FOR I=0 TO 200
1460 READ A$
1470 A=VAL("&H"+A$)
1480 IF A=K2 THEN I=200
1490 NEXT
1500 FOR I=0 TO 30
1510 READ A$
1520 IF A$="20" THEN I=30:GOTO 1550
1530 A=VAL("&H"+A$)
1540 PRINT@ (16*I,20),A
1550 NEXT
1560 X(0)=100:Y(0)=180:X(1)=200:Y(1)=180:X(2)=500:Y(2)=150:A$="●":P$(2)="○":GOTO
1980
1570 'C=0 "1":NH "2": =● "3":sp2C "4":sp2* "5":sp2N "6"
1970 ' ■ ■ ■ ■ ■ 1 ツ メノ RING
1980 P=P+1
1990 SYMBOL(X(P),Y(P)),P$(P),2,1,CO
2000 SYMBOL(X(P-1),Y(P-1)),P$(P-1),2,1,CO
2010 P$=INPUT$(1)
2020 AS=ASC(P$)
2030 IF AS=89 OR AS=121 THEN 2040 ELSE 2130
2040 COL=0
2050 P=P-1

```

```

2060 IF P=2 THEN COLD=0
2070 GOTO 2820
2080 SYMBOL(X(P)-20,Y(P)), "●", 2, 1, 0
2090 SYMBOL(X(P),Y(P)), P$(P), 2, 1, 0
2100 LINE(X(P-1)+5,Y(P-1)+3)-(X(P)+5,Y(P)+3), PSET, 0
2110 KOTAE$=MAE$:D$=MAED$:X(P)=X(P-1):Y(P)=Y(P-1):P$(P)="o"
2120 KOTAE2$=MAE2$:D2$=MAED2$:GOTO 1990
2130 IF AS=61 THEN 2140 ELSE 2220
2140 LOCATE 10,18:PRINT "C ? or * ? or N ? = "
2150 P$=INPUT$(1)
2160 LOCATE 10,18:PRINT " "
2170 CN=ASC(P$)
2180 IF CN=13 THEN P$(P)="●":PA$(P)="4":GOTO 2310
2190 IF P$="C" THEN P$(P)="●":PA$(P)="4":GOTO 2310
2200 IF P$="*" THEN P$(P)="*":PA$(P)="5":BUNKI=BUNKI+1:GOTO 2310
2210 IF P$="N" THEN P$(P)="N":PA$(P)="6":GOTO 2310
2220 IF (AS=13 OR AS=61) AND CO=3 THEN P$(P)="$":GOTO 2290
2230 IF AS=13 THEN P$(P)="●":GOTO 2290
2240 IF AS=42 THEN P$(P)="*":BUNKI=BUNKI+1:GOTO 2290
2250 IF AS=111 THEN P$(P)="C=O":PA$(P)="1":GOTO 2310
2260 IF AS=110 THEN P$(P)="NH":PA$(P)="2":GOTO 2310
2270 IF AS>27 AND AS<32 THEN 2360
2280 P$(P)=P$
2290 PA$(P)=P$(P)
2300 GOTO 2320
2310 COL=5
2320 MAE$=KOTAE$
2330 MAE2$=KOTAE2$
2340 GOTO 2670
2350 ' --- POINT ノ テキスト サ ノ ハンテイ
2360 SYMBOL(X(P),Y(P)), "●", 2, 1, 0
2370 IF AS=29 THEN X(P)=X(P)-20:GOTO 2410
2380 IF AS=28 THEN X(P)=X(P)+20:GOTO 2410
2390 IF AS=30 THEN Y(P)=Y(P)-8:GOTO 2410
2400 IF AS=31 THEN Y(P)=Y(P)+8 ELSE 1990
2410 A2=(Y(P-1)-Y(P-2)):A1=(X(P-1)-X(P-2))
2420 B2=(Y(P)-Y(P-1)):B1=(X(P)-X(P-1))
2430 IF A1=0 AND B1=0 THEN 1990
2440 IF A1=0 THEN 2460
2450 IF A2/A1>0 THEN 2490 ELSE 2550
2460 IF A2>0 AND B1=>0 AND B2=>0 THEN CO=7:GOTO 2480
2470 IF A2<0 AND B1=<0 AND B2=<0 THEN CO=7 ELSE CO=3
2480 GOTO 1990
2490 IF B1=0 THEN CO=3:GOTO 1990
2500 IF A2=>0 THEN 2510 ELSE 2530
2510 IF (B2/B1=>0 AND A2/A1=>B2/B1) OR (B2/B1<0 AND B1>0 AND B2<0) THEN CO=7 ELSE CO=3
2520 GOTO 1990
2530 IF (B2/B1=>0 AND A2/A1=>B2/B1) OR (B2/B1<0 AND B1<0 AND B2>0) THEN CO=7 ELSE CO=3
2540 GOTO 1990
2550 IF B1=0 THEN 2560 ELSE 2590
2560 IF A1>0 AND B2>0 THEN CO=3
2570 IF A1<0 AND B2<0 THEN CO=3
2580 GOTO 1990
2590 IF A2=<0 THEN 2600 ELSE 2620
2600 IF (B2/B1<0 AND B2/B1=<A2/A1) OR (B2/B1>0 AND B1<0 AND B2<0) THEN CO=7 ELSE CO=3
2610 GOTO 1990
2620 IF (B2/B1<0 AND B2/B1=<A2/A1) OR (B2/B1>0 AND B1>0 AND B2>0) THEN CO=7 ELSE CO=3
2630 GOTO 1990
2640 IF (B2>0 AND Y(P-1)<Y(P-2) AND B1=0) OR (B2<0 AND Y(P-1)>Y(P-2) AND B1=0)

```

```

THEN CO=7 ELSE CO=3
2650 SYMBOL(X(P),Y(P)), "●", 2, 1, CO:GOTO 1990
2660 ' — — — — — POINT ヲ サマメ, LINE ヲ ヒク.
2670 SYMBOL(X(P),Y(P)), "●", 2, 1, 0
2680 X(P+1)=X(P):Y(P+1)=Y(P)
2770 KO$=""+RIGHT$("00"+STR$(X(P)),3)+RIGHT$("00"+STR$(Y(P)),3)
2780 LINE(X(P-1)+5,Y(P-1)+3)-(X(P)+5,Y(P)+3),PSET,COLOR
2790 COLOR=4
2800 IF AS=61 THEN 2820 ELSE 2940
2810 ' — — — — — DOUBLE BOND ノ ヒョウ
2820 B4=(Y(P)-Y(P-1)):B3=(X(P)-X(P-1))
2830 IF B3=0 THEN 2870
2840 IF B4/B3<-.3 AND B4/B3>-.6 THEN 2890
2850 IF B4/B3<=0 AND B4/B3>-.3 THEN 2880
2860 IF Y(P)>Y(P-1) THEN 2900 ELSE 2910
2870 LINE(X(P-1)+10,Y(P-1)+1)-(X(P)+10,Y(P)+1),PSET,COLOR:GOTO 2920
2880 LINE(X(P-1)+5,Y(P-1)+1)-(X(P)+5,Y(P)+1),PSET,COLOR:GOTO 2920
2890 LINE(X(P-1)-2,Y(P-1)+3)-(X(P)-2,Y(P)+3),PSET,COLOR:GOTO 2920
2900 LINE(X(P-1),Y(P-1)-2)-(X(P),Y(P)-2),PSET,COLOR:GOTO 2920
2910 LINE(X(P-1)+11,Y(P-1)+3)-(X(P)+11,Y(P)+3),PSET,COLOR
2920 IF AS=89 OR AS=121 THEN 2080
2930 ' — — — — — POINT ノ ヒョウ
2940 SYMBOL(X(P),Y(P)),P$(P),2,1,7
2950 SYMBOL(X(P-1),Y(P-1)),P$(P-1),2,1,7
2960 ' — — — — — END POINT ヲ ハンテイ スル (KO$=● ノ サヒョウ)
2970 C=INSTR(D$,KO$)
2980 MAED$=D$
2990 IF C>0 THEN GOSUB 4170:GOTO 3090
3000 GOSUB 4040
3010 D$=D$+KO$
3020 D2$=KO$+D2$
3030 P=P+1
3040 P$(P)="○"
3050 X(P)=X(P-1)-20
3060 GOTO 2010
3090 RIN=P-2
3140 LOCATE30,0:PRINT "RING SIZE =";RIN:S=0
3150 IF RIN=R THEN 3170 ELSE 3500
3170 KOTAE$=KOTAE$+KOTAE$
3180 C=INSTR(KOTAE$,SEI$)
3190 IF C=0 THEN 3210 ELSE 3600
3210 KOTAE2$=KOTAE2$+KOTAE2$
3220 C=INSTR(KOTAE2$,SEI$)
3230 IF C=0 THEN 3500 ELSE 3600
3500 COLOR 3
3510 PRINT$(0.60),&H386D
3520 END
3600 COLOR 4
3610 PRINT$(0.60),&H4035
3620 END
4040 IF AS=61 THEN 4050 ELSE 4140
4050 AL=LEN(KOTAE$)
4060 MAEP$=RIGHT$(KOTAE$,1)
4070 KOTAE$=LEFT$(KOTAE$,AL-1)
4080 KOTAE2$=RIGHT$(KOTAE2$,AL-1)
4090 IF MAEP$="●" THEN MAEP$="4"
4100 IF MAEP$="*" THEN MAEP$="5"
4110 IF MAEP$="N" THEN MAEP$="6"
4120 KOTAE$=KOTAE$+MAEP$
4130 KOTAE2$=MAEP$+KOTAE2$
4140 KOTAE$=KOTAE$+P$(P)
4150 KOTAE2$=P$(P)+KOTAE2$
4160 RETURN

```

```

4170 IF AS=61 THEN 4180 ELSE RETURN
4180 AL=LEN(KOTAE$)
4190 STP$=LEFT$(KOTAE$,1)
4200 P$=RIGHT$(KOTAE$,1)
4210 KOTAE$=MID$(KOTAE$,2,AL-2)
4220 KOTAE2$=MID$(KOTAE2$,2,AL-2)
4230 IF STP$="●" THEN STP$="4"
4240 IF P$="●" THEN P$="4"
4250 IF STP$="*" THEN STP$="5"
4260 IF P$="*" THEN P$="5"
4270 IF STP$="N" THEN STP$="6"
4280 IF P$="N" THEN P$="6"
4290 KOTAE$=STP$+KOTAE$+P$
4300 KOTAE2$=P$+KOTAE2$+STP$
4310 RETURN
4320 SOKU$=SOKU$+SOKU3$
4330 RETURN
4340 ' _ _ _ _ _ 1
4350 ON K2 GOTO 4360,4370,4380,4390,4400,4410
4360 SEI$="●●●●●":R=6:SOKUSA$="H#OH#..CH2OH#H#H#OH#OH#H#H#OH#H#":GOTO 4420:'a-D-g
Lucose
4370 SEI$="○●●●●":R=6:SOKUSA$="":GOTO 4420:'1,4-Dioxane
4380 SEI$="●●●●●":R=6:SOKUSA$="":GOTO 4420:'cyclohexane
4390 SEI$="644444":R=6:SOKUSA$="H#H#COOH#H#H#H#H#":GOTO 4420:'3-pyridinecarboxylic
acid
4400 SEI$="444444":R=6:SOKUSA$="CH=CHCOOH#H#H#H#H#H#H#":GOTO 4420:'cinnamic acid
4410 SEI$="444444":R=6:SOKUSA$="COOH#H#H#COOH#H#H#H#H#":GOTO 4420:'Isophthalic acid
4420 RETURN
4430 ' _ _ _ _ _ 1
4440 DATA 0,2641,213C,2344,213C,2347,236C,2375,2363,236F,2373,2365,20
4450 DATA 1,2331,2124,2334,213C,2344,2369,236F,2378,2361,236E,2365,20
4460 DATA 2,2343,2379,2363,236C,236F,2368,2365,2378,2361,236E,2365,20
4470 DATA 3,2333,213C,2350,2379,2372,2369,2364,2369,236E,2365,2363,2361,2372,236
2,236F,2378,2379,236C,2369,2363,2121,2361,2363,2369,2364,20
4480 DATA 4,2343,2369,236E,236E,2361,236D,2369,2363,2121,2361,2363,2369,2364,20
4490 DATA 5,2349,2373,236F,2370,2368,2374,2368,2361,236C,2369,2363,2121,2361,236
3,2369,2364,20

```

表 4-4-1 にこのプログラムを実行するときの書き方を
まとめた。あまり細かな指示をすると使い難くなるが、
この程度なら我慢してもらえないだろうか。

表 4-4-1

環骨格の書き方

- 1) 2枚のディスクを入れてスイッチオンすると、画面右下に白まる○が出る。それを矢印キー（カーソル移動キー）で適当な位置に持っていき、炭素ならリターンキーを、その他の原子なら該当するキーを押す（出来るだけその位置から始める）。
- 2) 矢印キーで○を移動させ、適切な位置で原子を表示させるが、○が紫色のときはその色が白になる位置にまで移動させる。なお環骨格は、必ず反時計方向に書く。また環は、出来るだけ大きく書いた方がよい（特に側鎖を書くときは）。
- 3) 二重結合があるときの書き方は、本文中にある。
- 4) 訂正するときは、○を移動させる前に“Y”, “y”キーを押す(5-3参照)。
- 5) 分岐炭素（ナフタレンの9,10位など）のときは、“*”を押す（本文中では説明を省略）。
- 6) CO, NHは小文字のc,nを押す。

側鎖の書き方

- 1) 具体的には、本文 4-5 を参照。
- 2) 書いてはいけないときは、ピリオドを押す。
- 3) メチレンのときは、“H”を2回押さずに“h”を1回押してもよい（詳細は本文を参照）。

練習の積りで、シクロヘキサンを書いてみよう。●は炭素を意味する。1,040行（以下行の語は省略）でK2=3とする。まずRUNすると、1040で正解を読み取り、1450～1550で字を読み取って画面に出す。画面右下に○が出る。矢印キーで適当に移動させてもよい。リターンキーを押すと白の●（炭素原子のこと：NやOなら、N,Oを押す）になり、その座標が3010, 3020に記録され、答は4140, 4150に記録される（何故2つ必要かは後で述べる）。その横の○を矢印キーでまた移動（2370～2400）させると、○は紫になったり白くなったりする。紫のときはリターンキーを押してはいけない。何故このようにするかといえば、たとえ六角形でも図4-4-1のような構造を正解としたくないからである。この処理は2410～2650です

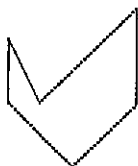


図 4-4-1

る。1,2の2点があるとき、3点目を書く位置を制限している（今の場合2点目であるが、実は1点目は1560で決めており、最初の点が2点目である）。このようにして、反時計方向に炭素（●）を6つ書く。7つ目を最初の点に重ねると、画面上に環員数が出て止まる。このときは2970でC>0となるので分かる。3090で環員数を計算する。判定は3180です（後で詳しく述べる）。1,4-Dioxaneを書くときはK2=2とする。O原子が2つ入るが、それはどこに書いてもよい。すなわち、どの原子から書き始めてもよい。

ε-Caprolactamを書いてみよう（答は用意してない）。“C=O”, “NH” は、小文字の o, n を押す。この場合 C=O → NH の順で書くか、NH → C=O の順で書くかの2通りがある（最初の原子はどれでもよい）。そのため4140, 4150で2つの答を用意し（2250, 2260でC=Oなら数字の1に、NHなら2に変換されて記録される）、判定も3180で駄目なら3220でもう1回チェックする。でも3170と3210は何のために？ 正解(SEI\$)はC=O(1), NH(2), 6, 5, 4, 3, 2の各炭素の順に並んでいるので、解答者もこの順に書いてくれば好都合である(SEI\$=KOTAE\$)。しかし途中から書き始めたならどうするか。そのときでも、KOTAE\$+KATAE\$の中にSEI\$は必ずあるはずだ（もし正解を書いたのなら）。でも逆方向に書き始めたなら、そのためのために、KOTAE2\$がある。

2重結合を書くときは“=”を押す（たとえばcyclohexene）。するとその先の原子は何か？ と聞いてくるので、C（リターンキーを押してもよい）とかNを押す。C=Cなら両Cともsp²のC(=44), N=Cならsp²のNとC(=64)なので、4050～4130で前の答を修正する。もし最後の結合が2重結合ならば、2970～2990でEND POINTであることを知り、4170に飛んで答の最初と最後の所を修正する(4180-4310)。

4-5 側鎖を書く

リスト4-5-1を追加する。一部は重複して消える。先ず環が完成すると、“チカンキヲカキマスカ”と聞くので、書くときは“Y”か“y”を、書かないときはその他のキーを押す（Hは置換基とみなさない）。置換基は主鎖原子の上か下を書く（左右には書けない）。上か下かはHOSEIとKURIの値で決まる。

```
10 ' ■ LIST 4-5-1 ■
3190 IF C=0 THEN 3210 ELSE 3260
3230 IF C=0 THEN COLOR 3:PRINT$(0,60),&H386D:COLOR 7:END
3250 D$=O2$
3260 LOCATE48,0:INPUT "チカンキ ヲ カキマスカ ":YN$
3270 LOCATE30,0:PRINT "
3280 SOKU$=""
3290 IF YN$="Y" OR YN$="y" THEN 3310 ELSE 3950
3300 ' ■ ■ ■ ■ ■ ソクヲ ヲ カク
3310 D$=D$+D$
3320 D$=MID$(D$,7*(C-1)+1,RIN*7)
3330 ON KAZU GOTO 3340, 3400
3340 FOR I=0 TO RIN-1
3350 X(I+2)=VAL(MID$(D$,7*I+2,3))
3360 Y(I+2)=VAL(MID$(D$,7*I+5,3))
3370 NEXT
3380 E=RIN
3390 GOTO 3450
3400 FOR I=1 TO RIN-2
```

```

3410      X(I+1)=VAL(MID$(D$,7*I+2,3))
3420      Y(I+1)=VAL(MID$(D$,7*I+5,3))
3430  NEXT
3440  E=RIN-1-KAISU
3450  IF KAZU=2 THEN RIN=RIN-KAISU-1
3460  FOR I=1 TO E
3470      MAEAS=0
3480      FOR J=0 TO 1
3490          SOKU1$="":SOKU2$="":SOKU3$=""
3500          L=0:KURI=J:HOSEI=37*J-22:BOND=14*J-7
3510          COLOR 3:'KURI=0 ウェノチカン':KURI=1 シタノチカン
3520          PRINT$(X(I+1),Y(I+1)+HOSEI),&H222A
3530          COLOR 7
3540          A$=INKEY$
3550          IF A$="" THEN 3540
3560          COLOR 0
3570          PRINT$(X(I+1),Y(I+1)+HOSEI),&H222A
3580          COLOR 7
3590          GOTO 3620
3600          A$=INKEY$
3610          IF A$="" THEN 3600
3620          AS=ASC(A$)
3630          IF AS=13 THEN 3780
3640          IF AS=89 OR AS=121 THEN 3860
3650          IF KURI=0 AND AS=46 THEN MAEAS=46:GOTO 3830
3660          IF KURI=1 AND AS=46 AND MAEAS=46 THEN MAEAS=0:GOTO 3810
3670          IF KURI=1 AND AS=46 THEN 3830
3680          IF A$="h" THEN SOKU3$="HHH":KURI=1:GOTO 3810
3690          IF AS>47 AND AS<58 THEN 3700 ELSE 3730
3700          SYMBOL(X(I+1)+8*L+2,Y(I+1)+HOSEI+8),A$,1,1,6
3710          SOKU2$=SOKU2$+A$:SOKU1$=SOKU1$+" "
3720          GOTO 3750
3730          SYMBOL(X(I+1)+8*L+2,Y(I+1)+HOSEI),A$,1,2,6
3740          SOKU1$=SOKU1$+A$:SOKU2$=SOKU2$+" "
3750          SOKU3$=SOKU3$+A$
3760          L=L+1
3770          GOTO 3600
3780          SYMBOL(X(I+1)+2,Y(I+1)+BOND),"I",1,1,5
3790          SYMBOL(X(I+1)+2,Y(I+1)+HOSEI),SOKU1$,1,2,7
3800          SYMBOL(X(I+1)+2,Y(I+1)+HOSEI+8),SOKU2$,1,1,6
3810          SOKU3$=SOKU3$+"H"
3820          GOSUB 4320
3830      NEXT
3840  NEXT
3850  GOTO 3920
3860  SYMBOL(X(I+1)+2,Y(I+1)+HOSEI),SOKU1$,1,2,0
3870  SYMBOL(X(I+1)+2,Y(I+1)+HOSEI+8),SOKU2$,1,1,0
3880  SYMBOL(X(I+1),Y(I+1)+BOND),"I",1,1,0
3890  L=0:S=1
3900  SOKU1$="":SOKU2$="":SOKU3$=""
3910  GOTO 3510
3920  IF SOKUSA$="" THEN 3990
3930  C=INSTR(SOKU$,SOKUSA$)
3940  IF C=0 THEN COLOR 2:PRINT$(0,60),&H386D:COLOR 7:END
3950  COLOR 4:PRINT$(0,60),&H4035:COLOR 7:END

```

いま toluene を書くとする。炭素 1 の上に紫の矢印がある。ここに "CH3" と書いてリターンキーを押す。画面上では "CH₃" と出る。次に下側に矢印が出る。ここには何も書いてはいけなないので、ピリオドを押す。最初の矢印でピリオドを押す、下側の矢印のとき "CH3" と書

いてもよい。矢印は炭素 2 に進む。ここでは上下の矢印の内、いずれか 1 つは "H" を他はピリオドを押す。このようにして炭素 6 まで来ると完成する。なおメチル基は炭素 2 でも 5 でも、どこに置いてもよい。

各原子の位置は、3010, 3020 の D\$, D2\$ 中にある。

原子を回る順序が問題作成者と一致していたならD\$のみでよいが、順序が逆であったなら、解答者のD2\$が作成者が考えていた順序である。そのときは3250でD\$とD2\$を入れ替える。

置換基は最初は黄色で表示される(3730)が、全て書き終ったときリターンキーを押すと白に変わる(3790)。黄色の間はまだ訂正が効く("Y"か"y"を押す)。

K2=1とすると、 α -D-glucoseを書く問題となる。置(尚(1)は139号に記載されています)

換基は炭素6, 酸素, 炭素5, 4の順序で書くように指示される。このとき酸素には置換基がないので、上下共ピリオドを押すことになる。

もし methylcyclohexane を書くとする、5つの炭素はメチレンである。このときは"h"を押すとよい。

このプログラムで、縮合環も書くことができる。例を挙げなかったが、分岐炭素のときは"*"を押す。たとえば naphthalene の9位と10位である。

＜新製品紹介＞

高純度金属アルコキシド

金属アルコキシド $M(OR)_n$ は、金属水酸化物の水酸基($-OH$)をアルコキシ基($-OR$; Rは CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 などのアルキル基)で置換した物質です。金属の種類によって多様な物理的性質を有し、水分と容易に反応して水酸化物あるいは酸化物を生成するため、ゾル-ゲル法においては高純度の金属酸化物の出発物質として注目を集めているほか、光ファイバー、薄膜、無機有機複合体などへの応用も期待されます。また、揮発性の高い金属アルコキシドは半導体のMOCVD法にも利用され、先端技術の発展に大きな役割を果たしています。

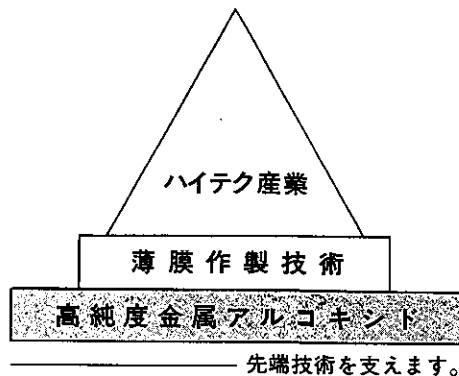
当社の金属アルコキシドはこれらの技術に必要な高純度化合物として、すぐれた純度を有しています。

本製品の詳細につきましては、下記までお問い合わせ下さい。

試薬事業本部学術部 東京03(3663)7631
大阪06 (222)2796

金属アルコキシドは――

- 99.9-99.9999%の純度を差数法によって保証しています。
- Zr, Y, La など23元素64品種を取揃えています。
- MOCVD, ファインセラミックス, 超伝導などにも適しています。
- 関連製品としてジピバロイルメタン金属塩, 有機金属も用意しています。

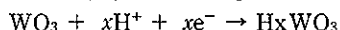


非晶質酸化タングステン着色膜の化学組成

帝京大学 教授 理学博士 三宅 清 司

1. まえがき

酸化タングステン膜のエレクトロクロミズム（着色現象）は、1973年、Deb, および、1975年、Faughnan等により発表されて以来、数多くの研究がなされてきた。¹⁵⁾ また、その着色および消色のメカニズムについても、幾つかの提案がなされている。⁶⁻⁹⁾ 着色のメカニズムは、電解液に接した酸化膜の一つの面から水素イオン(H^+)、あるいは、アルカリ金属イオン(M^+)が、同時に、電極に接した他の面から電子(e^-)が膜に注入され、水素タングステンブロンズ(H_xWO_3)、あるいは、アルカリ金属タングステンブロンズ(M_xWO_3)が形成され、次式のように反応すると考えられている。^{2, 10, 11)}



従来、この x の値は $0 \leq x \leq 0.6$ と幅広い値を持つとされていたが、先に報告したように、筆者等の行った微細結晶からなる WO_3 膜を用いた研究により、 x の値は0.33、すなわち、微細結晶からなる水素タングステンブロンズ膜の化学組成は $H_{0.33}WO_3$ であることが、X線解析により確められた。^{12, 13)}

しかしながら、多くの研究に用いられている酸化タングステン膜は非晶質であって、表示装置への応用に研究の重点が置かれていたため、膜の着色はその初期に限られ、また、注入電荷量当りの着色の度合に多くの関心が払われている。その結果、酸化タングステン膜の電気化学的着色現象における着色の飽和、あるいは、膜の電気化学的、および、光学的定常状態に達するまでの現象に関する研究は行なわれていなかった。

このため、非晶質酸化タングステン膜の着色膜の化学組成、 H_xWO_3 の x の値に関する正確な知識も得られていない。ここでは、非晶質酸化タングステン膜の電気化学的着色は、厚さ350~6000 Åの範囲で、電荷の注入により膜厚の如何を問わず、飽和状態に達し、その状態における化学組成は $H_{0.36}WO_3$ と推定され、微細結晶膜を用いた着色膜の化学組成 $H_{0.33}WO_3$ にほぼ等しい事を示す。

2. 酸化膜の着色と定常状態

酸化タングステン膜の電気化学的着色現象を、膜を流れる電流変化と膜の透過率の減少との両方で同時に測定すると、電流と透過率は、膜の厚さの大小にかかわらず、ほぼ同時に一定の値になる。¹⁴⁾ 図1はその様子を膜を流れる電流密度の時間的変化で示したものである。用いた酸化タングステン膜の厚さは3430~3930 Åで、実験用セルの構成は、以前の報告で示した。¹⁴⁾ 対向電極には0.8mmのスチールワイヤーを使用し、印加電圧は0.1, 0.3, 0.5 Vである。印加電圧が0.3および0.5 Vのときは、電流が定常状態に達する以前に、酸化膜と電解液(1N- H_2SO_4)との境界面より泡が発生し、電流の減少は一樣な変化を示さない。

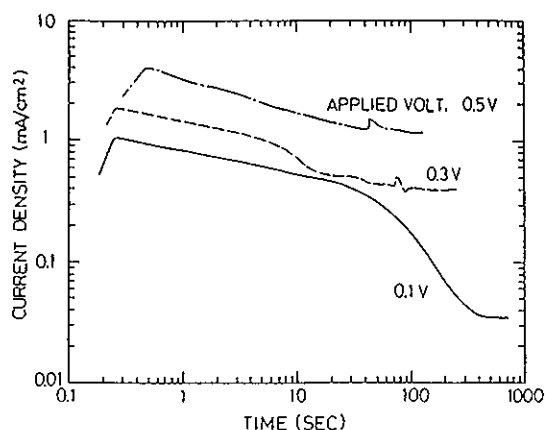


図1. 酸化タングステン膜の着色時間と電流密度との関係；膜厚3430~3930 Å，対向電極はスチールワイヤー。

しかしながら、印加電圧が0.1 Vのときは、図に示すように、電流は一樣に減少し定常状態となり、泡の発生もない。定常状態における電流の大きさは印加電圧には依存するが、酸化膜の厚さには関係せず、ほぼ、一定である。これらの事柄は、印加電圧を適当に選らば、対

向電極の材料にも依存しない。図2は電荷の注入により酸化膜が着色し始め、定常状態に達するまでの様子を、膜厚の異なる三つのセルを用いたものである。

電荷の注入による膜の着色の度合は、初期の光の透過率 T_0 と着色途中の透過率 T との比の対数、すなわち、光学密度で示した。透過率は 0.5μ の波長の光に対する値、セルの印加電圧は 3 V 、使用した酸化膜の厚さは、 1460 、 3900 、および、 $5800\text{ \AA}$ である。図に示した黒の各点は膜の着色が定常状態に達した時の値をあらわし、その時間は、 25 、 50 、および、 65 sec である。なお、対向電極は NESA 膜を用いた。

図に示すように、使用した酸化膜の厚さの如何に拘らず、いづれの膜も注入電荷量がある値になると、着色は一定の値になり定常状態に達する。その状態に達するまでに注入を要する単位面積当りの電荷量は膜厚に依存する。その様子を挿入図に示した。挿入図で、 t_s は膜の着色が定常状態に達するまでの時間、 Q はそれまでに注入された電荷量、また、 I_s は定常状態での電流値である。なお、酸化膜の有効面積は 1.8 cm^2 、また、電荷量はクロムメータ、および、電流対時間のチャートより得たものである。

図3は $530\sim 6200\text{ \AA}$ の各膜厚の酸化タングステン膜からなる各セルを用い、それぞれのセルの膜の着色が飽和状態に達するまで電荷を注入し、得られたセルの透過率と、用いた各セルの酸化タングステン膜の厚さとの関係を示したものである。各セルの対向電極は NESA 膜で、印加電圧は 2.5 V である。また、透過率は波長 0.5μ の光に対するものである。図に示すように、電荷の注入により着色が飽和した膜の透過率は、用いた膜の厚さの増加と共に減少し、膜厚の薄いときは、透過率は、ほぼ、膜厚に比例して減少する。用いた酸化膜が厚いときも、電荷の注入と共に電解液との接触面より酸化膜の着色は徐々に進行し、飽和状態に達したときは、電荷の注入により進行した着色面が基板の透明電極表面に一樣に到達し、酸化膜の全体が均一に着色した事を推測させる。なお、図中、 T_0 は電荷注入前のセルの透過率、また、 T_s は各セルの透過率が飽和に達したときのその値である。

図4は着色が飽和に達するまで電荷の注入された酸化タングステン膜の光学密度とその膜の着色前の膜厚との関係を示したものである。使用した各セルの酸化タングステン膜の厚さは $360\sim 6000\text{ \AA}$ の範囲にあり、対向電極に用いたインジウムおよび鉄は直径 0.8 mm のワイヤー、また、透明導電膜は NESA 膜である。また、印加電圧は、それぞれ、 0.2 V 、 $0.1\sim 0.5\text{ V}$ 、および、 3.0 V である。各

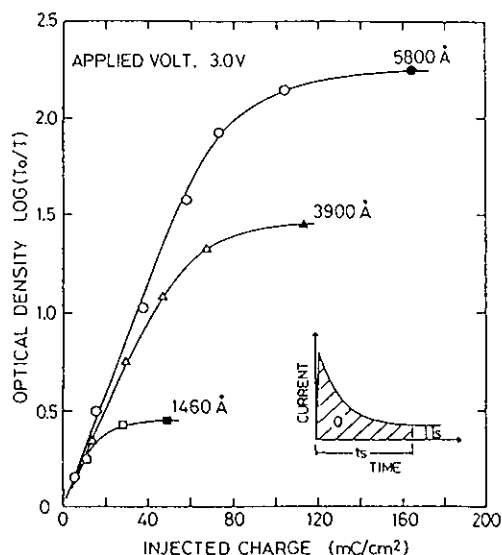


図2. 酸化タングステン膜に注入した単位面積当り電荷と光学密度の関係； t_s は膜の透過率が、 I_s は電流密度が、それぞれ、一定となったときの値。対向電極は NESA 膜。

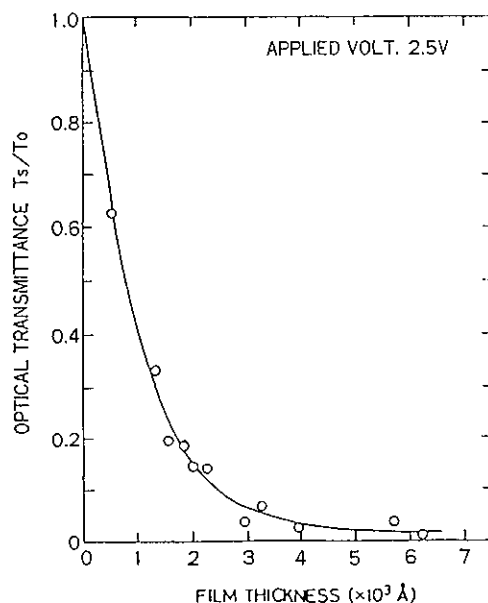


図3. 着色の飽和した各セルの酸化タングステン膜の膜厚と透過率の関係。

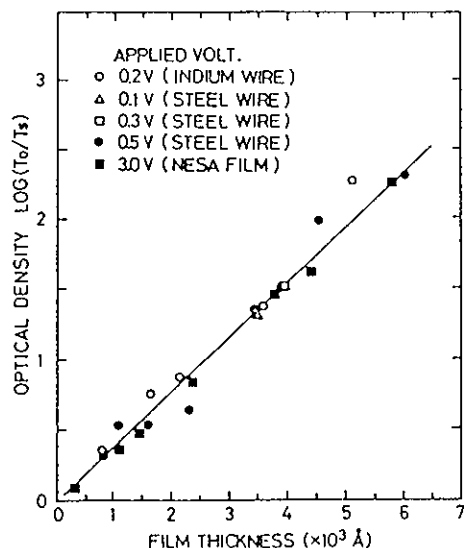


図4. 着色が飽和するまで電荷の注入された酸化タングステン膜の光学密度と膜厚の関係。

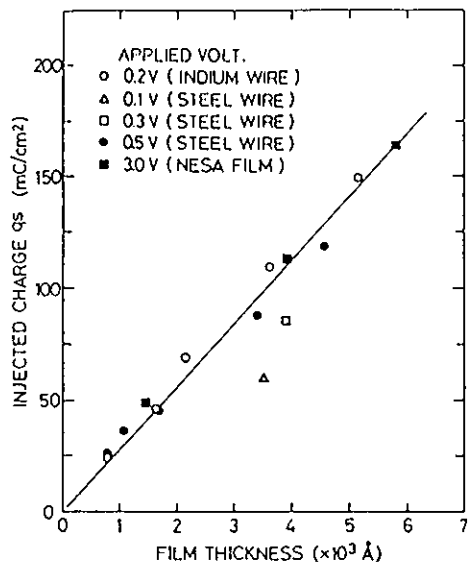


図5. 対向電極材料の異なる各セルの酸化タングステン膜厚と着色が飽和するまで注入された単位面積当りの電荷量との関係。

セルの酸化タングステン膜を重ねた透明電極の形状、大きさ、および、電解液の層の厚さは同一であるが、対向電極は、上に述べたように異なる。にも拘らず、図に示すように、膜の光学密度、 $\log(T_0/T_s)$ は着色の飽和した膜の厚さと比例関係にある。

その比例常数は対向電極の材料の種類や印加電圧にも依存せず、着色した酸化タングステン膜の波長 0.5μ の光に対して一定の値を持つ事が判る。一般に、透明な酸化膜の光学透過率は次式であらわされ、 $T = T_0 \exp(-\mu d)$ 、 μ は吸収係数、 d は膜厚である。着色が飽和した定常状態に達した酸化タングステン膜が均一に着色していると仮定すると、波長 0.5μ の光に対する膜の吸収係数は、計算により $9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であることが判った。

図5は異なる材料の対向電極よりなる種々の膜厚の非晶質酸化タングステン膜からなる各セルを用い、異なる印加電圧の下で着色が定常状態に達するまで電荷を注入した実験結果をまとめたものである。用いた酸化膜の着色前の厚さは $800 \sim 5800 \text{ \AA}$ であって、対向電極は、直径 0.8 mm のインジウム、および、スチールワイヤー、および、NESA 膜の透明電極である。図の縦軸は、各セルの光の透過率が飽和に達するまでに注入された単位面積当りの電荷量、 q_s であって、図2の黒印の各点の電荷量に該当する値である。

図から判るように、膜の着色が飽和するまでに注入された単位面積当りの電荷量、 q_s は膜厚に比例し、用いた対向電極の材料にも依存しない。図に示した結果の中で、スチールワイヤーの対向電極のセルで、印加電圧が 0.3 V と 0.5 V のときは着色の途中で酸化膜の表面から泡が発生し、その他のセルでは泡の発生は観測されなかった。いま、着色が飽和状態に達し、それまでにセルに注入された電荷量 Q が、すべて、膜の中に閉じこめられたと仮定すると、着色の飽和、すなわち、膜が定常状態に達するために必要な単位体積当りの注入電荷量 q_v は酸化膜の厚さに依存せず、その値は $2.8 \times 10^3 \text{ C/cm}^3$ と計算される。

3. 非晶質着色膜の化学組成

非晶質酸化タングステン膜に電気化学的に電荷を注入するとき、図2に示したように、膜厚により決まる電荷量の注入が終ると、着色の濃さは一定となる。この状態で、膜自体への正負の電荷の注入は終り、セルを流れる電流は一定となる。すなわち、この状態になると、さらに電流を流しても、負の電荷は膜の中に溜らず、膜を通過して電解液に接した膜の表面で正イオンと結合し気泡が発生する。

このような現象は、図2の挿入図に示したように、 t_s なる時間で酸化膜への H^+ イオンと電子の注入は終り、それ以後はセルを流れる I_s は一定となり、膜は電気的光学的な定常状態を保ち、着色した此の膜の化学組成も一定になったものと推定できる。微細な結晶からなる酸化膜の場合、このような状態に達した着色膜はX線解析により水素タングステンブロンズであることが判り、その化学組成も $H_{0.33}WO_3$ であることが確かめられている。¹⁵⁾

他方、このような定常状態に達した後のセルを流れる電流 I_s の値は、セルに加えた電圧により異なり、図1に示したように、使用した酸化膜の厚さが、ほぼ、同じであっても、電圧の高いときは、低いときに比べ、その値は大きい。また、膜の厚さが異っても、試料として使用した酸化膜の厚さの範囲では、セルに加えた電圧が同じであるときは、厚さの如何に拘らず、 I_s に相当する電流は、ほぼ、一定である。¹⁶⁾その理由は、着色した酸化タングステン膜の比抵抗は極めて低く、 $10^{-4} \Omega \cdot cm$ の程度であり、^{8,17)}膜の厚さが数 $1000 \text{ \AA}$ のときでも、セルの内部抵抗に比べ、その抵抗は無視できる程度である。このため、膜の厚さによる I_s への影響は観測されない程度となる。

既に述べた実験的事実に基づき、着色した非晶質酸化タングステン膜も、電気的光学的定常状態に達したとき、水素イオンと電子の同時注入により水素タングステンブロンズ $HxWO_3$ が生成されたと仮定する。また、着色の飽和した水素タングステンブロンズが生成されるまでの過程を次のように考える。その一つは、電解液より酸化タングステン膜に注入された水素イオンと、膜の基板の透明電極より注入された電子とは膜の中で結合し水素原子となり、 $HxWO_3$ なる組成のタングステンブロンズの形成に寄与する。他の一つは、タングステンブロンズの形成に寄与しない電荷の移動であって、電解液と膜の境界面で、液中の水素イオンと結合する膜中の電子流がある。膜の着色が進行している間は、前者に基づく電流は次第に減少し、定常状態に達して零となる。後者に基づく電流は次第に増加し、定常状態に達したとき I_s の値になると考えられる。

そこで、図2の挿入図にある I_s なる電流がセルに電圧を印加したときから流れ始めると仮定し、 I_s による電荷量を差し引き、単位面積当り注入された着色に寄与した有効電荷量を求め、図2の関係と同様、示した三つの試料につき、光学密度と注入された単位面積当りの有効電荷量 q_e との関係を示すと図6のようになる。 Q_e の量は図6の挿入図に示した通りである。図から明らかなように、このような仮定のもとで、光学密度の増加率は、着色の初期においては膜厚に関係せず、単位面積当り注入

された有効電荷量 q_e に比例することが判る。

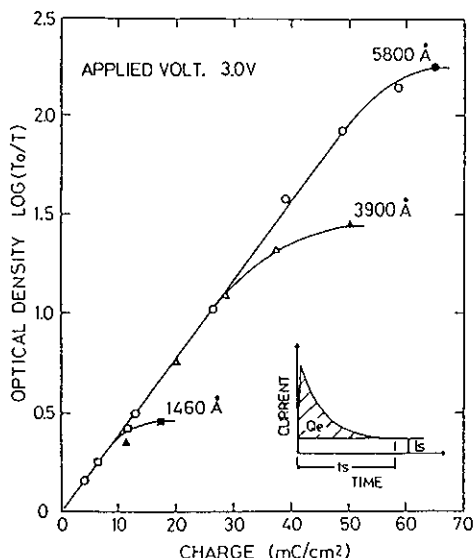


図6. ドリフト電流 I_s を除いた電流から計算した単位面積当り注入された電荷量と光学密度との関係; 対向電極は NESA 膜。

図7は着色が定常状態に達するまでに注入された単位面積当りの有効電荷量とその酸化タングステン膜の厚さを用い計算した各試料膜の単位体積当りの有効電荷量 q_{ev} とそれぞれの試料酸化膜の膜厚との関係を示したものである。各セルに使用した酸化タングステンの膜厚、対向電極の材料、および、印加電圧は、それぞれ、セルにより異なるが、図に示したように、単位体積当りの有効電荷量 q_{ev} は、セルの酸化タングステン膜の膜厚、構造、その他には依存せず、ほぼ一定である事が判る。その値は、スチールワイヤーを対向電荷とし、 0.5 V の電圧を印加したセルを除き、 $1.03 \sim 1.20 \times 10^3 \text{ C/cm}^3$ である。

図に示すように、対向電極にスチールワイヤーを使用したセルであっても、印加電圧が 0.1 V のときと、 0.5 V のときでは q_{ev} の値は異なり、 0.5 V の電圧を印加し着色したときの膜厚の異なる各セルの q_{ev} の値は約 $5.7 \times 10^2 \text{ C/cm}^3$ で、酸化タングステンの膜厚には依存しないが、他のセルの q_{ev} の値より小さい。これらのセルは着色の際、電気的光学的定常状態に達する以前に、電解液と酸化タングステン膜の境界面より泡が発生するのが観測された。しかし、これらのセルを除くすべてのセルでは、定常状態に達するまでは泡の発生は見られず、その後、初めて気泡の発生が観測された。したがって、スチールワイヤーを対向電極としたセルで、 0.5 V の電圧を印加し着色

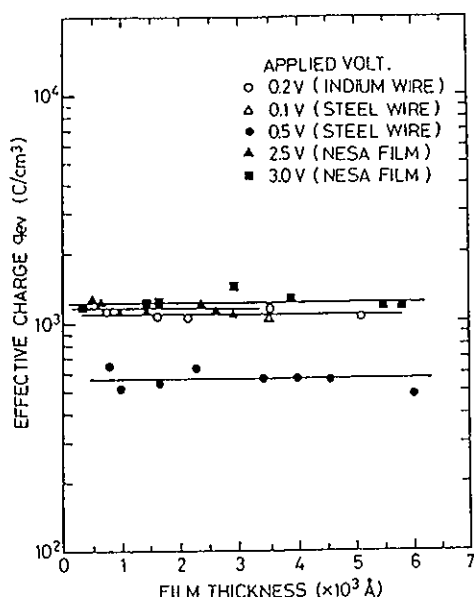


図7. 酸化タングステン膜の着色が飽和するまで注入した単位面積当り有効電荷量とその膜厚より計算した単位体積当り有効電荷量と各セルの膜厚との関係。

する場合は、 Q から I_s による注入電荷量を差引き有効電荷量とする仮定は不適当と云える。

さて、図7の示す事柄は次のように考える事が出来る。すなわち、酸化タングステン膜の膜厚が $350 \sim 6000 \text{ \AA}$ の範囲では、その電気的光学的着色は、着色の条件が適当であるとき、定常状態に達し、その状態を得るため膜に注入を必要とする単位体積当りの有効電荷量は膜の厚さに関係せず一定であり、その値は $1.03 \sim 1.20 \text{ C/cm}^3$ である。膜が定常状態に達するまでは、電解液より水素イオンが、対向電極より電子が、酸化膜の中に注入され結合し水素原子となる。ついで、膜の中の水素の濃度は一定に達し飽和する。その結果、酸化タングステン膜は H_xWO_3 の組成を持つ水素タングステンブロンズ膜となる。

初めに述べたように、水素タングステンブロンズは H_xWO_3 ($0 < x < 0.6$) の化学組成を持ち、 Na_xWO_3 ($0 < x < 1$) と類似した物理的性質を示す。¹⁷⁾ その電気伝導度は金属的であり、結晶構造は立方晶の酸化レニウム、 ReO_3 に似たものである。そこで、着色の飽和した状態にある非晶質酸化タングステン膜は水素タングステンブロンズよりなり、歪みのある ReO_3 構造ユニットセルを持つと仮定し上の単位体積当りの有効電荷量 q_{ev} を用い x の値を求めると、その値は 0.36 となる。

この値は、先にX線解析により確かめた電気的光学的定常状態にある微細結晶よりなる着色した酸化タングステン膜が $H_{0.33}WO_3$ の化学組成を持つ水素タングステンブロンズの x の値、 0.33 とほぼ一致する。したがって、非晶質酸化タングステン膜を H_2SO_4 電解液を用い電気化学的に着色し電気的光学的定常状態としたとき、その膜は水素タングステンブロンズとなり、さきに述べた仮定の下でその化学組成は $H_{0.36}WO_3$ であると推定できる。

4. おわりに

これまで行った酸化タングステン膜の電気化学的着色現象に関する研究で、その膜厚が数 $1000 \text{ \AA}$ までの範囲であれば、電解液に硫酸水溶液を用いるとき、着色した膜は水素タングステンブロンズからなることはほぼ確かである。この研究で示したように、極めて粗い仮定を設けて計算しても、膜の構造、膜厚の大小には関係せず、着色が定常状態になったとき、膜の中での水素原子の濃度は一定である。云いかえると、化学組成を示す H_xWO_3 の x の値はほぼ一定である事になる。上のような仮定をしたときは、組成は $H_{0.36}WO_3$ となった。

参考文献

- 1) S. K. Deb, Philos. Mag. 27, 801(1973).
- 2) B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and P. M. Heyman, RCA Rev. 36, 177(1975).
- 3) I. F. Chang and W. E. Howard, IEEE Trans. Electron Devices ED-22, 749(1975).
- 4) I. F. Chang, B. L. Gilbert, and T. I. Sun, J. Electrochem. Soc. 122, 955(1975).
- 5) K. Yamanaka, J. Appl. Phys. 54, 1128(1983).
- 6) H. N. Hersh, W. E. Kramer, and J. H. McGee, Appl. Phys. Lett. 27, 646(1975).
- 7) V. Dallacasa, M. Manfredi, and G. Schianchi, Thin Solid Films 91, 1(1982).
- 8) B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and M. A. Lampart, Appl. Phys. Lett. 27, 275(1975).
- 9) T. C. Arnoldussen, J. Electrochem. Soc. 128, 117(1981).
- 10) B. Reichman and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc. 126, 583(1979).
- 11) B. Reichman and A. J. Bard and D. Laser, J. Electrochem. Soc. 127, 647(1980).
- 12) K. Miyake, et al, J. Appl. Phys. 55, 2747(1984).
- 13) 三宅清司, "The Chemical times" 関東化学 K. K. No. 4, 82(1990).
- 14) H. Kaneko, K. Miyake, and Y. Teramoto, J. Appl. Phys. 53, 4416(1982).
- 15) H. Kaneko, et al, J. Appl. Phys. 57, 2526(1986).
- 16) 三宅清司, "The Chemical Times" 関東化学 K. K. No. 4, 82(1988).
- 17) P. J. Wiseman and P. G. Dickens, J. Solid State Chem. 6, 374(1973).

くすりの文化交流 (19)

—ムラサキのエピソード—

日本薬史学会 薬学博士 根本 曾代子

天帝の座・紫微星の伝説

古代の日本文化の形成に少なからず影響を及ぼした古代中国の天文学によると、北極星座の中樞を占める紫微星(紫微宮)を、天帝の座としたといわれる。

紫微宮の由来は、170個の紫微垣に囲まれた星座の中央に天帝が守護されているという伝説による。紫は天帝のみならず、古代の帝王の権力を象徴する高雅な色として重用された。

古代文化の真理

592年に即位された推古天皇は、英邁な20歳の聖徳太子を摂政に任じて、文化国家の建設に力を注いだ。太子は宇宙の真理を体得して仏教を創めた釈迦に傾倒して、建国の方針を仏教の理念に徹した。

古代国家の通有性として、人力の及ばざる宇宙の厳粛な法則の現象に畏怖して、独自の宗教観と政治、経済、医療、文化面が混在する国家体制が定着した。

21歳の太子は、海運による大陸との文化交流の地理的条件から、文化国家の政庁を兼ねる四天王寺を地の利を得た難波(大阪)に建立した。

太子は本務の政治改革のかたわら、路傍に溢れる貧しい病者救済に力を注ぎ、収容するために癪病院、施薬院、悲田院(孤兒院)、敬田院(老人ホーム)を建設するとともに、施療の薬剤を自給する施設として、寺内に薬園を設置して、薬草の栽培の指導に努めた。日本の薬園の起原と伝えられている。

その間、百濟から暦法、天文、地理などの先行文献が献上されるとともに、日本から隋へ使者が派遣されるなど、日本文化形成の機運が高まった。

紫色の推移

推古天皇の11年(603)、太子30歳の年に、初めて冠の色によって位階を示す冠位の制を定めた。すなわち、徳冠、仁冠、礼冠、信冠、義冠、智冠の6冠を基に、さらに区別して12階級を制定した。

色は冠、服とともに、最高位の徳冠を紫で表現した。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。

その後しばしば制度が改定されたが、紫は常に最高位を象徴する色調として、臣下には特例を除いては、使用を禁じられた高貴の色として、いわゆる「禁色」の特権を誇っていた。

宮廷用の紫染料となる紫草の栽培管理も厳重を極めたと思われる。万葉集(759)にも近江路に紫草の栽培地があったことが詠まれている。

紫草の染料となる部分は、暗紫色を呈した細長い根の部分で、「紫根」と称した。紫根で染色する場合には、色彩を鮮明にする秘法として、適切な媒染剤が必要であった。古代人の知性と経験によって、樺の葉や枝を焼いて灰にしたものが、最も効果的であることを知っていた。

3世紀頃に中国最初の薬物書として編纂された「神農本草經」の原本は散逸したが、後世の伝本によると、紫草の根、すなわち紫根は薬用に供する両面性を持っている。

ところで、天平勝宝8年(756)、光明皇太后が聖武天皇の七七日に遺愛の御物とともに、施薬用の薬物60種を奈良東大寺の大仏(毘盧遮那仏)に寄進された。

薬物の記帳の中に、紫雪13斤15両が併記されている。60種の薬物は漢薬や南方産などの貴重な舶来薬品で皇室専有であった。すでに消費されていたものも多く、紫雪もその一例であるが、1200年を経て現存する例えば、桂心、厚朴、大黃その他、今でも使用に堪える優良品種であることは、戦後、朝比奈泰彦博士を主班とする科学調査によって確認された。

紫雪は製剤で、紫色を呈しているが、紫根は配合されておらず、漢代に流行した不老長寿の仙薬の一種と思われる。先を争って費消されたに違いない。処方は、黄金、石膏、寒水石、滑石、慈石、犀角、羚羊角、青木香、沈香、玄参、升麻、甘草、丁子、朴消、消石、麝香、朱砂を調合して製した紫色の散薬といわれる。

近年まで金沢の老舗で秘薬として製造されていたようであるが、原料が高価な上に、秘伝の製法も複雑で時代

の流れに合わなくなったと思われる。

さかのぼって、桓武天皇が平城京（奈良の都）から、平安京（京都）へ遷都されたのは、延暦13年（794）であった。平安京の皇居であった京都御所の大内裏の正殿を、紫宸殿と称した由緒も、天帝の紫微宮に由来すると思われる。歴代の天皇が京都御所の紫宸殿で即位の大礼を行われた慣例も、昭和天皇の盛典で終極を告げられたのも、時代の転換の象徴にほかならない。

紫根の色素と薬効

江戸中期になると、町人の経済事情が豊かになり、紫色であった高貴な紫色へのあこがれから、江戸紫が一世を風靡する流行色に発展した。

娯楽機関も少なかった当時は、歌舞伎は大きな魅力であった。特に人気役者が華やかな衣裳で、歌舞伎十八番の当時のプレーボーイの助六に扮し、頭には華美な紫ちりめんの粋な鉢巻き姿で大見得を切ると、観客の声援がわき起った。

この扮装は、紫の鉢巻きが頭痛の妙薬をかねた薬屋の陰の演出効果も大いに功を奏した。

紫草の根を乾燥した紫根 *Lithospermum Radix* は、漢方では、解熱、解毒薬として煎服する。外用薬としては、肉芽の発生を助ける作用があるので、紫根を主剤にした軟膏・紫雲膏は、腫瘍、火傷、凍傷、湿疹など適用範囲が広い。

紫根の母植物は、ムラサキ科のムラサキ *Lithospermum erythrorhizon* Siebold et Zuccarini または同属近縁植物である。

ムラサキは約60cmの多年生草本で、夏に白色の総状花が開花する。紫根は中国名であるが、紫を“ムラサキ”と和名をあてたのは、朝鮮語の *Pora saki* に基因するとの説がある。

「神農本草経」の伝本によると、紫根の栽培は、薬用と染料の用途によって、産地を区別している点が注目される。地質や気候などの天然現象の差異によって、品質に影響を及ぼすため、適地の選択を重視した古代人の知性は特筆に値する。

すなわち、山野に自生する品種は薬用に適するが、染料には栽培品を用いるという。日本でもこの方法を踏襲して、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”を採取した。これを“南部紫”と称して、江戸の薬種問屋で取引された。

紫根の薬効から、民間薬として伝わる応用範囲も多岐にわたっている。たとえば、紫根染めの腹巻は胃腸患者によいとか、紫根染の肌着や寝具類を常用すれば、風邪にかからぬとか、保寿の効があるなどとして、還暦祝な

どに紫根染めの寝具を贈る風習があった。しかし正真正の紫根染めでなければ意味がない。

紫根の色素成分の研究は、約70年前に黒田チカ理学博士によって、シコニン、アセチルシコニンの2種が分離され、化学構造も証明されている。

紫根の成分は近年さらに研究が進み、新しい成分が分離されるとともに、色素が揮散しやすいことなどの未知の成分も開発された。これは紫色素が退色しやすい短所につながるわけであるが、反面、色素の薬効成分が患部の吸収を可能にする長短相補う両面を持っている。

こうして薬効と染料の有用性を併有する伝統の紫根の特性も、科学の進歩とともに分化される運命にあった。昔ながらの天然色素独特の優雅な紫は、量産する合成染料と一線を画して、独自の境地を拓いている。

西洋ムラサキ・モーブの発見

天然色素から合成染料に転換する端緒となったアニリン紫 *aniline purple*・モーブ *mauve* の最初の発見者となったのは、イギリスの化学者パーキン *Sir William Henry Perkin* (1838~1907) であった。

パーキンの父は、ロンドンでささやかな化学工場を経営していたので、そのような環境の中で成長した彼は化学に深い関心を寄せていた。15歳になると、ロンドンの最高化学教育機関である、ロイヤル・カレッジ・オブ・ケミストリーに入学を許可された。最年少であったが、力量は先輩にゆずらなかった。



A. W. von Hofmann

校長のホフマン *August Wilherm von Hofmann* はドイツ人で当年35歳で王室の信望が厚く、学生の尊敬を一身にあつめた篤学者であった。

8年前ドイツのギーゼン大学の助教授時代に、石炭タールから医薬品、染料の製造原料となる芳香化合物の母体となるベンゼンを発見して、有機化学者の地位を不動のものにした。その功績が認められて、リービッヒ教授の推薦で、ロンドンに新設された王立化学カレッジの名誉ある初代校長に就任したのであった。

校長ホフマンは、イギリス王室をはじめ、各界識者の信頼に応えて、人材の育成と化学振興に力を注いだ。

パーキンはホフマンの厳しい指導を受けて実力は上達し、研究に熱中していた。自宅に実験室を造って研究に没頭し、実力の蓄積に励み3年が経過した。

18歳になったパーキンは、キニーネの合成実験中、図らずも未知の紫色の結晶を得た。胸を躍らせながら、絹や毛の染色状態を入念に試験して、アニリン紫の合成を確認する結論に達した。

彼はとっさに、この画期的な発見をホフマン校長に報告する措置を取らなかった。いち早く「モーブ」mauve（モーベイン mauvein）と命名するや否や、特許登録を完了する早業を演じた。あるいは背後に父の指し金に踊らされたかもしれない。

憶測は別としても、18歳の天才化学者パーキンがアニリン合成染料の最初の発見者として、ドイツに比肩するイギリスの化学の名誉のために、計り知れない貢献をしたことになる。

パーキンは時を移さず、父や兄の協力を得て、ロンドン市外に染料工場を建設して、アニリン染料1号・モーブの製造に着手した。これがイギリスにおける合成染料の工業化の出発点となった。

この画期的な壮挙は、これまで化学工業においてはドイツに追隨したイギリス工業界の奮起をうながし、合成染料工業の発展にみちびいた。

1862年（文久2年）ロンドンで万国博覧会が開催されたのを機に、化学奨励に関心の深いビクトリア女王は、

イギリスの誇るモーブで染めた紫色の清麗なドレスの装いで来場して、満場の喝采と感動を呼んだ。会場には来賓として各国の代表が招かれたが、日本からも日英通商条約批准の幕府の使節が袴姿の礼装で列席して衆目をあつめた。

英国女王自らモーブで染めた礼装の宣伝は反響を呼び、各国研究者がアニリン染料の合成研究にしのぎを削る活況を呈した。

こうした学界の風潮に刺激されたドイツ国民の間で、パーキンの恩師であるロンドン王立学校校長ホフマンに対する厳しい非難の矢が向けられた。

学問に国境はない

ドイツの化学者、ホフマンは20年間、ロンドンの王立化学カレッジの校長として、パーキンを初め多くの化学者を育成し、イギリスの化学工業発展に力を惜しまなかった。真理を探究する化学者は、国境を超越して宇宙の法則を究明する使命感に余念がなかった。

ホフマンは信念を全うしたイギリスでの生活に悔いはなく、「学問に国境はないが、学者には祖国がある」との理念から、イギリス王室の20年間の厚遇を謝して、1865年ドイツに帰国の途についた。

ベルリン大学化学科教授に就任したホフマンは、人材を育成し、母国の化学興隆に粉骨して、名誉挽回の責務を負わされていた。当時のベルリン大学には化学実験の設備がなく、単なる講義に終始していた。ホフマン教授は大学当局に化学実験の重要性を力説して、完備した実験室の新設に力を注ぎ、厳しい実験指導とともに識見豊かな人材育成に没頭した。

就任2年後、ドイツ化学会を創立し、初代会長に就任して、会誌・Berichteを創刊した。ホフマンが20年前に発見したベンゼンの構造式を明らかにした盟友のボン大学教授ケクレと協力してアニリンソーダ会社を創業し、ドイツの化学工業の基礎を築いた。

せるのも秋の奏でる独得の雰囲気かもしれません。

さて今回は色々バラエティーに富んだ内容の記事を掲載できました。夫々関係のあるお仕事をされている皆様方にとっては、興味をもって読みいただけるものと考えております。本年はこれが最後の発行になりますが、来年も宣敷くお引立をお願い申し上げます。〈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) 3279-1751

編集責任者 松田 三郎 平成3年10月1日発行