

THE KANTO CHEMICAL CO., INC. CHEMICAL TIMES

2014 No.4 (通巻234号)

ISSN 0285-2446

安定同位体呼気試験の臨床応用	松浦 知和	田中 賢	進藤 大典	2
新・私の古生物誌(11) — サメとエイ類の進化史 —			福田 芳生	7
有機薄膜太陽電池用アクセプター材料の開発	永井 隆文	辛川 誠		20
最近のトピックス				28



安定同位体呼気試験の臨床応用

Clinical application of ^{13}C -breath test

東京慈恵会医科大学・臨床検査医学講座¹、消化器肝臓内科²

講座担当教授 松浦 知和¹、助教 田中 賢²、助教 進藤 大典¹

Tomokazu Matsuura, MD., PhD (Professor)¹, Ken Tanaka, MD., PhD (Assistant Professor)², Daisuke Shindo, PhD (Assistant Professor)¹

¹Department of Laboratory Medicine & ²Division of Gastroenterology and Hepatology, Department of Internal Medicine, The Jikei University School of Medicine

1. はじめに

^{13}C は、自然界に1.115%存在する安定同位体である。 ^{13}C メタンなどを自然界から取り出し、濃縮する技術も進歩し、種々の ^{13}C 標識化合物を合成することができる。 ^{13}C -グルコースや ^{13}C -オクタン酸など比較的安価な ^{13}C 化合物であれば、ヒトに投与する量も容易に手に入れることが可能である。 ^{13}C で標識された化合物を生体に投与し、その代謝産物である $^{13}\text{CO}_2$ を呼気で測定することにより化合物の生体での代謝・動態を評価することができる¹⁾。臨床検査では、すでに ^{13}C -尿素($^{13}\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)を利用し、ヘリコバクター・ピロリ感染の診断および治療後の評価系(尿素呼気試験 Urea Breath Test)として応用されている²⁾⁻⁴⁾。本編では、 ^{13}C 化合物を応用した呼気試験に関して概説する。

2. 安定同位体の医学応用

同位体(Isotope)とは、同じ原子番号を持つ元素の原子において、原子核の中性子数、つまりその原子の質量数が異なる核種のことである。この中で、放射性崩壊を起こさず、安定して存在する同位体を安定同位体(Stable isotope:SI)という。英国の科学者であるFrancis William Astonによって発見され、Astonにはこの功績によって1922年にノーベル化学賞が授与されている(図1)。

近年、SIの医学応用が進んでいる。

①代謝測定:重水(D_2O)、水- ^{18}O あるいは ^{13}C で標識した試薬を生体内に投入すると、生体内で代謝が進むことにより、呼気や尿・血液などから ^{13}C 、 ^{18}O 、重水素

(D)を天然存在比よりも多く含んだ二酸化炭素や水などが採取できる。この採取した物質の同位体比を測定する事により、生体内の代謝状況を解析することができる。現在では質量分析技術が革新的に進歩し、ある瞬間の細胞、組織、臓器のメタボロームのプロファイルを一斉に解析するメタボロミクス技術(stable isotope-resolved metabolomics: SIRM)が確立している。安定同位体で標識した化合物が、細胞や生体でどのように代謝されていくか、時間軸で一斉解析することもできる。一方で、微量な蛋白質やペプチドなどのバイオマーカーを質量分析で解析するターゲットプロテオミクスでは、内部標準として安定同位体標識ペプチドを用いて定量している。また、臨床検査用で、なおかつ、Point of Care Testing (POCT)にも応用できる簡易 $^{13}\text{CO}_2$ 測定用赤外分光光度計が開発・実用化され、



図1 Francis William Aston²⁴⁾

^{13}C 呼気試験の臨床応用が急速に進んでいる。

②核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance:NMR)

構造解析:同一原子であっても同位体核種により核スピンの異なることを利用して、高分子のタンパク質のNMR構造解析ができる。例えば、アミノ酸の炭素に ^{13}C を標識すれば、 ^{12}C のみのアミノ酸が組み込まれた蛋白質は検出されず、 ^{13}C で標識された蛋白質は検出できる。一方、炭化水素の水素を重水素で標識すれば、重水素はNMRを起こさないで検出されず、炭化水素以外の水素を感度良く検出できる。このため、重クロロホルムや重アセトンに溶媒として用い、試料を溶かして測定すると感度があがる。水素に重水素や溶媒の利用が欠かせない。NMRには、重水素、 ^{13}C 、 ^{15}N などの安定同位体が用いられている。

③ポジトロン断層法(Positron Emission Tomography: PET)

PET:癌診断に用いられるPET試薬である2-deoxy-2- ^{18}F fluoro-D-glucose(^{18}FDG)を合成する際、標識する放射性同位体 ^{18}F (半減期約108分)の原料として、酸素の安定同位体、 ^{18}O 原子で標識したWater- ^{18}O (H_2^{18}O)が必要である。 H_2^{18}O をサイクロトロンで核反応させることで、 ^{18}F を作製し、 ^{18}FDG を合成している。

国内では、大陽日酸株式会社が独自の超高純度酸素深冷分離技術を開発し、空気中にわずか0.2%しか存在しない ^{18}O を、98%まで濃縮した H_2^{18}O を2004年から製造している。現在年間100kgの製造能力があるが、新設プラントを新設して年間300kgの生産供給体制となる予定である(<https://www.tn-sanso.co.jp/jp/closeup/water-18o.html>)。 ^{15}N はSIサイエンス株式会社が製造している(<http://www.kagaku.com/shoko/>)。しかし、 ^{13}C を製造していた東京ガス株式会社はSI事業から撤退している。海外では、Cambridge Isotope Laboratories, Inc.(CIL)が、主要な安定同位体およびその標識化合物を製造販売している。

3. ^{13}C 呼気試験

また、現在までに様々な施設で ^{13}C で標識した糖質(^{13}C -glucose⁵, ^{13}C -galactose⁶)、脂質(^{13}C -triolein^{7, 8}), ^{13}C -trioctanoin^{7, 9-11}), ^{13}C -hiolein¹², ^{13}C -octanoil glycerol¹³),

クロレラ産生混合中性脂肪^{14, 15})やアミノ酸(^{13}C -alanine¹⁶, ^{13}C -phenylalanine^{16, 17}, ^{13}C -methionine¹⁶, ^{13}C -leucine¹⁸)や薬物(^{13}C -phenacetine¹⁹, ^{13}C -methacetine²⁰, ^{13}C -aminopyrine⁶, ^{13}C -caffeine²¹)を基質として、代謝の面から肝機能や消化吸収機能を評価しようという臨床研究が行なわれ、実用化されている(表1)²²。

^{13}C 呼気試験が実用化されて実臨床の検査として用いられるには、もちろん検査としての意義が重要であるが、同時に検査の価格が安く、迅速で、患者の負担が少ない安全な検査であることが重要である。従って、 ^{13}C 標識試薬は、薬剤よりは通常の食事にも含まれる糖質・脂肪・アミノ酸・有機酸がよく、経口で服用し、2時間以内に結果が出る定点測定の実用化が望ましい。

4. 感染症診断—尿素呼気試験—

ヘリコバクター・ピロリ、いわゆるピロリ菌感染は、繰り返す胃・十二指腸潰瘍の原因である。近年では、胃癌の発生にも大きな役割をはたしていると考えられ、胃カメラ検査で慢性萎縮性胃炎があり、さらに種々の検査でピロリ菌の感染があれば、積極的に除菌する方針となっている。

ピロリ菌の感染診断には、胃カメラ検査で組織をとって、病理組織的に菌体を検出するか、胃粘膜組織から菌を培養して証明するか、迅速ウレアーゼ試験で陽性反応がでるかを検討する。あるいは、非侵襲検査として、血清抗体検査、便中抗原検査さらに尿素呼気試験がある。組織検査、培養検査では、感度が低いため、実際には血清抗体検査、迅速ウレアーゼ試験で感染の確定を行う場合が多い。尿素呼気試験は感度・特異度とも高い検査で、迅速性もあり、感染診断にも用いられるが、除菌療法後の判定診断に特に有用である。

尿素呼気試験は、ピロリ菌の持つウレアーゼ活性を特異的に検出する検査法である。 ^{13}C を標識した尿素を空腹時に服用すると、胃内にピロリ菌がいると $^{13}\text{CO}_2$ とアンモニアに分解される。胃壁より $^{13}\text{CO}_2$ は吸収され、血中に入り、肺から呼気中に排出される。試薬の服用から呼気の採取まで20分ほどで終了する(図2)。除菌療法後6週間ほどで、死菌も胃内から排出され、除菌判定を比較的早く行うことができる。日本国内では ^{13}C 呼気試験で唯一保険収載された検査である。

表1 ¹³C呼気試験による消化管・肝臓・膵臓の機能試験(文献22参考、一部追記)

適応	基質(試薬)	費用	解析	臨床的重要性	既存検査		
Helicobacter pylori 感染	¹³ C-尿素	安価	定点	重要	血清抗体価、便抗原検査、迅速ウレアーゼテスト、培養、組織検査		
胃排出能(固形食)	¹³ C-オクタン酸	安価	動態	重要	シンチグラフィ		
胃排出能(液体食)	¹³ C-アセテート	安価	動態	重要	シンチグラフィ		
肝機能	¹³ C-アミノピリン	中間	動態	中等度	臨床スコア(HOMA-IRなど)、MEGX-テスト、ICGテストなど		
	¹³ C-メタセチン	安価	動態/定点	未定			
	¹³ C-フェナセチン	中間	動態	未定			
	¹³ C-エリスロマイシン	高価	定点	重要			
	¹³ C-フェニールアラニン	中間	動態/定点	重要			
	¹³ C-アラニン	中間	動態	未定			
	¹³ C-ロイシン	中間	動態	未定			
	¹³ C-カフェイン	高価	動態	未定			
	¹³ C-メチオニン	高価	定点	未定			
	¹³ C-オクタン酸	安価	動態	重要			
	¹³ C-ガラクトース	高価	動態	未定			
	¹³ C-グルコース	安価	動態/定点	重要			
	膵臓外分泌脳	¹³ C-混合中性脂肪	中間	動態		中等度	PFD試験、セクレチン試験
		¹³ C-トリオレイン	高価	動態		中等度	
¹³ C-トリオクタノイン		中間	動態	中等度			
¹³ C-ヒオレイン		高価	動態	未定			
吸収	¹³ C-パルミチン酸	高価	動態	未定			
	¹³ C-オクタン酸	安価	動態	未定			
腸のエネルギー代謝	¹³ C-酪酸	安価	動態	重要			

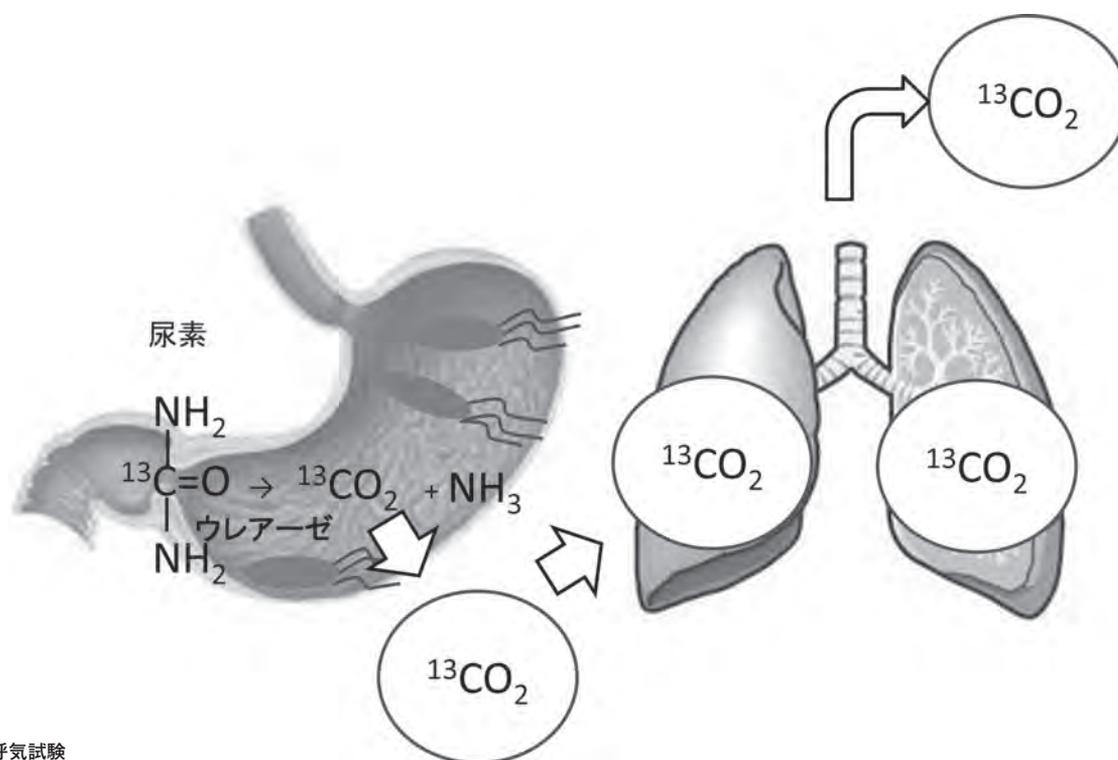


図2 尿素呼気試験

5. 肝臓インスリン抵抗性の診断 - 空腹時 ^{13}C -グルコース呼吸試験 -

^{13}C -グルコース呼吸試験は、微生物、哺乳動物細胞、生体の糖代謝を簡易かつ鋭敏に評価する検査方法である。

肝臓では、グルコースはGlucose transporter 2 (GLUT-2) を介して肝細胞に入り、Glucokinase (GK) によってGlucose 6 phosphate (G6P) に変換されて解糖系やグリコーゲン合成などの代謝経路に進む。また、糖新生時はGlucose 6-phosphatase (G6Pase) やPhosphoenolpyruvate carboxykinase (PEPCK) などの非可逆的律速段階を担う酵素によって調節される。血糖値は解糖系、グリコーゲン分解、糖新生のバランスによって調節されている。肝臓でインスリン抵抗性の状態になると、インスリン作用が不全となり、糖新生の経路が活性化する⁸⁾。解糖系経路は抑制され、ミトコンドリアのTCAサイクルにおける好氣的エネルギー産生は低下し、 CO_2 の産生が低下する^{9), 10)}。In vivoの研究から、生体でも空腹時に血糖上昇を誘導しない程度の、微量な ^{13}C を標識したグルコースを投与した代謝産物としての $^{13}\text{CO}_2$ を測定し、その動態から肝臓でのインスリン抵抗性を評価できるのではないかと考えた²²⁾。

用いた ^{13}C -glucose (D-Glucose-U- $^{13}\text{C}6$, ^{13}C :99atom%,

Chlorella Industry Co., LTD. Tokyo, Japan) は、グルコース1分子中の6か所の炭素基がすべて ^{13}C に置換されている。一晩の絶食の後、被検者に100mlの水に溶解した100mgの ^{13}C -glucoseを服用させた。摂取終了時を開始時間とした。試験開始前に、baselineの呼吸サンプルを容量1.3L呼吸サンプリングバッグ (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd., Tokyo, Japan) に採取した。以降、被験者は基礎代謝量に変化が加わらないように安静とした。経時的な呼吸サンプルは、グルコース摂取後15分・30分・60分・90分・120分・150分・180分・240分・300分・360分の計10回採取した。採取された呼吸中の $^{13}\text{CO}_2$ は、 $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ 存在比として赤外分光分析装置であるPOC one™ (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd., Tokyo, Japan) で測定した。測定した $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ 存在比を、実際に排出された $^{13}\text{CO}_2$ 排出量に換算し、さらに ^{13}C 排出速度の動態曲線に変換した。

空腹時 ^{13}C -グルコース呼吸試験 (Fasting ^{13}C -glucose breath test: FGBT) では、HOMA-IR (インスリン抵抗性指数) 2.5以上の肝臓インスリン抵抗性、HbA1c (ヘモグロビン・エイワンシー) 6.3以上の糖尿病 (耐糖能異常) を本試験で検出できたが、HOMA-IRでは検出されなかった男女差がFGBTでは検出されたことから、肝臓のエネルギー代謝に関して感度よく評価できる試験と考えられた (図3)。

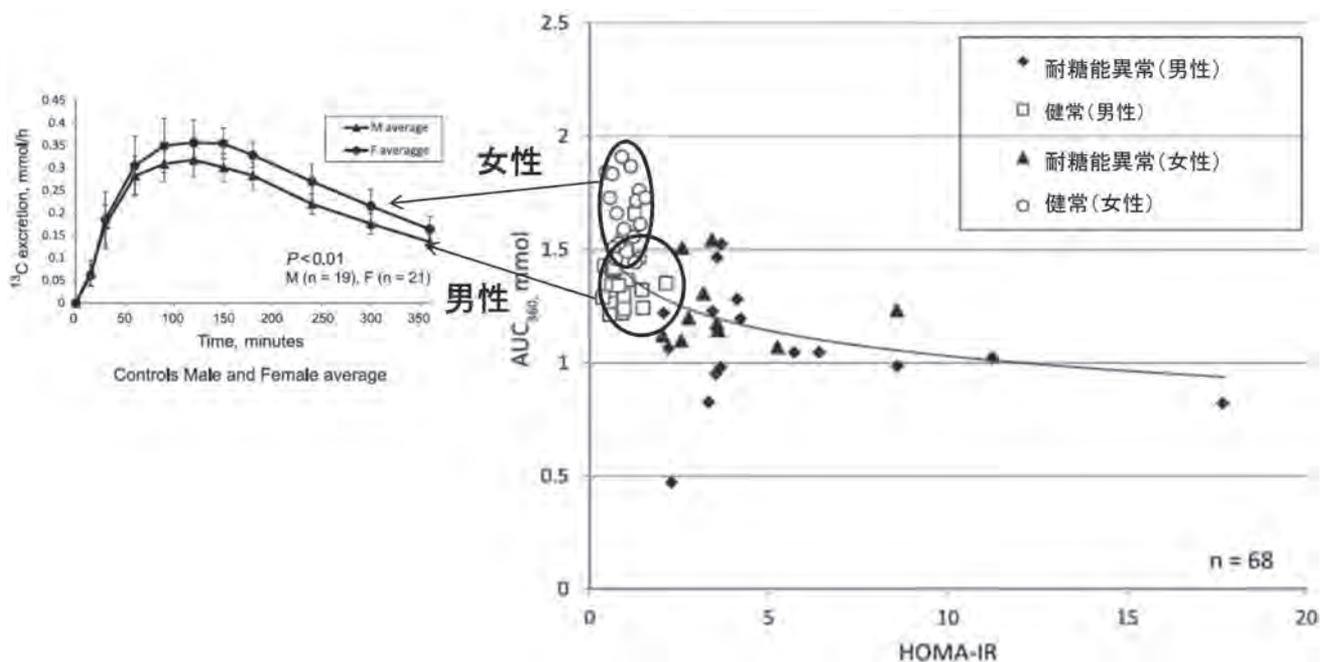


図3 空腹時 ^{13}C -グルコース呼吸試験
空腹時 ^{13}C -グルコース呼吸試験で、健常女性では健常男性に比較して、肝臓糖代謝能が高いことが示唆された。(文献23より、一部改訂)

6. まとめ

安定同位体呼気試験は、質量分析技術の進歩、簡易測定機器の開発によって、急速に臨床応用の可能性が広がっている。安定同位体化合物の服用と呼気中の ^{13}C 測定のみで、生体内の代謝診断、感染微生物の感染診断、胃腸の生理機能検査が可能であり、非侵襲で安全な検査である。新生児や高齢者の検査としても有用であり、簡易機器で測定できるため、クリニックや在宅で行うPOCTとして、迅速検査としても有用である。

国内では尿素呼気試験の保険収載より10年以上が経過し、それ以降新規の安定同位体呼気試験が保険収載されることは今のところないが、安定同位体化合物を開発・合成する製薬・検査試薬メーカーと医療業界が一体となって、安定同位体の医療応用に取り組むべきである。

参考文献

- 1) 梶原正宏. “安定同位体 ^{13}C と医学面での有用性について”. ^{13}C -呼気試験の実際 基礎と実践的応用. ^{13}C 医学応用研究会編. 2002, 4-7.
- 2) Graham, D.Y.; Klein, P.D.; Evans, D.J. Jr.; Evans, D.G.; Alpert, L.C.; Opekun, A.R.; Boutton, T.W. *Lancet*. 1987, 1(8543), 1174-1177.
- 3) Thijs, W.J.; Thijs, J.C.; Kleibeuker, J.H.; Elzinga, H.; Stellaard, F. *Eur. J. Gastroenterol Hepatol*. 1995, 7(7), 603-607.
- 4) Savarino, V.; Vigneri, S.; Celle, G. *Gut*. 1999, 45(1), I18-I22.
- 5) Lewanczuk, R.Z.; Paty, B.W.; Toth, E.L. *Diabetes Care*. 2004, 27(2), 441-447.
- 6) Giannini, E.G.; Fasoli, A.; Borro, P.; Botta, F.; Malfatti, F.; Fumagalli, A.; Testa, E.; Polegato, S.; Cotellessa, T.; Milazzo, S.; Risso, D.; Testa, R. *Clinical Gastroenterology and Hepatology*. 2005, 3(3), 279-285.
- 7) Nakamura, T.; Arai, Y.; Terada, A.; Kudoh, K.; Imamura, K.; Machida, K.; Kikuchi, H.; Takebe, K. *J. Gastroenterol*. 1994, 29(6), 756-762.
- 8) 馬場忠雄, 近持信男, 織田四郎. “ ^{13}C 呼気検査の内科への応用”. ^{13}C 医学(別冊) ^{13}C 呼気検査の研究と応用. 1993, 36-39.
- 9) McClean, P.; Harding, M.; Coward, W.A.; Green, M.R.; Weaver, L.T. *Arch. Dis. Child*. 1993, 69(3), 366-370.
- 10) 坂本昭雄, 碓井貞仁, 豊泉惣一郎, 高石聡, 鍋谷圭宏, 奥山和明, 小野田昌一, 磯野可一, 竜崇正. *日本消化器外科学会雑誌*. 1990, 23(1), 47-51.
- 11) 早川真人, 宮川秀一, 岩瀬克己, 堀口明彦, 石原慎, 庭本直達, 三浦かおる. *消化と吸収*. 1995, 18(1), 138-141.
- 12) Lembcke, B.; Braden, B.; Stein, J.; Caspary, W.F. *Gastroenterology*. 1993, 104, A316.
- 13) Vantrappen, G.R.; Rutgeerts, P.J.; Ghoo, Y.F.; Hiele, M.I. *Gastroenterology*. 1989, 96(4), 1126-1134.
- 14) 松林恒夫, 安藤洋太郎, 丸山涉, 松崎武嗣, 坂本昭雄, 大原裕康, 佐々木康人. ^{13}C 医学. 1995, 5, 12-13.
- 15) 成木行彦, 小川博, 大塚幸雄, 松林恒雄. *消化と吸収*. 1996, 19(1), 42-46.
- 16) 石井敬基, 石川紘一, 浅井聰. *日本薬理学雑誌*. 2002, 120(2), 101-106.
- 17) Burke, P.A.; Stack, J.A.; Wagner, D.; Lewis, D.W.; Jenkins, R.L.; Forse, R.A. *Am. J. Surg*. 1997, 173(4), 270-274.
- 18) 鈴木茂, 石井敬基, 浅井聰. ^{13}C 医学. 2006, 16, 34-35.
- 19) Kajiwara, M.; Okazaki, T.; Iida, K.; Narumi, S.; Hirose, M.; Ijichi, M.; Abel, T.; Hirano, S.; Iinuma, M. *Chem. Pharm. Bull*. 1996, 44(6), 1258-1260.
- 20) Lalazar, G.; Ilan, Y. *J. Breath. Res*. 2009, 3(4), 047001.
- 21) Park, G.J.; Katelaris, P.H.; Jones, D.B.; Seow, F.; Lin, B.P.; Le Couteur, D.G.; Ngu, M.C. *Aliment. Pharmacol. Ther*. 2005, 22(5), 395-403.
- 22) Pizzoferrato, M.; Del Zompo, F.; Mangiola, F.; Lopetuso, L.R.; Petito, V.; Cammarota, G.; Gasbarrini, A.; Scaldaferrri, F. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*. 2013, 17(2), 45-50.
- 23) Tanaka, K.; Matsuura, T.; Shindo, D.; Aida, Y.; Matsumoto, Y.; Nagatsuma, K.; Saito, M.; Ishii, H.; Abe, H.; Tanaka, F.; Shimada, T.; Nakada, K.; Ikewaki, K.; Aizawa, Y.; Tajiri, H.; Suzuki, M. *Transl. Res*. 2013, 162(3), 191-200.
- 24) 「フランス・アストン」『フリー百科事典 ウィキペディア日本語版』。URL: <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%95%E3%83%A9%E3%83%B3%E3%82%B7%E3%82%B9%E3%83%BB%E3%82%A2%E3%82%B9%E3%83%88%E3%83%B3>

新・私の古生物誌(11)

New Series of My Paleontological Notes (11)

— サメとエイ類の進化史 —

— The evolutionary history of the Sharks and Rays —

医学博士 福田 芳生
M. Dr. YOSHIO FUKUDA

1. はじめに

皆さんはサメという言葉を目にすると、多分「あー、ジョーズね」と答えるのではないのでしょうか。ジョーズとは本来“顎”という意味です。ジョーズという題名で、人喰いザメの恐怖を描いた映画が大ヒットしてからというもの、サメ即ちジョーズとなった感があります。

なるほど、画面一杯に巨大な口をあけた、人喰いザメが迫ってくる様子は迫力満点です。決して瞬きしないガラス玉のような目、そこにギザギザの付いた三角形の巨大な歯が加わるのですから、想像しただけでも背筋が寒くなります。

こんなジョーズは、いきなり地球上に出現した訳ではありません。遥か4億年以前の海に体長1~2メートルの小さなサメ、クラドセラケが登場し、石炭紀のヒボータス目を経てようやく現代のサメに到達しました。このサメ類を板鰓類と呼びます。それは5ないし7列の鰓孔が体側に開いていることによります。

後に、サメ類からカスザメを経て、底生生活者エイ類が誕生します。では、最古のサメと目されているクラドセラケ以前はどうだったのでしょうか。何とサメは甲冑魚(かっちゅうぎょ)にその起源を持つ魚だったのです。

そこで、本論では甲冑魚からサメに至る進化の主要な道筋を辿って行くことにします。サメ・エイ類の骨格が軟骨で構成されていることから、動物学の教科書では軟骨魚類と総称されることがあります。

太古のサメは現代のサメとどこが違うのかと言った点については、随時文中に記して行くことにしました。その方が読者の皆さんに分かり易いと考えたからです。

2. 無顎類の出現

最古の魚類は、今から約5億年以上も昔のカンブリア紀中期の海に登場しました。そして、オルドビス紀に入って無顎類が出現し、シルル紀からデボン紀初期(今から約4億年前)にかけて大発展します。この無顎類というのは読んで字の如く、顎の無い魚の仲間です。

大部分の無顎類は海底表面の泥土から、有機物片を濾し摂って栄養源にしていました(図1のa)。体は硬い骨質の甲で覆われていました(図1のc)。甲の断面を観微鏡で観察すると、歯の構造に大変よく似ていることが分かります(図1のb)。

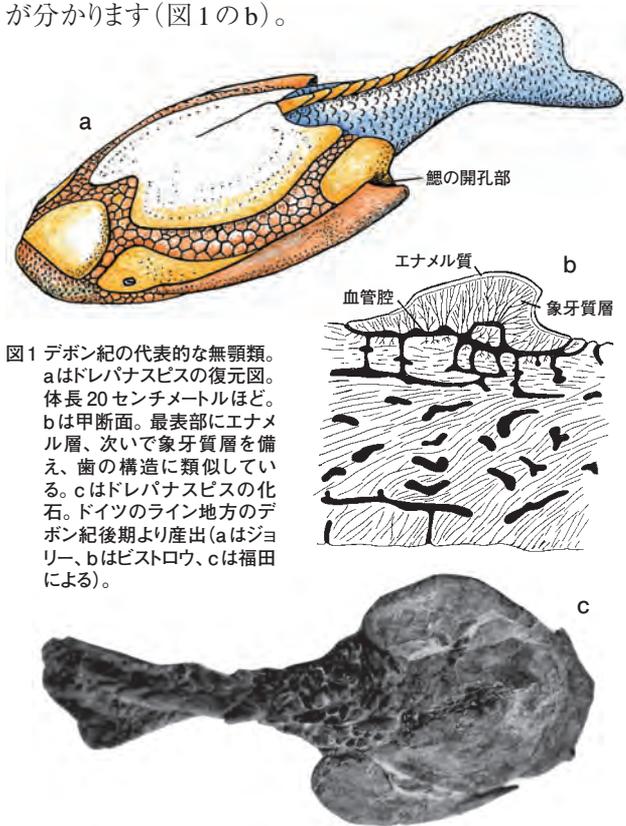


図1 デボン紀の代表的な無顎類。
aはドレパナスピスの復元図。体長20センチメートルほど。
bは甲断面。最表部にエナメル層、次いで象牙質層を備え、歯の構造に類似している。
cはドレパナスピスの化石。ドイツのライン地方のデボン紀後期より産出(aはジョリー、bはビストロウ、cは福田による)。

半月形の頭部を持つケハラスピスは体長20～30センチメートルほどあり、特別な食性を持っていたことで有名です(図2)。ロシアやスピッツベルゲンのデボン紀初期の地層から、保存の良い化石が多数報告されています。

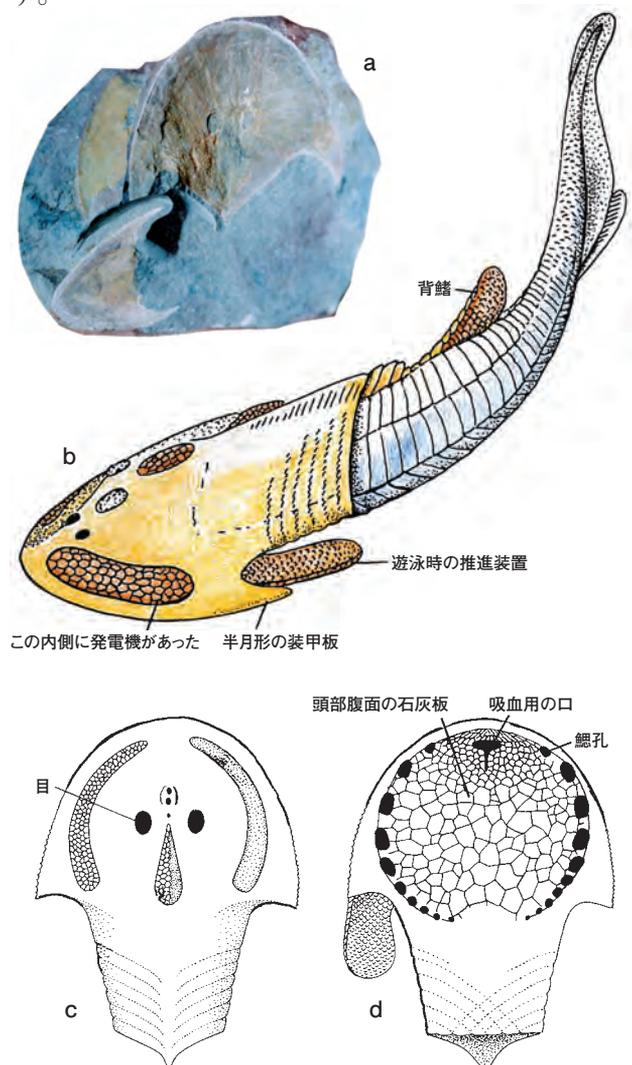


図2 デボン紀の吸血性無顎類ケハラスピス。aはロシアのデボン紀層より産出したケハラスピスの頭部。特有な半月形の装甲板からなり、中央に1対の目窩が認められる。長さ5センチメートルほど。bはケハラスピスの復元図。cは頭部背面、dは腹側。扁平で吸着しやすい構造になっている。先端近くに吸血用の口がある(aは福田、bはジョリー、c～dはステンシオによる)。

このケハラスピスは現生のヤツメウナギと同様、頭部下側に吸盤を備え、吸血生活を送っていました。動きの鈍いウミサソリの甲表面に、吸血の痕跡を留める例があるそうです。スウェーデンの古生物学者ステンシオ博士は、ケハラスピスの頭部を縦に薄切りにして、それを順番にずらりと並べ、立体模型を作製しました。その研究から、博士は頭部に発電器があったに違いないと考えました。

ケハラスピスは獲物を発見すると、まず電撃ショックで相手を弱らせ、次いで吸血したようです。それは、今から

約半世紀以上も昔の研究成果です。現在では、コンピューターとX線装置を組み合わせたCTスキャンという便利な装置があります。この装置にかかると、硬い岩石の中に埋まった骨を、三次元の画像として観察できます。それゆえ、ステンシオ博士のような苦労は無くなりました。

3. 板皮類と顎の出現

カナダ東部のケベック州にガスペ半島があります。その大西洋沿岸に、デボン紀後期のエスクミンナ層が分布しています。そのミグアシャ地区に露出する木目細かな砂岩層から、驚くほど保存の良い魚類化石が多産します。

特に板皮類に属するボスリオレピス・カナデンシスと命名された種は体長20センチメートルほどあり、頭部と体の前半部が連続した分厚い骨質の板で覆われています(図3)。そんなことから、胴甲類と呼ばれることがあります。

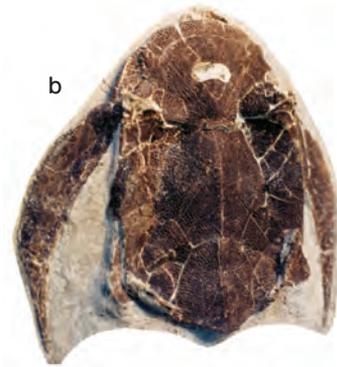


図3 デボン紀を代表する板皮類ボスリオレピス。ボスリオレピスは原始的な顎を持っていた。aはオーストラリア西部のゴゴ層より産出したボスリオレピスの幼魚。甲の長さは5センチメートルほどある。bはカナダのケベック州ミグアシャ地区より産出したボスリオレピス・カナデンシス。甲の長さ15センチメートルほど。体側に甲で覆われたオール状の遊泳装置がある(aはロング、bは福田による)。

板皮類は体の仕組みが無顎類より進んでいて、明瞭な顎を認めることができます。でも、ボスリオレピスの顎は小型で筋肉の力も弱く、口を大きく開くことができませんでした。ボスリオレピスは、ようやく顎らしきものが出現したという段階です。

河口付近で生活し、泥土表面の腐った動物の死骸

や軟らかい藻類を食べていたと考えられています(図4)。体内にはサメ型の螺旋弁が存在していた可能性があります。



図4 河口附近の浅瀬で餌を漁る2匹のボスリオレピス(ロングによる)。

この螺旋弁というのは、腸が螺旋階段のようにねじれたものです(図5)。これは病気ではありません。長い腸管を狭い腹腔に収めるには、バネのように捻れば、場所を取らないという訳です。うまい工夫と申せましょう。

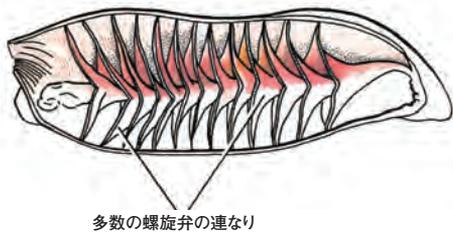


図5 現生のサメの腸管を縦断して、螺旋弁の様子を示す。食物は、この螺旋弁を通過する際に養分の吸収が行われる(マリネリとストレンジャーによる)。

4. 恐るべき肉食魚 節頸類

板皮類の仲間に節頸類がいます。この節頸類はボスリオレピスと違って、頭部と胴の石灰板がはっきり2つに分かれています。その接触部分は私達の首に相当し、上下にガクガクと動く関節で繋がっています。頸に関節があるので、節頸類という名称になったという訳です。

この関節によって、口を大きく開くことが可能になり、噛む力が著しく増大します。さらに呼吸用の水を鰓に導く上でも有利に作用しました。それは、水中での運動がより活発になったことを意味します。なにしろ、多くの酸素を取り入れることで、代謝能力が向上したのですから。

顎には、鋭いナイフのような突起がありました。このナ

イフを用いて、獲物を切断することができました。でも、それは露出した顎の骨が歯の代用をしていたにすぎません。ノコギリの刃を思わせるギザギザを備えたものまであります。

カナダやヨーロッパ各地、オーストラリアのデボン紀後期の旧赤色砂岩層から、ココステウスという節頸類の化石が発見されています(図6)。魚は体長40センチメートルほどです。

体を支える脊柱は軟骨で構成され、5対の鰓で呼吸し、体内に螺旋弁を持っていたに違いありません。尾鰭は現生のサメのように上下で形が異なります。上側が長く、下側は三角形の膜状です。この尾鰭は節頸類の重要な推進器でした。主に魚を食べていたようです。

このようにして見ると、ココステウスは鎧(よろい)を着用したサメ(アーマードシャーク)と呼んでも過言ではないでしょう(図6のa~b)。この節頸類の仲間に、ダンクレストウスがいます。全長10メートル近くあって、正に当時の海の恐るべき暴君でした。

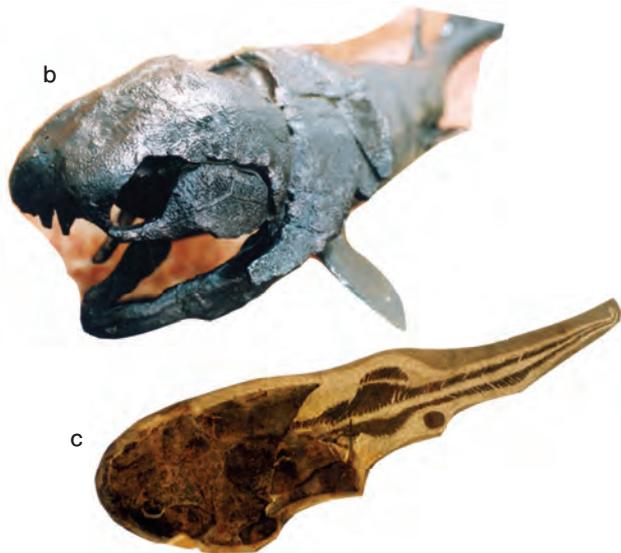
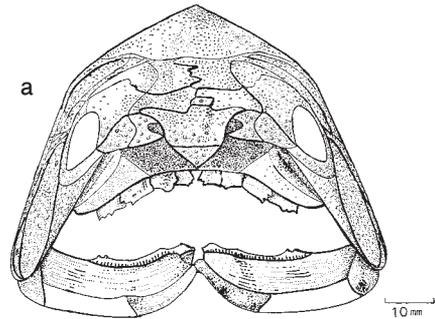


図6 デボン紀の板皮類ココステウス。このココステウスは鎧を着たサメという異名を持つ。体長40センチメートルほどであった。aは頭部正面。未だ本物の歯を持っていない。bは石灰質の鎧を復元したもの。恐るべき肉食魚の迫力十分だ。cは魚の全形を止める化石。スコットランド産(aはマイルズとウエストール、b~cは福田による)。

5. サメ型の生殖器を持つ節頸類

今から約50年ほど昔のことです。ドイツのライン地方にあるデボン紀中期(今から約3億8000万年前)の海成層より、奇妙な形をした魚の化石が発見されました。体長20センチメートル未満の小型種で、全体の形が現生のギンザメによく似ています。それはラムホドプシスと命名されました(図7)。

上下の顎にそれぞれ1対の歯板があり、貝類を噛み砕いて食べていました。現生のギンザメは全頭類とよばれ、頭部が異様に大きいのが特徴です(図8)。通常のコサメでは5対の鰓孔が頭部側面に並んでいるのですが、何とギンザメでは頭の両側に1個の鰓孔しか認めることができません。

尾鰭はムチのように細長く尖っています。このラムホドプシスが発見された当初、ギンザメ類は既にデボン紀に

出現していたとされ、古生物学界で大きな話題となりました。

でも、ヤーヴィックやミレス、ステンシオらの著名な古生物学者が、ラムホドプシスとよく似た同時代のクテヌレラの化石を詳細に比較検討した結果、いずれも節頸類に属することが明らかになりました。

このデボン紀のギンザメに似た節頸類は、雌雄で生殖器の形が大きく異なること。その外形や機能は、現生のサメ類とほとんど変わらないことが分かったのです(図7のc~d)。節頸類は胎生であったと主張する学者もいます。

そして、他の節頸類もラムホドプシスやクテヌレラと同様な生殖器を持っていたと考えられています。かくして、節頸類はサメを初めとする軟骨魚類に近縁な動物であることが、今や定説となっています。この節頸類が装甲板を捨て、真のサメと目されているクラドセラケが誕生します。

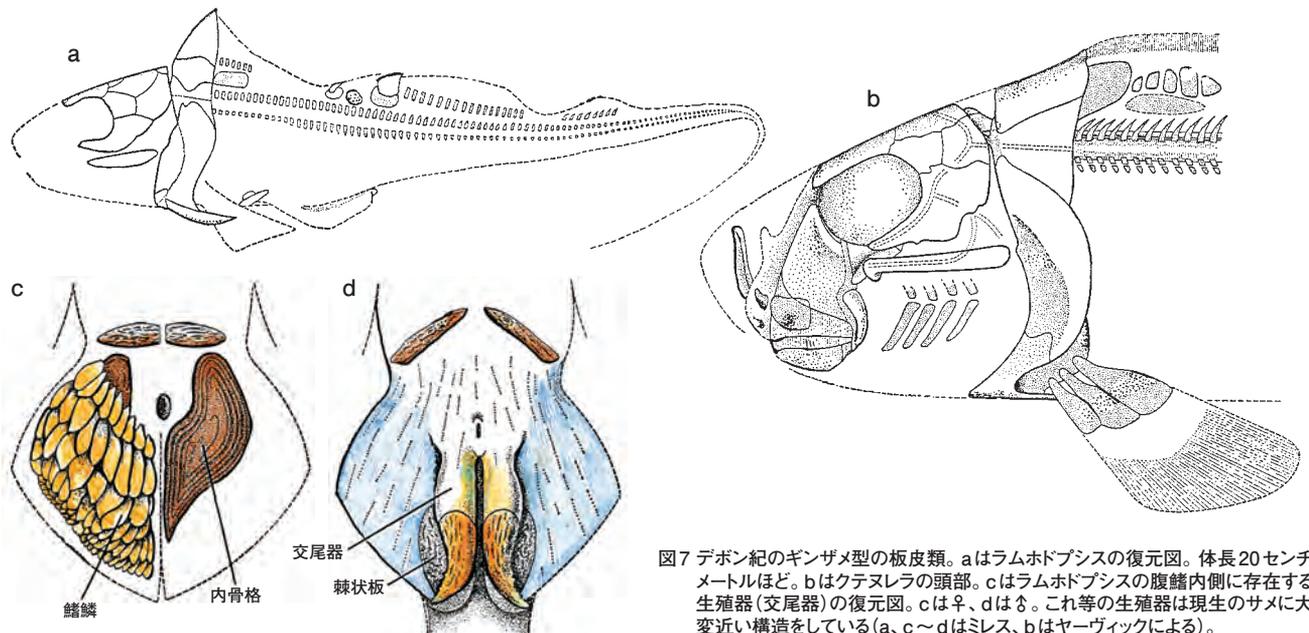


図7 デボン紀のギンザメ型の板皮類。aはラムホドプシスの復元図。体長20センチメートルほど。bはクテヌレラの頭部。cはラムホドプシスの腹腔内側に存在する生殖器(交尾器)の復元図。cは♀、dは♂。これ等の生殖器は現生のサメに大変近い構造をしている(a、c~dはミレス、bはヤーヴィックによる)。

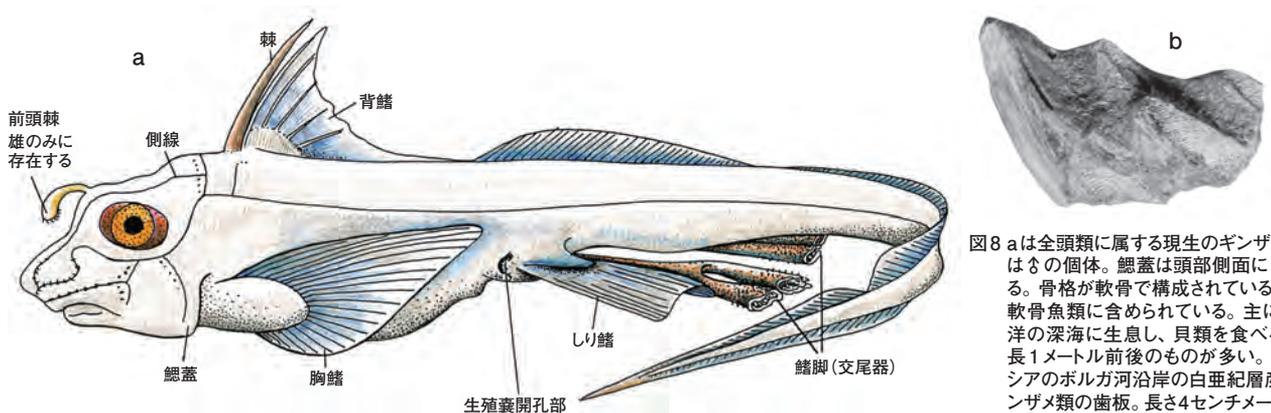


図8 aは全頭類に属する現生のギンザメ。図は♂の個体。鰓蓋は頭部側面に1対ある。骨格が軟骨で構成されているので、軟骨魚類に含まれている。主に大西洋の深海に生息し、貝類を食べる。体長1メートル前後のものが多い。bはロシアのボルガ河沿岸の白亜紀層産のギンザメ類の歯板。長さ4センチメートルほど(aはジョリー、bは福田による)。

6. 最古のサメ、クラドセラケ

今から100年ほど昔のことです。北アメリカのオハイオ州クリーブランド周辺に分布するデボン紀後期(今から約3億6000万年前)の海成層から、サメによく似たスマートな魚の化石が発見されました。

化石は全長2メートル近くあって大変保存が良く、その外形ばかりか筋肉や内臓器官まで残っていました。化石を調べたデアン博士はクラドセラケと命名し、最古のサメと考えました(図9)。

目の周囲を大形のウロコが取巻き、口が体の前方に開いています。口腔内にもウロコがあって、上下の顎には漢字の山という文字によく似た小さな歯が並んでいます。口内に骨質のウロコがあることは重要です。このウロコからクラドセラケ独特の歯が誕生したのですから。

頭の側面後方に、5列の鰓孔を認めることができます。三角形の大きな胸鰭は板状で、いきなり鰭の支持骨に付着します。後のサメでは鰭の付着部が絞り込まれます。そこに関節様の構造が形成され、筋肉の付着を助けます。そんな訳で、進歩的なヒポダス目や現生のサメ類は可動的な鰭を用い、高速で水中を移動することができるのです。

一方、クラドセラケの胸鰭はわずかに上下に動く程度で、主要な機能は海中を遊泳する際の安定板と考えれば納得です(図9のa~b)。クラドセラケの消化管内に残存していた魚のウロコや歯は、クラドセラケが板状の胸鰭で体を安定させ、水中を泳ぎ回って獲物を追跡し、捕食していたことを示しています。

そして、背側に2個の背鰭を備え、その前方に太い骨質の棘があります。このクラドセラケのウロコや棘は、板皮類の持っていた分厚い装甲板の名残りだと考えられています。

多くのサメ類の皮膚には、楕鱗(じゅんりん)と呼ばれる小さなウロコがあります(図10)。ウロコの大部分は表

皮中に埋没していて、わずかに先端が顔を出しているにすぎません。触るとザラザラするのは、楕鱗の突起です。顕微鏡で断面を観察すると、表面にエナメル層が、次いで象牙質層、髄腔が認められ、歯の構造と同一であることが分かります。

そんなことから、楕鱗を皮歯と呼ぶことがあります。ノコギリザメの突起にある独特の棘は、楕鱗が大型化したものです。この楕鱗はクラドセラケの持つ大きな骨質のウロコが小型化し、体表に拡散したと考えればよいでしょう。この楕鱗も、元を正せば板皮類の装甲板に由来しています。

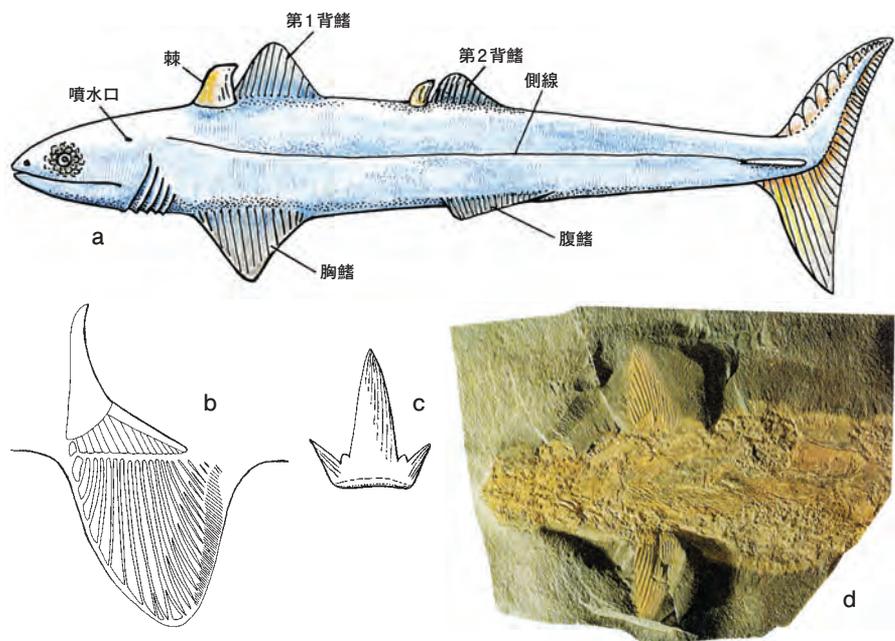


図9 デボン紀後期に出現した最古のサメ、クラドセラケ。aは全形を示す。bは基底軟骨に付着する鰭。広い基部には関節様の構造が全く認められない。cは漢字の山の文字に似た小型の歯。dは北米クリーブランドのデボン紀後期の頁岩層より産出したクラドセラケ(体前半部)の化石(aはジョリー、bはデアン、cはシェファールとウイリアムス、dはロングによる)。

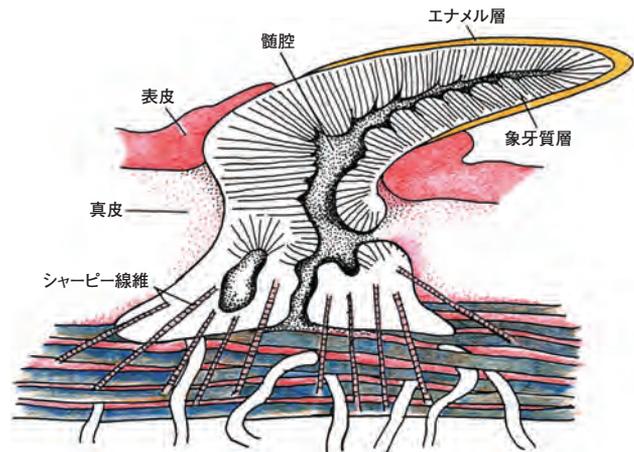


図10 サメ肌の原因、楕鱗の構造。図は縦断面を示す。楕鱗の露出部を覆うエナメル層、次いで象牙質層、髄腔が並ぶ。それは歯の構造と変わる所が無い。楕鱗が皮歯と呼ばれる由縁である(ジョリーによる)。

尾鰭は上下の形が同じで、一見したところカツオの尾鰭に似ています。言うまでもなく、脊柱は軟骨で構成され、消化管は螺旋弁からなっています。このクラドセラケは現生のサメと同様、浮袋を持っていた痕跡がありません。これは筆者の想像ですが、大形の肝臓に油を貯溜し、浮力を得ていたのではないのでしょうか。

クラドセラケはデアン博士の見立て通り、サメを初めとする後の軟骨魚類の要素を総べて備えた魚とみなすことができます。

7. 淡水のサメ、クセナカントスの出現

古生物学上の重要な種に、デボン紀の末頃(今から約3億5500万年前)に海から淡水に移行したクセナカントスのグループがあります(図11)。石炭紀(今から約3億3000万年前)から二畳紀(今から約2億8000万年前)にかけて、当時の湖で大繁栄しました。体は深海魚のリュウグウソツカイにそっくりで、体長1メートル前後のものが大部分です。なかには4メートル近い大物もいました。

頭の背面後方に骨質の鋭い棘を備えています。湖で魚や両生類を捕食していました。クセナカントスの特有なアルファベットのVの字に似た歯が、ヨーロッパや北米の二畳紀層(今から2億8000万年前)から多産しています(図11のc)。日本では北上山地の二畳系から報告されています。



クセナカントスの歯に見るVの字は、短い歯根で繋がっています。この小さな歯根は現代のサメのように、時々歯の新旧交代が行われていたことを示唆しています。クセナカントスの体の仕組みに、クラドセラケや後のヒボードス目に似た所もあって、その起源を巡って様々な意見が出されています。

8. クラドセラケからヒボードス目へ

クラドセラケを初めとする原始的なサメ類は、一様に顎骨が大型です。特に下顎骨は頭蓋骨を凌ぐ大きさです。無論、骨とは言っても軟骨ですが。上顎の方も頭蓋骨に密着しています。

下顎末端が頭蓋骨に接していて、そこに顎関節を形成します。この顎関節を用いて、下顎を開け閉めするのがやっとと言ったところでした。従って、獲物の肉を細切したり、引き裂いたりするのはあまり得意ではなかったでしょう。

獲物に歯を突き立て、丸呑みにしていた可能性があります。そして、先述のように下顎が頭蓋骨よりも長い為、口を体の前方に置かざるを得なかったのです。

石炭紀の海に出現したヒボードス目は、時代が新しくなると共に、顎が小型化して行きます。北米カンザス州の石炭紀後期(今から約3億年前)の地層から発見されたヒボードス目のサメ、ハミルトニクチス(図12)は体長1メートルほどですが、背鰭の前縁にクラドセラケのよ



図11 二畳紀に繁栄した純淡水生のサメ、クセナカントス。aは餌を求めて水中を遊泳するクセナカントスの復元図。体長2メートルほど。bはドイツのロトリンゲン地方にある太古の湖の堆積物中に保存されていた、クセナカントスの化石。魚全体の様子がよく分かる。cはクセナカントスのV字形の歯。北米オクラホマ州の二畳紀産。歯の長さは約2.5センチメートル(aはロング、b～cは福田による)。

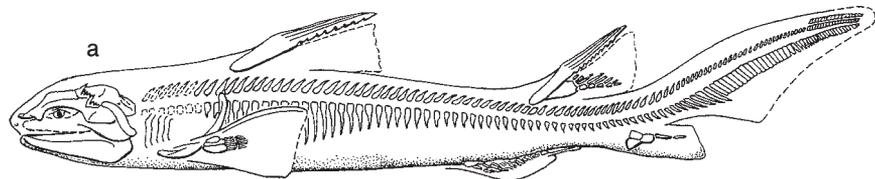


図12 石炭紀後期のヒボードス目ハミルトニクチス・マベシ。aはハミルトニクチスの復元図。頭骨の様子は最古のサメと目されているクラドセラケに似ているが、胸鰭や尾鰭はかなり現代型である。体長1メートルほど。bは北米カンザス州の石炭紀後期の頁岩より発見されたハミルトニクチスの化石。この保存良好な化石の研究から、石炭紀のハミルトニクチスの細部が判明した(a～bはマイセイによる)。

うな太い骨製の棘を備えているものの、胸鰭はかなり可動的になっています。

余談ですが、現生のツノザメ科の仲間は教科書にもたびたび登場する、かなり進歩的なサメです。でも、未だ骨製の棘が背鰭の前縁にあり(図13)、サメ類の進化を考える上の貴重な研究材料になっています。棘の役目は、水流の調整に関与しているとする説があります(図14)。尾鰭は上葉が大型で下葉は小さく、完全な異

尾と申せましょう。ジュラ紀初期のヒボードス目のサメ、パラエオスピナクスやブラジルのサンタナ地方にある白亜紀前期(今から約1億1000万年前)のノジュール中に保存されていたトリボダスは、現代のサメにかなり近づいています(図15~16)。

ヒボードス目のサメは、ジュラ紀末に出現したネズミザメ亜目が優勢になり、白亜紀の終り(今から約6500万年前)に姿を消します。

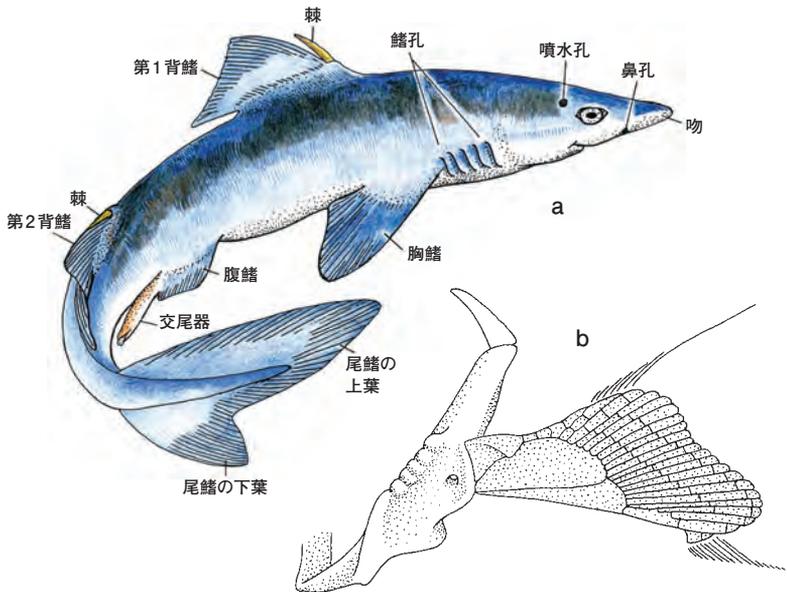


図13 現生のサメ(♂)の外形と鰭の基部。aはツノザメ、bは鰭の付着部。鰭の基部が狭まる。鰭を支える基底軟骨(人の肩甲骨に相当する)の部分に、関節様の構造が見られ、鰭を自在に動かすことが可能になった(a~bはジョリーによる)。

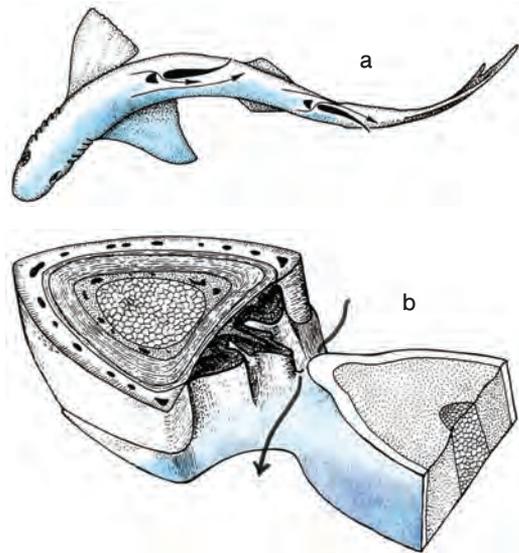


図14 アブラツノサメの鰭の棘とその機能。aはアブラツノサメが体を屈曲させて、獲物に接近する様子を示す。矢印は水流。水が棘の間隙を通過することによって、水流の微調整がなされ、屈曲運動を助ける。bは棘(左側)と鰭(右側)の間隙を流れる水流(太い矢印)。図では棘と鰭を断面で示している(マイセイによる)。



図15 写真はノジュール中に保存されていた白亜紀前期のヒボードス目のサメ、トリボダス・リマエの化石。写真右側が体前方(プリトーによる)。

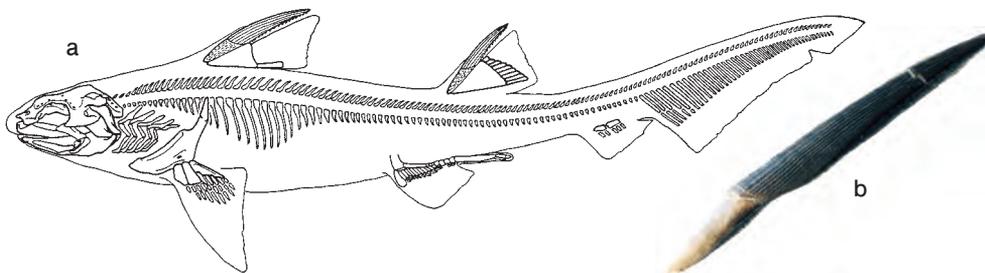


図16 現生のサメに近づいた中生代のヒボードス目。aはブラジルのサンタナ地方のノジュール中に保存されていた、白亜紀前期のトリボダス・リマエの復元図。顎骨が小型化しつつある。鰭の様子もかなり現代的だ。体長1メートルほど。bはイギリスのドーセット県のライムレギスより産出したジュラ紀初期のヒボードス目の鰭に生えていた棘。長さ15センチメートルほどある(aはプリトー、bは福田による)。

9. 太古の超個性的なサメの仲間

ここで、進化の主流から外れたユニークなサメの仲間について紹介しましょう。石炭紀に入ると、サメ類は爆発的に多様化し、実に様々な種が登場します。

イギリスの大都市グラスゴー近郊にあるベアースデンの石炭紀初期(今から約3億5000万年前)の海成層から、化石コレクターのスタン・ウッド氏が発見したステタカンタスが有名です(図17)。体長1メートルほどのサメですが、何と第1背鰭がブラシ状に拡張して、そこに細かな歯(楯鱗)が密生しています。



図17 石炭紀初期の特異なサメ、ステタカンタス(♂)が海中を遊泳する様子を示す。第1背鰭が拡張し、表面に無数の歯が並ぶ。これで他の雄を撃退したのだろうか(ロングによる)。

このブラシは太い棘で支持され、雄のみに存在するそうです。どのような用途があったのか、未だに不明です。筆者の考えでは、繁殖期に他の雄ザメが雌に接近して来た時、思い切りブラシを相手の腹部に打ちつけて、追い払う装置だったと思うのですが、いかがですか。標本は現在、エジンバラのハンテリアン博物館にあります。

石炭紀初期の化石で、北米のベアー・ガルチ石灰岩から産出したダモクレス・セレタスがあります(図18)。体長1メートル未満のサメですが、第1背鰭の太い棘が体の前方に向かって大きく湾曲しています。この棘の内側に細かな歯が密生しています。棘の下側に当る頭部表面にも、同様な歯が生えています。

特に棘内側の歯は、多数の剣が天井からぶら下がっている感じです。その様子がギリシャ神話のダモクレスの剣に似ていることから、学名の方もそれに因んで、ダ

モクレスと命名したそうです。ただし、神話のダモクレスの剣は1本とのことですが。

この化石を調べた北米のアデルフィ大学の古生物学者ルンド博士は、次のように述べています。細かな歯を備えた棘の様子は一見したところ、恐るべき肉食魚が口を大きく開いて、襲いかかって来るように見えるので、他を威嚇する上で効果的だったに違いないというものです。その真偽の程は別にして、大変ユニークな発想だと思います。

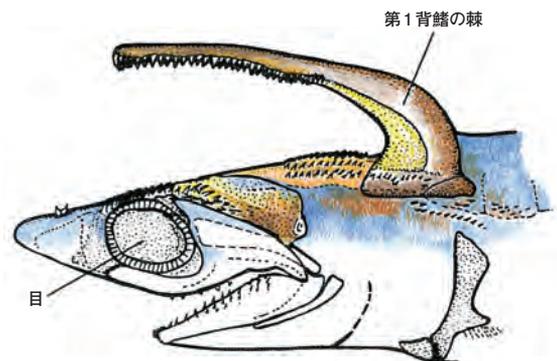


図18 石炭紀初期のサメ、ダモクレス・セレタスの擬態。第1背鰭の太い棘が体前方に大きく湾曲している。その下面に細かな歯が密生している。その様子は恐るべき肉食魚が口を開いて迫って来るように見える。それはダモクレスの巧みな擬態と言えよう(ルンドによる)。

これも北米のベアー・ガルチ石灰岩から発見された個性的なサメに、ハルパゴフツツール・ボルセロリヌスがあります(図19~20)。体長20センチメートル未満です。体は小型のアナゴに似ています。分類学的にはギンザメに近いそうです。

このハルパゴフツツールは雌雄で頭部の形がひどく異なります。雌は先細りのアナゴ型の頭です(図19のa~b)。一方、雄では頭部背面に、対になった長さ2センチ

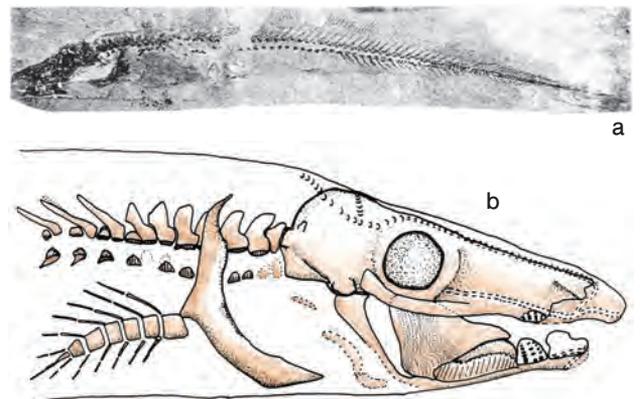


図19 北米モンタナ州の石炭紀初期のベアー・ガルチ石灰岩より発見されたサメ、ハルパゴフツツール・ボルセロリヌスの化石。aは雌の個体全形。体長20センチメートルほど。bは頭部の拡大。先細りのアナゴに似た頭をしている。厚いエナメル層を備えた歯は貝類や甲殻類の硬い殻を噛み潰すのに適していただろう(ルンドによる)。

メートルほどの太い突起が生えています(図20のaの矢印)。後方に緩くカーブしていて、先端が2叉に分岐している様子は、現代のシカの角にそっくりです(図20のb)。

発見者のルンド博士は、雌を獲得するためのディスプレイ装置と考えています。これは筆者の推測ですが、ハルパゴフツールのアナゴ型の体は、外敵が接近して来た際、素早く泥の中に潜って身を隠すのに適していたでしょう。

雄の頭部にある分岐した突起は、泥の表面に出ているはずで、それが海底に生えている海藻やサンゴのように見えるので、雄のディスプレイ装置は外敵の目を晦ます上にも、効果的だったと思います。

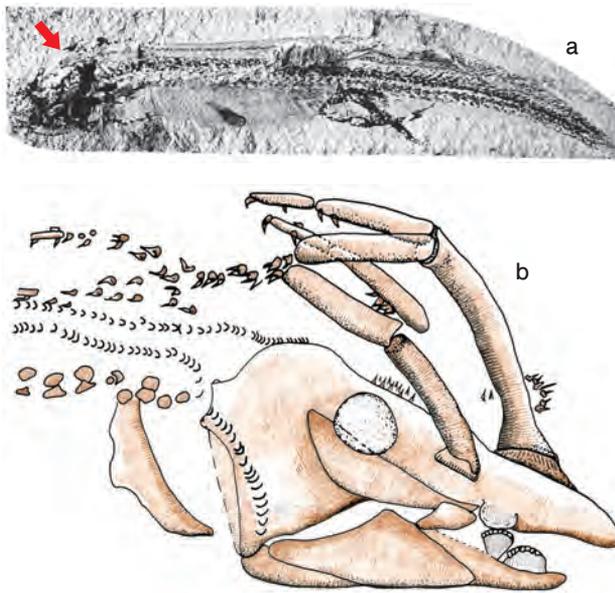


図20 北米モンタナ州のペアー・ガル石炭層より産出した個性的なサメ、ハルパゴフツール・ボルセロリヌス。aは雄の個体で、全形が良く保存されている。矢印は頭部の突起。体長20センチメートルほど。bは頭部を拡大して示す。背面に1対の2叉に分岐した突起を備えている。発見者のルンド博士は雄のディスプレイ装置と見なしている。他の考え方として、魚が泥中に潜っても、この突起は露出していたに違いない。外敵はそれを海藻やサンゴの枝と誤認することで、難を逃れたのではないか(ルンドによる)。

次に、ハルパゴフツールの歯から見た食性について述べましょう。歯は厚いエナメル層を備えた、低い半円形の高まりからなっています。恐らく海底で甲殻類や貝類を捕え、噛み潰して食べるといった、大人しいサメであったと考えられています。

個性的なサメと言えば、石炭紀(今から約3億2000万年前)から三畳紀(今から約2億3000万年前)にかけて当時の海で繁栄した、ヘリコプリオンを外す訳にはいかないでしょう(図21)。ヘリコプリオンは特異な渦巻状の歯列を持っています。研究者によって、現在まで実

に様々な復元が試みられています。

渦巻きが下顎先端部にあつて、後方に向かっていくとするもの、いや下顎内側に存在していたはずとする意見もあつて、今もってこれだという結論が出ていません。一説には、渦巻き状の歯列がアンモナイトのように見えるので(図21のa)、他の魚が油断して接近して来ます。それをパクッと食べたと言うものです。

未だ所属不明で、全頭類のギンザメ目に近いと考える学者や、いやヒポダス目に入れるべきだとする意見に分かれています。最近の研究ではギンザメ目に分があるようです。化石はロシア(図21のc)や北アメリカ、オーストラリアの他に、日本の二畳紀層(古生代末)からも発見されています。

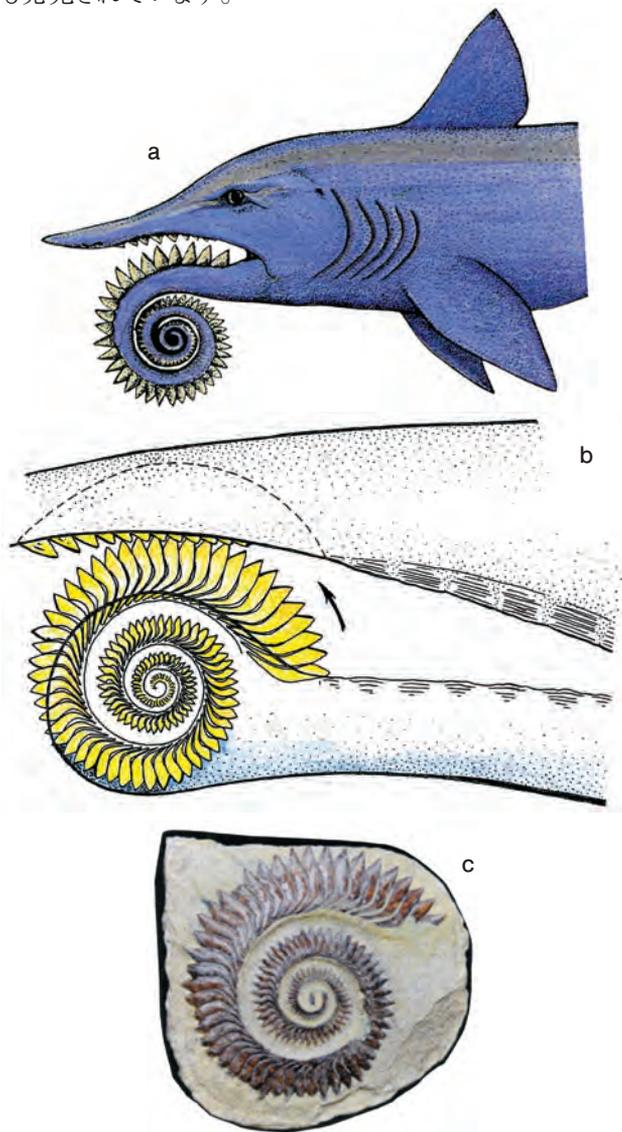


図21 古生代末の二畳紀に繁栄した奇妙な渦巻き状の歯列を持ったサメ、ヘリコプリオン。aは下顎先端部に歯の渦巻きがあつたとする復元図。bは口腔内に存在したとするもの。矢印方向に歯が動いたという。cはロシア産のヘリコプリオンの化石。渦巻きは直径25センチメートルある(aはロング、bはザンガール、cは福田による)。

10. 独立した顎を持つ

中生代末から新生代に入ると、サメの顎骨が小さな骨で頭蓋骨にぶら下がるようになります(図22)。それは顎骨が頭蓋骨から解放され、筋肉の付着面積が増大したことを意味します。

かくして、小型化した顎は頭蓋骨の後方に移動し、独立します。顎を筋肉の力で自在に動かすことが可能になりましたから、獲物の肉を噛み切る能力が飛躍的に高まります。それは皆さん御存知の工具、ニッパーに例えることができます。それは刃がひどく短いのですが、鋭い切れ味を持っています。

サメでは、細かいギザギザの付いた三角形の歯が加わりますから、その威力は絶大です。サメは顎をコンパクトにすることによって、能力を向上させたと申せましょう。正に恐るべきジョーズの登場です。

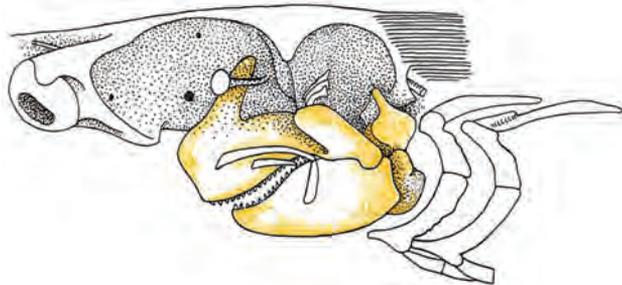


図22 ツノザメの頭骨と顎側面。顎は後方で小型の突起によって、頭骨下方につり下げられている。そのため、筋肉の付着面積が増大し、噛む力が著しく強力になった(ジョリーによる)。

11. 太古の海の暴君メガロドン

今から約8000万年前の白亜紀後期の海には、クレトキシリナやクレトダス(図23)といった狂暴極まりない、ネズミザメ亜目が猛威を揮っていました。なにしろ、クビナガリュウやウミトカゲリュウに集団で襲いかかり、その肉を貪り食っていたのですから。

このネズミザメ亜目は新生代に突入すると、一層勢力を拡大します。ネズミザメという名前から、何となく可愛い感じがします。ところが、その正体は映画ジョーズの主演ホホジロザメの直系です。

ネズミザメ亜目から、史上最大最強のサメ、カルカロドン・メガロドンが誕生します(図24)。今から約2000万年前から1000万年前(第三紀中新世)の海には、このメガロドンがうようよいました。ギザギザの付いた三角形の歯

は、大人の手の平ほどもあります。歯の化石は世界各地から発見されています。冷たい金属光沢を帯びたメガロドンの歯はずっしりと重く、夥しい数の犠牲者の血を吸ったと思うと、寒気がします。

体の方もジャンボ級で、全長14~15メートルなんていうのは、極く平均的なサイズです。なかには全長27メートル、重量も50トン近くあったと推定されるものもいます。このメガロドンに比べれば、人喰いザメと恐れられている、現代のホホジロザメなぞ大きいものでも6メートル前

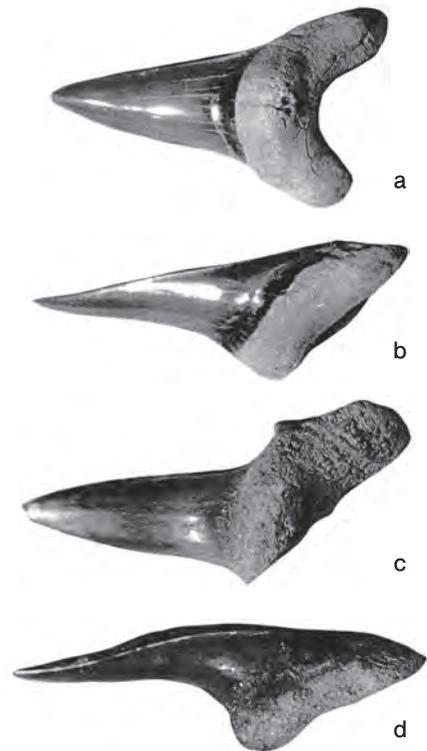


図23 白亜紀後期のネズミザメ亜目の歯。化石は北アメリカのアリゾナ州にあるブラックメサと呼ばれる砂岩層より産出した。a~bはクレトキシリナ・マンテリイ、c~dはクレトダス・セミプリカス。a、cは唇側面。b、dは頬側面。歯の長さは5センチメートル前後ある(ウィルソンほかによる)。

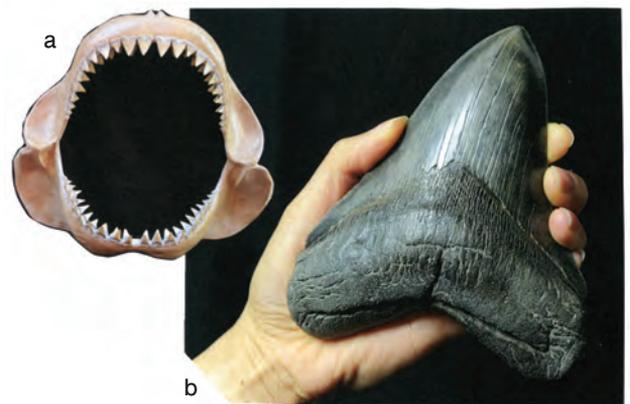


図24 史上最大最強のサメ、カルカロドン・メガロドンの顎と歯。aは顎。口の中に大人が入れるほどだ。bは歯の化石。長さ14センチメートルある。化石は北アメリカのサウスカロライナ州の中新世(今から約2000万年前)産のもの。

後ですから、とても比べ物になりません。

メガロドンは、何故にかくも巨大化したのでしょうか。メガロドンの鋭い噛み跡の付いた、クジラの化石骨(図25)が多数発見されていることからすると、当時の海でホエールキラーとして、君臨していたことを証明しています。巨大なクジラを襲撃するために、自身もますます巨大化したという訳です。

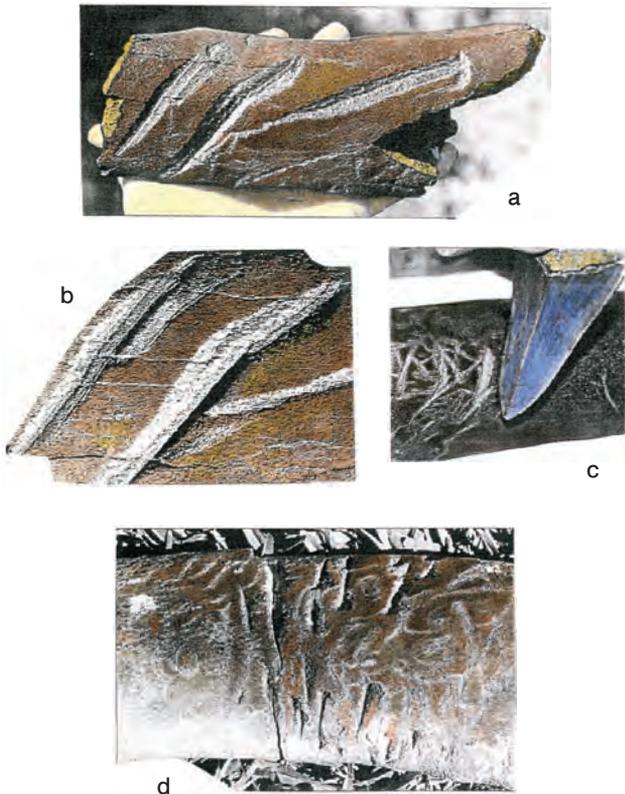


図25 メガロドンの噛み跡を留めるクジラの肋骨。a、dは骨の表面に断面V字型の深い溝が刻まれている例。bはaの一部を拡大して示す。肋骨の長さは10センチメートルほど。cはメガロドンの歯に対応する噛み跡を示す(レントンによる)。

12. 絶えず新旧交代するサメの歯

サメは肉食なので、鋭い歯で軟らかい肉を切断しているのだから、歯が欠ける事は無いと思うでしょう。それは素人考えというもので、肉切り包丁の刃は結構刃こぼれするし、絶えず研いでいないと、すぐに切れなくなります。サメはどんな方法で、歯の切れ味を保っているのでしょうか。

それはベルトコンベアーのように、顎の奥から新しい歯が次から次へと押し出され、古くなって切れ味が鈍ったり、欠けた歯と交代します(図26)。それを学問的には車輪交換形式と呼びます。アメリカの魚類学者が試算した

ところ、ホシザメでは10年間に何と2万4000本もの歯が、新旧交代したというのですから驚きです。こんな便利な歯の交換形式は、石炭紀に入って確立したようです。

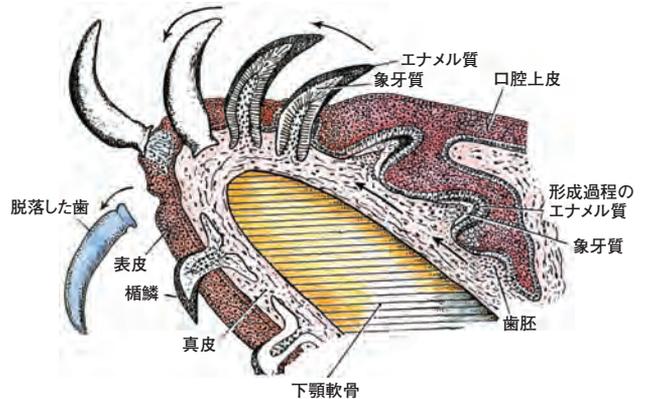


図26 サメ類の歯はどのように新旧交代するのか。その様子を模式図で示す。まず口腔上皮の内部で新しい歯が誕生し、矢印方向へ進むに従って大形の歯に変わって行く。そして、古くなった歯は脱落する。このような歯の新旧交代を車輪交換形式と呼ぶ(スコットとシモンズによる)。

13. 海のグルメ族エイの誕生

今から約2億年前のジュラ紀の海に出現したネズミザメ亜目は、自分の仲間であろうがなかろうが動くものを見つけると、手当たり次第に攻撃します。当時の海のテロリストと申せましょう。

このネズミザメ亜目は、海の表層域から中層域が勢力圏でした。その襲撃から逃れるためには、海底表面に生活の場を移すことです。そんな底生生活を目ざしたヒボードス目の一派がいました。それはエイの誕生と云うことになります。体を扁平にして、ピッタリと海底の砂や泥の上に張り付きます(図27)。

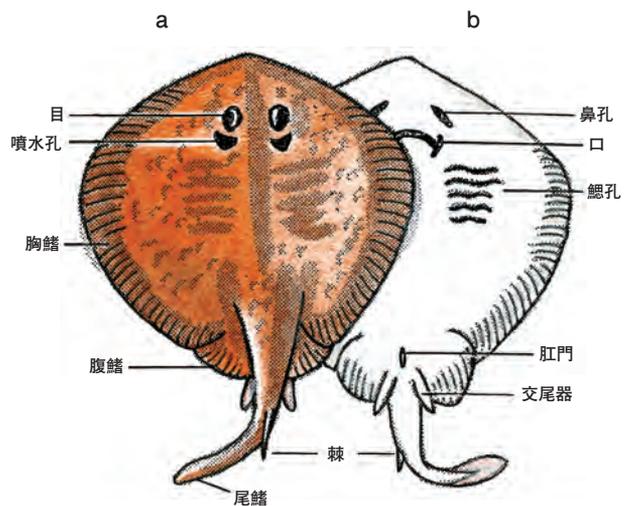
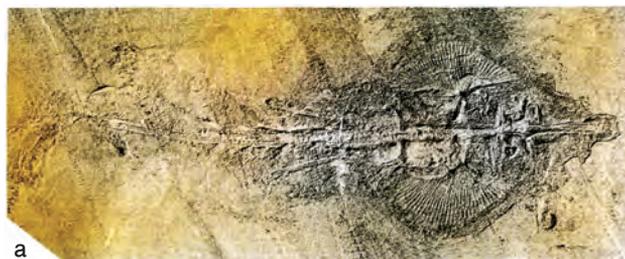


図27 現生のヒラタエイ(♂)の外形。aは背側、bは腹側を示す(矢野による)。

でも、サメ型のヒポダス目がいきなりエイのような扁平な体つきになった訳ではありません。まず、サメとエイの中間型とも言うべき体形のカスザメを経て、ようやく現在のようなエイが登場しました。それは今から約1億5000万年前のジュラ紀末のことです。

エイは体が扁平になると共に、鰓孔も腹側に移ります。呼吸用の海水は背面の噴水孔から入り、腹側の左右に並んだ5列の鰓孔から放出されます。

最古のエイは、ドイツ南部のゾルンホーヘンにある白い石版石中に姿を留める、体長60センチメートルほどのアエロポス・ブゲンシアクスです(図28のa)。このゾルンホーヘンからは、エイに移行しつつあるカスザメの仲間プソイドリナ・アリフェラ(図28のb)も見つかります。



a



b

図28 ドイツ南部のバヴァリア地方のゾルンホーヘンより産出したジュラ紀末のエイとカスザメの化石。aはようやくエイの体制を獲得したアエロポス・ブゲンシアクス。体長60センチメートルほど。bはエイとサメの中間型とも言うべきカスザメ、プソイドリナ・アリフェラ。体長46センチメートルほど(バーテルほかによる)。

次の白亜紀に入ると、エイはすっかり現代型になります。レバノンの白亜紀後期(今から約9000万年前から8500万年前)の頁岩層からは、見事なエイの化石が多産します。レバノンの首都ベイルートの北40キロメートル程の所に、ハキルという町があります。そこから発見されたエイ、ラジョリーナ・エクスパンサ(図29のa)は全長24センチメートルの小型種ですが、全形が保存されていて、胸鰭を覆う皮膚、軟骨質の細条、鰓の構造まで

知ることが可能です。

皮膚組織が完全に消失して、胸鰭を支える放射状の細条だけになったエイ、シクロパチス・オリゴダクチルス(図29のb)は、全体の形が光を発する太陽に似ていることから、サンフィッシュ(太陽の魚)と呼ばれています。大きさは10~20センチメートルほどです。



a



b

図29 レバノン北部のハキル近郊から発見された白亜紀後期のエイ。aはラジョリーナ・エクスパンサの皮膚を伴った完全な化石。体長24センチメートル。bは放射状に伸びる胸鰭の支持軟骨(細条)だけになったエイ、シクロパチス・オリゴダクチルス。俗に“太陽の魚”と呼ばれている(ガイほかによる)。

底生生活に適応したエイ類は、食性も変化し、専ら海底のウニや貝類、甲殻類といった動きの鈍い無脊椎動物を食べるようになりました。歯の方も硬い石灰質の殻を噛み砕くために、分厚いエナメル層を備えた敷石状の歯に変わります(図30)。アンモナイトキラーのプチコダスやトビエイの歯は、世界各地の白亜紀層から大量

に発見されています。南海のマント(スペイン語で毛布の意)はエイの仲間ですが、プランクトン食なので、上顎の歯は退化消失しています。最後にノコギリザメについて述べ、軟骨魚類の進化の物語を終えることにします。

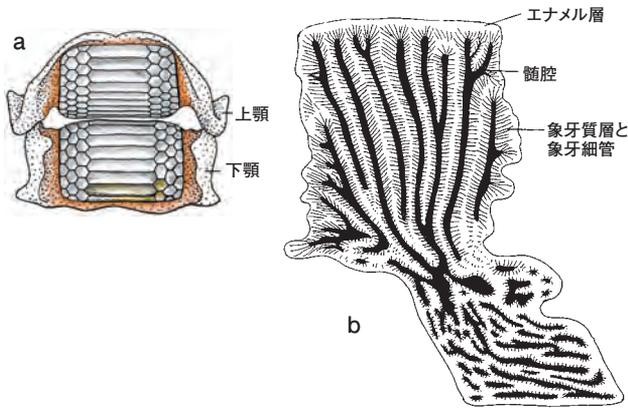


図30 トビエイの歯。aは開口部正面。上下の歯板が見える。下顎の歯板がやや大形。高さは20センチメートルほど。bは歯板縦断面。多くの歯髄腔は上方からの圧力をうまく吸収・拡散する機能を持つ(aはオウエン、bはレーゼによる)。

14. カスザメに近縁のノコギリザメ

日本の沿岸水域の浅海から水深800メートル程の所に、ノコギリザメと呼ばれる体長1.5メートルほどのサメが生息しています。伸長した吻部両側に、細かな突起がずらりと並んでいます。その様子が大工道具のノコギリにそっくりなことから、ノコギリザメと名づけられたのです。

ノコギリザメは吻部に生えている1対の長いヒゲと、吻部表面に分布する感覚器の助けを借りて、海底の泥中に潜む獲物を探します。獲物の所在を知ると、吻部を用いて泥を掘り起こし、小型の魚類・甲殻類・ゴカイ類を捕食します。吻部のノコギリは吻棘(ふんきょく)と呼ばれ、サメの体表に分布する楯鱗の特殊化したものです。

ノコギリザメはカスザメに近縁な種で、ノコギリザメ目という独立したグループに属しています。余談ですが、ノコギリザメの肉はカマボコの良い原料になるそうです。

次に、ノコギリザメの化石の話に移りましょう。レバノンの首都ベイルートから20キロメートルほど北上すると、サヘル・アルマという古い町に着きます。この町の近くにある約8500万年前の頁岩層より、1930年頃地元住民により、長い吻部を備えた奇妙な魚の化石が発見されました(図31)。当初、学者の間でノコギリエイの1種と考えられていたようです。

大英博物館の魚類化石の大家ウッドワード博士が1932年になって、問題の化石を詳しく調べ、ノコギリザメであるとの判定を下し、プリスティオフォルス・ツミデンスと命名しました。魚は全長50センチメートルほどあったと推定されています。レバノンから発見されたプリスティオフォルスは、世界最古のノコギリザメと目されています。化石は現在、大英博物館で大切に保管されています。

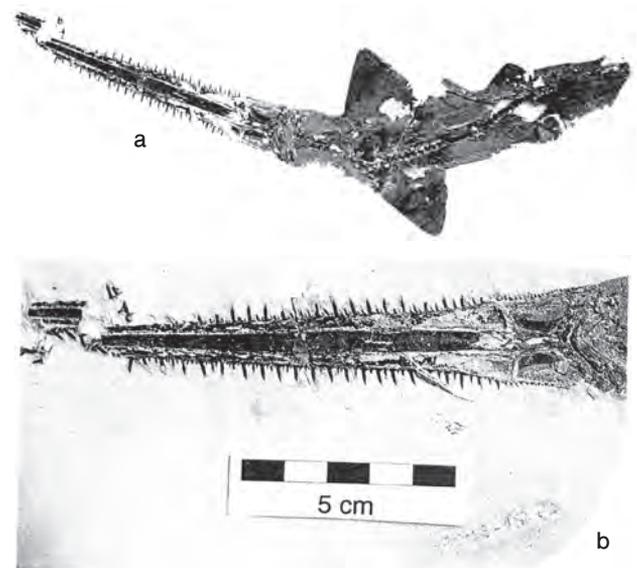


図31 レバノンのサヘル・アルマより発見された最古のノコギリザメ、プリスティオフォルス・ツミデンス。化石は約8500万年前の白亜紀後期の頁岩層より産出した。aは長大な吻部両側に棘(吻棘)を備えたプリスティオフォルス。体長50センチメートルと推定されている。bは吻部の拡大。吻棘の大きさが一様でないのがノコギリザメの特徴(aはガイほか、bはキリウエによる)。

15. 終わりに

サメのザラザラした楯鱗は、何と4億年以上も昔の甲冑魚の装甲板に由来しているのです。そして、私達の歯もまた楯鱗の構造そのものであることは、長い脊椎動物の進化史を、自身の体に秘めていると申せましょう。

鈍い金属光沢を帯びたメガロドンの歯を手にした時感じる、あのずっしりとした重さは、多くの海生哺乳類(クジラ類)の犠牲の上に成り立っているのです。

そのサメ類もフカヒレを得るためでしょうか、乱獲が祟って、最近その生息数が著しく減少しているそうです。皆さん、フカヒレスープを口に運ぶ際、この4億年以上に及ぶサメ類の歴史に思いを馳せて下さい。かく言う筆者も、そろそろフカヒレスープが食べたくなりました。この辺で筆を置くことにします。

有機薄膜太陽電池用 アクセプター材料の開発

Fullerene Derivatives as Acceptor Materials for Organic Photovoltaic Cells

ダイキン工業株式会社 化学研究開発センター 研究員 永井 隆文

Takabumi Nagai

Chemical R&D Center Daikin Industries, Ltd.

国立大学法人大阪大学 産業科学研究所 助教 辛川 誠

Makoto Karakawa (Assistant Professor)

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

1. はじめに

社会の持続的な発展を可能にするためには、地球温暖化対策- CO₂排出量の削減を達成する技術の開発が必須である。このような社会背景のもとに、次世代エネルギーデバイスとしての太陽電池が注目されている。しかしながら太陽電池の普及に至る最大の課題として、低コスト化が存在する。(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の太陽光発電ロードマップ(PV2030+)によれば、現在の太陽電池の発電コストは46円/kwhであり、火力発電のコスト7円/kwhと比較してかなり高い値となっている¹⁾。これに対して、効率アップおよび製造コスト削減へ向けた検討が行われるなか、化合物半導体などのシリコン以外の材料を用いた太陽電池も開発されている。また、さらなる低コスト化が期待

できる太陽電池として、有機太陽電池が注目されている。そのなかで、近年、効率が大きく向上し、実用化も期待されているのが有機薄膜太陽電池である²⁾。

図1に有機薄膜太陽電池の一般的なデバイス構造を示した。有機化合物のp型半導体(ドナー材料)およびn型半導体(アクセプター材料)から形成された活性層を電極で挟んだ構造であり、基板を除いた全体の厚さが数100nm程度の非常に薄いデバイスである。

このデバイスが発電する機構は以下の様に理解されている。透明電極側から光を受けると主にドナー材料が吸光して、これのHOMOからLUMOへの電子励起が起こる(励起子生成)。励起子が活性層内を拡散して行き、アクセプター材料との界面に到達したときに、電荷分離が起こる。その際には、ドナー材料のLUMOに存在する電子が、アクセプター材料のLUMOへ移動し、

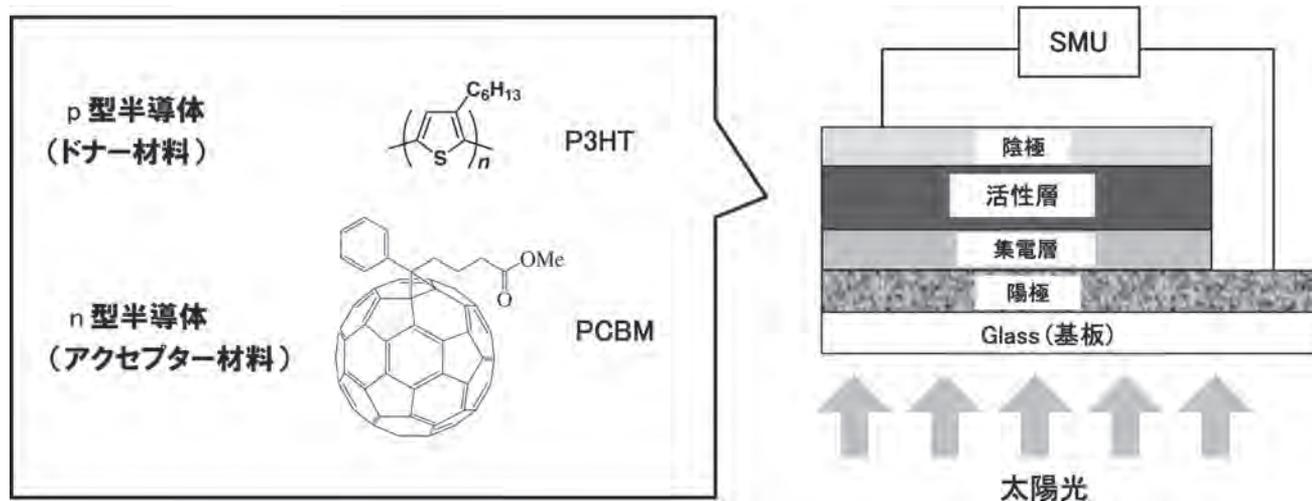


図1 有機薄膜太陽電池デバイス構造と代表的な有機半導体材料

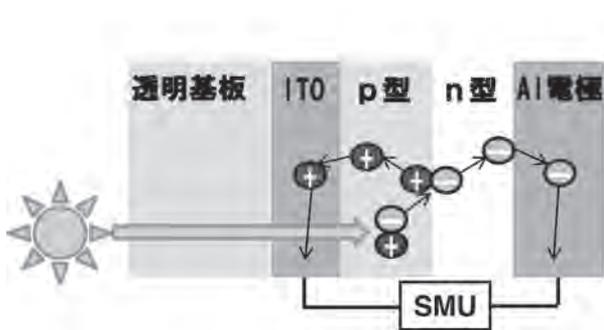
電子を提供したドナー材料分子にはホールが発生する。その後、電子はアクセプター材料分子間を、ホールはドナー材料分子間を移動して、それぞれ陰極および陽極に到達して電気エネルギーとして利用することができる(図2)。また、ここで発生する電圧は、ドナー材料のHOMOとアクセプター材料のLUMO間のエネルギー差に大きく影響されることが知られており、一般的にはこのエネルギー差が大きいほど、高い電圧が得られる。

このデバイスから得られる典型的な電流-電圧特性を図3に示した。素子のエネルギー変換効率(PCE)は、最大出力点での電流と電圧から成る出力電力で決まり、式で示したように、開放端電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、曲線因子(FF)から算出される。

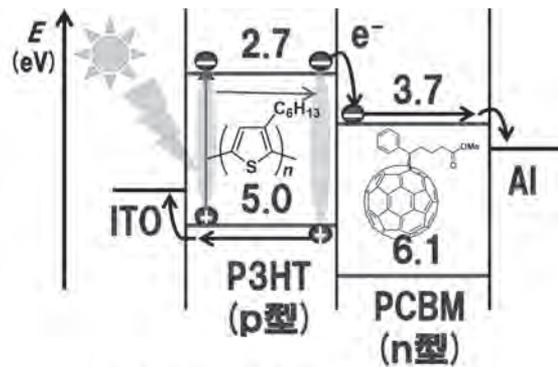
活性層を形成する材料(有機半導体)としては、低分子、高分子両方が検討されているが、現在実用化が見込まれているのは、高分子ドナー材料と、有機溶媒に可溶性なフルレネ誘導体の組み合わせである。こ

のような有機溶媒に可溶性な材料を用いることで、印刷プロセスで素子が作製できる。既存のシリコン製太陽電池とは異なり、高真空や高温の条件を用いない印刷プロセスを用いることで、非常に低コストで太陽電池が製造できると期待されている。さらには、樹脂製の基板を用いることで、薄くて軽いフレキシブルな大面積のデバイスが得られる可能性も見いだせる。このようなデバイスの特徴はシリコンなどの無機材料では形成できないものであり、有機デバイスならではの商品が提案されている。

一方で、実用にあたってエネルギー変換効率と耐久性の向上が強く求められている。エネルギー変換効率の向上に対しては、デバイス構成要素に関する多くの検討がなされ、最近では複数の企業および研究機関で10%を超える値が報告されている。このような目覚ましい変換効率向上には、デバイスの構成および構成材料の改良が大きく貢献している。具体的には、活性層

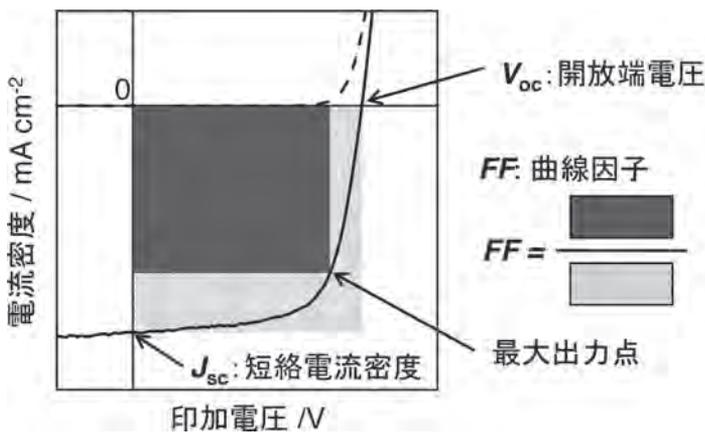


太陽電池の発電する仕組み



エネルギーダイヤグラム

図2 有機薄膜太陽電池の発電メカニズム



PCE: 変換効率 (%)

$$PCE = FF \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \times 100$$

P_{in} : 入射光エネルギー

図3 デバイスの電流電圧曲線とエネルギー変換効率値算出

の構成におけるバルクヘテロ接合構造(BHJ 図4)の採用やアニール方法の検討、またドナー材料として、利用波長域の拡大などの高機能を発現するナローバンドギャップポリマー(図5.PTB7で例示)³⁾の採用などが挙げられる。

ドナー材料において多くの材料が開発されている中で、アクセプター材料は初期よりフラレン誘導体であるPCBM([6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester: 図1参照、或いは[6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester)がほとんど唯一の候補材料として、有機薄膜太陽電池

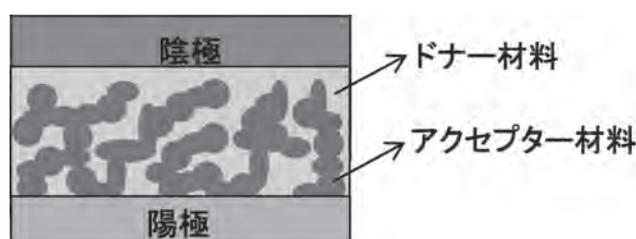


図4 バルクヘテロ接合(BHJ)

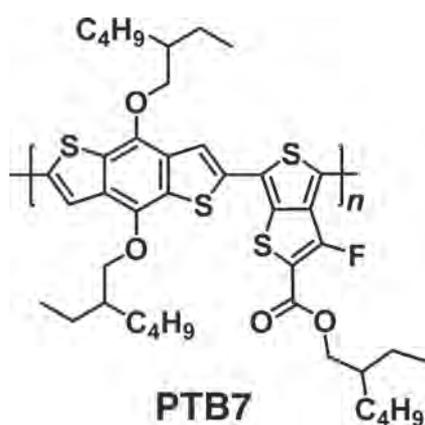


図5 ナローバンドギャップポリマー

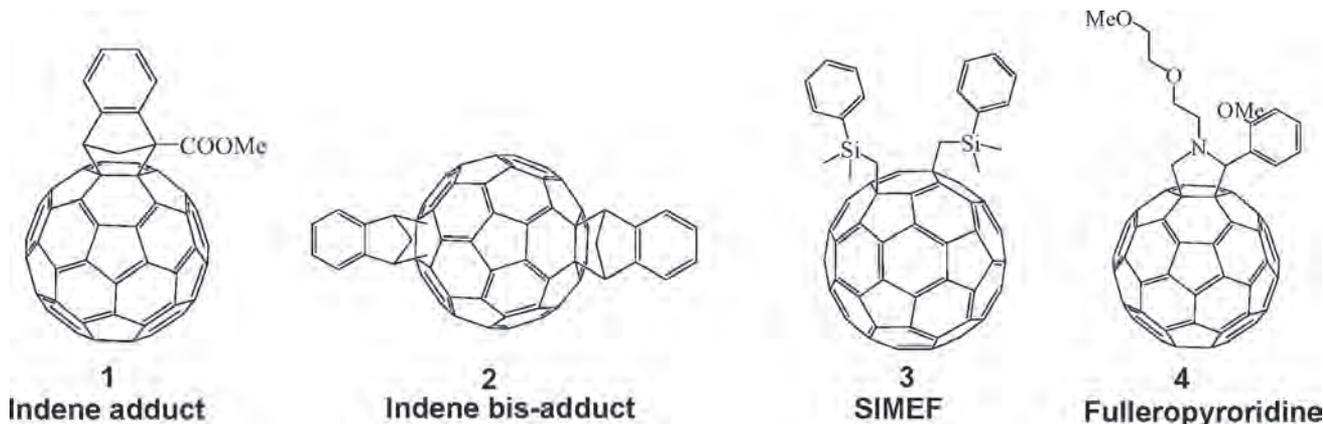


図6 非PCBMフラレン誘導体

の開発をリードしてきた⁴⁾。

このようなアクセプター材料候補の寡占状態に対して、製造方法、低出力電圧などのPCBMの課題点も指摘されている^{5),6)}。特に製造に関しては、フラレン二重結合へのカルベン付加とその後の熱異性化まで含めて多段階工程となり、今後の太陽電池普及を見越した、低コスト化に対応できる別途合成法の検討もあまり見受けられない⁷⁾。

PCBMの特性を超える新規アクセプター材料の開発検討も行われている⁸⁻¹⁰⁾。しかしながら、変換効率向上に有効なフラレン誘導体のLUMOレベルに関する考察がなされているものの¹¹⁾、これを実現できる有効な化合物構造に関する情報は発信されておらず、PCBMを変換効率で超えたという報告例は非常に限られている。近年の報告例を挙げれば、インデン付加フラレン誘導体(1)¹¹⁾、インデンビス付加体(2)¹²⁾、SIMEF(3)⁹⁾、*N*-ポリエーテル-2-フェニルピロリジン誘導体(4)¹³⁾などである(図6)。ビス付加体(2)はフラレン構造の共役系の変更により高いV_{oc}が発現でき、これによる変換効率の向上が期待されている¹²⁾。しかしながら、ナローバンドギャップポリマーを用いた素子では高い性能が得られないと報告されている¹⁴⁾。さらには、ビス付加体を選択的に合成する方法が確立できておらず、一方で異性体混合物を単一分離することは容易ではない。ナローバンドギャップポリマーを用いた高性能な素子の報告は、(1)のC70フラレン誘導体のみである¹¹⁾。

溶媒塗布が可能なフラレン誘導体の合成法に目を向けて観たときに、多段階を必要とするPCBM等のメタ

ノフラレン誘導体に対して、プラトール反応条件でアミノ酸とアルデヒドから1工程で合成可能なフレロピロリジン類は、合成が容易であるため多くの誘導体が合成され、また様々な応用検討がなされてきた¹⁵⁾。しかしながら、太陽電池用途での良好な性能の報告例は、*N*-ポリエーテル-2-フェニルフレロピロリジン誘導体(4)¹³⁾に限られていた。

2. 含フルオロアルキル基フラレン誘導体

我々は、このようなアクセプター材料の状況に対して、自社事業であるフッ素化合物の新規用途探索を前提に新規材料開発に着手した。

含フッ素フラレン誘導体に関しては、多フッ素化フラレン誘導体およびパーフルオロアルキル基含有フラレン誘導体が知られている。このうち、パーフルオロ

アルキル基含有フラレン誘導体(図7)は、産業技術総合研究所近松博士らから有機トランジスタへの応用において、高い電子移動度と耐酸素安定性を有することが報告されている(5)¹⁶⁾。また東京大学橋本教授らから、有機薄膜太陽電池のバッファー材料としての応用により、エネルギー変換効率が向上することが報告されている(6)¹⁷⁾。これらの機能発現に対して、分子内に長鎖のパーフルオロアルキル基を有することによる、分子の高い自己組織化能力が論じられている。

有機薄膜太陽電池においても、半導体材料が高い電荷移動度を有することは重要である。そこで、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として用いた時に、パーフルオロアルキル基の上記特性が有効に活用できる化合物の開発を検討した^{18),19)}。

検討したパーフルオロアルキル基を有するフラレン誘導体の構造および合成法を図8に示した。太陽電池

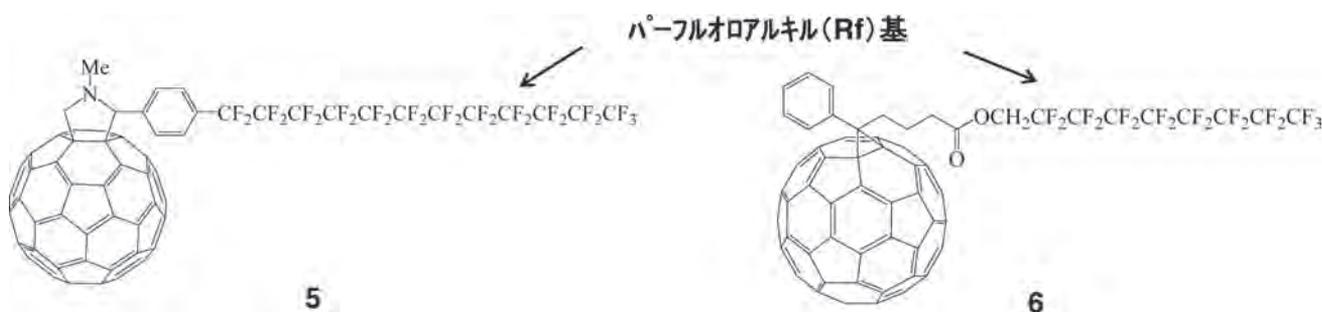


図7 含フッ素フラレン誘導体

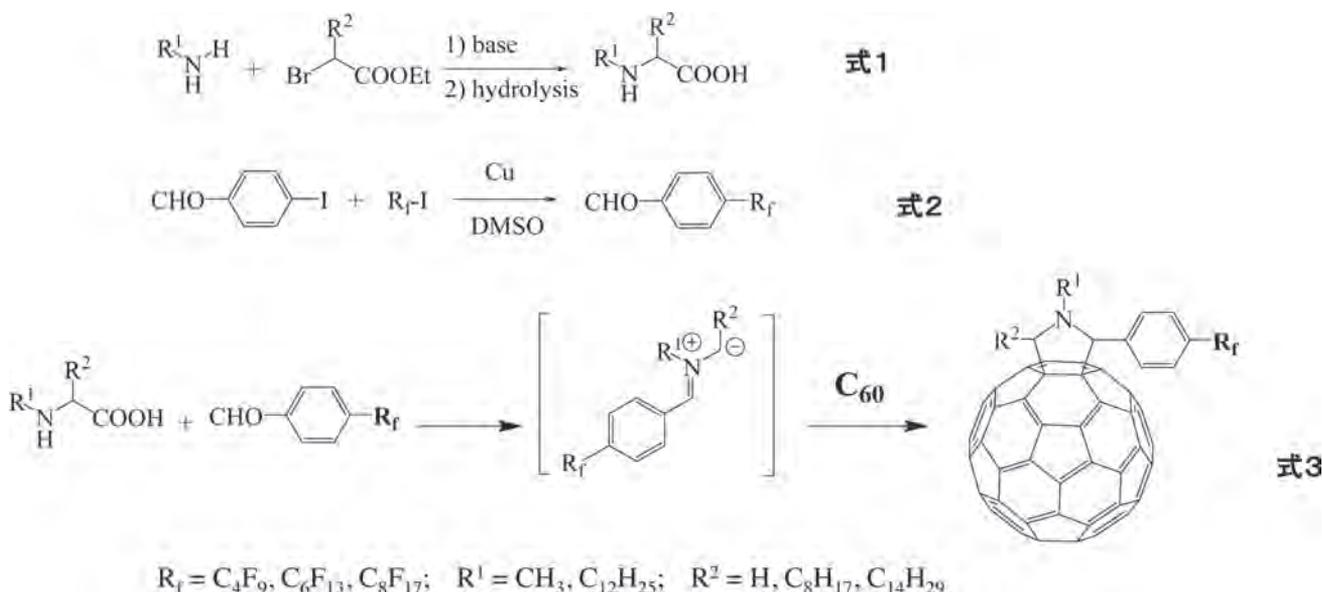


図8 パーフルオロアルキル(Rf)基含有フラレン誘導体合成

での使用にあたっては、ドナー材料とバルクヘテロ構造を形成できる適度な親和性が必要であるので、これを達成するために、パーフルオロアルキル基に加えて長鎖のアルキル基を導入した。また機能と構造の相関を明確にしなが、性能を調節することを狙って、導入するパーフルオロアルキル基は種々の鎖長(C₄, C₆, C₈)のものを選択した。

原料となる長鎖のアルキル基を有するアミノ酸は、ハロゲン化カルボン酸エステルへのアルキルアミンによるアミノ化と加水分解により行った(図8 式1)。一方で、パーフルオロアルキル基を有するベンズアルデヒドは、パーフ

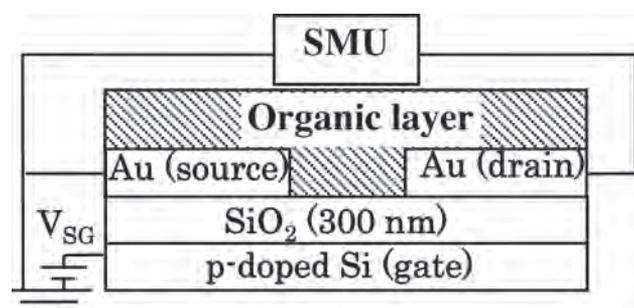


図9 有機トランジスタ構造

ルオロアルキルヨージドとヨードベンズアルデヒドとのウルマンカップリング(マクローリン法)により合成した(式2)。得られたフラーレン誘導体は、導入されたアルキル基に応じて有機溶媒への溶解度に差があるものの、どれも良好な溶解度が認められた。

これらフラーレン誘導体を、太陽電池評価の前に、有機電界効果トランジスタ(FET)に応用して基礎物性評価を行った(図9)。炭素数4のパーフルオロアルキル基でも良好な電子移動度(研究実施2009年当時、塗布型FETでの電子移動度の最高値は0.1cm²/Vsオーダーであり、10⁻³cm²/Vsオーダーであれば良好な値とされていた。)を発現した¹⁸⁾。さらには大気下駆動も確認でき、パーフルオロアルキル基由来の分子の自己組織化能力の高さが顕著に観られた(表1)¹⁹⁾。

次に、太陽電池性能を評価した(ドナー材料にはP3HTを用いた)。これらパーフルオロアルキル基の自己組織化能力は太陽電池においては、良い効果には繋がらなかった。有効なBHJ構造を形成できないためか、その変換効率は最高でも1%に届かなかった。またパーフルオロアルキル基が長いほど変換効率は低下した(表2)^{19),20)}。

表1 パーフルオロアルキル(Rf)基含有フラーレン誘導体のトランジスタ性能

Compound	R ¹	R ²	R _f	vacuum		air	
				μ (cm ² /Vs)	V _T (V)	μ (cm ² /Vs)	V _T (V)
7	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₄ F ₉	4x10 ⁻³	43	7x10 ⁻⁵	41
9	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₈ F ₁₇	3x10 ⁻³	31	3x10 ⁻⁵	43

表2 Rf基鎖長の有機薄膜太陽電池素子への影響(ドナー材料:P3HT)

Compounds	R ¹	R ²	R _f	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
7	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₄ F ₉	3.18	0.49	0.34	0.53
8	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₆ F ₁₃	2.27	0.33	0.31	0.23
9	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₈ F ₁₇	1.82	0.42	0.19	0.14
PC ₆₁ BM	-	-	-	7.40	0.59	0.50	2.18

3. N-フェニルフレロピロリジン誘導体

以上の結果から、太陽電池では、FETのような単一成分分子の凝集状態で機能発現が決まるわけではなく、ドナー材料-アクセプター材料それぞれの凝集体間の相互作用などが重要になることから、ピロリジン環に直接結合した置換基の構造や分子全体での構造に注目する必要性が有るとの結論に至った。そこで、一旦フッ素誘導体から離れて、ピロリジン環に導入する置換基の種類、数を考慮しながら、種々のフレロピロリジン誘導体合成を継続した。

図10にこれらの化合物の合成法を示した。原料が市販品では無い化合物10と11は、それぞれ反応式のようにアルデヒドおよびアミノ酸誘導体を合成してから、プラトール反応に付した。

表3に合成した化合物の太陽電池性能の結果をまとめた。特に際立った結果として、ピロリジン構造の窒素にフェニル基が置換した化合物(10、14-16)が、アルキル基が置換した化合物(11-13)より、有意に機能が高いことを見出し、ドナー材料としてP3HTを用いたデバ

イスで、PCBMの変換効率を若干超える数値を得ることができた。

これ以外にも、2位へ導入した置換基も機能に影響していることが判り、溶解度や出力電圧が若干変動することが判った。このような置換基効果の最適な組み合わせとして、1,2-ジフェニル誘導体(化合物14)と1-フェニル-2-ヘキシル誘導体(化合物15)に到達した。

デバイス作製条件を検討し続ける中で、化合物の精製法にも精通し、PTB7をドナー材料として用いたデバイスで、それぞれ7.3%、7.2%(同条件下のPCBMが7.0%)を実現している(表3、図11)²¹⁾。この数値はC60フラレン誘導体を用いたシングルセルでは最高のレベルにあり、かつ非PCBM誘導体では類を見ない性能であると自負している。本検討で得られた化合物の特徴として、電流値と電圧値がPCBMと比較して高めの数値が得られており、これが高い変換効率の発現に寄与している。

さらに、継続して置換基と性能の相関を検討する中で、置換位置、置換基種と電圧への影響なども見いだせている。

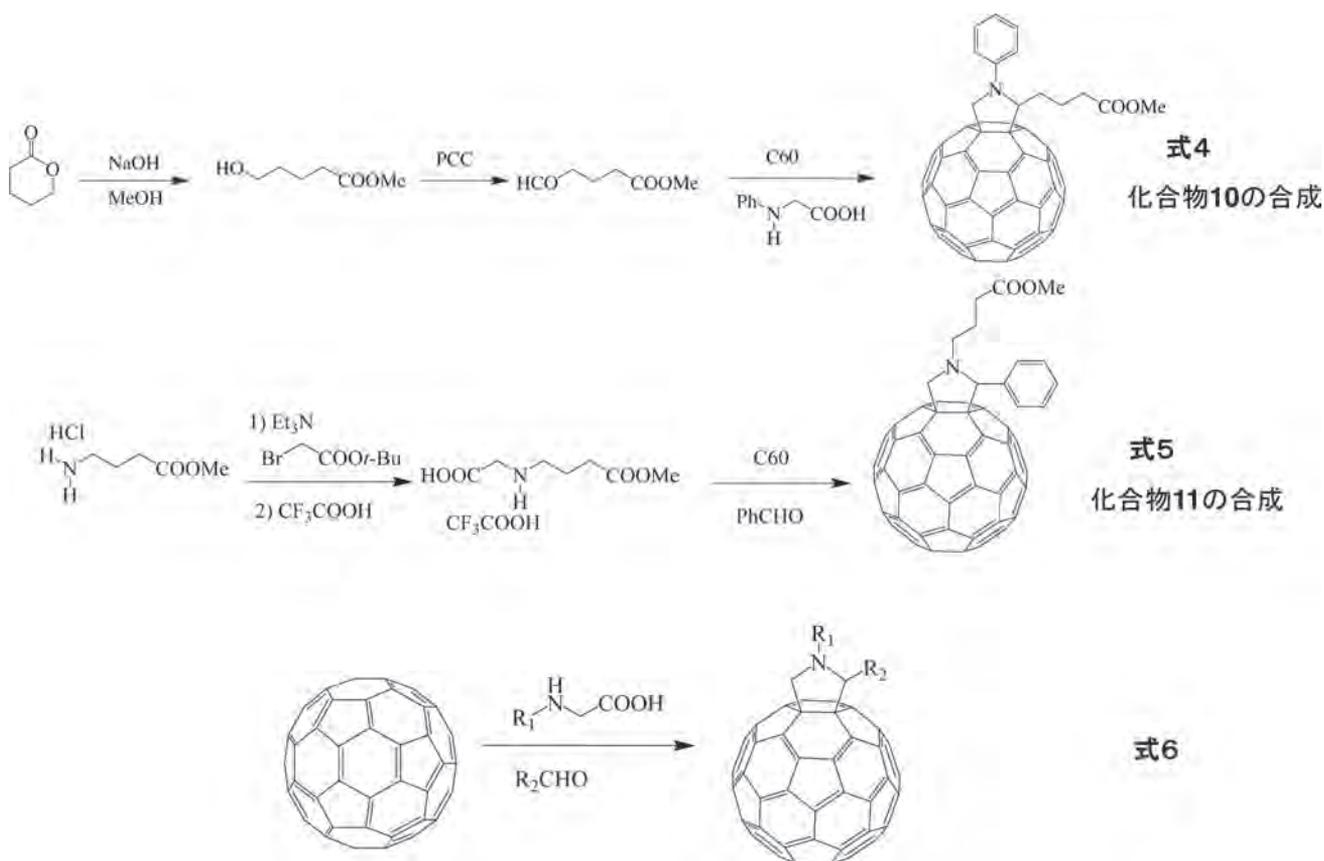


図10 フレロピロリジン誘導体合成

表3 導入置換基と有機薄膜太陽電池性能の相関(ドナー材料: a) P3HT; b) PTB7)

Compounds	R ¹	R ²	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE(%)
10 ^{a)}	Ph	-(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	7.56	0.53	0.46	1.83
11 ^{a)}	-(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	Ph	2.75	0.48	0.16	0.21
12 ^{a)}	C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	0.54	0.23	0.18	0.02
13 ^{a)}	C ₁₂ H ₂₅	H	1.23	0.27	0.25	0.08
14 ^{a)}	Ph	Ph	8.31	0.59	0.49	2.41
15 ^{a)}	Ph	C ₆ H ₁₃	8.31	0.58	0.49	2.39
16 ^{a)}	Ph	-CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃	7.06	0.65	0.51	2.34
PCBM ^{a)}	—	—	7.31	0.60	0.52	2.30
14 ^{b)}	Ph	Ph	15.48	0.75	0.63	7.34
15 ^{b)}	Ph	C ₆ H ₁₃	14.21	0.76	0.61	7.27
PCBM ^{b)}	—	—	14.29	0.74	0.67	7.03

4. 結語

これまでアクセプター材料はPCBMの1種類だけで、これに適合するドナー材料の開発で太陽電池の性能向上が図られてきた。今回の検討によりアクセプター材料の選択肢が広がったことで、ドナー材料を始め多くのデバイス材料が再検討され、より高機能なデバイスの出現を期待したい。本論の最初に述べたように、ピロリジン誘導体は、導入置換基の選択肢の広がりだけではなく、合成法が容易であるため、材料提供が容易なことも期待される。

参考文献

1) 太陽光発電ロードマップ(PV2030+)「2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)に関する見直し検討委員会」報告書. 2009年6月. 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構新エネルギー技術開発部.

2) a) 松尾豊. 有機薄膜太陽電池の科学. (株)化学同人. 2011.; b) 日本化学会編. 人工光合成と有機系太陽電池. (株)化学同人. 2010.

3) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Advanced Materials*. 2010, 22(20), E135-E138.

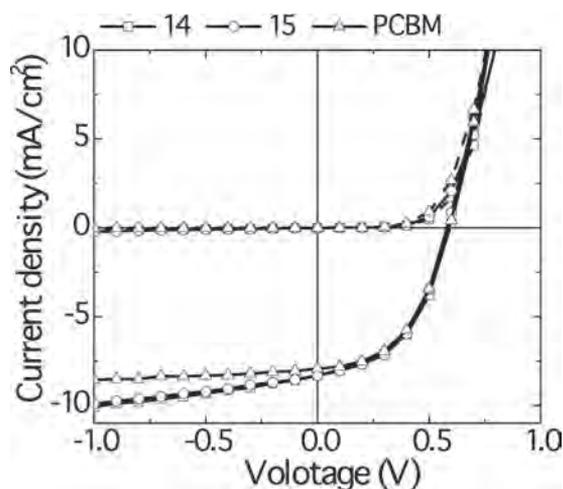
4) Hummle, J.C.; Knight, B.W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C.L. *J. Org. Chem.* 1995, 60(3), 532-538.

5) Valitov, M.I.; Romanova, I.P.; Gromchenko, A.A.; Shaikhutdinova, G.R.; Yakhvarov, D.G.; Bruevich, V.V.; Dyakov, V.A.; Sinyashin, O.G.; Paraschuk, D.Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2012, 103, 48-52.

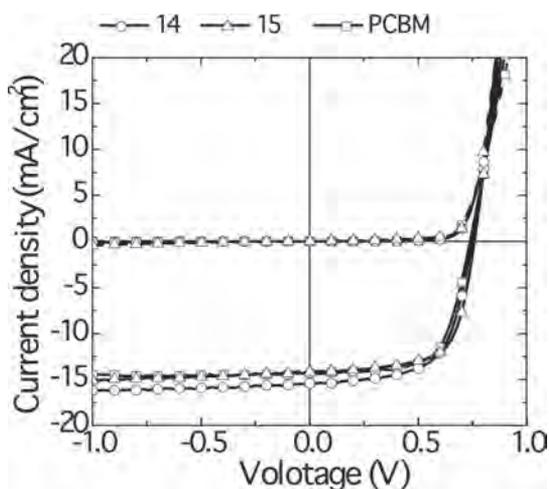
6) He, Y.; Shao, M.; Xiao, K.; Smith, S.C.; Hong, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2013, 118, 171-178.

7) Kumar, R.; Naqvi, S.; Gupta, N.; Chand, S. *RSC Adv*. 2014, 4, 15675-15677.

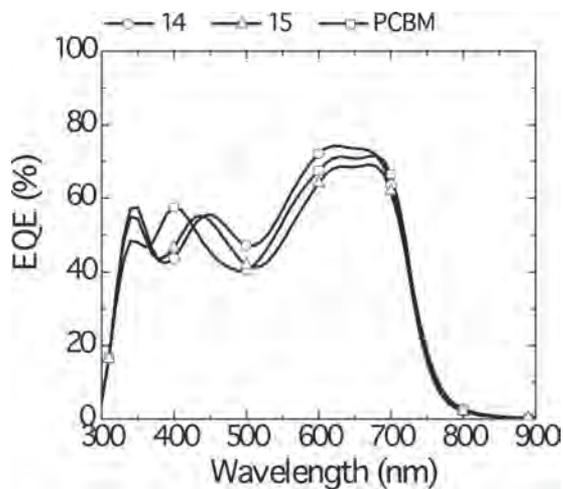
8) Troshin, P.A.; Khakina, E.A.; Egginger, M.; Goryachev, A.E.; Troyanov, S.I.; Fuchsbaue, A.; Peregodov, A.S.; Lyubovskaya, R.N.; Razumov, V.F.; Sariciftci, N.S. *ChemSusChem*. 2010, 3(3), 356-366.



①電流-電圧特性(ドナー材料:P3HT)



②電流-電圧特性(ドナー材料:PTB7)



③外部量子効率(ドナー材料:PTB7)

図11 太陽電池デバイスの電流-電圧特性及び外部量子効率

- 9) Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131(44), 16048-16050.
- 10) Moriwaki, K.; Matsumoto, F.; Takao, Y.; Shimizu, D.; Ohno, T. *Tetrahedron*. 2010, 66, 7316-7321.
- 11) He, Y.; You, J.; Dou, L.; Chen, C.C.; Richard, E.; Cha, K.C.; Wu, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Commun.* 2012, 48, 7616-7618.
- 12) He, Y.; Chen, H.Y.; Hou, J.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132(4), 1377-1382.
- 13) Matsumoto, K.; Hashimoto, K.; Kamo, M.; Uetani, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 9226-9230.
- 14) Hoke, E.T.; Vandewal, K.; Bartelt, J.A.; Mateker, W.R.; Douglas, J.D.; Noriega, R.; Graham, K.R.; Frechet, J.M.J.; Salleo, A.; McGehee, M.D. *Adv. Energy Mater.* 2013, 3 220-230.
- 15) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115(21), 9798-9799.
- 16) Chikamatsu, M.; Itakura, A.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K. *Chem. Mater.* 2008, 20(24) 7365-7367.
- 17) Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* 2008, 20, 2211-2216.
- 18) 近松真之. *現代化学*. 2009, 454, 17-21.
- 19) 足立健二, 永井隆文, 打越純一, 塚本健太郎, 大谷真輝, 森田瑞穂. 第34回フッ素化学討論会講演予稿集. 2010, O-04.
- 20) Karakawa, M.; Nagai, T.; Irita, T.; Adachi, K.; Ie, Y.; Aso, Y. *J. Fluorine Chem.* 2012, 144, 51-58.
- 21) 辛川誠, 永井隆文, 足達健二, 家裕隆, 安蘇芳雄. 第61回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集. 2014, 20a-E9-6.

最近のトピックス

小型容器用薬液供給装置 SCSシリーズ 関東化学エンジニアリング(株)

研究機関や学校の実験室、小規模工場施設等では、薬品を使った実験や研究、定量利用等に於いて、従来より薬品を小口供給する需要は多かったが、小量ボトルによる手作業等で小分けや充填を行う方法で何とか対処出来ていました。しかしながら、労働安全衛生法やOWAS法、OHSAS等により、手作業の総量規制等の動きが出てきています。また、高品位な研究・開発性能要求や、危険な薬品を取り扱う作業者の安全性等がより着目され、出来るだけ人間の手を煩わせる作業を避けられる自動供給化のニーズが高まりつつあります。

関東化学エンジニアリングは、高濃度・高純度な薬品を、品質をそのままに、安全に、正確に、必要な量を必要な場所にオンデマンドで送り届ける事が要求される半導体等の高品位電子デバイス製造業界に於いて、全自動薬品供給設備の研究/開発/設計/設置/メンテナンスを通じて、多品種の薬品を大小さまざまな形で供給するサービスを提供しております。

従来、全自動供給装置には専用の容器による薬品供給が一般的でありましたが、今回、ハンドキャリア用の少量容器をそのままセットできる簡易型の小型容器用薬液供給装置SCSシリーズが製品化されましたので、紹介させていただきます。

表1 小型容器用薬液供給装置の仕様 例

項目	種別	
	有機溶剤用 SCSシリーズModel-I	酸・アルカリ用 SCSシリーズModel-II
使用可能供給容器	5 ~ 20 [L]ボトル等	
薬品供給方式	ポンプ供給(脈動有)	
薬品供給操作	スイッチ操作による手動方式	
容器空検知	有り(残液重量感知方式)	
供給可能距離	装置から5M以内 (HEADは供給装置と同一高さ程度)	
筐体主材料	SUS304	PVC
配管/接液部材料	SUS316L-BA	PFA/PTFE
装置の種類	単純供給/定量供給/簡易希釈供給	
用力等 (ユーティリティ等)	排気(溶剤系)	排気(酸又はアルカリ系)
	電源(AC100V)/N ₂ ガス/ドライエア(CDA) <small>(*)供給薬品の品質により、N₂/CDAはいずれか1種でも可能</small>	
オプション	CO ₂ 自動消火器	FM認証(難燃)部材
	薬品用フィルタ/自動供給/脈動防止機構 /ワンタッチカブラ 他	

SCSシリーズは、ある程度装置を簡略化、特定することでコストを大幅に下げた設計となっていますが、必要に応じて、多くの薬品種や供給量に対応することが可能です。

表1に示す通り、薬品種としてはアルコール・シンナー等の有機溶剤と酸・アルカリ等の無機薬品を供給することができるものに大別されます。有機溶剤用(Model-I)には、接液部に低炭素ステンレス鋼チューブ、筐体に汎用ステンレス鋼材を使用し、無機薬品用(Model-II)には、主として接液部材にフッ素系樹脂、装置筐体にPVC(塩ビ)を使用し、高品位への対応を行っています。

図1のタイプのもは、任意のユースポイント(供給先)6か所へ、あらかじめ設定された量の薬品を、ボタン操作一つで安全に供給できるように設計されたもので、高濃度の強酸や強アルカリの供給に対応しています。ユースポイントの数や指定供給量等の変更が可能です。

図2に、最も一般的なSCSシリーズModel-IIのフローを示します。これは、ポンプを使用して薬品を送液するタイプですが、技術の進歩により、こういったポンプの心臓部であるペローズやダイアフラムにもPFAやPTFE等のフッ素樹脂製を使用し、耐薬品性を高めています。

薬品の荷姿(容器)や使用量に合わせて、送液方法を窒素加圧等に変更することも可能です。また、薬品が危険物指定品の場合等、指定数量によって法規制を受ける場合があり、防爆指定品の採用等も対応可能です。本製品により、薬品の自動供給を検討されているお客様の安全と安心に寄与できることを期待しています。



図1 SCSシリーズ 外観例

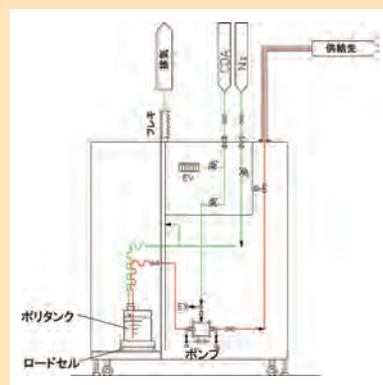


図2 SCSシリーズModel-IIフロー図