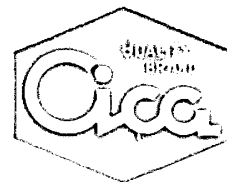


昭和四十二年十月一日 発行



1967 No. 4

(通巻第46号)

CHEMICAL TIMES

発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

物理的測定法による 有機化合物の構造解析法入門 (IV)	東京教育大学理学部 理学博士	大 橋 守.....	774
遺 伝 子 論 の 発 展 (II)	山形大学理学部 理学博士 遺伝学教室 助教授	中 沢 信 午.....	777
犯 罪 と 分 析 化 学 (IV)	科学警察研究所 医学博士 主任 研究 官	丹羽 口 徹 吉.....	782
工 業 分 析 化 学 随 説 (XVII) ₁	東北大学名誉教授 理学博士 茨城大学 教授 理学博士	加 藤 多 喜 雄 武 井 信 典.....	785

KANTO CHEMICAL CO., INC.

ケミカルタイムス編集委員会

物理的測定法による

有機化合物の構造解析法入門 (IV)

東京教育大学理学部 理学博士 大 橋 守

円二色性 (Circular dichroism)

前回に光学活性吸収帯を有する有機化合物の立体化学の研究に威力を発揮している旋光分散 (O.R.D.) についてのべた¹⁾。今回は旋光分散と密接に関係する円二色性 (C.D. と略記) についてかんたんに解説しよう。

前述のように旋光分散は平面偏光が立体的非対称な有機化合物分子を通過するさい、左右円偏光の間に速度の差が生じて偏光面が回転するという現象をとらえたものであるが、このとき左右円偏光の間に速度の差だけでなく、必ず吸収の差もみられるのであって円偏光はダ円偏光となる。この現象が円二色性 (C.D.) であり、最近自動記録円二色性測定装置が開発されて以来分子構造と結びついた C.D. の研究が活発になされている。旋光分散との関連をもうすこしくわしくのべると次ぎのようになる (図 1 参照)。今 x 方向に進行する平面偏光が光学活

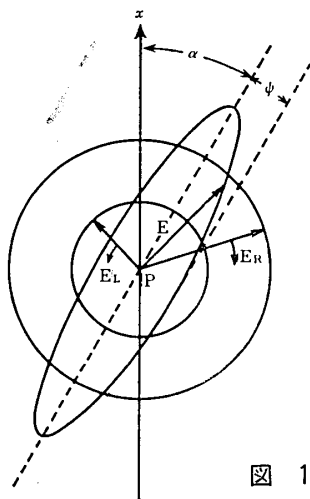


図 1

性吸収帯を有する有機分子の P 点にあるとする。このとき左右円偏光のベクトルをそれぞれ E_L , E_R とすれば、同時点において E_L , E_R の方向が x 軸に関して非対称となるのが速度の差であり、 E_R , E_L の長さが異なるのが吸収の差である。両者の合成ベクトルである E はもはや円を画かずダ円となる。このダ円の長軸方向と x 軸のなす角 (α) が旋光角であり、ダ円の長軸と短軸の正接がダ円率 (Ψ) と呼ばれ、左右円偏光の吸収係数を ϵ_L , ϵ_R とすれば次式で定義される分子ダ円率 $[\theta]$ で円二色性の大きさを表示する²⁾。

$$[\theta] = \frac{[\Psi] \cdot M}{100} = 3300(\epsilon_L - \epsilon_R) \quad (4.1)$$

注意すべきは O.R.D. を示す物質はすべて C.D. を示すのであるが実さいにみられるダ円性は小さいので光学活性吸収帯の近傍で始めて意味をもつようになる。前回 O.R.D. の項で詳述したコットン効果は旋光性と円二色性の複合現象であって、O.R.D. にコットン効果がみられる場合には必ず C.D. の極大となってあらわれ、かつ、紫外可視吸収極大波長と一致する。有機化学上 C.D. は O.R.D. と全く同様に取扱うことができ立体化学に対する O.R.D. の有用性は全くそのまま C.D. にも適用できるのである。

1. C.D. の表現法 (図 2 参照)

縦軸に分子ダ円率 $[\theta]$, 横軸に波長をとる。紫外可視吸収スペクトルの吸収極大, 極小, O.R.D. の山や谷と区別するために図 2 に示したよび名を用いる³⁾。

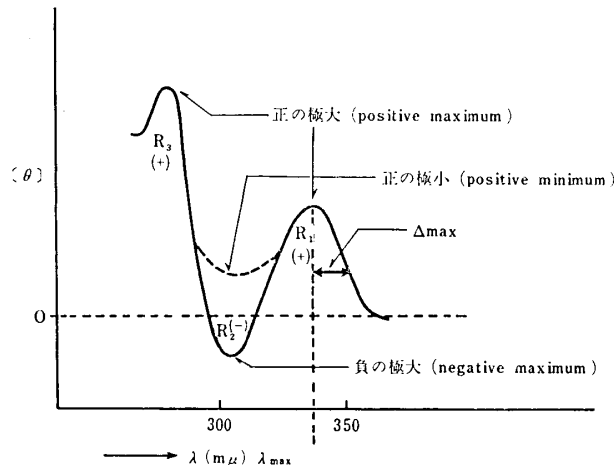


図 2

図 3 には 3 β -ヒドロキシコレスタン-5 α , 6-エプスルヒドの C.D., O.R.D. UV 曲線の同時図示法を示した⁴⁾。報文上の記録はつぎのようになる:

3 β -Hydroxycholestan-5 α , 6 α -episulfide (I, Fig 3).
C.D. in dioxane: C 1,700 (410-245m μ); $[\theta]_{315} O$,
 $[\theta]_{272} + 6680$, $[\theta]_{245} + 150$. O.R.D. in dioxane: C
0.212(410-250m μ); $[\phi]_{233} + 2450^\circ$, $[\phi]_{261} - 5330^\circ$

U. V. $\lambda_{max}^{dioxane}$ 264m μ (logt 1.96).

図 2 に示した C.D. の図は 3 ケの部分分子ダ円性 (旋

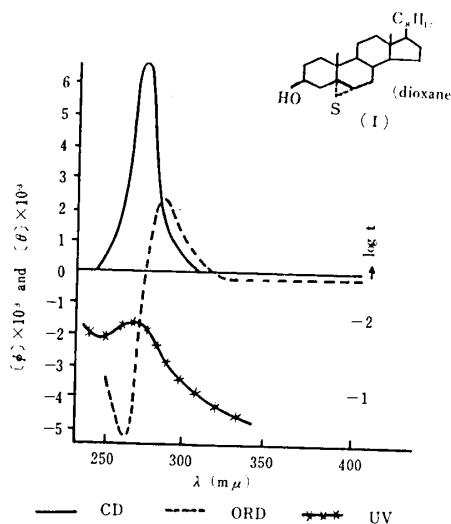


図 3

光強度 $R_1(+)$, $R_2(-)$, $R_3(+)$ の重なりである。

2. C. D. と O. R. D.

前述のように C. D. と O. R. D. は密接に関連するものであるがそれぞれの特徴は存在し、立体化学研究上どちらを用いるのがより有用であるかは自ら判断とする。第一に、O. R. D. では光学活性吸収帯の近傍でも他の光学活性遷移の寄与を必ずうけている。換言すれば分子全体の寄与をうけて背景曲線を形成し、単一の吸収帯にもとづく旋光性を明確に与えることはまれである。一方、C. D. は光学活性吸収帯にのみ関与するので背景曲線がなく、多数の遷移に関与するものであっても、各遷移にもとづく C. D. 曲線（ガウス曲線で近似される）の重畳として解析され、さらにその極大は光学活性吸収帯の吸収極大波長とほぼ一致する。したがって O. R. D. で強い背景曲線にかくされてしまっている光学活性吸収帯の確認や、弱い $n \rightarrow \pi^*$ 遷移にもとづく UV 吸収極大の判定などに C. D. は重要な寄与をおこなうことが多い。一方 C. D. は吸収帯近傍の分子構造が類似していれば類似した曲線となり、O. R. D. のように背景と重なった分子全体の影響を受けることがない。従って化合物の同定には O. R. D. が遙かに優っている。

第二は C. D. 曲線をガウス曲線と近似することにより、その極大値 $[\theta]_{\max}$ から旋光強度 R は次式 (4.2) で求められ⁵⁾、二種のコンホマーが平衡関係にある場合、その定量的解析が可能である点である。

$$R = 0.696 \times 10^{-42} \sqrt{\pi} [\theta]_{\max} \left(\frac{d_{\max}}{\lambda_{\max}} \right) \quad (4.2)$$

$d_{\max}$ は半値巾, $\lambda_{\max}$ は極大波長 (図 2 参照)

これら C. D. の特性を生かした研究を 2, 3 つぎに紹介しておく。

3. C. D. による光学活性吸収帯の確認

4 図, にユレスタン -1- オンの O. R. D. と C. D. 曲線⁶⁾を示した。O. R. D. で背景曲線にかくされたカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収が C. D. で明らかにコットン効果を有することが知られる。

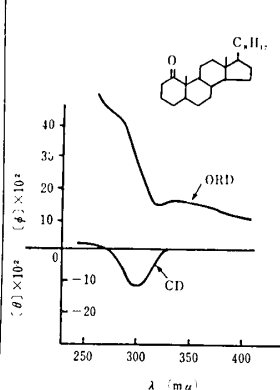


図 4

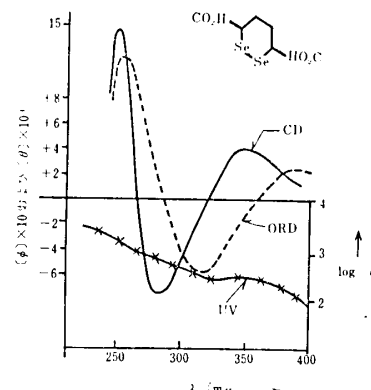


図 5

図 5 は (+)-1,2-diselenane-3,6-dicarboxylic acid の C. D., O. R. D., UV の図である⁷⁾。UV は巾広い吸収を示して吸収帯がいくつあるのかわからない。O. R. D. では、400 および 320 mμ 付近に山と谷を有する正のコットン効果曲線と、320 mμ 付近に谷を有し 250 mμ 付近に山を有する正のコットン効果の重なりのようにみえ、光学活性吸収帯は 2 ケと判別されるかもしれない。所が C. D. 曲線は極大を 351, 277, 249 mμ に有する 3 ケの吸収帯の存在を明確に示し、かつそのコットン効果の符号は +, -, +, ということを示す。同様な判別し難い複雑な UV 吸収, O. R. D. 曲線を示す基に、ニトリト (-ONO), ニトロ (-NO₂), ビフェニル, トリチオカルボネート $\left(\begin{smallmatrix} -S \\ S- \end{smallmatrix} \right) = S$, ジチオカルボネート $\left(\begin{smallmatrix} -S \\ -O \end{smallmatrix} \right) = S$, トリチオン $\left(\begin{smallmatrix} -S-S \\ S- \end{smallmatrix} \right) = S$, フタルイミド $\left(\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right) N-$ などがあり、C. D. の有用性が発揮されている。

4. 立体配座 (Ionformation) の解析

今 $I_a \rightleftharpoons I_b$ の平衡にある (+)-Trans-2chloro-5-methylcyclohexanone の EPA (エーテル 5, イソペンタン 5, エタノール 2 の混合溶媒) 溶液の C. D. の温度変化および溶媒変化をみると図 6 のようになる⁷⁾。一般に $a \rightleftharpoons b$ の平衡混合物の温度 T における旋光強度, R^T は, a, b の固有の旋光強度 R_a, R_b とその存在比 (モル分率 N_a, N_b) の積の和 (4.3) で示される。

$$R^T = N_a R_a + N_b R_b \quad (4.3)$$

ここで b を不安定立体異性体とし、Boltzmann 分布を

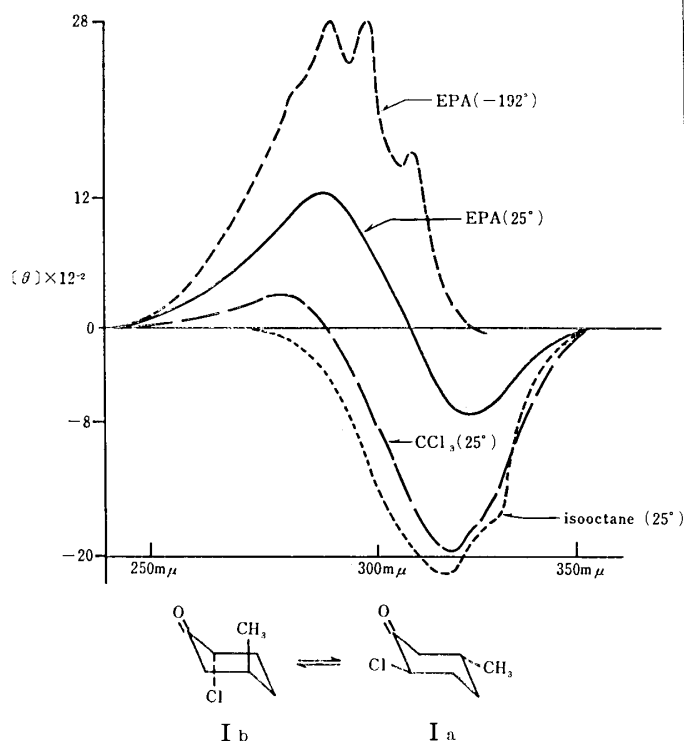


図 6

仮定すると (4.4) 式が導かれる。

$$R^T = (R_a - R_b) / [1 + e^{(-\Delta F / kT)}] + R_b \quad (4.4)$$

[N : Avogadro 数, k : Boltzmann 定数,

ΔF : a-b 間の自由エネルギー差]

I. の EPA 溶液で3種の温度 (25°, -29°, -74°C) の R^T を CD 曲線から求めると (4.5) をうる。

$$\left. \begin{aligned} R^{25^\circ} &= 0.445 \times 10^{-40} \\ R^{-29^\circ} &= 1.310 \times 10^{-40} \\ R^{-74^\circ} &= 1.872 \times 10^{-40} \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

この三種の R^T が $1/[1 + e^{(-\Delta F / kT)}]$ に関して直線関係になるような ΔF を求めると 1.72 kcal/mol の値をうる。直線の勾配 ($R_a - R_b$) から, $R_a = +2.32 \times 10^{-40}$, $R_b = -34.7 \times 10^{-40}$ CGS をうる。また温度 T における平衡定数 K は (4.6) で与えられる⁸⁾。

$$K = \frac{R_a - R^T}{R^T - R_b} \quad (4.6)$$

各溶媒についてこのような計算をおこなうと溶媒中での平衡の変化が追跡されより正確に各コンホマーの存在比が算出される。I の場合の結果を表 1 に示した。ORD, UV から求められた結果とよく一致し, より正確である。

表 1⁹⁾

溶 媒	$R^{25^\circ C} \times 10^{-40}$	I a の存在比 (%)		
		CD より	UV ($\pm 10\%$)	ORD ($\pm 10\%$) より
メタノール	+ 1.40	97 $\pm$ 2	100	99
ジオキサン	+ 0.89	96 $\pm$ 2	88	100
EPA	+ 0.42	95 $\pm$ 2	—	—
CCl ₄	- 1.21	90 $\pm$ 3	—	—
イソオクタン	- 1.87	89 $\pm$ 3	82	82

以上簡単に C. D. の現状の一端をのべた。ORD と共にますます立体化学分野への適用は拡大し, データーの蓄積とまって法則性の発見も続々とみられることだろう。磁場と結びつけ, Farady 効果により不整中心を有しない有機化合物の M. C. D. も実用への端緒についたようである⁹⁾, その将来の発展が益々期待される。

文 献

- 1) 大橋守, 本誌 45, No. 3, 762 (1967)
- 2) a) P. Crabbe "Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry" Holden-Day, San Francisco (1965)
- b) S. F. Mason "Optical Rotatory Power" Quart. Revs. 17, 20 (1963)
- c) L. Velluz, M. Legrand, M. Grosjean "Optical Circular Dichroism" Academic Press Inc., New York (1965)
- d) 鈴木真言, 化学の領域 18, 177 (1964)
- 3) C. Djerassi, E. Bunnenberg, Proc. Chem. Soc. 185 (1962)
- 4) C. Djerassi, H. Wolf, D. A. Lightner, E. Bunnenberg, K. Takeda, T. Komeno and K. Kuriyama, Tetrahedron 19, 1547 (1963)
- 5) C. Djerassi, "Optical Rotatory Dispersion" McGraw-Hill, New York, 1960, P. 165
- 6) C. Djerassi, Proc. Chem. Soc., 314 (1964)
- 7) K. M. Wellman, E. Bunnenberg and C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 85, 1870 (1963)
- 8) A. Moscovitz, K. Wellman and C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 85, 3515 (1963)
- 9) D. A. Schooley, E. Bunnenberg, C. Djerassi, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 53, 579 (1965)



の試薬

鹿 印

分析用検査用

試 薬

標 準 試 薬

輸 入 試 薬

(E・メルタ社外)

遺 伝 子 論 の 発 展 (II)

山形大学理学部 理学博士 中 沢 信 午
遺伝学教室 助教授

遺伝子説のあゆみ

メンデルの法則において、一つの優性遺伝子をA、これと対立する形質の劣性遺伝子をaとすると、配偶子(未受精の生殖細胞)はAまたはaを含み、両配偶子の接合によって生じた接合体(F_1)はAaのように遺伝子について二重になる。そしてこの F_1 の配偶子では再びAまたはaのいずれか一方を含み、それら配偶子の接合によって生ずる二代目の子孫 F_2 にはAA, Aa, aaという三様の組み合わせができる。そして、Aaのつくる配偶子はまたAまたはaを含み、さきと同様にして F_3 ができる。 F_3 では、したがってまたAA, Aa, aaの三様がある。しかも、この F_3 に生じたAA, aaなどは F_2 のAA, aaなどと何ら異なるところがない。このように、遺伝子はいわば化学における原子のようなもので、各種の遺伝子の組み合わせによって、いろいろの生物の形質が生ずること、原子の組み合わせから各種の物質ができるのと似ている、つまり遺伝子は粒子であり、より小さく分割すると遺伝子のはたらきを失ってしまう、というべきか、とにかく雑種をつくることによって分割されないままに結合分離するのである。これは、雑種をつくった遺伝子が汚染されないという上の事例によって理解されるであろう。こういう立場で遺伝子を論ずるのが「粒子遺伝学」ともよばれ、メンデルに発する正統的な流れである。

だが、かつて粒子遺伝学はソビエトの学者 Lysenko を中心とする一派によって強く反対され、日本でも第二次大戦後しばらくの間はこの論争が学界をにぎわした。Lysenkoによると、環境によって変異して生じた形質が遺伝する場合があることから、遺伝子のように自律性をもった粒子が遺伝を支配するのではなく、生物個体の総合的な生理活動が生殖細胞を与え、それが親と似た形質の発現にみちびく、遺伝子のような目的論的、神秘的なものは絶対に許さない。メンデル派はドイツのナチズム的、反動的学説であるとして、遺伝子説を支持する学者を追放した。しかし、後になってその不正確と誤点が指摘され、今日では Lysenko 派が反対に追放されてしまった。それは、遺伝子の正体がDNAであると判明し、DNAからタンパク質の合成に至るメカニズムが解明され、これに対する Lysenko 説はあまりに無力であったから

であろう。

遺伝子が染色体の上にあるとすると、メンデルの法則はうまく説明される。染色体は普通の場合に体細胞では相同なものが1対ずつ、つまり $2n$ 個だけあり、配偶子ができるときには分離して n 個に還元される。この事実はまさに染色体の行動とメンデルの法則が平行していることを示す。ここに着目して遺伝子が染色体の中に存在することを確かめたのは主としてアメリカの動物学者 Morgan であった。

Morgan がどうしてこの研究をはじめたか、それには面白い話がある。彼は1866年マサチューセッツに生まれ、のちにコロンビア大学教授となったが、はじめはペンシルバニアの田舎にあるプリンマー女子大の助教授で、もっぱらカエルの発生などを研究していた。それは1891~1904年にわたる13年間である。ちょうど日本の津田塾大学の創立者として有名な津田梅子が二度目のアメリカ留学で、このプリンマー女子大の Morgan の研究室に入り、*Rana temporaria* というカエルの卵の発生軸の研究を Morgan と共同で行なった。この話は日本ではあまり広く知られていないが、これは立派な論文³⁾として発表されている。そうした Morgan は生物の発生について、いつも一つの思案をしていた。それは“カエルの子がなぜカエルになるか?”ということであった。これを解明する方法として、いわゆる実験発生学をやったのだが、どうしてもその問題は解けない。それで彼は思い切って一大飛躍をこころみ、“カエルの卵はカエルの遺伝子をもっているからカエルになるのだ”——とした。そして、遺伝子の正体が何であり、どうしてカエルとして発育するかは別の問題とし、さしあたって、どれだけの種類の遺伝子が、細胞のどこに存在するかをしらべてみることになった。しかも、この目的には、カエルよりも一生が短かくて、くり返して多くの実験のできるショウジョウバエ *Drosophila* が絶好の研究材料だ、というわけで、あっさりと発生学から遺伝学へ転身した。これが大当たりとなったのである。

のちにコロンビア大学へ、つづいて1928年にカリフォルニア工科大学の生物学部門へ転任し、豊富な研究費と大きな設備と多くの協力者によって、遺伝子説を大成した。研究成果はこうである。おなじ染色体に含まれる遺伝子は互いに連なっているから、行動を共にし、相

関連して形質の発現にあずかる。いわゆるリンケージ現象である。そこでまず、どの染色体にどれだけの遺伝子が含まれているかがわかる。つぎに、この染色体が何かの原因で切れることによって、リンケージが破れる。このようなリンケージの破壊は、二つの遺伝子の間の距離が遠いほど、その間で染色体の切断によっておこりやすいから、その事故発生率をしらべれば遺伝子と遺伝子との相対的な距離が知られる。こうして、多くの遺伝子がどの染色体のどの位置に存在するかを示す染色体地図が作成されるようになった。しかも唾液腺にみられる巨大染色体については、一つ一つの遺伝子の位置を顕微鏡下に横のしま模様として見ることでさえできることが判明した。こうなると遺伝子はすでに単なる仮空のものではなく、物質的な基礎をもつものとなった。この成果に対してノーベル賞があたえられたのは1933年であった。

だが、いぜんとして、カエルの子がなぜカエルになるかはわからなかった。発生学から遺伝学への Morgan の転身は発生学者たちにとって面白からぬものであったかもしれない。なぜなら、発生学では一步一步と時間によって生物体が発生生長するメカニズムを解析しているに対して、遺伝学では単にすべてを遺伝子というものに帰してしまっ、深く探求しないように見られるかもしれないからである。いわば、自然の分析的研究をさけて、すべてが神様のせいだとして満足するようなものだからである。それゆえか、発生学で一生をつらぬいた学者 Child は、ことごとく Morgan と意見が対立したという。この話はいつか日本を訪れた Morgan の弟子 Curt Stern からきいたものである。

さて遺伝子が物質だとすると、それを何かの方法で変成させれば、それによって別の遺伝子が生じ、その結果として生物の形質にも変化がおこるはずである。こういう点から Muller はおもに X 線を用いて人為突然変異を研究した。かれはコロンビア大学を卒業し、一時はモスクワの遺伝学研究所員となったが、Lysenko と大論争してソビエトを去り、アメリカへもどってインディアナ大学教授となった。やはりショウジョウバエを研究材料とし、多くの X 線処理による突然変異から、染色体上の遺伝子の位置をくわしくしらべ、また今日の放射線生物学の基礎をつくった。1946年のノーベル生理医学賞は彼にあたえられた。

こうして遺伝子は今や物質として目の前にせまった。つぎの問題は、それがどういう物質であり、どういう操作で生物の発生生長にあずかるかである。

遺伝子説の進歩にともなって、もう一つ見のがせないのは生理遺伝学の興隆であろう。この分野でとくに著名なはたらきをしたのは Richard Goldschmidt (1878~1958年) である。ユダヤ系のドイツ人で、1900年ハイ

デルベルク大学を卒業、のちカイザー・ウィルヘルム研究所に入り、1921年に所長となった。飛ぶ鳥を落とす勢のあった彼だが、ヒットラーに追われてアメリカへ逃れ、カリフォルニア大学教授として活動、日本へも来たことがある。彼はコン虫類のマイマイガの性の決定を研究し、遺伝子が酵素を生成して、それが性ホルモンの量を調節すると考えた。そこで細胞内の酵素の活性を温度によって人工的にコントロールし、おなじ遺伝子をもちながら酵素反応の変化による生理的不調和を生ずると形質にも異変があらわれることを何回も実験した。

一歩進んで、遺伝子が酵素の生成に役割を演ずるということを見出し、生理遺伝学をさらに発展させたのはカリフォルニア工科大学の Beadle 一派である。Beadle はネブラスカ大学を卒業、Morgan に師事してショウジョウバエを研究したが、何といっても彼の大きな業績はアカパンカビ *Neurospora* の研究にかかっている。その結論は一つの遺伝子が種類の酵素をつくる作用をもつことである。

たとえば、正常のアカパンカビの細胞では、システインからシスタチオンを生じ、さらにそれからメチオニンとなる。この反応は独自の酵素によって支配され、その酵素をもつか否かはカビの遺伝子の種類によって決まる。したがって遺伝的にシステインからシスタチオンをつくれないカビは、メチオニンを生ずることもない。ところが、そういうカビに人為的にシスタチオンを与えると、こんどはメチオニンを生ずる。つまりこのカビは単にシステインからシスタチオンへの変化を媒介する酵素をもたないという点だけで遺伝的独自性をもち、1遺伝子は1酵素の生産にあずかることがよく分かる。この研究を共同して行なった Beadle, Tatum, Lederberg の三名には 1958 年にノーベル賞がおくられた。

これとならんで、もう一つのすばらしい研究は鎌型赤血球貧血症についてであろう。この病気は完全に遺伝的で、とくに熱帯アフリカの黒人、アメリカ黒人などに固有である。赤血球に半月形の異常が生じ、溶血して死をまねきやすい。正常の赤血球と鎌型赤血球との根本的な差異として、その中に含まれるヘモグロビンの β -鎖の第6番目のアミノ酸が、正常ではグルタミン酸であるに対して、鎌型赤血球ではバリンになっている。単にそれだけにすぎない。 β -鎖のアミノ酸は146個であるが、そのうちのただ一つのアミノ酸がこのように変わっただけでこの貧血症になる。さてこの病気は遺伝的だから、この場合の遺伝子のたはらきは146個のアミノ酸の配列において、ただ1個のアミノ酸を置き換えるだけにその独自性をもつわけである。いいかえれば、一つの遺伝子は一つのタン白質の型をきめるのがこれでわかる。

ではどういう仕くみで遺伝子はタン白質の合成にあず

かるか、という問題がここにクローズ・アップしてくる。タン白質の型とは、その分子構造にほかならない。とすると、遺伝の問題は根元的には分子構造から理解されるべきだ。ここから分子遺伝学が生まれてくる。

1956~7年にシカゴ大学で開かれた分子遺伝学シンポジウム、つづいて1958年に創刊された雑誌“Journal of Molecular Biology”，それからぞくぞくと分子遺伝学に関する研究と発表が台頭し、今日の遺伝学の中心問題はほとんどすべて分子レベルで語られる時代となった。

染色体がつねに DNA (deoxyribonucleic acid) を含むこと、その量は一つの体内では全細胞についてひとしいこと、ただ配偶子細胞では DNA が半量、反対に倍数体細胞では倍量であること、巨大染色体上の遺伝子の位置に相当するところには DNA がみられることなどは、遺伝子の正体が DNA であることを立証するデータにはかならない。また生物の種類が異なればその DNA を構成する塩基(グアニン、シトシン、チミン、アデニン)の量比が異なり、おなじ生物では、後天的に形質が変異しても DNA のそうした構成はかわらないなども重要な事実である。そうした DNA の一般的構造は化学人にとって今さら申すまでもなく、4種のヌクレオチッドが一次的に多数連なって生じた2本のストランドがラセン状に巻いたもので、これを引き伸ばすと人の細胞1個の全遺伝子の長さは1.5mぐらいにおよぶが、巻くことによって直径 $\frac{2}{1000}$ mm ぐらいの核におさまっている。

こういう DNA から、いかにしてタン白質が生ずるかという、これまた化学人のあいだではすでに常識化している。そのあらすじはこうである。DNA をつくっている2本のストランドは、それぞれの塩基配列が相補的で、A (アラニン) に対しては T (チミン)、C (シトシン) に対しては G (グアニン) が水素結合によって向いあって配置する。たとえば一方のストランドの一部の塩基配列が—ATCCG—であるとすれば、もう一方のストランドの同一部分では—TAGGC—となっている。そういう DNA の一方のストランドの塩基の配列順序を鋳型として、やはり塩基配列が相補的な別の核酸 RNA (ribonucleic acid) が DNA のその場所に合成される。ただし塩基 T のかわりにこんどは U (ウラシル) が RNA にとりこまれる。それゆえ、上にかかげた前者のストランドから RNA が生じたとすると、その部分の構造は—UAGGC—となる。RNA は1本のストランドからなる。こうして合成された RNA は DNA をネガとするとポジに相当する。つまりこの RNA は遺伝子の分子構造を反映し、遺伝子の特性をになうものであるから、これを特にメッセンジャー RNA (m-RNA) とよんでいる。これが染色体上の DNA の部分で生じ、そこから放出されていくありさまはパフ (puff) 現象とし

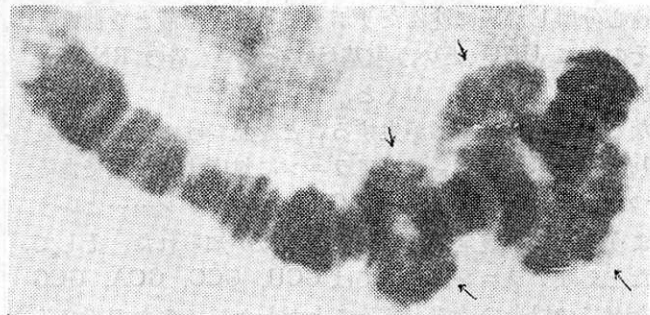


図2 ユスリカの幼虫唾腺巨大染色体のしま模様と2個のパフ(矢印)⁸⁾

て顕微鏡下に見ることができる。生じた m-RNA は核から出て細胞質中に分散する粒子リボソームの表面に吸着される。この場合、リボソームは数個が集まって一つの m-RNA を吸着する。

一方において、酸溶性の低分子の RNA が細胞質中にあり、これをトランスファー RNA (t-RNA) とよんでいる。t-RNA は1本のストランドが曲って2本の腕をなし、たがいによじれている。この RNA の独自性はその折れ曲った部分にある3個の塩基の組み合わせで、それに特異的に対応したアミノ酸が他端に結合する。これに先きだつてアミノ酸は ATP によって活性化されなければならない。それで、たとえばアラニンは CGA という塩基組みをもつ t-RNA に結びついて運ばれ、この t-RNA がメッセンジャー RNA の GCU という塩基組みと相補的に配列する。この方法でメッセンジャー RNA の末端からつぎつぎとアミノ酸がならび、たがいにペプチッド結合して、一つのタン白質の一次構造ができあがる。塩基が3個で1組となって1個のアミノ酸に対応するということは、メッセンジャー RNA が300個の塩基をもっていれば、それから生ずるタン白質は100個のアミノ酸からなるということである。これが解明されるには簡単な論理から思考がすすめられ、実験によって確かめられた。その最初の功績は物理学者 Gamow にある。まず、わずか4種の塩基 A, G, C, U が20種のアミノ酸に対して特異な情報となりうるためにはどういう状態が必要かである。もし1個の塩基が1種の情報に対応するならば、情報は4種しかない。また2個の塩基が AU, GC, ……のように組みとなっておのおの1個の情報となるならば、 $4 \times 4 = 16$ 種の情報をつくりうるが、20種のアミノ酸に対してはなお足りない。つぎに3個の塩基がひと組となれば $4 \times 4 \times 4 = 64$ 種の情報ができ、アミノ酸の種類に対しては十分であるが、多すぎて、おなじアミノ酸についていく通りもの塩基組みがあることになる。じじつその通りで、これは Nirenberg⁹⁾

らによって実験的に確かめられた。大腸菌を破碎して超遠心分離し、底に沈んだリボソームと上澄液とを混合し、その中に UUU という塩基だけをもつ人造の RNA を加えて特定の条件におくと、フェニルアラニンだけからなるポリペプチッドが生ずることを見つけた、いいかえれば、UUU はフェニルアラニンに対応する情報である。つづいて UCU がセリン、CUC はロイシン……というようにアミノ酸全部についての情報が知られた。そして、たとえばアラニンについては GCU, GCC, GCA, GCG など二つ以上の情報もあることがわかってきたのである。

この一連の化学合成に関連して、核酸のスクレオチドの研究では英国の Tod が 1957年に、DNA の分子構造についてはアメリカの Watson とイギリスの Crick と Wilkins が 1962 年に、RNA の生合成についてはアメリカの Ochoa と Kornberg が 1959年に、それぞれノーベル賞を受けた。

こういうメカニズムで DNA → RNA → タン白質の順に合成が進むとすると、生じたタン白分子はメッセンジャー RNA の構造をなす塩基配列と相補的な構造をもち、またメッセンジャー RNA は DNA の塩基配列と相補的な構造をもつから、結局、タン白質は DNA つまり遺伝子の構造を反映していることになる。とすると、逆にいえば、一つの遺伝子は一つのタン白質の構造決定のはたらきをなすことになる。タン白質の大部分は酵素であるから、いいかえれば 1 遺伝子は 1 酵素の生産にあずかることがここからも理解される。

遺伝子と酵素との関係については大阪大学の吉川秀男らの研究においてもすぐれたものがある。たとえばショウジョウバエの正常のものはトリプトファン→キヌレニン→3-ヒドロキシキヌレニン→色素(キサントマチン)の順で合成が進行し、眼の色が赤く発現する。ところがパーミリオンと称する突然変異ではトリプトファン→キヌレニンの変化をもたらず酵素がないために眼の色は独自の紅色となる。またスカーレットと称する他の突然変異では 3-ヒドロキシキヌレニンからキサントマチンへの変化を媒介する酵素がないために、眼は別の紅色になる。これらの酵素の生成はいずれも対応する遺伝子によって支配されている⁵⁾。

酵素の特異性はその分子構造にあるから、遺伝子と酵素の分子構造決定との関係が重要なテーマとなり、ここからも今日の分子遺伝学が展開することとなった。

オペロン説と細胞分化

パスツール研究所の Lwoff, Jacob, Mond の三名は大腸菌におけるタン白質合成の研究から Operon 説を打ち出し、それによって 1965 年にノーベル賞を受けた。その大要はこうである。まず遺伝子に 3 種がある。タン

白質の構造を決定する構造遺伝子、その遺伝子のはたらきを作動させる作動遺伝子、そして作動遺伝子の活動をさまたげる調節遺伝子である。特定の構造遺伝子は特定の作動遺伝子と接して存在するので、両者をあわせてオペロンという。一つのオペロンには一つの作動遺伝子と、それによって作動を受ける 2~3 個の構造遺伝子があり、それらは同時に活動して、それぞれの構造に対応するタン白質をつくる。一つの構造遺伝子から生じた酵素は、基質にはたらいて酵素反応をすすめ、その生成物がいろいろの作用をする。たとえばそれが他の位置にある調節遺伝子から生じた物質(リプレッサー)と結合してそれを不活性化し、その結果あらたに別のオペロンが作動しはじめ、別の酵素が生成する。これは誘導である。あるいは反対に生成物が調節遺伝子を活性化して、ある酵素の生成をさし止めることもある。たとえば大腸菌の培地にガラクトシドが存在しないかぎり菌体内にガラクトシダーゼはほとんど生成しない、しかしガラクトシドを加えると、あらたに多量のガラクトシダーゼが生ずる。これは誘導である。これと反対に、やはり大腸菌ではシキミ酸-5-リン酸→アントラニル酸→アントラニル・リプロチド→インドールグリセロリン酸→トリプトファンの順序でトリプトファンが合成され、矢印の部分はそれぞれの酵素によって進められる。この場合、最終産物であるトリプトファンをある量加えると、これら各酵素の合成がストップし、したがってトリプトファンも生じない。また培地からトリプトファンを除けば、再び酵素が合成され、トリプトファンもできる。しかもこれは、すでに存在する酵素の活性がトリプトファンで阻害されるのではなく、酵素の合成そのものを阻害する点で意味がある。

こうして細胞内における物質合成の遺伝子的調節がきらかになってくると、同一の遺伝子群をもつ二つの細胞に別々の物質が合成される“分化”の解明がここからなされると期待され、にわかに細胞分化と遺伝子活性の関係が脚光をあびてきたのは数年前であった⁷⁾。

一つの生体内で、各細胞ごとに異なる合成が進行し、それによって細胞は空間的に分化する。その原因は本質的には細胞によって異なる遺伝子が活動するからであり、つまりは染色体の異なる位置にパフ(前述)がおきるからである。これを実際に顕微鏡下に示したのが Beermann である。たとえばユスリカ(*Chironomus*)の幼虫の唾腺染色体をトルイジン・ブルーで染めると、パフの部分でメタクロマジーをおこして美しく染色する。しかもこのパフは幼虫の発育段階に応じて、独自の染色体の独自の位置にあらわれ、時間的に異なる遺伝子が活動していることをよく示している。またおなじ幼虫の体内でも、器官に応じて独自のパフが見られる。そしてさらに、パフを誘導する物質が発見された。それは ecdyson とよば

れるもので、 $C_{27}H_{44}O_6$ 、ステロイド核をもつ平板状の大きなサイクリック構造を示す(図3)。これを純粋分離

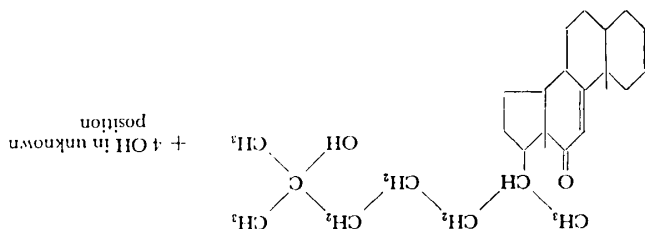


図3 ecdysone⁶⁾

した Butenandt & Karlson⁶⁾ によると、カイコのサナギ 500 Kg からわずか 25 mg しか抽出できなかった。しかしハエの幼虫 1 匹について遺伝子の活動を誘導するには、この物質 0.0075mg で十分である。⁸⁾

む す び

メンデルおよび他の古典的な学者たちが想像していた遺伝子は、のちの人々によって物質的基礎をあたえられ、今やおもしろい DNA という高分子物質として証固だてられた。そして、DNA から RNA、さらにタン白質の合成に至る経路が解明され、遺伝学・発生学・生化学が三位一体となっていよいよ深く進んでいる。今まで神秘に包まれていた分化のナゾも、ついには完全に切開されよう。しかし、実のところ、まだまだ大きな問題がたくさん残されている。

その一つは、生物がいつも時間的、空間的に整然たる秩序をもって分化するのはなぜか、ということであろう。いくつかの細胞が単に無規則に性質を異にするのではなく、全体が一つの統一ある秩序の下に分化する。たとえば時間的には卵→幼虫→サナギ→成体の順で進行し、逆になることはない。間をとび越えることもない。ときには三日熱マラリア病原虫のように、赤血球に侵入したメロゾイトが増殖して、血球を破って外に出で、再び血球に侵入して増殖することをくり返しながらか、その一部はハマダラカに吸われ、カの体内で接合し、増殖し、また別の人体に注入されてメロゾイトになる。ここで不思議なのは、カに吸われた病原虫の細胞が、その発生の道をふみはずして別のコースへ入るが、やはり旧のメロゾイトにもどってくることである。何がこれを制御しているのだろうか。眼には眼の、口には口の独自のタン白質合成が行なわれる結果として、私たちの人相は永続的に保たれている。しかも普通の場合は眼の下に鼻が、その下に口が生じ、順が乱れることはない、こうした空間的分化の秩序——それは何が決めるのだろうか。それは遺伝子の活動を誘導したり阻害したりする物質の分布が空間

的に秩序をとっているからだともいわれる。ではそれがどうして秩序を与えられているのだろうか。

遺伝子が DNA であると判明した今日では、もはや遺伝子という語を廃して、かわりに DNA という語だけを使うべきだ、ともいわれる、しかし実をいうと、すべての DNA が細胞内でタン白合成にはたらくのではない。ナンセンス突然変異というのが近年話題をにぎわしている。これは突然変異によって遺伝子がタン白合成に無力化した場合である。したがって、すべての DNA が生物体に有効なものではないから、遺伝子とは細胞中に置かれた DNA がタン白合成に活動できる状態をあらわす語として廃止すべきではない。それはそうとして、昔の空想的な遺伝子から現代の DNA へ——この輝かしい遺伝子論の発展は、自然科学の協力と総合をもたらし、生命の見方を改革しつつあるのである。

文 献

- 3) Morgan, T. H. & Tsuda, Ume: Quart. J. Microsc. Sci. 35, 375 (1894).
- 4) Nirenberg, M. W.: Sci. Amer. 208, 80 (1963).
- 5) 吉川秀男: 現代遺伝学, 朝倉書店
- 6) Butenandt, A. & Karlson, P.: Z. Naturf. 96, 389 (1954).
- 7) Jacob, F. & Monod, J.: Cytodifferentiation and Macromolecular Synthesis. ed. by M. Locke, Academic Press.
- 8) Beermann, W. & Clever, U.: Sci. Amer. 210, No. 4 (1964).

《付記》 稿を終え読み返しているときに Muller 博士の訃報が入った。新聞にはこう出ている。ハーマン・J・マラー博士(ノーベル生理学賞受賞者)4月5日心臓病のため米インディアナポリスで死去。(76) 1946年X線による人工突然変異の発見でノーベル賞受賞 (AFP)。

最古の伝統と最新の技術が保証する



の試薬

鹿 印

血清アルカリ性フォスファターゼ測定試薬

シカフォス

販売元 中外製薬

臨床検査薬

単純試薬・調整試薬
標準試薬・管理用試薬

分析用・研究用 一般試薬・輸入試薬

犯罪と分析化学 (IV)

科学警察研究所
主任研究官 医学博士

丹 羽 口 徹 吉

2. 有機塩素製剤

有機塩素製剤には、いわゆるドリ剤 (aldrin, dieldrin, endrin) の外に、日常生活になじみの深い DDT, BHC 等があり、一般的に言って殺虫力は強いが、人畜に対する毒性は比較的弱いものが多い。しかし最近では農作物の害虫が有機塩素製剤に耐性をもつに至ったため、有機塩素製剤の使用も多くなってきており、それに伴って事故例も増加する傾向にあり、例えば、エンドリンによる事故はパラチオンによるものに次いでいる。

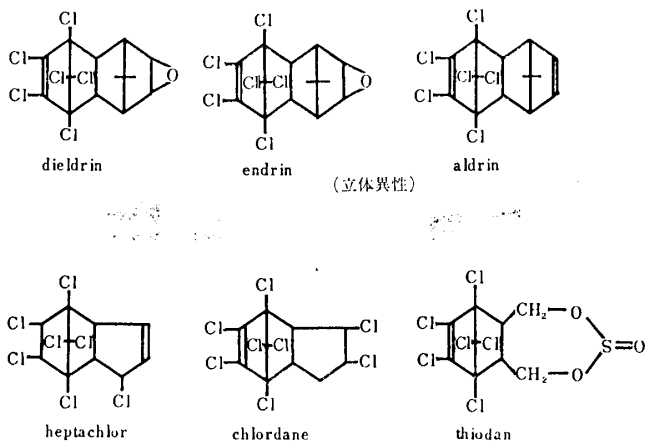
これら有機塩素剤の毒性機構については不明の点もあるが、一般的に中枢神経毒で、症状としては吐気、めまい、手足の運動麻痺、さらに強直性の痙攣を伴って死に至るといわれている。また、有機塩素製剤は化学的にも安定で分解し難い。そこで例えば、牧草に散布された農薬が長期間残留し、それを食べた家畜の体内に入り、その脂肪中に蓄積され、乳汁や食肉中にも検出されることがあるといわれている。ここに、Carson のいう、いわゆる“food chain”の問題がある。例えば DDT を散布し残留農薬量が 7~8ppm となった牧草で牛を飼育したところ、その乳汁中に 3ppm の DDT が含まれていることがあきらかとなった。さらにまたこの牛乳から製造されたバターには、DDT が 65 ppm の濃度に濃縮されていたという⁹⁶⁾。このように衛生的見地からみても非常に問題があり、アメリカなどでは食品中残留農薬に関する許容量が国家機関によって定められている。

有機塩素剤の化学的分析法としては特異的なものが少ない。一般的に、それらの存在の可能性を予知するため、Beilstein 反応を試みたり、Johnson の呈色反応⁹⁷⁾をおこなう場合がある。例えば、ドリ剤に対しては、xylene と濃硫酸を少量ずつ加え振盪することによりアルドリンは最初桃色を呈し、次第に赤色となり、エンドリンは振盪後15秒で真紅を、デイルドリンは直ちに赤色を呈する。また DDT はアルコール製苛性ナトリウムを加え蒸発乾固後、四塩化炭素に溶かし、硫・硝酸混液 (1 vol, c · HNO₃ + 30 vol, c · H₂SO₄) を加え振盪すると緑色となる。

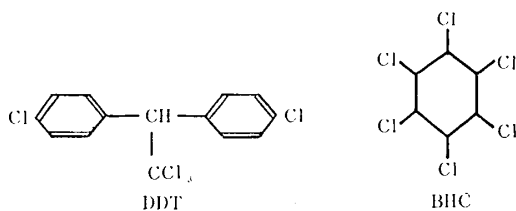
また Hornstein 等は BHC を氷酢酸中亜鉛で脱塩素化しベンゼンとし、ニトロ化してメタジニトロベンゼンとし、強アルカリの存在下メチル・エチルケトンを用いて生じる紫赤色でその確認をおこなうと共に定量をも試みている^{98)~103)}

有機塩素剤共通の定量法としては Stepanow 法¹⁰⁴⁾の改良法があげられる。即ち、n-ブチルアミンを溶媒としてナフタリンとナトリウムからナフタリンナトリウムを生成し、その際、発生する水素によって有機塩素化合物の還元的脱塩素をおこない、これを滴定法¹⁰⁵⁾や、比色法^{40) 106)}によって定量し、原農薬の量を算出する方法である。従って本法を実施するにあたっては、あらかじめ定性的に農薬を確認しておく必要があり、また不純物から完全に遊離されていなければならない。

有機塩素製剤の多くは乳剤の形で製品となっているのでその精製にあたってはカラムクロマトグラフィーをおこない、Florisil, アルミナ, シリカゲル等が繁用される。千葉等はシリカゲルのカラムを用い、ベンゼンを溶出剤として、各種塩素製剤を分離精製するとともに、カラムに残った乳化剤をアセトン・メタノールによって溶出し、赤外吸収スペクトル測定等によって原農薬、乳化剤の確認をおこなっている^{40) 107)~111)}。この乳化剤は各メーカーにより種々工夫されており、これを本法によって確認することができれば、原製剤のメーカーや入手先をも知ることが可能となり、裁判化学上参考となることがある。また胃内容物等の生物体試料からの抽出法について種々検討を加え、連続撹はん式液体抽出器を用いベンゼンで抽出後、前記精製をおこない好収量で原農薬を回収している¹¹²⁾。その他、作物や乳製品等の中有機塩素製剤の抽出、精製については Beynon 等の詳細な総説がある¹¹³⁾。



有機塩素製剤のペーパークロマトグラフィーについては O'Colla¹¹⁴⁾, Mitchell^{115)~122)}, Gruch¹²³⁾, Briges¹²⁴⁾,



Mills¹²⁵⁾ 等による種々の報告があるが、いずれも発色法に難点があるため、今日では主として薄層クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーをおこなって一せい分析の目的を達している。

薄層クロマトグラフィーによる分析法について述べる。展開溶媒としてヘキサン・アセトン系を用いドリノ剤相互の分離確認をおこなった例¹²⁶⁾ 127) や、BHC の確認、定量を試み、胃内容物からの抽出、回収について検討した例がある¹²⁸⁾。また Walker 等は 29 種類の有機塩素剤について 19 種の溶媒で展開し、Rf 値の検討をおこなっている⁷⁶⁾。これらの場合、有機塩素剤は先述したように化学試薬に対して極めて安定であるため、薄層の特長を生かして、種々の発色方法が考案されている。即ち、強酸あるいはマルキス試薬（濃硫酸＋ホルマリン）を噴霧後加熱する方法¹²⁶⁾、ヨウ素蒸気にさらす方法⁷⁶⁾、硝酸銀溶液噴霧後紫外線照射する方法¹²⁹⁾ 130)、o-tolidine 溶液噴霧後紫外線照射する方法等があげられている¹³¹⁾。さらにその後、薄層吸着剤を洗滌して展開し、硝酸銀・2-phenoxyethanol と過酸化水素水とで発色せしめ、5 mg の各種塩素剤の検出に成功している¹³²⁾。また、薄層を作る際、硝酸銀、2',7'-dichlorofluorescein, hydroquinone のクロロホルム・エタノール液を、あらかじめ洗滌したアルミナに加えて均一化し、この中にガラス板を浸漬して製し、アセトン・ヘプタン系の溶媒で 27 種の農薬を展開し、紫外線照射によってスポットの位置を確認している¹³³⁾。その他、チオダン¹³⁴⁾、PCP¹²⁹⁾ 135)、24-D¹³⁶⁾、等の同定が報告されている。

ガスクロマトグラフィーによる有機塩素剤の分析については熱伝導度型¹³⁷⁾、microcoulometric type¹³⁸⁾ を用いた Coulson 等の報告がある。Burk 等は 71 種の農薬を microcoulometer を用い、20% シリコングリース、6 feet のカラムを用い 220°C で、キャリアガス He 120 ml/min. の条件で分析し、アルドリンを 1.00 としてそれぞれの農薬の相対保持時間を示した¹³⁹⁾。ドリノ剤中エンドリンはガスクロマトグラフィーをおこなうと、熱分解を受けて二つのピークを与えることが知られており、それぞれについて解析されている¹⁴²⁾。また BHC の α , β , γ , δ の異性体¹⁴³⁾、チオダンの A, B 異性体¹⁴⁴⁾ についても報告されている。農作物や食品中の残品農薬の分析にあたってガスクロマトグラフィーをおこなうための前処理としてその抽出法も種々検討されている⁸³⁾ 113)

¹⁴⁵⁾~¹⁴⁷⁾。また中毒事件の場合、検体としてもちこまれる吐瀉物や胃内容物からの検出法も検討されている。即ち先述の抽出、カラムクロマトグラフィーによる精製操作¹¹²⁾ をおこなった後、ガスクロマトグラフィーによって有機塩素剤の同定をおこなっており、その実際例も報告されている¹⁴⁸⁾。

有機塩素剤の場合は、生物体内で変化を受け、代謝産物として体内に内布したり、体外に排泄されたりすることがあるので、この点も充分考慮に入れておかなければならない。

3. 有機水銀剤

有機水銀化合物は医薬品ならびに農業用殺菌剤として広く利用されており、これに伴って中毒事故も古くから報告されている。特に近年の低級アルキル水銀剤による公害は社会問題にまで発展しつつある現状である。また同時に誤用、悪用による事件も増加し、迅速正確な分析法が検討されている。

有機水銀剤の分析にあたっては、先ず水銀の存在を確認することが必要である。このためには、一応試料を壊機し、発光分光分析をおこなうのが最も確実である。壊機に際しては水銀の揮散性を考慮し、緩和な湿式でおこなう必要がある。試料によって種々の壊機法が検討されており、多くは硫・硝酸を用いるのであるが、単にケールダールフラスコで分解していると、ほとんど完全に揮散してしまうとも言われている¹⁴⁹⁾。従って、特に定量的に壊機をおこなう場合には種々の装置が考案され、公定法としてとりあげられている¹⁵⁰⁾~¹⁵²⁾。また短時間で壊機を完了せしめる方法として、熱量計を改良したボンブに¹⁵³⁾ 試料を入れ、これに酸素を 25 kg/cm² 圧に充填し点火して壊機をおこなっている¹⁵⁴⁾。

有機水銀剤のペーパークロマトグラフィーには次の方法があげられる。金沢等は展開溶媒として種々の割合の n-ブタノール・ピリジン・N-アンモニア系について検討し、8 種の水銀化合物を分離するのに 35+34+31 の混合比のものが、最も分離能がよいことを見出している。発色剤としては 1% ジフェニルカルバゾン・エタノール溶液を用い、紫赤色のスポットとして検出している。¹⁵⁵⁾ 156) また n-ブタノール・95% エタノール・28% アンモニア (8+1+3)、酢酸エチル・95% エタノール・28% アンモニア (8+3+3) を用い、発色剤に 0.005% ジチゾン・クロロホルム溶液を用いて良好な結果を得ている¹⁵⁷⁾。

薄層クロマトグラフィーによる分析法についても種々検討されている。塩酸処理したシリカゲル G と 5~20% の澱粉により作られた薄層を用い、展開溶媒としてベンゼンまたはベンゼン・石油ベンジン (5+1) を用いて 10 種の有機水銀化合物の Rf 値と化学構造との関係につ

いて検討されている¹⁵⁸⁾。また *n*-ヘキサノール・アセトン (85+15) または (70+30)、水飽和ブタノール、水・イソプロパノール (10+90) などの溶媒によって銅剤等を含む有機水銀製剤からクロロホルム抽出したもの、もしくは製剤をシリカゲルのカラムを通して乳化剤、色素を除いたもの (溶出剤にはクロロホルムまたはベンゼンを使用) を展開し、それぞれの確認をおこなっている¹⁵⁹⁾、メチル、エチル、ブチル水銀ハロゲン化物、フェニル酢酸水銀の分離確認に、アルミナ G を水または N/10 EDTA・2 Na 液に N/10 苛性ナトリウム液を加え、pH 10.5 にした溶液で薄層を作り、クロロホルム・メタノール・水 (80+20+2) で展開し、良好な結果を得ている。この際、薄層の活性度指示剤として 0.01% クリスタルバイオレット水溶液を同時に展開し、その Rf 値を検査することにより再現性を確実なものとした¹⁶⁰⁾。

アルキル水銀化合物のガスクロマトグラフィーによる分析法について述べる。メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル水銀ブロマイドの分離検出に際し、10% シリコン DC 550 のカラムを用い、水素ガスをキャリアガスとして、熱伝導度型検出器により良好な結果を得ている¹⁶¹⁾。また石倉等はクロモソルブ W に種々の固定液を付着させたものをカラムの充填剤とし、熱伝導度型検出器を用いて 13 種類のアルキル水銀ハロゲン化合物の分離について検討し、化学構造と保持容量との関係を論じている。一般的に言ってアルキル基が同じ場合は、ハロゲンが異っても相互の分離はむづかしく、アルキル基の炭素数の少ないものから順に溶出するようである¹⁶²⁾。

有機水銀化合物は先述のとおり揮散性であるのみならず、不安定であるため¹⁶³⁾ ¹⁶⁴⁾、分析操作をおこなうにあたっては注意を要する。特にヨウ化化合物は分解して無機化合物にかわり易いようである¹⁵⁹⁾。無機水銀化合物と有機水銀化合物を分離し、それぞれを定量するには石倉等の方法¹⁶⁵⁾がある。即ち、無機・有機水銀化合物の塩酸酸性混合液をジチゾン・四塩化炭素溶液と振盪、両者ともジチゾネートとして四塩化炭素層に移行せしめ、アルミナのカラムに吸着させる。これを四塩化炭素および四塩化炭素・クロロホルム (95+5) で溶出すると、先ず有機水銀ジチゾネートが、次いで、四塩化炭素・クロロホルム (1+1) により無機水銀化合物が得られるので、それぞれについて比色定量をおこなう方法である。また溶媒抽出によって分離、比色定量する方法も用いられている¹⁶⁶⁾ ¹⁶⁷⁾。

近年、アルキルおよびアリル水銀化合物の生体内分布¹⁶⁸⁾~¹⁷²⁾や血中の水銀化合物の化学的性状¹⁷³⁾についても ²⁰³Hg を用いて動物実験により検索されており、一方、水銀中毒者などの場合は毛髪中の水銀量が問題とされている¹⁷⁴⁾ ¹⁷⁵⁾。

文 献

- 96) R. Carson : Silent Spring "Penguin Books"
- 97) D. P. Johnson : J. A. O. A. C. **39**, 490 (1956)
- 98) M. S. Schechter, I. Hornstein : Anal. Chem. **24**, 544 (1952)
- 99) I. Hornstein : ibid. **24**, 1036 (1952)
- 100) I. Hornstein, W. N. Sullivan : ibid. **25**, 496 (1953)
- 101) A. K. Klein : J. A. O. A. C. **37**, 576 (1954)
- 102) I. Hornstein : ibid. **37**, 623 (1954)
- 103) E. P. Lichtenstein, S. D. Beck, K. R. Schulz : J. Agr. Food chem. **4**, 936 (1956)
- 104) A. Stepanow : Ber. **39**, 4056 (1906)
- 105) G. A. Sergeant : Analyst **83**, 335 (1958)
- 106) G. A. Sergeant, P. B. Thompson : ibid. **84**, 251 (1959)
- 107) 千葉 : 科学と捜査 **11**, 509 (1958)
- 108) 千葉 : 科警研報 **13**, 83 (1960)
- 109) 千葉 : ibid. **14**, 111 (1961)
- 110) 山村, 千葉, 村山 : ibid. **14**, 301 (1961)
- 111) 千葉 : ibid. **14**, 380 (1961)
- 112) 千葉 : ibid. **14**, 398 (1961)
- 113) K. I. Beynon, K. E. Elgar : Analyst **91**, 143 (1966)
- 114) O'Colla : J. Sci. Food Agr. **3**, 130 (1952)
- 115) L. C. Mitchell : J. A. O. A. C. **35**, 1928 (1952)
- 116) L. C. Mitchell : ibid. **36**, 553 (1953)
- 117) L. C. Mitchell : ibid. **36**, 1183 (1953)
- 118) L. C. Mitchell : ibid. **37**, 530 (1954)
- 119) L. C. Mitchell : ibid. **37**, 996 (1954)
- 120) L. C. Mitchell : ibid. **39**, 484 (1956)
- 121) L. C. Mitchell : ibid. **39**, 985 (1956)
- 122) L. C. Mitchell : ibid. **41**, 781 (1958)
- 123) W. Gruch : Naturwissenschaften **41**, 39 (1954)
- 124) R. G. Bruges : J. Sci. Food Agr. **9**, 431 (1958)
- 125) P. A. Mills : J. A. O. A. C. **42**, 734 (1959)
- 126) 山村, 丹羽口 : 科警研報 **13**, 450 (1960)
- 127) J. Ymaamura, T. Niwaguchi : Proc. Japan Acad. **38**, 126 (1962)
- 128) 丹羽口 : 科警研報 **14**, 419 (1961)
- 129) H. J. Petrowitz : Chemiker-Ztg. **85**, 867 (1961)
- 130) 山村, 千葉, 小原 鈴木 : 科警研報 **15**, 321 (1962)
- 131) 細貝 : 薄層クロマトグラフィー II, 化学の領域増刊 No. 64 190 (1964)
- 132) M. F. Kovacs : J. A. O. A. C. **46**, 884 (1963)
- 133) N. V. Fehring, J. D. Ogger : J. Chromatog. **25**, 95 (1966)
- 134) 山村, 丹羽口 : 科警研報 **14**, 214 (1961)
- 135) R. Deters : Chemiker-Ztg. **86**, 388 (1962)
- 136) 鈴木, 加藤 : 衛生試験 **81**, 51 (1963)
- 137) D. M. Coulson, L. A. Cavanagh, J. Stuart : J. Agr. Food Chem. **7**, 250 (1959)
- 138) D. M. Coulson, L. A. Cavanagh, J. E. De Veris, B. Walther : ibid. **8**, 399 (1960)
- 139) J. Burke, L. Johnson : J. A. O. A. C. **45**, 348 (1962)
- 140) J. Burke, W. Holswade : ibid. **47**, 845 (1964)
- 141) J. Burke, L. Giuffrida : ibid. **47**, 326 (1964)
- 142) D. D. Phillips, G. E. Pollard, S. B. Soloway : J. Agr. Food Chem. **10**, 217 (1962)
- 143) 金沢, 恩田, 佐藤 : 分化 **12**, 761 (1963)
- 144) J. Burke, P. A. Mills : J. A. O. A. C. **46**, 177 (1963)
- 145) P. A. Mills : J. A. O. A. C. **42**, 734 (1959)
- 146) J. O. Watts, K. Klein : ibid. **45**, 102 (1962)
- 147) E. S. Goodwin, R. Goulden, J. Reynolds : Analyst. **86**, 697 (1961)
- 148) 門伝 : 科警研報 **16**, 192 (1962)
- 149) 末永 : 薬局 **17**, 1267 (1966)
- 150) 日本薬学会 : 衛生試験法 (1965)
- 151) Anal. Md. Committee : Analyst **90**, 551 (1965)
- 152) W. Horwitz : Off. Md. of Analysis of the A. O. A. C. (1965)
- 153) 藤原, 檜崎 : 分化 **10**, 1268 (1961)
- 154) 藤田, 寺尾, 武田, 星野, 浮田 : 第24回日本薬学会大会講演 (1967)
- 155) 金沢, 古川 : 農化 **31**, 872 (1957)
- 156) 金沢, 佐藤 : 分化 **8**, 322 (1959)
- 157) J. N. Bartlett, G. W. Curtis : Anal. Chem. **34**, 81 (1962)
- 158) 滝谷, 石倉, 長尾 : 衛生化学 **10**, 151 (1964)
- 159) 丹羽口, 加藤 : ibid. **12**, 364 (1966)
- 160) 中沢, 大沢, 宇田, 松本, 石井 : ibid. **12**, 204 (1966)
- 161) K. Broderson, U. Schlenker : Z. Anal. Chem. **182**, 421 (1961)
- 162) 石倉, 小野寺 : 分化 **16**, 15 (1967)
- 163) 竹原 : 農化 **39**, 442 (1965)
- 164) 竹原, 小竹, 榎村 : ibid. **39**, 448 (1965)
- 165) S. Ishikura, K. Yokota : Chem. Pharm. Bull. **11**, 939 (1963)
- 166) V. L. Miller, D. Polley, C. J. Gould : Anal. Chem. **23**, 1286 (1951)
- 167) V. L. Miller, D. Polley : ibid. **26**, 1333 (1954)
- 168) 勝沼, 鈴木, 深山 : 日新医学 **48**, 373 (1961)
- 169) 鈴木, 深山, 勝沼 : ibid. **48**, 716 (1961)
- 170) T. Niwaguchi, N. Otsuka : Proc. Japan Acad. **42**, 1202 (1966)
- 171) 丹羽口, 大塚 : 第24回日本薬学会大会講演 (1967)
- 172) 武田, 功刀, 星野, 浮田 : 同上
- 173) 功刀, 武田, 寺尾, 浮田 : 同上
- 174) 星野, 丹沢, 寺尾, 浮田 : 衛生化学 **12**, 94 (1966)
- 175) 星野, 丹沢, 長谷川, 浮田 : ibid. **12**, 90 (1966)

工業分析化学随説 (XVII)

有機金属化合物の無機化学的挙動 (1)

東北大学名誉教授 理学博士 加藤 多喜雄
茨城大学 教授 理学博士 武井 信典

金属と炭素の間の直接結合部を含んでいることを特徴とする有機金属化合物については必然的に金属・炭素間の結合に興味を持たれ、金属と炭素の結合、あるいはその開裂についての報告は非常に多い。したがって、これまでに多く出されている有機金属化合物に関する著書、総説もほとんどその大部分を有機金属化合物の合成、およびその有機化学的性質、反応にさいている。しかしながら、先に本随説 XIII「有機金属化合物とジチゾンとの反応」の項で述べたように有機金属化合物には種々の有機基と結合している金属としての性質もある訳であるが、この方面の研究が本格的に行なわれるようになったのは余り古いことではないようである。その理由については不勉強でよく判らないが、金属としての性質が主として水溶液について検討されるのに対し、水溶液として安定に存在し得る有機金属化合物が多くないことがその理由の一つかと考えている。更に、有機金属化合物で市販されているものが限られているために、これを扱うためにはまず合成からかからねばならないことに対する無機化学者の遠慮？もあったかと勝手なことを考えている。

しかし現在では有機金属化合物は例えば水銀化合物が医薬、農薬として、鉛化合物がガソリンのアンチノック剤として、またスズ化合物がプラスチック可塑剤などとして多量に使用されており、こうした有機金属化合物の人体に対する毒性が公害問題として大きくとりあげられているなどの外的条件もあって、有機金属化合物を有機基と結合した金属として取り扱い、その性質を検討するという研究が多くなってきている。

そこで本随説では有機金属化合物が主として水溶液中においてどのような挙動を示すかといった点についてこれまでの研究を見てゆきたいと考えているが、この方面に興味を持ってからまだ日も浅く、御満足戴けるような内容にはなり得ないと思う。不備な点はお許し戴きたいと思っている。

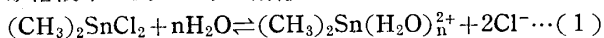
上に述べたようにここでは有機基と結合した金属の無機化学的反應を扱い、金属・炭素間の結合には触れないことにする。水溶液として安定に存在し得る有機金属化合物は余り多くはなく、金属として Sn, Hg, Pb, Tl を含む化合物が主として検討されている。以下順を追って述べることにする。

1 有機スズ化合物

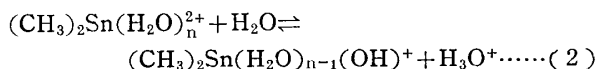
有機金属化合物の中で無機化学的挙動の最もよく知られているのは有機スズ化合物であるが、有機スズ化合物のこの方面における研究は大体二つの分野に大別できる。一つは有機スズ化合物の水溶液における反応を化学量論的に扱う研究分野であり、他方は有機スズを含む錯体を単離してその性質、構造、Sn の配位数などを検討する分野である。水溶液における挙動が本格的に検討されるようになったのは最近のことであるが、錯体の構造などについては既にかんがりの成果が得られている。

まず水溶液の挙動について見ると、この方面における研究は Rochow 等¹⁾により始められている。

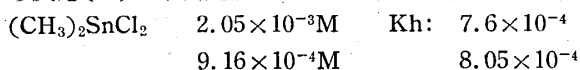
Rochow 等は $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ の水溶液が大きな電導性を示し、また Cl^- に対する反応も示すことから $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ が水溶液中で次のように解離しているとした。



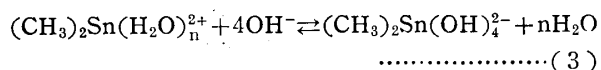
また溶液が酸性を示すことから次のような加水分解反応も起っているものとした。



まず(1)の解離については水溶液の氷点降下法による分子量測定、および陽イオン交換樹脂に対する挙動からこれを確かめ、更に(2)の反応については溶液の pH 測定値から反応(2)の平衡定数として次のような値を得ている。



この値から $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ $2.05 \times 10^{-3} \text{M}$ $9.16 \times 10^{-4} \text{M}$ のとき 47.5% および 59% は(2)の加水分解反応を起していると計算されている。更に Rochow 等は $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 水溶液のアルカリ滴定から pH 5.5 付近から酸化物が沈殿し始め、更にアルカリを加えると pH 11.5 付近で沈殿が溶解することを認め、沈殿の再溶解反応として次の式を示している。



反応(1)~(3)における n の値としては 4 あるいは 6 と推定されているが、現在では 2 と考えられている⁶⁾。

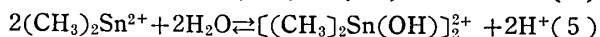
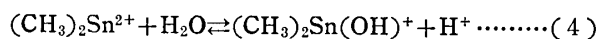
引き続き Rochow 等²⁾ は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の CrO_4^{2-} 、

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, IO_3^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ など21種類にわたる陰イオンとの反応を検討し、得られた塩の融点、水に対する溶解度などから $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の Sn^{2+} , Pb^{2+} との類似点を指摘し、無水塩における $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の電子配置の Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^+ との類似を推定している。

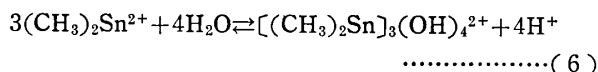
その後有機スズ化合物の加水分解反応については Tobias 等により非常に詳細に検討されている。

まず Tobias 等³⁾ は Sn^{2+} の加水分解反応が生成した OH^- 錯体の多核化を伴う複雑な系であること⁴⁾、および $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の水溶液にアルカリを加えて得られる酸化物が水、有機溶媒に不溶であり、 $[(\text{CH}_3)_2\text{SnO}]_n$ と考えられることから $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応も Sn^{2+} の場合と同様に多核 OH^- 錯体を生成していると考えた。そしてまず $[\text{ClO}_4^-]=3\text{M}$ 水溶液における加水分解反応をアルカリ滴定、pH 測定により検討し、次のような結果を得ている。

まず pH 3 以下、 $\bar{n} \leq 0.7$ ($\bar{n}$: $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ 1 個当りの平均 OH^- 結合数) の範囲では $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ $8 \times 10^{-2}\text{M}$ の濃度においても加水分解生成物は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})^+$ およびその 2 量体であるとして説明できる。すなわち

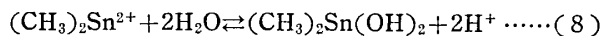


更にアルカリを加えると $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ $1 \times 10^{-2}\text{M}$ 以上では $\bar{n} \approx 1.4$, pH 5.5 付近から沈殿を生成し始め、 $\bar{n} = 1.43$, pH=5.5 で OH^- 錯体の重合度は最大となる。そして更にアルカリを加えると多核 OH^- 錯体の解重合が起る。 $0.8 \leq \bar{n} \leq 1.5$ の範囲における $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応は次の 2 式で示すことができる。



$2(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+ (7)$
 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ 濃度が $5 \times 10^{-3}\text{M}$ あるいはそれ以下のときは pH 1~8 の範囲で沈殿を生成せず、 $\bar{n} = 2.0$, pH=8 において溶液中には $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ だけが存在す

る。すなわち



以上の各反応は迅速かつ可逆的に行なわれる。各反応の平衡定数として表 1. 3M NaClO_4 の欄に示された値とほぼ同様の値が示されているがここでは省略する。

更に Tobias 等は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応を Fe^{3+} , Ti^{3+} などと比較検討しているが、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ が Sn^{2+} と異なる点として二段目の酸解離を起し難いこと、多核 OH^- 錯体をつくり難いことを指摘し、その理由としてメチル基の存在により $\text{Sn}-\text{O}$ 間の結合の弱くなっていることを推定している。この外、生成物の構造についても述べているが、これについては後で述べる。

Tobias 等³⁾ は引き続いて $[\text{NO}_3^-]=0.1\text{M}$ における $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応も検討し、反応(4), (5)の平衡定数としてほぼ同様な値を得ている。

次で Tobias 等³⁾ は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応をより高い濃度域で検討するを目的として $[\text{Cl}^-]=0.1\text{M}$ 水溶液で同様の実験を行ない、次のような結果を得ている。 $[\text{Cl}^-]=0.1\text{M}$ 溶液では $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ は加水分解により沈殿を生じ難く、 $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}] \leq 2 \times 10^{-2}\text{M}$ でも沈殿をつくらない。アルカリによる滴定曲線は $[\text{ClO}_4^-]=3\text{M}$ の場合と同様であるが、濃度による変化は小さい。 $\bar{n} = 1.43$, pH=5.2 において同様に OH^- 錯体の重合度は最大となる。次で測定値の解析結果から $\bar{n} \leq 0.8$ の範囲では NaClO_4 , KNO_3 水溶液の場合と同様に加水分解生成物は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})^+$ および $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})]_2^{2+}$ の二つとして、また、 $\bar{n} = 2.0$ の点では $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ であるとして説明し得るが、その中間の領域では生成物を $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_3(\text{OH})_4^{2+}$ および $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{OH})_3^+$, あるいは $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_4(\text{OH})_6^{2+}$ だけとしても同様に説明でき、その何れかを決定することはできないとしている。これは先にあげた $[\text{ClO}_4^-]=3\text{M}$ の場合にも同様にあてはまるという。そして各反応の平衡定数として表 1 のような値を示している。

表 1 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応平衡定数

生成体	log K			
	0.1 M NaCl		3 M NaClO ₄	
RSnOH^+	-3.251±0.004	-3.245±0.004	-3.54±0.01	-3.55±0.01
$(\text{RSnOH})_2^{2+}$	-5.05 ±0.02	-5.00 ±0.02	-4.60±0.02	-4.52±0.01
$\text{RSn}(\text{OH})_2$	-8.535±0.005	-8.516±0.004	-8.98±0.01	-9.00±0.01
$[\text{RSn}]_2(\text{OH})_3^+$	-9.81 ±0.01	—	-9.76±0.06	—
$[\text{RSn}]_3(\text{OH})_4^{2+}$	-11.52 ±0.03	—	-10.40±0.05	—
$[\text{RSn}]_4(\text{OH})_6^{2+}$	—	-16.85±0.02	—	-16.14±0.03
$[\text{RSnOH}]_2^{2+*}$	+1.45	+1.48	+2.48	+2.58
$\text{RSn}(\text{OH})_2^{**}$	-5.284	-5.271	-5.44	-5.45

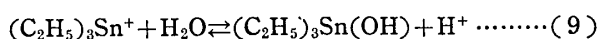
* $2\text{RSnOH}^+ \rightleftharpoons [\text{RSnOH}]_2^{2+}$

** $\text{RSn}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RSn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$

Tobias等は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})^+$ 生成反応の平衡定数の NaCl , NaClO_4 水溶液による違いから $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の Cl^- 錯体の生成定数を推定し、 Cl^- 錯体は安定なものではないが、 Sn^{2+} の Cl^- 錯体よりは若干安定であろうとしている。

また $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})^+$ の2量体化反応の平衡定数 K_d が NaClO_4 溶液中で大きくなっているのはイオン強度の増加による多核錯体の安定化と推定している。この外加水分解生成物の構造についても検討されているが、これは後で述べる。

一方 Tobias 等⁷⁾は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ および $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$ の H_2O および D_2O 溶媒における加水分解反応を検討し、同位体効果を検討しているが、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}^+$ の加水分解反応は



だけで示し得るとし、また D_2O 溶媒における加水分解反応の平衡定数は H_2O 溶媒における値よりも若干小さいことを明らかにしている。

そして更に Tobias 等⁸⁾は有機スズの加水分解に対する有機基の影響を見るために $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$, $(n-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}^{2+}$ および $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解反応を検討し、反応(4)あるいは(9)の平衡定数として表2を示している。

表2 有機スズの酸解離定数 (NaClO_4 : 3M 25°C)

イオン	$\log K_1$	$\log K_d$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$	-6.599 ± 0.002	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}^+$	-6.808 ± 0.005	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$	-3.54 ± 0.01	$+2.48 \pm 0.02$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$	-3.40 ± 0.01	$+2.43 \pm 0.01$
$(n-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}^{2+}$	-2.92 ± 0.01	$+2.27 \pm 0.01$

$$K_d = \frac{[(\text{R}_2\text{SnOH})_2]^{2+}}{[(\text{R}_2\text{SnOH})^+]^2}$$

これから R_3Sn^+ 系ではアルキル基の炭素数の増加により加水分解し難くなり、 R_2Sn^{2+} 系では逆に起し易くなるという傾向のあることが知られるが、 R_3Sn^+ 系でもアルキル基の $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ の間では R_2Sn^{2+} 系と同様の变化を示すという⁹⁾。なお R_2Sn^{2+} 系で $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{2+}$ は $(n-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}^{2+}$ と同程度あるいは少々加水分解し易い程度としている。 R_2Sn^{2+} 系で酸性が強い(加水分解し易い)もの程共役塩基が2量体をつくり難くなることが知られるが、これは先に Fe^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , などの間に見られた⁹⁾と同様の傾向である。

以上のように Tobias 等は有機スズの加水分解に対し非常に詳細に検討しているが、この外に Prince¹⁰⁾のアルコール、ジオキサン—水混合系における R_3Sn^+ の加水分解反応、Addison 等¹¹⁾の $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の電導度測定などの報告があるが省略する。

次に有機スズの錯体生成反応について見ると、先に述

べたように単離された錯体の組成、構造、融点、沸点などについてはよく知られているが、溶液内の錯体生成反応については余りよく知られていない。以下錯化剤の配位原子の区別なしに順を追って述べる。

先に本随説 XIII で記したように Aldridge 等¹²⁾は $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{2+}$ はジチゾンのクロロホルム溶液と反応して、10%トリクロル酢酸溶液からは510m μ 付近に、pH 8.4のホウ酸塩緩衝溶液からは485m μ 付近にそれぞれ極大吸収を示す抽出液を与えることを認めている。すなわち酸性とアルカリ性では R_2Sn^{2+} のジチゾンとの反応生成物は異なる訳である。また R_3Sn^+ はアルカリ性においてのみジチゾンと反応すること、 RSn^{3+} はジチゾンと反応しないことなども報告されている。これらの結果から Aldridge 等は R_2Sn^{2+} , R_3Sn^+ のジチゾンによる定量法を示しているが、ジチゾンとの錯体の組成については何等述べていない。その後 Irving 等¹³⁾はジチゾンの四塩化炭素溶液と Sn , Pb , Tl などを含む有機金属との反応を検討しており、有機スズに対しては R_3Sn^+ , R_2Sn^{2+} はそれぞれジチゾン(HDz)と R_3SnDz , R_2SnDz_2 で示される錯体をつくるとしている。ただし、極大吸収点を異にする抽出液を与える理由については何等触れていない。この外 Irving 等は有機金属とジチゾンとの反応における一般則として、

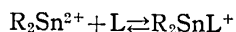
1. 総荷電数に変化のない場合はアルキル基、アリル基の附加はジチゾン塩溶液の吸収強度を増す。
 2. アルキル基の附加による総荷電数の減少によりジチゾン塩溶液のモル吸光係数は減少する。
 3. メチルあるいはエチル基をフェニル基で置き換えるとジチゾン塩溶液の吸収強度は増加する。
- などをあげている。

一方, Skeel¹⁴⁾等は $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{2+}$ のジフェニルカルバゾンとの錯体生成を利用する定量法を示しており、クロロホルム相に抽出された錯体は $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnL}_3$ であるとしている。 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^+$ も同様条件により組成を異にする錯体をつくることを認めているが、その除去法も示している。Skeel 等はその報告の中で $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{2+}$ のジチゾンとの反応について述べており、錯体抽出液の極大吸収点およびその波長における吸収強度は水相のpH, pH緩衝剤の種類、濃度により異なるという。その理由については何も述べていないが、Aldridge等の結果とも関連してなお検討を要する点で、現在著者の許で検討中である。

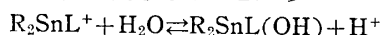
Tobias 等^{5) 15)}は $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ のピコリン酸, 1,10-フェナントロリンおよびアセチルアセトンとの錯体の生成定数を求めており、ピコリン酸が $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ の加水分解を防ぐのに最も効果的な錯化剤であるとしている。

一方, Pilloni¹⁶⁾は R_2Sn^{2+} , R_2Pb^{2+} の1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)との錯体生成反応

を検討している。R₂Sn²⁺系について見ると(CH₃)₂Sn²⁺, (C₂H₅)₂Sn²⁺, (C₄H₉)₂Sn²⁺ および (C₆H₅)₂Sn²⁺ は20% ジオキサン-水混合溶媒系で組成比 1:1 の錯体をつくり、呈色液の極大吸収点は 530~540mμ, モル吸光係数は 21~22×10³ であるという。また、



の反応で得られる錯体の生成定数として 10¹²~15 という値が得られている。なお錯体がクロロホルムにより抽出可能であり、電気泳動ペーパークロマトグラフ法で移動しない化学種もあることから



の反応による中性種の生成も推定している。なお、(C₄H₉)₂Sn²⁺, (C₆H₅)₂Sn²⁺ の加水分解反応の検討も行なわれているが、詳細は省略した。

最後に Cassol 等はペーパークロマトグラフ法、イオン交換法などにより種々の有機金属イオンの F⁻, Cl⁻, SCN⁻ などの錯体生成を検討しており、RSn³⁺, R₂Sn²⁺, R₃Sn⁺(R:CH₃) の F⁻ との反応についての報告がある¹⁷⁾。また Cassol 等¹⁸⁾ は、RSn³⁺, R₂Sn²⁺(R:CH₃, C₆H₅)

のアリザリンレッドSとの反応も検討しており、何れも pH3.6~5.2 の範囲で同様の吸収スペクトルを与える呈色を示すことを認め、錯体の組成については RSn³⁺ は 1:2, R₂Sn²⁺ は 1:1 (R₂Sn:L) であるとしている。なお、R₃Sn⁺ は反応を示さないという。(続く)

文 献

- 1) E. G. Rochow, D. Seyferth : J. Am. Chem. Soc., **75**, 2877 (1953)
- 2) E. G. Rochow, D. Seyferth, A. C. Smith Jr. : *ibid.*, **75**, 3099 (1953)
- 3) R. S. Tobias, I. Ogrins, B. A. Nevett : Inorg. Chem., **1**, 638 (1962)
- 4) R. S. Tobias : Acta Chem. Scand., **12**, 198 (1958)
- 5) M. Yasuda, R. S. Tobias : Inorg. Chem., **2**, 207 (1963)
- 6) R. S. Tobias, M. Yasuda : Cand. J. Chem., **42**, 781 (1964)
- 7) R. S. Tobias, M. Yasuda : J. Phys. Chem., **68**, 1820 (1964)
- 8) R. S. Tobias, H. N. Farrer, M. B. Hughes, B. A. Nevett : Inorg. Chem., **5**, 2052 (1966)
- 9) M. J. Janssen, J. G. A. Luijten : Rec. Trav. Chim., **82**, 1009 (1963)
- 10) R. H. Prince : J. Chem. Soc., 1783 (1959)
- 11) C. C. Addison, W. B. Simpson, A. Walker : *ibid.*, 2360 (1964)
- 12) W. N. Aldridge, J. E. Cremer : Analyst, **82**, 37 (1957)
- 13) H. Irving, J. J. Cox : J. Chem. Soc., 1470 (1961)
- 14) R. T. Skeel, C. E. Bricker : Anal. Chem., **33**, 428 (1961)
- 15) R. S. Tobias, M. Yasuda : Inorg. Chem., **2**, 1307 (1963)
- 16) G. Pilloni : Anal. Chim. Acta, **37**, 497 (1967)
- 17) A. Cassol, L. Magon, R. Barbieri : J. Chromatog., **19**, 57 (1959)
- 18) A. Cassol, L. Magon : J. Inorg. Nucl. chem., **27**, 1297 (1965)

編 集 後 記

本誌は本号をもつて本年は終るわけであるが、年4回の定季刊行できたことを、ご執筆された先生方に心から御礼申し上げます。1968年1号からは新しく海外研究室巡りを、そこで留学され、そして帰朝された先生によって御紹介していただくことにしました。どうぞご期待下さい。本誌でお断わりしなければならないのは、加藤、武井両先生の工業分析化学随説は殆んど毎号連続掲載し、いつも最初に出したのですが、今回は紙数の都合で最後になったことです。次号からは従来通りとなります。

遺伝子論の発展の執筆者中沢信午先生の記事で日本の津田塾大学の創立者津田梅子女史がペンシルバニア州の

プリンマー女子大学で Morgan 教授についてカエルの卵の発生軸の研究を共同でなし、季刊誌顕微鏡科学雑誌に今から73年前、明治27年(1894)に発表されていることが書かれてあるが、先生もいわれる通りこの話は日本ではあまり知られていないようです。大変立派な論文で、Morgan がカエルの子がなぜカエルになるかという疑問を始めて遺伝子という物質によつて解明し、1933年ノーベル賞を獲得しているが、その成因は津田梅子女史によってなされたものと思う。それはサルバルサンの発見は日本の秦佐八郎博士(1910年)がドイツの Ehrlich と協同行なったことは有名な話しであるが、ノーベル賞は Ehrlich が得たのとよく似ている。(稲垣)

関 東 化 学 株 式 会 社

本 社	東京都中央区日本橋本町 3 丁目 7 番地	電話 (279) 1751(大代表) 生産部直通(279)1844~6 1851(代 表) 地方課直通(279)2898
工 場	日本工業規格表示許可工場 無機試薬 第 6835 号・有機試薬 第 6836 号	
湘南出張所	埼玉県草加市稲荷町 2048 番地	電話 草加 (2) 4177~9
札幌出張所	平塚市八幡下高間 1300 番地	電話 平塚 (21) 2051・2052
九州出張所	札幌市北九条東 1 丁目	電話 札幌 (73) 6181 (代表)
鶴見連絡所	北九州市戸畑区天神 2 丁目 2 番 14 号	電話 戸畑 (88) 3961・3962
国分寺連絡所	横浜市鶴見区下末吉町 863 番地	電話 鶴見 (581) 3386~3388
京葉連絡所	東京都国分寺市東元町 3 丁目 4 番 19 号	電話 国分寺 (21) 3489・1935
大宮連絡所	千葉県市川市今井町 2 丁目 14 番 13 号	電話 千葉 (61) 1303・1304
三島連絡所	大宮市大和田町 2 丁目 1437 番地	電話 大宮 (41) 9260
大阪関東化学株式会社	静岡県三島市中央町 4 番 6 号	電話 三島 (75) 4422
	大阪市東区瓦町 3 丁目 1 番地	電話 大阪 (231) 1672~1674