

THE

KANTO CHEMICAL CO., INC.



CHEMICAL TIMES

2006 No.2 (通巻200号)

ISSN 0285-2446

水中での有機金属化学(1) -水/有機溶媒二相系での触媒反応-	小峰 伸之 平野 雅文 小宮三四郎	2
近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用(2) -検量線の作成とアプリケーション例-	松野 玄	10
化学分析における基礎技術の重要性(5) -中和滴定の基礎技術-	井上 達也	15
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(13) ハインリッヒ・アレクサンダー・フォン・フンボルト	原田 馨	22
編集後記		24



水中での有機金属化学(1)

Organometallic Reactions in Water (1)

—水/有機溶媒二相系での触媒反応—

— *Aqueous/organic Biphasic Catalyses* —

東京農工大学 大学院工学研究科 助手 小峰 伸之

東京農工大学 大学院工学研究科 助教授 平野 雅文

東京農工大学 大学院工学研究科 教授 小宮三四郎

Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

1. はじめに

遷移金属錯体を用いた触媒反応は、配位子による反応場の制御が可能であることから、固体触媒のような不均一系触媒反応と比較して、高い反応選択性が実現可能である。しかし、遷移金属錯体を触媒として用いた有機合成反応の多くは、有機溶媒単一相で行われるため、反応基質、生成物および触媒が同一相に存在し、これらの分離に蒸留や抽出操作が必要である。遷移金属錯体をアルミナなどの担体に担持し、デカンテーションにより容易に生成物を分離する方法も知られているが、担持した金属の溶出により、繰り返し反応において触媒活性が低下するという問題がある。さらに近年、グリーンケミストリーの観点から、有機溶媒の使用量の削減がさげばれている。これらの問題に対する解決策の1つとして注目されているのが、水溶性錯体による水/有機溶媒二相系触媒反応である。水/有機溶媒二相系触媒反応では、触媒は水中に、生成物は有機溶媒中に存在するので、これらをデカンテーションにより容易に分離することができ、さらに系中の水の作用による触媒活性の向上の可能性もある¹⁾。

我々の研究グループでは、このような背景のもと、水溶性遷移金属錯体を用いた水/有機溶媒二相系触媒反応もしくは完全水系での触媒反応の開発を指向し研究を行ってきた。本稿では、水/有機溶媒二相系での水溶性イリジウムおよびロジウム錯体による α, β -不飽和アルデヒドおよびイミンのC=OもしくはC=N結合選択的水素化およびオレフィンのヒドロホルミル化について述べる。また、水に可溶性アリルアルコールをアリル源とする水溶性パラジウム錯体触媒によるアリル反応について紹介する。

2. ヒドロキシメチル基を有する水溶性ホスフィン配位子とする水溶性遷移金属錯体による水/有機溶媒二相系触媒反応

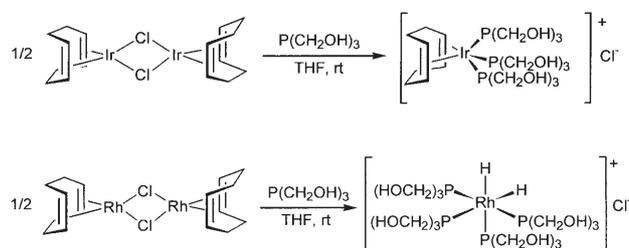
トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィン(P(CH₂OH)₃, THMP)は、水溶性ホスフィン配位子として広く用いられているトリフェニルホスフィントリス(3-スルホン酸ナトリウム)(P(C₆H₄SO₃Na-3)₃, TPPTS)やトリフェニルホスフィンモノ(3-スルホン酸ナトリウム)(P(C₆H₅)₂(C₆H₄SO₃Na-3), TPPMS)に比べて、立体的にコンパクトで比較的電子供与性の高い水溶性ホスフィン配位子である。しかしながら、THMPやTPPTSと同様にヒドロキシメチル基を有する水溶性二座ホスフィン配位子である1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタン((HOCH₂)₂PCH₂CH₂P(CH₂OH)₂, DHMPE)を有する水溶性遷移金属錯体を用いた触媒反応は、これまでほとんど報告例がない。本研究では、THMPを有する水溶性イリジウムおよびロジウム錯体を合成し、これらを触媒とする水/有機溶媒二相系での選択的水素化やヒドロホルミル化反応を開発した。また、DHMPEを配位子とする水溶性イリジウム、ロジウムおよびルテニウム錯体による α, β -不飽和アルデヒドおよびイミンの選択的水素化反応についてもあわせて検討した。

2-1 トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンを配位子とする水溶性遷移金属錯体による水/有機溶媒二相系での触媒反応²⁾

[Ir(cod)Cl]₂と3等量の水溶性ホスフィン配位子-THMPとの反応により、水溶性イリジウム錯体[Ir(cod){P(CH₂OH)₃]₃Clを合成した(cod:1,5-シクロオクタジエン)。この錯体の同定は、NMRやIRなどの各種分光学的手法や

ESI/MSにより行った。ESI/MSにおいては、 $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_3]^+$ に由来する分子イオンピーク (m/z 673) が観測された。一方、 $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_4]\text{Cl}$ を $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ と4等量のTHMPとの反応では、 $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_4]\text{Cl}$ が得られた。これらの錯体は、いずれも水への溶解性が非常に高く、水/ベンゼン二相系ではほとんど水中に存在するため、触媒を分離するにはデカンテーションで十分であり、比較的空気中でも安定であるため取り扱いが容易である。また、THMPはコーンアングルが小さいため、これらのイリジウムおよびロジウム錯体は d^8 の5配位錯体または d^6 の6配位錯体として存在していると考えられる。

Scheme 1



種々の条件下、水/ベンゼン二相系溶媒中における水溶性イリジウム錯体を触媒としたケイ皮アルデヒドの水素化反応を行った(表1)。この反応では $\text{C}=\text{C}$ 結合と $\text{C}=\text{O}$ 結合の競争的水素化が進行する可能性がある。1 mol%の水溶性イリジウム錯体存在下、 100°C 、水素圧3.0 MPaで、ケイ皮アルデヒドの水素化を行ったところ、転化率90%で反応は進行したが、選択性は中程度であった(表1, Entry 1)。水素圧を10.0 MPaに上げ、水素化を行ったところ、選択性および転化率の向上が見られた(表1, Entry 2)。さらに、系中に錯体に対して5当量のTHMPを添加したところ、転化率の低下が見られたが、選択性は97%にまで上昇した(表1, Entry 3)。さらに、反応温度を 125°C に上げることで、転化率99%、選択率97%でケイ皮アルコールが得られた。また、本反応は、ベンゼンに比べ、より毒性の少ないトルエンやヘキサンなどの炭化水素系の溶媒を水と組み合わせ用いることも可能であり、水/ベンゼン二相系の場合と比べ、収率および選択性に若干の低下は見られるものの、選択的にケイ皮アルコールが得られた(表1, Entry 5,6)。本触媒反応において、過剰のTHMPを添加することで、選択性の向上が見られたのは、ホスフィンの解離を抑制することで、触媒の安定化とともに

中心金属の電子密度が増加し、イリジウムヒドリド錯体のヒドリド性が高くなったためと考えられる。

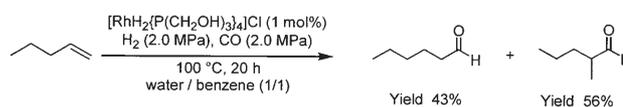
表1 トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンを配位子とするイリジウム錯体を触媒とする水/有機溶媒二相系によるケイ皮アルデヒドの水素化反応^{a)}

Entry	THMP ^{b)}	H ₂ /MPa	T/ ^o C	Conv.-%	Selectivity/% ^{c)}		
					Ph-CH=CH-CH ₂ -OH	Ph-CH=CH-CHO	Ph-CH(OH)-CH ₂ -CH ₃
1 ^{d)}	0	3.0	100	90	76	2	22
2 ^{d)}	0	10.0	100	99	88	2	9
3 ^{d)}	5	9.0	100	20	97	3	0
4 ^{d)}	5	9.0	125	99	98	2	0
5 ^{e)}	5	9.0	125	92	99	2	0
6 ^{f)}	5	9.0	125	89	92	4	1

a) Reaction conditions: $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_3]\text{Cl}$ (0.015 mmol), cinnamaldehyde (7.5 mmol), reaction time = 24 h. b) Molar ratio of added THMP to $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_3]\text{Cl}$. c) (Mol of product)/(mol of converted cinnamaldehyde) $\times 100$. d) Solvent = water 5.0 mL, benzene 5.0 mL. e) Solvent = water 5.0 mL, toluene 5.0 mL. f) Solvent = water 5.0 mL, hexane 5.0 mL.

また、 $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_4]\text{Cl}$ を触媒として、水/ベンゼン二相系溶媒中で1-ペンテンのヒドロホルミル化を行った。反応温度 100°C 、一酸化炭素圧および水素圧をそれぞれ2.0 MPaの加圧条件下で、1 mol%の触媒を用いて反応を行ったところ、定量的に反応は進行し、ヘキサナールと2-メチルペンタナールがそれぞれ収率43、57%で得られた。

Scheme 2



これらのいずれの触媒反応においても、反応後、生成物を含む有機相と触媒を含む水相が容易に分離可能であり、分離した水相は反応に繰り返し使用可能であった。水溶性イリジウム錯体によるケイ皮アルデヒドの水素化反応を繰り返し行った結果を表2に示す。反応終了後、生成物の入っている有機相を取り除き、定量するとともに、水相を再利用し基質を含むベンゼン溶液を加え、水素化反応を繰り返した。ここでは7回の繰り返し実験の結果を

表2 水溶性イリジウム錯体触媒によるケイ皮アルデヒドの水素化における繰り返し反応^{a)}

Run	1	2	3	4	5	6	7
Yield/%	99	99	99	94	97	93	95
Selectivity/%	98	90	97	100	100	100	99
Conversion/%	100	100	100	95	94	93	96

a) Reaction conditions: $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_3]\text{Cl}$ (0.015 mmol), cinnamaldehyde (7.5 mmol), solvent = water 5.0 mL, benzene 5.0 mL, H₂ (9.0 MPa), 125°C , reaction time = 24 h.

示したが、触媒活性の低下を起こさず、ケイ皮アルコールの選択的な生成が見られた。

2-2 1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタンを配位子とする遷移金属錯体による水/有機溶媒二相系での α,β -不飽和アルデヒドの選択的水素化

前節では、単座の水溶性ホスフィンであるTHMPを有する水溶性9族金属錯体の合成と水/有機溶媒二相系触媒反応について述べた。また、水溶性イリジウム錯体によるケイ皮アルデヒドの水素化においては、過剰のTHMPを添加することにより、ケイ皮アルコールが選択的に得られることを述べた。これは、過剰のTHMPを添加することにより、ホスフィンの解離が抑制されたことによるものと考えられる。一方、二座のホスフィン配位子はキレート効果により、単座配位子に比べて、強固に配位することが知られている。従って、二座の水溶性ホスフィン配位子を用いることで、 α,β -不飽和アルデヒドの水素化が選択的に進行することが期待される。本節では二座の水溶性ホスフィン配位子であるDHMPEを用いた水溶性イリジウム、ロジウムおよびルテニウム錯体触媒による α,β -不飽和アルデヒドについて述べる。

1.0 mol%の $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ に対して2等量のDHMPE存在下、反応温度 125 °C、反応時間 8時間、水素圧 9.0 MPa、ケイ皮アルデヒドの水素化反応を行ったところ、定量的に反応が進行し、C=O結合が水素化されて生成したケイ皮アルコールが選択的に得られた(表3、Entry 1)。同様な条件下、 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /DHMPE触媒を用いて、水素化反応を行ったところ、ケイ皮アルコールがほぼ選択的に得られ、収率の向上も見られた(表3、Entry 3)。一方、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ /DHMPE触媒を用いた場合は、比較的温和な条件下でケイ皮アルコールに水素化することができた(表3、Entry 5) (cot: 1,3,5-シクロオクタトリエン)。次に、2-ヘキセナールの水素化について、検討した。 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /DHMPE触媒を用いて、2-ヘキセナールの水素化を行ったところ、収率79%で2-ヘキセナールが得られた(表3、Entry 2)。これに対して、 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /DHMPE触媒を用いると、選択性は $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /DHMPE触媒と同程度のものであったが、収率の低下が見られた(表3、Entry 4)。一方、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ /DHMPE触媒を用いて反応を行うと、転化率は高いものの、2-ヘキセナールの収率は極めて低いものであった(表3、Entry 6)。

表3 $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (M = Rh, Ir)/DHMPE触媒および $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ /DHMPE触媒による不飽和アルデヒドの水素化反応^{a)}

$$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \xrightarrow[\text{water/organic solvent}]{\begin{array}{c} \text{ML}_n/\text{DHMPE} \\ (1.0 \text{ mol}\%) \\ \text{H}_2(9.0 \text{ MPa}) \end{array}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$$

Entry	ML _n	R	Organic Solvent	Conv. /%	Yield /% (Selectivity /%)		
					R-CH=CH-CH ₂ OH	R-CH ₂ -CH ₂ -CHO	R-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH
1	$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	Ph	benzene	99	75(100)	0(0)	0(0)
2		C ₂ H ₅	hexane	100	79(88)	0(0)	11(12)
3	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	Ph	benzene	100	104(100)	0(0)	0(0)
4		C ₂ H ₅	hexane	95	51(86)	1(2)	7(12)
5	$[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]^b$	Ph	benzene	100	93(100)	0(0)	0(0)
6		C ₂ H ₅	hexane	91	9(10)	13(14)	21(23)

a) Reaction conditions: $[\text{DHMPE}]/[\text{M}] = 2$, H₂ (9.0 MPa), solvent = water/benzene (1/1), 125 °C, reaction time = 8 h. b) H₂ (1.0 MPa).

以上のように、二座の水溶性ホスフィン配位子であるDHMPEと $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ もしくは $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ /DHMPEを組み合わせて用いることで、不飽和アルデヒドのC=O結合を選択的に水素化することができた。

2-3 1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタンを配位子とする遷移金属錯体による水/ベンゼン二相系での α,β -不飽和イミンの選択的水素化³⁾

α,β -不飽和イミンのC=N結合選択的な水素化は、アリルアミンの合成法として有用である。ここでは、DHMPEを配位子に用いた二相系触媒による α,β -不飽和イミンのC=N結合選択的な水素化について述べる。

$[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (M = Rh, Ir) および $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ /DHMPE触媒を用いて、 α,β -不飽和イミンの水素化反応を行った。基質として1,4-ジフェニル-1-アザブタ-1,3-ジエンを用いて水/ベンゼン二相系での水素化反応を試みた(表4)。 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /DHMPE触媒は、イミンの水素化に高い触媒活性を示し、飽和のイミンおよびアミンを副生することなくC=N二重結合の水素化が進行し、アリルアミンを与えた(表4、Entry 1)。この反応では15%のケイ皮アルコールが副生していたが、これは基質のイミンが加水分解して生成したケイ皮アルデヒドの水素化により副成したものと考えられる。 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ /DHMPE触媒は、イミンの水素化に対して活性を示したが(表4、Entry 3)、選択性は低く、アリルアミンとともに飽和のアミン(15%)やアリルアルコール(12%)が副生した。比較として、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /THMP触媒による水素化を試みたが、アリルアミンは得られなかった(表4、Entry 4)。以上の結果より、選択性において更なる改善が必要であるが、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /DHMPE触媒は、

α,β -不飽和イミンの水素化によるアリルアルコールの合成の有望な触媒となるものと期待される。

表4 水溶性遷移金属錯体による水/ベンゼン二相系での α,β -不飽和イミンの選択的水素化反応^{a)}

Entry	Cat.	Temp./°C	H ₂ /MPa	Conv./%	Yield/%
1	[Ir(cod)Cl ₂] ₂ /DHMPE	125	9.0	92	48
2	[Rh(cod)Cl] ₂ /DHMPE	100	9.0	37	0
3	Ru(cod)(cot)/DHMPE ^{b)}	100	1.0	100	22
4	[Ir(cod)Cl ₂] ₂ /THMP ^{c)}	100	9.0	49	0

a) Reaction conditions: [DHMPE]/[M] = 2, solvent = water/benzene (1/1), reaction time = 8 h.
b) Reaction time = 4 h. c) [THMP]/[M] = 4.

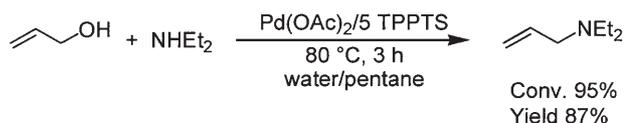
3. 水溶性パラジウム錯体による水/有機溶媒二相系メディアにおけるアリルアルコールを用いた触媒的アリル化⁴⁾

辻-Trost反応に総称されるパラジウム錯体によるアリル化反応は、有機合成反応として広く用いられている。アリル源として、これまで、アリルハライド、炭酸アリル、アリルエステルなどが用いられてきたが、これらに比べ安価で、環境負荷の少ないアリル源であるアリルアルコールを用いることができれば、たいへん有用である⁵⁾。ここでは、水/有機溶媒二相系での水溶性パラジウム触媒であるPd(OAc)₂/TPPTS触媒によるアリルアルコールを用いたアミン、チオール、1,2-ジカルボニル化合物のアリル化反応について述べる⁶⁾。また、完全水系でのアリルアルコールと有機ホウ素化合物とのカップリング反応についても紹介する。アリルアルコールは水に可溶性アリル源であるため、水/有機溶媒二相系や完全水系での水溶性パラジウム触媒によるアリル化に有用であると考えられる。

3-1 Pd(OAc)₂/TPPTS触媒によるアミンのアリル化反応^{4a-c)}

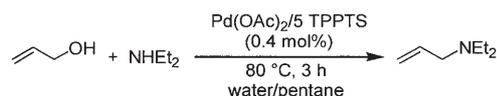
水溶性パラジウム錯体の存在下、水/有機溶媒二相系でのアリルアルコールによるアミンのアリル化反応を行った。水溶性パラジウム錯体としては、TPPTSとPd(OAc)₂とを組み合わせ用いた。また、有機溶媒としては比較的毒性の少ない炭化水素系の溶媒であるペンタンを使用した。Pd(OAc)₂/5TPPTS (0.4 mol%)触媒の存在下、水/ペンタン二相系で、アリルアルコールとジエチルアミンを80 °Cで3時間反応させたところ、*N,N*-ジエチルアリルアミンが転化率95%、収率87%で得られた。

Scheme 3



次に本触媒反応系に関して、繰り返し実験を行った(表5)。Pd(OAc)₂/5TPPTS (0.4 mol%)触媒の存在下、水/ペンタン二相系で、アリルアルコールとジエチルアミンを80 °Cで3時間反応させた後、デカンテーションにより生成物を含むペンタン相を分離した。その後、触媒を含む水相に新たに反応基質のペンタン溶液を加えて再度反応させ、繰り返し反応を行ったところ、触媒は失活することなく、少なくとも7回の繰り返し反応を行うことができた(収率86~98%)。

表5 水溶性パラジウム触媒を用いたアリルアルコールによるアミンのアリル化反応の繰り返し反応^{a)}

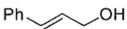
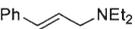
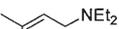


Run	1	2	3	4	5	6	7
Yield/%	98	90	97	98	95	98	86
Conv./%	100	100	100	100	100	100	100

a) Reaction conditions: [TPPTS]/[Pd(OAc)₂] = 5, solvent = water/pentane (1/1)

次にクロチルアルコール、3-ブテン-2-オールおよびケイ皮アルコールを用いて、Pd(OAc)₂/5TPPTS (0.4 mol%)触媒の存在下、水/ペンタン二相系で、ジエチルアミンとの反応を110 °Cで2時間行ったところ、対応するアミンが得られた(表6)。クロチルアルコールおよび3-ブテン-2-オールの反応ではどちらの場合も、*N,N*-ジエチル-2-ブテニルアミンのみが*E/Z*=3/1の比で得られた(表6, Entry 2,3)。これらの結果は、反応が同じ η^3 -アリル中間体を経て進行していることを示唆している。また、ケイ皮アルコールの反応では、*E*体のシンナミルアミンのみが得られたが、反応の転化率および収率ともに中程度のものではなかった(表6, Entry 4)。また、プレニルアルコールおよび2-メチル-3-ブテン-2-オールの反応では、*N,N*-ジエチルプレニルアミンのみが得られた(表6, Run 5,6)。また、この時、プレニルアルコールとのジエチルアミンとの反応は2時間では完結しなかった。

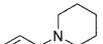
表6 種々のアリルアルコールによるジエチルアミンのアリル化^{a)}

Entry	Allylic Alcohol	Conv. /%	Product (Yield/%)
1		91	 (82)
2		100	 (76) (E/Z = 77/23)
3		100	 (88) (E/Z = 78/22)
4 ^{b)}		49	 (47)
5		92	 (44)
6		29	 (6)

a) Reaction conditions: Pd(OAc)₂ (0.4 mol%), TPPTS (2.0 mol%), solvent = water/hexane (1/1), 110 °C, 2 h. b) solvent = water/ benzene (1/1).

また、本触媒系は、ジエチルアミン以外のアミンのアリル化にも有効であり、それぞれ対応するアリルアミンを得ることができた(表7)。

表7 アリルアルコールによるアミンのアリル化^{a)}

Entry	Allylic Alcohol	Conv. /%	Product (Yields%)
1		100	 (104)
2	NHEt ₂	91	 (82)
3	NHBu ₂	71	 (47)
4	NH(<i>i</i> -Pr) ₂	25	 (5)
5	NHPh ₂	23	 (0)
6	NH ₂ Bn	97	BnNH(CH ₂ CH=CH ₂) (64) BnN(CH ₂ CH=CH ₂) ₂ (20)
7 ^{b)}	NH ₂ Ph	92	PhNH(CH ₂ CH=CH ₂) (79) PhN(CH ₂ CH=CH ₂) ₂ (2)

a) Reaction conditions: Pd(OAc)₂ (0.4 mol%), TPPTS (2.0 mol%), solvent = water/hexane (1/1), room temperature, 2 h. b) solvent = water/ benzene (1/1).

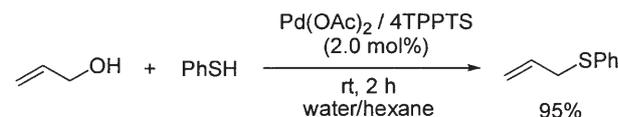
2級アミンとの反応において、ピペリジンとの反応では高い活性を示し、定量的に反応が進行したのに対して(表7、Entry 1)、エチル基(表7、Entry 2)、*n*-ブチル基(表7、Run 3)、*iso*-プロピル基(表7、Entry 4)と置換基が高くなるに従い、アリル化生成物の収率は低下した。塩基性度のほぼ等しいピペリジン(pKa = 11.20)およびジイソプロピルアミン(pKa = 11.13)との反応において、ジイソプロピルアミンとの反応の収率がかなり低下したことから、これらの反応では電子的な影響よりも立体的な影響が強く、

ジイソプロピルアミンの反応では、求核攻撃の際の立体障害により収率が低下したものと思われる。一方、1級アミンであるベンジルアミンとの反応を行ったところ、アリル化生成物がモノアリル化体とジアリル化体の混合物として得られた(表7、Entry 6)のに対して、アニリンとの反応ではモノアリル化体が高選択的に得られた(表7、Entry 7)。

3-2. Pd(OAc)₂/TPPTS触媒によるチオールのアリル化反応^{4d,e)}

Pd(OAc)₂/TPPTS触媒を用いて、水/ヘキサン二相系におけるベンゼンチオールのアリル化反応を試みた。反応は2.0 mol%のPd(OAc)₂に対して4等量のTPPTS存在下、室温、反応時間 2時間で行った。その結果、アリルフェニルスルフィドを定量的に得ることができた(収率95%)。

Scheme 4



次に、本触媒反応の反応溶媒について検討した。まず、反応溶媒として、水と種々の有機溶媒とを組み合わせ、Pd(OAc)₂/4 TPPTS (2.0 mol%) 存在下、室温下で反応を行った(表8)。その結果、水/ベンゼンもしくは酢酸エチル二相系の反応では、水/ヘキサン二相系に比べ、収率の低下が見られた(表8、Entry 1-3)。また、水のみを反応溶媒に用いて反応を行ったところ、この場合にも収率の低下が見られた(表8、Entry 4)。次に、有機溶媒中でパラジウムホスフィン錯体触媒による反応を行い、触媒活性および選択性の比較をした。Pd(OAc)₂/TPPTSを用いて、メタノールおよびDMSO中、アリルアルコールとベンゼンチオールとの反応を行ったところ全く活性を示さなかった(表8、Entry 5,6)。また、Pd(PPh₃)₄、Pd(OAc)₂/PPh₃触媒を種々の有機溶媒を用いて反応を行っても同様に進行しなかった(表8、Entry 7-10)。本反応は水/有機溶媒二相系でのみ高い活性を示す極めて興味深い反応である。また、水溶性のPd(0)錯体であるPd(TPPTS)₃を用いても、Pd(OAc)₂/4 TPPTS系同

様の触媒活性を示したことから(表8、Entry 11)、本反応はPd(0)錯体が反応に参与しているものと考えられる。

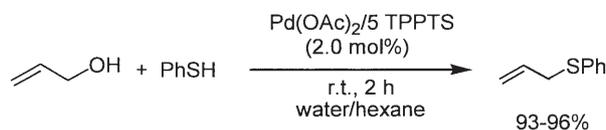
表8 パラジウム触媒を用いたアリルアルコールによるチオールのアリル化^{a)}

Entry	Catalyst	Solvent	Time/h	Yield/%
1	Pd(OAc) ₂ /4TPPTS	water/hexane ^{b)}	2	96
2	Pd(OAc) ₂ /4TPPTS	water/benzene ^{b)}	2	84
3	Pd(OAc) ₂ /4TPPTS	water/AcOEt ^{b)}	2	71
4	Pd(OAc) ₂ /4TPPTS	water	3	25
5	Pd(OAc) ₂ /4TPPTS	dimethyl sulfoxide	5	0
6	Pd(OAc) ₂ /4TPPTS	methanol	6	0
7	Pd(OAc) ₂ /4PPh ₃	benzene	6	0
8	Pd(OAc) ₂ /4PPh ₃	acetonitrile	6	0
9	Pd(PPh ₃) ₄ ^{c)}	benzene	6	0
10	Pd(PPh ₃) ₄ ^{c)}	acetonitrile	6	0
11	Pd(TPPTS) ₃ ^{c)}	water/hexane ^{b)}	2	96

a) Reaction conditions: Pd(OAc)₂ (0.02 mmol), phosphine ligand (0.08 mmol), allyl alcohol (1.0 mmol), benzenethiol (1.0 mmol), solvent = 8 mL, room temperature. b) solvent = water 4.0 mL, organic solvent 4.0 mL. c) Pd(0) complex (0.02 mmol).

本触媒反応系に関しても、繰り返し実験を行ったところ、活性を失うことなく、少なくとも4回の繰り返し実験が可能であった。

Scheme 5

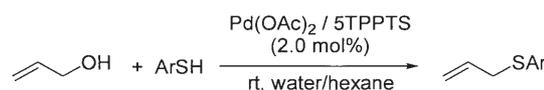


本触媒系を用いてアリルアルコールによる種々のベンゼンチオール誘導体の水/ヘキサン二相系でのアリル化を行ったところ、それぞれ対応するアリルスルフィドを得ることができた(表9)。パラ位もしくはオルト位に電子供与性置換基を有するベンゼンチオール誘導体とアリルアルコールの反応では、活性の低下が見られたが、電子吸引性置換基の活性への影響はほとんど見られなかった。

また、種々のクロチルアルコール誘導体によるベンゼンチオールのアリル化を行った(表10)。クロチルアルコールおよび3-ブテン-2-オールによるアリル化ではいずれの反応でも、E/Z混合物として1-メチルアリルベンゼンチオールが主生成物として得られたが、そのE/Z比は異なるものであった(表10、Entry 2-6)。これらの結果は、クロチルアルコールおよび3-ブテン-2-オールによるジエチルアミンのアリル化において、クロチルアルコール、3-ブテン-2-オールのいずれ

を用いても、N,N-ジエチル-2-ブテニルアミンのみがE/Z=3/1の比で得られた(表6、Entry 2,3)のとは、対照的な結果である。また、プレニルアルコールおよび1,1-ジメチルアリルアルコールによるベンゼンチオールのアリル化では、いずれの反応でも1,1-ジメチルアリルアルコールが主生成物として得られた(表10、Entry 7,8)。

表9 アリルアルコールによるアレーンチオール類のアリル化反応^{a)}



Entry	ArSH	Time/h	Conv./%	Yield/%
1		2	100	96
2		2	42	39
		5	100	94
3		2	20	14
		24	58	41
4		2	52	45
		6	92	91
5		2	100	91

a) Reaction conditions: Pd(OAc)₂ (0.02 mmol), TPPTS (0.10 mmol), allyl alcohol (1.0 mmol), thiol (1.0 mmol), solvent = water 4.0 mL, hexane 4.0 mL, room temperature.

表10 種々のアリルアルコール類によるベンゼンチオールのアリル化^{a)}

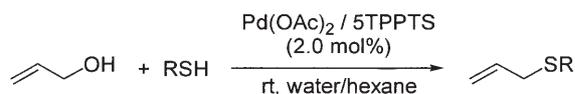
Entr	Allylic Alcohol	Time/h	Conv./%	Product	(yield%)
1		2	100		(95)
2		3	45		
3		5	79		(40)
4		9	100		(56)
5		3	83		(50)
6		5	98		(59)
7		24	100		
8		24	100		(65)

a) Reaction conditions: Pd(OAc)₂ (0.02 mmol), TPPTS (0.10 mmol), allylic alcohol (1.0 mmol), benzenethiol (1.0 mmol), solvent = water 4.0 mL, hexane 4.0 mL, room temperature.

次に、脂肪族チオールであるブタンチオールおよびトルエンチオールのアリル化を試みた。Pd(OAc)₂/TPPTS触媒(4 mol%)存在下、室温下、反応時間24時間という反応条件下、収率69、81%で対応するアリルスルフィドが得られた(表11)。

以上のような結果から、本触媒系反応はアレーンチオールのみならず、アルカンチオールにも適用可能であることが分かった。

表11 アリルアルコールによるアルカンチオールのアリル化^{a)}



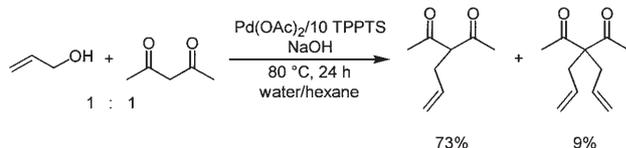
Entry	R	Conversion/%	Yield/%
1	C ₄ H ₉	69	69
2	PhCH ₂	81	77

a) Reaction conditions: Pd(OAc)₂ (0.04 mmol), TPPTS (0.20 mmol), allylic alcohol (1.0 mmol), alkanethiol (1.0 mmol), solvent = water 4.0 mL, hexane 4.0 mL, room temperature, 24 h.

3-3 Pd(OAc)₂/TPPTS触媒によるアセチルアセトンのアリル化反応^{4b,c)}

Pd(OAc)₂/TPPTS触媒を用いて、水/ヘキサン二相系におけるアセチルアセトンのアリル化を試みた。反応は、0.4 mol%のPd(OAc)₂に対して10等量のTPPTS存在下、塩基として水酸化ナトリウム存在下、80 °Cで24時間反応させることにより、モノアリル化体(3-アセチル-5-ヘキセン-2-オン)およびジアリル化体(3-アセチル-3-アリル-5-ヘキセン-2-オン)がそれぞれ収率73%、9%で得られた。

Scheme 6

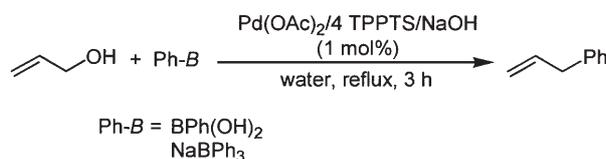


本反応は、アミンのアリル化反応の場合と同様にして生成したη³-アリル錯体に、アセチルアセトンが求核的に攻撃し進行すると考えられる。しかし、本反応では塩基の添加が必要であったことから、アセチルアセトンはまず塩基によりプロトンが引き抜かれ、求核性が増加した後に攻撃をされると考えられる。

3-4 アリルアルコールとカリボールおよびフェニルボロン酸とのカップリング反応

Pd(OAc)₂/TPPTS触媒を用いてアリルアルコールとフェニルボロン酸(BPh(OH)₂)とのカップリング反応を、Pd(OAc)₂ 1.0 mol%、反応時間2時間の反応条件下、完全水中で行った。まず、TPPTSをPdに対し4当量加え、1当量のNaOHを添加して還流条件下で反応を行ったところ中程度の収率でアリルベンゼンを得られた(収率54%)。

Scheme 7

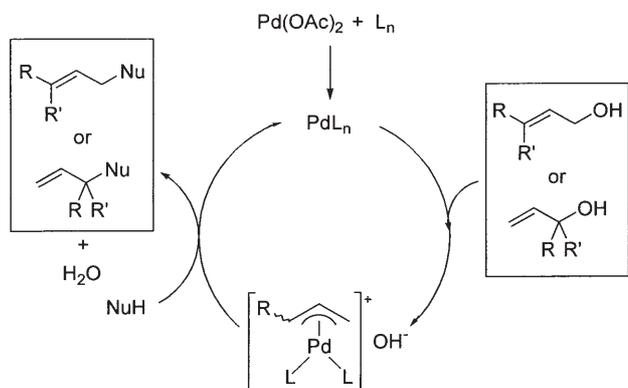


また、Pd(OAc)₂/TPPTS触媒を用いてアリルアルコールとカリボール(NaBPh₄)とのカップリング反応を試みた。反応はPd(OAc)₂/4 TPPTS (1.0 mol%)、反応時間3時間、完全水中、還流下で行った。その結果、収率85%で目的生成物であるアリルベンゼンが得られた。この反応系へNaOHの添加により収率は向上せず、むしろ低下した。また、いずれの反応においても10%程度のベンゼンが副生していた。

3-5 反応機構

本反応の反応機構は以下のように考えられる。Pd(OAc)₂は過剰のTPPTSにより還元され、Pd(0)錯体であるPd(TPPTS)₃を与えることが知られている⁶⁾。本触媒系においてもPd(TPPTS)₃が生成し、触媒活性種として働いているものと考えられる。このPd(0)錯体に対して、アリルアルコールが酸化的付加してη³-アリル錯体中間体が生成し、引き続き求核剤(NuH)の求核攻撃やホウ素化合物とのトランスメタル化によりアリル化体が生成すると考えられる。求核剤はη³-アリル錯体のカウンターアニオンであるOH⁻により、Nu⁻となり、η³-アリル錯体に求核攻撃をしている可能性がある。クロチルアルコール、3-ブテン-2-オール、プレニルアルコールおよび1,1-ジメチルアリルアルコールより誘導されるη³-アリルパラジウム錯体では、メチル基により置換された炭素上に正電荷が存在し、そのメチル基により安定化されているものと考えられる。この炭素に対してチオー

ルが求核攻撃することで、分岐したアリルスルフィドが主に生成するのに対して、比較的嵩高い求核剤であるアミンとの反応では直鎖状のアリルアミンが生成したものと考えられる。



4. まとめ

以上、本稿では、水/有機溶媒二相系での水溶性イリジウムおよびロジウム錯体による α,β -不飽和アルデヒドおよびイミンの選択的水素化およびオレフィンのヒドロホルミル化について述べた。また、水に可溶なアリルアルコールをアリル源とする水溶性パラジウム錯体触媒によるアリル反応について紹介した。これらいずれの反応でも、触媒反応後、デカンテーションにより生成物を含む有機相を分離し、触媒を含む水相に新たに反応基質を含む有機相を加えて再度反応させることにより、触媒は失活することなく繰り返し反応が可能であった。また、アリルアルコールによるチオールのアリル化においては、水/有機溶媒二相系においてのみ、高い活性が得られるという極めて興味深い結果も得られた。水/有機溶媒二相系での水溶性遷移金属錯体を用いた触媒反応は、繰り返し反応も可能という、「工学」的なメリットに加え、反応活性が向上するという反応メディアとしての有用性も有していると考えられ、今後、その発展が期待される。次稿では、水の反応メディアとしての有用性を明らかにするために、水溶性有機遷移金属錯体の合成と水中での反応性について検討した結果について紹介する。

最後に、本研究は、新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)、(財)化学技術戦略推進機構および文部科学省科学研究費による経済的サポートを受け行ったものであり、ここに記して感謝します。また、本研究に精力的に取り組んでいただいた院生・学生諸氏に謹んで感謝します。

参考文献

- 1) a) "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications," ed. by B. Cornils and W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Weinheim (1998) and references cited therein. b) "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds," ed. by B. Cornils and W. A. Herrmann, VCH, Weinheim, 1996, Vols. 1 and 2.
- 2) A. Fukuoka, W. Kosugi, F. Morishita, M. Hirano, L. McCaffrey, W. Henderson, and S. Komiyama, *Chem. Commun.*, **1999**, 489.
- 3) 平原新也・浅沢重人・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第88回触媒討論会、4F03、別府(2001)。
- 4) a) 平原新也・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第83春季年会、2E2-39、東京(2003)。 b) 平原新也・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第92回触媒討論会、3E29、徳島(2003)。 c) 佐古明理・平原新也・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第51回有機金属化学討論会、PB252、東京(2004)。 d) 佐古明理・平原新也・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第94回触媒討論会、3H03、仙台(2004)。 e) N. Komine, A. Sako, S. Hirahara, M. Hirano, and S. Komiyama, *Chem. Lett.*, **34**, 246 (2005)。
- 5) a) J. Qu, Y. Ishihara, T. Oe, and N. Nagato, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1996**, 250. b) M. Sakamoto, I. Shimizu, and A. Yamamoto, *Bull., Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1065 (1996). c) Y. Masuyama, M. Kagawa, and Y. Kurusu, *Chem. Lett.*, **1995**, 1121. d) Y. Tamaru, Y. Horino, M. Araki, S. Tanaka, and M. Kimura, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5705 (2000). e) M. Kimura, Y. Horino, R. Mukai, S. Tanaka, and Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10401 (2001). f) S-C. Yang and Y-C. Tsai, *Organometallics*, **20**, 763 (2001). g) F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, and M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10968 (2002). h) Y. Kayaki, T. Koda, and T. Ikariya, *J. Org. Chem.*, **69**, 2595 (2004). i) K. Manabe and S. Kobayashi, *Org. Lett.*, **5**, 3241 (2004)。
- 6) なお、我々と同時期に京都大学の大瀧、忍久保らにより、Pd/TPPTS系を用いた水/有機溶媒二相系でのアリルアルコールによるアミンや1,2-ジカルボニル化合物のアリル化が報告されている: H. Kinoshita, H. Shinokubo, and K. Oshima, *Org. Lett.*, **6**, 4085 (2004)。
- 7) S. D. Santos, Y. Tong, F. Quignard, A. Choplin, D. Sinou, and J. P. Dutasta, *Organometallics*, **17**, 78 (1998)。

近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用(2)

Application of NIR Spectroscopy for Process Monitoring (2)

— 検量線の作成とアプリケーション例 —

— Calibration Models and Typical Applications —

横河電機株式会社 環境機器技術部 NIRアプリケーションGr 松野 玄
Gen Matsuno

NIR Application Group, Development & Engineering Dept., Environmental & Analytical Products, Yokogawa Electric Corporation.

1. はじめに

前稿 (THE CHEMICAL TIMES 2005 No.4) では、近赤外分光分析法の特長と、基本的なハードウェアについて概説した。近赤外分光分析法が、薬液やサンプルの前処理が不要な非破壊分析法であり、メンテナンス頻度が少なく長期間安定にリアルタイム連続測定が可能という、プロセスでのオンライン測定に適した分析法であることがご理解いただけたものと思う。

本稿 (第2回) では、前半で近赤外分光分析計で定量測定を行う際のキーポイントである「検量線」の考え方と具体的な作成方法について説明し、後半では近赤外分光分析法の実際のオンラインプロセスモニタリングへの適用事例を紹介する。

2. 検量線とその作成方法

近赤外分光分析法が難しいと言われる原因は、「検量線」にあると言って過言ではない。近赤外分光分析法の検量線は、「多変量解析」あるいは「ケモメトリクス」といったやや複雑な数学的手法が使用されるために敬遠されがちだが、基本的な原理は単純であり、それさえ押さえてしまえば理解は容易である。

2.1 近赤外分光分析法による定量測定

近赤外分光分析法は吸光分析法の一種であり、可視や紫外の場合と同様、定量測定においてはランベルトーベールの法則を使用する。

いま、サンプルへの入射光量を I_0 、透過光量を I とする

と、サンプルの光透過率は I/I_0 で表される。透過率の逆数の対数を吸光度と呼ぶ。すなわち、透過率が100% (無吸収) であれば吸光度は0、10%なら吸光度は1、1%なら2、ということになる。ランベルトーベールの法則とは、この吸光度 (A で表す) と測定対象成分の濃度 (C とする) が正比例する関係を表す法則で、下式で表される。

$$A = \log \frac{I_0}{I} \propto C \cdot L \quad (1)$$

ここで L は光が通過する部分のサンプル厚さであり、光路長と呼ばれる。

式 (1) は、測定対象成分の濃度 C と、近赤外光の吸光度 A が正比例することを表している。すなわち、近赤外分光分析計を用いてサンプルの吸光度を測定し、その値に適当な係数を乗じれば、測定したい成分の濃度が測定できることを示している。これは、各成分の吸収ピークの形状がシャープで、ある波数における近赤外光 (あるいは可視、紫外等でも同様) の吸光度が、測定したい特定の成分だけに依存して決まる場合 (図1) にはまったく正しい。

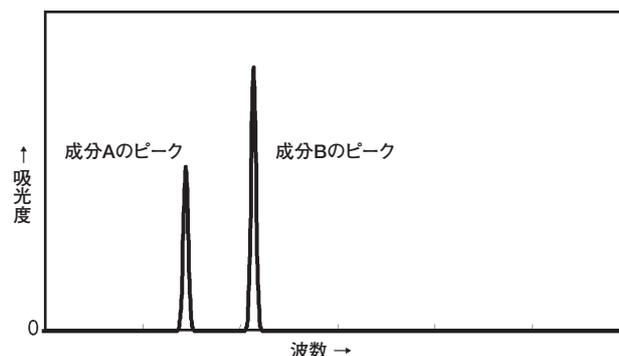


図1 特定波数での吸収が、特定の成分のみに依存する系のスペクトル模式図 (中赤外領域のスペクトルはこれに近い)

しかしながら、近赤外領域においては一般に各成分の吸収ピークは非常にブロードで、他の成分の吸収ピークと複雑に重なり合っているのが普通である(図2)。このような系でスペクトルから特定成分の濃度を計算するには単一波数の吸光度データを用いるだけでは不十分で、多数点の波数における吸光度データ(すなわちスペクトル)を用いる必要がある。また、スペクトルデータを特定成分濃度に変換するのに使われる数式のことを「検量線」とよぶ(図3)。検量線には通常、式(2)のような一次式が用いられる。

$$b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot a_i \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i: \text{波数 } i \text{ での吸光度} \\ b_i: \text{重み係数(定数)} \end{array} \right. \quad (2)$$

一次式を用いるということは吸光度と成分濃度の線形関係を前提としていることであり、複数の波数での吸光度データを用いるために一見複雑ではあっても、その基本はランベルト・ベールの法則にあるということにほかならない。

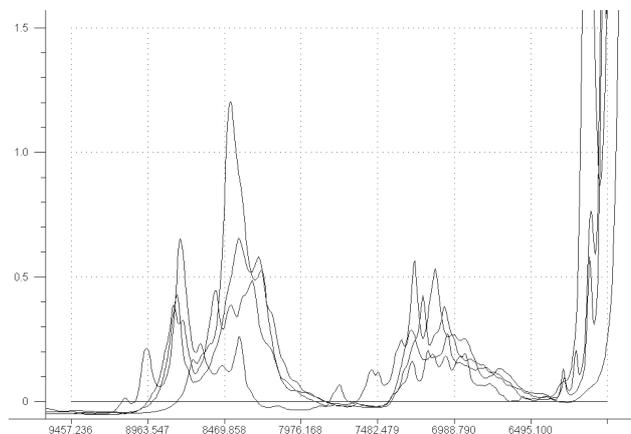


図2 典型的な近赤外スペクトルの例(各成分のスペクトルはブロードで相互に重なり合っており、特定の波数に注目するだけでは分離は困難である。)

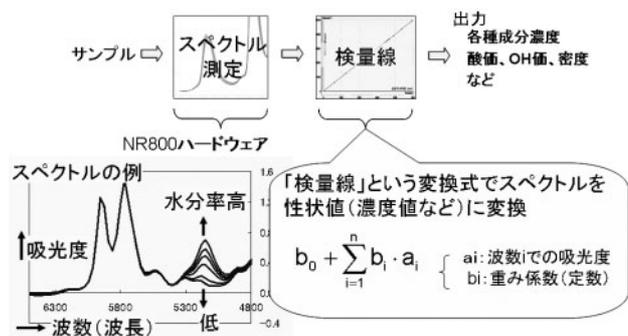


図3 近赤外分光分析法における検量線の位置づけ

2.2 検量線の作成方法

実際に近赤外分光分析法で濃度未知サンプルの定量を行うためには、アプリケーションごとに測定対象成分の検量線をあらかじめ作成しておく必要がある。検量線の作成には、多変量解析法という統計的な手法が用いられる。すなわち、測定対象成分の濃度が既知のサンプルのスペクトルを多数用意して母集団とし、母集団中のスペクトルを式(2)に当てはめたときの残差(既知の濃度値と、式(2)でスペクトルから計算した濃度値の差)が最小になるように、重み係数 b_i を決めてゆく。その決め方にはいくつかの手法があるが、部分最小二乗法(PLS法)が最もよく使われる。アルゴリズムの詳細は文献^{1, 2)}を参照いただきたい。このように化学分析に用いられる統計的手法は、ケモメトリクスと呼ばれる。

近赤外分光分析計「NR800」を例にとり、PLS法を用いて検量線を作成する具体的な手順を以下に紹介する。

- (i) 母集団サンプルの用意:濃度が既知のサンプルを多数用意する。重量法による調合、オンラインサンプルのサンプリングと滴定による手分析等の方法で決定する。
- (ii) スペクトル測定: (i)で用意したサンプルの吸収スペクトルをマニュアルで測定する。SPECTLAND2というソフト(図4)でNR800を操作する。
- (iii) スペクトル読み込み:検量線作成ソフトに(ii)のスペクトルを読み込む。検量線作成ソフトはケモメトリクスに特化した解析ソフトであり、前述のPLS法等の演算が容易に行えるツールである(図5)。
- (iv) スペクトル前処理、波数域とサンプルの選定:スペクトルに微分等の前処理を行い、どのスペクトルのどの波数領域を用いて検量線を作成するかを決める。検量線のよしあしはこの作業のよしあしで決まる。
- (v) 検量線の作成:PLS法の演算を行い、重み係数 b_i を決定する。実際にはワンタッチで処理が行われる。
- (vi) 検量線の評価:作った検量線の予測誤差(残差)や相関が、許容範囲かどうか検討する。問題がある場合は(iv)に戻る。
- (vii) 検量線のダウンロード:作った検量線をNR800にダウンロードする。
- (viii) オンライン測定:NR800のオンライン測定では、スペクトル測定と、検量線による濃度値(性状値)の計算が、NR800分析計本体の中で自動的に行われ

る。オンライン測定時にパソコンが使用されないため、信頼性が非常に高い。

上記の手順のうち、人間の判断の入るのは(i)と(iv)であり、検量線の良否を決める重要な部分である。

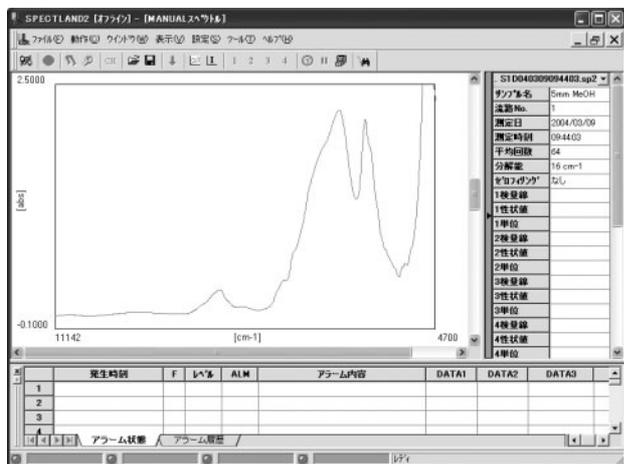


図4 測定メンテナンスソフトSPECTRLAND2によるスペクトル測定 (SPECTRLANDは横河電機(株)の登録商標です。)

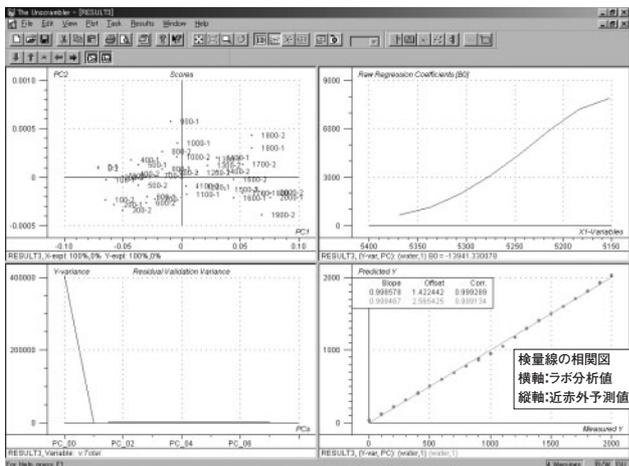


図5 検量線作成ソフトThe Unscrambler®の検量線作成画面 (The UnscramblerはCAMO社の登録商標です。)

3. 実プロセスでのアプリケーション事例

近赤外分光分析法を実際のプロセスにおけるオンラインモニタとして適用した事例を紹介する。

3.1 化学プロセスにおけるアプリケーション

(1) 溶媒回収プロセス

化学プロセスでは、反応媒体として直接反応には関与しない有機溶媒を用いることが多い。反応後の溶媒は、

回収・精製されて再利用される。その際の純度管理や、混合溶媒であればその混合比率の管理、さらに反応残のモノマーが含まれる場合はその濃度管理に近赤外分光分析計を用いた例を図6に示す。高速リアルタイム測定が可能であるため、再生後の溶媒を貯めるバッファタンクを省略することができる。

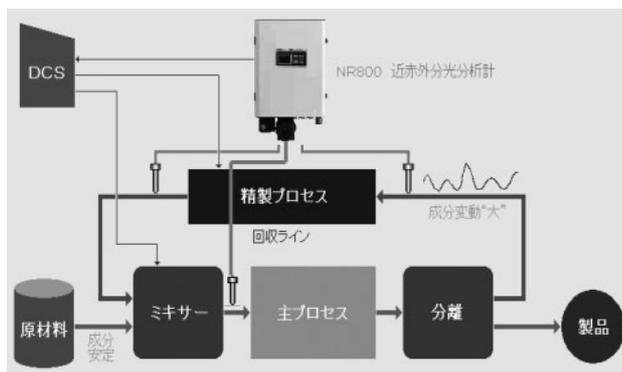


図6 溶媒回収プロセスにおける適用例
高速応答を生かし、高速な成分変動にも対応する。反応残のモノマー濃度も管理可能。

(2) バッチプロセスにおける反応モニタ

バッチプロセスにおいては、その終点管理がとりわけ重要であり、スループットに大きく影響する。近赤外分光分析計でオンライン測定を行うことにより、従来の抜き取り/手分析法で生じていたサンプリング間隔や手分析時間による遅れを解消することができ、反応時間を短縮することが可能である(図7)。対象となるバッチ反応には、エステル、ウレタン等の重合反応や、水添、加水分解、等がある。図8は、エポキシ樹脂の重合反応に伴う近赤外スペクトル変化を示した例である。

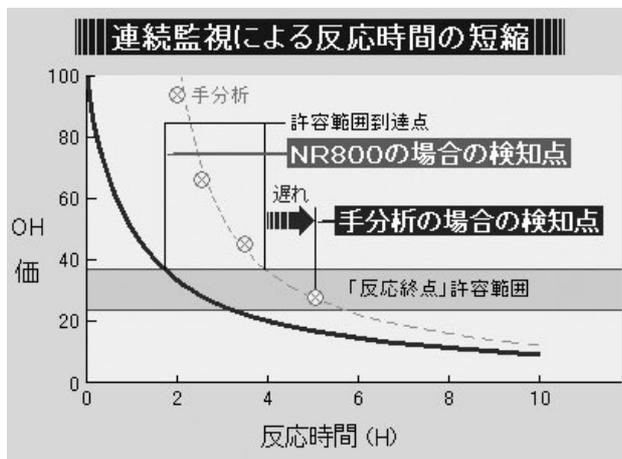


図7 バッチプロセスにおける反応モニタリング

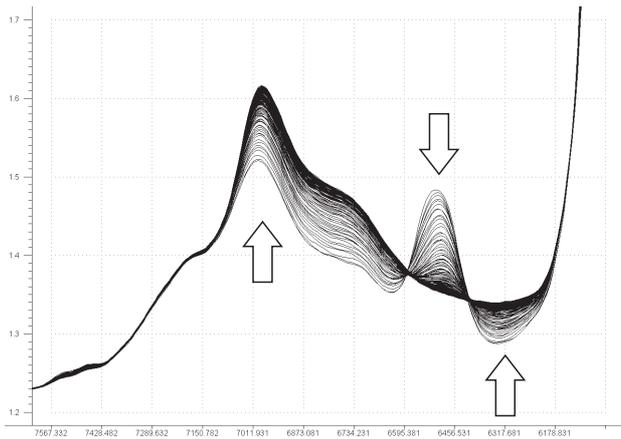


図8 エポキシ樹脂の重合反応のモニタリング例
反応の進行(矢印方向)にともない、中央の硬化剤ピークが減少していくのがわかる。

(3) 微量水分モニタ

近赤外分光分析は吸光分析法であることから感度的な制約があり、微量成分の測定には向かない場合が多いが、水は 5200cm^{-1} に非常に大きなOH基の吸収を持つことから、例外的にppmオーダのモニタリングが可能である。手分析法でのサンプリング時の吸湿による誤差が本質的に発生しないのみならず、一過性、短時間のプロセス異常(プロセスへの水分の混入は意外と発生しやすい)の検出ができるのも、オンライン連続モニタリングの利点である。

(4) フィルム製造プロセス

前述のように水分は非常に強い吸収を持つため、フィルムのように厚さが薄いサンプルでも測定が可能である。図9は、フィルム製造プロセスにおいて、処理液の濃度とフィルム中の水分率を、1台の近赤外分光分析計で測定した例である。

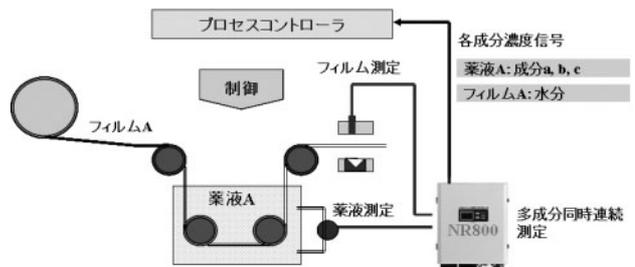


図9 フィルム製造プロセスにおける適用例
薬液成分だけでなく、フィルム自体の成分濃度の測定も可能。

3.2 液晶・半導体プロセスにおけるアプリケーション

液晶・半導体などの製造プロセスでは、図10のようにさまざまな薬液が使用され、そのすべてが近赤外分光分析計による濃度管理の対象となりうる。化学プロセスとの大きな違いは、薬液の多くが酸等の水溶液であることである。水分子は非常に極性が強く、その水素結合/会合状態が温度によって大きく影響を受けると言われる¹⁾。

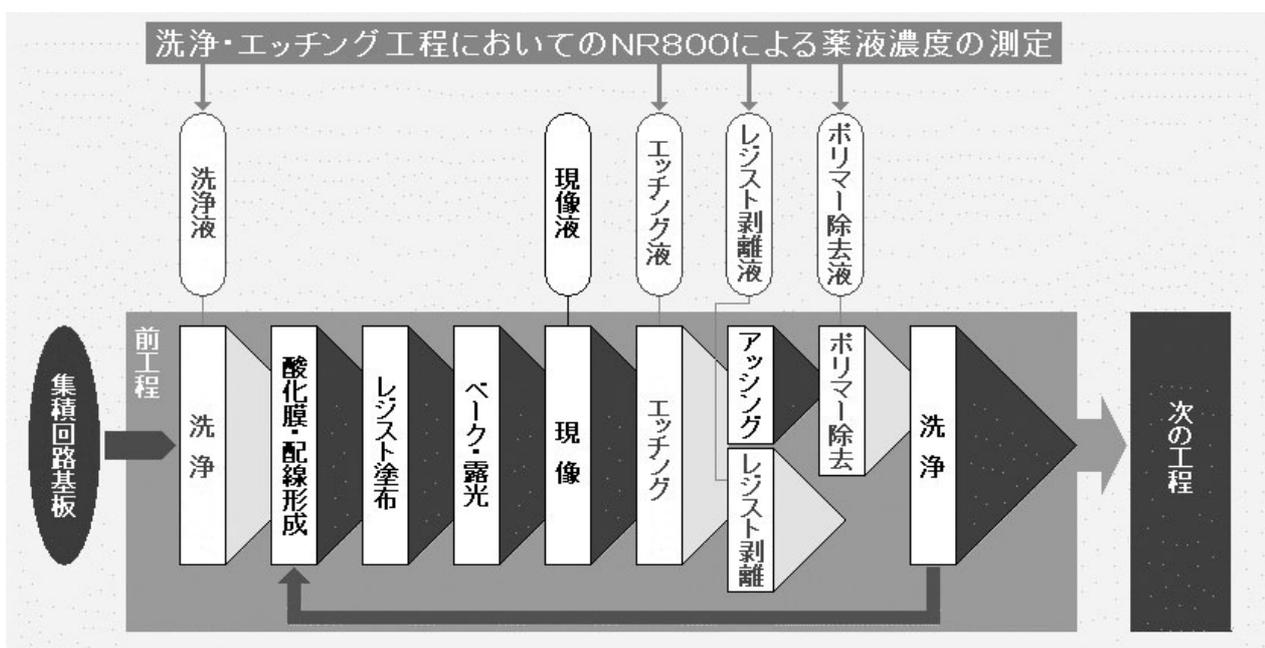


図10 液晶・半導体プロセスでの薬液濃度管理

図11は酸系の洗浄液のスペクトル例であるが、その濃度によるスペクトル変化に比較して、温度による変化がかなり大きいことがわかる。従って、ある特定の温度でのスペクトルを母集団として検量線を作成すると、近赤外出力は図11左下のように温度の影響を大きく受ける。これに対し、あらかじめ温度を変化させて測定したスペクトルを母集団として検量線を作成することにより、図11右下のように温度の影響を非常に小さくすることができる。これを温度補償検量線と呼ぶ。水溶液の場合には、温度補償検量線の採用がほとんど必須である。

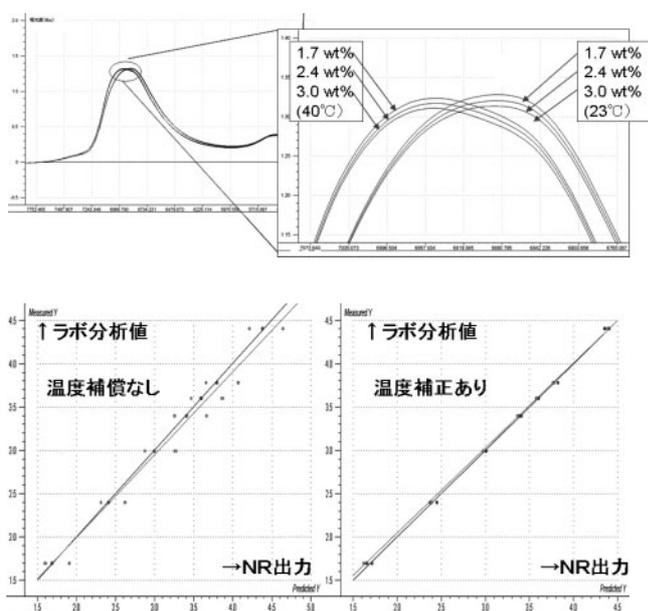


図11 洗浄液の濃度管理例
「温度補償検量線」を用いることにより、出力へのサンプル温度の影響をキャンセルできる。

図12、13は、3成分系の混酸の濃度管理を行う例である。各成分の濃度をオンライン測定して必要成分を補充することにより、処理枚数で管理する場合に比較して大幅に薬液の延命をはかることができる。一部の薬液についてはフィルタータイプの比較的簡便な濃度計（専用機）も市販されているが、薬液の組成変更に対応することができない。近年、プロセスの微細化、使用材料の多様化により、使用する薬液の組成は非常に多様化し、頻繁に変更される傾向があるが、近赤外分光分析計であれば、その変化に対して検量線の変更により柔軟に対応することができる。また、光ファイバによるリモート測定により、測定セルを洗浄機等の内部に設置することができ、危険な薬液を装置外部に取り出す必要がないのも大きな利点である。

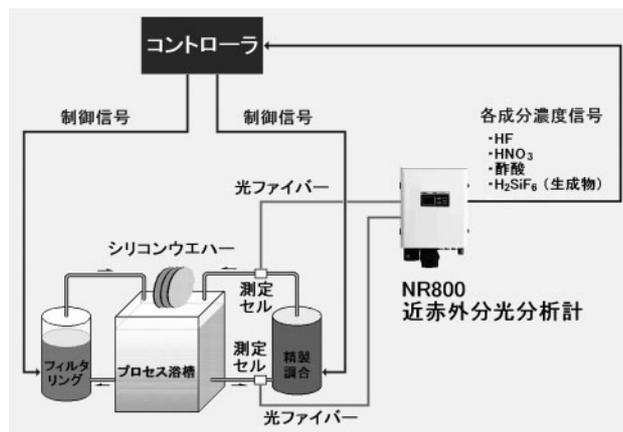


図12 エッチング液の濃度管理システム例

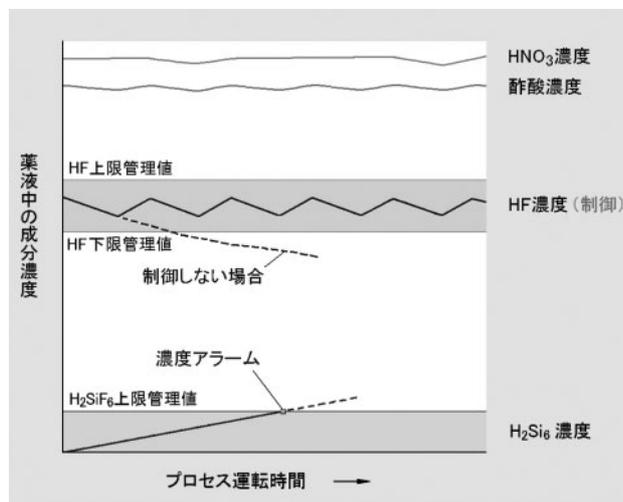


図13 エッチング液の濃度管理例

4. まとめ

2回の連載を通じて、近赤外分光分析法の特色、ハードウェアの概要、近赤外分光分析法のキーである検量線、およびオンライン実プロセスへの応用事例について紹介した。本稿が、近赤外分光分析法を少しでも身近に感じていただく一助となり、新たなアプリケーションへの普及のきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- 1) 尾崎幸洋, 河田聡 編:近赤外分光法, 15-16, 79-80, 1996, 学会出版センター
- 2) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄:化学者のための多変量解析—ケモメトリックス入門, 2002, 講談社

化学分析における基礎技術の重要性(5)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis (5)

—中和滴定の基礎技術—

— Neutralization Titration —

関東化学株式会社 検査部 井上 達也

TATSUYA INOUE

Inspection Dept. Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

中和滴定は、試薬の試験において頻繁に使われる手法で、各種の前処理や検出系等と組み合わせると実に多様である。本稿では、試薬の試験に用いられる主要な中和滴定を紹介し、その精度を維持するための留意点について触れることとする。

2. 中和滴定の種類

中和滴定は、酸またはアルカリをアルカリまたは酸で滴定する試験方法で、一見単純に感じられるが、実は裾野が極めて広く、試薬の試験ではとても重要性が高い方法である。

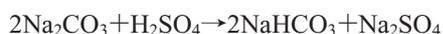
2.1 直接滴定

中和滴定の代表例として、日本薬局方ではWarder法により、試薬のJIS規格ではWinkler法により、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを同時に定量し、水酸化ナトリウムの純度を求めるという試験方法がある。

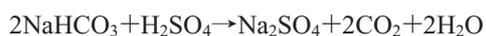
(1) Warder法

フェノールフタレインとメチルオレンジを指示薬として、水酸化ナトリウムを酸で滴定する方法であるが、以下の2段階の反応に基づく。

① フェノールフタレインでの終点(1段目)



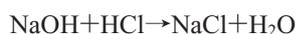
② メチルオレンジでの終点(2段目)



(2) Winkler法

JIS K 8576水酸化ナトリウムでは、塩化バリウムを加え、フェノールフタレインとプロモフェノールブルーを指示薬として、酸で滴定するが、以下の2段階の反応に基づく。

① フェノールフタレインでの終点(1段目)



② プロモフェノールブルーでの終点(2段目)



両者の違いは、Winkler法は塩化バリウムを加えることであらかじめ炭酸塩を炭酸バリウムの形で沈殿させ、1段階目の反応に関与させない点にある。炭酸の存在は、指示薬の鋭敏さを低下させるという弊害があるので、終点の鋭敏さの点から後者がわずかに優っている。

2.2 ホルマリン添加法

試薬には、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウムなど多くのアンモニウム塩があり、そのほとんどがホルマリン添加法により純度が試験されている。

JIS K 8116塩化アンモニウムの場合、あらかじめ中和したホルマリン溶液を加え、アンモニウムと中和滴定に関与しないヘキサメチレンテトラミンを形成させ、遊離した酸をアルカリで滴定して純度を求める。



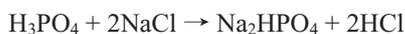
(X: Cl, CH₃COO など)

この方法の特徴は、操作がいたって簡単な点にあるが、ホルマリンは、空气中で酸化され遊離酸を形成するため、前もって中和することが重要である。

2.3 間接滴定法

りん酸の濃度試験の場合、日本薬局方等では直接滴定を行なうが、試薬のJIS規格では塩化ナトリウムを加え間接的な滴定が行われる。間接的という表現は、適切でないかもしれないが、本稿ではこのように区別する。

JIS K 9005りん酸の試験では、塩化ナトリウムを加え、15℃に保ちながらアルカリで滴定するが、次の反応式で表されるように、塩化ナトリウムを加えることでまず塩酸が生成し、この塩酸がアルカリで間接的に中和滴定される。15℃に保つ理由は塩酸の揮散を防ぐためである。この種の滴定は、電離度が低くアルカリとの反応速度が遅い酸に対して、終点が明瞭かつ反応速度が速くなるという利点がある。



電子工業では、数種類の酸を混合した様々な混酸が製造プロセスで頻繁に用いられる。これらの濃度試験においても、硝酸、りん酸、酢酸が混合されていれば、アルカリとの反応速度が速い硝酸が常に滴定されたナトリウムを受けて、電離度の低い酸にそれを受け渡していると考えられる。その結果として、りん酸、酢酸の混合液の滴定においては終点が不明瞭であるが、そこに硝酸が加わると各終点が明瞭になる。終点が明瞭でない場合、こうした方法が利用できることが多い。

2.4 マクロケルダール法

有機試料の窒素分を分解してアンモニウムにし、図1の蒸留装置でアンモニアとして取り出し、酸で滴定するマクロケルダール法も重要な試験方法である。

JIS K 8731尿素の純度試験の場合、試料を硫酸で加熱分解して硫酸アンモニウムを生成させ、蒸留装置内で水酸化ナトリウム溶液を加えてアルカリ性とし、加熱してアンモニアガスを蒸留する。硫酸を入れた受器にガスを吸収させ、受器内の過剰な硫酸を水酸化ナトリウム溶液で滴定する方法が採用されている。

ここで重要なポイントは蒸留にある。蒸留といえば蒸気が移動するイメージが強いと思うが、この蒸留の場合、実は最初の1滴が受器に落ちる頃には、アンモニアガスの80~90%はすでに受器に到達している。もちろん加熱の仕方やアンモニアガスを発生させるために加えるアル



図1 アンモニア蒸留装置

カリの量にもよるが、アンモニアガスの回収率は、ある程度加熱された時点から受器内に導入されて出てくるアンモニアを効率よく捕集するため、その気泡の大きさの調節の仕方に大きく左右される。試験の精度を上げるならば、受器の硫酸に流出ガスが吸収されやすいように、なるべく小さな気泡がゆっくり発生するように工夫すべきである。もともとアンモニアガスは、熱を加えない状態でも簡単に追い出すことができる。アンモニア水及び塩酸について、それぞれエアードポンプで空気を送り、エアレーションにより追い出されるガスの濃度の時間変化を追跡した結果を図2に示す。アンモニア水は、塩酸と異なり完全に揮散して残留濃度がゼロになることがわかる。

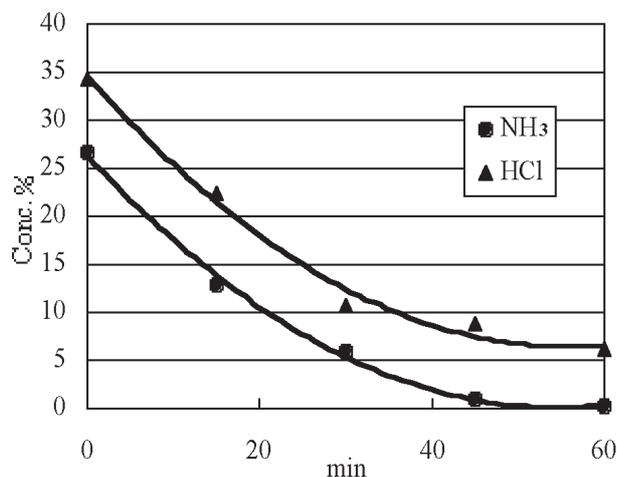


図2 エアレーションによる濃度変化

2.5 イオン交換滴定法

硫酸ナトリウムなどの中性の塩類の純度試験では、イオン交換滴定法が用いられている。JIS K 8987硫酸ナトリウムの純度試験では、試料溶液を強酸性陽イオン交換樹脂 (H形) カラムに通し、溶出する硫酸を水酸化ナトリウム溶液で滴定する方法が採用されている。この試験のポイントは、強酸性陽イオン交換樹脂 (H形) の洗浄において、酸で十分洗浄し、次に水で酸が残存しないように十分洗うことである。カラムの材質については、一般的にガラス製が使いやすいが、ふっ素化合物の試験に用いる場合には、ふっ化水素酸がガラスを腐食するため樹脂製のカラムを使用する。

2.6 非水滴定法

中和滴定による試薬の試験で、重要な位置を占めている方法の一つに非水滴定 (非水溶媒滴定) があり、主にアミノ酸や弱酸塩類の純度試験に用いられる。JIS K 8372酢酸ナトリウムの純度試験では、試料を酢酸に溶解し、過塩素酸 (酢酸溶媒) で電位差滴定を行なう方法が用いられている。日本薬局方ではクリスタルバイオレット (塩化メチルロザニリン) などの指示薬が用いられる。クリスタルバイオレットを用いる場合、終点の色は必ずしも紫から緑になるとは限らず、試料によって終点の色が異なる。日本薬局方のカフェインのように、黄色が終点になることもある。本来、酢酸ナトリウムはpH値7.5~9.0のほぼ中性の塩であるが、酢酸溶媒中では酢酸とナトリウムの電離度の差から、まるで強アルカリのように中和滴定が可能となる。この分野は奥が深いため、興味のある方は是非専門書に目を通していただきたい。

JIS K 9101 L-アラニンも酢酸ナトリウムと同様の方法で純度が試験されるが、滴定に当っては注意を要する。重要なポイントは使用する過塩素酸 (酢酸溶媒) そのものにある。通常過塩素酸 (酢酸溶媒) は、過塩素酸 (70%) に無水酢酸を加え、過塩素酸に含まれる水を酢酸に変えてから、さらに酢酸を加えて濃度を調整する。この際、非水滴定と称するにも関わらず、わずかながら過剰の水分を残す必要がある。即ち、無水酢酸が存在すると滴定の際滴定対象であるL-アラニンのアミノ基をアセチル化し、過塩素酸との反応を阻止するため、実際よりも低い純度になってしまうのでこのような工夫が必要となる。

また、酢酸に溶けにくい試料の場合、ぎ酸を代りに用い

ることがあるが、ここで注意すべきは、ぎ酸の濃度である。JIS K 8264ぎ酸には2種類の濃度が規定されているが、非水滴定では98.0 %以上のぎ酸を使用されたい。くれぐれも88.0~92.0%のぎ酸を用いないよう留意いただきたい。

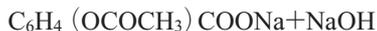
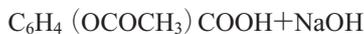
他の事例として、ハロゲン化水素の妨害を受けやすい過塩素酸 (酢酸溶媒) 滴定の場合、アミンのハロゲン化水素塩の純度試験では、かつてはハロゲン化水素をマスキングする目的で水銀化合物を加えていたが、環境問題を回避して逆滴定法が徐々に導入されるようになった。JIS K 9050 L-ヒスチジン塩酸塩一水和物の場合、試料をぎ酸で溶解後、過塩素酸 (酢酸溶媒) を加え、沸騰水浴上で加熱し、酢酸ナトリウム (酢酸溶媒) で過剰の過塩素酸 (酢酸溶媒) を逆滴定している。

2.7 逆滴定

試薬の中には水に溶けにくく、アルカリ塩にすれば溶解するものもある。このような試薬の純度試験には、一般的に逆滴定が用いられる。

JIS K 8887無水フタル酸の純度試験では、試料に1 mol/L水酸化ナトリウム溶液を加えて、フタル酸イオンとして溶解し、0.5 mol/L硫酸で過剰の水酸化ナトリウムを滴定する方法が用いられている。特に困難を伴う試験方法ではないが、アルカリに溶解する際、時間が掛かると二酸化炭素の吸収の影響を受けるため、この影響の補正を含め空試験の必要がある。

JISのほか、日本薬局方アスピリンの純度試験でも、アスピリンに過剰のアルカリを加え、中和を通り越して更にエステル結合もけん化し、次いで過剰のアルカリを硫酸で滴定するという興味ある方法を採用している。



多数ある中和滴定のなかでも、逆滴定を巧みに組み合わせ利用している珍しい事例といえる。

2.8 質量ビュレットを用いた滴定

一般試薬とは一線を画しているが、JIS K 8005容量分析用標準物質では、その純度試験として、電位差滴定による中和滴定が採用されている。この試験の特徴は、反応ではなく使用する器具にあり、図3のような質量ビュレツ

トが使われ、滴定量も質量(g)に変わる。質量ビュレットによれば、温度変動の影響は受けず、さらに有効数字も容量分析では4桁(例えば25.34 mL)であるのに対し、6桁(例えば25.1234g等)まで得られ、精度を必要とする標準物質の純度試験には不可欠な器具といえる。

JIS K 8005容量分析用標準物質の純度試験では、より上位の標準物質と値付けする試料を同時に滴定するため、滴定溶液のファクターを考慮する必要がない。

他にも中和熱を測定し終点を決定する熱量滴定等、中和滴定にはユニークな方法がある。



図3 質量ビュレット(質量測定中の写真)

2.9 その他の中和滴定

JIS規格収載品でやや変わった中和滴定を適用している事例がある。JIS K 8866四ほう酸ナトリウム十水和物では2種類の純度試験が適用され、両者の試験結果が規格に適合して合格となる。

(a) 試料2 g(0.1 mgの桁まではかる)を二酸化炭素を含まない水100 mLに溶解し、0.5 mol/L塩酸でpH4.0まで滴定(B液) [(b)の試験に用いる]。反応式を次に示す。



(b) (a)のB液にマンニトール20 gを加え、1 mol/L水酸化ナトリウム溶液で滴定(指示薬:フェノールフタレイン溶液)。別に空試験を行い、滴定量を補正する。反応式を次に示す。



(a)の中和反応により生じたオルトほう酸を(b)で中和滴定し、メタほう酸ナトリウムに変えるものである。(b)の操作で、マンニトールのほかに、グリセリン、あるいは糖類のような多価アルコール化合物を用いてもオルトほう酸が強い塩基酸として働くので中和滴定が可能である。このように2種類の滴定を組み合わせ、確認試験を兼ねた純度試験が実用されている。

3. 試薬の純度規格と試験結果

試薬を使うお客様から、なぜ純度が100%を超える場合があるのかと質問されることがある。他の公定書では、例えば上限100.5%のように記載されていることが多いが、JISの試薬では若干ルールが異なる。通常、ラベルには純度99%以上のように表記されているため、上限があることがあまり認識されていない。その上限についての規定は、JIS K 8001試薬試験方法通則の規格値の項で述べられており、「純度試験項目において、規格値として適合下限だけを規定している場合は、その適合上限は101%又は $[100 + (100 - \text{規格値})]\%$ のいずれか小さいほうとする」と規定している。純度が100%を越す原因は様々であるが、主なものを次に例示する。

結晶水に起因する例として、加熱乾燥の工程で加熱し過ぎたり、その物質が風解性のため結晶水を失ってしまったような場合、結晶水の付いた分子量から純度を計算するため、100%を超えてしまうことがある。

不純物に起因する例として、分子量の大きなナトリウム塩をナトリウムから純度試験する場合、合成原料起因の分子量の小さなナトリウム塩が不純物として含まれていれば、少量であっても計算上化合物の分子量が異なるため、100%を超えることがある。

また、使用する指示薬が中間色を持たない場合、滴定量がわずかに過剰になることがある。このように計算値として表わされる純度は、100%を超える可能性が常に存在する。

4. 中和滴定の精度

ビュレットを用いる最も基本的な中和滴定の精度を以下に述べる。表1に示すデータは、QS9000の要求事項で試験の精度を確認した時の試験結果である。試料は試薬の酒石酸で、 $n=30$ の併行精度と日間再現精度のデータを求めた。試験方法は、試料を量りとして水に溶解し、指示薬を加えて水酸化ナトリウム溶液で滴定する最も基本的な操作である。1回の滴定に要した時間は約6分(秤量3分+滴定3分)ほどであり、10回毎に休憩することで有効なデータを得ることができた。

当初、3時間半連続で $n=30$ の試験を実施したところ $n=20$ 付近から徐々に精度の低下が認められ、精神的疲れの影響と判断できたので、 $n=10$ ごとに15分程度休憩し、表1のデータを得た。

表2に本試験の基本統計量を示す。

表1 酒石酸の純度試験の併行精度

n	純度%	n	純度%
1	100.08	16	100.07
2	100.10	17	100.08
3	100.08	18	100.09
4	100.07	19	100.08
5	100.11	20	100.08
6	100.11	21	100.07
7	100.09	22	100.09
8	100.11	23	100.10
9	100.07	24	100.09
10	100.06	25	100.07
11	100.08	26	100.08
12	100.08	27	100.10
13	100.09	28	100.09
14	100.10	29	100.10
15	100.08	30	100.09

表2 酒石酸の純度試験の基本統計量

サンプル数	30
合計	3002.59
平均値	100.0863
標本標準偏差	0.0133
不偏分散	0.0002
標準偏差	0.0130
分散	0.0002
範囲	0.05
最小値	100.06
最大値	100.11
中央値	100.085
尖度	-0.6344
歪度	0.1672
標準誤差	0.0024
変動係数	0.0001
母平均の区間推定	信頼度95%
下限値	100.0814
上限値	100.0913
母標準偏差の区間推定	信頼度95%
下限値	0.0106
上限値	0.0177

ISO 17025を取得している筆者らの試験所では、滴定用塩酸及び水酸化ナトリウム溶液を標定する際、 $n=3$ のばらつきの幅が0.0003~0.0007であることから、本試験でも同等の精度が得られた。

またこの結果も、試薬の純度が100%を超える事例があるが、表2のデータから、100%を超える理由は、偏りに起因するものであり、ばらつきに起因するものではないことが十分理解していただけよう。

次に日間再現精度のデータを表3に示す。

条件として、2人の試験者が、2つの試料(別ロット)を3日間にわたりそれぞれ $n=3$ で試験した。最大のばらつきを

表3 酒石酸純度試験の日間再現精度

試験者	日付	力価	ビュレット	試料	純度%
A	8.16	1.006	41	1	100.08
					100.06
					100.08
				2	100.10
					100.08
					100.08
	8.17	1.005	41	1	100.06
					100.08
					100.10
				2	100.09
					100.12
					100.07
	8.18	1.005	29	1	100.10
					100.06
					100.07
2	100.07				
	100.10				
	100.12				

観測するため、試験日ごとにビュレット及び滴定溶液のロットを変えて試験を実施した。紙面の都合上1人分のデータのみを記載するが、2つの試料の各平均値で比較すると2人の差は、最大0.04%であった。

この結果から、管理が一定水準に達すれば試験の頑健性(堅牢性)が強化され、信頼性のある結果が得られるようになることがお分かりいただければ。

次にロット内の均質性を確認するため、小分けした同一ロット品5試料について各n=5で純度試験を実施したが、結果は表4に示すように高い均質性を示した。

また、酒石酸の純度試験の不確かさの要因を図4のと

表4 酒石酸の均質性確認

試料n	1	2	3	4	5	平均値%	RSD%
1	100.08	100.05	100.09	100.07	100.08	100.07	0.015
2	100.07	100.11	100.06	100.09	100.08	100.08	0.019
3	100.06	100.06	100.10	100.11	100.09	100.08	0.023
4	100.08	100.09	100.10	100.08	100.07	100.08	0.011
5	100.07	100.07	100.09	100.08	100.11	100.08	0.017

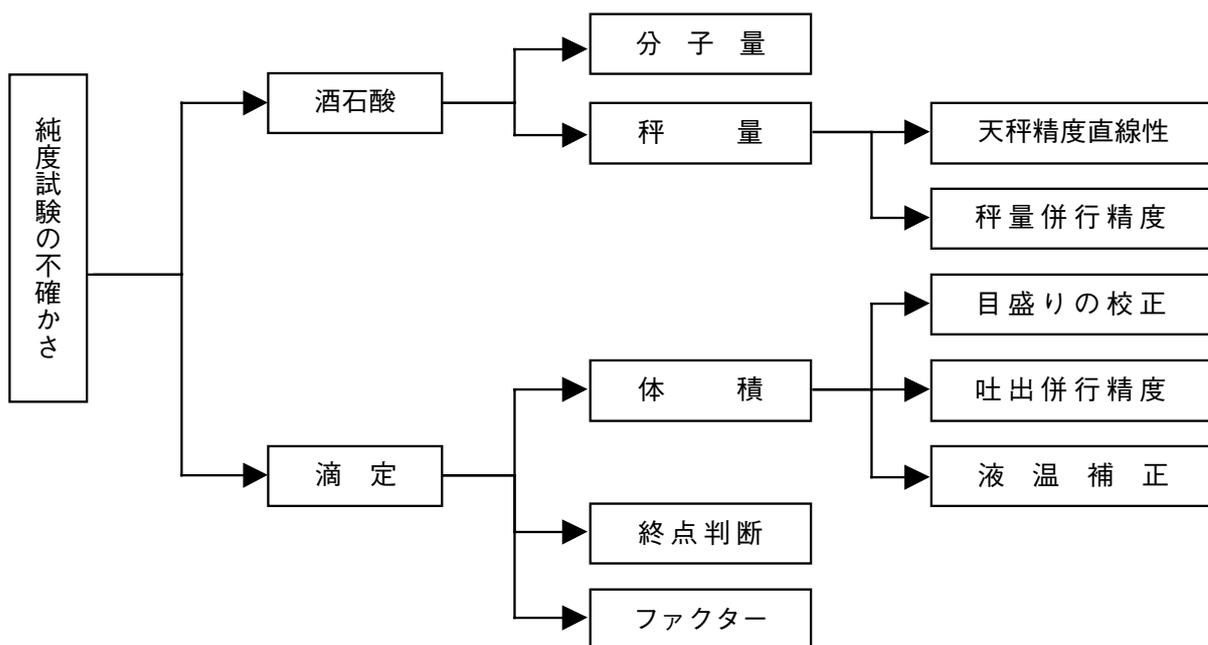


図4 酒石酸の純度試験の不確かさの要因

おり解析し、各要因について不確かさの見積りを行なってみた。その結果を表5に示す。

酒石酸の純度試験における不確かさは次のようになった。(100.08±0.17) % ($k=2$)

以上のように中和滴定は、基礎技術を高め、適切な管理を実施すれば、高い精度を出すことができる。不確

かさの要因として挙げなかったが、水の炭酸吸収対策、秤量時の静電気対策、室温変動対策等を適切に管理することで上記の結果が得られている。決して、滴定操作だけで精度が保てるわけではない。

5. おわりに

神の手を持つといわれる日本人脳外科医のドキュメンタリーを見て、技術者とは何かを再認識させられた。やはり、深い知識と経験、そしてそれを具現化するテクニックが備わることが望ましい。さらに、患者の症状は多種多様であり、この脳外科医の解析力と決断力はすばらしいものであった。試験精度を向上させることもこれに似ていると感じる。やはり、解析力が大きなウェイトを占めるだろう。データを解析し、重要ポイントを見つけだし、適切な管理に結び付けられるかが分かれ目となる。不確かさの推定が徐々に一般化してゆく状況ともなれば、ますます基礎技術が重要となるだろう。

表5 酒石酸の純度試験の不確かさの見積り

項目	単位	値	u as SD	u as RSD
秤量	g	2	0.000128	0.0000640
NaOHファクター	—	1.000	0.000465	0.0004650
分子量	g/mol	150.0864	0.00212	0.0000141
滴定量	mL	24.88	0.019	0.0007637

THE CHEMICAL TIMES 200号発刊にあたって

「THE CHEMICAL TIMES」は昭和25年(1950年)3月の創刊以来、学術誌として半世紀以上の永きにわたり関東化学と共に歩んできました。この間多くの読者の皆様のご愛顧を賜り、お蔭さまをもちまして、今号をもって200号の発刊を迎えるに到りました。

今後さらに読者の皆様に親しまれ、記憶に残る「THE CHEMICAL TIMES」をめざし、化学、医薬、物理、生物その他幅広い分野でご活躍の諸先生方をご紹介できますよう、編集委員一同努力していく所存です。

今後とも本誌をご愛顧下さいますようお願い申し上げます。

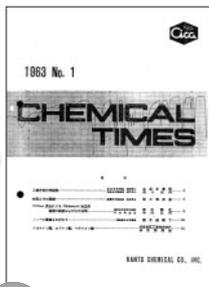
【創刊号からの誌面サイズと表紙の変遷】

創刊以来のB5版誌面を、平成15年、2003-No.1(通巻187号)をもってA4版に変更いたしました。

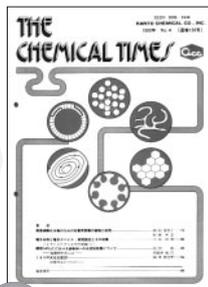
また同時に5回目の表紙変更を行い、従来のイメージを一新し、高山植物のシリーズで毎号表紙写真を差し替え致しております。ご覧になってひと時のなごみをお楽しみ下さい。



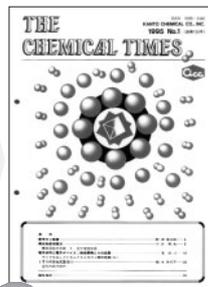
初代 1号~26号
S25(1950)3月
~S37(1962)10月



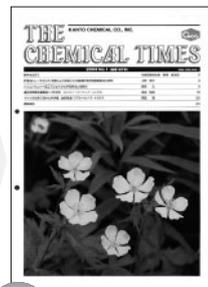
第2代 27号~100号
S38(1963)1月
~S56(1981)4月



第3代 101号~154号
S56(1981)7月
~H6(1994)10月



第4代 155号~186号
H7(1995)1月
~H14(2002)10月



第5代 187号~

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(13) ハインリッヒ・アレキサンダー・フォン・フンボルト

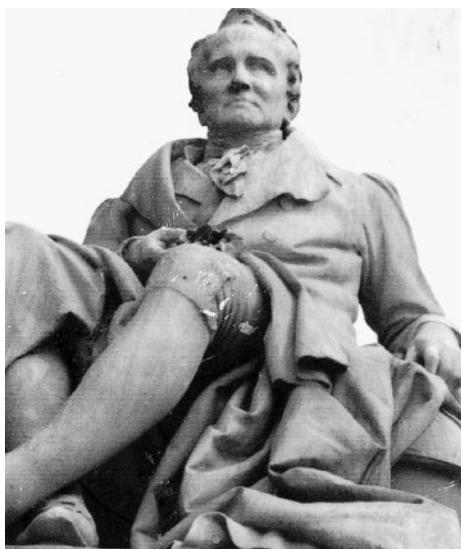
Scientists and Engineers in German Stamps (13). Heinrich Alexander von Humboldt

筑波大学名誉教授 原田 馨
KAORU HARADA

Professor Emeritus, University of Tsukuba.



アレキサンダー・フンボルト、死亡100周年記念切手。
1959年、西ドイツ発行。



アレキサンダー・フンボルトの座像、フンボルト大学本館正面の左手にある。

ハインリッヒ・アレキサンダー・フォン・フンボルト

ハインリッヒ・アレキサンダー・フォン・フンボルト (Heinrich Alexander von Humboldt, 1769-1859) ドイツの地理学者、博物学者。

アレキサンダーはヴィルヘルム・フォン・フンボルト (Wilhelm von Humboldt, 言語学者、人文学者、政治家) の弟であり、ベルリンに生まれた。少年時代の教育は主として家庭教師より学んだ。大学教育はまずフランクフルト大学(オーデル河畔)で経済学を学び、ゲッチンゲン大学で文献学、自然科学を学んだ。1790年には西ヨーロッパを旅行し見聞を広めた。1791年フライベルク鉱山学校に入学し、1792年にはプロイセン鉱山部の技師補佐になり、安全灯など有用な道具を発明した。1791年~1795年にかけてボヘミア、オーストリア、チェコスロバキア、ポーランドの岩塩坑を調べた。また地磁気の調査を行った。アレキサンダーは自然科学者であると共に人文主義者であり、1794年兄ヴィルヘルムのいたイェナを訪ねゲーテ (W. v. Goethe, 1741-1832)、シラー (F. Schiller, 1759-1805) と交流した。

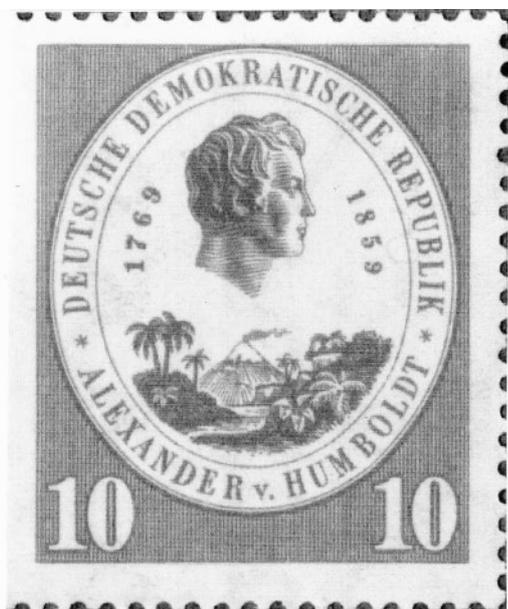
フンボルト兄弟には十分な親の遺産があり、生活のために働く必要はなく、またアレキサンダーは独身であったので、何時何処へでも長期間調査旅行に行くことができた。アレキサンダーは1799年、ナポレオンのあとを追ってエジプトへ行こうとしたが、旅行が困難になり、スペイン王からスペイン領新世界訪問の許可を得て1799年からフランスの植物学者ボプラン (A. Bonpland, 1773-1858) と共に南アメリカへの調査旅行に出発した。オリノコ河の源流がアマゾン川の源流の一つと結びついていることを明らかにし、途中多くの植物標本、地質学的標本を採集した。また南米大陸の西側を流れる海流を調べた。現在この海流はフンボルト海流と云われている。活火山、地磁気の調査や、大気温度は高度が高くなるにつれて低下することも調べた。またエクアドルにある高山チモラゾ (6310m) に登り高山登頂記録を達成した。アレキサンダーは数々の地球についての新しい情

報と資料を持ち帰った。南アメリカからの帰路にはアメリカ合衆国を訪ね、科学技術の愛好家であった米国のジェファソン大統領を訪問した。

アレキサンダーはヨーロッパに帰着後パリに定住したが、20年を費やして美しい文章で旅行記20巻を書き残した。有名なフランスの実験科学者であったゲイ・リュサック(Gay-Lussac, 1778-1850)と大気の組成についての研究をおこなった。当時のアレキサンダーはヨーロッパ中に最も知られた有名人であった。ナポレオンの失脚後プロシアのフリードリヒ・ヴィルヘルム3世(Friedrich Wilhelm III, 1770-1840)のもとで外交官となり、ベルリンに移った。1829年ロシアのニコライ1世(Nicolai I, 1796-1855)に招かれロシア領であるアジア地方を調査する国際的活動を続けた。70才になりアレキサンダーは彼の経験と新知識を集大成した書物の著作を計画した。彼の視点は個々の細部についてのものではなく巨視的な地球的立場から調査を行い全地球を把握しようとした。彼は自ら行動することにより地球についてのさまざまな事実を集め、広大な視点に立つ書物「コスモス」(Kosmos =宇宙)を著した。アレキサンダーの業績を振り返る時、彼は単なる博物学者ではなく、植物学、火山学、気象学、地質学、地理学などを総合した新しい「地球学」の創始者であると云うことができるだろう。

彼は科学者のサロンの重要人物として有能な人物の推薦をして、その人物をアカデミックな地位につけるような業務を行った。このような運動の大変成功した例が若いJ. リービッヒのギーセン大学への推薦であった。リービッヒはギーセン大学の化学教室の前任者が死亡すると数年のうちに化学教室を主催し、新しい化学教育と化学研究を開発させギーセン大学の名称をヨーロッパ中に広めた。この功績の故にギーセン大学はユスタス・リービッヒ大学と称せられた。この人事における成功は科学を広い立場から見、有能な人物を推薦したアレキサンダー・フンボルトの知識の広さに由来する。19世紀の前半は多くの自然科学の諸分野が確立しつつあり、化学の専門家(chemist)が生まれつつあった時期であった。

※本稿に掲載の写真は、全て著者の撮影によるものである。



A・フンボルトの南米大陸探査記念切手。1959年、DDR発行。



A. フンボルトのウラル・シベリア探査旅行記念切手。1959年、DDR発行。



4枚の有名人切手の1枚。1969年、DDR発行。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(13) ハインリッヒ・アレキサンダー・フォン・フンボルト



水槽の淡水魚を調べる若いA. フンボルト。



ベルリンにあるハンブルク駅展示場で撮影した若いA. フンボルトの大理石の座像。



ベルリンの北部にあるフンボルト家のテーゲル荘。フンボルト兄弟は少年時代ここで教育を受けた。テーゲル荘は記念館として一般に公開されている。広大な敷地の中にはフンボルト家一族の墓地がある。

A.フンボルト生誕200年記念切手。
1969年ベルリン発行。



表紙写真

ミヤマウスユキソウ(深山薄雪草) キク科ウスユキソウ属

日本に自生する、ヨーロッパアルプスのシンボル「エーデルワイス」と同じ仲間の花としてこのミヤマウスユキソウ(別名ヒナウスユキソウ)は知られています。秋田駒ヶ岳、鳥海山や月山など東北地方の山に多く時々大群落を見ることが出来ます。特徴的な綿毛に覆われた花茎の高さは10cm前後、花期は7~8月。撮影地は鳥海山です。(写真文 北原)

編集後記

3月21日の春分の日、今年は早々と関東地方に桜前線がやってきました。暖かい春の風と開花を促す催花雨(さいかう)を交えながら、爛漫の春が列島を北上していきます。入学式、入社式を迎えて、フレッシュマン達もこの春の中を初々しく行き交う季節でもあります。やがて芽吹いて青葉となり新しい社会へと溶け込んでいくことでしょう。春の息吹は、人にもそして花

にも、きらきらと眩しい輝きを放ち、ほんとうに美しく新鮮に感じられます。ケミカルタイムスも今回で200号を迎え、新たな節目を越えていくこととなりました。ご寄稿者の暖かいご支援を頂きまして、編集員一同一致協力しより充実した誌面作りへとまい進する所存でございます。今後とも何卒宜しく願い申し上げます。(古藤 記)



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4月1日 発行