

昭和四十三年四月一日 発行



1968 No. 2

(通巻第48号)

CHEMICAL TIMES

発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

公害問題の考え方.....	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.....814 武井信典
有機光化学反応(I).....	早稲田大学理工学部講師 理学博士	多田 愈.....817
犯罪と分析化学(V).....	科学警察研究所 医学博士 主任 研究官	丹羽口 徹 吉.....821
英国シェフィールド大学留学記(1).....	東京教育大学 薬学博士 理化学部 化学科	渡辺 素 子.....824
有機性自然観(I).....	山形大学理学部 理学博士 生物学科 教授	中 沢 信 午.....826

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

公害問題の考え方

東北大学名誉教授 理学博士 加藤 多喜雄
茨木大学工学部教授 理学博士 武井 信典

近年各地で公害が問題視されている、しかしその見方考え方は必ずしも一様ではない。住民の側と業界側とは一致しないし、厚生省と通産省とでも具体的問題となると食い違いを見せている。問題は一つであって立場で異なる見解が出ているのである。そして被害は年ごとに増大しているのである。改めて静かに考えてみたい。

a) 公害とは人為的に他に迷惑をかけること

一人の人が公共の場を汚すことは公衆道義に反するということで、軽犯罪法によってとがめられる。これによって世の中の汚れを防止しようとしているのである。

工場が同様にその排水、排ガス、騒音、悪臭などを放出し、その影響で附近の住民に精神上衛生上などに迷惑をおよぼすようになると、これがとがめられなくてもよいということにはならないであろう。産業公害と呼ばれるものはこれである。都市周辺の河水は市民生活の影響で年々汚染され、所謂都市公害を来しているものも、自治体の政治の貧困がとがめられてよい。近年とみに急増している自動車の排気ガスによる交通公害も、対策が単純でないからといって放置されてよいものでもないはずである。

公害はすべて人為的のものである。よって人の心がけによって、これを軽減することが出来てよい。他に迷惑をかけないという心がけが先ずもって大切な条件になってくる。

b) 公害が喰い物になっていること

各家庭に簡易浄化装置をつける方式では、衛生工事業者の仕事はなくなる。この方式では、河川の水質はよくなるし、臭気も附近にたどよう。これを都市下水道を設け終末処理を自治体がやるならば、川はきれいになるし空気も臭わない。

このような姿が公害に全くあてはまる。現在各工場では、たとえば排水に苦情が出ると中和池をつくり沈殿池をつくり汙過装置をとりつけるなどをする。煙道の苦情が出れば、収塵装置や吸収装置などを設ける。そして政府も自治体衛生部も、発生源のそれぞれに除害装置を設ける指導をしているのである。

この方式では、公害は結局のところ減らないのである。

その理由は、除去装置はいわばマイナスの投資であり、除去操作はマイナスの費用になるから、ともすれば常時これを適正に管理しながらない、適正に管理するならば、たとえば沈殿槽内の汚物が毎日甚大な量になり、投棄に要する費用は極めて大きなものになる。また年を経て装置が古くなりガタがきても、ともすれば十分なる補修を怠ることにともなる、また生産高が倍增しても除害設備や施設をそれに見合って増設することなく、単に従前のものに過負荷させてしまいかねない。そうなると、たとえば沈殿池はもはや沈殿池の機能を低下して、流速の早い素通り池となってしまう。

ときどき見かけることであるが、病院とか小ビルとか、ベッド数が増し建屋が増してくるのに、ボイラーは従前のままで増設しないので、ここでは煙突からはまっ黒な煙を出している。結果として不完全燃焼は必至で煤は出るにまかせることとなる。この姿に類するものが工場にも見かけられるのである。

とにかく現状は、個々に除害装置をとりつける行政指導が行なわれがちであり、装置業者も次々に新型製品を売り込みに懸命になる。公害はかくて喰い物になっている。

根本的な対策はどうあるかなれば、公共処理施設があってこれに各工場から集めるようにすることである。このためには自治体も税収の一部をこれに援助する。企業もこうすれば、従来原因者であった立場から、もしも共同処理施設の不備あらば被害者の立場にさえ立てる。

煙道煤煙の対策は、これはセントラル・ヒーティング・システムとし、煙道の高さ約200メートル加熱型をもって上空に吹きあげる方式であろう。ここから各工場らが供給を受けることになる。

話はそれるが、都市で町内が住民の意識の高揚があって毎朝美しく清掃され、ところどころ花や緑も整頓され、生ずる塵埃はこれもとところどころに置かれてある焼却炉で毎朝たかわれている。このような町内が美しい街づくりコンクールで表彰される。しかしこれは、毎朝周辺に煤煙を放散する町が表彰されるのである。何だか自治体の力の及ばないことが、見失われがちな姿となっている。

c) 基準値は理想の数値ではなく最高限度であること

過去の数々の規制法や、都道府県の条例などでは、排出基準の定めがある。昨年8月3日に公布された公害対策基本法では、別に環境基準を規定することにしていて、これら基準値の意味について考えたい。

たとえば深山の中の静かさ、幽谷の水の清らかさは、あるいは理想かも知れない。しかし人間生活の便利を考えるならば、都市集団があり間近に生産の場もあることは止むを得まい。よって基本法にいうところの環境の保全と経済の健全な発展との調和は必要になってくる。そこで基準値にも妥協は生じてくることになる。どこで妥協するかについては、現在必ずしも定説はない。そして一応のよりどころは、労働衛生許容濃度であろう。これは八時間労働を目標として世界中の衛生学者の是認しているものである。これは八時間労働である。われわれの生活環境は二十四時間であり、そしてそこには老幼健病それぞれが入り混じっている。そこで、環境基準値は労働衛生許容濃度の十分の一乃至二十分の一に抑えたいと思う。これをふまえて、排出基準値は決められねばならない。排出孔から周辺の公共領域に出ると、濃度は百倍に稀められると仮定する。そうであるならば排出基準値は労働衛生許容濃度の十倍乃至十数倍となる。

このような考え方でさて各地の条例で定められている排出基準をみると、偶然上記のような数値に前後したものにっている。

これら数値は、したがって許容される濃度ということになってくる。よってわれわれは、この数値に合わせるまでは完全に安全であるということではないことを注意すべきである。各地の行政指導をみていると、あの工場は基準値より一割上廻っているから悪い、もう少し下げろと指導し、この工場は基準値を一割下廻っているから良いとしている。もともと基準値は最高限度であるから、一割上廻るのと一割下廻るのとは五十歩百歩である。放出量の差異で影響はさらに変わってくることを思えば、一割の前後する程度では同じように悪いとさえ考えられる。われわれの工場では基準値の十分の一であるから、もっとほうり込んでよいなどという考え方はあってはならないものである。

基準値を下廻って排出していても、発生源がつぎつぎに増してくると、環境は悪化することは必然となる。個々の工場が排出基準を守っているのに地域に公害が発生しているのも、この理由による。よって、守られなければならないものは環境基準であって、これが優先されなければならないことになる。

d) 排出しないことが必然ではないということ

そもそも公害というものは、住民の生活環境を損することである。住民にふりかからなければ公害にはならない、いくら排出しても影響は生じない。

そこでたとえば、200メートルの煙突から加熱噴出させ、はるか上空に放散させるとか、海洋はるか沖合の潮流に投棄するとかの方式が可能になるわけである。

e) 現行法令などが不備であること

法律は、環境が汚れてから追いかけている。そして悪化したところを指定地域とする。指定地域外は適用されない。また小規模な施設設備は除外されている。

条例などでもそうであるが、一般には陳情発動である。またこれは当然なことではあるが、法が条例に優先するので、地方で予防的な条例をもって基準値を厳にするわけにもいかない。一般に、排出基準が環境基準から割り出されていない。

公害防止基本法が出されたことであるから、今後これらが十分加味されてほしいものである。

社会投資も、産業基盤投資に比して生活環境基盤投資の率を現状よりももっと大きくして欲しいと思う。

以上五項目に大別して公害の姿を見つめてみた。公害の現状をみると、おおむね次のようである。

f) 公害の現状と対策

i ばい塵 環境基準としては降下ばい塵 $10\text{t}/\text{km}^2/\text{月}$ 、浮游ばい塵 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ というところであろう。降下ばい塵については、現在の測定方法の関係上 10t 以下の量は誤差が大きすぎて意味がうすい。

ばい塵は一時よりは少なくはなりつつある。重油に燃料が切り換わりつつあるからである。それでも目下問題とされている各地では $20\sim 40\text{t}$ を示している。

差当てる対策は除塵機を徹底することであるが、セントラル・ヒーティング方式が望ましいことは前述した。ii 亜硫酸ガス 植物に対する影響を顧慮するとき、環境基準を 0.02ppm 前後にしたいものではある。しかし産業の立場も考えるとき 0.05ppm (日平均)、最高濃度 $1\text{日}1\text{回}1\text{時間値}0.1\text{ppm}$ がよいところであろう。しかるに、現在問題の各地は $1.5\sim 2.0\text{ppm}$ を示している。これが対策としては何としても硫黄分の少ない燃料を使用することである。煙道を 200m 位にして上突放出もよい。

iii 自動車排気ガス 大気汚染物質の中で、他の成分は上昇線をたどるにしても、ゆるやかである。しかるに排気ガスの方は、年々急上昇を示して止まるところを知らない。車輛の増加とこれに伴う交通の渋滞は、フカすことが多くなって当然のことである。

基準値は環境で $\text{CO } 5\text{ppm}$ 、 $\text{Pb } 0.01\text{ppm}$ では寛で

あろうか、この外に不飽和炭化水素がある。現状は有名な大原交差点での値が CO 110ppm/hr (昭41) であったと聞く。10ppm を超すところは至るところにある。

この対策の一つは、車輛の改善を徹底的にやってもらわねばならない。そして他の一つは都市構造の改革である。後者は出来ない相談ながら一応理想の形を考えてみる。

都市は現在の姿は単一肥大細胞である。中央集権の形である。細胞は分裂していくのが自然である、つまり小都市の集合が大都市である。一つ一つの小都市は緑地帯にかこまれていて、その外に道路がある。したがって中から外をみると、緑の向うに道がみえ、その向うにまた緑があるらしく、そしてその向うにもう一つの都市の姿がちらほらあるらしいといった景色である。車輛は地上の道路を立体交叉のノンストップで走り、目的場所の地下倉庫へつながる。人はすべて高架道を、車を下に見ながらのんびり歩き、目的場所のビルの四階あたりに吸われていく。

このような形の幾分でもよいから実現されてほしいものと思っている。

iv 悪臭 これは東北、北海道の海港地方の魚介化成工場から出るものが問題として最も大きい。環境基準値は臭気濃度10である。臭気のたゞよう空気を約1%食塩水に飽和させる、これを水でうすめて臭気を感じないまでにするときの稀釈倍率をもって臭気濃度とする。附近住民のアンケートをとると、臭気濃度20では苦情が出ているが、10なら我慢できるという結果が出た。現状は環境で50~100は至るところにある。排出孔で5,000というのがある。対策として、アルカリおよび酸処理、オゾン処理などが考えられ、着々効果を示してきている。

v DOB 水質汚染も近年各地で問題化した。川は年々よごれてその度合いを増してきたはずであるが、限度に近づき限度を超えるに及んで急に人にさわがれてくるのである。汚染限界は総理府勧告では BOD=5ppm としている、水中の溶存酸素を DO=10 とし、その半分が失われた状態を超えないという考え方は妥当と思われる。現状は問題の河川港湾では BOD は数十から百を超えている。その原因者は、工場などのみではなく、住民生活からくる都市公害も相当の割合になっている。そこで対策は、都市下水道、公共下水道の完備以外にはない。

水汚染については、現在河川海湾で大腸菌が数千乃至数万という値になっているところの多いことを見ても、自治体の生活基盤投資の後れが目立っていることに注目せねばなるまい。

vi 騒音 騒音は逐年その度合いを高め、全国における公害苦情の最高件数を示している。加害者は大企業にも

あるが、経済的に弱い中小企業に多い。また交通機関の対策も、主として経済的理由から野放しになっている。日本の住宅建築が騒音に対して余りにも弱いのも苦情の件数を多くしている。苦情をいいながらも無関心になりつつあるのが現状である、このようにして公害の度合いは増すばかりである。

対策は発生源を手当すること以外にはない。

vii 地盤沈下 地下水の汲み上げが原因となっている。ビルや工場の使用量の余りにも大きいことが原因である。対策としては安価な工業用水の普及以外にない。

g) 責任の所在

いったん被害が発生したとなると、これに対しては企業であれ都市であれ原因者たるものは無過失責任はあると見るのが妥当であろう。そこで企業は協同して共同処理施設を完全につくる義務がある、これに対し、国や自治体も、事業収益税など税収入を取るばかりが能でもなく、前もって助成の義務があつて然るべきものである。また法など不備に対処する責任がある。企業は除害施設設備をコストの中に組入れなければならない。

以上がわれわれの意見である。人間のいない世界には公害は起らないのである。人間の心がけて公害はなくなるべき性質のものである。少なくとも生活にさしたる影響のないまでにはしなければならないものである。

簡単な操作・精密な血清酸性 フォスファターゼの定量が可能へ。

＜新発売＞

血清酸性フォスファターゼ測定試薬

酸シカフォス

酸シカフォスは Kind-King 法を更に改良した高純度・安定な試薬です。

〔特長〕

- ・測定操作が著しく短縮簡略化している
- ・発色後の褪色が全くない
- ・ビリルビンの影響がない
- ・精密な定量ができる
- ・活性値は K-A 単位
- ・総酸性と前立腺の両方が測定可能

〔包装〕 50回分 3,500円

製造元 関東化学 販売元 中外製薬

有機光化学反応 (I)

早稲田大学理工学部講師 理学博士 多田 愈

§ 1 光化学反応自体は古くから知られていたものである。日焼けは太陽光によるメラニン色素生成に関係しているし、ビール瓶を褐色にして光をさえぎりホップの分解を妨ぐことも古くからの習慣である。多くの試薬が褐色瓶に保存されるのも光分解を妨ぐためである。しかし分解するという抽象的な知識のみでなく、例えばエルゴステリンに光を当てるとビタミンDが生成するということが分ったのはやっと1930年代のことであり¹⁾、構造がはっきりしたのはさらに遅れている²⁾。有機化合物の光化学反応がにわかに脚光を浴び、多くの研究者が手がけるようになったのは——特に溶液反応——ずっと遅れて1960年代である。しかし急速な発展の結果現在では完全に有機化学の最前線の一部を占めるに至っている。これには種々の原因が考えられるが、第一に挙げなければならないのは量子化学の進歩であろう。これによって分子に対する光の作用が理解され、化学結合に関係している電子の状態が光によって変化することがはっきりした。次にガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーなどの分離、精製手段の進歩が挙げられる。光化学反応では生成物が複雑な組成を有するのが普通で、それらの分離精製が困難な場合が多かった。また微量サンプルの構造決定を可能ならしめる IR, UV, NMR, ESR, Mass, 螢光, 燐光などの分光器の発達にも負うところが大きいといわねばならない。最後にこれは原因か結果かはよく分らないが、エレクトロニクスの進歩とあいまって光化学用の実験装置が比較的簡単に入手出来るようになり、誰でも気軽に光化学反応に手を出せるようになったことが挙げられる。

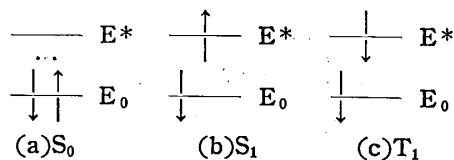
§ 2 光化学反応では結合の切断、生成に必要なエネルギーを光の形で与えることになる。しかもエネルギーを分子中の発色団部分に局在させることができる訳で、普通の熱反応とはこの点で大いに異なっている。化学結合のエネルギーは大体 10~200Kcal/mole の間にあり、 $E = Nh\nu$ の関係から例えば 313m μ の光を吸収した分子は 91Kcal/mole のエネルギーを与えられたことになり、原理的には C—C 結合を切断するのに十分なエネルギーである。(表1)。

表1 化学結合エネルギー³⁾ (Kcal/mole)

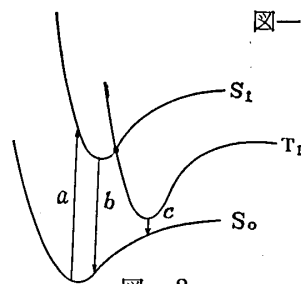
C—C	83	C—H	99	C=O	173
C=C	145	C—F	105	C—H	225
C≡C	198	C—Br	66	I—I	36

基底状態に有る分子の電子配置は特別な場合を除いて

図1-aのようにスピンの逆平行になり、多重度は1である(S_0)。光を吸収するとまず多重度の等しい一重項励起状態(S_1)になる(図1-b)。多くの化合物ではこの一重項励起状態のポテンシャル曲線ともう一つの励起状態(図1-c)である三重項励起状態(T_1)のポテンシャル曲線がある点で交り、その結果 S_1 から T_1 に光を放出しないで移行する(図2)。この過程が intersystem crossing と呼ばれているものである。これら各励起状態にある分子は更に螢光、燐光を發して基底状態に戻ることも出来るが(図2)、それぞれの分子内に高いエネルギーを内蔵しており化学変化を起すこともできる訳である⁴⁾。



図—1



図—2

これら結合の再配列が起る以前の過程がいわゆる Primary Process と呼ばれているものである。⁴⁾

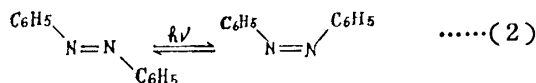
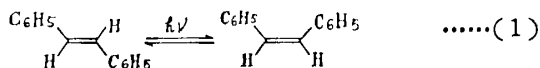
このように光の吸収やそれに続く過程が明らかになるにつれて光化学反応の本質が理解されはじめている。しかし何分にも複雑な有機分子になると現在の理論で取扱うには難解に過ぎる。そこで有機化学者が長年の経験からまとめあげたいわゆる有機電子論を基にして説明する場合が多い。ただここで注意しなければならないのは、有機電子論が単に基底状態の分子の性質から帰納されたものであるという点である。従って反応過程で基底状態になった後は有機電子論の適用も良いが、まだ励起状態にある分子については注意しなければならない。

有機物について気相光化学反応や固相光化学反応もそれぞれ重要であるし、多くの研究もあるが本稿ではそれらに言及することをさけ、溶液反応について有機化学の立場から簡単な解説を試みたい。

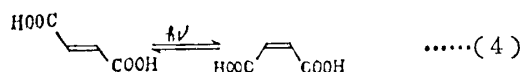
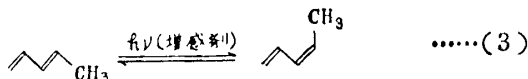
§ 3 異性化

§ 3-1 Cis-trans 異性 異性化反応のうち最

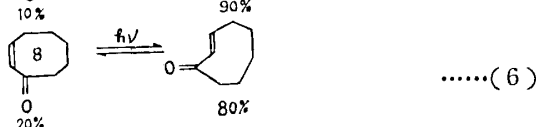
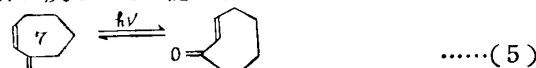
も簡単なものとして、エチレン結合のシス・トランス異性が挙げられる。例えばスチルベンはシス、トランスのどちらから出発しても同じ平衡混合物が得られる(式1)⁵⁾。同様の平衡はアゾベンゼンでも起り(式2)⁶⁾、更に $\text{C}=\text{N}$ 結合についても同様の变化が報告されている⁷⁾。シス・トランス異性は二重結合の π 電子が励起さ



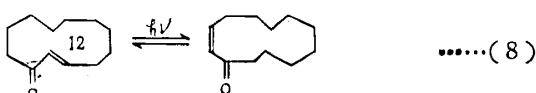
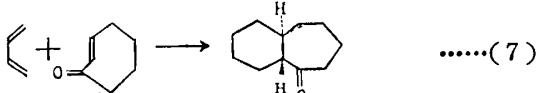
れたときに起るもので、紫外部以上に吸収を有する発色団を持った共役ジエン(式3)⁸⁾、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物(式4)⁹⁾などに共通した変化である。シク



ロヘプテノンのように、常識ではトランス体の存在など考えられないほど大きな歪みを持った構造もその存在が確かめられている(式5)¹⁰⁾。予想されるようにトランスシクロヘプテノンは非常に不安定で -190°C 近辺では安定に存在し得たが、 -70°C 近辺では速かに熱変化でシス体に戻ることが認められた¹¹⁾。



同様に光照射で得られたトランスシクロオクテノン(式6)¹²⁾は室温でもしばらくは存在し得るが、やはり不安定で速かに二量化する。また平衡混合物に痕跡量の酸を加えると瞬間的にシス体に戻る。これらの二重結合は非常に反応性に富み、ジエン類とスムーズに Diels-Alder 付加をして、立体特異的にトランス配置を有する生成物を与えるので、合成反応としても有用であろう。例えばブタジエンからはトランスの二環性ケトンが生成する(式7)¹³⁾。12員環ケトンになると7員環や8員環と異



り、シス体の方が不安定と考えられ、トランス体を光照射した平衡混合物中にはシス体が多くなる¹⁴⁾。ここで注

目されるのは光化学的平衡は励起分子の安定コンホメーションによって大きく影響されると考えられるが、更にシス体及びトランス体の吸光度がもっと重要な因子として加わる点である。即ち歪みの大きい異性体は熱力学的には不安定であって通常吸光度が少くなり、もう一方の異性体に比べて光を吸収する確率が小さくなる。従って歪みのない異性体が光によってどんどん励起状態へ汲上げられるのに反し、歪みの大きい方はこの汲あげられ方が小さい。その結果光化学的平衡は熱力学的に不安定な異性体の方向に傾くわけである。エチレン結合の励起状態では一重項状態(S_1)も三重項状態(T_1)も p -軌道が直交した Configuration が安定になることは理論からも示されるが¹⁵⁾、これは反結合軌道の反撥を考えれば定性的に理解できる。エチレン結合に関して二つの隣接置換基間の結合角と各電子状態のエネルギーの間の関係を示したのが図-3である。図から分る様に S_1 まで励起

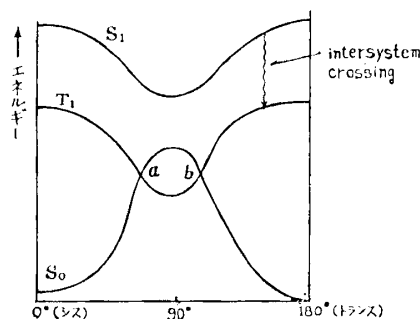
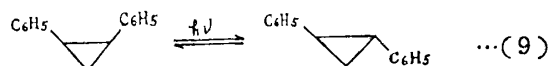
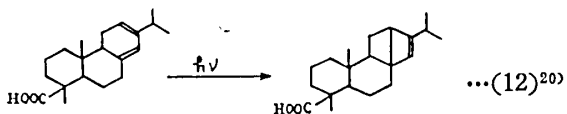
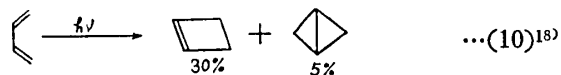


図-3 置換基間のねじれ角

させてやらなくとも T_1 まで励起すれば S_0 のエネルギー曲線と点 a , b で交り、光を放つことなくシス及びトランスの基底状態に戻る訳である。従って適当な化合物——光増感剤——を S_1 に励起し、その増感剤の励起状態が T_1 に変化した後エチレン化合物に衝突したとする。その際 T_1 (増感剤) + S_0 (エチレン化合物) $\rightarrow$ T_1 (エチレン化合物) + S_0 (増感剤) で表わされるエネルギー移動が起ってエチレン化合物は S_0 から S_1 を経ることなく T_1 に励起されることになる。これが光化学的エネルギー移動である。例えば式3のピペリレンの異性化はアセトフェノンのような光増感剤を混合しておくとし、光増感剤の T_1 エネルギーとエチレン化合物のシス——トランス比の間には密接な関係がある⁵⁾。更にエチレン結合以外にもジフェニルシクロプロパンが同様のシス、トランス異性をする^{16) 17)} ことはシクロプロパン環の電子構造を考えさせて興味深い(式9)

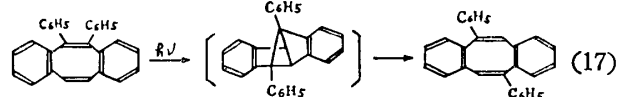
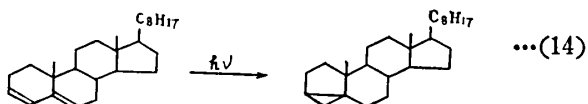


§ 3-2 Valence-Bond 異性 最も簡単な例としてブタジエンのシクロブテン、ビシクロブタンへの変化が挙げられる (式10)¹⁸⁾. この型の異性化は広く環状ジエンにも見られるものである (式11~式13)^{19~21)}.

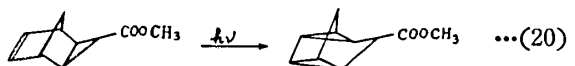


これらはいずれも cisoid ジエンの反応であるが, transoid ジエンの反応例としては大きな立体歪みが予想される式14²²⁾の反応がある.

次に非共役ジエン類の反応としては架橋化合物を与える式15, 16の反応を挙げておく²³⁾. 同様に考えれば式17

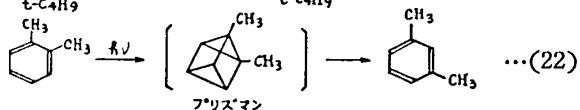
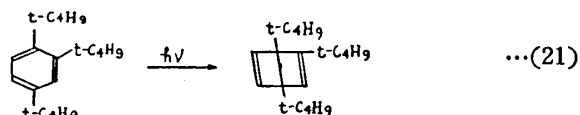


の異性化も容易に理解できる²⁴⁾. またノルボルナジエン (式18) やビシクロペンタジエン (式19) はそれぞれ歪みの大きいカゴ型化合物を生成する^{25) 26)}. 類似の異性化反応としてシクロプロパンが関与する式20がある²⁷⁾.

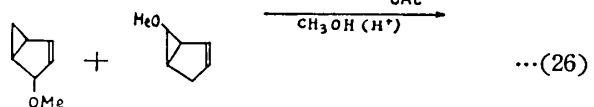
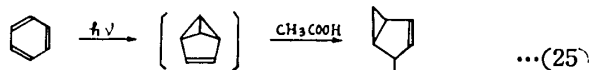
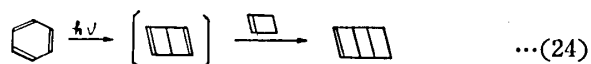


次に特筆しなければならないのはベンゼンの異性化である. ベンゼンの構造を歴史的に見るといわゆる Ladenberg ベンゼン, Dewar ベンゼンがある. こういった葬り去られていた構造を有する化合物が, ベンゼンの構造が確立されて 100 年の後に合成されたということは面白

いめぐり合せである. もっとも Dewar ベンゼンとはいっても共鳴理論でいう正六角形分子ではないので混同しないよう注意を要する. 最初に Dewar ベンゼン誘導体 (式21) が光化学的に作られ²⁸⁾, 更にプリズマン (Prisman) —Ladenberg ベンゼン— 誘導体が反応22の中間的としての証拠を与えられた²⁹⁾. そして単離もされている.³⁰⁾

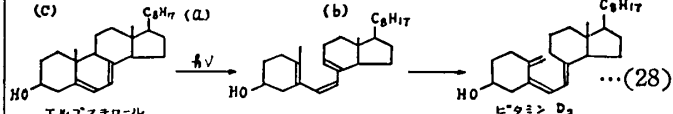
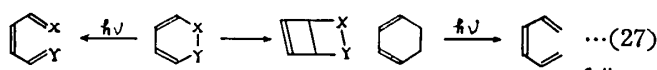


第三のベンゼン異性体としてベンズバレンが考えられるがこれもベンゼンの直接光照射で生成することが認められている (式23)³¹⁾. また反応 24~26^{31) 32) 33)} もベ

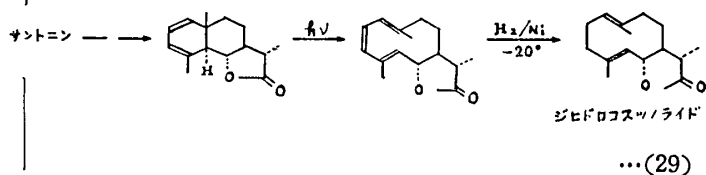


ンゼン異性体或はそれらが生成する前のラジカルの付加反応と考えられる.

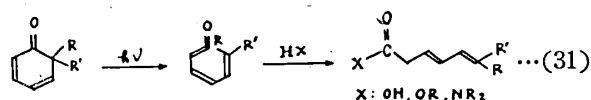
§ 3-3 Ring-Chain 異性 一般に六員環ジエン(a)は前述のビシクロ化合物(b)を生成する反応の他に開環してトリエン(c)になる. 例えばシクロヘキサジエンはヘキサトリエンになる (式27)³⁴⁾. この種の反応はエルゴステロールからビタミン D の生成過程に起る反応として有名である (式28)³⁵⁾.



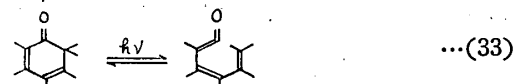
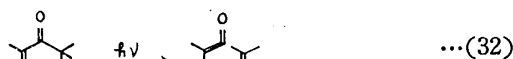
ここで特筆したいのはこの開環反応が立体特異的に進行する点でこれを巧みに利用してサントニンを出発原料にしてジヒドロコスツノライドの合成が行われている (式29)³⁶⁾.



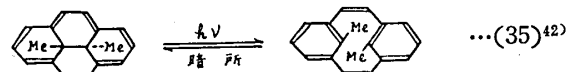
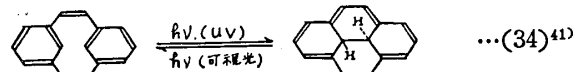
このような立体特異性は有名な Woodward-Hoffman 則³⁷⁾で説明される。式30の反応は簡単な例である³⁸⁾。反応31のように六員環のジエノンは光で開環してまずケテン



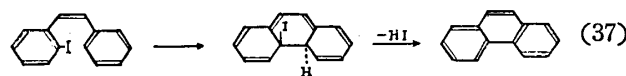
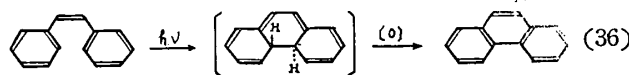
を生成すると考えられる³⁹⁾。事実光照射下で低温 (～190°C) で IR を検討すると式 32, 33 の平衡を支持するケテンの吸収が 2,100 近辺に表われる⁴⁰⁾。



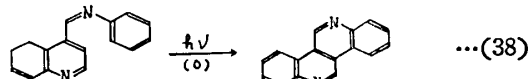
芳香環中の二重結合を単純に考えることは無理があるかもしれないが式34, 35の平衡は形式的には脂肪族六員環ジエンと何ら変るところはない。スチルベンを酸素或はヨウ素の存在下に光照射するとスムーズにフェナンス



レンを生成するが、この中間体が三環性のポリエンであることが認められている (式36)⁴³⁾。同じ環化反応はスチルベンの核置換体⁴⁴⁾、ベンゼン環以外の芳香族オレフィン⁴⁵⁾、ジアゾベンゼンの酸性溶液など⁴⁶⁾でも起る。またヨウ素置換体を用いると閉環に酸素を必要とせず、同時に閉環する位置を固定することが出来る (式37)⁴⁷⁾。



アルカロイドであるカリカンチンの分解産物カリカニンは反応 (38) で比較的簡単に合成されている⁴⁸⁾。またこの種の閉環反応でイソキノリンアルカロイドの合成も試みられている⁴⁹⁾。



文 献

- 1) A. Windaus, O. Linsert, A. Liittringhaus, G. Weidlich; *Ann.*, **492**, 226 (1932).
- 2) D. Crowfoot, J. D. Dunitz; *Nature*, **162**, 608 (1948).
- 3) 日本化学会編; 化学便覧, P. 1225 (丸善 1966).

- 4) N. J. Turro; *Molecular Photochemistry*, (Benjamin, 1965), J. G. Calvert, J. N. Pitts; *Photochemistry*, (John Wiley & Sons, 1966) 等に詳しい解説がある。
- 5) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. L. Lamala, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowain, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3197 (1964).
- 6) E. Fischer; *ibid.*, **82**, 3249 (1960).
- 7) A. Winkel, H. Siebert; *Chem. Ber.*, **74B**, 670 (1941).
- 8) G. S. Hammond, P. E. Leemakers, N. J. Turro; *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2396 (1961).
- 9) A. R. Olson, F. L. Hudson; *ibid.*, **55**, 1410 (1933).
- 10) (a) E. J. Corey, M. Tada, R. LeMahieu, L. Libit; *ibid.*, **87**, 2051 (1965). (b) P. Eaton, K. Lin; *ibid.*, **87**, 2053 (1965).
- 11) 著者等未発表
- 12) P. Eaton, K. Lin; *ibid.*, **86**, 2087 (1964).
- 13) 著者等未発表
- 14) H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori; *Tetrahedron*, **22**, 1207 (1966).
- 15) R. S. Mulliken, C. C. S. Roathan; *Chem. Rev.*, **41**, 219 (1947).
- 16) G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer, N. J. Turro; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2532 (1964).
- 17) G. S. Hammond, R. S. Cole; *ibid.*, **87**, 3256 (1965).
- 18) R. Srinivasan; *ibid.*, **85**, 4045 (1963).
- 19) J. I. Brauman, L. E. Ellis, E. E. van Tamelen; *ibid.*, **88**, 846 (1966).
- 20) W. G. Dauben, R. T. Coates; *ibid.*, **86**, 2490 (1964).
- 21) O. L. Chapman, D. J. Past; *Chem. & Ind.*, **53** (1961).
- 22) W. G. Dauben, F. G. Willey; *Tetrahedron Letters*, No. 20 893 (1962).
- 23) R. Srinivasan; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3048 (1963).
- 24) M. Stiles, U. Burckhardt; *ibid.*, **86**, 3396 (1964).
- 25) W. G. Dauben, R. L. Cargill; *Tetrahedron*, **15**, 197 (1961).
- 26) G. O. Schenck, R. Steinmetz; *Bull. Soc. Chim. Belges*, **71**, 781 (1962).
- 27) H. Prinzbach, W. Eberbach, G. von Veh; *Angew. Chem. Internat. ed.*, **4**, 436 (1965).
- 28) E. E. van Tamelen, S. P. Pappas; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3789 (1962).
- 29) K. E. Wilzbach, L. Kaplan; *ibid.*, **86**, 2307 (1964). *ibid.*, **87**, 4004 (1965).
- 30) R. Creege, R. Askani; *Angew. Chem. Intern. Edi.*, **5**, 519 (1966).
- 31) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1031 (1967).
- 32) R. Srinivasan, K. A. Hill; *ibid.*, **87**, 4654 (1965).
- 33) E. Fahrenhorst, A. F. Bickel; *Tetrahedron Letters*, 5911 (1966).
- 34) R. Srinivasan; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3982 (1962).
- 35) (a) E. Havinga, K. L. M. A. Shlatmann; *Tetrahedron*, **16**, 146 (1961). (b) E. Havinga; *Chimia*, **16**, 145 (1962).
- 36) E. J. Corey, A. G. Hortmann; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4033 (1963).
- 37) R. B. Woodward, R. Hoffmann; *ibid.*, **87**, 395 (1965), *ibid.*, **87**, 2045 (1965).
- 38) R. J. de Kock, N. G. Minnard, E. Havinga; *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 922 (1960).
- 39) D. H. R. Barton, G. Quinkert; *J. Chem. Soc.*, **1** (1960).
- 40) 著者等未発表
- 41) V. Boekelheide, H. Blaschke; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2747 (1967).
- 42) V. Boekelheide, J. B. Phillips; *ibid.*, **89**, 1695, 1704, 1709 (1967).
- 43) (a) W. Moore, D. D. Morgan, F. R. Stermitz; *ibid.*, **85**, 829 (1963). (b) K. A. Muszkat, D. Gegion, E. Fisher; *Chem. Comm.*, 447 (1965). (c) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3094 (1964).
- 44) W. V. Sargent, C. J. Timmons; *J. Chem. Soc.*, 5544 (1964).
- 45) (a) C. E. Loader, C. J. Timmons; *ibid.*, 1677 (1967). (b) R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg; *J. Org. Chem.*, **32**, 3093 (1967).
- 46) P. Hugelshofer, J. Kalvoda, K. Shaffner; *Helv.*, **43**, 1322 (1960).
- 47) S. M. Kupchan, H. C. Wormser; *J. Org. Chem.*, **30**, 3792 (1965).
- 48) V. M. Clark, A. Cox; *Tetrahedron*, **22**, 3421 (1966).
- 49) (a) S. M. Kupchan, R. M. Kanajia; *Tetrahedron Letters*, 5353 (1966). (b) N. C. Yang, A. Shai, G. R. Leuz; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5369 (1966).

犯罪と分析化学 (VI)

科学警察研究所
主任研究官 医学博士

丹 羽 口 徹 吉

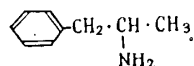
H. 向精神薬

向精神薬とは, phrenotropic drugs または psychotomimetic agents と呼ばれるもので, いわゆる精神安定剤, 覚せい剤, 幻覚剤などを含む. WHO の向精神薬研究グループは, これらを次のように分類している. 即ち, クロルプロマジン, レセルピンなどの major tranquilizer "neuroleptics", メプロバメートなどの tranqilloosedative, ペントバルビタールなどの hypno-sedative, アンフェタミンなどの stimulant, メスカリンや LSD25 などの hallucinogenic agents などをあげている. 催眠薬および精神安定剤の分析については, D. E 項で述べたのでここでは省略する.

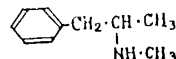
1. 覚せい剤

裁判化学的に最も問題となるものは覚せい剤である. 特に第二次大戦直後は, かって軍隊において兵の睡気を取り払う目的で使用されていたものが巷に氾濫した. そして不安な社会情勢の中で, 種々の階層の人々によって乱用され, 慢性中毒患者が激増し, 犯罪の一つの大きな原因となったため, 昭和26年「覚せい剤取締法」が制定され, 一般の製造, 所持, 使用などが禁止されるに至った. 取締の対照となった覚せい剤は, アンフェタミン (フェニルアミノプロパン, プロパミン) とメタンフェタミン (フェニルメチルアミノプロパン, メチルプロパミン) とそれぞれの塩類であったが, 我が国で乱用されたものは主としてメタンフェタミンの塩類であった. 諸外国では, 覚せい剤について日本ほどの大きな社会問題とはならなかったようで, 一部でアンフェタミンの乱用があったと言われている.

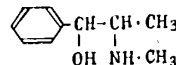
覚せい剤は, その構造式に見られるように, エフェドリンに類似する比較的簡単な化合物で, 密造の事例も多く, 跡を絶たないため, これらの製造に用いられる原料や, エフェドリンおよびその誘導体なども法令で使用, 所持することに制限を加えられるようになっている.



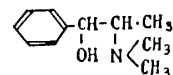
アンフェタミン
(1-phenyl-2-amino-propane)



メタンフェタミン
(1-phenyl-2-methylamino-propane)



エフェドリン
(1-phenyl-2-methylamino-propanol)



メチルエフェドリン
(1-phenyl-2-dimethylamino-propanol)

これらの覚せい剤は古く長井によりマオウ成分エフェドリンの構造決定に関連して合成されており²²⁷⁾, 1930年代にその覚せい作用が認められ, 覚せい剤として市販されるに至った.

これら覚せい剤を健康な人に投与した場合は, 中枢興奮作用をもたらし, 疲労感の減少, 自信感の増大, 気分爽快などを伴って覚せい作用が発現し, 長時間作業することができるようになると言われている. このため, 服用者自身は積み重なる肉体的疲労に気づかず, 過労となり, さらにこの状態を克服するために覚せい剤を要求し, 連用するに及んで習慣性を生ずるようになる. そして遂には薬用量の10ないし30倍にも耐えられるようになってくる. このようにしていわゆる慢性中毒症状に陥るわけであるが, この場合は麻薬などによる症状と少々異なり, 精神分裂症に似た症状を呈する. 即ち, 幻覚が現われ, 被害妄想にとりつかれ, 時として狂暴性を帯び半ば発作的に犯罪をおかすことが多いようである. このような覚せい剤連用者が摂取をやめると, 弱い禁断症状が発現する. また, 覚せい剤は一時的に運動能力を刺激する効果があり, 例えば, 短, 中距離競走において競技2ないし3時間前に, アンフェタミンを内服せしめると, 被験者の70~90%に記録の向上が見られたという

報文もある²²⁸⁾。このような面でも、今後の公式競技会などでは問題としてとりあげられることがあり得よう。一方、覚せい剤は、中枢性に食欲減退作用が強く、食欲減退薬として肥満症に適用されている。実験的にも、生長期のラットに24 マイクロモル/kg/日のアμφエタミンを投与することにより生長が著しく停止されることが認められている²²⁹⁾。

次にこれらの分析法について述べる。

一般のアルカロイド呈色試薬である Marquis 試薬に対しては、アμφエタミン、メタンフエタミン、エフェドリンともに陽性で橙色ないし褐色の呈色を示し、Mandelin 試薬に対しても、アμφエタミンは濃緑、メタンフエタミンは黄緑、エフェドリンは褐色から橙色を呈するが、Fröde の試薬に対してはいずれも反応しない²⁴⁰⁾。

メタンフエタミンは、脂肪族第2級アミンの特異な呈色反応²³¹⁾²³²⁾を呈する。即ち、炭酸ナトリウム溶液の存在で、アセトアルデヒドおよびニトロプルシッド溶液を加えると青ないし青藍色を呈する反応である²³³⁾。この反応はアμφエタミン、エフェドリン、エピレナミンなどによって呈色せず、検出感度も良好であるため、実際面で利用されることが多く、不正使用した注射器や、空アンプルを洗浄した液からの検出にも適用される。このように本反応はメタンフエタミンのスクリーニングテストとして極めて有用であり、かつまた先述のように我が国では覚せい剤中、本剤に関する事件例が多かったので、この反応を利用した試験紙や²³⁴⁾、定量法⁴⁰⁾、などについても検討された。

また N-メチル基に着目した呈色反応も検討されている。即ち、赤血塩とニトロプルシッドナトリウムで酸化するとメタンフエタミンはホルムアルデヒドを、エフェドリンはアセトアルデヒドを生じ、アμφエタミンはアルデヒドを生じないのでそれぞれをフェニルヒドラゾンとして呈色確認する方法である²³⁵⁾。関連化合物、フェニルジメチルアミノプロパンの呈色反応についても検討されている²³⁶⁾。

エフェドリン、メチルエフェドリンは硫酸銅と水酸化ナトリウムにより赤紫色を呈し、エーテルで抽出するとエーテル層は紫色となる。これは水酸化銅がエフェドリンもしくはメチルエフェドリンとエーテル可溶性の錯塩を作るためである。

エフェドリンはピクリン酸により沈澱を生じないが、アμφエタミン、メタンフエタミンはピクラートとなって沈澱する。ただし、アμφエタミンの場合は、1%前後の濃度であることが好ましく、0.1%では沈澱を生じない。ライネッケ塩溶液ではいずれもが沈澱を生ずるが、それぞれの結晶形、融点によってもとの化合物を確

認することができる²³⁰⁾。ピクロロン酸¹⁸⁷⁾¹⁸⁸⁾、フラビアン酸によっても同様に沈澱が得られるが、これらの紫外外部吸収を測定することによりそれぞれの分子量を算出する方法が検討されている²³⁷⁾。また、テトラフェニル硼素によっても容易に沈澱し、それらの紫外、赤外の吸収スペクトルを測定して確認することも可能である。

アμφエタミン、メタンフエタミン、エフェドリンはそれぞれ常法により p-ニトロベンゾイル誘導体を作り、アμφエタミン、エフェドリンはベンゼンスルホン誘導体を、またアμφエタミンはベンゾイル誘導体を作り、それぞれの融点や、赤外吸収スペクトルから原物質を確認することができる²³⁰⁾。その他、メタンフエタミンは塩化白金溶液で、融点213°(右旋性)、204°(ラセミ型)の結晶性沈澱を生ずるがアμφエタミン、エフェドリンは沈澱しない。

ペーパークロマトグラフィーによる確認法についても、他の塩基性医薬品と関連して種々検討されている。展開溶媒としては、ブタノール・蟻酸・水(12+1+7)、トルエン・酢酸・水(40+40+7)、クロロホルム・酢酸・水(34+19+25)⁴⁰⁾²³⁹⁾、ブタノール・酢酸系のもの²⁴⁰⁾²⁴¹⁾、ジクロルエタン・酢酸系のもの²⁴²⁾などがあげられる。発色法としては、ドラージェンドルフ試薬によるもの⁴⁰⁾、さらにその上に、メタンフエタミンの呈色反応に準じて炭酸ナトリウム溶液、ニトロプルシッド溶液、アセトアルデヒドを噴霧する方法⁴⁰⁾、ジアゾ化した p-ニトロベンゼン溶液による方法⁴⁰⁾、塩化白金溶液²⁴¹⁾などが用いられている。実際上の鑑定に際しては、エフェドリン、カフェイン、安息香酸ナトリウムカフェイン、ブドー糖などの混和物が含まれていることが多く、先述の呈色、沈澱反応を試みると同時に、その確認のためにこれらのペーパークロマトグラフィーを実施することが望ましい²⁴³⁾。

薄層クロマトグラフィーも Machata が裁判化学的用途を指摘して以来²⁴⁴⁾、これら覚せい剤の分析にも上記クロマトグラフィーと併用して用いられることが多い、溶媒としては、メタノール・クロロホルム・エーテル系²⁴²⁾²⁴⁴⁾、メタノール・アセトン・トリエタノールアミン系²⁴⁵⁾などがあげられる。薄層を作製する場合、セルローズを用いると覚せい剤のスポットが2ないし数ヶ表われることがあるので注意を要するが²⁴⁶⁾、アルミナもしくはシリカ・ゲルの場合は良好な結果を得ることができる。

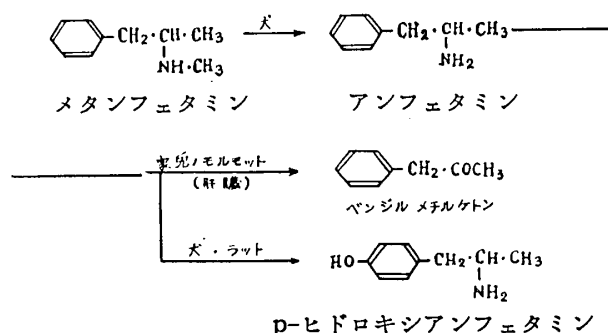
ガスクロマトグラフィーによる分析法も種々あげられている。放射線イオン化検出器で、1%SE30 (Chromosorb W) のカラム²⁴⁷⁾、または5% Carbowax 20M (5%苛性カリウム処理担体) のカラム²⁴⁸⁾を用い、関連化合物について温度と Retention Time の関係が検討されている。また、固定相担体 Celite 545 および

Chromosorb Gを種々処理したカラムを用いて尿中のアンフェタミン、エフェドリンなどの分析をおこなった例もある²⁴⁹⁾⁻²⁵¹⁾。

2種の覚せい剤およびエフェドリン塩類の紫外外部における吸収は、いずれもフェニル基に起因するもので特異的であるが、相互には全く同一でそれぞれを確認することはできない。また、その吸光度も他のアルカロイドに比較して極めて低いので、例えばカフェインなどが混入すると覚せい剤の吸収は全く隠蔽されてしまう。0.1 N 硫酸溶液の紫外外部吸収を2・3のアルカロイドのそれに比較すると次の通りである²⁵²⁾。

化 合 物	波長 (mμ)	E _{1%} ¹ _{1cm}
アンフェタミン	257	11.67
コカイン	257	28.75
	274	31.39
ヘロイン	257	12.56
	280	41.70
キニーネ	257	448.30
	280	25.00
	348	14.12

覚せい剤服用者の尿から覚せい剤を検出することも我々の立場では重要なことである。人の場合、アンフェタミン14.7mgを経口摂取すると、48時間内の尿中に投与量の70%が未変化のまま排泄されるといわれている²⁵³⁾。またメタンフェタミンも、アンフェタミンの場合より緩慢ではあるが、ほとんど未変化のまま排泄されると報告されている²⁵³⁾。しかし、覚せい剤の場合、その代謝、排泄は動物の種類によってかなり差があるようで、例えば、アンフェタミンを犬、ラットに投与すると、フェニル基が酸化されて、p-ヒドロキシアンフェタミンとなるが²⁵⁴⁾、モルモットや家兎ではこの変化はほとんど見られず、in vitroでの、肝ホモジネートによる実験によ



れば脱メチル化を受けてベンジル・メチルケトンとなる²⁵⁵⁾。また、メタンフェタミンの場合は犬では脱メチル

化作用を受け、アンフェタミンになる²⁵⁴⁾。従って、人の場合、覚せい剤服用の有無を検査するためには、尿中に原薬剤が存在するか否かを確認すればよいわけである。このため、一般には尿をアルカリ性とし、クロロホルムなどの有機溶媒で抽出する方法が検討されており、公定法では尿をアンモニア・アルカリ性として酢酸イソアミルで抽出し、さらにこれを蟻酸で処理し蟻酸塩とし、先述のペーパークロマトグラフィーをおこなって確認している⁴⁰⁾。また、尿中の覚せい剤をクロロホルム層に移行せしめた後、希硫酸をスポットした濾紙を層中に浸して化合物を濾紙上に硫酸塩として集め、ペーパークロマトグラフィーや赤外吸収測定をおこなった例もある²⁵⁶⁾²⁵⁷⁾。被験尿を水酸化ナトリウム・アルカリ性とし、水蒸気蒸溜して溜液を酸性液含有の受器に受け、さらに精製処理をおこなった後、先述したガスクロマトグラフィーによりN,N'-ジメチルアニリンを内部標準として定量分析を試みた報告がある²⁴⁹⁾⁻²⁵¹⁾。また、メタンフェタミンの尿中排泄に及ぼす飲酒の影響についても検討されている²⁵⁸⁾²⁵⁹⁾。

最初に述べたように、覚せい剤は運動能力を刺激する作用があるので、競走馬の場合に尿中や唾液中の覚せい剤検出が問題とされることがある。尿中の検査確認法については人の場合と同様に操作されるが、唾液については次の報告がある。1%酢酸に浸した綿手袋および綿タンポンを用いて馬の唾液を集め、これを1%酢酸で加熱洗滌し、この溶液をアンモニア・アルカリ性としてクロロホルムで温時抽出、抽出液の蒸発残渣についてペーパーおよび薄層クロマトグラフィーなどにより検査するものである²⁴⁵⁾。

文 献

- 227) 長井：薬誌 13, 901 (1893)
- 228) H.K. Beecker : J. Am. Med. Assoc. 170, 542 (1959)
- 229) K. Opitz, A. Loeser : Klin. Wochschr. 41, 193 (1963)
- 230) L.G. Chatten, L. Levi : Anal. Chem. 31, 1581 (1959)
- 231) C. Simon : Compt. rend. 125, 538 (1898)
- 232) F. Feigle : Mikrochim. Akta 1, 138 (1937)
- 233) 青木, 岩田 : 薬学研究 23, 16 (1952)
- 234) 長 : 科学と捜査 8, 366 (1955)
- 235) 長沢, 大熊 : 薬誌 74, 773 (1954)
- 236) 大熊 : ibid. 75,
- 237) 山村, 丹羽口 : 公衆衛生年報 3, (2) 56 (1955)
- 238) J.E. Sinsheimer, E. Smith : J. Pharm. Sci. 52, 1080 (1963)
- 239) 板井, 井下田, 神谷, 石垣 : 公衆衛生年報 3, (2) 57 (1955)
- 240) 森川 : 科学と捜査 8, (1) 76 (1955)
- 241) 狐塚, 大坪 : ibid 10, 113 (1957)
- 242) E. Vidic, J. Schuette : Arch. Pharm. 295, 342 (1962)
- 243) 柳田 : 公衆衛生年報 3, (2) 150 (1955)
- 244) G. Machata : Mikrochim. Akta (1960) 79
- 245) J. Baeumler, A.L. Brault, J. Im Obersteg : Schweiz Arch. Tierheilk 106, 346 (1964)

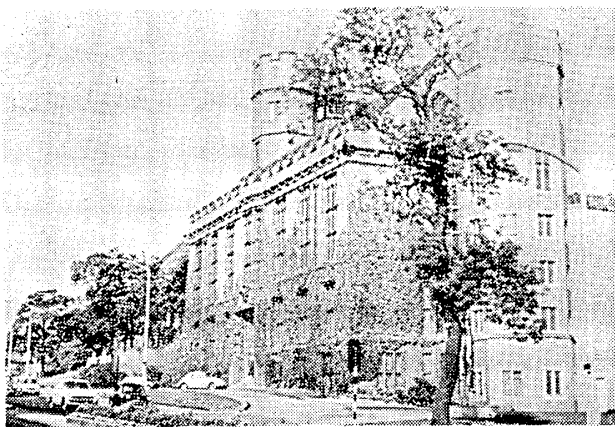
英国シェフィールド大学留学記 (1)

東京教育大学理学部化学科 薬学博士 渡 辺 素 子

横浜の街が一本の線になって波の彼方に消えゆくのを眺めてから35日、モンスーンさ中の印度洋の大波をくぐり地中海の藍色に感嘆しつつ英国政府留学生として仲間と共にロンドンの土を踏んだのは、厚く敷く落葉に秋風がかさこそとなる1964年8月末のことであった。そこから更に汽車で北に3時間、広々とした野原をすぎ線路にせまるボタ山の間をぬけて、やっと目的地シェフィールドの、産業革命以来のすゝの浸み込んだような建物と十一月末のような冷たい雨に迎えられた時は、地球の端まで歩いてきたような疲れとわびしさを覚えた。しかしそこは日本で描いたような固苦しい紳士淑女の街とはほど遠い、人口40万の都会というよりは、ロンドンから160マイル離れた田舎町といった方がぴったりする所であり、住むのは、お喋りで、おせっかいで、親切で、のん気な人々であった。街角に立ってぼんやりしていたら、“ここは車が多くて渡るのがこわいでしょう。さあさあ”と返事をする間もあらばこそ、老婦人に道の向う側に引っぱって行かれたことがある。バス停で10分も待っていたら隣に立っているおばさんに孫娘の誕生日から、いま、替えんとしている壁紙の色まで聞かされた。バス停の行列のそばを見馴れぬ外国人等が通ろうものなら堂々と一せいに180°まわれ右をしてしばし見送るお国柄である。ある時などバスの車掌に“この番地に行きたいがどこでおりたら良いか”と尋ねていたら、10人ばかりの乗客がてんでに頼みもせぬのに“ここだ”“あそこだ”と意見を述べたて、そのあげ句とんでもない所で降ろされてしまった。こんな調子の所だから、前以って決っていた下宿に落着いた瞬間からホームシックに似た心細さは秒単位で薄れ行き、居心地のよいままついにそこに3年数ヶ月を過してしまった。帰国後友人に“よくもそんなに長く居ましたね”と言われたが、時間のたつのをぜんぜん感じさせないのどかな生活であった。

政府留学生として行ったのであるからそこでの生活の主な部分は研究生活であるが、研究室の内容などは、日本も含めて世界中いづこも似たようなものでご存知の通り。だからここではシェフィールドの大学生活の一日を簡単に紹介しようと思う。

英国中部産業地帯にあるシェフィールドの朝は早い。バスは6時前から早出の工員を満載して走る。夏なら日も明るい、冬ならまだ黄色い街燈がボンボリのように霧に煙る夜中である。もっとも、冬は雨でも降れば、一日夜は明けない。ペニン山脈のふもとのこの街は一年の大半は空も、曲りくねった路も、永年のすゝで黒ペンキをぬったようになった建物もすべていっしょに灰色に雨にけぶる色彩のない世界である。盆地になった中央部はタウンと呼ばれ、デパートが小さいながらも三つあり、クリスマス前の土曜日などに巡査が手を振る場所が数ヶ

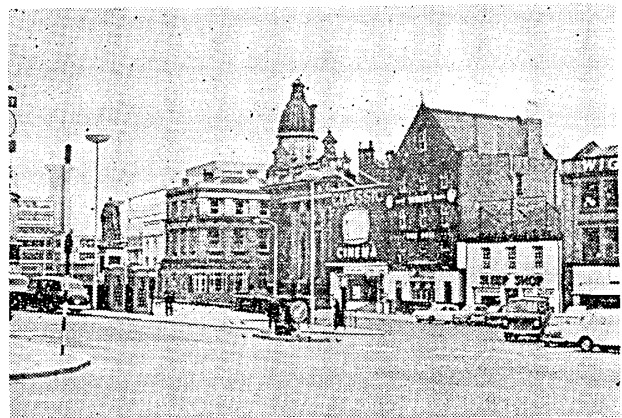


赤レンガの大学本部

所ある。尤もこれは、歩行者優先をたてにひきも切らず歩道に飛出す人間を制して車を通してやるためである。郊外はそのまへザーの茂るヨークシャー・ムーアに連なる。

たこ足大学の化学科は、タウンと住宅街の境の辺り、坂道が急に増えてくる所にある。坂に建っているから、みる場所により何階建にでもみえるが、階数は5つの新ビルである。夏でも暖房のいる土地ゆえ、セントラルヒーディングではあるが、涼し好きの英国人の好みに合せてあるから冬でもシャツ姿で、というわけにはいかない。

この建物に毎朝最初に顔を出すのは掃除のおばさん達である。一様に背中曲った。背の低い土地の女達は、



日曜日のしずかな city centre

ボロ靴下、破れ靴、ボサボサの頭で、声高に喋りつゝ唱いつゝ、陽気に部屋の隅々まで掃除機をあてゝゆく。彼女らは本当にお喋りで、毎日午後は器具洗いをやってくれるのだが、その間中喋っている。私の部屋に廻ってくる人が孤児で、妹5人を自分一人で育て上げた話は最初の日に聞かされたし、うっかり、“コートを買おうと思う

のだが”などともらせば, “あの店はよした方がいゝですよ”と階段で誰かに呼びとめられ, “あの店は返品がきくし, 何着試着しても怒りませんよ”廊下で他人が声をかける. そして一週間後には “いゝコートが買えましたか” という質問に数回答えねばならぬこととなる. 初めは一言もわからなかった土地の方言が何とか見当がつくようになったのも彼らのおかげである. “a: au a:l roi, éi?”, は Art thou all right, eh であり最後の eh, は日本語の “エ?” である. “kom é' lof” は come here, love, で, bus がブース. こんな英語を毎日耳にしていると come はコムと発音するのが正しいような錯覚に落入る.

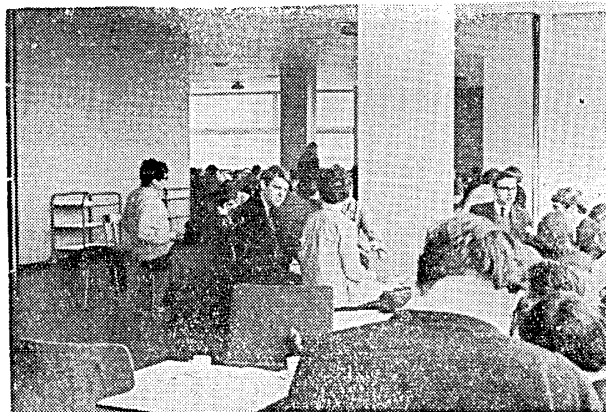
9時少し前に前後して現われるのが講師達と, テクニシャンと呼ばれる, 実験室の手伝をしてくれる, 多くは夜学に通う若い人達. 講師ともなると子供を少し遠くても私立学校にやっており, 子供を送りがてら出てくるから毎朝規則正しく早いのである.

9時半頃おもむろに現われるのが大学院生と post. doc. 連. すでに朝の仕事を終ってお茶をのんでいるおばさん達が “morning, dear,” と声をかける. 大半が歩いて30分もかゝらぬ距離に住みながらこんなに朝が遅いのは一つには社会構造が夜型に出来ているによる. が学生はたゞ Ph.D. のために, 外人部隊の post doc はやとい主のために仕事をするに対し, 講師のみは自分のために仕事をするということからくる仕事に対する情熱の差もかなりはっきり感じられたから, こんなことも朝の出勤時間の差の理由かもしれない.

住宅事情に一寸言及すれば, 街全体は郊外へ郊外へと延びており, 化学の建物の囲りには都市計画でこわされる寸前の古いきたない建物が並んでいる. 家賃も安く家主も臭い料理を作っても文句もいはないから, 時間と金の乏しい留学生の多くはそんな所に住んでいる. 化学科の北側の通りなど, 通ればいつもバターとカレーの臭が道にまでたどっていった. 南側は “女子学生はこの辺りに部屋をとらぬ事” と大学に張紙も出ている, 麻葉パーまでである本当のスラムである. 西に10分も歩くと昔の召使い部屋までついた大邸宅を改造したアパート地区がある. 静かで家もきれいだ, 家賃が高すぎるというて英国人学生は敬遠する. 彼らの多くは何とかして車と名のつくものを手に入れて一車がないとバスは30分間かくだし定員厳守だから時には一時間も雪や雨の中に立ちん棒させられることになる. 歩いて30分位の所まで出ていく. 安く家も新しい由. 車は男の学生には必需品だ. ガールフレンドをダンスに連れて行ったら夜中の雨の中をイブニング・ドレスで歩かせたらまずふられてしまう. 街には乏しい金で手に入れたボンコツ車が幾台も堂々と走っている. 学生寮はセントラルヒーティングで食事は上等だが少々遠く, 門限があるし, 経済的には素人下宿が一番安くていゝのだがおばさんが大いにおしゃべりのうるさ型なので若い学生は敬遠するし, 結局アパートが一番人気があったようだ.

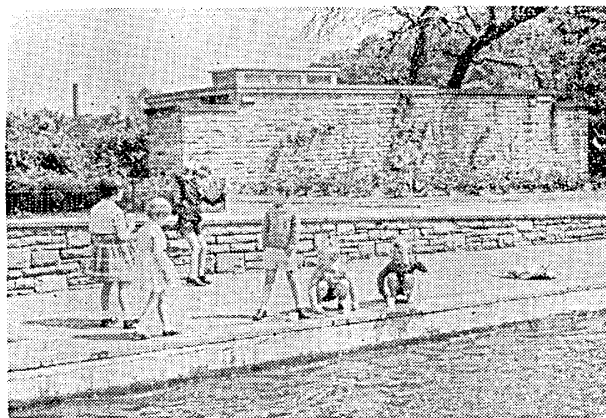
私のいた実験室の住人は, 化学の他には一切興味の無い講師1人. 英国人 Ph.D. 学生の Keith と Rex, アメ

リカ人 Ph.D. 学生の Martin, テクニシャンの Barbara それに私. 部屋には実験台4, 書き物机2, 大きなドラフト, コーヒーテーブル各一, それに一寸引込んだ講師室がついていた. 隣室には私と同じ頃着任され同じ頃帰国された熊本大学講師の黒沢和兄が居られた.



混雑する昼休みの coffee room

実験室ではお互に仕事の話はあまりしない. テーマも別々なのだが, それよりもこの理由は, おれの仕事が他人にわかる筈はない, という自信に由来するらしい. だから “失敗した” とわめく声もなく, “成功した” とさわぐ者も居ず, 初めは妙な気がした. 雑談の種は T. V. やウィークエンド etc., 大学院一年も一国一城の主のような顔をして黙々と自分のペースで働く.



日曜の公園

渡辺素子先生略歴

1957	3	東大医学部薬学科卒
1959	3	薬学修士
1962	10	薬学博士
1962	11	東京教育大学理学部化学科助手
1964	7	英国シェフィールド大学化学科留学
1967	10	帰国 東京教育大学化学科助手に復職

業績

- 1) 漢薬成分の研究
- 2) 抗生物質の化学的研究

有 極 性 自 然 観 (I)

山形大学理学部教授 理学博士 中 沢 信 午

自然現象のあいだでは、ミクロの世界からマクロの世界にかけて、一貫した法則がいくつかある。質量保存の法則などはその冠たるものの一つである。弁証法における量質転化の法則、対立物統一の法則などもそうしたものに加えられるべきであろう。私がこれからのべようとする極性(polarity)も、自然界に広く見られる「現象のおこり方」の共通性である。一步進んで、自然現象のうちから特に極性に着目して、統一的な理解を得ようとする自然の見方があるとすれば、これを有極性自然観 (polar view of nature) といってもよからう。自然を機械的であると見る Democritos (460-360 B.C.), Newton (1642-1727), Spinoza (1632-1677) らの機械的自然観 (mechanical view of nature), 自然は目的意志をもつと見る Aristoteles (384-330 B.C.), Hegel (1770-1831), Driesch (1867-1941) らの目的論的自然観 (teleological view of nature) などと対比して考えることもできる。だが機械的および目的論的自然観が、それぞれの立場における哲学であるに対して、有極性自然観は純粋に自然科学的である。もっとも、古典的には Goethe (1749-1832) によって唱えられ、その当時は多分に哲学的色彩をおびていた。だが今日は、科学の成果がもはやこれを哲学の容器から引き出してしまったのである。というのは、それほどに自然の有極性が如実に観察され、もはや単なる「一つの見方」ではなくて「そういう事実」となったからにほかならない。したがって有極性自然観というよりは、むしろ有極性の自然といった方がよいかもしれない。だが、それもまた一つの見方だ——という異論もありうるから、控え目に有極性自然観としておくことにする。

極 性 と は

ドイツの有名な「マイヤース大百科辞典」を引くと、極性とは：一つの物体内部における性質および力の対立状態で、それらが合一して互いに中性となるものである。たとえば磁石、ボルタ電池などにこれが見られる。また高等植物の構成の原理でもあり、各種の形態形成において、基部と頂部(茎と根)との相互関係として極性が見られ、重力や光のような外力によってこれを変更することができない、とある。「エンサイクロペディア・ブリタニカ」にもほぼ同じことが書いてあるが、動植物についてはのべられていない。「オックスフォード大辞典」によると、極性とは (1)磁石の両極性、(2)一般的には(a)物理的性質をきめている軸があり、または数学的にきまった方向に粒子を配分したり、体の位置を定めたりする

こと、(b)相互に反対の性質をもつこと、(c)時空的に二つの反対方向に発達することなどがあげられている。

「広辞苑」では極性について「特定の方向に沿ってその両極端に相対応する異なった性質をもつこと」として磁石や動植物を例にあげている。「理化学辞典」ではとくに極性を一項目にあつかっていない。

以上を統一的に理解すると、極性には二つの場合がある。第一は対立性質の相互関連のありさまで、これが本来の極性の概念であろう。第二は、ある点からの方向を示すありさまで「方向性」とおなじ意味である。これは第一の意味から得られたものである。したがって、この二つは同一点に帰着する。

たとえば的に向かって弓を射る場合を考えてみる。弓はどの方向へも射ること可能であるにもかかわらず、的に対して方向をとるのは、的と射手とのあいだに「射る」と「受ける」と相反する関係が成立するからである。つまり、両者間に第一の意味の極性がある。だが弓の矢自身から見ると、自分はただ一つの方角へはじき出されたにすぎない。つまり第二の意味の極性をもつのである。したがって、二極の対立を引きあいに出さないでも、一つのものの方向性が、すなわち極性になった状態ということになる。

分子の極性はその双極子モーメント(μ)で定義できる。たとえば水の分子では $\mu=1.7 \times 10^{-18} \text{D}$ である。だがもっと一般的に極性なるものを定義してみよう。一つの点に位置を占める物体(たとえば粒子)が単位時間に移動する距離とその方向とを示す動径ベクトルを $\mathbf{r}$ とし、その点を中心とする球面にそってこれを面積分した合成ベクトルを $\mathbf{P}$ とすると、この関係は、
$$\mathbf{P} = \int_S \mathbf{r} ds$$
 となる。この $\mathbf{P}$ がこの物体の極性にほかならない。もし $\mathbf{P}=\mathbf{0}$ であれば $\mathbf{r}$ の絶対値が対称に分布していることになり、極性はない。 $\mathbf{P} \neq \mathbf{0}$ であれば、その方向に、その大きさだけ極性があるわけである。ここで「物体とその移動」という概念のかわりに、一般に「点のまわりにおけるある性質の分布」と置きかえれば極性が一般的に定義されるであろう。

話はゲーテより

ドイツの詩人 Goethe はまた自然哲学者であった。彼が活躍した18世紀から19世紀初頭にかけての科学の発達程度と対比してみると、彼はまた当時の自然科学者であったといってもよからう。特に著名な業績としては哺乳動物の前上顎骨を研究し、人類にもまたそれがある事

実を発見したこと、また「植物変態論」(1790 年版)¹⁾で植物の葉と花びらとが相同なことをのべ、そのいずれも今日の生物学で公認されている点であろう。

そうした彼が 1827 年 5 月 24 日に時のワイマール公国首相 K. von Müller へあてた手紙の中でこう述べている。「自然界には二つの大きな原動力として極性と向上性とがあると考えられます」と。この意味は、自然現象の根底に二つの相反する力があって、それらの相互反応からより高次の状態へ進展が行なわれるということである。この着想は、これよりさき彼が刊行した美術雑誌 Die Propyläen, 1798 の序文にもみられる。色彩、磁気、電気などにおいては広く極性がある、と力説している。また後に 1817 年に彼が出した生物学雑誌 Zur Morphologie の序文においてもこう書いている。“ここに生物の原型がある。それは基部と頂部との関係である。基部は根を形成し、湿度と暗黒とを求めて地へ向かっていく。これと反対に茎、幹、またはそれに相当する部分は空に向かって光と空気とを求める”と。

Goethe によると極性は自然の原型または今日のことでいえば“素現象”である。万事が極性にしたがって展開する。それはまた人間の精神的原動力でもある。

「ファウスト」に出てくる有名なことば“あゝ、おれの胸の中には二つの魂がある。一つは他のものから離れようとしている。一つははげしい欲望をもってこの世界に手足をからんでいる。他の一つは無理にこの塵から逃れて、高い祖先の世界に上ろうとする——”。そしてこの二つの相反する魂の具体的発現として、気高い精神のファウスト博士と、これを低俗に落そうとする悪魔メフィストとの絶えざる統一が物語の展開であった。

19 世紀は現代科学の揺らんであった。それだけに、そこには現代の幼芽があった。つまり素朴未発達ではあるが、現代が現われはじめていたといえる。では現代科学で自然の有極性をどう見るべきか、整理してみよう。

分子レベルの極性

水は H_2O だが、そのじつ $H-O-H$ のように酸素原子の両側に点対称に水素原子があるのではない。酸素原子の片側に水素原子 2 個が偏在するのである。つまり有極性分子である。アンモニアも簡単な有極性分子で、三角錐の一頂点にあたる部分に N が、他の三頂点つまり底面の各角に H が配置されている。

水が有極性分子であることからコアセルベートの生成をうまく説明できる。生命の起原に関する Oparin の説によると²⁾、まず大洋の中にタンパク質の粒子が生じた。この粒子は水に分散してコロイドとなる。このコロイドはしだいに濃度が高まり、たがいに集合して、より高次の大きな粒子であるコアセルベートとなり、生命の起原への第一歩をふみ出した。この場合、コロイド粒子

の電荷が正であれば、そのまわりにある水の分子のうちで負の電荷をもつ方の極がコロイド粒子の方に面して静電的に引かれて結合する。コロイド粒子の電荷が大きいと、その周囲には数層の水の分子が引きよせられ、コロイド粒子が動けばこの水の層もともに移動する。こういう水の層を halo とよぶ。こうしたコロイド粒子の密度が高くなると、ついにはいくつかの粒子が相集まって一団となり、それらの周囲を共通の halo がとりかこむようになる。こうして生じた粒子集団はコロイドのときと種々の性質が異なる。したがって、もし水の分子が極性をもたなかったならば、タンパク質のコアセルベートは生じなかったであろうし、地球上には今日のような生命は生まれなかったであろう。

もっと複雑な分子、たとえばレシチンも有極性である。分子の片側にある 2 個の腕は炭化水素の連鎖で、その先端に CH_3 があり、この方向では疎水性である。これと対立的に分子の反対側では親水性の OH 基がある。そうしたレシチンが水に分散すると、その分子は表面活性物質であるから水の表面にあつまると。そのとき、水面に親水性の極を接し、疎水性極を水面から遠ざかる方向にむけてならぶ。レシチン分子の数が多いときは疎水性極がたがいに向いあって 2 分子ずつ対をなして配列し、全体として 2 分子層をつくって水面を包む。これとおなじ現象が細胞内でもおこる。原形質の外層にはレシチン、コレステロールなどが 2 分子層をつくり、これによって細胞膜(原形質膜)が独自の性質をおびてくる。たとえば一般に脂質に可溶性物質はこの膜を通りやすい。

脂質の 2 分子層——これは細胞内の他の物体の界面にも共通の構造である。液胞の界面、ミトコンドリアの膜、神経の髄鞘の膜などのように、2 分子層は生理的に重要な部分の構造をつくっている。

タンパク質はいわゆるポリペプチッドで、これもまた極性をもっている。なぜならアミノ酸の分子そのものがアミノ基とカーボキシル基との間で極性をもっていて、ポリペプチッドをつくると、アミノ基の方向を矢印の頭で示すとすると $\leftarrow \leftarrow \leftarrow \cdots \leftarrow$ のようにアミノ酸がつらなっているからである。

炭水化物も分子の形からみて有極性のものが大部分をしめている。二酸化炭素 $O=C=O$ 、四塩化炭素 CCl_4 などは分子の形が完全に点対称で極性をもたない。しかし、こうした無極性分子も電場に置かれると双極子となり、極性を示す、ということは、化学反応をおこすときはすべて極性をもつというのではなからうか。

物理的世界

熱力学第 2 法則によると、宇宙ではつねにエントロピーが大きくなる方向に自然現象がおこる。エントロピーはものの“乱雑度”にはかならない。エネルギー準位が高

から低へうつることでもある。つまり分子の運動状態や物質の分布などが乱雑化していくことで、たとえば建造物や彫像が年月とともにくずれ、水面の波が放置すると静まり、生じた熱が伝わって消滅するなどがどれもそれに相当する。この変化によってエネルギーが消費され、仕事が行なわれる。水の落下で発電機を回転させるのはよい例である。水が全部落ち切って、水面に落差がなくなれば、もはや発電機は動かない。同様に全宇宙が均一化してしまえば何ごともおこらず、永久の静止が到来する。

ところが現実において、私たちの世界ではいたるところで常に何かがおこっている。いいかえれば不均一から均一へ、何らかの変化が生じつつある。とすれば、世界ではいたるところに不均一、つまりエネルギー準位の高い部分と低い部分とがあるはずである。こうして高から低へ流れる場合、高と低とを軸で結べば、その軸の一端ではエネルギーが高く、他端では低いという極性がそこに在ることになる。したがって、多種多様の現象がおきつつある世界では、現象の一つ一つについて、それぞれ極性が介在するとみてよからう。

静止している物体では力がつりあっている。机上に置かれたボールはよい例である。これを動かすには片方から突けばよい。つまり力のつりあいを破ればよいので、いいかえれば力について極性をあたえればよい。これは

すべての動く現象にあてはまる。何かがおこる時には極性が必要なのである。

均一に分散する粒子のブラウン運動についてはどうだろう。粒子の移動する方向は不定で、その分散系全体としては粒子の密度はどの区域でもおなじである。外から何か力を加えないかぎり、自分自身で密度の偏りが生ずることがないのは「マクスウェルの鬼」の論理から明らかである。だが外からパワーを加えれば粒子を一方に集めることができる。しかし様な力をあたえてもそれは成功しない。力が極性をもっていなければならぬのである。粒子が正の電荷をもつときは、その系に正と負の電極を入れてやれば、粒子は負の極に集まる。あるいは遠心力をかければ、粒子と媒質との比重の差に応じて、遠心または求心方向に集まってくる。

私たちの住む世界が物質で構成されているかぎり、そこで物理的法則があてはまり、そこは物理的世界である。そして、物理的世界で何ごとかがおこる時には、極性がなければならないのである。

文 献

- 1) Goethe, W. v.: Versuch die Metamorphose der Pflanzen zu Erklären. Gotha, (1790)
- 2) Oparin, A.: The Origin of Life on the Earth. Olover & Boyd. (1957)

編 集

毎号連載の工業分析化学随説は執筆者の武井信典先生は茨城大学の大学院設置の問題でご多忙のため、今回は加藤先生にお願いして最近問題になっている公害の考え方について書いていただきました。山形大学の中沢博士の

後 記

有極性自然観および東京教育大渡辺博士の英国シェフィールド大学留学記は残念ながら紙面の関係で2回に分割掲載することになりました。ご諒承下さい。(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
京浜出張所	平塚市八幡下高間 1300 番地	電話 平塚 (21) 2051・2052
札幌出張所	横浜市鶴見区駒岡町四ッ田742番地	電話 鶴見 (581)3386 (代表)
九州出張所	札幌市北九条東 1 丁目	電話 札幌 (73) 6181 (代表)
国分寺営業所	北九州市戸畑区天神2丁目2番14号	電話 戸畑 (88) 3961・3962
京葉営業所	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
大宮営業所	千葉県市川市今井町 2 丁目 14 番 13 号	電話 千葉(61)1303・1304
三島営業所	大宮市大和田町 2 丁目 1437 番地	電話 大 宮(41)9260
仙台営業所	静岡県三島市中央町 4 番 6 号	電話 三 島(75)4422
大阪関東化学株式会社	仙台市鉤取字薬師堂 52 番地	電話 仙 台(48)2235
	大阪市東区瓦町 3 丁目 1 番地	電話 大 阪(231)1672~1674