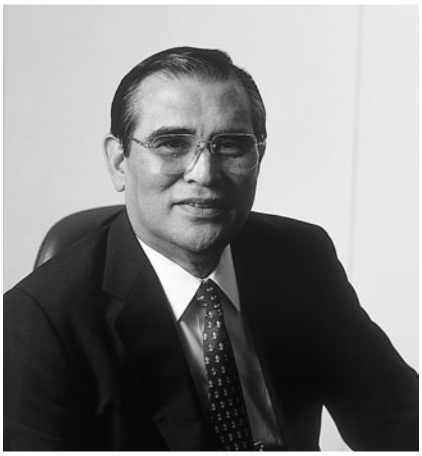
THE CHEMICAL TIMES

KANTO CHEMICAL CO., INC.

2006 No.1（通巻199号）　ISSN 0285-2446

| | | |
|---|---|---|
| 新年を迎えて | 代表取締役社長　野澤　俊太郎 | 2 |
| マンガン（III）に基づくアルケン類のペルオキシ化反応 | 西野　　宏 | 4 |
| 有機EL素子に用いられる燐光材料　－燐光材料の合成法の現状と課題－ | 今野　英雄 | 13 |
| 新・私の古生物誌（1）　－太古の海のギャング、ウミサソリの話（その2）－ | 福田　芳生 | 18 |
| ドイツの切手に現れた科学者、技術者達（12）　アルブレヒト・ダニエル・テーエル | 原田　　馨 | 22 |
| 編集後記 | | 24 |

# 新年を迎えて



代表取締役社長　野澤　俊太郎

新年あけましておめでとうございます。

ケミカルタイムズの読者の皆様、ならびにご執筆の先生方におかれましては、さぞかし良いお正月をお迎えになられたことと心よりお喜び申し上げます。

昨年は、年明け直前の超大型スマトラ沖地震（M9）、想像を超える破壊力に震撼とする心の内も癒えた頃、盛夏も過ぎやらぬ8月下旬には、米国で史上最悪の被害とされる大型ハリケーン・カトリーナが襲来し、また国内でも例年になく多くの台風が矢継ぎ早に通り過ぎるなど、地球規模で進行している重大な気象変化が危惧される酉年でもありました。21世紀の戌年の新年を迎え、是非にも無事で明るい年となるよう期待しています。

長期におよぶ低成長経済を経て、底離れから回復局面へと緩やかに転じた昨年は、愛・地球博（愛知万博）の開催、2年半ぶりとなるスペースシャトル「ディスカバリー」の打ち上げ、日本人宇宙飛行士野口聡一さんの無事帰還など、国民の間にもほのぼのと未来を語り合える明るい出来事にも恵まれました。

わが国の経済情勢では、政府の景気月例報告でも「設備投資や個人消費などの内需を中心に景気は回復を続けている」とし、回復色が一段と高まり企業業績が好転するとの見方ではありますが、エネルギー消費拡大による需給関係の変化やカトリーナによる影響から、原油価格は70ドルを突破するに至り、連鎖的なコスト増など先行きを懸念すべき個々の問題もござ

います。また1ドル120円台まで進んだ円安の後押し、そして会計ビッグバンによる内外資金の活発な運用に支えられ、日経平均株価も5年ぶりに15，000円台を回復、デフレ脱却も視野に入り企業業績に好転の兆しが伺えるとはいえ、実感的には業界、業種により個々の悩ましい問題を抱えつつまだら模様を示しながら推移していくように思われます。

弊社は、一昨年11月、60周年を契機に決算日を3月31日とし、関東化学ホールディングスを中心とする関東グループの総合展開力の強化、技術力と総合力の結集、CSRの取組み強化、将来を見据えた投資の断行、海外戦略の展開らの方針を掲げ、社員一丸となり展開してまいりました。長年のやり方・考え方に囚われず、発想の転換を図り、新しいものに挑戦していこうとする新たな時代への心構えでもあります。「我々は未来を考え、新しいものへの挑戦を図り、社会に対し積極的に貢献する」と掲げた弊社の経営理念は、社会的責任を形にしていくCSR活動の精神にもよく一致しており、これをより具体的な活動で展開するためにも、むしろ積極的に導入するに至りました。

科学の進歩を支える化学薬品メーカーとして、最上の品性と、最高の権威と、最大の努力をもって業界の先駆者たる誇りを持ち、常に行動規範を守り行動します、というCSR行動規範を決意とし、社員一同取り組む所存です。

個別には、次の通りです。

① 社会的責任の自覚
② コンプライアンスの徹底
③ 信頼される製品の安定供給
④ 環境保全活動の推進
⑤ 保安防災の徹底
⑥ 化学物質の悪用防止
⑦ 公正な取引の推進
⑧ 働き易い職場作り
⑨ 地域社会との交流
⑩ 情報開示

これらを規範に織り込み、総力を結集し新たな年にチャレンジいたします。

皆様におかれましても、この一年が光輝に満ちた幸多い年でありますよう祈念し、新年のご挨拶といたします。

# マンガン(III)に基づくアルケン類のペルオキシ化反応

*Manganese(III)-Based Peroxidation of Alkenes*

熊本大学　理学部理学科　反応化学講座　教授　**西野　宏**

HIROSHI NISHINO

*Kumamoto University, Faculty of Science, Department of Science, Professor*

## 1．はじめに

マンガンは2価、3価、4価の酸化状態を経ながら、生体内では電子移動型の各種酸化還元反応にうまく利用されている[1)]。また、光合成系のようにマンガンは鉄や銅と同様に、酸素分子のキャリヤーとしても使われている。このように、マンガンは酸素分子と特異的に反応する性質を持っている。

酢酸マンガン（III）・2水和物、Mn（OAc）$_3$・2$H_2O$は、酢酸を除いて有機溶媒には溶けにくい。水と接触させると不均化反応を起こし、Mn（II）とMn（IV）に分解してしまう。また、酢酸溶媒でも熱酢酸でなければ溶けない。均一系になる沸騰酢酸中で有機化学反応にMn（OAc）$_3$を用いると、電子豊富な基質からの一電子移動型酸化反応と、酢酸配位子の酸化により生成されるカルボキシメチルラジカル、・$CH_2COOH$のラジカル型酸化反応が競争的に同時に起こる（図1）。従って、反応制御が難しく、反応は大変複雑となるため、Mn（OAc）$_3$を用いる反応は有機合成的に有用とは必ずしも言えない。唯一、アルケン類からの$\gamma$-ラクトンの合成のみが有用であった[2,3)]。しかし、その後、いろいろな工夫がなされ、天然物の合成にも使われるようになった[4,5)]。

それに対して、（2,4-ペンタンジオナト）マンガン（III）、Mn（acac）$_3$は有機溶媒中で極めて安定に存在する。し

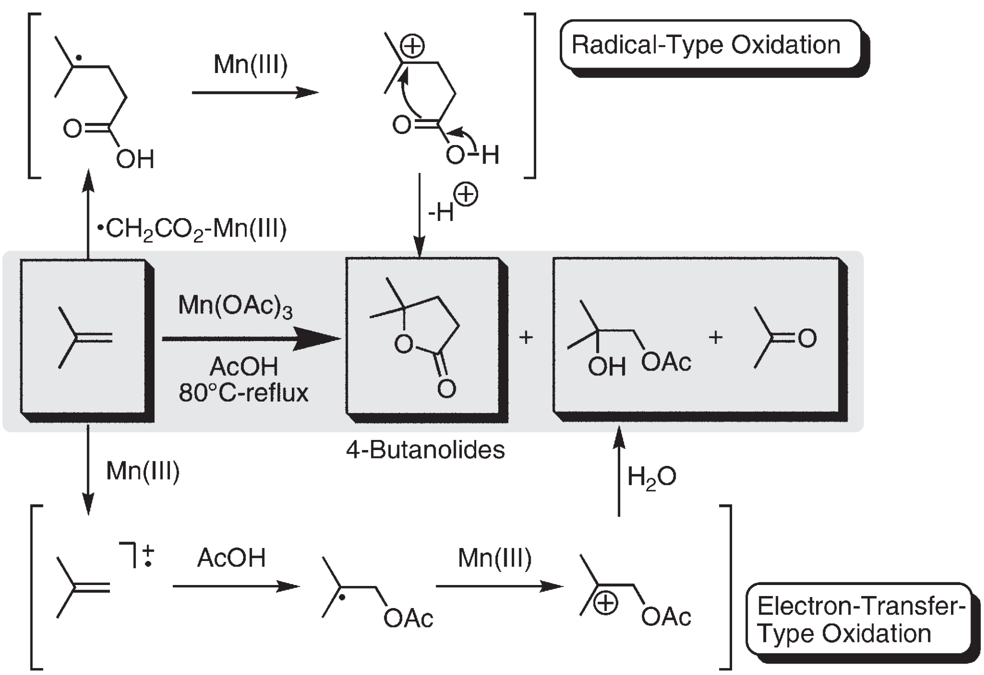



図1 Mn（OAc）$_3$によるアルケン類の酸化ーラジカル機構と電子移動機構

かし、配位性溶媒(プロトン性溶媒)中では溶媒分子との配位子交換反応を起こす(置換活性)。特に、酢酸溶媒中では酸化還元を伴って速やかに配位子交換反応が起こることを見いだした[6)]。もし、1電子酸化を伴って配位子交換反応が起これば、配位子の炭素ラジカルが形成される。従って、その炭素ラジカルを利用した新しい炭素−炭素結合形成反応の開発が可能であると考えられた。Mn(acac)$_3$の有機化合物に対する酸化力はMn(OAc)$_3$ほど強くはない。しかし、Mn(OAc)$_3$とは違って、室温でほとんどすべての有機溶媒に溶けて均一となる。そこで、Mn(acac)$_3$を使ったアルケン類との反応を空気下室温で行ってみたところ、偶然にも1,2-ジオキサン生成反応(エンドペルオキシ化反応)を発見することができた[6-8)]。ここでは、Mn(acac)$_3$を用いるアルケン類からの1,2-ジオキサン類の生成をきっかけに、Mn(OAc)$_3$-1,3-ジカルボニル化合物系を用いるアルケン類のペルオキシ化反応へと発展できたので、それらを紹介する[9)]。

## 2. Mn(acac)$_3$を用いる1,2-ジオキサン類の生成

反応は実に簡単で、酢酸を入れたナス型フラスコにアルケン1とMn(acac)$_3$を1:1のモル比で加え、蓋をせずに空気中室温で12時間攪拌するだけである。反応後は溶媒を留去し、水で処理すると、結晶性の1,2-ジオキサン-3-オール2が得られる(図2)。構造決定は最終的にX線単結晶解析で行った。その結果、酸素−酸素結合距離は1.470Åであり、これまでに報告されたエンドペルオキシド類のそれとほぼ同じ値であった[10)]。

その他のアルケン類と同様の反応を行ったところ、図3に示す結果が得られた[8)]。1,1-二置換アルケン類との反応では、相当する1,2-ジオキサン-3-オール類を高収率で与えた。しかし、脂肪族末端アルケン類やシクロアルケン類ではさほど良い結果を与えず、反応は複雑となった。また、生成物の官能基について、反応の組み合わせによりアルケン類はいろいろ変えることが可能であるが、配位子である2,4-ペンタンジオンに由来する3位のメチル基と4位のアセチル基は変えることができない。

そこで、マンガン(III)錯体は溶液中で容易に配位子を交換する性質(置換活性)があることに着目し、室温では酢酸にほとんど溶解しないMn(OAc)$_3$と2,4-ペンタンジオンを酢酸中で混ぜてみた。結果として、Mn(OAc)$_3$はマンガン(III)−2,4-ペンタンジオンエノレート錯体として徐々に酢酸中に溶解することを見いだした。このことは反応系中で新たに生成したマンガン(III)−2,4-ペンタンジオンエノレート錯体が、Mn(acac)$_3$の反応と同様に空気下室温でエンドペルオキシ化反応を引き起こすことを示唆した。

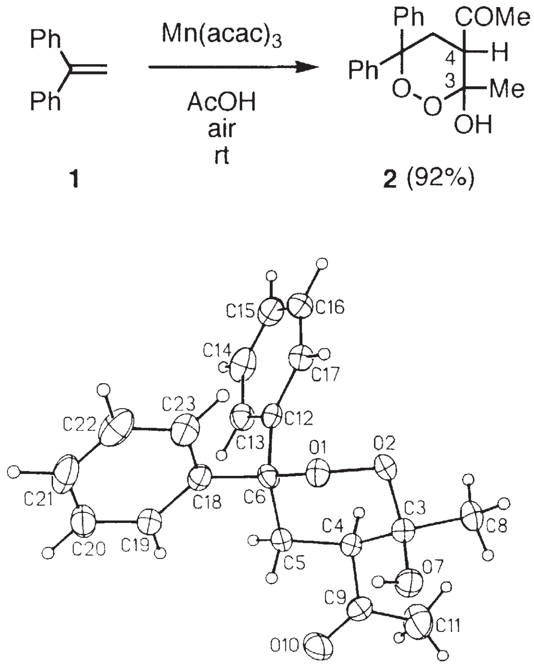



図2 アルケン1とMn(acac)$_3$の反応による1,2-ジオキサン-3-オール2の生成とそのX線単結晶構造

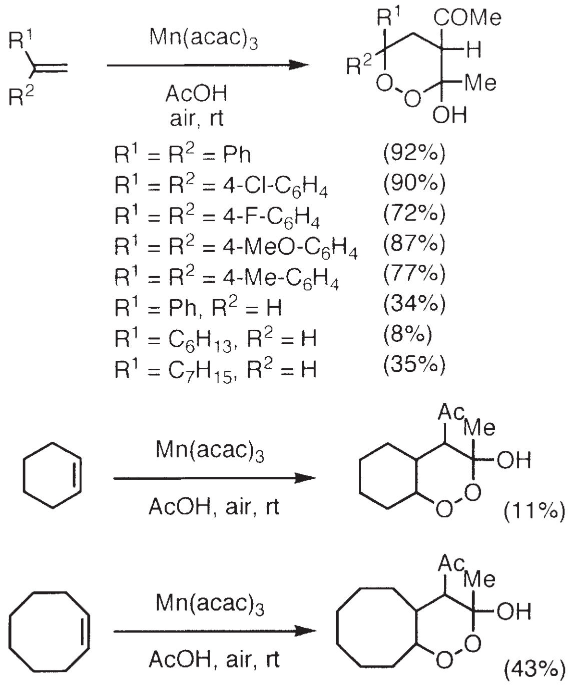
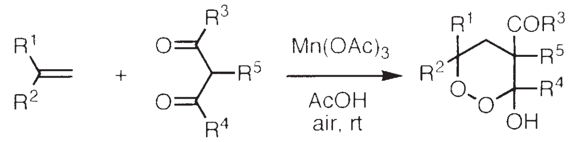



図3 Mn(acac)$_3$によるアルケン類のエンドペルオキシ化反応

## 3. Mn(OAc)₃−1,3−ジカルボニル化合物系を用いる1,2-ジオキサン類の合成

アルケン類と2,4-ペンタンジオンを酢酸に溶かし、アルケン類に対して1当量のMn(OAc)$_3$を加え、Mn(acac)$_3$の時と同様に空気下室温で撹拌した。Mn(OAc)$_3$はすぐには溶けないが、1時間ほど撹拌すると酢酸に溶け、反応溶液はコーヒー色となった。反応基質によって異なるが、約12時間でアルケンは消費されて反応は終了した。Mn(acac)$_3$の時と同様の後処理を行ったところ、同様の1,2-ジオキサン-3-オール類が得られた。アルケン類と1,3-ジカルボニル化合物との幾つかの反応例を図4に示す[8,11]。

これによって、2,4-ペンタンジオンのかわりにいろいろな1,3-ジカルボニル化合物の使用が可能となり、いろいろな種類の官能基を1,2-ジオキサン骨格に導入できるようになった。環状1,3-ジカルボニル化合物をこの反応系に用いると、二環性のジオキサン類が収率よく生成した[12]。また、1,3-シクロペンタンジオンを用いると、アルケン類と1:2で反応したビスジオキサン類が得られた[12]。$\beta$-ケトエステル類とアルケン類の同様の反応でも、高収率で相当する1,2-ジオキサン類が生成した(図5)[13]。さらに、スルフィニル基、スルホニル基やホスフィノイル基を持った活性メチレン化合物との反応でも、相当する1,2-ジオキサ




$R^1 = R^2 = Ph, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (81%)
$R^1 = R^2 = Ph, R^3 = R^4 = R^5 = Me$ (71%)
$R^1 = R^2 = Ph, R^3 = R^4 = Me, R^5 = Et$ (88%)
$R^1 = R^2 = Ph, R^3 = Me, R^4, R^5 = \text{-}(CH_2)_4\text{-}$ (67%)
$R^1 = R^2 = R^3 = Ph, R^4 = Me, R^5 = H$ (43%)
$R^1 = R^2 = 4\text{-}BrC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (83%)
$R^1 = R^2 = 2\text{-}MeOC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (78%)
$R^1 = Ph, R^2 = 4\text{-}ClC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (91%)
$R^1 = Ph, R^2 = 4\text{-}BrC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (67%)
$R^1 = Ph, R^2 = 4\text{-}FC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (95%)
$R^1 = Ph, R^2 = 4\text{-}MeC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (90%)
$R^1 = Ph, R^2 = 4\text{-}MeOC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (74%)
$R^1 = Ph, R^2 = 2\text{-}MeOC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (89%)
$R^1 = Ph, R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (73%)
$R^1 = 4\text{-}ClC_6H_4, R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (53%)
$R^1 = 4\text{-}FC_6H_4, R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (42%)
$R^1 = 4\text{-}MeC_6H_4, R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (46%)
$R^1 = 4\text{-}MeOC_6H_4, R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (40%)
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (20%)
$R^1 = 4\text{-}BrC_6H_4, R^2 = 4\text{-}ClC_6H_4, R^3 = R^4 = Me, R^5 = H$ (44%)

図4 Mn(OAc)$_3$-1,3-ジカルボニル化合物系を用いる1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

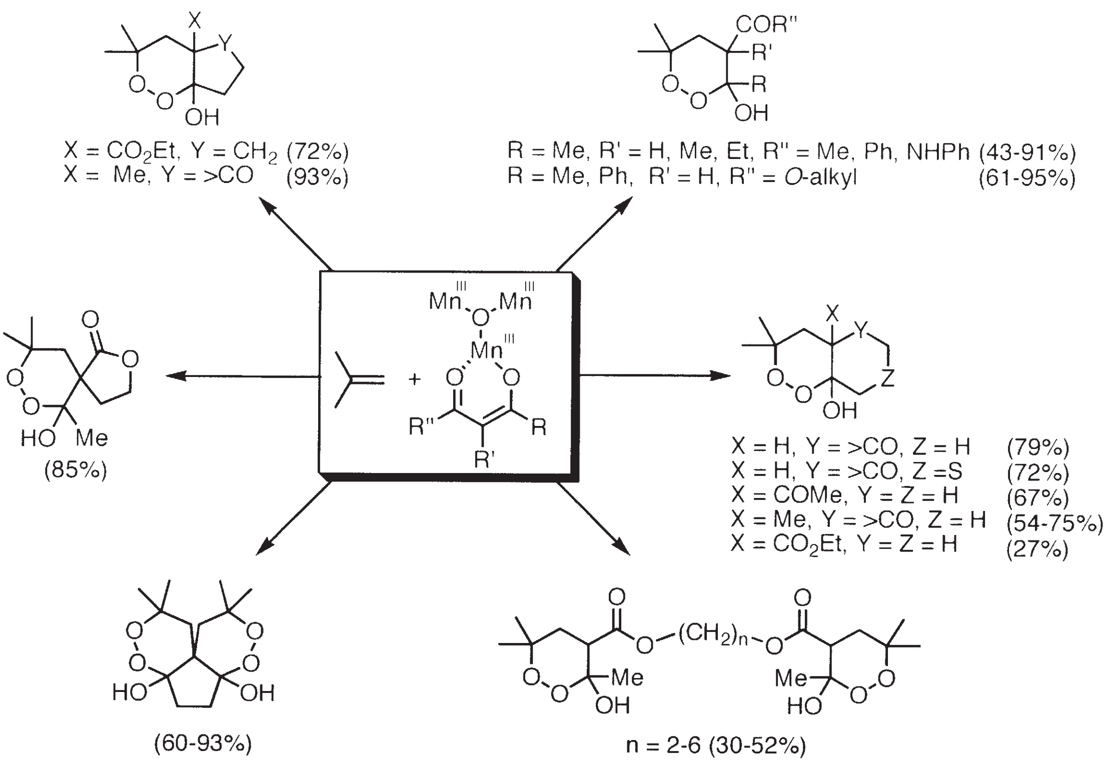
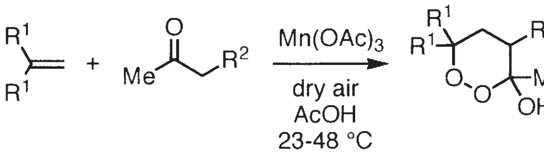



図5 種々のアルケン類と1,3-ジカルボニル化合物を用いる1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

ン-3-オール類が生成した(図6)[14)]。

この反応で得られたジオキサン類の3位のヒドロキシル基はアノマー効果のため、アキシャル位にあるものが優先する[8)]。しかし、4位にカルバモイル基が導入されると、3位のヒドロキシル基はアミド窒素と分子内水素結合を作りやすくなる。そのため、極性溶媒中では平衡がずれ、一定時間の後に新たな平衡に達し、ヒドロキシル基はエクアトリアル位を取るようになる(図7)[15)]。その結果、4-カルバモイル-1,2-ジオキサン-3-オール類はアノマーの混合物として得られる(図8)[15)]。また、ジオキサン類の3位のヒドロキシル基を酸触媒存在下メタノール中でメチル化すると、アノマーの関係にある2種類のメチルエーテルが生成




$R^1$ = Aryl or alkyl, $R^2$ = SOPh (51-76%)
$R^1$ = Aryl, $R^2$ = $SO_2Ar$ (47-63%)
$R^1$ = Ph, $R^2$ = $PO(OMe)_2$ (46%)

図6 イオウやリンを含む活性メチレン化合物との反応による1,2-ジオキサン類の合成

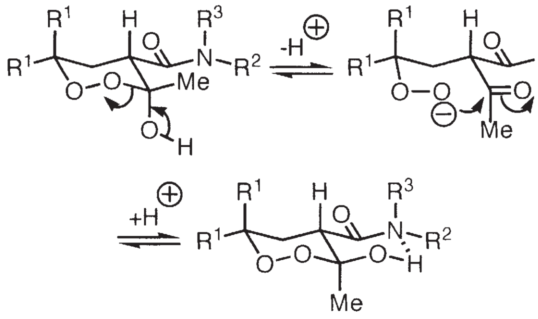
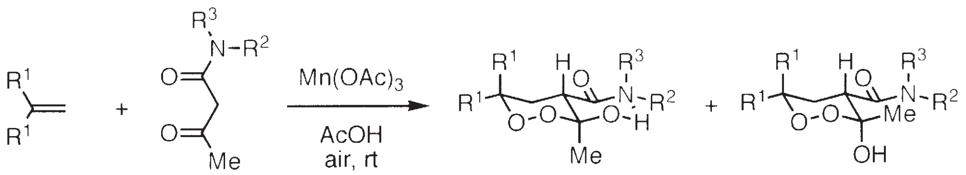



図7 4-カルバモイル-1,2-ジオキサン-3-オール類の相互変換




| | | |
|---|---|---|
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^3$ = H | (92%) | 59:41 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = Ph, $R^3$ = H | (96%) | 62:38 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = 4-$MeOC_6H_4$, $R^3$ = H | (82%) | 63:36 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = 2-$MeOC_6H_4$, $R^3$ = H | (84%) | 73:27 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = 2-$MeC_6H_4$, $R^3$ = H | (94%) | 83:17 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = 4-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (94%) | 57:43 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = 2-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (93%) | 74:26 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = $R^3$ = H | (88%) | 56:44 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = Me $R^3$ = H | (85%) | 58:42 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = $R^3$ = Me | (87%) | 95:5 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$ = $R^3$ = Et | (89%) | 96:4 |
| $R^1$ = Ph, $R^2$, $R^3$ = -$CH_2CH_2$-O-$CH_2CH_2$- | (88%) | 100:0 |
| $R^1$ = $R^2$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^3$ = H | (99%) | 54:46 |
| $R^1$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^2$ = Ph, $R^3$ = H | (98%) | 56:44 |
| $R^1$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^2$ = 2-$MeC_6H_4$, $R^3$ = H | (100%) | 77:23 |
| $R^1$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^2$ = 4-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (99%) | 67:33 |
| $R^1$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^2$ = 2-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (100%) | 94:6 |
| $R^1$ = 4-$MeC_6H_4$, $R^2$ = $R^3$ = H | (96%) | 59:41 |
| $R^1$ = 4-$FC_6H_4$, $R^2$ = Ph, $R^3$ = H | (94%) | 53:47 |
| $R^1$ = 4-$FC_6H_4$, $R^2$ = $R^3$ = Me | (59%) | 94:6 |
| $R^1$ = 4-$ClC_6H_4$, $R^2$ = 2-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (87%) | 91:9 |
| $R^1$ = 4-$ClC_6H_4$, $R^2$ = $R^3$ = Me | (89%) | 94:6 |
| $R^1$ = 4-$MeOC_6H_4$, $R^2$ = 2-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (83%) | 91:9 |
| $R^1$ = 4-$MeOC_6H_4$, $R^2$ = $R^3$ = Me | (78%) | 96:4 |
| $R^1$ = Et, $R^2$ = Ph, $R^3$ = H | (68%) | 56:44 |
| $R^1$ = Et, $R^2$ = 4-$ClC_6H_4$, $R^3$ = H | (62%) | 54:46 |

図8 アセトアセトアミド類を用いる1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

し、分別再結晶によってそれぞれを単離することができる（図9）[16]。

1,3-ジカルボニル化合物のかわりにアシルアセトニトリル類を使用しても、良好な収率で4-シアノ-1,2-ジオキサン-3-オール類が生成した[17]。このことはアシルアセトニトリル類もまた$Mn(OAc)_3$と反応系中でマンガン（III）ーエノレート錯体を形成することを意味する（図10）[18]。

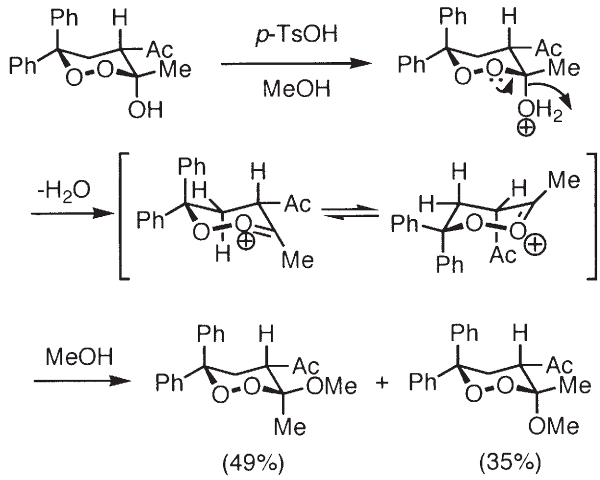


図9　1,2-ジオキサン-3-オールの酸触媒によるヒドロキシル基のメチル化

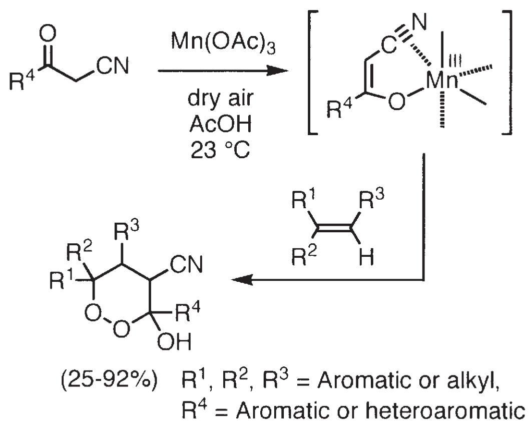


図10　アシルアセトニトリル類を用いる4-シアノ-1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

## 4．ヘテロ環を縮環したエンドペルオキシド類の合成

ヘテロ環1,3-ジカルボニル化合物である2,3-ピロリジンジオン類[19,20]、2,4-ピロリジンジオン類[21,22]、4-ピペリドン-3-カルボキシレート類[23]、2,4-ピペリジンジオン類[24,25]や4-ヒドロキシ-2-キノリノン類[26]を用いてアルケン類とのエンドペルオキシ化反応を行ったところ、ヘテロ環を縮環した1,2-ジオキサン類が高収率で得られた（図11-13）。こ

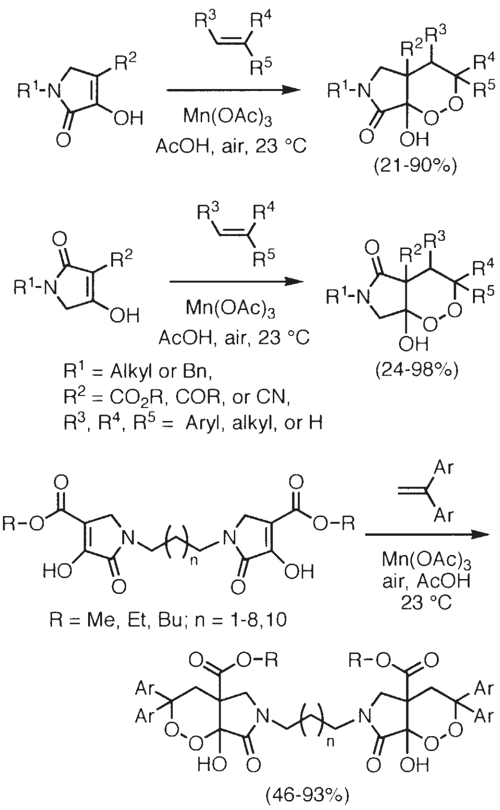


図11　ピロリジンジオン類を用いるアザジオキサビシクロ[4.3.0]ノナン類の合成

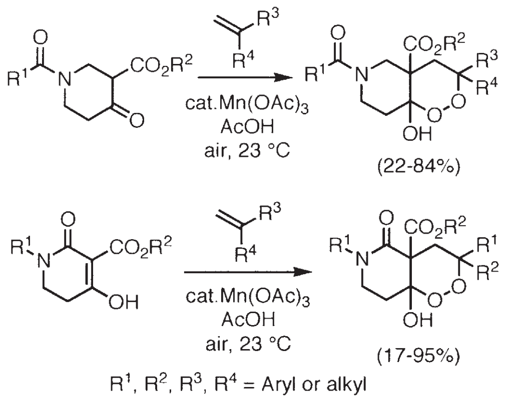


図12　ピペリドン類を用いるアザジオキサビシクロ[4.4.0]デカン類の合成

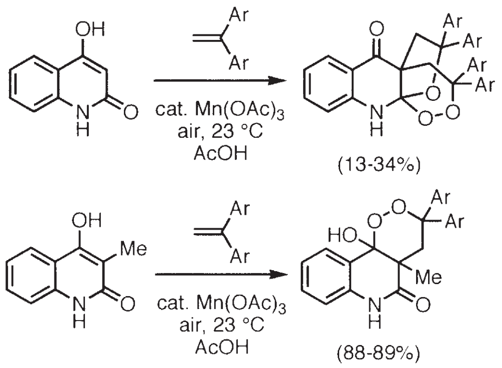


図13　4-ヒドロキシ-2-キノリノン類を用いるアザジオキサビシクロ[4.4.0]デカン類の合成

こで用いられたヘテロ環化合物は、エンドセリン拮抗作用、抗生作用、抗ウイルス作用、抗真菌作用や抗がん作用などの生理活性をもつアルカロイドの基本骨格を成し、また、1,2-ジオキサン誘導体も発根阻害作用、抗がん作用や抗マラリア作用などの生理活性を持つ化合物が多数知られている。従って、これらのアルカロイドと1,2-ジオキサン骨格が縮環した化合物には新たな生理活性発現の可能性が期待される。

## 5. Mn(OAc)$_3$を用いるヒドロペルオキシ化反応

睡眠･鎮痛作用を示すバルビツール酸誘導体もまたアミドカルボニル基ではさまれた活性メチレンをもつ化合物である。そこで、バルビツール酸類を用いてアルケン類とのエンドペルオキシ化反応を試みた。しかしながら、アミドカルボニル基で閉環して1,2-ジオキサン類を生成することはなく、ビスヒドロペルオキシアルキル化が起こり、ヒドロペルオキシ基を持つ安定な結晶がよい収率で得られた（図14）[27]。一般に、炭素ー炭素結合エネルギーは98kcal/mol であるのに対して、酸素ー酸素結合エネルギーは約35kcal/molしかなく、不安定である。しかし、この反応で得られたビスヒドロペルオキシド類はヒドロペルオキシ基がバルビツール酸のアミドカルボニル基と分子内水素結合を形成することによって安定化していることが、X線単結晶解析により明らかとなった（図14）[27]。

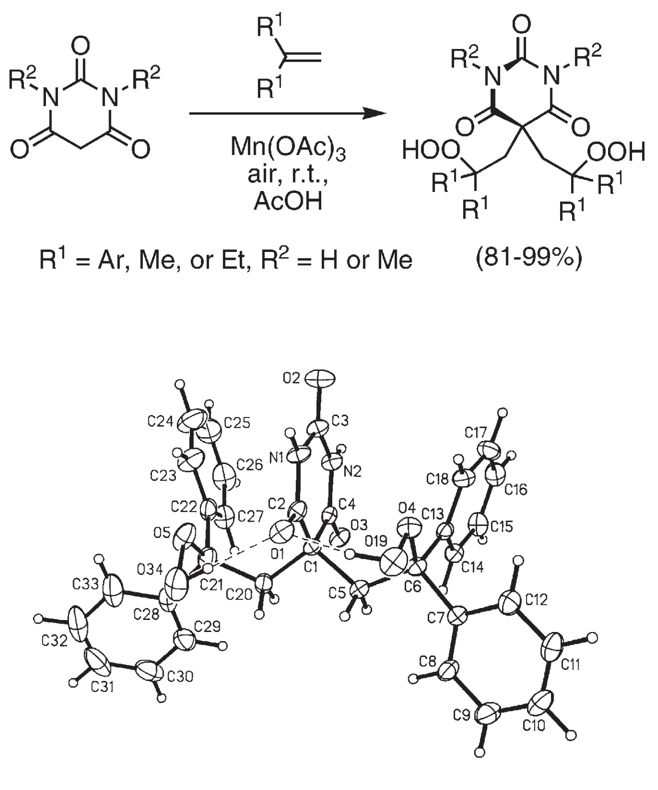


図14 バルビツール酸類を用いたビスヒドロペルオキシアルキル化反応

AT$_1$アンギオテンシンIIレセプター拮抗作用やPGH合成酵素活性阻害作用など、さまざまな生物活性や薬理作用を示すピラゾリジンジオン誘導体は、感光性や感熱性材料としても使われている。そこで、ピラゾリジンジオン類について、Mn(OAc)$_3$による反応を詳しく調べてみた。その結果、空気中室温におけるアルケン類との反応ではバルビツール酸類の反応と同様のビスヒドロペルオキシアルキル化が起こり、相当するビスヒドロペルオキシド類が定量的に得られた（図15）[28,29]。

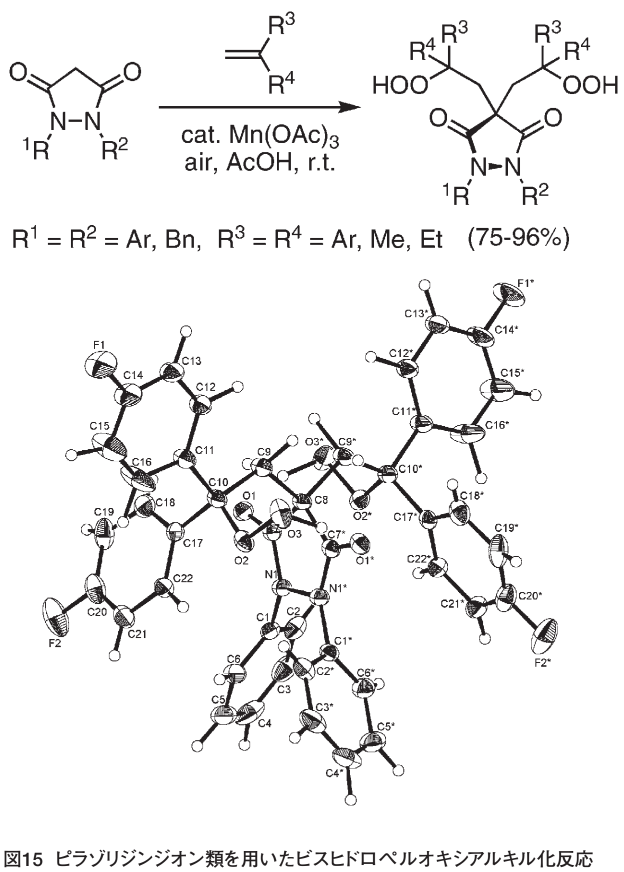


図15 ピラゾリジンジオン類を用いたビスヒドロペルオキシアルキル化反応

4-ヒドロキシ-2-キノリノン類とアルケン類の反応では珍しい［4.4.3］プロペラン型の化合物であるアザトリオキサベンゾトリシクロ［4.4.3.0］トリデセノン類が得られた[26]。しかし、キノリノン環の窒素をアルキル基で保護した4-ヒドロキシ-2-キノリノン類を同様の反応に用いると、閉環は起こりにくくなり、バルビツール酸やピラゾリジンジオン類と同様のビスヒドロペルオキシド類が主生成物として得られ

た（図16）[26]。また、キノリノン環の窒素を保護しなくても、3位に嵩高い置換基を導入したキノリノン類をこの反応にかけると、やはり閉環は起こりにくくなった（図17）[26]。

さて、フェニルブタゾン（4-ブチル-1,2-ジフェニルピラゾリジン-3,5-ジオン）は非ステロイド系抗炎症剤として使われている。この抗炎症性発現には、相当するヒドロペルオキシラジカルとヒドロペルオキシドが関与している。また、フニルブタゾンヒドロペルオキシドには強いcardiodepressive効果や冠動脈成長作用なども確かめられており、この化合物を化学的に合成することには意味がある。しかしながら、フニルブタゾンヒドロペルオキシドを合成した報告はなかった。そこで、Mn（OAc）$_3$を用いるヒドロペルオキシ化反応が使えるかもしれないと考え、アルケン類が存在しない系でフェニルブタゾンとの反応を試みた。その結果、予想通りの直接ヒドロペルオキシ化が起こり、フニルブタゾンヒドロペルオキシドが定量的に得られた（図18）[30]。この反応はアルキル置換ピラゾリジンジオン類に適応でき、ほとんどすべての反応で相当するヒドロペルオキシド類を定量的に生成した。また、5位に置換基をもつバルビツール酸類や3位に置換基を持つヒドロキシキノリノン類との反応でも、直接ヒドロペルオキシ化が起こった（図18）[30]。

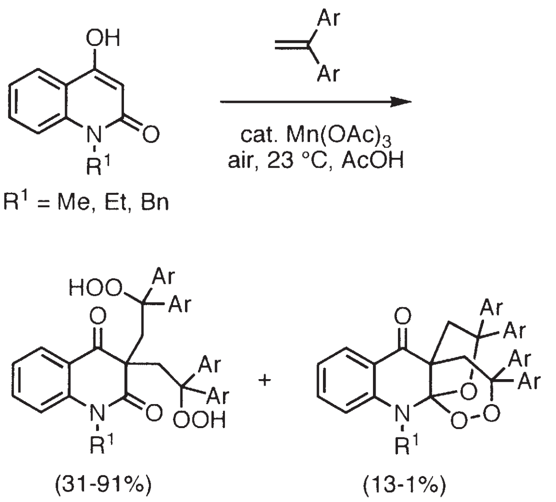



図16　N-アルキル置換4-ヒドロキシ-2-キノリノン類を用いたビスヒドロペルオキシド類の生成

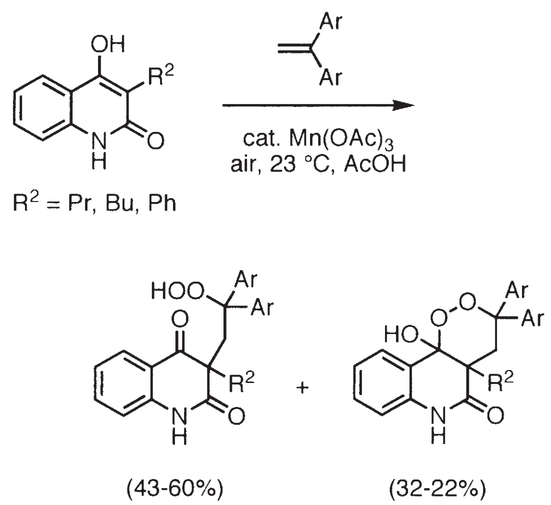



図17　3位に置換基をもつ4-ヒドロキシ-2-キノリノン類の反応

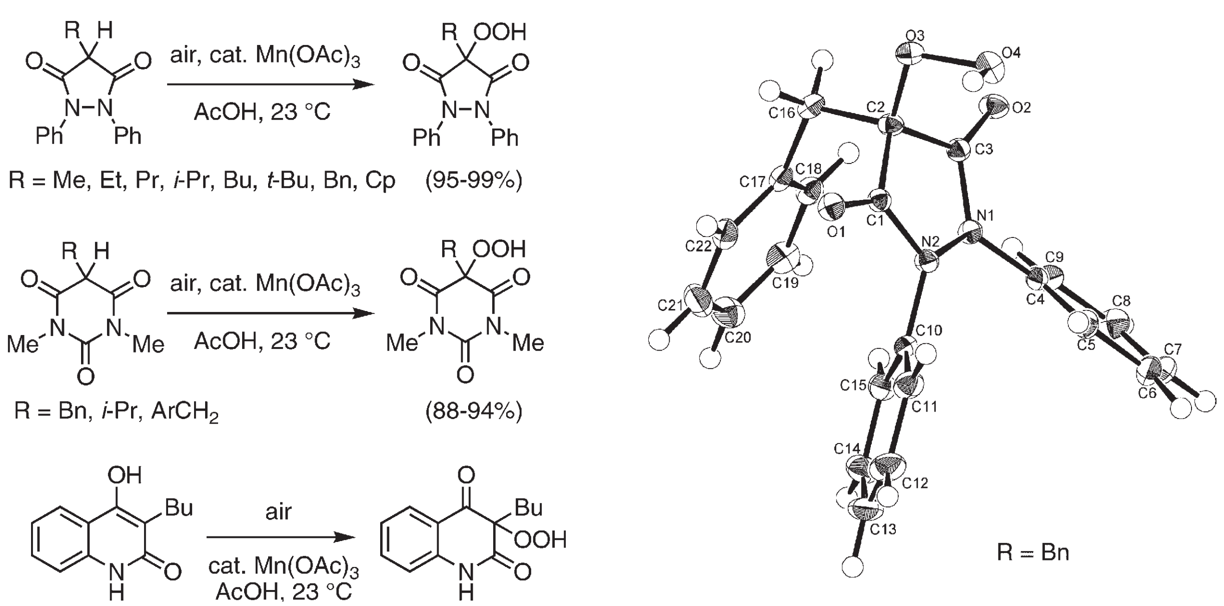



図18　ピラゾリジンジオン類、バルビツール酸類、およびヒドロキシキノリノン類の直接ヒドロペルオキシ化反応とピラゾリジンジオンヒドロペルオキシドのX線単結晶構造

## 6. ペルオキシ化反応機構

$Mn(OAc)_3$によるペルオキシ化の反応機構は、$Mn(OAc)_3$と1,3-ジカルボニル化合物との配位子交換反応によるMn(III)ーエノレート錯体1の形成に始まる。このMn(III)ーエノレート錯体1の生成が律速段階である[4,31]。アルケン類がこの反応系に存在すると、アルケン類(electron-rich)とMn(III)ーエノレート錯体1(electron-poor)との間でドナーーアクセプター型錯体(donor-acceptor-like complex)が形成され、容易に一電子移動が起こると考えられる。その結果、炭素ラジカル2と$Mn(OAc)_2$ができる。炭素ラジカル2は酢酸に溶け込んでいる酸素分子を捕捉してペルオキシラジカル3を生成する。$Mn(OAc)_2$は反応系中に存在する1,3-ジカルボニル化合物と配位子交換反応を起すことによって、新たなMn(II)錯体4を生成する。ペルオキシラジカル3はこのMn(II)錯体4によって還元され、ペルオキシアニオン5を生じる。結果として、Mn(II)錯体4は酸化されて再びMn(III)ーエノレート錯体1となり、完全なMn(III)ーMn(II)を触媒とする自動酸化反応系が完成する。一方、生成したペルオキシアニオン5は都合の良い位置にカルボニル基があるので、求核的環化反応を起してジオキサン-3-オール類6を最終的に与える(図19)。従って、このペルオキシ化反応ではMn(II)からスタートしても、反応は進行する[12,27]。ただし、触媒系が回るためにはMn(II)ーエノレート錯体4の形成が必須である。Mn(II)錯体4をMn(III)錯体1に酸化するためには、空気中の酸素を利用してもよいし、積極的にMn(III)以外の金属酸化剤、例えば、$Co(OAc)_3$、$CrO_3$、$KMnO_4$、$Tl(OAc)_3$、$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$、$Cu(OAc)_2$、$Pb(OAc)_4$、$Fe(ClO_4)_3$を用いてもよい[13]。この触媒酸化系を効率良く回すには、空気中の酸素濃度がもっとも効果的である。環状アミド類で起こるヒドロペルオキシアルキル化反応も、同様の機構で進むと考えられる。ペルオキシアニオン5が閉環せずにヒドロペルオキシ化する理由は、カルバモイル基のカルボニル炭素の求電子性が低いためと考えられる。これらのMn(III)に基づくペルオキシ化反応で最も理想的な反応モル比は、アルケン類:1,3-ジカルボニル化合物:$Mn(OAc)_3$=1:1:0.1である。

この反応系に化学量論量のMn(III)が存在し、加熱により酢酸溶媒中の溶存酸素量が少なくなると、炭素ラジカル2はカルボカチオン7に酸化される。引き続き分子内環化反応が起こると、ジヒドロフラン類8が高収率で得られる[32,33]。また、加熱条件下でマロン酸やマロンアミドを1,3-ジカルボニル化合物として用いると、スピロラクトン類9などが生成される[34,35,36]。空気下室温で得られる1,2-ジオキサン-3-オール類6と加熱条件下で生成されるジヒドロフラン類8は、反応条件を制御することで完全に作りわけることが可能である。

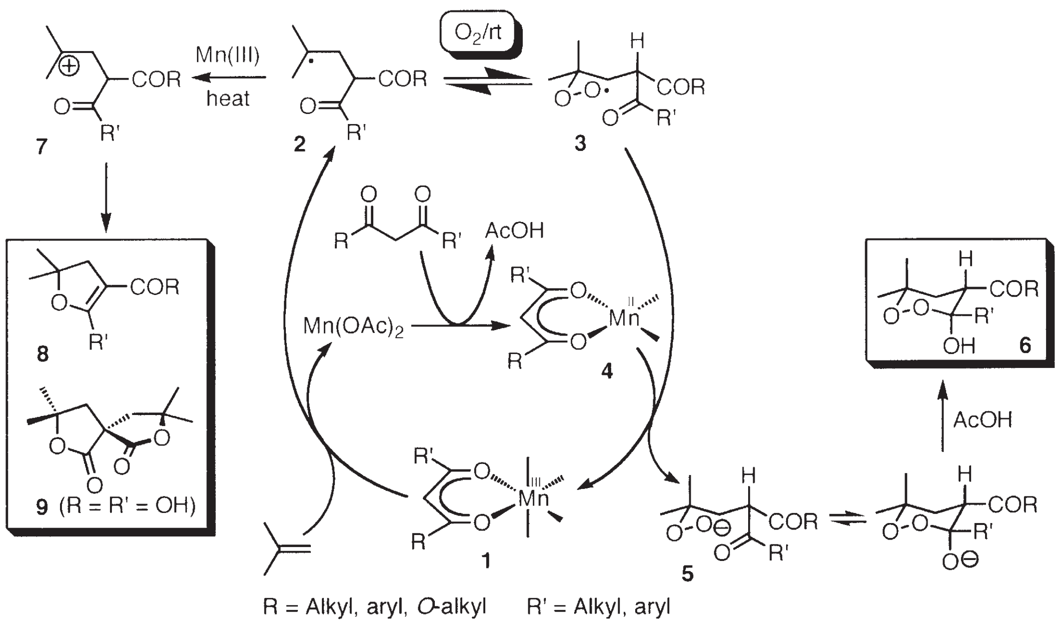



図19 マンガン(III)によるペルオキシ化反応機構

## ７. おわりに

ここで紹介したエンドペルオキシ化反応やヒドロペルオキシ化反応は、過酸化水素（危険物第6類、劇物）やその他の過酸化物（危険物）、また、高価な金属触媒を使用せずに、室温でしかも空気中の酸素を使う安価なMn（III）触媒自動酸化反応である。この反応により、1,2-ジオキサン-3-オール類やヒドロペルオキシド類が高収率で合成でき、しかも安定に取り出せる。また、一重項酸素を使う光酸素化反応と比較しても、エンドペルオキシド類の収率はMn（III）触媒自動酸化反応を用いる方が格段に優れている。しかしながら、すべてのアルケン類にこの反応が応用できる訳ではない。Mn（III）ーエノレート錯体1により酸化されにくいアルケン類や、酸化されて生成する炭素ラジカル2が安定化されないような場合には反応は起こらないか、または複雑になる（図19）。共酸化剤としてMn$(OAc)_3$酸化系に$Cu(OAc)_2$を用いると[4]、生成した炭素ラジカル2は直ちに酸化されて相当するカルボカチオン7となり、エンドペルオキシ化反応やヒドロペルオキシ化反応は起こらない。最後に、$Mn(OAc)_3$はHeibaらの方法に従って簡単に合成され[37]、再結晶では1週間程度熟成させる方がよい。新鮮な$Mn(OAc)_3$は明るい茶色をしており、溶媒の酢酸は完全に取り除かない方が活性は落ちない。$Mn(acac)_3$もChaudhuriらの簡便な方法に従い、直接合成したものを使用する方がよい[38]。

### 謝辞

ここでまとめた研究は文部科学省および日本学術振興会からの科学研究費補助金による支援を受けており、感謝致します。また、X線単結晶解析や高分解能質量分析に便宜を図っていただいている新名主輝男教授（九州大学先導物質化学研究所）に感謝致します。

## 参考文献

1）日本化学会編、化学総説23「光が関わる触媒化学」、学会出版センター（1994）.

2）J. B. Bush, Jr, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.,* **90**, 5903（1968）.

3）E. I. Heiba, R.M. Dessau, W. J. Koehl, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5905（1968）.

4）B. B. Snider, *Chem. Rev.,* **96**, 339（1996）.

5）G. G. Melikyan, *Org. React.,* 427（1997）.

6）H. Nishino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **58**, 1922（1985）.

7）S. Tategami, T. Yamada, H. Nishino, J. D. Korp, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.,* **31**, 6371（1990）.

8）H. Nishino, S. Tategami, T. Yamada, J. D. Korp, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **64**, 1800（1991）.

9）西野　宏, *オレオサイエンス,* **1**（5）, 491（2001）.

10）S. Patai ed, *The Chemistry of Peroxides,* Wiley, New York（1983）.

11）M. I. Colombo, S. Signorella, M. P. Mischne, M. Gomzalez-Sierra, E. A. Ruveda, *Tetrahedron,* **46**, 4149（1990）.

12）C.-Y. Qian, T. Yamada, H. Nishino, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **65**, 1371（1992）.

13）T. Yamada, Y. Iwahara, H. Nishino, K. Kurosawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1,* **1993**, 609.

14）C.-Y. Qian, H. Nishino, K. Kurosawa, *J. Heterocycl. Chem.,* **30**, 209（1993）.

15）C.-Y. Qian, H. Nishino, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **64**, 3557（1991）.

16）M. Sakata, Y. Shirakawa, N. Kamata, Y. Sakaguchi, H. Nishino, J. Ouyang, K. Kurosawa, *J. Heterocycl. Chem.,* **37**, 269（2000）.

17）V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.,* **37**, 4949（1996）.

18）V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Synthesis,* **1997**, 899.

19）V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.,* **38**, 1773（1997）.

20）V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Synthesis,* **1998**, 465.

21）F. A. Chowdhury, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.,* **39**, 7931（1998）.

22）F. A. Chowdhury, H. Nishino, K. Kurosawa, *Synthesis,* **1999**, 575.

23）R. Kumabe, H. Nishino, M. Yasutake, V.-H. Nguyen, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.,* **42**, 69（2001）.

24）K. Asahi, H. Nishino, *Heterocycl. Commun.* **2005**, *11*, 379-384.

25）K. Asahi, H. Nishino, *Tetrahedron,* **61**, 11107（2005）.

26）K. Kumabe, H. Nishino, *Tetrahedron Lett.,* **45**, 703（2004）.

27）C.-Y. Qian, H. Nishino, K. Kurosawa, J. D. Korp, *J. Org. Chem.,* **58**, 4448（1993）.

28）M. T. Rahman, H, Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.,* **44**, 5225（2003）.

29）M. T. Rahman, H, Nishino, *Tetrahedron,* **59**, 8383（2003）.

30）M. T. Rahman, H, Nishino, *Org. Lett.,* **5**, 2887（2003）.

31）H. Nishino, V.-H. Nguyen, S. Yoshinaga, K. Kurosawa, *J. Org. Chem.,* **61**, 8264（1996）.

32）F. A. Chowdhury, Hiroshi Nishino, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 1337-1344.

33）R. Fujino, Hiroshi Nishino, *Synthesis,* **2005**, 731-740.

34）N. Ito, H. Nishino, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **56**, 3527（1983）.

35）H. Nishino, H. Hashimoto, J. D. Korp, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **68**, 1999（1995）.

36）H. Nishino, K. Ishida, H. Hashimoto, K. Kurosawa, *Synthesis,* **1996**, 888.

37）E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.,* **91**, 138（1969）.

38）M. N. Bhattacharjee, M. K. Chaudhuri, D. T. Khathing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* **1982**, 669.

# 有機EL素子に用いられる燐光材料

*Phosphorescent materials for Organic Light-Emitting Diodes*

## —燐光材料の合成法の現状と課題—

独立行政法人　産業技術総合研究所　環境化学技術研究部門　**今野　英雄**
HIDEO KONNO
*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*

### 1．はじめに

有機EL素子は、ブラウン管や液晶に代わる次世代ディスプレイ技術として大きな期待が寄せられている。その将来性について様々な推測がなされており、経済産業省技術調査室の推計によると、2010年には有機ELディスプレイの世界市場は2.5～5.7兆円にも達すると見られている。現在、有機EL素子の研究の進展は目覚しく、すでに音楽プレーヤーや携帯電話など小型ディスプレイへの実用化が始まっている。今後は有機EL素子の大型化を目指し、さらなる高効率化･省エネルギー化･長寿命化が求められていくものと考えられる。

近年、有機EL素子の発光効率を大きく向上させる手法として、発光材料にイリジウム錯体などの燐光材料を用いることが特に注目されている。従来用いられてきた発光材料は蛍光性化合物（蛍光材料）であり、これらは励起一重項状態から発光するのに対し、イリジウム錯体などの燐光材料は励起三重項状態から発光を示す。有機EL素子においては、発光層内で正孔と電子の再結合により励起子が生成するが、一重項励起子と三重項励起子の生成確率は1:3と見積もられている。したがって、蛍光材料では生成した励起子のうち25%しか発光に寄与させることができない。すなわち、励起一重項状態からの発光（蛍光）を用いる限り、外部量子収率は5%を超えないと考えられてきた。

1999年にプリンストン大学と南カルフォルニア大学の研究グループは、発光材料として*fac*-Ir(ppy)$_3$ (ppyH = 2-フェニルピリジン）を用いることで、外部量子収率8%を記録し、蛍光材料の限界と言われてきた外部量子収率5%を超えることに初めて成功した[1)]。*fac*-Ir(ppy)$_3$の発光は、$^3$MLCT（Metal to Ligand Charge Transfer）と帰属されており、イリジウムの重原子効果による項間交差の促進により、励起三重項状態から効率よく発光する。この発表が契機となって、有機EL素子に用いられる燐光材料の開発が活発に行われるようになった。2003年には燐光材料を使用した有機ELパネルが初めて実用化され[2)]、今後の材料開発は燐光材料にシフトしていくものと考えられる。

材料開発を進める上でカギとなるのが合成技術であり、燐光材料を短時間に収率良くかつ純度良く合成する方法を開発することが、実用上極めて重要となっている。また、近い将来に訪れると予想される有機ELディスプレイの本格的な実用化の前に、燐光材料の低コスト化は必須となるであろう。そこで本稿では、燐光材料の中で最も有力な候補の1つとされる燐光性イリジウム錯体の合成法の現状と課題について述べるとともに、著者が現在取り組んでいるマイクロ波を用いた新しい合成法を紹介する[3-5)]。

### 2．燐光材料の種類と性質

有機EL素子に使われる燐光材料の多くは重原子を含む金属錯体であり、中心金属と配位子の多様な組み合わせにより数多くの材料が合成可能である。燐光材料として、イリジウムをはじめ、白金、レニウム、ルテニウム、オスミウムなどの金属錯体が報告されているが、その中でも、発光特性や安定性などの観点から、キレート型有機配位子（フェニルピリジン誘導体など）を有するイリジウ

ム錯体が有力な候補化合物とされている。すでに数多くのイリジウム錯体が報告されているが、それらは大きく分けて、有機配位子を3つ有する3配位体と、有機配位子のほかに補助配位子（acac配位子、ピコリン酸配位子など）を有する2配位体の2つのタイプに分類できる（図1および図2参照）。

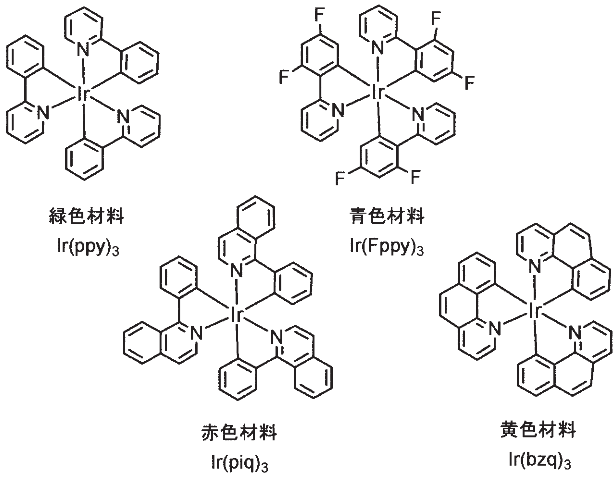



図1 3配位体のイリジウム錯体の代表例

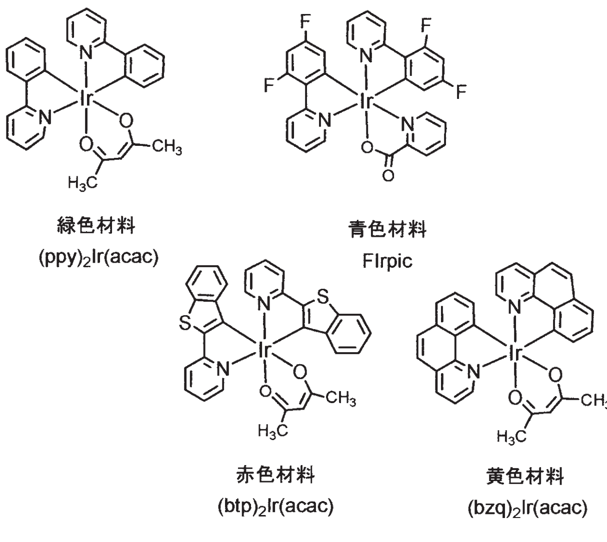



図2 2配位体のイリジウム錯体の代表例

図1および図2に示すように、イリジウム錯体の配位子を変えることで、青色から赤色まで様々な色の発光が得られることが明らかになっている。上記の2つのタイプのイリジウム錯体のうち、溶媒に対する溶解性については、2配位体のイリジウム錯体の方が良好であり、したがって合成の容易さという観点からは、2配位体のイリジウム錯体が優れている。一方、材料の熱的安定性については、TG-DTAの分析結果から、3配位体のイリジウム錯体の方が安定との報告がある[6, 7]。

加えて、3配位体のイリジウム錯体には、*facial*体と*meridional*体の2つの幾何異性体が存在する（図3参照）。

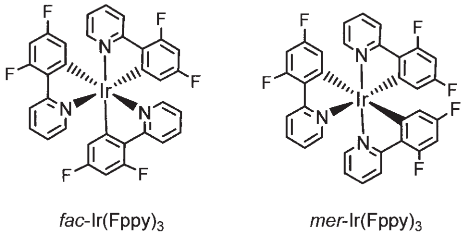



図3 *facial*体と*meridional*体のイリジウム錯体の代表例

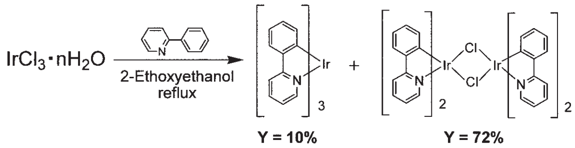
熱力学的には*facial*体のイリジウム錯体の方が安定であり、合成温度を制御することで*facial*体、*meridional*体を作り分けることができる[8]。これまでに、それぞれの幾何異性体の発光特性が詳細に調べられており、有機ELデバイスの発光効率を左右する発光量子収率については、*facial*体の方が8～10倍高いことが明らかになっている。また発光スペクトルについては、*facial*体の方が*meridional*体よりも短波長側に発光極大を有し、その形状はシャープである。一方、*meridional*体の発光は相対的に弱く、光照射によって*facial*体へ異性化することが明らかにされている[8, 9]。

## 3．燐光材料の合成法

前述のように、有機EL燐光材料として用いられるイリジウム錯体には、2配位体および3配位体の2つのタイプが存在するが、本稿では、これまで収率良く合成することが困難とされている3配位体のイリジウム錯体の合成法を中心に説明する。

### 3.1 合成法の現状と課題

1985年にWattsらは、3塩化イリジウム（$IrCl_3 \cdot nH_2O$）と2-フェニルピリジンを2-エトキシエタノール中で24時間加熱還流することで、*fac*-$Ir(ppy)_3$が得られることを初めて報告した[10]。しかし、この合成方法では塩素で架橋したダイマー$[Ir(ppy)_2Cl]_2$が主に生成するため、*fac*-$Ir(ppy)_3$の収率は10%と非常に低いという問題があった（式1）。

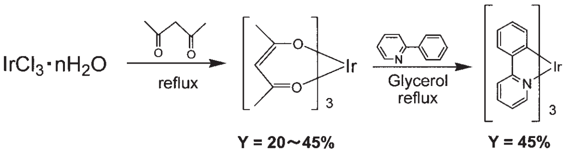


（1）

そのため、塩化イリジウムと有機配位子を反応させ3配位体のイリジウム錯体を直接合成するのは難しいとされる。現在ではこの問題を解決するために、主に以下の2つの方法が提案されている。

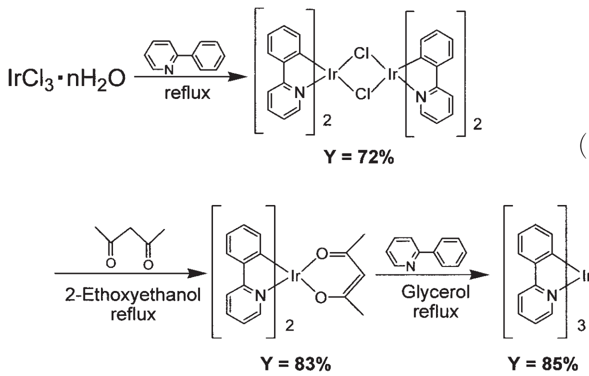
① イリジウム原料としてアセチルアセトナート錯体を使用

塩素で架橋したダイマー［Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$の生成を防ぐために、塩素を含まないイリジウム原料として[Ir(acac)$_3$]を用いる方法が報告されている[11)]。この合成法での*fac*-Ir(ppy)$_3$の収率は45%であり、前述の3塩化イリジウムを用いた方法と比較して、収率については大きく改善されている（式2）。



(2)

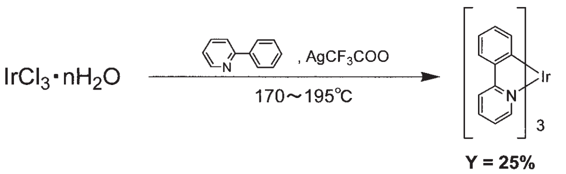
しかし、[Ir(acac)$_3$]のacac配位子は脱離しにくいために、グリセリンなどの高沸点溶媒中で加熱反応させる必要がある。そのため、反応温度が高く分解物も生じやすいことが問題となっている。最近では、反応時間を短縮化するために、マイクロ波加熱を用いる方法も提案されており、反応時間が20分の1に短縮化されている[12)]。なお、これらの方法において用いられる[Ir(acac)$_3$]については、塩化イリジウムを原料に合成されているが、その収率は20～45%と低く、イリジウムの利用効率は悪い[13,14)]。したがって、塩化イリジウムを原料として用いる合成法と比較して、コスト高となってしまうのは避けられない。また、これと類似の方法として、Thompsonらは、[Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$とアセチルアセトンを反応させ、図2に記載した2配位体である (ppy)$_2$Ir(acac)をまず合成し、これと2-フェニルピリジンを反応させる方法を報告している（式3）[15)]。



(3)

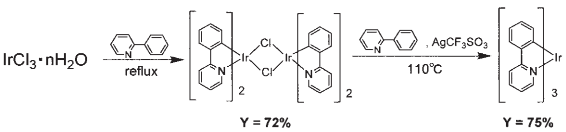
② 脱塩素剤として銀塩を使用

2つめのアプローチとして、イリジウム−塩素結合の開裂を促進させるため、脱塩素剤として銀塩を添加する方法も報告されている。デュポン社のGrushinらは、3塩化イリジウムと2-フェニルピリジンを$AgCF_3COO$の存在下で反応させることで、*fac*-Ir(ppy)$_3$が25%で得られることを報告している（式4）[16)]。



(4)

同グループはこの合成法を用いることで、実際に10種類以上のイリジウム錯体を合成している。また、これと同様の方法として、[Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$と2-フェニルピリジンの反応を$AgCF_3SO_3$の存在下で行う方法もある（式5）[17)]。

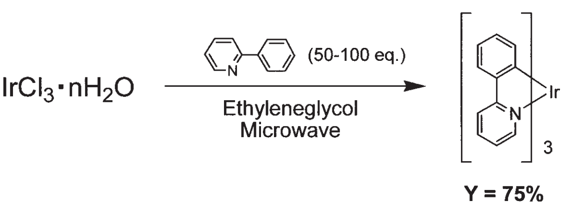


(5)

これらの合成法においては、脱塩素剤である銀塩の光分解を防ぐため、反応を遮光下で行わなければならない。またイリジウム化合物から引き抜かれた塩素は塩化銀となり析出するため、目的生成物と注意深く分離する必要がある。

### 3.2 マイクロ波を活用した新しい合成法

著者らは、3塩化イリジウムと2-フェニルピリジンを含むエチレングリコール溶液に、マイクロ波（2450MHz)を数分間照射することで、*fac*-Ir(ppy)$_3$が収率75%で得られることを見出した（式6）[3-5)]。



(6)

図4 反応溶液から析出した *fac*-Ir(ppy)$_3$

この方法では、反応の進行に伴い生成した*fac*-Ir(ppy)$_3$は反応溶液から析出するため、非常に簡便に*fac*-Ir(ppy)$_3$が得られる(図4)。ただし、この反応は3塩化イリジウムに対し50～100当量の有機配位子を用いた場合に効率よく進行し、10当量程度の添加では反応は極めて遅い。その後の研究の結果、添加した有機配位子は、単に配位子として働くのではなく、反応の進行に伴い放出された反応系中のプロトンをトラップする塩基としても機能し、反応を促進させる重要な役割を果たしていることがわかった。実際に、Thompsonらのグループにおいても、[Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$と2-フェニルピリジンとの反応を塩基存在下で行うと、*fac*-Ir(ppy)$_3$が収率良く得られることを報告している[8]。

また、本手法で得られた*fac*-Ir(ppy)$_3$を$^1$H-NMRで分析したところ、ダイマー [Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$や*meridional*体はほとんど検出されなかった。これらの不純物は、有機EL素子を作製した際、発光効率や寿命を低下させる原因の1つであり、可能な限りその含有量を低下させることが望まれている。従来の合成法では、このような不純物を除去するために、カラムクロマトグラフィーによる精製は必須であるが、前述したように3配位体のイリジウム錯体は有機溶媒への溶解性が低いことが多く、カラムクロマトグラフィーによる精製は困難となるケースが多い。したがって、マイクロ波を利用した本合成法は反応時間の短縮化のみならず、従来ネックとなっていた精製プロセスの簡略化につながることが期待される。以上の知見をもとに、実際に各種3配位体のイリジウム錯体の合成を試みた。

図1に示した*fac*-Ir(piq)$_3$は赤色燐光材料として有望視されており、その誘導体も数多く合成されている[6, 18]。これまで、*fac*-Ir(piq)$_3$の合成法としては、前述の[Ir(acac)$_3$]や(piq)$_2$Ir(acac)をイリジウム原料として用いる方法が知られているが、その収率は非常に低かった[6, 19]。しかし、このような収率が低いとされるイリジウム錯体についても、マイクロ波加熱を利用した新合成法を用いることで簡便に合成することができる。この合成法により単離された*fac*-Ir(piq)$_3$の$^1$H-NMRスペクトルを図5に示す。$^1$H-NMRスペクトルより、Ir(piq)$_3$の配位子部位に相当する10種類のプロトンのシグナルが観測されていることから、イリジウム錯体が*facial*体構造であることがわかる。一方、*meridional*体やその他の不純物は検出されない。*fac*-Ir(piq)$_3$の単離収率は75～80%(塩化イリジウムベース)であり、従来法と比べイリジウムの利用効率は大きく改善されている。

一方、黄色燐光材料として知られている*fac*-Ir(bzq)$_3$(図1)は、従来合成法では幾何異性体である*meridional*体が生成してしまう上、3配位体の溶媒に対する溶解性が極めて低いことから、*facial*体を純度良く合成することが極めて困難とされている[15]。このように*facial*体と*meridional*体の制御が難しいイリジウム錯体についても、

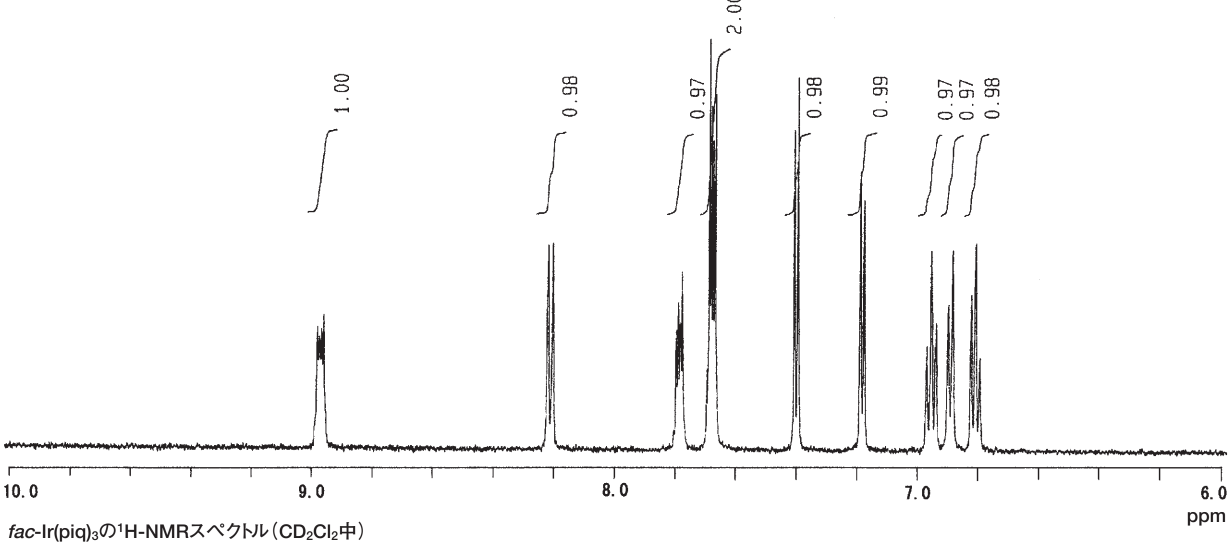



図5 *fac*-Ir(piq)$_3$の$^1$H-NMRスペクトル(CD$_2$Cl$_2$中)

同様の方法にて、単離収率75～80％（塩化イリジウムベース）で得ることができる。現在のところ、*meridional*体の生成を抑制できる原因は明らかではないが、マイクロ波加熱の特徴（急速均一加熱およびスーパーヒーティング効果など）が顕著に出ているものと考えている。このマイクロ波加熱の特徴を活かすことで、やはり*facial*体と*meridional*体の制御が難しいとされる*fac*-Ir（Fppy）$_3$（図1）も同様に高純度で合成できる[20]。

以上、述べてきたように、マイクロ波加熱の有利な特徴を活かすことで、図1に示した3配位体のイリジウム錯体をカラムクロマトグラフィーによる精製なしに高純度に合成することができる。また、本手法は、2-フェニルピリジンのように室温で液体の配位子だけでなく、固体配位子（piq, bzqなど）にも適用できることから、広く汎用性があるものと考えている。なお、反応系中に大過剰に添加した配位子については、反応溶液から回収し再利用できることを確認している。

## 4. まとめ

本稿では、有機ELディスプレイ用の燐光材料として注目されている燐光性イリジウム錯体について、合成法の現状と課題について述べ、さらに著者が取り組んでいるマイクロ波を用いた新しい合成法を紹介した。このマイクロ波を用いた合成法は、*fac*-Ir（ppy）$_3$ をはじめとする3配位体の燐光材料を短時間に収率良く得る方法として非常に有効である。また、この新規合成法で得られる燐光材料は純度が高く、精製過程の簡略化が期待できる。

一方、近年になって、マイクロ波を利用した化学反応プロセスは、様々な分野で急速に展開されつつある。例えば、有機合成分野では反応速度や収率の著しい向上や立体･位置選択合成の促進などが報告されており、マイクロ波技術は、環境技術、物質創製技術、プロセス技術における新たな技術体系構築の基盤技術として期待されている[21]。このマイクロ波を用いた新しい合成方法が、新規材料の開発や製造プロセスの改善につながれば幸いである。

最後に、本研究の一部は、平成15～16年度NEDO産業技術研究助成事業の支援を受けて行われたものであり、関係者各位に感謝の意を表する。

## 参考文献

1）M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.,* **75,** 4（1999）.

2）辻大志, 結城敏尚, 内城強, *PIONEER R&D,* **15-1,** 56（2005）.

3）H. Konno and Y. Sasaki, *Chem. Lett.,* **32,** 252（2003）.

4）今野英雄, *AIST Today,* **5-1,** 22（2005）.

5）第5版 新実験化学講座（丸善）, Vol. 22, 266-267,（2004）.

6）A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.,* **125,** 12971（2003）.

7）岡田伸二郎, 有機EL材料技術（シーエムシー出版）, pp.206-214（2004）.

8）A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.,* **125,** 7377（2003）.

9）T. Karatsu, T. Nakamura, S. Yagai, A. Kitamura, K. Yamaguchi, Y. Matsushima, T. Iwata, Y. Hori and T. Hagiwara, *Chem. Lett.,* **32,** 886（2003）.

10）K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.,* **107,** 1431（1985）.

11）K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson and R. J. Watts, *Inorg. Chem.,* **30,** 1685（1991）.

12）K. Saito, N. Matsusue, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi and T. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **43,** 2733,（2004）.

13）J. E. Collins, M. P. Castellani, A. L. Rheingold, E. J. Miller, W. E. Geiger, A. L. Rieger and P. H. Rieger, *Organometallics,* **14,** 1232（1995）.

14）特許第3021284号

15）S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.,* **40,** 1704（2001）.

16）V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petov and Y. Wang, *Chem. Commun.,* **2001,** 1494.

17）M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, M. Fortsch and H. Bürgi, *Inorg. Chem.,* **33,** 545（1994）.

18）S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto,T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi and K. Ueno, *Dalton Trans.,* **2005,** 1583.

19）米国特許公開2004 / 0241495号

20）今野英雄, 小堀重人, 第55回錯体化学討論会講演要旨集, PA-013（2005）.

21）マイクロ波を利用した省エネルギー技術に関する国際動向調査報告書（NEDO）,（2004）.

# 新・私の古生物誌（1）

*New Series of My Paleontological Notes(1)*

## —太古の海のギャング、ウミサソリの話（その2）—

*—Story of the Ancient Sea Gang,Exfinct Sea Scorpion.(Part2)—*

医学博士　**福田　芳生**
M.Dr. YOSHIO FUKUDA

### 6．ウミサソリのハサミ

ハサミの役目は獲物を捕え、口に運ぶことにあります（図13のa～c)。ハサミの内側に鋭い棘を備えたプテリゴータスの仲間では、獲物が魔のハサミから逃れようともがけばもがくほど、棘が相手の身体にますます深く食い込む仕組みになっています。その様子は、俗に”トラばさみ”と呼ばれる金属製のギザギザした突起の並んだ罠に例えることができます。

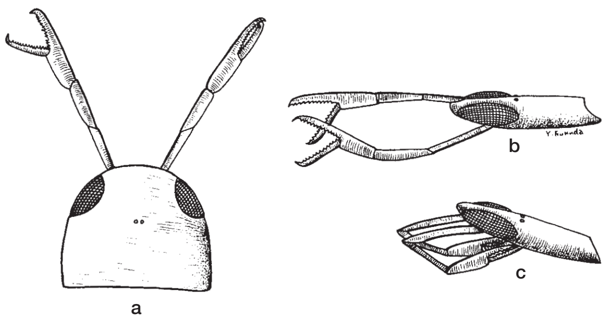



図13. シルル紀のウミサソリ、エレトプテルス・ビロブスのハサミと、獲物を捕らえる様子を示す。aは左側のハサミを開いて、小型の獲物を挟み込もうとしているところ。bはハサミを伸ばして、前方の大きな獲物を捕えようとしているところ。cはハサミを下方に一杯に曲げて、獲物を口に運んでいるところ（ウェリングより改写）

シルル紀のウミサソリ、エレトプテルスのハサミは大変精巧なもので、鋭い棘ばかりかハサミを閉じた際、先端の突起をガッチリと受け止める深い窪み（ソケット）まで用意されています（図14のa）。それ故、エレトプテルスに捕えられた獲物は、絶体絶命という事態になります。

読者の皆さんは恐らく、カニだって立派なハサミがあるじゃないか、ウミサソリ（図14のb）と一体どこが違うのだと、考えているのではないでしょうか。

実は大きな違いがあるのです。身近なカニのハサミをよく観察すると、動く部分（可動指）と全く動かない部分（不動指）の2つからなっています（図14のc）。カニでは可動指が上方にあり、ウミサソリでは常に下方に位置していることです。そのため、ウミサソリのハサミはカニよりもずっと大きく開くことが可能でした。ハサミを開閉する筋肉も、かなり強力であったはずです。

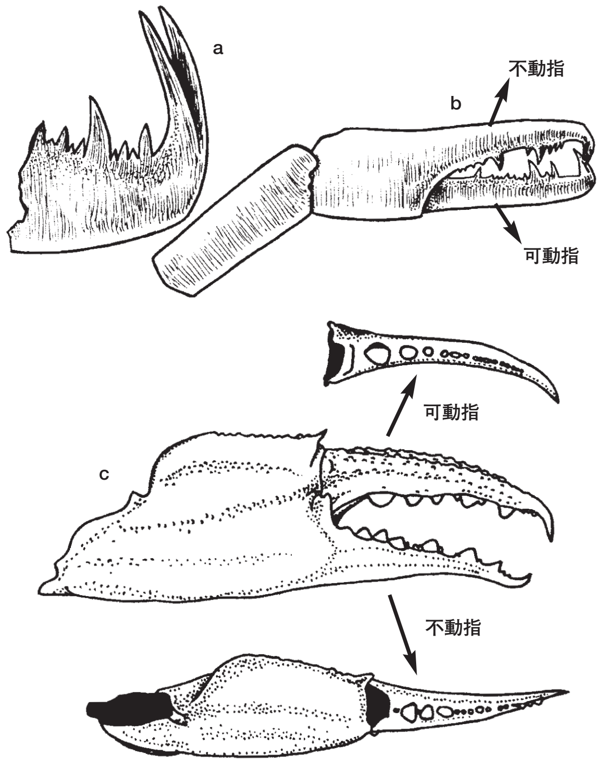



図14. ウミサソリのハサミとカニのハサミを比較する
aはエレトプテルスの可動指先端で、上方のハサミの突起を受ける深い窪みがある。
bはプテリゴータスのハサミ。cはワタリガニの仲間のハサミ。可動指の位置の違いに注目されたい。

## 7. 歩脚と尾部の機能

前腹部下面にある6対の付属肢のうち、最初の1対は捕獲肢として機能し、多くの関節からなる後方の4対は、海底を這い進む際に歩脚の役目をし、最後の1対は幅の広いボートのオールにそっくりな形をしています（ウミサソリの話（その1）の図2のa～c、図8）。その形状からお分かりのように、遊泳時の強力な推進器として機能したに違いありません。

北米イリノイ大学の古生物学者ポルトニック博士は、ワタリガニの遊泳脚（図15aの矢印、b）とウミサソリのオールの能力について、比較検討しました。その結果、ウミサソリの方がずっと優れていることを知りました。

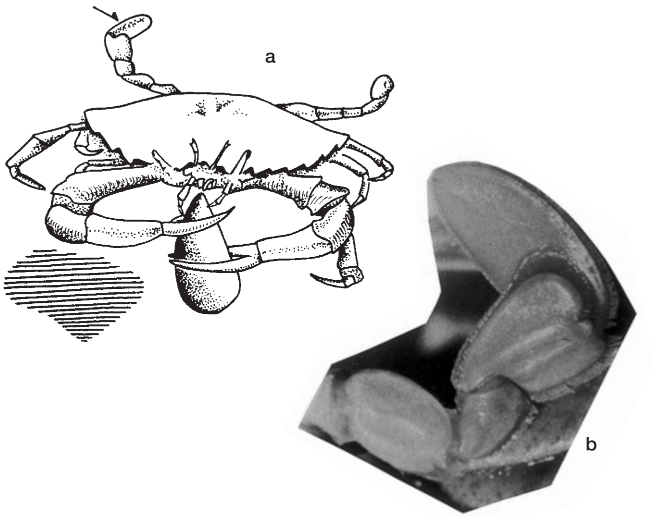



図15. aはワタリガニのオールのような形の遊泳脚（矢印）。bは遊泳脚を拡大して示す。

かくして、ポルトニック博士はウミサソリがかなりのスピードで海中を遊泳したと結論したのです。さて、古生物学の参考書を開くと、ウミサソリの仲間を指して広翼類（ユーリプテルス）と記されているはずです。それは前記の幅の広いオール形の脚に由来する名称なのです。

次に尾節末端について述べることにします。尾節の末端が針のように尖ったものや（図2のa～c）、水生哺乳類マナティのしっぽにそっくりの水平な板になっているものなど（図8）、2つのグループに大別することができます。

ウミサソリの歴史から見ると、針のように尖ったグループの方が先に出現しています。まず針のようなしっぽは現生のサソリと同様、毒針として機能したとする意見があります。それが事実とすれば、毒針をズブリと獲物に突き立て、傷口から毒液を注入して弱らせ、その肉を食べたのではないでしょうか。

水平な板状のしっぽ（尾板）は、遊泳時に効果的な方向舵として働いたようです。前にも一寸触れましたが、この板状のしっぽを持ったウミサソリはシルル紀になって出現しています。

板状のしっぽを持ったウミサソリのグループが、次第に河口域から沖合に向け生活圏を拡大していったことから考えると、尖った針のようなしっぽより、板状のしっぽの方がずっと遊泳生活を送る上で有利だったのでしょう。

## 8. ウミサソリの歩行の跡

少数例ですが、ウミサソリによる歩行の跡が当時の浅い海底の泥土表面に残されています。不思議なことに、その歩行跡にはしっぽを引きずった痕跡が全くありません。有名な例に、シルル紀末期のウミサソリ、ミクソプテルス・キエリィの歩行跡があります（図16）。

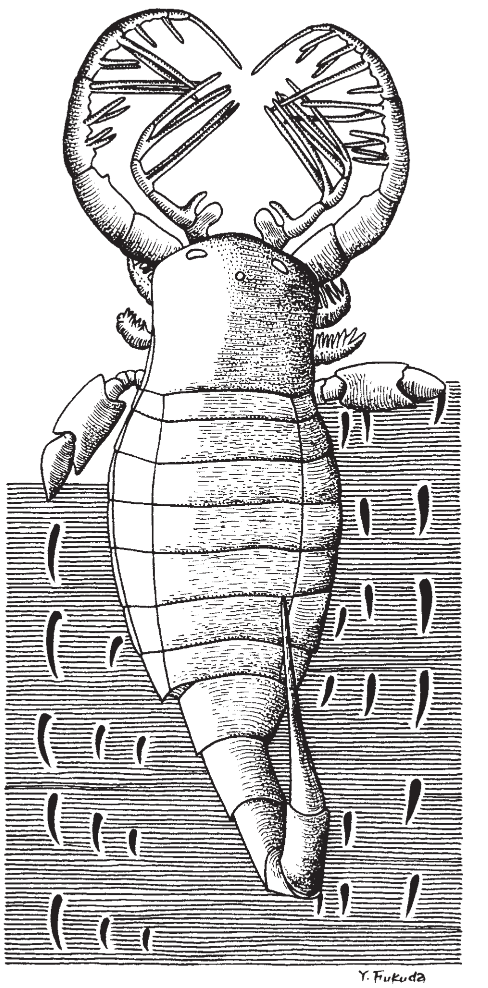



図16. 鋭く光った尾剣を上方に曲げて、上手にバランスを取りながら海底の泥土表面を進むウミサソリ、ミクソプテルス・キェリィ（ステルマーとハンケンより改写）。

なぜしっぽの痕跡が無いのか、その理由についてステルマーとハンケン両博士は次のように考えています。体長1メートルほどのミクソプテルスは、前腹部にカンザシのような形の巨大な捕獲器を持っています（図17）。そのため、歩行時には前のめりになったでしょう。

図17. 前腹部に巨大なカンザシ状のハサミを持つシルル紀末のウミサソリ、ミクソプテルス・キェリィ。体長1メートル程ある大型種。

そこで、図16のように尖った尾節を高く上方に曲げ、バランスを取りながらオール状の遊泳脚を交互に動かして、海底の泥の上を這い進んだので、しっぽの跡が残らなかったとの見解を発表しています。

この説が世界各国の古生物学の教科書に採用されている所からすると、なかなか優れた着想ということになりましょう。そして、オール状の遊泳脚は時には歩脚として機能することもあったのでしょう。

ここで、ミクソプテルスのカンザシ型の特異な捕獲器について、筆者の考えを述べてみましょう。ミクソプテルスはカンザシ型の捕獲器の中に獲物を誘い込んで油断させ、隙をみて鋭い棘でズブリと突き刺し、口に運んだのではないでしょうか。

## 9．ウミサソリの外部生殖器と繁殖行動

ウミサソリは完全な雌雄異体です。それは後腹部下面にある外部生殖器の形によって、はっきりと区別することができます。イギリスのマンチェスター大学に所属する古生物学者ブラディとダンロップ両博士は、エストニアのシルル紀後期の地層より得た保存の良好なウミサソリ、バルトユーリプテルスの化石を調べ、雌雄の外部生殖器の違いを復元図で示すことに成功しました（図18のa～c）。

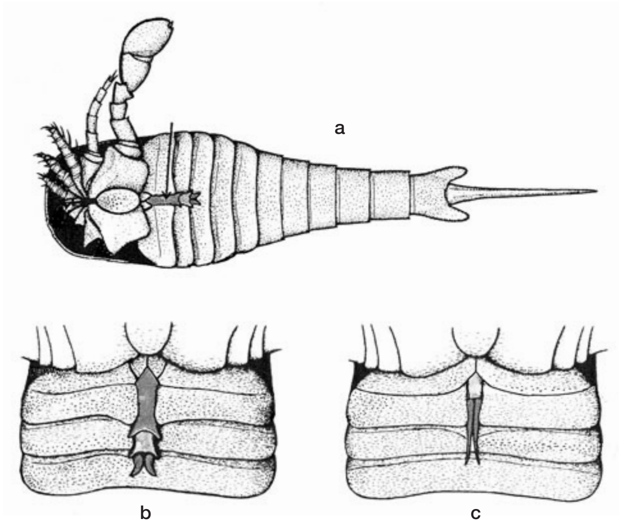



図18. ウミサソリの雌雄による外部生殖器の違い。
aはバルトユーリプテルスの雌腹側、矢印は生殖突起。
bは生殖蓋表面に露出する雌の生殖器。Cは雄のもの。
それぞれ拡大して示す。（ブラディとダンロップより改写）。

このバルトユーリプテルスは尾節末端の針状突起を加えても、全長20センチメートル前後の小型種です。雌雄の外部生殖器は、それぞれ後腹部下面の最初の腹節中央に存在しています。その幅広の腹節は生殖蓋と名付けられています。

雌の外部生殖器は生殖蓋の中央部から、まるでビールの栓抜きのような形の突起として認めることができます（図18のa～b）。この突起を指して古生物学者は、生殖突起と呼んでいます。

一方、雄の生殖突起は細長いピンセットのような感じです（図18のc）。この違いは、どこから来ているのでしょうか。ブラディとダンロップ両博士は、以下のように考えています。

繁殖期に海底で出会った雌雄のバルトユーリプテルスは、まず雄が粘液に包まれた精子の塊をピンセット状の生殖突起を用いて、泥の上に置きます。次いで雌が精子の塊をビールの栓抜きのような形をした生殖突起です

くい上げ、後腹部の窪み（貯精嚢と呼ばれている）に挿入します。そして、受精卵を海藻の根元や小石の陰に産み付けます。雌の外部生殖器が他よりも丈夫にできているのは、雌が重い精子の塊を拾い上げることにあると思います。雄の方は、泥の上にただ置くだけですから。

子孫繁栄のため、精子の塊を直接相手に渡せばいいじゃないかと考えるのは、筆者ばかりではないはずです。なぜそうしないのか、未だに大きな謎です。

ところで、櫛板（くしばん）というのは、陸のサソリ類の持つ付属肢の変形したもので、それが感覚器官として機能するようになり、スムーズに交尾が行われます。

## 10．陸上への進出

小型のウミサソリのなかには、現生のクモ類の持つ書肺（ブックラング）と同様な装置を備えているものがあることから、空気呼吸ができたと考えられています。書肺というのは血管に富んだ多数の薄板が、重なり合って構成されています。薄板の隙間を空気が通り、ガス交換が行われます。薄板の重なり具合が、まるで本のように見えることから、書肺と名付けられています。

書肺を備えたウミサソリは、恐らく湿った河口付近の砂州に上陸し、潮溜まり（タイドプール）に生息する小さな甲殻類を捕食していたと考えられています。

この書肺はウミサソリが陸上へ進出するために、是非とも獲得しなければならない重要な呼吸装置だったのです。シルル紀末期に、書肺を持った小型のウミサソリから、遂に陸生のサソリ、プロトスコーピオン・オスボルニーが誕生しました（図19のa）。その完全な標本と言っても、体長はせいぜい2～3センチメートルしかありません。

ニューヨーク近郊のシルル紀後期の頁岩層から、わずかな数の化石が発見されています。アラン氏によると、1個（匹）100万円ほどの値打ちがあるそうです。

そんな陸生のサソリは石炭紀になると、徐々に数を増していきます（図19のb～d）。そして、中生代以降の種は、現在のものとほとんど見分けがつかない姿になります。一方、陸上に進出しないまま海で生活していたウミサソリ（図20）は、どんな運命に見舞われたのでしょうか。

オウムガイやアンモナイトなどの頭足類が勢力を増し、そこに新たな肉食魚類が加わります。その結果、ウミサソリはサバイバルゲームに敗れて、古生代末の二畳紀の幕が降りると共に、完全に姿を消し去ってしまいました。

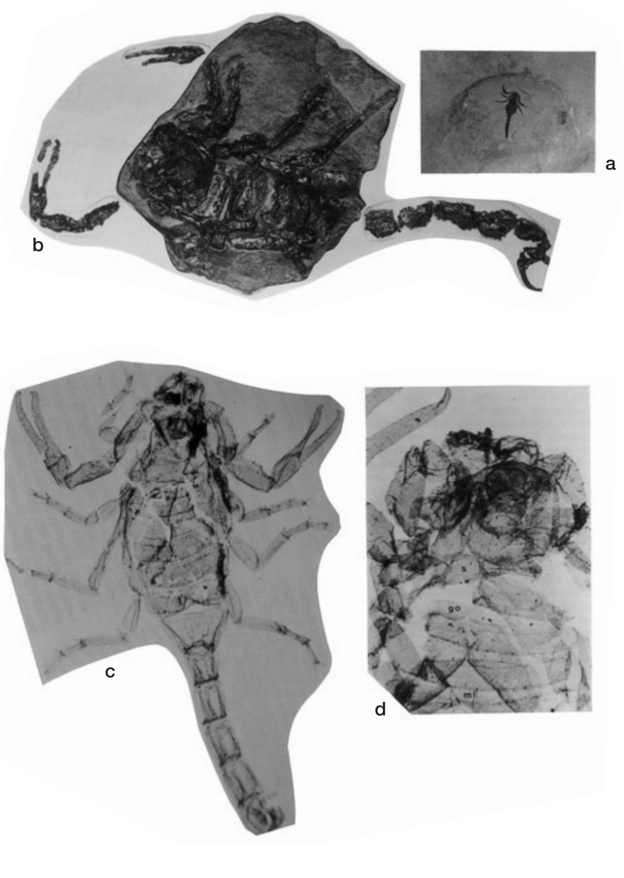



図19. 古生代の陸生サソリ。aはシルル紀末の陸生サソリ、プロトスコーピオン・オスボルニー。体長2～3センチメートルの小型種。b～dはスコットランドの石炭紀後期の石灰岩中に保存されていたサソリ、プルモノスコルピウス・キルクトネンシス。体長10センチメートル前後ある。cは幼体。これは母岩を酸で溶解し、キチン質の外被をスライドグラスの上に載せ、撮影したもの。体長2.6センチメートルほど。dは幼体の口器の部分を拡大して示す（b～dはA.J.ジェラムによる）。

図20. 古生代末の絶滅直前のウミサソリ。全体に小型化し、かつての勢いは認められない。

# ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(12)
# アルブレヒト・ダニエル・テーエル

*Scientists and Engineers in German Stamps (12). Albrecht Daniel Thaer*

筑波大学名誉教授　**原田　　馨**
KAORU HARADA

*Professor Emeritus,University of Tsukuba.*


Albrecht Daniel Thaer
1977年DDR発行、医者にして農学者である.

## アルブレヒト・ダニエル・テーエル

アルブレヒト・ダニエル・テーエル(Albrecht Daniel Thaer, 1752-1828)ドイツの農学者。

昔のゲルマン人の農業は有畜農業であり、それは焼畑農業に類するものであった。時代と共に鉄製の農機具が一般化し、馬を農耕の動力源とする農業が繋駕法の発達により生まれ、農民はそれぞれの土地に定着した。特に中世末期に封建制が成立すると農村が生まれ、次いでその村に教会が生まれると農民は領主、教会に帰属するようになった。西欧の中世における働く人々の大部分は農民であり、彼らは中世の他の階層の人々、祈る人々(聖職者)、戦う人々(騎士階級)に食糧、衣類原料などを提供した。面白いことに西欧の修道院は自らの生活に必要な食物、衣料、家畜など種々の物資を自らの手で生産し、また種々の道具類を発明したので修道院は生活を豊かにする日常の技術の発達に大いに貢献した。このことは農村の生産性を向上させた。

ブドウはゲルマン人の土地ゲルマニアで早くから栽培され、ブドウの果汁を用いたブドウ酒の生産が2000年前から行われていた。より高級なリースリングは500年ほど前から製造されていた。ブドウ酒製造の技術はローマからアルプスを越えて古代ドイツに伝わったものではなく、現在のフランス(ガリア)を北上し、次いでモーゼル川に沿ってドイツ(ゲルマニア)に入ったと云われている。小麦を使うビールの製造も2000年前から行われ、ホップを利用するビールの製造は約1000年前から行われていた。ワインと同様にビールもその土地、町の地ビールが現在もドイツ各地で無数に存在する。

砂糖の国内生産は新しい。砂糖を採取する砂糖ダイコンの伝来は19世紀のことであった（1867）。寒冷の地であるドイツでも砂糖を生産することができるようになった。ドイツ人の愛好するジャガイモが南米から導入されたのは約350年前のことであるとすると、大好きなジャガイモ（kartoffel）が導入される前のドイツ人は主食として何を食べていたのであろうか？　それは種々の麦類であっただろう。砂糖ダイコンからの砂糖の製造には3人の技術貢献があった。ドイツの農業は中世に三圃農業を採用して以来更にいろいろな発展を続けてきた。家畜は豚、牛、羊、兎と種類が増え、養魚も行われ、水車、風車のような動力源も一般的となった。その間、ブドウ酒、ビール、ホップ、ジャガイモ、砂糖ダイコンなど重要な食料源が海外から導入され、ドイツ人の食生活を豊かにした。

一般にある分野が発展するとその分野についての著書が現れるのが普通である。例えば石造建築が発達すると「建築書」が、美術が発展すると「美術書」が出版されるようなものである。テーエルはイギリスの農業を研究し、これをドイツの農業に応用した「合理的農業源論」（1798-1806、4巻）を出版した。農業も大きな産業として時代と共に農業経済学を含むようになった。

テーエルは大規模農業を詳細に研究することにより、ドイツの農業に変革と発展の必要性を具体的に学問的に指摘した。次いで中世から続いている三圃制農業を改良し、より良い輪作農業に改めることを主張した。農学全体をソフトの部分とハードの部分、すなわち農業経済学と農業技術学に分離独立させることの必要性を主張した。これはドイツ農業の小規模生産から大規模生産、すなわち農業を一つの産業として発展するために必然的に通らねばならぬ段階であった。A. D. テーエルは新しく設立されたベルリン大学における初代教授となりドイツの農学の発展に貢献し、王立牧羊場の管理人となった。

※本稿に掲載の写真は、全て著者の撮影によるものである。


砂糖大根は19世紀になってドイツに導入された（1867）。砂糖キビなしで寒冷の地で砂糖を得ることができる。切手は砂糖大根導入125年記念。

(a)

(b)

フンボルト大学自然史博物館の東隣の建物の一階に大きな講堂があり、その階の片隅にA. D. テーエルのブロンズの立像（a）がある。彼は近代におけるドイツ農業全体を見直し、農業をソフト面（農業経済学）とハード面（農業生産システム）に分け、農学から農業経済学を分離独立させた。ポツダムの宮殿の公園にもA. D. テーエルの像（b）がある。

## ドイツの切手に現れた科学者、技術者達（12）アルブレヒト・ダニエル・テーエル


ゲルマン人（ドイツ人）は1000年も前からホップを利用してビールを製造したいた。


中南米原産のじゃがいもが350年前にドイツに導入された。これは北ヨーロッパに適した食材となった。切手はじゃがいも導入350年記念。


ゲルマン人は2000年前からブドウからワインを製造していた。


最良のワインであるリースリング（Riesling）は紀元5世紀から製造されている。

### 表紙写真

**ナナカマド（七竈）**
**（バラ科ナナカマド属）**

日本の山で広く見られ、旭川市をはじめ道内の多くで街路樹としても植えられているナナカマドは、春から初夏にかけて白い花をつけ、やがて緑の実から、葉と供に秋には見事な赤い実となり、山や写真を好む人達には、特別な感情を持って見られるモノのひとつです。名前の由来は、7回かまどに入れてもまだ燃え残るほど燃えにくい木だからという事です。

（写真･文　北原）

### 編集後記

新年あけましておめでとうございます。

忘年会シーズンの最中、本号発行を目前にご執筆の先生方には慌しくご連絡を申し上げ、また次号原稿をご準備頂くなど、年末の慌しさをさぞかし増長させてしまったものと大変恐縮に存じます。

ケミカルタイムズも来る4月には記念すべき200号を迎えることになりました。昭和25年（1950年）3月の発刊以来、季刊誌として55年の長きにわたり、多くのご執筆者のご尽力と読者からのご支援に励まされ、無事今日を迎えることができましたことを心より感謝申し上げます。

発刊当時の化学といえば、戦後復興の中にあって国内産業をいかに興こしていくか、大学、公的機関、民間企業らの研究施設の化学研究にあっては方向性を模索する、まさに萌芽（夢）のある時代でありました。本誌1号では、皆さまの研究所、工場、製品ではいかなる開発･改良に臨まれ、どのような試薬が、また品質が望まれているか、その問題についてご相談ください!として経営者、研究者各位に呼びかけています。その一方、多数の先生方にも対応のご協力とご師事を仰ぎつつ、弊社試薬相談所を窓口にしてご相談諸事をお引き受けする活動を始めました。諸説ある内のケミカルタイムズ発刊の起源の一つであります。

新年を迎え、編集員一同、初心に立ち返り本誌の継続的発展に奮起する所存でございます、本年も何卒よろしくお願いいたします。

関東化学株式会社
〒103-0023　東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話（03）3279－1751　FAX（03）3279－5560
インターネットホームページ http://www.kanto.co.jp
編集責任者　古藤　薫　　　平成18年1月1日　発行