

CHEMICAL TIMES

2008 No.3(通巻209号)

ISSN 0285-2446

| | | |
|---|-------------|----|
| イオン液体中での有機化合物の選択的フッ素化 | 淵上 寿雄 稲木 信介 | 2 |
| 野依分子触媒による光学活性化合物の合成 | 村田 邦彦 | 8 |
| 新・私の古生物誌(4) -アンモナイトの進化古生物学(その3)- | 福田 芳生 | 13 |
| 化学分析における基礎技術の重要性(9) | 井上 達也 | 19 |
| ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(21) グスタフ・ロベルト・キルヒホッフ | 原田 馨 | 22 |
| 編集後記 | | 24 |



イオン液体中での有機化合物の選択的フッ素化

Selective Fluorination of Organic Compounds in Ionic Liquid

東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授 淵上 寿雄

TOSHIO FUCHIGAMI(Professor)

助教 稲本 信介

SHINSUKE INAGI(Assistant Professor)

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

元素の中で最も反応性の高いフッ素をフランスのMoissan教授が無水フッ酸の電解酸化によりはじめて単離することに成功したのは、今から約120年前の1886年のことである。フッ素は毒性が強く、有機化合物と爆発的に反応するので反応制御が困難である。Moissan教授がノーベル賞受賞時にフッ素の研究が何の役に立つのだろうかと感じを述べたというが、当時としては今日のようなフッ素化学の有用性を彼は夢想だにしなかったのも当然であろう。

他のハロゲン化学に比べフッ素化学の歴史は浅い。Moissan教授のフッ素の発見から半世紀を経て、米Du Pont社によるフレオン®、テフロン®の発明はフッ素化学を世界のスターダムへと押し上げた。

フッ素化合物は、耐薬品性、耐熱性、耐光性、非粘着性、撥水撥油性、低摩擦性、低屈折率、低誘電率、電気絶縁性、放射感受性、特異な生理活性などを有し、余人をもって代え難いものがある。超耐候性のフッ素系塗料・農業ハウス用フッ素系フィルム、撥水撥油性加工剤、自動車の軸受け用潤滑油、耐久性の化学プラント用パッキングやライニングは省エネルギー、省資源に大いに貢献している^{1,2)}。さらには半導体産業における洗浄剤、レーザー光源、レジスト材料、エッチングガス(液)、絶縁膜などの材料があり、また液晶表示素子・プラズマディスプレイの反射防止膜、それに除草剤・殺虫剤・殺菌剤などの農薬として広く利用されている。一方、5-フルオロウラシル(5-FU)に代表される抗癌剤や含フッ素ニューキノロン系抗菌剤は医薬として、また、病巣を迅速・的確かつ非破壊的に検出できる¹⁸Fを利用したPET(陽電子放出断層撮影、Positron Emission Tomography)は先端医療科学を支えるものとして重要性が

増している。これらに加え、多量通信用フッ素系プラスチック光ファイバーや含フッ素EL材料は大いに注目されており、フッ素化ナノカーボンも電池材料や半導体デバイスへの応用が期待されている。リチウム二次電池用の電解質、燃料電池用の固体電解質膜、グリーンケミストリーとしてのフロラス溶媒やイオン液体などもフッ素なしでは実現できず、今後さらに飛躍的な展開が見込まれている。

これらの合成にはフッ素化が必要不可欠であるが、塩素化などの他のハロゲン化と異なり、フッ素化には困難なものが多い。最近、グリーンケミストリーを指向し、イオン液体を用いた有機化合物の選択的フッ素化が開発されている。

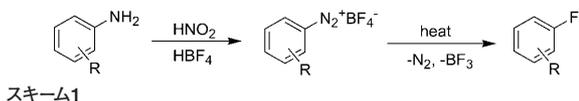
本稿ではまずイオン液体中での試薬を用いた化学的フッ素化について紹介し、ついでポリHF塩イオン液体中での選択的電解フッ素化や電解脱硫フッ素化について筆者らの研究を中心に解説する。

2. 選択的フッ素化について

有機分子の水素原子を安全に位置選択的かつ効率的に直接フッ素原子で置換(直接フッ素化)する選択的フッ素化法は有機フッ素化学の根幹をなすものであり、今日でも最重要課題の一つであることは言を俟たない。有機化合物の直接フッ素化には、フッ素ガスやフッ素ガス由来のフッ素化剤が主に用いられてきた。フッ素ガスは無水フッ酸を電解酸化して得られるものであるが、塩素ガスを用いた塩素化とは大きく異なり、フッ素化剤としての利用は制限されている。これはフッ素ガスの毒性が強く反応性が高すぎて反応の制御が一般に困難なためである。そのため反応性を和らげたさまざまな誘導体が開発され、求電子的フッ素化剤として使用されている^{3,4)}。

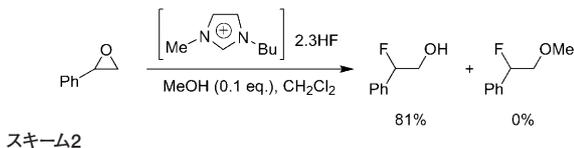
3. イオン液体中での化学的フッ素化

Balz-Schiemann反応はスキーム1に示すように芳香族アミンからジアゾニウム塩へと導き、ついで加熱脱窒しフッ素を導入する反応として広く用いられている^{3,4)}。

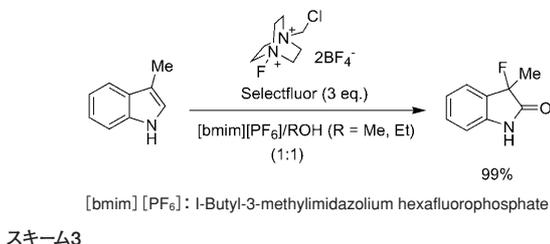


イオン液体の耐熱性を利用し、イオン液体中でBalz-Schiemann反応によりフッ素化体が得られる。すなわち、Olahらは溶媒を用いずに自ら開発したOlah試薬(ピリジンのポリHF塩)(70%HF、30%ピリジン)中でBalz-Schiemann反応を行い、芳香族フッ素化合物が好収率で合成できることを示した⁵⁾。

萩原らにより開発されたイオン液体、イミダゾリウムHF塩をエポキシドと反応させることによりフルオロヒドリンが得られる。少量のメタノールを反応に加えるのがポイントである(スキーム2)⁶⁾。

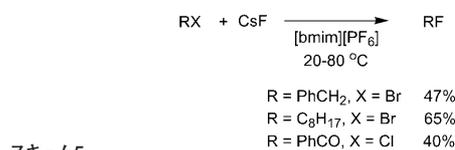
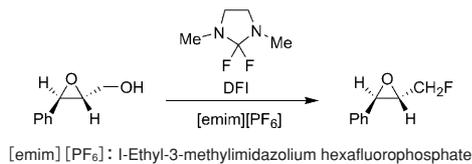


PlaquetとCahardらはイオン液体中で求電子的フッ素化剤Selectfluorにより、置換インドールのフッ素化を行い、フッ素化されたオキシインドールを定量的収率で得ている(スキーム3)。ここではイオン液体とアルコール(メタノールやエタノール)が1:1で使用されているので無溶媒系とはいえないが、アルコールの存在が必須である⁷⁾。

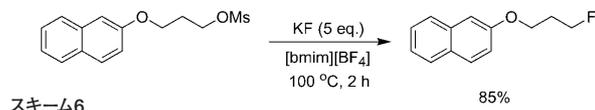


フッ素化剤にDFI(2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチルイミダゾリジン)を利用したフッ素化反応や光学活性フッ素化エポキシ化合物の合成(スキーム4)も知られている⁸⁾。

イオン液体中でKFやCsFをフッ素化剤とするフッ素化反応が報告されているが、オレフィンが副生する(スキーム5)⁹⁾。

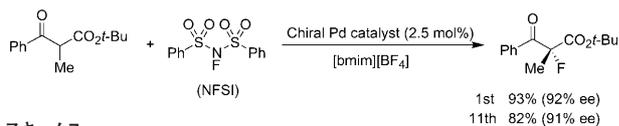


これに対し、Chiらは一級メシラートとフッ化カリウムとの反応がイミダゾール系イオン液体[1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate]([bmim][BF₄])中、100°Cで2時間反応させるとフッ素化が効率良く起こることを見出している(スキーム6)¹⁰⁾。本フッ素化は通常の有機溶媒中では殆ど起こらない。興味深いことに溶液中に少量の水を存在させるとオレフィンの生成が完全に抑制され、収率が92%まで向上する。アセトニトリル中にイオン液体を触媒量存在させただけで収率84%と満足ゆく結果が得られる。このようにイオン液体中でフッ化物イオンの求核性が大幅に向上する(アニオンが活性化される)点が大いに注目される。



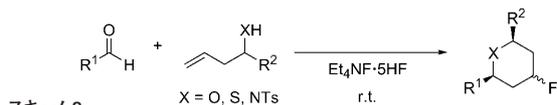
さらに、彼らは上記イオン液体構造部位をポリマーに担持したものを触媒としてスキーム6のフッ素化を行うと、ろ過するだけでポリマーが分離除去でき、フッ素化生成物を単離し、分離回収したポリマーはフッ素化に再利用できることを示した¹¹⁾。本法は短寿命のためにこれまでラベル化が困難とされたPET用の¹⁸F標識化合物の迅速合成に応用できるものと期待される。

袖岡らはキラルなBINAP[2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル]を配位子としたパラジウム触媒とN-フルオロベンゼンスルホンイミド(NFSI)をフッ素化剤として用いることにより、イオン液体中で活性メチレン化合物の不斉フッ素化に成功している(スキーム7)。パラジウム触媒はイオン液体中に保持されるため、触媒の再利用が簡単で、同じパラジウム触媒を11回も繰り返し使用しても収率、不斉収率ともに高い値が維持できる。これは現在、治験中の脳梗塞治療薬MaxiPost™(BMS204352)の触媒的不斉合成に応用可能である¹²⁻¹⁴⁾。



スキーム7

筆者らのご最近、HF系イオン液体中でPrins環化とフッ素化とが同時に起こり、含フッ素環化合物が高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した(スキーム8)¹⁵⁾。

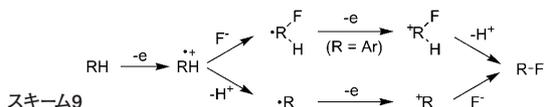


スキーム8

4. 選択的電解フッ素化

無水フッ酸は安価で求核的フッ素化剤として工業的に利用されている。しかしながら、無水フッ酸は腐食性が強く取り扱いにくい上に反応性が低い(フッ素の燃えカスともいわれる)。この無水フッ酸中で有機化合物をニッケル陽極で電解酸化し、分子中の殆どの水素原子をフッ素で置換する電解ペルフルオロ化はSimmonsプロセスとして既に工業化されて久しい^{16,17)}。

一方、電解部分フッ素化は立ち遅れており、工業化された例は未だに皆無である。電解部分フッ素化は電解酸化により有機分子をカチオンラジカルまたはカチオンへと変換し、系中に存在するフッ化物イオン(F⁻)と反応させることによりフッ素化を行う(スキーム9)。F⁻は極めて酸化されにくく、基質が優先的に酸化されるためF⁻が酸化されてフッ素ガスが発生することはない。従って、一般にフッ素ガスもしくはフッ素ガス由来の危険で取り扱いの難しい試薬を必要とする化学的なフッ素化法に比べ、本法は穏和な条件下、安全なフッ化物塩を支持塩兼フッ素源として用いるために安全かつクリーンなプロセスであると言える。



スキーム9

無水フッ酸は求核的フッ素化剤として最も安価であるが、低沸点で腐食性があり、取り扱いにくくまた求核性も低い。ピリジンのポリHF塩やEt₃N·nHF (n=3~5)、Et₄NF·nHF (n=2~5)は、これらの欠点を克服するために開発されたものである。電解部分フッ素化は一般にアセトニトリルなどの非プロトン性溶媒中で、支持電解質兼フッ素源として上記ポリ

HF塩を用い、陽極として白金やグラッシーカーボン、グラファイトなどで基質を酸化することにより行われる。また、HF塩を支持電解質とし、陰極に水素過電圧の小さい白金を用いると、陰極ではH⁺の還元(水素発生)が優先的に起こるために無隔膜で電解を行うことができる場合が多い。電解フッ素化の問題点はフッ化物イオンの求核性が低く、フッ素化の選択性に欠ける点や、電解中に陽極表面に非導電性の被膜形成が起こり(陽極の不動態化)フッ素化の収率が低下する点などがあげられる^{16,17)}。しかしながら、筆者らはこれらの問題点をパルス電解、メデイエーターの利用、さらにはジメトキシエタン(DME)などのエーテル系溶媒を用いることにより克服し、種々のヘテロ原子化合物や複素環化合物などの選択的電解フッ素化を達成してきた¹⁸⁻²⁵⁾。

5. 有機溶媒を用いないイオン液体中での電解フッ素化

有機溶媒は揮発性があり、可燃性のため安全面や環境面から問題があった。さらには、前述したように電解フッ素化に有機溶媒を用いると、しばしば陽極の不動態化が起こり、場合によっては電解が不可能になることもあった。ところで、電解フッ素化に使用されるポリHF塩はイオンのみから成り、室温で液状を示すイオン液体である。通常のリグナム塩イオン液体に比べ低粘性であり、図1に示すようにHFの含有量が増すに従い酸化側に電位窓が広がり、耐酸化性となる。また、表1に示すように一部を除き良好なイオン伝導性を有する²⁶⁾。

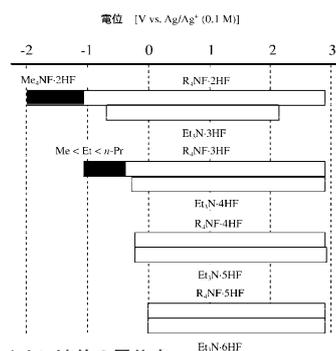


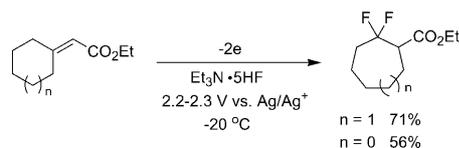
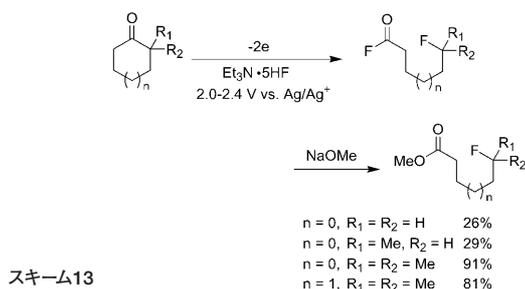
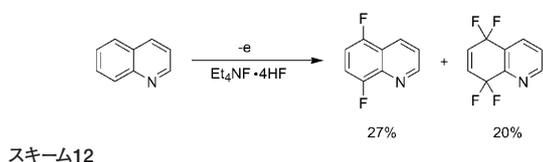
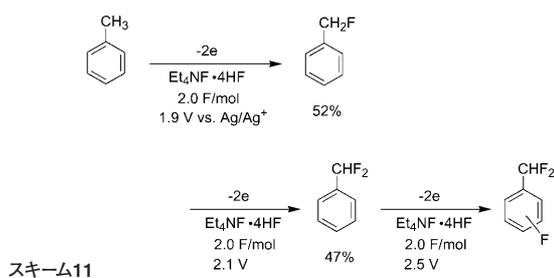
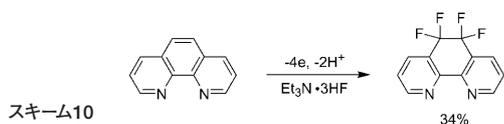
図1 ポリHF塩イオン液体の電位窓

表1 25℃における導電率

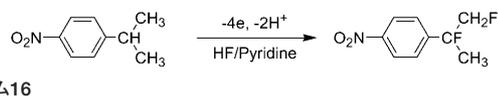
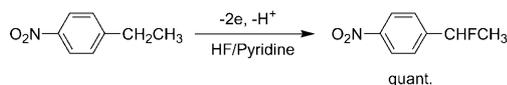
| イオン液体 | 導電率 /10 ⁻³ Scm ⁻¹ |
|----------------------------------|---|
| Me ₃ NF·4HF | 197.6 |
| Et ₃ NF·4HF | 99.2 |
| <i>n</i> -Pr ₃ NF·4HF | 33.6 |
| <i>n</i> -Bu ₃ NF·4HF | 9.7 |
| <i>n</i> -Bu ₃ NF·2HF | 3.2 |
| Et ₃ N·3HF | 32.6 |
| EMIF·2.3HF* | 100 |

*EMIF: 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride

1989年、Meursらは溶媒を用いずにEt₃N・3HFやEt₃N・6HF中でベンゼンの電解フッ素化を行うと陽極の不動態化が回避でき、フッ素化が円滑に進行することを初めて示した²⁷⁾。さらに彼らはEt₃N・3HF中でクロロベンゼン、ナフタレン、種々のオレフィン類、フラン、ベンゾフランおよびフェナントロリンの電解フッ素化を行い、フッ素化生成物を50%以下の収率で得ている(スキーム10)²⁷⁾。ついで、百田らはEt₄NF・mHF (m>3.5) 中での様々な置換ベンゼン、トルエン、キノリンなどの電解フッ素化の成功例を報告した^{26,28,29)}。トルエンではスキーム11に示すように通電量とともにモノフルオロトルエン、ジフルオロトルエンが順次生成するが、さらに通電量を増してもベンゼン環がフッ素化されるのみでトリフルオロトルエンは得られない²⁸⁾。キノリンからはジフッ素化体とテトラフッ素化体が得られる(スキーム12)²⁹⁾。その後、米田と福原らは耐酸化性に優れたEt₃N・5HF中でアルデヒド類の電解フッ素化に成功するとともにα位がアルキル化された環状ケトンの炭素-炭素結合解裂を伴うフッ素化(スキーム13)を見出した³⁰⁾。さらに活性オレフィンの環拡大を伴うフッ素化(スキーム14)やフェノールのフッ素化を報告している^{31,32)}。



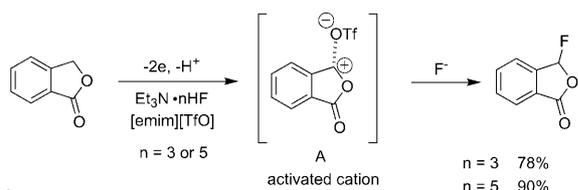
一方、MiddletonらはピリジンのポリHF塩(70%HF,30%ピリジン)(Olah試薬)中でスキーム15、16のようなベンジリックプロトンの電解フッ素化を行いモノフッ素化体およびα,β-ジフッ素化体をそれぞれ得ている³³⁾。



しかしながら、これらの方法はイオン液体を多量に用いるため、アトムエコノミーの観点から問題がある。筆者らはこれまで選択的 direct フッ素化が困難とされてきたラクトン、エステル、エーテル、さらには鎖状および環状のカーボナートの電解酸化によるフッ素化を検討した。その結果、これら液体の基質に対しフッ化物イオンが2.4当量となるようにフッ化物塩イオン液体を用い、これを基質と混合したものを電解液とし、無隔膜セル中で白金陽極により高電流密度で定電流電解酸化を行うと高収率でフッ素化体が得られることを見出した^{34,35)}。本フッ素化では陽極でフッ素化が起り、陰極ではフッ化水素のプロトンが還元され水素が発生するのみであり、極めてクリーンな反応である。イオン液体は不揮発性のためフッ素化エーテル類は電解液を直接蒸留するだけで収率良く単離できる。本フッ素化は少量のフッ化物塩イオン液体で十分であり、アトムエコノミーの観点からも望ましいプロセスといえる。これによりリチウム二次電池用有機溶媒として有望視されている難酸化性の含フッ素カーボナートの合成もできる。

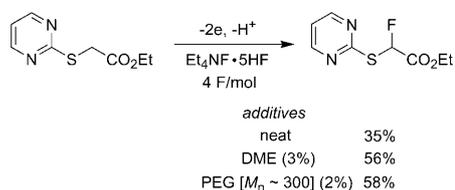
筆者らは難酸化性のフタリド(酸化電位:Ep^{ox}=2.8 V vs SCE)がEt₃N・5HFを含む1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([emim][TfO])中で効率良く位置選択的に電解フッ素化されることを見出した³⁶⁾。本フッ素化は通常の有機溶媒中やイオン液体Et₃N・5HF中の

みでは殆ど進行しないことから、スキーム17に示すように [emim][TfO] の TfO がフタリドのカチオン中間体 (A) の対アニオンとなり、A を活性化し求電子性の向上に寄与しているものと思われる。興味深いことに酸化されやすい $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ を用いても [emim][TfO] との混合系では電解酸化が進行し、フッ素化体が80%近い収率で得られる。



スキーム17

無溶媒系では溶媒を用いた系に比べフッ化物イオンの求核性が低下する。前述したようにDMEなどのエーテル系溶媒はフッ化物イオンの求核性を向上させるが、基質の酸化電位が高い場合には溶媒の酸化が併発し電流効率の低下を招く。筆者らは通常のポリマーが電極不活性で陽極酸化を受けにくいこと³⁷⁾に着目し、DMEに類似した分子構造を有するポリエチレングリコール (PEG) をポリHF塩イオン液体に添加すればフッ化物イオンの求核性が上がり、電解フッ素化の収率が向上するものと考えた。実際に α -(2-ピリミチオ)酢酸エステルをモデル基質とし、 $\text{Et}_4\text{NF}\cdot 5\text{HF}$ 中で電解酸化したところフッ化物イオンの求核性が低いため低収率でしか α -フッ素化体が得られなかったが、分子量300のPEGを僅か2%系中に存在させただけで収率が20%以上も向上することを見出した (スキーム18)³⁸⁾。DMEを3%存在させても同様の効果が見られたが、PEGは回収再利用できる可能性があり現在検討中である。

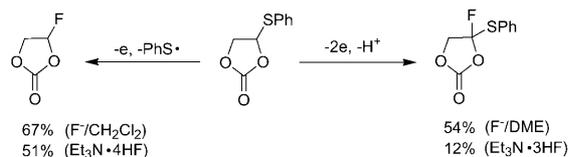


スキーム18

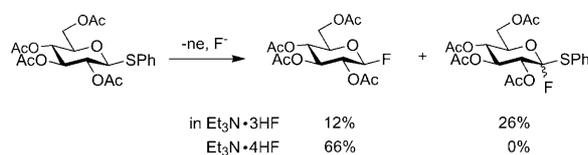
6. イオン液体中での電解脱硫フッ素化

筆者らは電解脱硫フッ素化に関する一連の研究から、アリールチオ基を有するエチレンカーボナートの電解フッ素化においてカチオンに対する溶媒和能の低いジクロロメタンでは脱硫フッ素化が優先するのに対し、溶媒和能の高

いエーテル系溶媒では脱硫が抑制され、硫黄の隣接位でのフッ素化が選択的に起こることを見出している (スキーム19)³⁹⁾。そこで筆者らはポリHF塩イオン液体の溶媒効果をフッ素化の生成物選択性の違いから明らかにしようとした。スキーム19の反応をイオン液体 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 4\text{HF}$ 中で行うと脱硫フッ素化が専ら起こるのに対し、 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ 中では脱硫は起こらず収率は低いものの α -フッ素化体のみが得られた⁴⁰⁾。類似したイオン液体の溶媒効果はPhS基を持つ糖誘導体の電解フッ素化においてもみられた (スキーム20)⁴⁰⁾。 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ には遊離の Et_3N が含まれており、これが硫黄のカチオンラジカル中間体を安定化するとともに、隣接位の脱プロトン化過程を促進するために脱硫よりも α -フッ素化が選択的に得られたものと考えられる。一方、 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 4\text{HF}$ は遊離のアミンが存在しないため脱硫フッ素化が優先したものと考えられる。

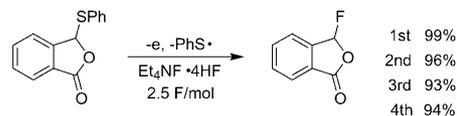


スキーム19



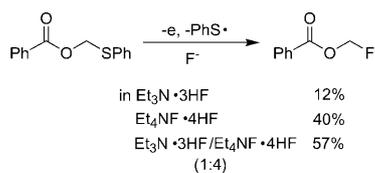
スキーム20

さらに、イオン液体 $\text{Et}_4\text{NF}\cdot 4\text{HF}$ 中でPhS基を持つフタリドの電解脱硫フッ素化が繰り返し行うこともできることも示すことができた (スキーム21)⁴⁰⁾。



スキーム21

筆者らはスキーム22に示すように異なるポリHF塩イオン液体の混合系を用いることにより、脱硫フッ素化の収率が大幅に向上することも見出している⁴¹⁾。ポリHF塩イオン液体を単独で用いる場合よりも高い収率を与えるが、理由については現在解明中である。



スキーム22

7. おわりに

グリーンケミストリーの担い手であるイオン液体には多様な機能が期待されている。本稿で紹介したように、最近、化学的フッ素化、電解フッ素化ともにイオン液体が優れたフッ素化剤や溶媒となることが分かってきた。今後、イオン液体が選択的フッ素化のブレイクスルーとなることが期待される。

引用文献

- 1) F & F国際ナショナル編集、フッ素とわが社、化学工業日報社。
- 2) 松尾 仁、フッ素の復権、化学工業日報社。
- 3) 日本学術振興会、フッ素化学第55委員会、フッ素化学入門—基礎と実験法、日刊工業新聞社(1997)。
- 4) 田口武夫、フッ素系生理活性物質の進歩と応用展開、シーエムシー(2000)。
- 5) G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **44**, 3872 (1979)。
- 6) H. Yoshino, K. Nomura, S. Matsubara, K. Oshima, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1127 (2004)。
- 7) J. Baudoux, A.-F. Salit, D. Cahard, J.-C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6573 (2002)。
- 8) T. Kitazume, T. Ebata, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1509 (2004)。
- 9) C. B. Murray, G. Sandford, S. R. Korn, *J. Fluorine Chem.*, **123**, 81 (2003)。
- 10) D. W. Kim, C. E. Song, D. Y. Chi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10278 (2002)。
- 11) D. W. Kim, D. Y. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 483 (2004)。
- 12) Y. Hamashima, K. Yagi, H. Takano, L/ Tomas, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14530 (2002)。
- 13) Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Synlett*, 1467 (2006)。
- 14) 袖岡幹子、濱島義隆、触媒、49, 20 (2007)。
- 15) Y. Kishi, H. Nagura, S. Inagi, T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, in press.
- 16) I. N. Rozhkov, in “*Organic Electrochemistry*” (M. M. Baizer, H. Lund, eds.), 2nd ed., p. 805, Dekker, New York (1983)。
- 17) W. V. Childs *et al.*, in “*Organic Electrochemistry*” (H. Lund, M. M. Baizer, eds.), 3rd ed., p. 1103, Dekker, New York (1990)。
- 18) T. Fuchigami, in “*Organic Electrochemistry*” (H. Lund, O. Hammerich, eds.), 4th ed., p. 1035, Dekker, New York (2001)。
- 19) 淵上寿雄, 昆野昭則, 有機合成化学協会誌, **55**, 301 (1997)。
- 20) 淵上寿雄, *ファルマシア*, **34**, 1118 (1998)。
- 21) 淵上寿雄, 田嶋稔樹, 有機電解合成の新展開、淵上寿雄監修、第5章、シーエムシー出版(2004)。
- 22) T. Fuchigami, T. Tajima, in “ACS Symposium Series 911. Fluorine-Containing Synthons”, (V. Soloshonok ed.), Chapter 15 (2005)。
- 23) T. Fuchigami, T. Tajima, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 181 (2005)。
- 24) T. Fuchigami, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 311 (2007)。
- 25) T. Fuchigami, T. Tajima, in “ACS Symposium Series 949. Current Fluoroorganic Chemistry. New Synthetic Directions, Technologies, Materials, and Biological Applications”, (V. Soloshonok ed.), Chapter 5 (2007)。
- 26) 百田邦堯, 溶融塩および高温化学, **45**, 42 (2002)。
- 27) H. H. Meurs, D. W. Sopher, W. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 927 (1989)。
- 28) K. Momota, K. Mukai, K. Kato, M. Morita, *Electrochim. Acta*, **43**, 2503 (1998)。
- 29) K. Saeki, M. Tomomitsu, Y. Kawazoe, K. Momota, H. Kimoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 2254 (1996)。
- 30) S.-Q. Chen, T. Hatakeyama, T. Fukuhara, S. Hara, N. Yoneda, *Electrochim. Acta*, **42**, 1951 (1997)。
- 31) S. Hara, S.-Q. Chen, T. Hoshio, T. Fukuhara, N. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8511 (1996)。
- 32) T. Fukuhara, M. Sawaguchi, N. Yoneda, *Electrochem. Commun.*, **2**, 259 (2000)。
- 33) S. M. Lee, J. M. Roseman, C. B. Zartman, E. P. Morrison, S. J. Harrison, C. A. Stankiewicz, W. J. Middleton, *J. Fluorine Chem.*, **77**, 65 (1996)。
- 34) M. Hasegawa, H. Ishii, T. Fuchigami, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1503 (2002)。
- 35) M. Hasegawa, H. Ishii, Y. Cao, T. Fuchigami, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D162 (2006)。
- 36) M. Hasegawa, H. Ishii, T. Fuchigami, *Green Chem.*, **5**, 512 (2003)。
- 37) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2848 (2006)。
- 38) S. Inagi, T. Sawamura, T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, in press.
- 39) H. Ishii, N. Yamada, T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, 1617 (2000)。
- 40) M. Hasegawa, T. Fuchigami, *Electrochim. Acta*, **49**, 3367 (2004)。
- 41) 伊藤智史、田嶋稔樹、淵上寿雄、日本化学会第87春季年会、2D6-34 (2007)。

野依分子触媒による光学活性化合物の合成

Preparation of optically active compounds with Noyori Molecular Catalysts

関東化学株式会社 中央研究所 村田 邦彦

Kunihiko Murata

Central Research Laboratory, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

光学活性化合物は、キラル医薬品や農薬、機能性材料の合成中間体などとして利用される。特に、最近世界で承認されたキラルな構造をもつ合成医薬品の70%以上が光学活性体であり¹⁾、医薬品の分野での光学活性化合物の重要性はますます高まってきている。当社は平成9年に科学技術振興事業団(現 独立行政法人 科学技術振興機構)野依分子触媒プロジェクト展開試験に参加して以来、野依分子触媒を機軸とする不斉合成技術を開拓してきた。その結果、様々な構造をもつ光学活性アルコール類を効率的に合成できるようになり、その一部は医薬品原料として工業化レベルに達している。

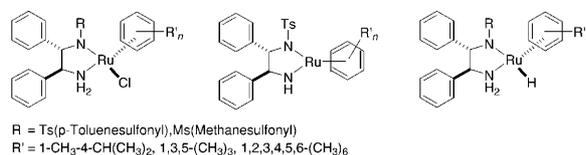
本稿では、当社が提供できる、野依分子触媒を機軸とする特徴ある不斉合成技術と、それらを利用した光学活性化合物の合成に関して紹介する。

2. 当社所有の不斉合成技術

2.1 ケトンの水素移動型不斉還元触媒

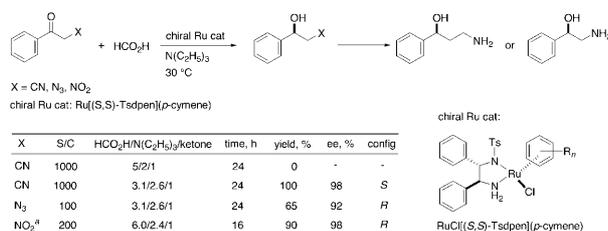
野依分子触媒プロジェクトで開発されたアレーンとトシルジアミンを配位子とする不斉ルテニウム触媒は、ケトン類やイミン類の不斉還元触媒として実用性に優れている²⁾。当社は、科学技術振興機構のライセンスを得て、スキーム1に示したこれらの不斉ルテニウム錯体を試薬として製造、販売しており、キログラム以上のバルク供給にも対応している。また、当社試薬カタログに示した構造の触媒以外にも、種々の置換基をもつ錯体も取り揃えており、触媒のスクリーニングの依頼にも応えている。

スキーム 1



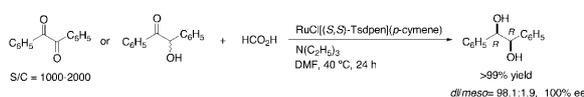
この触媒の特徴は、様々な官能基をもつケトン類を効率的に不斉還元できることにあり、数多くの応用例が報告されている^{2de,f)}。最初に、側鎖に官能基をもつ芳香族ケトン類の反応について説明する。我々は、この触媒を利用して側鎖に窒素官能基をもつアセトフェノン類が効率的に不斉還元されることを見出した³⁾。 α -ニトロアセトフェノンは、S/C(基質/触媒モル比) = 200の条件で還元され、98% eeのニトロアルコールを90%収率で与える。また、 α -シアノアセトフェノンは、スキーム2に示すように、S/Cが1000を超える条件でも効率的に不斉還元され、98% eeのシアノアルコールを定量的に与える。このアルコールは、ボラン還元により、光学純度を損なうことなく、対応する γ -アミノアルコールに誘導化できる。これらは、フロオキセチン⁴⁾などの一連の γ -アミノ構造をもつキラル医薬品に誘導可能である。

スキーム 2



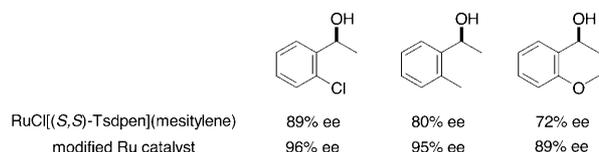
ギ酸/トリエチルアミン中で反応することの特徴を生かし、スキーム3に示すように、ベンジルの不斉還元により光学活性ヒドロベンゾインを合成することに成功した^{5a)}。ラセミ体のベンゾインからも、光学活性ヒドロベンゾインが定量的に得られることから、ベンジルの反応は、中間に生成するベンゾインの動的速度論分割を伴って進行することがわかる。同触媒を利用する動的速度論分割を伴う反応例としては、その後、2位に置換基をもつ1,3-ジケトン類^{5b)}、2位にアミノ基をもつβ-ケトエステル類^{5c)}、および、α位にハロゲン基をもつ環状ケトン類^{5d)}の反応などが報告された。

スキーム 3



ここまでは側鎖に置換基をもつケトン類の反応に関して述べたが、芳香環上に置換基をもつアセトフェノンの反応についても紹介する。反応のエナンチオ選択性は、置換基の位置により大きく影響されることがわかる。メタ位やパラ位に置換基をもつアセトフェノンの反応では95% eeを超えるエナンチオ選択性が得られる場合が多いが、オルト置換アセトフェノンの反応ではエナンチオ選択性の低下が見られる。例えば、スキーム4に示すように、2-クロロアセトフェノンや2-メチルアセトフェノンは、ギ酸ナトリウムを水素源とする反応において、それぞれ、89% ee、および、80% eeの置換フェニルエタノールを与えることが報告されている^{6a)}。そこで、種々検討した結果、最適な触媒配位子を選択することによりエナンチオ選択性は向上し、95% eeを超える置換フェニルエタノールを得ることができた。

スキーム 4

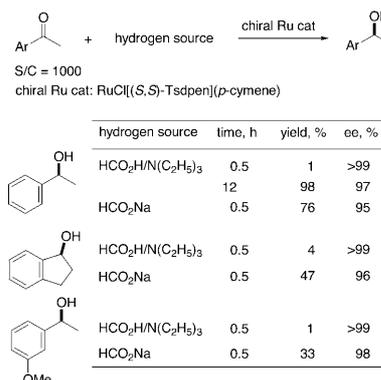


このように、当社はスルホニルジアンミンを配位子とする不斉ルテニウム触媒を製品化し、それらのバルク供給、さらに、改良をおこなってきた。その結果、プロトタイプ触媒では不満足なケトン基質にも良好なエナンチオ選択性を示す触媒を開発できた。様々な構造の触媒を用意しており、触媒のスクリーニングや、これら不斉還元触媒を用いる光学活性

化合物の受託製造や製法の受託開発にも応じている。

尚、不斉ルテニウム触媒を用いるケトン類の還元は、初出の論文では2-プロパノールを水素源として用いられたが、ケトンの濃度やS/Cなど熱力学的平衡に起因する制限が見受けられた。ギ酸を水素源として使用することで、これらの問題は解決され、多くの応用検討は、ギ酸/トリエチルアミンを水素源として実施された。その後、ギ酸塩を水素源とする方法が開発された。最初、Deng教授によりスルホニル基を有するDPEN (1,2-ジフェニルエタンジアンミン)をもつルテニウム触媒で^{6a)}、その後Xiao教授らによりRuCl₂(Tsdpen) (p-cymene)を用いる反応が詳細に検討された^{6b)}。反応は、ギ酸塩を含む水とケトン基質(ケトンが固体の場合には、溶媒を添加する)との二相系反応条件で実施される。ギ酸/トリエチルアミン中の反応に比べて反応速度は大幅に向上する。例えば、アセトフェノンの反応では、ギ酸を用いると、スキーム5に示すように、0.5時間ではわずか1%の転化率しか得られず、反応が完結するには12時間が必要である。これに対し、ギ酸ナトリウムを用いる二相系反応条件では、0.5時間で、76%の転化率が得られると報告されている。高い触媒活性は、触媒が水中で安定化されているとの説明がされている。実際にこの反応を追試すると、ギ酸/トリエチルアミン中の反応に比べて高い反応性や触媒活性が得られた。また、反応の初期と終了時にpHの大きな変化がないことやガスの発生が見られないことから、反応進行に伴って副生する二酸化炭素は反応系から遊離せず、ギ酸ナトリウムは、最終的に炭酸水素ナトリウムの形で系中に残存し、反応系のpHを調節していることが推測される。ギ酸塩を用いる二相系反応は、不斉アレーニルルテニウム触媒の活性を向上させたが、わずかに不斉収率の低下が見られる。これらの問題点に関しても、反応条件や触媒の最適化によりかなり解決できることがわかった。

スキーム 5

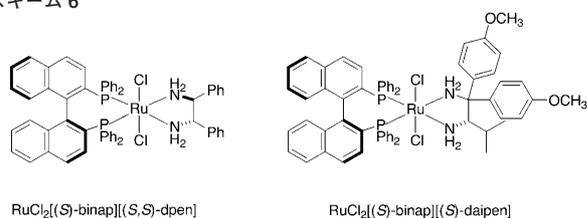


二相系の反応は、その後同じ著者らにより改良された。Cp*RhCl(Tscydn)を触媒として用いることで、アセトフェノンの反応はS/C = 1000、室温の条件で、わずか0.25時間で完結し、95% eeのフェニルエタノールが定量的に得られるようになった^{6c)}。さらに、カンファースルホニルジアミンを配位子とするロジウム、および、イリジウム触媒は、水素移動型不斉還元触媒としては非常に高い触媒活性をもつことが報告されている^{6d,e)}。

2.2 ケトンの不斉水素化触媒

野依分子触媒プロジェクト展開試験では、ルテニウム前駆体とジアミンから調製済み触媒を調製し、これを用いてケトン類を効率的に水素化することに成功した⁷⁾。スキーム6に示す調製済み触媒の性能は非常に高く、アセトフェノンの反応でS/C = 2,400,000というケトン基質に対して触媒をわずか240万分の1モル当量使用するだけで、水素化反応が完結するという結果が得られた。当社は、科学技術振興機構の許可を得て、以下に示す調製済み触媒を試薬として販売しており、また、キログラム単位のご要望にも応えている。

スキーム 6

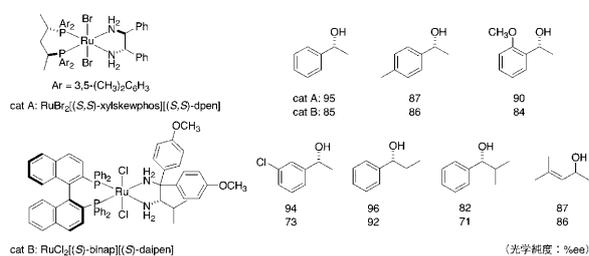


これらの触媒は、非常に高い触媒性能を発揮する。但し、基質の種類にもよるが、DPENに比べてDAIPEN (1,1-ビス(*p*-メトキシフェニル)-2-イソプロピルエタン-1,2-ジアミン)を配位子とする触媒がより高い性能を示す場合が多い。しかし、DAIPENは、その製造過程において爆発性、かつ、猛毒のアジ化水素酸(HN₃)を使用する問題があり、DAIPENを用いない触媒についても開発をおこなった。すなわち、以下に示すようなXylSKEWPHOS (2,4-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]ペンタン)を配位子とする触媒は、DPENとの組み合わせにおいても高いエナンチオ選択性を示すことを見出した。

この触媒 RuBr₂(xylskewphos)(dpem)は、スキーム7に示すように、RuCl₂(binap)(daipen)触媒に比べても高いエナンチオ選択性を示す場合が多く、基質により前述した

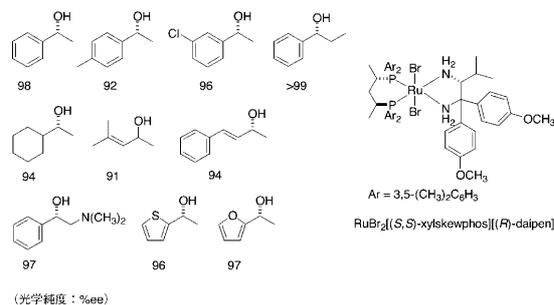
BINAP系触媒と使い分けができるようになった。

スキーム 7



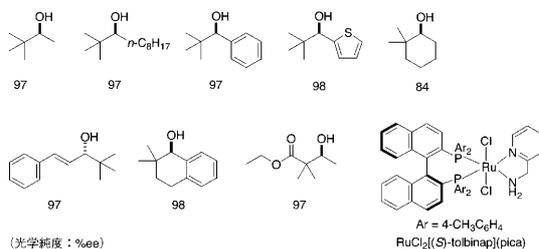
一方、DAIPENをもつXylSKEWPHOS触媒の不斉認識能は、基質によってはさらに向上し、スキーム8に示すように、アセトフェノンの反応で、98% eeが達成できた。他の芳香族ケトン類でも高い光学純度のアルコールが得られる。また、シクロヘキシルメチルケトンの反応では94% eeが得られ、この基質に対しては最も高いエナンチオ認識能が得られる不斉水素化触媒の一つである。

スキーム 8



かさ高い三級アルキル基をもつケトン類の効率的な不斉水素化触媒は知られていなかったが、大熊教授、野依教授らにより開発されたRuCl₂(binap)(pica)触媒は、これらのケトン類の効率的な水素化触媒となる⁸⁾。例えば、スキーム9に示すように、ピナコロンの反応で97% eeが得られるようになった。当社は、財団法人 名古屋産業科学研究所の実用化研究開発事業に参加し、これらの触媒の使用権を取得している。

スキーム 9

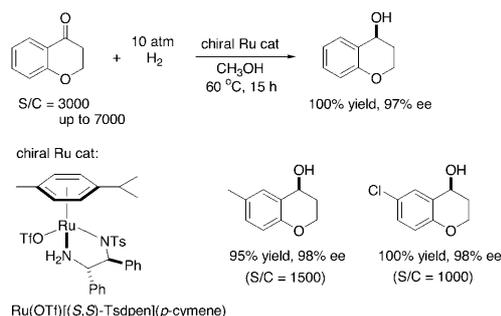


また、同じ名古屋産業科学研究所の実用化研究開発事業において、新規に開発した不斉ルテニウム触媒が3-キヌクリジノンの不斉水素化に有効であることを見出した。触媒の効率は非常に高く、S/C = 500,000、水素圧10気圧の条件でも、数時間で3-キヌクリジノンの水素化は完結し、光学的に純粋な(R)-3-キヌクリジノールが得られるようになった。キヌクリジン骨格をもつ光学活性アルコールやアミンは医薬品の部分構造として頻繁に活用されることから、本不斉水素化技術の有用性は高いものと考えている。

これまで述べてきたように、不斉水素化触媒としてRuCl₂ (binap) (dppe) に代表される不斉ルテニウム触媒を製品化し、それらの改良や、それら触媒を用いる不斉合成技術を開発してきた。これらの触媒システムでは、触媒前駆体であるハロゲン化された錯体と強塩基とを系中で混合して触媒活性種を調製するため反応系は塩基性であり、塩基に不安定なケトン類には適用困難であるという問題点があった。また、学術的な観点からは、RuCl(Tsdppe) (*p*-cymene) は2-プロパノールやギ酸などの有機水素源を用いる不斉還元触媒としてのみ働き、水素の活性化能が低いという問題が存在した。名古屋産業科学研究所の実用化研究開発事業では、この問題を解決することができた。すなわち、解離性のアニオン性配位子をもつ不斉ルテニウム触媒Ru(OTf)(Tsdppe) (*p*-cymene) は、メタノール中、ケトン類の効率的な水素化触媒となることを見出した。

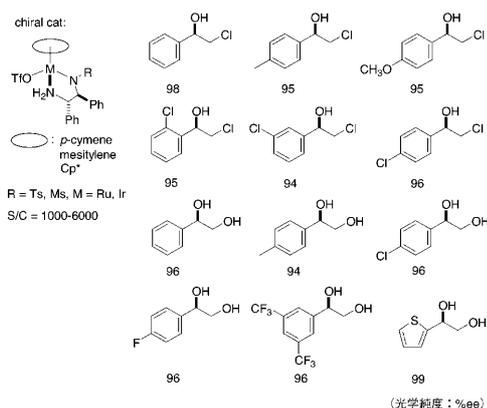
この触媒は塩基を添加することなしに反応するため、これまで困難であったケトン類の不斉水素化が可能になった。例えば、4-クロマノン塩基性条件で不安定であり効率的な不斉水素化触媒は限られていたが⁹⁾、本触媒系を用いると、スキーム10に示すように、メタノール中、Ru(OTf)(Tsdppe) (*p*-cymene) 存在下 (S/C = 3000、60 °C、15 h) 効率的に水素化され、97% eeの(S)-4-クロマノールを定量的に与えることがわかった^{10a)}。

スキーム 10



この触媒系は、スキーム11に示すように、4-クロマノン以外の塩基性条件で不安定なケトン類の反応にも効力を発揮する。例えば、フェナシルクロリドは、S/C = 1000の条件ではあるが本触媒により定量的に水素化され、98% eeのクロロフェニルエタノールを定量的に与える^{10b)}。また、類似構造をもつイリジウム触媒は α -ヒドロキシアセトフェノンの不斉水素化に効力を発揮する^{10c,11)}。例えば、 α -ヒドロキシアセトフェノンは、メタノール中、Cp*Ir(OTf) [(*S,S*)-Msdpen] 存在下 (S/C = 6000、H₂ 10 atm、12 h) 水素化され、96% eeの(R)体のフェニルエタジオールを97%収率で与える。配位性ケトン基質の不斉水素化に有効なRuX₂ (binap) は本基質の反応では中程度のエナンチオ選択性しか与えないので、 α -ヒドロキシアセトフェノンの不斉水素化触媒として有効な触媒であることがわかる。

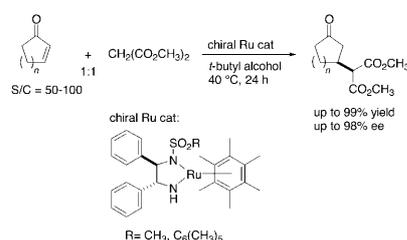
スキーム 11



2.3 その他の触媒

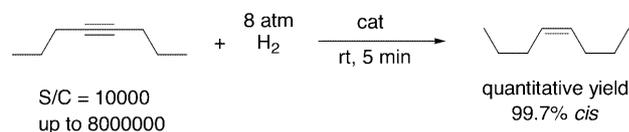
我々は、東工大 碓屋隆雄教授のご指導のもと、不斉ルテニウムアミド錯体が有機化合物を活性化することで、アルデヒドの不斉ニトロアルドール反応や環状エノンに対する不斉マイケル反応が進行することを見出し、報告している。一例としては、環状エノンとマロン酸ジエステルは、スキーム12に示すように、不斉ルテニウムアミド触媒存在下反応し、高い光学純度をもつMichael付加体を定量的に与える^{12a)}。この反応は、種々の応用展開につながっている¹²⁾。

スキーム 12



また、名古屋産業科学研究所の実用化研究開発事業により、名古屋大学で開発されたアルキンのシス選択的部分水素化触媒を展開することができた。この触媒を用いると、様々な構造のアルキンが部分水素化され、高い純度のシス-アルケンが得られるようになった。例えば、本触媒存在下、4-オクテンは部分水素化され、シス含量99.7%の4-オクテンを定量的に与える。リンドラー触媒に代表される既存の触媒に比べてより高い触媒活性やシス選択性を示すこと。また、リンドラー触媒で用いられる鉛化合物を添加することなしに、生成したアルケンの過反応が抑制され、異性化したアルケンやアルカンの副生が見られないことから、アルキンの立体選択的部分水素化触媒として今後の展開が期待される。

スキーム 13



当社は前述したように、不斉触媒を開発し販売しているが、医薬品中間体として、これらの不斉触媒技術を利用する各種光学活性化合物の受託合成や製法の受託開発もおこなっており、併せてお問い合わせいただければ幸いです。

3. 謝辞

本研究は、当社が野依分子触媒プロジェクトに参加することで始まり、RuCl₂ (binap) (dpen)などの不斉水素化触媒の製品化を実施することができた。その後、東工大 碓屋隆雄教授のご指導のもと、RuCl(Tsdpn) (*p*-cymene)をはじめとする不斉還元触媒の製品化や応用研究をおこなった。その間、不斉還元触媒の知見を蓄積し、当社の研究の不斉合成に関する研究の基盤をつくることができた。その後、名古屋大学 野依良治特別教授、北海道大学 大熊毅教授のご指導のもと、名古屋産業科学研究所の実用化研究開発事業に参加し、中性から弱酸性で働く新しい不斉水素化触媒を見出し、ケトン基質の種類を拡張することができた。また、不斉炭素形成反応に関しては、碓屋教授のご指導をいただいた。

本稿に記載した不斉触媒技術は、名古屋大学 野依良治特別教授、東京工業大学 碓屋隆雄教授、北海道大学 大熊毅教授らのご指導を受けた賜物であり、厚

く御礼申し上げる。

引用文献

- 1) 新開一郎監修、「キラル医薬品中間体ビジネスの展望」、シーエムシー出版、2002年。
- 2) (a) Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Takehara, J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562. (b) Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521. (c) Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916. (d) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97. (e) Ikariya, T.; Murata, K.; Noyori, R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393. (f) Ikariya, T.; Blacker, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300.
- 3) Watanabe, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1712.
- 4) Corey, E. J.; Reichard, G. A. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5207.
- 5) (a) Murata, K.; Okano, K.; Miyagi, M.; Iwane, H.; Noyori, R.; Ikariya, T. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1119. (b) Eustache, F.; Dalko, P. I.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1263. (c) Mohar, B.; Valleix, A.; Desmurs, J. R.; Felemez, M.; Wagner, A.; Mioskowski, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 2572. (d) Ros, A.; Magriz, A.; Dietrich, H.; Fernandez, R.; Alvarez, E.; Lassaletta, J. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 127.
- 6) (a) Ma, Y.; Liu, H.; Chen, L.; Zhu, J.; Deng, J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2103. (b) Wu, X.; Li, X.; Hems, W.; King, F.; Xiao, J. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1818. (c) Wu, X.; Vinci, D.; Ikariya, T.; Xiao, J. *Chem. Commun.* **2005**, 4447. (d) Li, X.; Blacker, J.; Houson, I.; Wu, X.; Xiao, J. *Synlett* **2006**, 1155. (e) Wu, X.; Xiao, J. *Chem. Commun.* **2007**, 2449.
- 7) (a) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675. (b) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10417. (c) Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; England, A. E.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1703. (d) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 40.
- 8) Ohkuma, T.; Sandoval, C. A.; Srinivasan, R.; Lin, Q.; Wei, Y.; Muniz, K.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8288.
- 9) Zhang, X.; Takemoto, T.; Yoshizumi, T.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Mashima, K.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3318.
- 10) (a) Ohkuma, T.; Utsumi, N.; Tsutsumi, K.; Murata, K.; Sandoval, C.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8724. (b) Ohkuma, T.; Tsutsumi, K.; Utsumi, N.; Arai, N.; Noyori, R.; Murata, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 255. (c) Ohkuma, T.; Utsumi, N.; Watanabe, M.; Tsutsumi, K.; Arai, N.; Murata, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2565.
- 11) 白井慎洋、奈良秀樹、碓屋隆雄 3C4-38、2005年日本化学会春季年会。
- 12) (a) Watanabe, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7508. (b) Watanabe, M.; Ikagawa, A.; Wang, H.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11148. (c) Ikariya, T.; Wang, H.; Watanabe, M.; Murata, K. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1377.

新・私の古生物誌(4)

New Series of My Paleontological Notes(4)

—アンモナイトの進化古生物学(その3)—

—Evolutional Paleontology of Ammonites—

医学博士 福田 芳生
M.Dr. YOSHIO FUKUDA

※2008 No.2(208号)アンモナイトの出現と進化から続く

俗に異常巻きアンモナイトという言葉がありますが(図28)、それは病的な変型という訳ではありません。ある規則性を持って殻の巻きが緩んだり、複雑になったりしたものです。生息場所の多様化は、殻にも影響を与えずにはおかなかったという訳です。

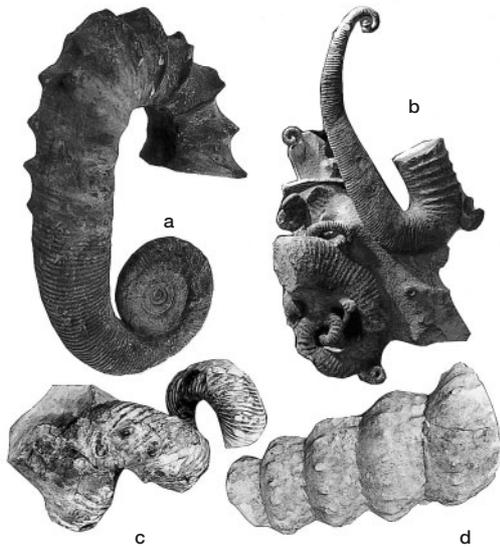


図28 さまざまな異常巻きアンモナイト。aはアンキロセラス・マンテリー、イギリスのワイト島にある白亜紀前期の地層より産出。ちなみに、マンテリーという学名はイグアブドンの発見者マンテル医師を記念して付けられたもの。bの右上方はヘテロセラス・エメリシ、左下はヘテロセラスの仲間ベレミテス、フランスのアズール地方の白亜紀前期の地層より産出。cはディデモセラス・ネブラセンシス。北米サウスダコタ州の白亜紀後期の地層より産出。dはツリリテスの仲間、イギリスのケント州にある白亜紀後期の地層より産出。これらの異常巻きアンモナイトの生態は未だに謎に包まれている。

さて、全体に殻が尖り、しかも殻のエッジがナイフの様に鋭いものは、海面近くをかなりのスピードで遊泳したと考えられています。白亜紀後期のアンモナイト、プラセンチセラスなどがその好例でしょう。

一方、殻の丸味が強く、全体の様子がカボチャに似ているラエボセラスなどは、海底付近で生活していたとみなされています。異常巻きアンモナイトの大部分も、海底生活者のカテゴリーに入ります。ちなみに、アンモナイト類の生息深度は海面下10メートル付近から、およそ200メートルの範囲とされています。

10. アンモナイトの身体の仕組み

アンモナイトの殻前方には、軟体部(いわゆる胴体)を収容する住房があります。この住房の中味について述べましょう(図29)。アンモナイトは言うまでもなく頭足類の一員ですから、頭の前方に腕があったはずですが。

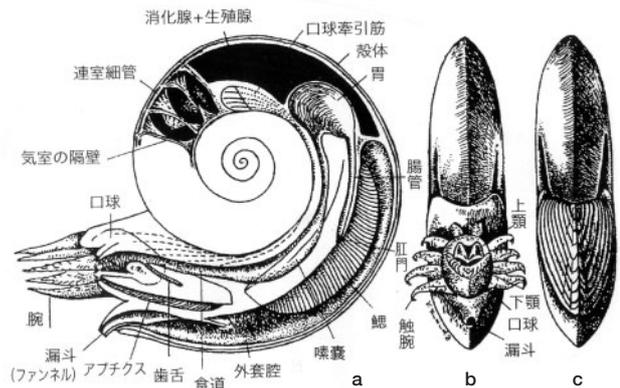


図29 ジュラ紀のアンモナイトの解剖と復元。aは殻と軟体部の縦断面。このアンモナイトはアプチクス型の顎を持つ。bはアプチクスが顎として機能している様子。cは同じアプチクスが蓋となって、殻口を閉ざしている様子を示す。(J.ドジクより改写)

この腕の数については諸説があり、現生のオウムガイの様に90本近い触手を持っていたと考えられたことがありました。現在では8本ないし10本ということになっています。

その根拠はドイツのレントゲン技師ステルマーが、デボン紀のアンモナイトをX線で調べたところ、10本ほどの腕が認められたこと。泥の上に残されたアンモナイトの腕の痕跡が、やはり10本前後であったことによっています(図30)。

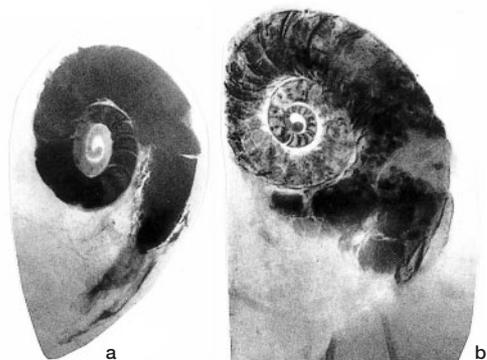


図30 デボン紀のアンモナイト、ゴニアタイトのX線像。写真下方の開口部より腕が伸び出している。それを丹念に数えると合計10本ほどになるという。(W.ステルマーによる)

この腕の表面に吸盤あるいはフックがあったかどうかですが、どうも針の様な細いフックが、それぞれの腕内側に2列ずつ並んでいたようです(図31)。10本の腕の基部中央に口があります。

そこに石灰分に富んだキチン質の、上下一対の顎を持っていました。現生の頭足類でもそうですが、概してアンモナイトも下顎が大形です。顎内側に細かな歯舌があり、顎で噛み砕かれた食物をさらに細片にして、食道に送り込みました。

筋肉に包まれた上下の顎を一括りにして、口球と呼びます(図32)。現生の頭足類を解剖すると、容易に口球を摘出することができます。口球の後方に食道が続き、その途中に食物を一時的に貯留する袋(嚥嚥=そのう)がありました(図33)。

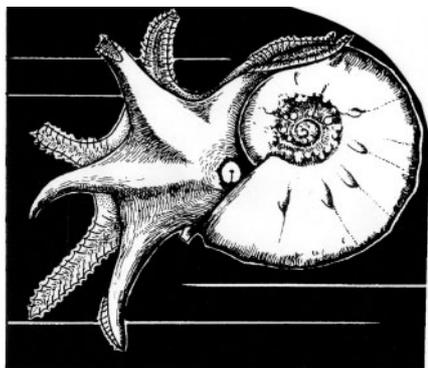


図31 海中を悠然と泳ぐアンモナイト。L.R.ソウルによる復元図で、腕は現生のタコと同じ8本になっている。各腕の内側に針の様なフックが並ぶ。眼はオウムガイ型のスリット眼である。

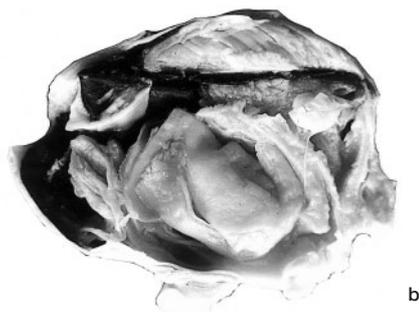


図32 オウムガイの顎。aは細い触手群の付け根中央にある口球、矢印は下顎。bは口球の縦断面、顎内側に強力な筋肉がある。写真下方が下顎。



図33 オウムガイの消化器官。短い食道に続く嚥嚥(矢印)を示す。

嚥嚥を出た食物は筋肉質の胃(筋胃)に至り、そこで消化液と混ぜ合わされます。スープ状になった食物は腸管壁を介して栄養分が吸収され、残り滓は糞として広い鰓腔へ棄てられます(図29のa)。

この消化管の様子はオウムガイを解剖したり、アンモナイトの体内に残存していた食物を調べることによって明らかになったことです。底生型のアンモナイトの食物は、甲殻類や貝類であったようです。それは現生の頭足類、それもタコの仲間とかなり近いと申せましょう。

さて、鰓腔内部の鰓ですが、現在その数は2枚あったと考えられています。それはアンモナイトの歯舌が、現生のイカ・タコのものに似て、ひどく小型な上、突起の数も同じく7列から成っているからです(図34~35)。

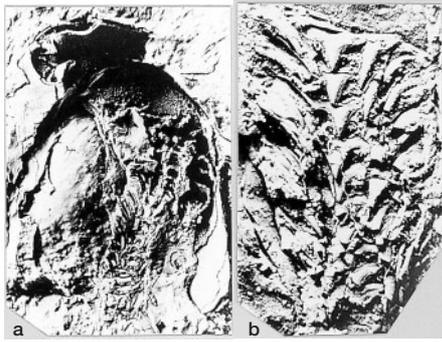


図34 石炭紀後期のアンモナイト、エオアジアニテスの顎の内部に保存されていた歯舌。aは全体を示す低倍率像。bは歯舌の部分の拡大。(D.クロスによる)

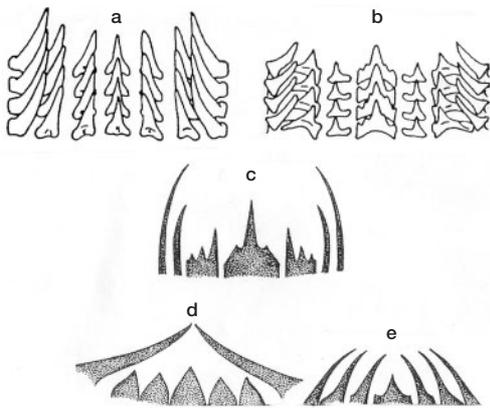


図35 現生の二鰓類とアンモナイトの歯舌。aはコウイカ、bはタコの歯舌、c~eはアンモナイトの歯舌。cはジュラ紀のアンモナイト、エレガンティセラス、dはアルニオセラス。eは石炭紀後期のエオアジアニテスのもの、アンモナイトの歯舌はタコ・イカのものによく似ていることが分かる。(a~bはA.ナエフ、c~eはU.レーマンによる)

この事実に基づいて、アンモナイト二鰓類説が浮上したのです。四鰓類のオウムガイでは歯舌の突起が9列で、二鰓類のイカ・タコ類よりもずっと大形です。言うまでもなく、この二鰓類というのは、タコ・イカの仲間を指します。従って、アンモナイトもその一員ということになります。アンモナイトが二鰓類であるなら、食道もタコ・イカ型で、キチン質の保護膜があった可能性は大変大きいと申せましょう。

そして、鰓室の先端部は筒状の漏斗になり、そこから海水を鰓室へ導入したり、勢いよく外方へ噴出したりします。アンモナイトも、そのジェット推進によって、水中を移動していました。

11. アンモナイトの生活

アンモナイトの軟体部を殻に結びつけているのは、合計4対の太い筋肉束です。この4対の筋肉束は、頭足類の遠

い先祖に当たる、カンブリア紀の単板類に由来すると考えられています。

アンモナイトの寿命は気室の形成期間を考慮すると、5年前後といったところでしょう。大型トラックの車輪ほどもあるジャンボ級のものでは、20年から30年は生きていたかもしれません。その間、多くのアンモナイトは餌を求めて活発に遊泳しました。

カナダの古生物学者ウェスターマン博士による最近の研究では、現生のイカ類に見るような特別に長い1対の捕獲腕があり、それを用いて魚やエビ類を捕らえていたと考えています(図36のa)。どうもアンモナイト類は体前方へ向かうよりも、漏斗を真っ直ぐ伸ばして海水を勢いよく噴出し、後方へ泳ぐ方が得意だったようです。まるでテニスの妙技バックハンドの様に、後方に捕獲腕をさっと伸ばして、獲物を捕らえたという訳です。白亜紀の海に栄えたグラフォセラスなどは、その名手と申せましょう。

最も奇抜なのはスピロセラスでしょう(図36のb)。巻きほどこけた殻の一端を海藻の枝に掛け、コウモリ傘の様に広げた10本の腕の間に、粘液質の膜を張り渡し、水中の有機物片を引っ掛けて栄養源にしたというものです。まるでそれは、海中の”クモの網”と言ったところですよ。

ウェスターマン博士は、空想力豊かな古生物学者で、日本ではなかなかこうは行きません。是非見習いたいものです。

アンモナイトの仲間は、現生のイカ・タコの様に卵塊を貝殻や岩の割れ目、海藻の間に産み付けました(図37)。なかに

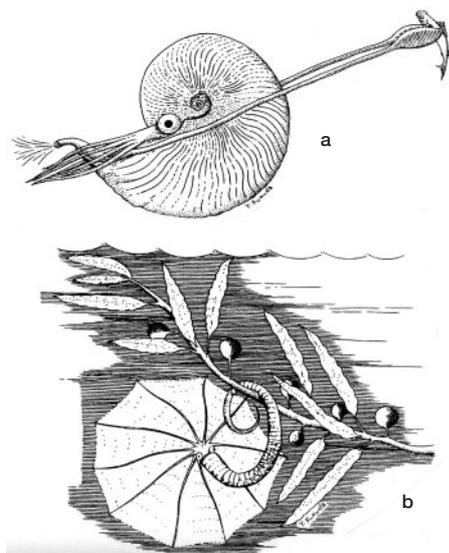


図36 アンモナイトの餌の捕り方。aは1対の捕獲腕を後方に伸ばして小魚を捕らえるグラフォセラス。bは10本の細長い腕の間に粘液質の膜を張り渡して、水中の有機物を集めるスピロセラス。これはあくまでウェスターマン博士による想像の産物だが、なかなかユニークな着想である。(G.E.G.ウェスターマンより改写)

は自身の殻表に卵を付着させ、保護したのもあったでしょう。

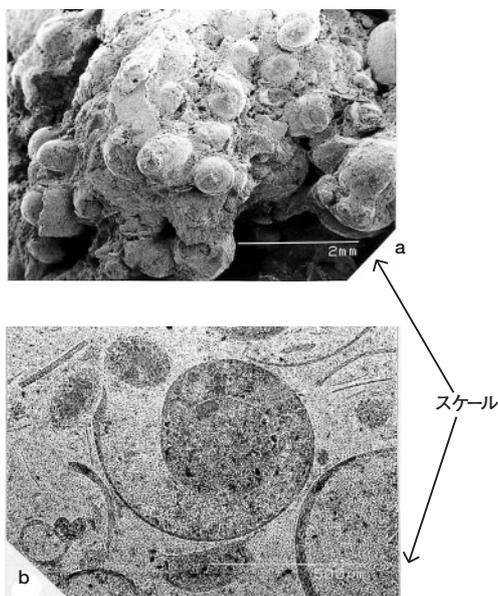


図37 アンモナイトの卵。aは卵塊、各卵内に孵化間近な幼殻が見える。これは当時の海底で巻き貝の内部に産み付けられたもの。bは幼殻の縦断面。化石は北米カンザス州の石炭紀後期の地層より発見された。(写真は棚部一成博士提供による)

このアンモナイトの繁殖戦略は、一度に沢山の子供を誕生させ、種の存続を計るというものです。それも、現生のイカ・タコ型の繁殖法と一致しています。これは、東京大学の棚部教授のアンモナイト研究グループによって、明らかにされたことです。こうして見ると、ますますアンモナイト二鰓類説は確かになってきます。

12. アンモナイトの外敵と防御

アンモナイトの化石を調べて行くと、殻の一部が鋭い刃物で切り取られた様に欠けているものや、針で引っ掻いたとしか考えられない様な、筋状の傷が見つかります(図38)

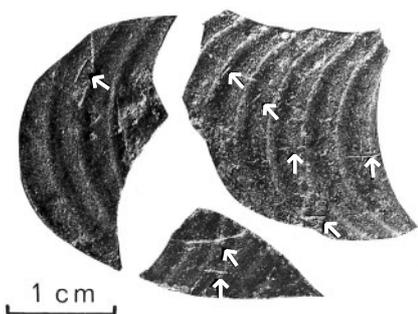


図38 イカの仲間が襲われ、頑丈な頸によって噛み砕かれたアンモナイトの殻。殻表に鋭い顎先端による引っ掻き傷(矢印)が認められる。化石はドイツのジュラ紀後期のもの。(J.メーレルによる)

それは当時のイカの仲間がアンモナイトを襲った跡です。

なかには、丸い穴が一定の間隔で並び、それを継ぎ合わせると、大きな三角形が浮かび上がって来るものがあります(図39)。それらの傷は、当時の海で猛威を振るっていた海トカゲ竜モササウルス(図40)による噛み跡です。

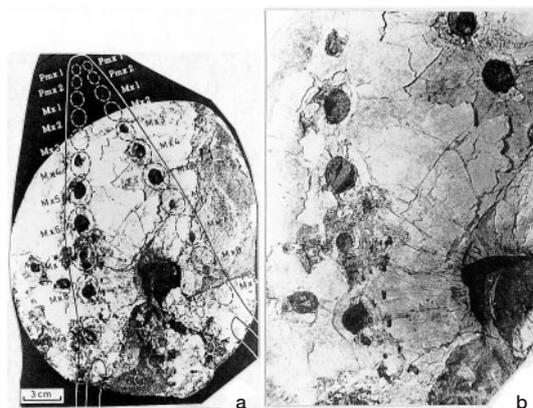


図39 アンモナイトの殻に残るモササウルスの噛み跡。aはアンモナイト、ブラセンチセラスの殻表の窪みとモササウルスの歯列が一致していることを示す。bは殻表の窪みを拡大して示す。窪みは六角形に近く、各窪みの間隔も一定している。窪みの周囲に細かな放射状の亀裂や石灰層の陥没が認められ、大きな圧力が加えられたことが分かる。(E.G.カウフマンとR.ケスリングによる)

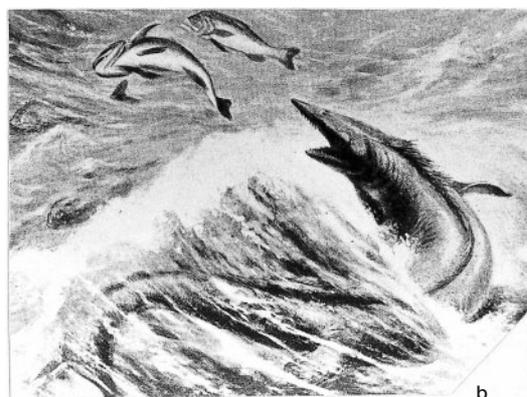


図40 白亜紀後期の海の覇者、海トカゲ竜モササウルス。aは頭骨、円錐形の歯は魚を捕食するのに適していた。時にアンモナイトを襲うこともあったらしい。bは海面に姿を現し、魚を追跡するモササウルス。(E.H.コルパートによる)

ところで、このモササウルスによる噛み跡の中に、カサガ

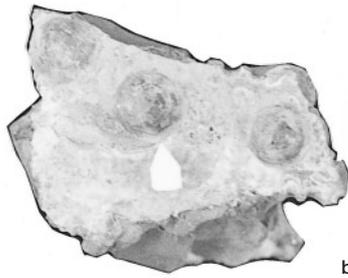


図41 アンモナイトの殻表に残されたカサガイの付着痕(家痕)。aは白亜紀後期のアンモナイト、プラセンチセラスで、殻表の穴は大きさや配列に規則性が無く、周囲に亀裂も認められない。これはカサガイの付着痕の可能性が高い。bはプラセンチセラスの殻表に付着したカサガイ。この下側にaの様な丸い穴が明いている。

イの丸い付着痕(家痕と呼ぶことがある)が混ざっていることを、国立科学博物館の加瀬友喜博士らの研究グループが発見しました。モササウルスの場合、穴の周囲に放射状の亀裂が走り、外部から強い圧力が加わったことを示しています。カサガイの家痕には亀裂が全くありませんから(図41)、それを確認することが肝要です。

外国を訪れた際、モササウルスの噛み跡などと言われて、高額な標本を購入しないことです。”旅の重い出”と言ってしまえば、それまでですが。”重い化石”をわざわざ日本まで運んでから後悔しても、後の祭りです。

さて、興味深いものにジュラ紀のアンモナイト、エレガンティセラスの殻に残された、エリオンによる食害の跡があります。エリオンというのは、ジュラ紀の海に栄えた底生の大型甲殻類です(図42のa)。専らアンモナイトを襲って、その肉を食べていました。その攻撃法は以下の様なものです。まず殻の開口部に鉋を差し込み、殻を大きく破壊して、軟体部を露出させます。次いで、肉を切りきざんで口に運び終了です(図42のb~c)。

そんな甲殻類の攻撃から身を護るには、殻の開口部をピッタリと閉ざすことです。それはどの様にして行われたのでしょうか。ここに、アンモナイトの特殊な顎が登場します。アンモナイトの顎にはアプチクス型とアナアプチクス型の2種類があります。

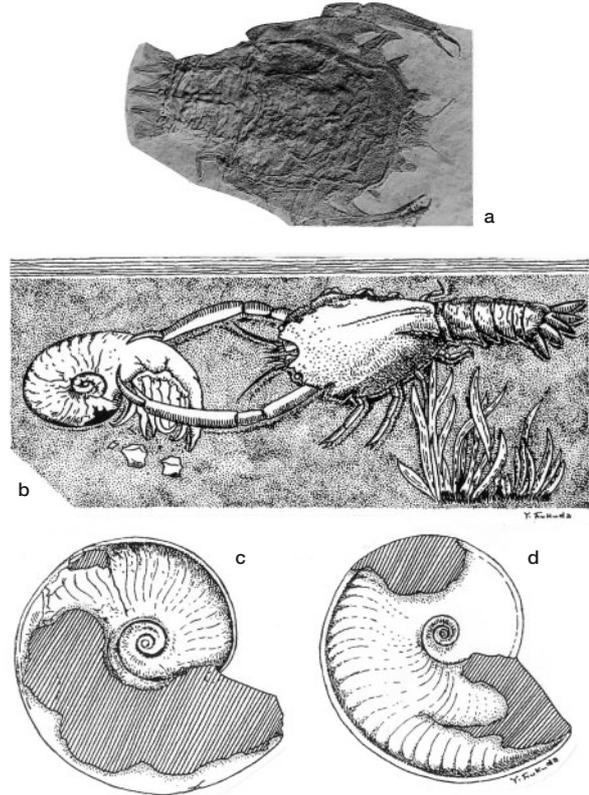


図42 アンモナイトの外敵エリオン。肉食の甲殻類エリオンはジュラ紀後期の海で大繁栄した。aはエリオンの完全な化石。bは海底でアンモナイトを襲うエリオン、鉋で巧みにアンモナイトの殻を破壊する。cはエリオンの犠牲になったアンモナイト、住房の殻がジグザグに破壊されている。dは魚類に攻撃されたもの。(b~dはU.レーマンより改写)

アプチクス型の顎はカブトムシの羽根に似ていて、中央で2つに分かれます。これは下顎に当たる部分で、その上側に小型の上顎があります(図43)。外敵が接近して来た時、アプチクス(下顎)を露出させ、開口部をピッタリと塞ぎます(図29のb~c、図44)。このアプチクスの扉には、さしものエリオンも手こずったはずで。

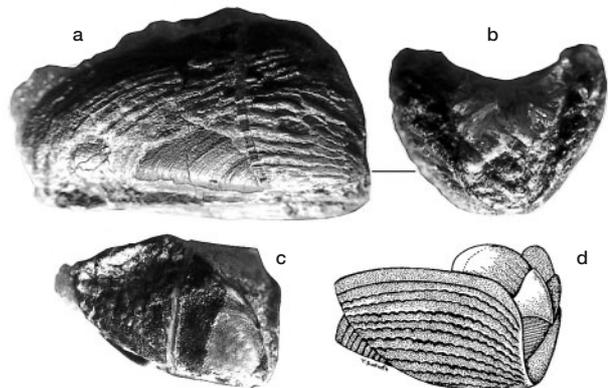


図43 アンモナイトのアプチクス型の顎。aは下顎側面、長さ5センチメートル前後ある。bは下顎正面(前方に当たる) cは小型の上顎、長さ2センチメートルほど。dはU.レーマンによる顎の復元図。化石はドイツのジュラ紀後期のアンモナイトエレガンティセラスのもの。

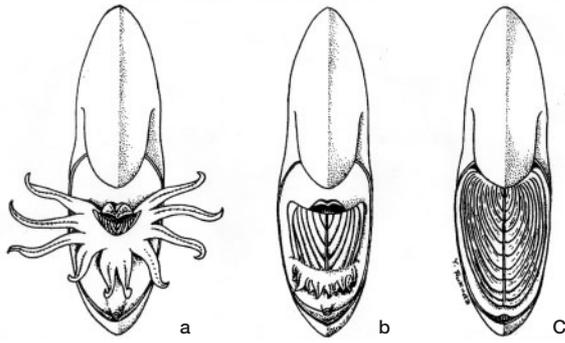


図44 アパチクス型の顎が蓋へと形を変えて行く様子を示す。aは外方へ5対の腕を伸ばし、餌を探している状態。bは顎を徐々に垂直にして、殻口を閉ざしつつある状態。cは完全に殻口を閉ざした様子。cの様なアパチクスを発見した時、誰も蓋と考えるのではないか。(U.レーマンとC.クリッキより改写)

無論、顎としての本来の機能も維持しています。食物を摂る際には、アパチクスを水平にして、腕を外に突き出し、上下の顎がスムーズに動くようにします。このアパチクス型の顎は、蓋と顎の機能を兼ねていることとなります。ヨーロッパのジュラ紀層からは、アパチクス型の顎が大量に産出します。そんなことから、アパチクス型の顎に関する研究はドイツが主流になっています。日本では山口県豊浦のジュラ紀層から、アパチクス型の顎が見つかっています(図45)。

いま1つのアナアパチクス型の顎というのは、現生のオウムガイ類の下顎に似ていて、湾曲した1枚の分厚いキチン質の板からなっています(図46のa~c)。顎先端には石灰質の頑丈な鋸歯が並んでいて(図46のc~d)、外敵を噛み砕き、大きな傷を負わせて撃退します。これは積極的な防衛策と申せましょう。

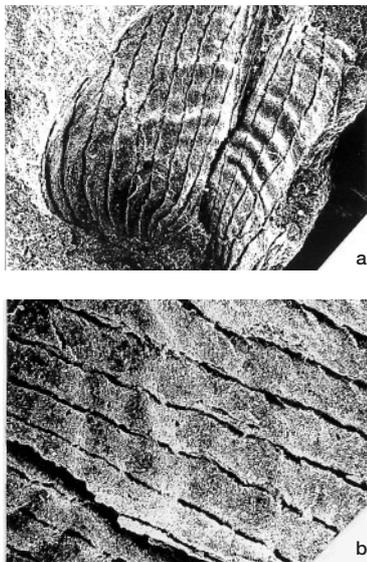


図45 山口県豊浦のジュラ紀層より産出したアパチクス型の顎。aは全形を示す。長さ5~6ミリメートルほど。bは一部拡大。いずれも顎板外側である。

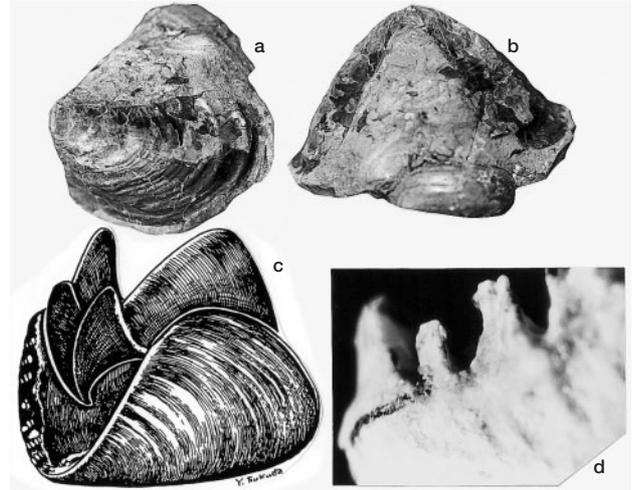


図46 アンモナイトのアナアパチクス型の顎。a~bは下顎。aは側面、bは上側を示す。cは復元図。下顎が湾曲した1枚の板よりなるのが大きな特徴、下顎上縁に石灰質の鋸歯が並んでいた。dは現生のオウムガイの下顎上縁、ここに鋭い鋸歯が存在する。化石は北海道の白亜紀後期のもの。

前記のアパチクス型の顎は、家の中に閉じこもって、外敵が去るのをじっと待つ、消極的な防衛を指します。63年前の日本人は防空壕の中に入って、ひたすら空襲に耐えていたのですから、強いて言えばアパチクス型のアンモナイトみたいなものです。ところで、アナアパチクス型の顎は、北海道の白亜紀層からしばしば発見されています。

このようなアンモナイト類は顎の他に、殻表にコブや棘(図47)を備えて身を護りました。でも、魚類(図42のd)や爬虫類の攻撃には、なす術が無かった様です。

外敵の増加、大規模な地殻変動による大陸棚(アンモナイトの主要な生息場所)の減少などの悪条件が重なって、さしものアンモナイトも遂に中生代の終りに姿を消してしまいました。

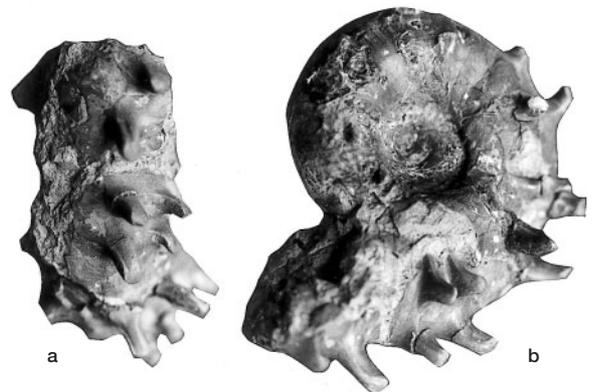


図47 殻表にサザエの様な棘を持つアンモナイト、メヌイテス。aは腹側、bは側面。化石はフランスの白亜紀後期の地層より産出した。

※3回に分割掲載した—アンモナイトの進化古生物学—完

化学分析における基礎技術の重要性(9)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis(9)

—化学分析の信頼性と設備機器の管理—

— Reliability of chemical analysis and control of analytical instruments —

関東化学(株)草加工場検査部 井上 達也

TATSUYA INOUE

Inspection Dept., Kanto Chemical Co., Inc.

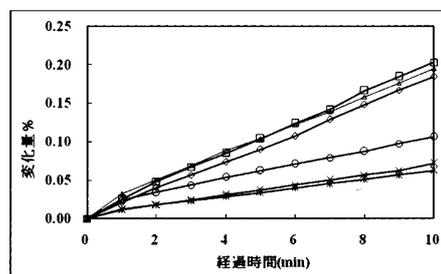
1. はじめに

正しい分析結果は、適切な分析方法と操作で得ることができるが、得られたデータをどこまで信頼できるかなれば、必ず使用した設備機器の管理状態を考慮しなければならない。本来、設備機器は分析目的に合わせて点検・校正されることが望ましいが、実状を考えると分析目的が多様化しているため、その実施に当っては分析者の頭を悩ますところである。本稿では、実際の分析結果を例に、その信頼性の検証と信頼性を確保するために実施している分析機器の管理について紹介する。

2. 粒状水酸化ナトリウムの吸湿特性とデータの信頼性

試薬の粒状水酸化ナトリウムは、強い吸湿性を有しているが、具体的な吸湿データを目にすることはほとんど無い。しかし、メーカーとしては、製造工程や分析の管理において吸湿特性のデータは必要不可欠である。図1に示すデータは、国内外各メーカーの粒状水酸化ナトリウムをピーカーにとり、吸湿による10分間の重量変化を精密はかりで測定したものである。

結果は、重量変化の大きな3試料はほぼ同等の小粒径であり、重量変化の少ない2試料は大粒径で、中間に位置する1試料はその中間の粒径であった。したがって、水酸化ナトリウムの吸湿による重量変化は粒径の大きさに依存しているといえる。なお、重量変化が主に吸湿によるものであることは経過時間10分の試料中の炭酸塩を分析し、ほとんど増加していないことから確認できた。



はかり：オラート社製AT-261 □、△、◇：小粒径
室温：23.1℃ 湿度：50% ○：中粒径
×、※：大粒径

図1 粒状水酸化ナトリウムの吸湿重量変化

ここでこのデータの信頼性は、操作そのものを除けば精密はかりの精度管理に依存することになる。使用した精密はかりは、JCSSで校正された分銅との比較で値付けされたチェック分銅を用いて毎日点検されている。

点検は次の手順で実施される。

- 1:装置を立ち上げ空調の安定を確認し、風防を開けて温度を安定させる
- 2:オートゼロを動作させ、はかりの示度が0.00000gで安定後に記録する
- 3:チェック分銅をのせて秤量し、安定後に記録する
- 4:チェック分銅を除き、0.00000gに復帰することを確認後に記録する

こうした点検を日ごとに繰り返して得られた結果を図2に示す。

図2に示す結果から、この精密はかりでは、目量(最小目盛)が0.00001に対し極限に近い±0.00002以内の管理が成立しており、装置の保全がはくいきとどき、この点検で日をまたいでもほぼ同等の信頼性が得られることが予測できよう。

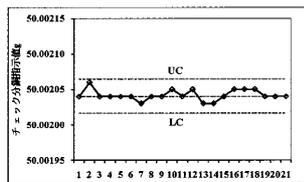


図2 チェック分銅秤量指示値のSPC管理図

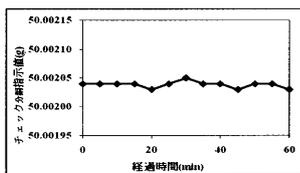


図3 精密はかりのドリフト

しかし、このデータでは試料を一定時間のせた状態での精密はかりの安定性が確認されていなかったため、チェック分銅を用いて精密はかりのドリフトを追加検証した。(図3)

結果は、毎日の点検結果と同等レベルのドリフトであり、図1や図2のデータは、信頼性が高いことが確認された。また、これらの信頼性の高いデータは、吸湿性の高い製品の特性基礎データとして、その製品の製造工程における防湿対策、容器の選定、製品検査における取扱いなどに活用することができた。

3. イオン液体の加水分解特性とデータの信頼性

近年、その特性から、さまざまな分野への応用が期待されている化合物にイオン液体がある。これらイオン液体は、アニオンとカチオンの組合せからなる化合物であり、代表的化合物には、カチオンとしてイミダゾリウムやピリジニウムなど、アニオンとしてテトラフルオロボレート(BF₄)やビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)などがある。これら、イオン液体は、塩でありながら、常温あるいは室温付近で液体であり、安定な化合物として知られている。しかし、粒状水酸化ナトリウムと同様にそれらの化合物の特性を把握しておくことが必要である。

1-Allyl-3-ethylimidazolium Tetrafluoroborate (AEImBF₄)の場合、製品中に水分が数百mg/kg程度含まれていても加水分解はほとんど起こらないが、水で希釈した場合、顕著な加水分解が起きる。BF₄塩は加水分解によりHFを生成するため、ふっ化物イオンをイオンクロマトグラフで測定することで加水分解の状況を観測することができる。

試料1.0 gを1000 mL全量フラスコにとり、水を加えて溶解し、そのまま静置し、時間ごとにイオンクロマトグラフで分析した結果を図4に示した。この結果から、放置時間とふっ化物イオンの濃度の関係があたかも検量線のような直線性を示し、この化合物のおもしろい分解特性がわかった。

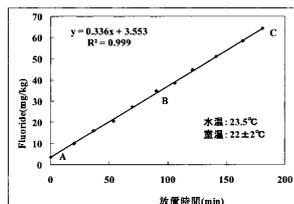


図4 BF₄塩の加水分解により生じるふっ化物イオンの増加



図5 図4の測定ポイントAのイオンクロマトグラム

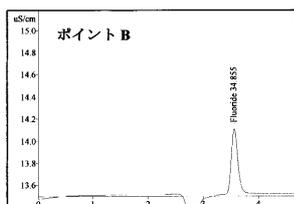


図5 図4の測定ポイントBのイオンクロマトグラム

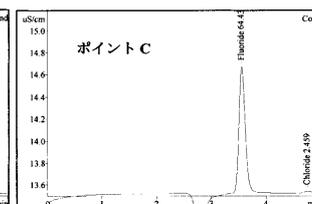


図5 図4の測定ポイントCのイオンクロマトグラム

図4中の測定ポイントA,B,Cのクロマトグラムを図5に示した。各クロマトグラムのふっ化物イオンの後にAEImBF₄の不純物と思われる塩化物イオンのピークが観測される。いずれの濃度も2.4-2.5 mg/kgの値を示しており、再現性よく測定されている。このような低濃度での分析の信頼性を確保する目的で、イオンクロマトグラフは以下の管理基準を設定して、点検・管理を実施している。

a) イオンクロマトグラフ検出器の点検(参照:JIS K 0552超純水の電気伝導率試験方法)

JIS K 8121に規定する塩化カリウム0.744gを正確に秤り、全量フラスコ1000 mLに移して、水で正確に希釈する。次に、この溶液10 mLを全量フラスコ1000 mLに正確にとり、20°Cに保ちながら水で正確に希釈して標準液とする。次に、イオンクロマトグラフの検出器へのチューブを外し、標準液を25°Cにして速やかに注入する(理論値:14.9 μ S/cm)。

b) ベースラインの管理

使用したMetrohm社製761 Compact ICは、サプレッサーを3機搭載している。一つが測定に用いられている間、前の測定で使用したサプレッサーは硫酸洗浄され、さらに前に使用したサプレッサーは硫酸洗浄後の水洗浄の状態にあり、常に洗浄されたサプレッサーが測定に用いられる仕組みになっている。したがって、使用前にその日の溶離液で3つのサプレッサーのベースライン位置の同等性を確認するとともに、日間の変動を監視記録する。

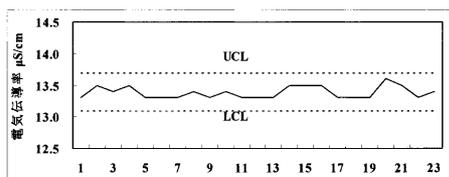


図6 サプレッサーのベースライン位置の推移

図6に変動記録の一例を示すが、このデータは、サプレッサーの汚れの有無及び調製した溶離液(1.7mg/L炭酸水素ナトリウム溶液/1.8mg/L炭酸ナトリウム溶液)に異常が無いことの確認も兼ねている。

こうしたサプレッサーの管理の結果、ある試料の測定値を数年前の検量線で評価しても大きな変動はなかった。表1は、3種の陰イオンを10mg/kgに調製したものをイオンクロマトグラフで測定し、過去に作成した検量線からそれらの濃度を求めたものである。いずれも変動していないことがわかる。

表1 過去の検量線での標準液の評価

| | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ |
|--------------------|----------------|-----------------|------------------------------|
| 調製濃度 mg/kg | 10 | 10 | 10 |
| 約半年前の検量線での評価 mg/kg | 10.057 | 10.066 | 10.0024 |
| 約1年前の検量線での評価 mg/kg | 9.997 | 10.011 | 9.998 |
| 約2年前の検量線での評価 mg/kg | 10.115 | 10.092 | 10.205 |
| 約3年前の検量線での評価 mg/kg | 10.092 | 9.982 | 10.033 |

どのような装置でも故障や異常を起こすことがあるので、すべての過去の検量線で表1に示すような良好な結果を与えるわけではないが、装置管理の重要性を示す例としてご覧いただきたい。このような確認システムが構築できていると装置の精度維持に有役であるばかりでなく標準液の調製ミスなども、同一条件で測定している限り、同時に認識することができる。便利なことに、同装置は前回の検量線データを記憶しており、次回に検量線を作成する際、前回の検量線作成時の濃度比較を示してくれるので、10mg/kgに調製した標準液が7.7mg/kgなどの数値を示せば直ぐに異常に気付くわけである。

4. 試薬のpH測定

pHの測定は、試薬の製造プロセスでの監視や製品試験でも非常に重要である。それゆえ試薬の試験では、pH計のガラス電極は多種多様な試料と接触するので、使い方としては極めて過酷な状態にあるといえる。試験

液には有機溶剤を含むものもあるが、溶剤に含まれていた安定剤がガラス電極内に逆浸透して事実上測定が困難になるほど応答性が低下した例もある。

また、pH計は使用頻度も高いため、いつでも正確な測定ができるよう、常に保守管理を心掛ける必要がある。

図7は、pH標準液4.008、6.865、9.18を用い、恒温槽(25°C±0.2°C)で毎日校正する際に得られたスロープ(理論的にpHが1変化する際の電位の変化約59.16 mVに対する電極示度の割合)の推移を記録したグラフである。日間の測定に大きな変動がないことがよく分かる。

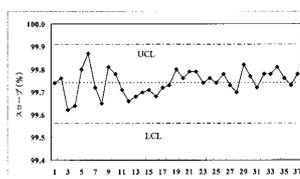


図7 pH計のスロープの推移

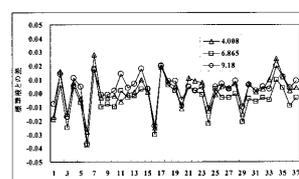


図8 校正前の測定値と標準液表示値との差の推移

図8は、pH計の校正前の測定値(前日使用した状態でpH標準液4.008、6.865、9.18を測定した値)と、標準液の表示値との差の推移を示したものである。当pH計の場合、4.008、6.865、9.18の3点がほぼ同じ動きを示しており、一般的な試薬のJIS規格(pH計Ⅱ型により、±0.05が要求精度)にも適合している。こうした2種類の管理を展開することでも試験方法の妥当性の確保に役立つことであろう。

5. おわりに

試験の信頼性の向上は実に地味な活動を通じて成し得るものであって、一朝一夕に完結するものではない。そこには、過去の失敗例が強い影響を与えている場合が多い。世代交代が進み、その失敗を知らない年代の試験者が増えるにつれて、管理基準が設定された背景を理解していないことによる失敗の再発が散見され、失敗談を後世に伝えていくことも重要な教育課題といえよう。一方で、近年の分析機器の発達は、試験者に対しブラックボックスを作り出し、理論は知っていても具体的な装置構造は知らない試験者が増えている。例えば、廃棄処分する分析機器が出た際、分解して構造や材質の理解をするなど工夫することも必要であろう。机上の教育には限界があり、工夫を凝らした基礎教育がますます必要な時代を迎えつつあると実感している。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(22) グスタフ・ロベルト・キルヒホッフ

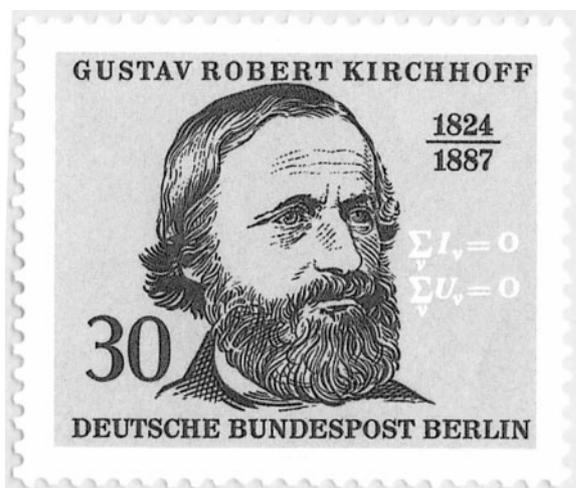
Scientists and Engineers in German Stamps (22). Gustav Robert Kirchhoff

筑波大学名誉教授 原田 馨
KAORU HARADA

Professor Emeritus, University of Tsukuba.



生誕150年記念切手、1974年、DDR発行。



生誕150年記念切手、1974年、ベルリン発行。

グスタフ・ロベルト・キルヒホッフ

グスタフ・ロベルト・キルヒホッフ(Gustav Robert Kirchhoff, 1824-1887)ドイツの物理学者。

東プロシヤのケーニヒスベルク(Königsberg)で生まれた。1847年ケーニヒスベルクのアルベルトゥス大学で学び、1850年にブレスラウ大学で教え、1854年ハイデルベルク大学教授となった。物理学の種々の領域において重要な貢献をした。電流、フラウンホーヘル線、輻射、弾性論、熱学、音響学、更に数理物理学などの広範な問題について研究した。R. ブンゼン(Robert Wilhelm Bunsen, 1811-1899)と共にハイデルベルクで行った元素のスペクトル分析法は特に著名である。

ハイデルベルクのハウプトシュトラッセにはキルヒホッフとブンゼンが分光学的手法により元素の分析法を確立したことについての記念板がある。ブンゼンが発明したガスバーナーの炎には殆ど色がないことを利用するが、この炎の中に金属塩を入れ加熱すると、炎が各々の元素に対応して発色する。これを金属元素の炎色反応と云う。太陽光スペクトルの輝線と暗線を検討することにより、太陽元素を分析できることをキルヒホッフは示唆した。このようにしてキルヒホッフとブンゼンにより今までにない分光分析法が開発された(1859)。元素が分光分析法により特別なスペクトルを示すことから、これは元素の指紋と云われるが、ブンゼンはこの指紋を利用して1860年には新元素セシウムを、1861年にはルビジウムを発見した。スペクトルの問題は黒体の概念を生み、黒体輻射についての研究は後に量子論を生む母体となった。

フランスの哲学者オーギュスト・コント(August Comte,



キルヒホッフの墓石。

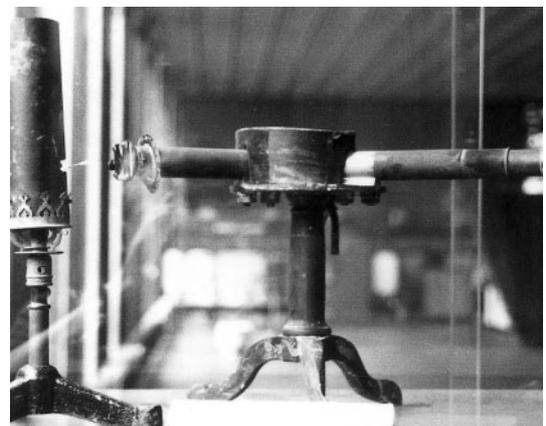
1798-1857)は恒星の構造はその高温と遠距離の故に永遠に解明することはできないと述べたが(1837)、この判断は分光分析法の発見により正しくないことになった。同じような話がヘルムホルツにより伝えられている。或る人物が、金が太陽の中に存在することがわかって、金を採取しそれを地球まで運んでくるのが出来ないと云った人に、後日キルヒホッフは分光分析法の発明に対して与えられた賞金の金貨を見せて「ほら、これが太陽からの金だ」と見せたと云う。現在宇宙における元素の存在度は正確に測定されており、この数値は宇宙化学の基本となっている。科学・技術の発展は人間の想像を超えることがあり、一見SF的であり不可能と思われる現象もその多くは実現されている。

キルヒホッフの墓所はベルリンのアルター・サンクト・マテウス教会墓地にあり、ブンゼンの墓はハイデルベルクの山墓地にある。キルヒホッフ、ブンゼン、ヘルムホルツの3人はハイデルベルクでよく連れ立って散歩し、ヘルムホルツとキルヒホッフは道々数理的科学について論じ合ったと云う。その散歩道はハイデルベルクの古城の川向うの「哲学の道」であろうか？

※本稿に掲載の写真は、著者の撮影によるものである。



アルター・サンクト・マテウス教会の墓地の標識。



ハイデルベルク大学の新化学教室に展示してあった古い分光器。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(22) グスタフ・ロベルト・キルヒホッフ



キルヒホッフ、ブンゼンが実験した旧化学教室。



分光分析法を発見した記念板。



「哲学の道」から眺めたハイデルベルク城。



ブレック通りの東端から古城を望む。

表紙写真

ハクサンイチゲ(白山一花) キンポウゲ科

ハクサンイチゲは、日本の高山植物を代表する一つにあげられるほど、高山のどこでも見られ、この花を見ることも夏山の楽しみの一つです。高山植物の雄にふさわしく、他の高山植物に比べ高さ40~50cmに達するほど大柄で、雪解けあとに群生し、径が3~4cmの純白の花を咲かせ、その最盛期には素晴らしいお花畑が広がります。表紙写真は、槍ヶ岳に向かう東鎌尾根上から、穂高連峰をバックに入れてみたものです。(写真文 北原)

編集後記

関東甲信、東海、近畿は6月早々の梅雨入りとなりました、5月はマンマーのサイクロン災害、中国の四川大震災と大規模な自然災害が続きました、わが国も台風、地震等による災害の多い国です、普段から防災には十分な備えを心がけたいものです。

前号を発行した4月に、あるテレビ番組でパラオのオウムガイを取り上げていました。漏斗から海水を噴き出して泳ぐ様子、独特のスリット状の目の構造、オウムガイが貝ではなくイカヤタコの仲間であることなど、福田先生のアンモナイトの論文を興味深く読み返させて頂きました。福田先生のアンモナイトの項は本号で終わりますが、次号からは別の項での掲載を予定しています。

このほかにも本号では淵上先生、稲木先生のイオン液体中での選択的フッ素化に関する論文、原田先生のドイツの切手(22)、野依分子触媒、化学分析の信頼性等について掲載させて頂きました。ご愛読を宜しくお願い申し上げます。

合わせて、ケミカルタイムズでは、広く化学に携わっておられます皆様からのご寄稿をお待ち申し上げております。

学術的話題を対象とし、主として化学に関する興味ある話題につきまして、多くの読者の皆様にわかりやすい内容でのご寄稿を、なにとぞお願い申し上げます。(築島 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 築島 功 平成20年7月1日 発行