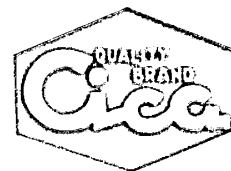


昭和四十三年十月一日 発行



1968 No. 4

(通巻第 50 号)

発行者 関東化学株式会社

CHEMICAL TIMES

目 次

(通巻ページ)

工業分析化学随説 (XX).....	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	846
有機光化学反応 (III).....	早稲田大学理工学部講師 理学博士	多田 愈	850
犯罪と分析化学 (VII).....	科学警察研究所 医学博士 主任 研究官	丹羽口 徹 吉	856
Hi-Fi マ ニ ア		S 生	859
編 集 後 記			860

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学随説 (XX)

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

非水溶媒を用いる金属イオンの抽出反応をよく理解するためには水相、非水溶媒相両相における金属イオンの溶存状態を知ることが必要となる。これに対し、水相における溶存状態はこれまでに得られている研究の結果からかなりの程度まで知ることができるが、非水溶媒相における溶存状態についての知識は比較的少ない。したがって実験条件とは異なる条件下における抽出反応を推定し難くなるような場合が起ってくる。これはこれまで主として水溶媒系における化学反応に興味を持たれ、水とは非常に違った性質を持つ非水溶媒系における化学反応を知るに必要な基礎的知識が充分でないこと、および、非水溶媒系における化学反応を追跡するに有効な実験方法が少ないことなどが原因かと思われる。しかし理由はどうかとも金属イオンの抽出反応をよく理解し、さらにこれを実際に応用するためにはやはり非水溶媒系における金属イオンの溶存状態は知っておかなければならない。本随説では前回この目的のための手懸りとして抽出反応に使用される溶媒、あるいはこれに近い性質を持った溶媒中における酸、塩基の反応について若干述べた。本号では引き続いて金属イオンの抽出反応に対する溶存状態の影響について述べることにする。

金属イオンの抽出反応にはいろいろの形があり、その中には反応機構が比較的簡単な系もあれば、また、非常に複雑で解析の難しい系もある。抽出反応は Friedman¹⁾, Diamond, Tuck²⁾, Marcus³⁾, Morrison, Freiser⁴⁾ その他により種々分類されているが、ここでは便宜上 Marcus の示した次のような分類法にしたがって話を進めてゆくことにする。

1. 中性分子の抽出系
2. Halo-metallic acid の抽出系
3. 溶媒和した金属イオンを含む塩の抽出系
4. 液状陽イオン交換体による抽出系
5. 金属キレートの抽出系
6. 液状陰イオン交換体による抽出系
7. 巨大イオン対の抽出系

中性分子の抽出系 — 臭素、ヨウ素などの水～非極性溶媒抽出系などがこの系に属し、両相に分配される溶質の溶媒との間の相互作用はなく、単なる溶解度の相違に基づく分配と考えられる系である。したがって両相におけるイオン解離などは考える必要はなく、両相における溶質の多量体生成が問題を複雑にするという程度のことが多い。ただし、たとえばヨウ素がベンゼンなどと電荷移動錯体をつくる(本随説 XVII 参照)ようにこの抽出系でも、溶質と非水溶媒の間に相互作用が全くない訳ではない。したがって、相互作用の認められるような抽出系においては溶質の濃度、および希釈剤を用いている場合は非水溶媒の濃度が分配比に影響することも考えられる訳であるが、一般には電荷移動錯体は極めて不安定なものであり、その影響はほとんど問題にならない。

金属キレートの抽出系 — ジチゾン、オキシソ、 β -ジケトンなどのキレート化剤を用いる金属イオンの抽出系で、この系も反応機構を複雑にするような因子は比較的少ない。これは生成した金属キレートが多くは極めて安定であり、しかもこの系で非水溶媒として多く用いられるのはベンゼン、四塩化炭素などの非極性溶媒であるため、非水溶媒相における金属キレートは中性分子同様の挙動を示し、そのイオン解離、あるいは溶媒との相互作用は考慮する必要のないこと、および金属キレート以外の化学種、たとえば水、酸などの抽出が因子とならないことなどの理由による。ただし、例外がない訳ではなく、抽出される金属キレートがいわゆる完全な内部錯塩ではなく、金属イオンの溶媒和を考慮する必要のある場合は反応機構は複雑になる。しかし、このような場合でも抽出された金属キレートがどのような組成であるかは問題となるが、それが非水溶媒相でどのように存在するか、その溶存状態を考慮する必要はまずない。

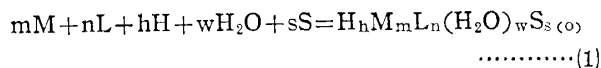
以上二つの抽出系は上に述べた理由により抽出反応の解析は比較的容易であり、また、得られた結果は広範囲の抽出条件に対し誤りなく適用できる。しかし残りの抽出系は必ずしもそうではなく、反応が多くの因子の影響を受けて変化するために、同じ抽出反応でも抽出条件によりかなり違った結論を引き出す可能性があることとなる。さらに、非水溶媒相に移った化学種、あるいはその

溶存状態に対する考え方、とらえ方についてもかなりの巾があり、これも問題を複雑にする大きな因子の一つである。この方面の研究としては halo-metallic acid の抽出系が多くとりあげられているので、まずこの系について述べることにする。

Halo-metallic acid の抽出系—この系の抽出反応は Fe (III) を塩酸酸性水溶液からエーテルで抽出して他の共存金属イオンと分離するという形で古くから分析化学的に利用されており、なじみの深い反応である。この系に属する抽出反応としては Fe (III) の外に In (III), Tl (III), Au (III), Ga (III) などの塩酸、臭化水素酸水溶液からの各種エーテルによる抽出反応が知られており、基本的には HMX_p のオキソニウム系溶媒による抽出反応として理解されている抽出系である⁵⁾。しかし反応機構はかなり複雑であり、測定される金属イオンの分配比の説明の仕方はしたがって必ずしも一様ではない。ここでは個々の金属イオンについての報告を見てゆくのは大変なので、この反応系を理解する基本的方法をまとめてみることにする。

Halo-metallic acid の抽出反応をどのようにに取り扱うか、その一般的方法については Irving - Rossotti - Williams⁶⁾ の示した方法、Morrison - Freiser⁷⁾ の示した方法、および Diamond⁸⁾ の示した方法が代表的なものと思われる。以下発表順にしたがって簡単に紹介することにする。

まず Irving 等⁶⁾ は一連の抽出反応に関する報告の冒頭で抽出反応の一般的取り扱いに関する次のような考え方を示している。まず金属イオンの抽出反応を次のように考える。



ここで L は配位子となる陰イオン、S は溶媒分子を示し、添字 o は非水溶媒相を示す（以下簡単のためイオンの荷電記号は省略する）。この抽出反応は次のように水相における $H_hM_mL_n(H_2O)_wS_s$ の生成、およびその非水溶媒相への分配という形でとらえられる。

$$\beta_{hmnws} = \frac{(H_hM_mL_n(H_2O)_wS_s)}{(H)^h(M)^m(L)^n(H_2O)^w(S)^s} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$Ph_{mnws} = \frac{(H_hM_mL_n(H_2O)_wS_s)_o}{(H_hM_mL_n(H_2O)_wS_s)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

したがって実際に測定される金属イオンの分配比 D は

$$D = \frac{\sum m(H_hM_mL_n(H_2O)_wS_s)_o}{\sum m(H_hM_mL_n(H_2O)_wS_s)} \\ = \frac{\sum \beta_{hmnws} Ph_{mnws} m(H)^h(M)^m(L)^n(H_2O)^w(S)^s}{\sum \beta_{hmnws} m(H)^h(M)^m(L)^n(H_2O)^w(S)^s} \quad \dots\dots\dots(4)$$

となる。非水溶媒相に分配される化学種には電気的中性という条件が付与されるから、(4)式の右辺の分子はそうした化学種についての和ということになる。

次に(4)式の具体的な利用法については Irving 等は(4)式を直接解析して抽出反応系を理解することは繁雑で、不可能な場合も起り得ることから、水相、非水溶媒相における金属イオンを含む化学種の平均組成はそれぞれ

$$\overline{H_m n M_m L_n} (H_2O)_w S_s \quad \text{および} \\ \overline{H_m n M_m L_n} (H_2O)_w S_s$$

で示し得るとし ($\overline{m}$, $\overline{n}$ はそれぞれ両相における化学種の重合数を示す)。さらに平均組成の化学種の全生成定数が β , β_o で、また、分配係数が p であらわし得るものとした。これらから分配比 D は次のようになる。

$$D = \frac{\overline{m}(\overline{H_m n M_m L_n} (H_2O)_w S_s)_o}{\overline{m}(\overline{H_m n M_m L_n} (H_2O)_w S_s)} \\ = \frac{\beta_p \overline{m}(\overline{H_m n M_m L_n} (H_2O)_w S_s)}{\beta \overline{m}(\overline{H_m n M_m L_n} (H_2O)_w S_s)} \quad \dots\dots\dots(5)$$

これから

$$\log D = \log(\beta_o/\beta) + \log(\overline{m}/\overline{n}) + (\overline{m}h - \overline{n}h)\log(H) + \\ (\overline{m} - \overline{n})\log(M) + (\overline{m}n - \overline{n}n)\log(L) \quad \dots\dots\dots(6)$$

が得られる。ここで Irving 等は抽出反応系の理想系を次のように定義する。すなわち、当面の実験条件のもとでは、両相の溶媒としての性質は変化せず、また、両相の各化学種の水和、溶媒和は変化しない。このような理想的な条件のもとでは β , β_o , p , w , s , $\overline{m}$, $\overline{n}$ はそれぞれ一定となる。これに対し、このような条件を満し得ない非理想系では実験条件により化学種の生成定数、分配係数、水和数、溶媒和数は変化する。さて理想系ではしたがって(6)式は

$$\log D = A + \log(\overline{m}/\overline{n}) + (mh - \overline{n}h)\log(H) \\ + (\overline{m} - \overline{n})\log(M) + (\overline{m}n - \overline{n}n)\log(L) \quad \dots\dots\dots(7)$$

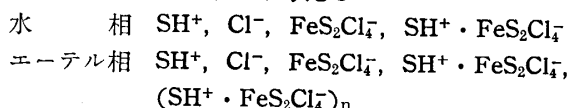
と簡単にされる。

(7)式から D を決定する三つの因子 [H], [M], [L] の中一つだけを変化させて D の変化を検討すれば $\overline{n}$, $\overline{h}$, $\overline{h}$, $\overline{h}$ などの値は求め得るはずである。Irving 等は以上の方法により種々の抽出系における [H], [M], [L] の変化による D の変化を論じ、実験的にも検討しているが、その結果は後で述べることにして、この方法の特徴についてみると、(7)式の実験的検討によりあらゆる形の抽出反応の解析が原理的には可能であることが最も優れている点である。しかしこの方法では抽出反応系に含まれるすべての反応が考慮されている訳ではなく、たとえば、非水溶媒相におけるイオン解離、イオン会合体の生成などは全く無視されている。このイオン解離、イオン会合体の生成などは中性分子、金属キレート抽出系では問題にならないが、その他の抽出系では個々に検討し

なければならない点であり、始めから無視してしまうのは妥当ではないように思われる。

次に Morrison 等⁷⁾ は Fe (III) の塩酸酸性水溶液からのエーテルによる抽出系を例にとって次のように解析している。

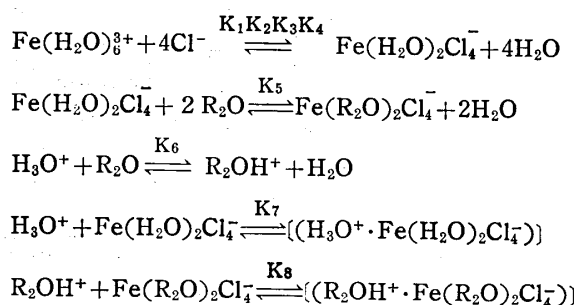
まずこの反応系で水相、エーテル相に存在する化学種は次のようなものであると考える。



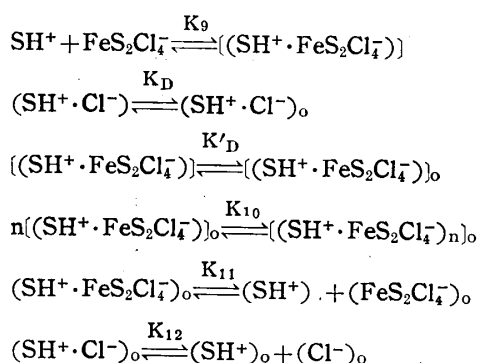
ここで S は溶媒の水またはエーテル分子を示す。したがって測定される Fe (III) の分配比 D は次のようになる。

$$D = \frac{[\text{FeS}_2\text{Cl}_4^-]_0 + [\text{SH}^+ \cdot \text{FeS}_2\text{Cl}_4^-]_0 + n[(\text{SH}^+ \cdot \text{FeS}_2\text{Cl}_4^-)_n]_0}{[\text{FeS}_2\text{Cl}_4^-] + [\text{SH}^+ \cdot \text{FeS}_2\text{Cl}_4^-] + \dots \dots \dots (8)}$$

(8)式に含まれる個々の化学種については次のような平衡が成立する。



ここでこのイオン対の生成は次のように一般化する。



これらの平衡関係より(8)式から

$$D = K'_D K_7 (\text{SH}^+) \left[1 + K_{11} (K_D K_7 K_{11} (\text{SH}^+) [\text{Fe}] + K_{12} K_D (\text{SH}^+) [\text{Cl}^-])^{-1/2} + n K_{10} (K_D K_7)^{n-1} (\text{SH}^+)^{n-1} [\text{Fe}]^{n-1} \right] \dots \dots \dots (9)$$

を導いた。ここで [Fe] は全濃度を示す。Morrison 等

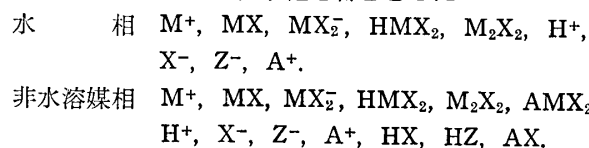
は(9)式より実際の抽出曲線を説明しているが、その詳細は後で述べることにして、この解析法について考えてみると、本法ではエーテル相におけるイオン解離、多量体の生成を考慮している点で Irving 等の方法よりは優れているが、その反面、中性の化学種 FeCl_3 の分配を無視しており、Irving 等の方法に比し妥当でないと思われる。なお、Morrison 等は FeCl_4^- の水和、溶媒和を考慮しているが、今までの報告ではこの事実は認められておらず⁹⁾、したがって K_5 の平衡は不要と思われる。

最後に Diamond の解析法についてみると、Diamond は halo-metallic acid の抽出系では

1. 両相に分配される化学種がイオンのであれば非水溶媒相におけるイオン会合体の生成、非イオンのであれば多量体の生成
2. 分配された化学種の酸解離
3. 分配される金属のハロゲン錯体の生成に対する影響
4. 両相における水和、溶媒和

以上四つの要因に対し考慮を必要とするとして、次のような一般的取り扱い法を示している。

まず、金属ハロゲン化物 MX、ハロゲン化水素酸 HX、金属 M と錯体をつくらない酸 HZ、inert なハロゲン化物 AX を含む halo-metallic acid の抽出系では各液相はそれぞれ次のような化学種を含むとした。



M_2X_2 は 2 量体の外に非水溶媒相における $\text{M}^+ \cdot \text{MX}_2^-$ などで示されるイオン会合体も示すものとしている。なおここで 1 価金属イオン M^+ を例にとってるのは全く便宜的なものである。

したがって金属イオン M の分配比は次のような内容を持つことになる。

$$D = \frac{[\text{M}]_0 + [\text{MX}]_0 + [\text{MX}_2]_0 + [\text{HMX}_2]_0 + [\text{AMX}_2]_0 + 2[\text{M}_2\text{X}_2]_0}{[\text{M}] + [\text{MX}] + [\text{MX}_2] + [\text{HMX}_2] + 2[\text{M}_2\text{X}_2]} \dots \dots \dots (10)$$

次に Diamond はこの抽出反応系における平衡を次のように表わす。まず各化学種の両相間の分配は

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{MX}} &= \frac{[\text{M}]_0 [\text{X}]_0}{[\text{M}] [\text{X}]} & \alpha_{\text{HMX}_2} &= \frac{[\text{H}]_0 [\text{MX}_2]_0}{[\text{H}] [\text{MX}_2]} \\ \alpha_{\text{HX}} &= \frac{[\text{H}]_0 [\text{X}]_0}{[\text{H}] [\text{X}]} & & \end{aligned}$$

また、両相における各化学種の解離平衡はそれぞれ

$$\begin{aligned}\beta_{MX} &= \frac{[MX]}{[M][X]} & \beta_{MX_2} &= \frac{[MX_2]}{[M][X]^2} \\ \beta_{M_2X_2} &= \frac{[M_2X_2]}{[M]^2[X]^2} & \dots\dots\dots \\ \delta_{MX} &= \frac{[MX]_o}{[M]_o[X]_o} & \delta_{HMX_2} &= \frac{[HMX_2]_o}{[H]_o[MX_2]_o} \\ \delta_{M_2X_2} &= \frac{[M_2X_2]_o}{[M]_o^2[X]_o^2} & \dots\dots\dots\end{aligned}$$

これらの関係を用いると(10)式は次のようになる。

$$\begin{aligned}D &= \left(\frac{\alpha_{MX}(M)(X)}{[X]_o} + \delta_{MX}\alpha_{MX}(M)(X) + \right. \\ &\quad \frac{\alpha_{HMX_2}\beta_{MX_2}(M)(X)^2(H)}{[H]_o} + \\ &\quad \delta_{HMX_2}\alpha_{HMX_2}\beta_{MX_2}(H)(M)(X)^2 + \\ &\quad \delta_{AMX_2}\alpha_{AMX_2}\beta_{MX_2}(A)(M)(X)^2 + \\ &\quad \left. 2\delta_{M_2X_2}\alpha_{MX}^2(M)^2(X)^2 \right) \times \\ &\quad \left((M) + \beta_{MX}(M)(X) + \beta_{MX_2}(M)(X)^2 + \right. \\ &\quad \left. \beta_{HMX_2}\beta_{MX_2}(H)(M)(X)^2 + 2\beta_{M_2X_2}(M)^2(X)^2 \right)^{-1} \dots\dots(11)\end{aligned}$$

Diamond はこの(11)式を用いて halo-metallic acid の抽出系の解析を試みているが、その詳細は次に述べることにして、この方法では Irving 等および Morrison 等が非水溶媒相に溶存するとして化学種のすべてが考慮されている点で、前に述べた二つの方法より優れていると思われる。しかし何れの方法を用いるにしても halo-metallic acid の抽出系は酸濃度あるいは塩濃度が非常に広い範囲にわたって変化する系であるため、実際には理論的に誘導して得た(7), (9), あるいは(11)式を利用して反応系を解析するのは何れの場合もかなりの困難を伴う。その詳細は次回に述べることにする。

文 献

- 1) H.L. Friedman: J. Am. Chem. Soc., 76, 3294 (1954)
- 2) R.M. Diamond, D.G. Tuck: "Progress in Inorg. Chem." vol. II. p.109 (1960).
- 3) Y. Marcus: Chem. Rev., 63, 139 (1963)
- 4) G.H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extn. in Anal. Chem." p. 4 (1957).
- 5) 文献 (2), (3), (4) 参照。
- 6) H. Irving, F.J.C. Rossotti, R.J.P. Williams: J. Chem. Soc., 1906 (1955)
- 7) 文献 (4) p. 62.
- 8) R.M. Diamond: J. Phys. Chem., 61, 69 (1957).
- 9) 文献 (3) p. 145

ホルモン定量が ^{きわめて}簡単にできます!

ホルモンの測定はやりにくいもの……めんどうなもの……正確な値がでにくいもの……という声がありました。当社はこのたび帝国臓器製薬株式会社監修・同社神戸川明博士指導によりホルモン定量用のキットを開発致しました。試薬メーカーの髓を発揮して、高純度の製品をユーザーのお手もとにお届け致します。

OSKIT® オスキット〈シカ〉

呈色液・標準液・不純物阻止液がキットに組まれています(50回分)、キット以外測定に必要なアルカリ溶液・エタノール溶液・硫酸・エーテル・クロロホルムはホルモン定量用として特殊調製したものを当社より発売しています。

〔説明書送呈・乞お申込み〕

オーハーキット® Ohakit〈シカ〉

17-OHCS 測定 of 欠点は真値を求められないことにありました。神戸川法では酵素水解によって不純物をとり除き純ステロイドの測定が可能。キットにはβ-Glucuronidase・呈色液・呈色試薬錠(フェニールヒドラジン誘導体)アルカリ洗浄液・標準液が組まれています(50回分)

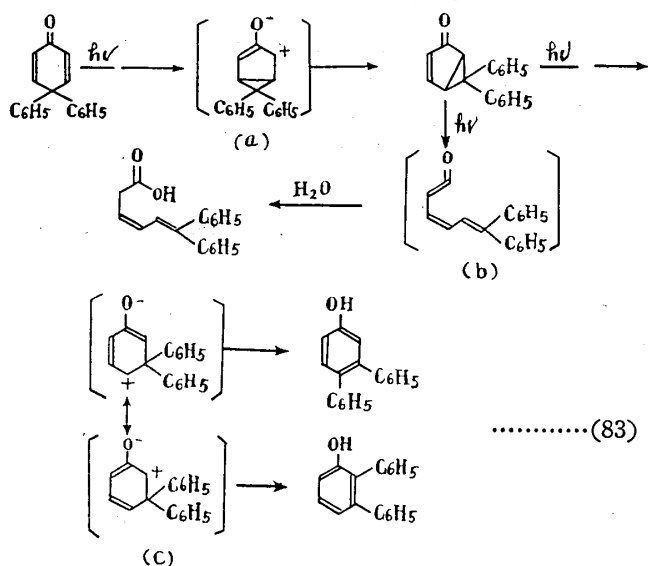
有機光化学反応 (III)

早稲田大学理工学部講師 理学博士 多田

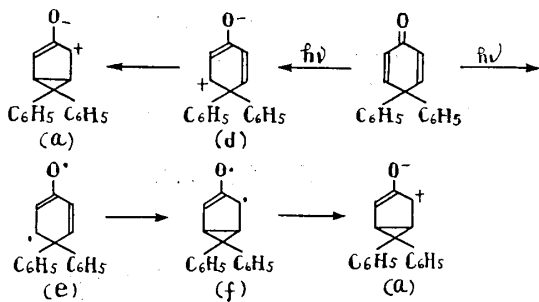
愈

§ 7 炭素の転位反応

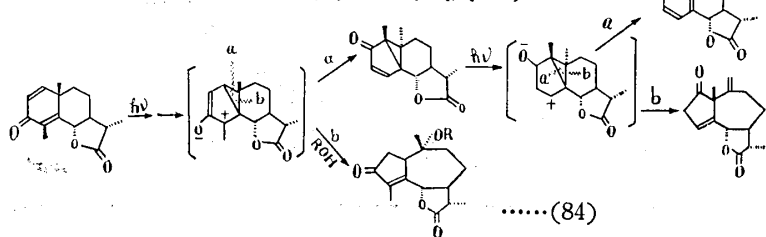
転位反応は光化学反応の内でも最も広く研究されている領域であり、特に交叉シクロヘキサジエノンについては機構的にも最も深く研究されている。反応 83 は Zimmerman などによって理論計算をも含めた研究が行なわれているが⁹⁷⁻¹⁰⁰、中間体 a, b, c が生成する以前の process が議論を呼んでいる点である^{101, 102}。



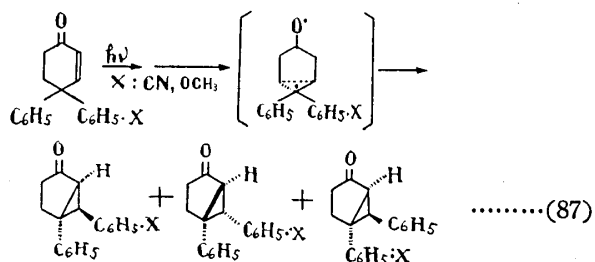
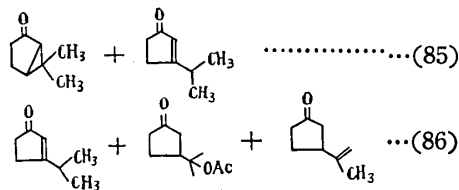
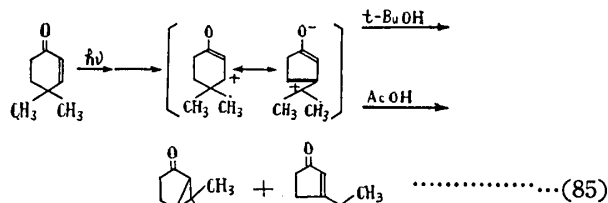
Chapman などは三員環生成以前に zwitter ion (d) を



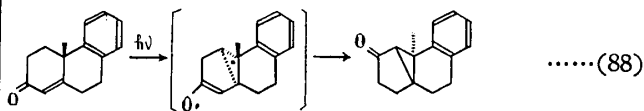
考える¹⁰³、一方 Zimmerman などはラジカル状態での三員環形成を考えている (e→f)⁹⁸。この型の反応例は枚挙にいとまがないので、代表例として歴史的にも有名なサントニンの反応をあげておく (式 84)¹⁰⁴⁻¹⁰⁷。



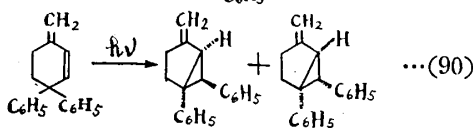
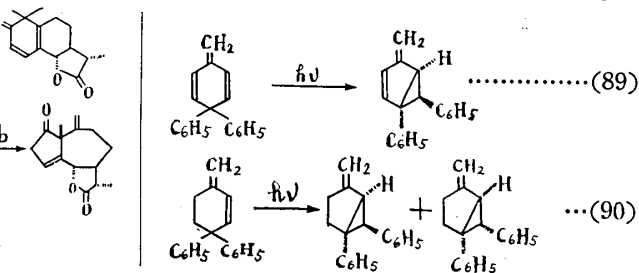
六員環エノンも上記ジエノンによく似た転位を起す (式 85, 86)。



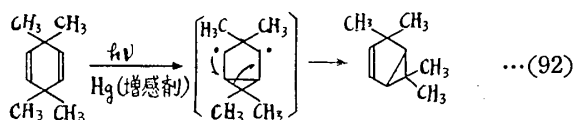
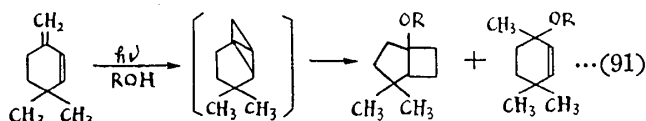
これらエノンの反応機構についても議論のあるところで、生成物は zwitter ion 中間体を与えることにより説明出来るが (式 86)¹⁰³、転位過程でのラジカル中間体を支持するデータがある (式 87)。すなわち反応 87 でフェニル基の転位能に置換基の効果はあまりない¹¹²。また反応 88 で光学活性体を用いると、生成物においても光学活性が保持されている事実は、(g) で表わされるような完全なビラジカルでないことを示している^{113, 114}。



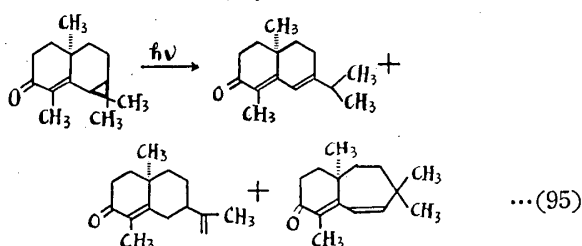
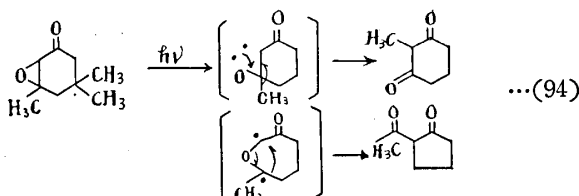
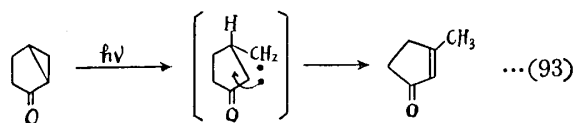
以上述べてきた不飽和ケトンの転位反応は、 $n \rightarrow \pi^*$ 三重項状態に基づくものと考えられるが、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 還移しかあり得ないオレフィン類についても同型の反応が見い出されている (式 89, 90)^{115, 116}。しかもこ



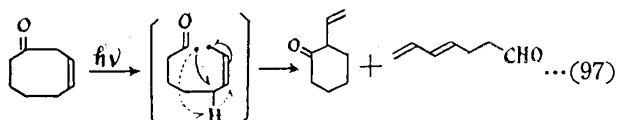
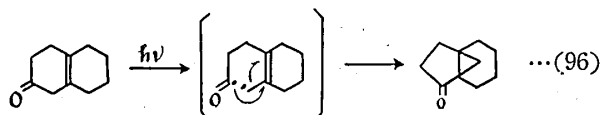
これらの反応は光増感されず、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 一重項の反応と考えられる。このように遷移の種類も励起状態の多重度も異なる状態から同型の転位が起きる点は注目される。しかしこのオレフィンの反応にはフェニル基が関与していることは明らかで、反応91は全く異なる生成物を与える¹¹⁷⁾。また事情は全く異なるが反応92も類似の転位生成物を与えることは興味深い¹¹⁸⁾。



三員環が二重結合性を有することはよく知られているが反応93, 94はその簡単な反応例で^{119, 120)}、いずれも三員環が開裂して生じるビラジカルを経るものと思われる。三員環が二重結合で隔たっているも同様の解裂が起る(式95)¹²⁰⁾。



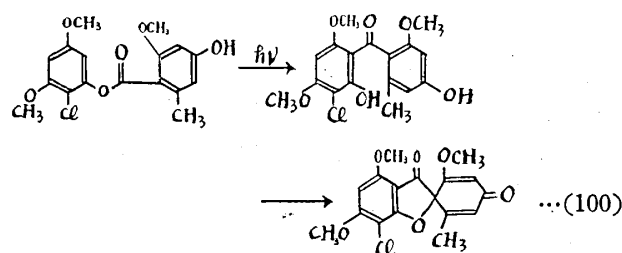
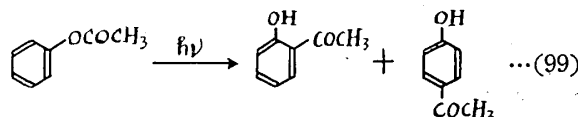
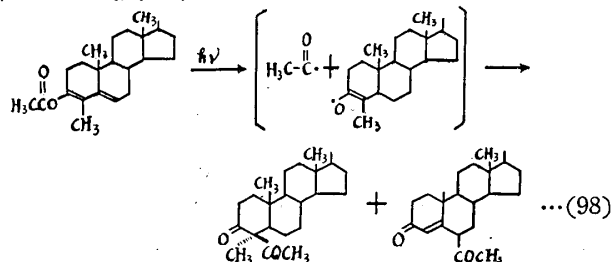
次に β, γ -不飽和ケトンの反応としては反応 96, 97 があるが、これらはいずれもケトンの α 位で切断したビラジカル中間体を経るものと思われる^{121, 122)}。



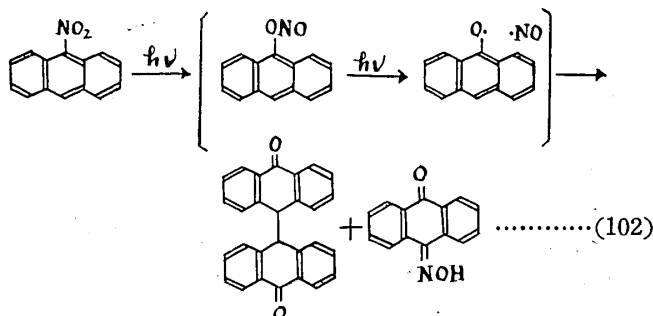
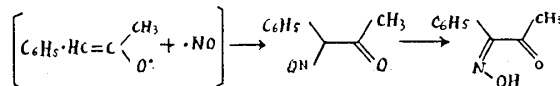
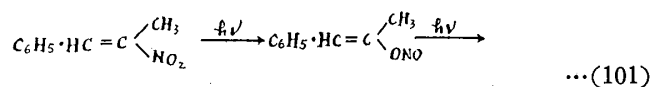
§ 8 炭素以外の転位反応

エノールエステルのカルボニル基とエチレン結合の関係は丁度 β, γ -不飽和ケトンのそれに類似しており、事

実アシル——酸素結合の切断で生じるラジカルを経ると考えられる反応が知られている(式98, 99)^{123, 124)}。反応 99 は光 Fries 転位で, griseofulvin の合成に応用されている(式100)¹²⁵⁾。

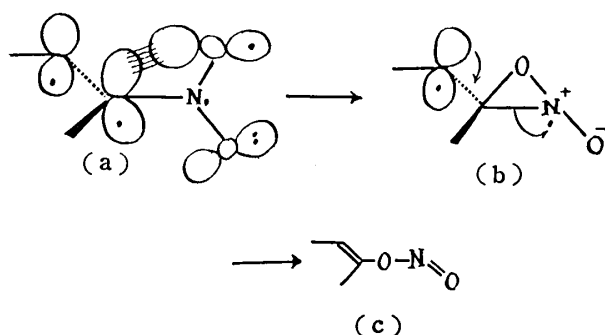


ニトロ基が二重結合に付いた化合物のあるものは、光照射でまず亜硝酸エステルに変化し、更に亜硝酸エステルの O—NO 結合が切れて生じるラジカルからの反応生成物を与える(式101, 102)^{126, 127)}。面白いことにこの型の反応をする化合物は、立体障害によって二重結合とニ

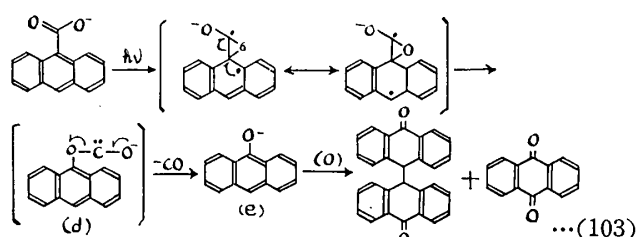


トロ基の共平面性が無いことである。したがって励起分子の酸素の非結合軌道と二重結合の π 軌道は (a) に示されたような overlap が可能になり、分子内転位で中間体 (b) を経て亜硝酸エステル (c) に変化するものと考えることが出来る¹²⁷⁾。

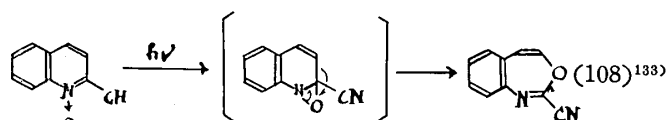
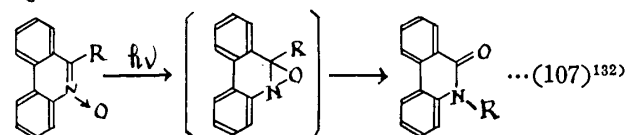
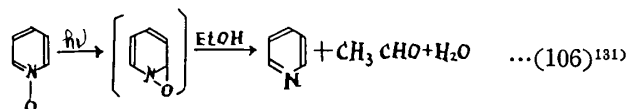
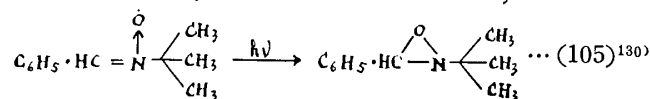
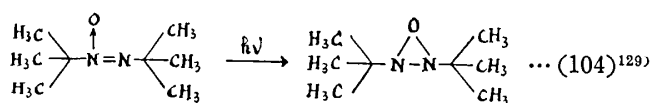
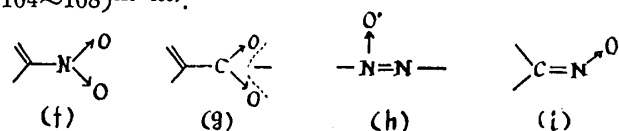
カルボキシレートはニトロ基と等電子構造を有し、したがって、ニトロ基と類似の分子内転位により生じた中



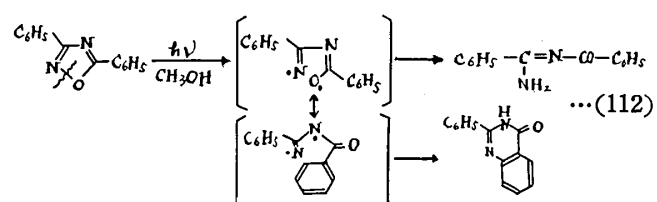
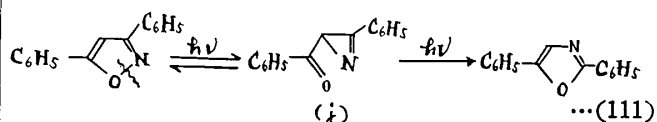
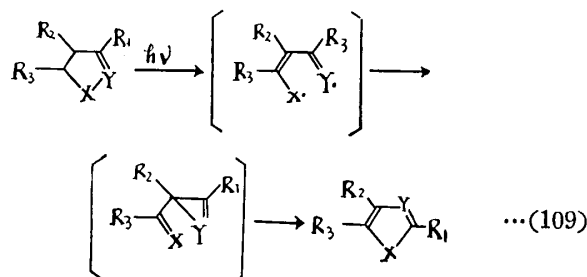
間体 (d) がエノールエステル型の C—O 結合切断を起す。そうして生じたフェノキシイオン (e) からの二次生成物が得られる (式103)¹²⁸⁾。



これらの反応は三員環を経る酸素の分子内転位であるが、ニトロ基 (f), カルボキシレート (g), アゾキシ (h), ニトロソ (i) の構造を見ると後二者についても類似の転位が期待できるであろう。そして多くの場合三員環生成物が実際に得られていることは興味深い (式 104~108)^{129~133)}。

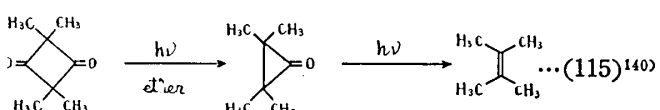
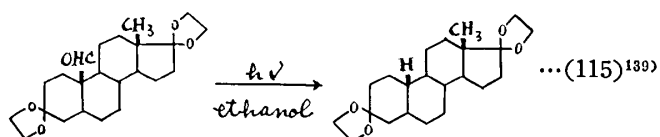
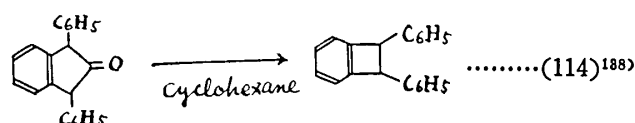
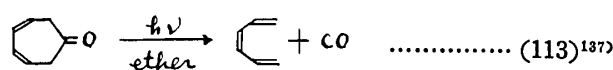


最後にヘテロ五員環化合物では一般式 109 で表わされるような転位反応が起きる。反応 111 の中間体 j の単離や反応 112 の生成物から考えて、反応の第一歩は X—Y 結合の切断であろう^{134~136)}。



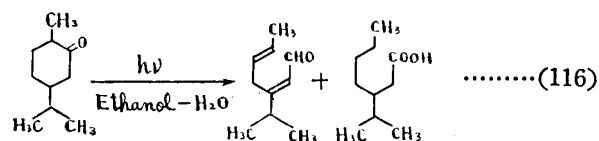
§ 9 分解反応

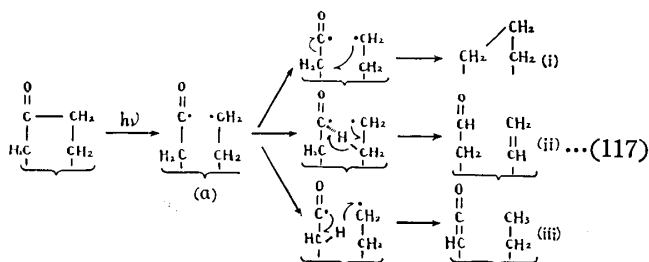
飽和ケトンは光照射で脱カルボニルするが、これは主に気相で行なわれている。しかし液相でも反応しないわけではなく、多くの例が知られている (式 113~115)^{137~140)}。



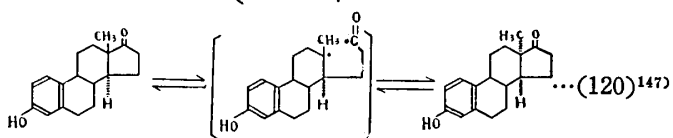
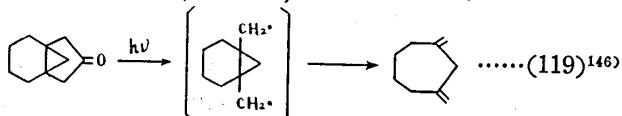
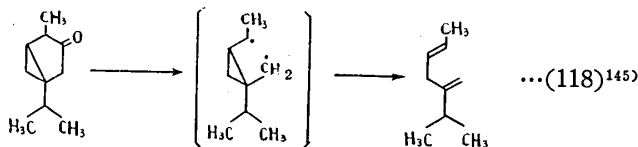
飽和ケトンの反応としては他に不飽和アルデヒドおよびケテンの生成 (式116) があるが¹⁴¹⁾。これらの反応はいずれもビラジカル中間体 (a) を経るものと思われる。

しかし一般式で ii, iii の反応に関しては α -結合の切断と水素の移動が協奏的に起る機構を支持するデータ

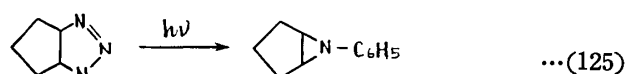
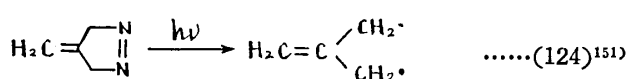
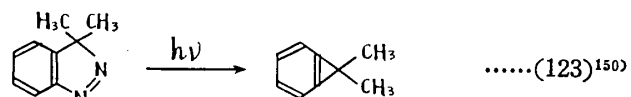
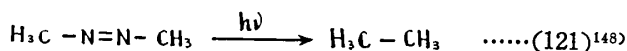




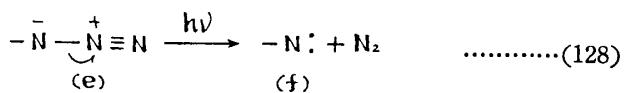
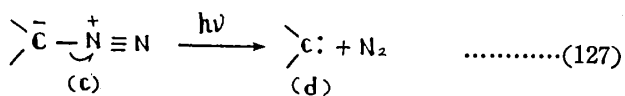
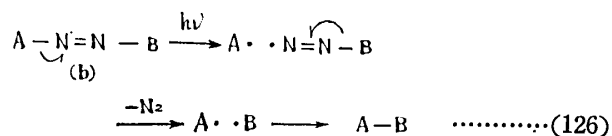
もあるので¹⁴²⁾, はっきりとしたラジカル中間体(a)¹⁴³⁾を考えることには疑問がある. 液相における脱カルボニル反応は気相に比べてはるかに効率の悪い反応であるが, これは溶媒の“cage effect”によるものかあるいは反応が“hot ground state”を通るためかであるといわれている. 前者はラジカル対が溶媒の“cage”から速かに抜け出すことができず再結合が優先する場合であり, 後者は励起分子が光を放射することなく, 高い振動単位にある基底状態(hot ground state)に移行し(internal conversion), それが反応に関与する場合であって, 溶媒が存在すると速かに quenching されて反応性に乏しい低い振動単位に移行してしまうためである¹⁴⁴⁾. いずれにしてもピラジカル中間体を考えることにより反応118~120の生成物の構造は理解できる.



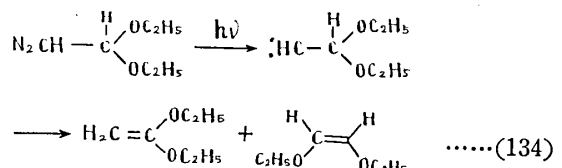
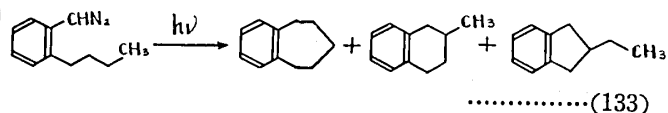
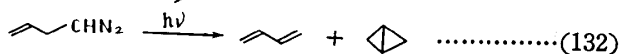
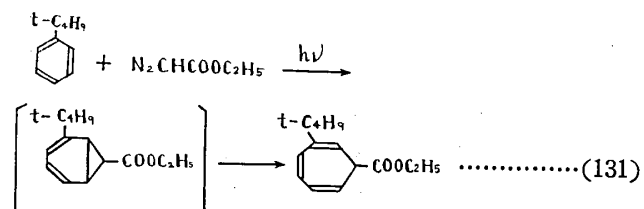
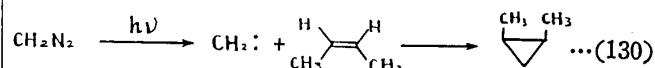
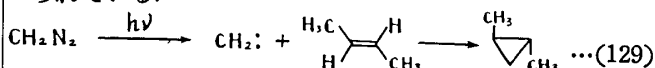
脱カルボニル反応に似たものとしてアゾ化合物の脱窒素反応があり, この反応は歪みの大きい環状化合物の合成にきわめて有用である(式121~123). 電子状態が注目されるトリメチレンメタンのピラジカルもこの方法で作られ面白い研究がある(式124)¹⁵¹⁾. またジアゾ化合物ではないが反応125も同類の反応と見てよいであろう¹⁵²⁾.



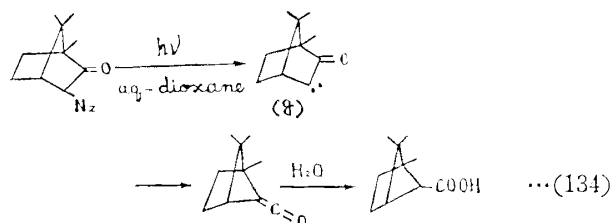
これらアゾ化合物(b)の脱窒素反応は, 窒素の α -位が切れて生ずるラジカル同志の結合と考えられるが(式126), 構造式の類似性からジアゾ化合物(c)や, アジド化合物(e)にも同型(式127, 128)の反応が期待できるであろう. 事実これらは光分解でカルベン



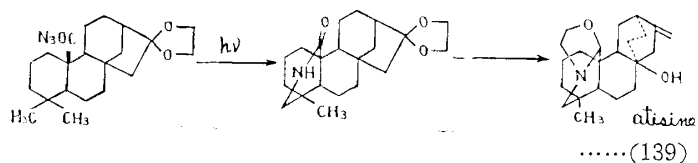
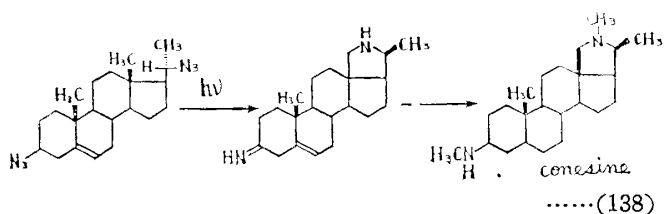
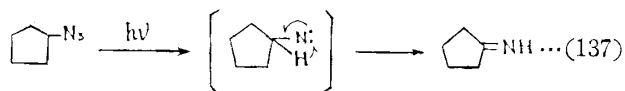
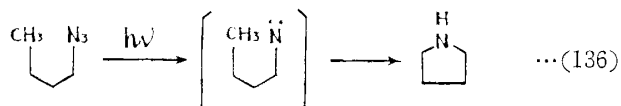
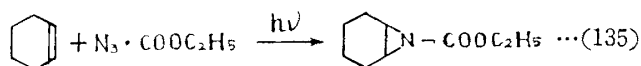
(d)やナイトレン(f)を生じ, 合成法としても重要である. ジアゾメタンをオレフィンの存在下に光分解すると, 立体特異的の生成物を与えることからカルベンは一重項状態であるといわれている(式129, 130)¹⁵³⁾. ジアゾ化合物の光反応で生ずるカルベンは, 二重結合への付加(式131, 132)^{154, 155)}, C-H結合への“挿入反応”(式133)¹⁵⁶⁾, wolff 転位(式134)などを起すことが知られている.



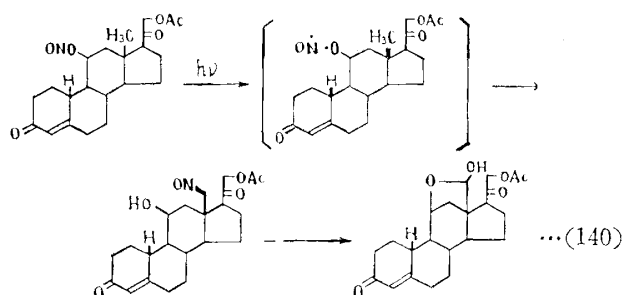
α -ジアゾケトンには α -ケトカルベン(g)を経てケテン(h)を与える(式134)¹⁵⁸⁾.



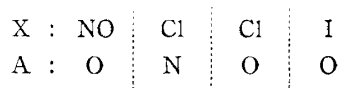
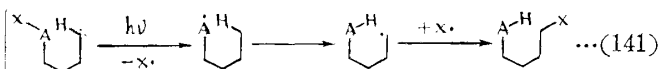
アジド化合物もナイトレンを生じ、このナイトレンはカルベン同様付加反応(式135)¹⁵⁹、挿入反応(式136)¹⁶⁰イミンへの異性化反応(式137)をする¹⁶⁰。アジドの挿入還元反応はステロイドアルカロイドconesineの合成に用いられている(式138)¹⁶¹。酸アジドについても同類の反応が知られており、ジテルペンアルカロイドatisineの合成に利用されている(式139)¹⁶²。



アジドの光分解では中間に生成するナイトレンが分子内で水素の引抜きをする訳であるが、同じ事情は亜硝酸エステル¹⁶³の光分解にも存在する。ステロイドの核間メチルに官能基を導入する場合、亜硝酸エステルおよび類似化合物の光分解は優れた方法である(式140)¹⁶³。

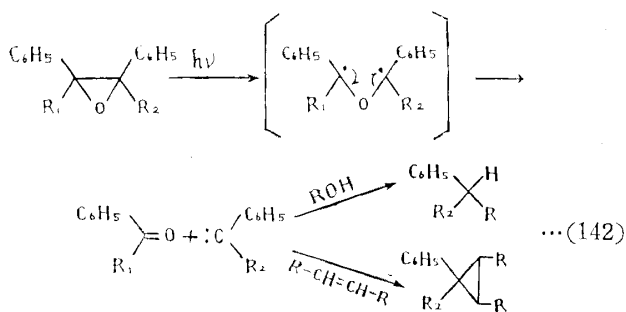


この型の反応は一般式141で表わされ、主としてステロイドの領域で重要な反応である¹⁶⁴。

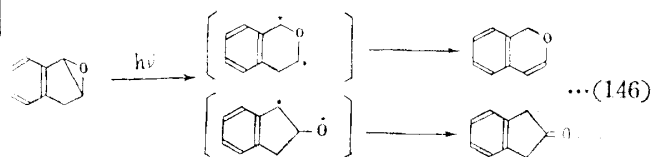
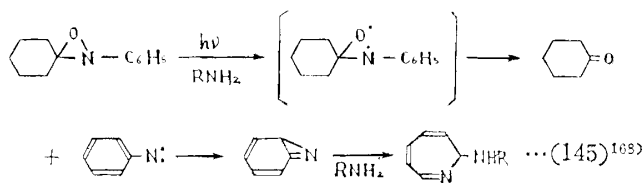
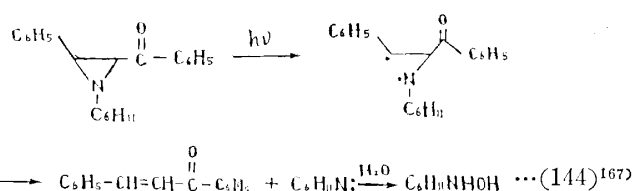
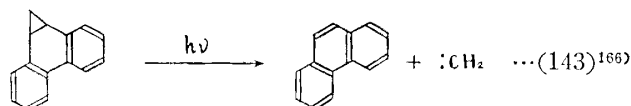


最後に三員環化合物からカルベンの生成について述べる。

フェニル置換基を持ったエポキシド類は光分解でケトンとカルベンを与える¹⁶⁵。こうして生成したカルベンは溶媒(アルコール、オレフィンなど)に対して、付加反応や挿入反応をした生成物を与える(式142)。エポキシド以外の三員環化合物の反応としては反応143~145¹⁶⁶⁻¹⁶⁸などがあるが、これらはいずれも中間にビラジカルを経るものとして説明される。反応146はビラジカル中間体を支持している¹⁶⁹。



R₁, R₂ : H, alkyl, phenyl



おわりに

以上簡単に液相における光化学反応について述べてきたが、反応例の多くは有機合成的見地から筆者が日頃メモしておいたものである。したがってここにカバー出来なかったもので重要なものも多くある。機構に関しては § 2 でも述べたように励起状態そのものの性質が掴まえ難い現在、多くの場合単なる speculation であり、まだまだこれからである。読者自ら speculation を楽しむのもよいであろう。

文 献

- 97) H. E. Zimmerman, D. J. Schuster; *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4486 (1961), *ibid.*, **84**, 4527 (1962).
- 98) H. E. Zimmerman; "Advance in Photochemistry", vol. 1, P. 183, Interscience, New York (1963).
- 99) H. E. Zimmerman, R. Keese, J. Nasielski, J. S. Swenton; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4895 (1966).
- 100) H. E. Zimmerman, D. Döpp, P. S. Hayffer; *ibid.*, **88**, 5352 (1966).
- 101) G. A. Taylor; *Chem. Comm.*, 896 (1967).
- 102) H. E. Zimmerman; *ibid.*, 174 (1968).
- 103) O. L. Chapman; P. 323 in *iefference* 98.
- 104) D. H. R. Barton, P. de Mayo, M. Schafiq; *J. Chem. Soc.*, 929 (1957), 140 (1958).
- 105) D. Arigoni, H. Basshard, H. Bruderer, G. Büch, O. Jegar, L. J. Krebaum; *Helv. Chim. Acta.*, **40**, 1932 (1957).
- 106) O. L. Chapman, L. F. Englert; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3028 (1963).
- 107) M. H. Fisch, J. H. R. Richards; *ibid.*, **85**, 3029 (1963).
- 108) O. L. Chapman, T. A. Rettig, A. A. Griswood, A. I. Dutton, P. Fitton; *Tetrahedron Letters*, 2049 (1963).
- 109) H. E. Zimmerman, J. W. Wilson; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4036 (1964).
- 110) H. E. Zimmerman, D. J. Sam; *ibid.*, **88**, 4114 (1966).
- 111) H. E. Zimmerman, R. L. Morse; *ibid.*, **90**, 954 (1968).
- 112) H. E. Zimmerman, R. D. Rieke, J. R. Scheffer; *ibid.*, **89**, 2033 (1967).
- 113) O. L. Chapman, J. B. Sieja, W. J. Welstead, Jr; *ibid.*, **88**, 161 (1966).
- 114) H. E. Zimmerman, R. G. Lewis, J. J. McCullough, P. Padwa, S. Stonley, M. Semmerhack; *ibid.*, **88**, 159 (1966).
- 115) H. E. Zimmerman, G. E. Samuelson; *ibid.*, **89**, 5971 (1967).
- 116) H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Jurers, B. Schröder; *ibid.*, **89**, 5973 (1967).
- 117) W. G. Dauben, W. A. Spitzer; *ibid.*, **90**, 802 (1968).
- 118) W. Reusch, D. W. Frey; *Tetrahedron Letters*, 5193 (1967).
- 119) a) W. G. Dauben, G. W. Schaffer; *ibid.*, 4415 (1967).
b) P. J. Kropp, H. J. Krauss; *J. Org. Chem.*, **32**, 4118 (1968).
- 120) C. K. Johnson, B. Doming, W. Reusch; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3894 (1963).
- 121) J. R. Williams, H. Ziffere; *Chem. Comm.*, 194 (1964), 469 (1967).
- 122) L. A. Paquette; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6205 (1967).
- 123) M. Gorodetsky, Y. Mazur; *ibid.*, **86**, 5231 (1964).
- 124) a) J. D. Anderson, C. B. Reese; *Proc. Chem. Soc.*, 217 (1960).
b) H. Kobsa; *J. Org. Chem.*, **27**, 2293 (1962).
- 125) D. Taub, C. H. Kuo, N. L. Wendler; *Tetrahedron*, **19**, 1 (1963).
- 126) O. L. Chapman, P. G. Cleveland, E. D. Haganson; *Chem. Comm.*, 101 (1966).
- 127) O. L. Chapman, D. C. Heckert, J. W. Reosoner, S. P. Thackaberry; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5550 (1966).
- 128) A. W. Bradshaw, O. L. Chapman; *ibid.*, **89**, 2372 (1967).
- 129) S. S. Hecket, F. D. Greene; *ibid.*, **89**, 6761 (1967).
- 130) J. S. Splitter, M. Caluin; *J. Org. Chem.*, **23**, 651 (1958).
- 131) A. Alkaitis, M. Caluin; *Chem. Comm.*, 292 (1968).
- 132) E. C. Taylor, G. G. Spence; *Chem. Comm.*, 767 (1966).
- 133) C. Kaneko, S. Yamada, I. Yokoe, M. Ishikawa; *Tetrahedron Letters*, 1873 (1967).
- 134) H. Wynberg, R. K. Kellog, H. van Driel, G. E. Beekhuis; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3501 (1967).
- 135) E. F. Ullman, B. Sing; *ibid.*, **88**, 1844 (1966).
- 136) H. Newman; *Tetrahedron Letters*, 2417, 2421 (1968).
- 137) S. Cremer, R. Srinivasan; *ibid.*, 24 (1960).
- 138) G. Quinkert; *ibid.*, 1863 (1963).
- 139) K. Shaffner; *Chimia*, **19**, 575 (1965).
- 140) N. J. Turro, G. W. Bryers, P. A. Leemakers; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 955, 4213 (1964).
- 141) G. Ciamician, P. Siller; *Chem. Ber.*, **41**, 1071 (1908).
- 142) S. E. Cremer, R. Srinivasan; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4197 (1964), **87**, 1647 (1965).
- 143) G. Quinkert, B. Wegemund, E. Blanke; *Tetrahedron Letters*, 221 (1962).
- 144) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry" P. 224, Benjamin, New York (1965).
- 145) R. H. Eastman, J. E. Starr, R. St. Martin, M. K. Sakata; *J. Org. Chem.*, **28**, 2162 (1963).
- 146) L. A. Paquette, O. Cox; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5633 (1967).
- 147) A. Butenandt, L. P. Peschman; *Chem. Ber.*, **77**, 392 (1944).
- 148) R. F. Hutton, C. S. Steel; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 745 (1964).
- 149) C. Steel; *ibid.*, **86**, 679 (1964).
- 150) R. Anett, F. A. L. Anett; *ibid.*, **86**, 525 (1964).
- 151) P. Dowd; *ibid.*, **88**, 2587 (1966).
- 152) R. Scheiner; *J. Org. Chem.*, **30**, 7 (1965).
- 153) a) F. A. L. Anett; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3217 (1960).
b) F. L. Duncan, R. J. Cvetanovic; *ibid.*, **84**, 3593 (1962).
- 154) W. Kirmose "Carbene Chemistry" P. 103, Academic Press, New York (1964).
- 155) D. M. Lamal, F. Menger, G. W. Clark; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2529 (1963).
- 156) J. R. Bartels-Keith, A. W. Johnson, A. Langemann; *J. Chem. Soc.*, 4461 (1952).
- 157) W. Kirmose, M. Baschhoff; *Angew. Chem.*, **77**, 681 (1965).
- 158) a) L. Horner, E. Spietschka; *Chem. Ber.*, **88**, 934 (1955).
b) J. Meinwald, A. Lewis, P. G. Gassman; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 977 (1962).
- 159) W. Lwowski, T. J. Maricich, T. W. Mattingly; *ibid.*, **85**, 1200 (1963).
- 160) D. H. R. Barton, A. N. Starratt; *J. Chem. Soc.*, 2444 (1965).
- 161) D. H. R. Barton, L. R. Morgan; *ibid.*, 622 (1962).
- 162) S. Masamune; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 290 (1964).
- 163) D. H. R. Barton, J. M. Beaton; *ibid.*, **83**, 750 (1961), **84**, 199, 1496 (1962).
- 164) 神川, "光化学とその応用" P. 179, 化学同人, 京都 (1965).
- 165) a) H. Kristinson, G. W. Griffin; *Angew. Chem.*, **77**, 859 (1965).
b) *Tetrahedron Letters*, 2343 (1966).
- 166) D. B. Richardson, L. R. Durett, J. M. Martin, W. S. Putman, S. C. Slaymaker, I. Dvoretzky; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1821 (1965).
- 167) A. Padwa, L. Hamilton; *ibid.*, **87**, 1821 (1965).
- 168) E. Meyer, G. W. Griffin; *Angew. Chem.*, **79**, 648 (1967).
- 169) G. W. Griffin; *Chem. Comm.*, 415 (1966).

犯 罪 と 分 析 化 学 (VIII)

科学警察研究所 丹 羽 口 徹 吉
主任研究官 医学博士

I 有害性金属化合物

古くから刑事事件に関係ある毒物が多く含まれており、また一方では公衆衛生的な面や、職業病的な面でもよく問題にされるものである。ヒ素、水銀、鉛、銅、アンチモン、カドミウム、錫、クロム、亜鉛などの化合物が対象となるが、これらを分析確認するにあたり、特に一般の無機分析化学と異なる点は、他の多くの薬毒物の場合と同様、その検体となる試料中には有機性の物質が混在していたり、生体組織たんぱく質と結合していたりするため、目的とする金属元素の絶対量が少ない上に、その濃度も極めて希薄であることが多い。従って、検体中の金属元素分析に際しては、何らかの方法で妨害となる有機性物質を分解除去し、有害性金属元素の濃度を高くした後に分析操作をおこなう必要がある。このため、以前から用いられている方法としては、塩酸と塩素酸カリウムによる Fresenius von Babo による壊機法がある。即ち、空冷管と、分液ロートを附した分解ビンに検体を取り、希塩酸を加えて粥状とし、塩素酸カリウムを加えて揺動しながら、ゆるやかに加熱し塩素を作用せしめ、ときどき分液ロートから飽和塩素酸カリウム液を滴加しつつ分解液が澄清となるまで加熱分解を続ける方法である。しかし、本法の場合は、脂肪、ことに脂肪酸は完全に分解され難いので、所期の目的を達成するのに長時間を要する難点がある。また、ヒ素や水銀のような揮散しやすい金属化合物を問題とする場合は、有機物壊機にあたって細心の注意を払い、目的物の損失を防ぐように努めなければならない。これがため、硫・硝酸、もしくは過塩素酸などを用いる湿式壊機法が推奨されている⁴⁰⁾。

有害性金属化合物の screening test として實際上、繁用されている方法として発光分光分析法がある。この方法は、感度が極めて良好で、確認限度は勿論金属元素の種類により異なるが $0.01 \sim 1 \mu\text{g}$ 程度であり、しかも共存元素による影響が少なく、一時に多種の金属元素を同定できる利点がある。特に、量的に化学的分析方法では如何ともし難い場合でも確認可能なことが多いので、検体を前処理して得たものの一部を用いて発光分光分析を試みるのが我々の分野では常法とされている。本法は、検体を高温に加熱励起し、含有されている金属元素か

ら発する特有の光をプリズムで分光し、写真乾板上に輝線スペクトルの像を結ばせるもので、これら輝線の波長を標準物質の輝線と照合して未知の金属元素を同定する方法である。発光方法としては、検体の状態により弧光法、断続弧光法、高周波火花法が用いられる。

その他、一せいで分析の目的には硫化物沈澱法による系統的分離法を試みる場合もあるが、近年では、壊機して得られたものを検液として薄層クロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーが用いられる。薄層クロマトグラフィーでは、展開溶媒として、2 N 硝酸・2 N 塩酸 (3+1) の混液を飽和させた n-ブタノールを用い、ヒ素、水銀、鉛、アンチモン、カドミウム、錫、亜鉛を分離同定することができる。発色液としてはジチゾン・クロロホルム溶液やジフェニルカルバチドのエタノール溶液が用いられる。また、鉛、銅、クロムは、アセトン・35% 塩酸 (10+1) を溶媒として展開し、過酸化水素水と、水酸化ナトリウムベンジン溶液で発色して確認することができる。確認限度は各イオンによって異なるが $1 \sim 5 \mu\text{g}$ である²⁷⁾。

薄層クロマトグラフィーでは、シリカゲルを用いるが、ゲル中の微量金属、特に鉄分が悪影響を及ぼすので、これを除くため倍量の塩酸・水 (1+1) で処理した後、水洗し、メタノールで洗い、風乾後さらに 120° で2時間乾燥したものをを用いることが望ましい。このようにして精製したシリカゲル、可溶性デンプンおよび水を 20:1:40~50 の割合で混合して薄層を作り 110° で40分間活性化したものを展開用の薄層とすれば好結果が得られる。また、検液中の目的の金属イオンを濃縮するため検液を pH 3 および pH 9 としてそれぞれジチゾン・クロロホルム溶液によりジチゾネートとして抽出、濃縮し、これをさらに硝酸で逆抽出して薄層クロマトグラフィー用の検液とすることが推奨されている。展開溶媒としては、アセトン・3N 塩酸 (99+1) またはブタノール・ベンゼン・1 N 硝酸・1N 塩酸 (50+46+2.7+1.3) を用い、発色液としてジチゾン・クロロホルム溶液、ロジゾン酸ナトリウム溶液などを用いることによって各金属イオンの同定が可能である²⁷⁾。

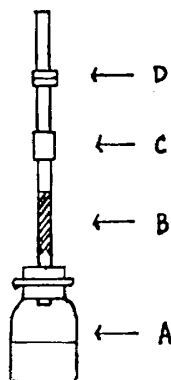
次に個々の金属化合物について述べる。ヒ素では亜ヒ酸が最も古くから問題とされているが、その他、医薬品

の駆梅剤、農薬などによる中毒事例もあげられている。また、昭和30年夏、中国、四国地方を中心として全国的に発生した粉乳による乳幼児の亜急性ないし慢性中毒事件は、死者13名というヒ素中毒史上世界最大なものであった。これは、粉乳製造のとき、一般には安定剤としてリン酸二ナトリウムが使用されるが、この場合は、不純物としてヒ酸ナトリウムを含む（Asの含量は約3%）リン酸三ナトリウムを使用したため製品中にまで混入し、いまわしい事件の原因となったものである。亜ヒ酸の致死量は0.1~0.3gで、経口的に摂取された場合は消化管を経て腎臓、肝臓など諸臓器に分布するとともに、中枢神経を侵し神経症状を発することもある。ヒ素による中毒屍体中の臓器に分布するヒ素含量の例を示すと次のとおりである²⁷¹⁾。

ヒ素中毒屍体の臓器中含量 (mg%)

	脳	肝臓	腎臓	腎内容物	毛髪
合		2.10	1.30		0.64
合子	0.036	0.69	0.86		11.8
♀	0.20	0.90	0.40		0.48
♀	0.20	4.9	3.3		2.1
♀		1.5	0.92	0.66	0.13
合		0.96	0.39	0.04	0.30

ヒ素の定性および定量法として用いられる方法の1つに Gutzeit 法がある²⁷⁰⁾。調製した検液を所定のガス発生ビンにとり塩酸酸性とし、ヨウ化カリウム液、塩化第一錫液を加えて30分間放置後、亜鉛を加えて検液中のヒ素からヒ化水素を発生せしめ、臭化水銀紙と反応せしめる方法で、その試験紙が黄色（As(HgBr)₃の生成）な



A : 発生ビン (60ml) B : ガラス綿
C : ゴム管 D : 試験紙保持塔

第5図 ヒ素試験装置 (Gutzeit法)

いし褐色（3AsH (HBr)₂の生成）に変化することから検液中のヒ素の存在を確認するとともに、呈色した試験紙を比色することにより定量が可能である。試験紙は、短冊型のものが用いられてきたが、最近では保持塔を改造し、円型のものが用いられている。また、他の定量法としては、先と同様にして発生せしめたヒ化水素を塩化第2水銀、過マンガン酸液中に捕集して5価のヒ素とし、モリブデン酸アンモンと反応せしめ、Heteropoly-molybdiarsenate とし、これを還元し青色に発色せしめて比色定量する方法がある。

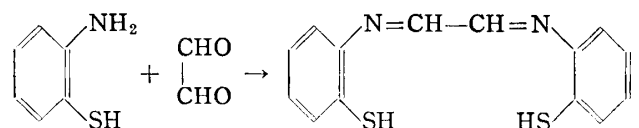
水銀化合物では、昇汞（HgCl₂）がしばしば自殺他殺に使われてきた。また、最近では農薬の有機水銀化合物について亜急性、慢性中毒が問題となっているが、昭和44年で散布剤はなくなり、種子殺菌剤のみが残ることになる。有機水銀農薬の分析に関しては、“農薬”の項で述べた。

昇汞は経口摂取により吸収された場合はいうまでもなく、粘膜などからも経皮的に吸収され、たんぱく質と結合し、体液を通じて各臓器、特に肝臓、腎臓に分布される。昇汞の致死量は0.5gである。水銀による中毒屍体中の臓器に分布する水銀量の例を次に示す²⁷¹⁾。

水銀中毒屍体の臓器中含量 (mg %)

	血液	肝臓	腎臓	脾臓	胃内容物
合	0.3	10.0	6.6	1.2	
合	1.0	4.2	20.0	4.0	
合	0.02	2.5	8.0	0.5	
♀	0.03	2.1	1.2	0.4	0.76
♀	0.60	2.5	28.0	0.58	17.5
♀	0.60	5.4	2.0	0.70	70.5

水銀化合物は特に揮散しやすいので壊機に際しても、硫硝酸を用いしかも冷却管を付するなどして穏和な条件でおこなう必要がある。水銀の新しい呈色試薬として glyoxal bis (2-thioamyl) がある。本品は glyoxal と O-Aminobenzenethiol より製せられるもので、水酸化ナトリウムの存在下、この試薬のクロロホルム溶液を加えるとクロロホルム層が赤色を呈する。この反応は水銀に特異的であって、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、銀などによって妨害されない²⁷²⁾。



定量としてはジチゾン法によるのが、最も一般的であるが、最近原子吸光法を用いる分析法についても検討されてきた²⁷³⁾²⁷⁴⁾。

多くの鉛化合物は体内に摂取された場合、可溶性のものとなり各臓器に分布する。ガソリン中にアンチノック剤として使用される 4-エチル鉛は経皮的にも吸収され、神経系を侵す。家兎に対する LD₅₀ は経口で、0.013mg/kg、経皮で 1.666 mg/kg といわれ、我が国では『特定毒物』に指定されている。鉛の定量もジチゾン法によっておこなわれるが、pH 9.5 としてクロロホルムで抽出すると他の金属イオンの妨害がなく鉛ジチゾネートを抽出することができ比色定量が可能である²⁷⁰⁾。

銅は人に用いられて問題となることは稀であるが、川、池に投じて魚を不法に捕獲しようとする事例がみられる。この場合、中毒魚体中の銅含量は極めて少なく、魚体常成分としても微量の銅を有するのでその判定には十分な注意を必要とする。定量法としてはジエチルカルバミン酸による方法、ジチゾンによる方法があげられる。

上述したようにジチゾンは金属イオンの定量によく用いられ、その他亜鉛、カドミウム、銀、蒼鉛などにも使われる。Wichmann は、検液の pH と、金属ジチゾネートのクロロホルム抽出率との関係を調べこれを図示したが²⁷⁵⁾。さらに Sandell はこれを詳細に検討している²⁷⁶⁾。

また、Snell らは實際上、生体試料を含む種々の試料から金属を定量する方法について詳述している²⁷⁷⁾。

文 献

- 270) 日本薬学会：衛生試験法
- 271) A. Stolman："Progress in Chem. Toxicol" Vol. 3, C. J. Rehling：Poison Residues in Human Tissues. (1967), Acad. Press.
- 272) S. Thabet, O. Tobibian：Anal. Chim. Acta 34, 231 (1966)
- 273) E. G. Pappas, L. A. Rosenberg：J. A. O. A. C. 49, 782 (1966).
- 274) E. G. Pappas, L. A. Rosenberg：ibid 49, 792 (1966)
- 275) H. J. Wichmann：Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 66, (1939).
- 276) E. B. Sandell："Colorimetric Metal Analysis" (1965), Intersciences Publ. Inc.,
- 277) F. D. Snell, C. T. Snell："Colorimetric Methods of Analysis" Vol. II, (1949), D. Van Nostrand Co. Inc.

閉塞性黄疸・甲状腺機能低下症などの 鑑別診断に……

★新発売★

〔包装〕 250ml 瓶

―――内 容―――
発色液
 1 瓶250ml 中：無水酢酸
 硫 酸
 スルホサリチル酸
 氷酢酸を含有
標準液はパーツで発売
 1 瓶10ml 中：コレステロール含有

血清コレステロール測定 試薬〈シカ〉403

血清コレステロールは従来から脂質代謝異常のスクリーニングテストとして検査されています。本試薬はZurkowskiが1964年発表したLiebermann-Burchard反応を利用したものです

- 特 長
- 操作が簡易で短時間に測定でき、技術的誤差の入るおそれがありません
 - 発色後の呈色が安定し、すぐれた再現性を有します。
 - 最大吸収が長波長にあるので、タン白、血色素、不飽和脂肪酸などの妨害がありません
 - 検体中のビリルビンの影響がほとんどありません
 - 高純度に精製された試薬が配合されているので、氷室保存を厳守すれば長期間安定です。



関東化学株式会社

東京都中央区日本橋本町3-7
 TEL (03)-279-1751(大代) 〒103

“Hi-Fi マニア”

S 生

ステレオレコードが今のように普及したのはそう新しいことでもないが、モノラルレコーディングの音楽をより美しい音色で聞きたいと願って、アマチュアが夢中になってアンプを組み、特別のキャビネットを作ったりしたのはもう大分古い話になった。

恐らく今でもこのような音楽マニアがきつと何処かの職場にいることと思う。Hi-Fi マニアでも、その他のマニアでも多分に似通った所があると思うが、私がある頃感じたことは、Hi-Fi マニアには三つのタイプがあるということである。そのタイプの一つは、より美しい音色の音楽を聞くために、普通では手に入らない特別の部品を苦心して集め、アンプを組立てるのに長い間苦勞し、出来あがったアンプで音楽を夢中になってきくタイプ。

二つのタイプはアンプの特性、スピーカーの特性など、電気的特性のより素晴らしいアンプを作り出すため専門的知識を充分に使い、その労作を他人にも自慢して聞かせてはくれるが、どうも本人は音楽を聞くのにそれほど夢中にはなっていないらしいと思われるタイプである。

三つめのタイプは、美しい音楽を聞きたいが、できることなら今入手できる一番良いアンプを金を惜しまず出して買い、手っ取り早く音楽を聞きたいと願うタイプである。その頃は、今のような高級なアンプは簡単に買えなかったもので、このようなマニアは二つのタイプの人達から買っていたようである。

このような三つのタイプの人達はいずれも Hi-Fi マニアと呼ばれたり、思ったりしていたことではあるが、Hi-Fi マニアと呼ばれる人達が、レコード音楽マニアであるとする、いささか違うようである。少なくとも二つめのタイプの人達は、より美しく音楽を聞きたいためにアンプを組んでいるのではなく、Hi-Fi アンプを組むこと自身に興味があるのである。

三つめのタイプの人達は手に入る他人の組んでくれたアンプから出てくる音色に満足しているか、満足できなくてもそれ以上の美しい音楽を聞くため自分の手をくだそうともしないか、あるいは自らの手で作り出す腕を持たない人達である。

私が Hi-Fi マニアを持ち出したのは、現在、我々が持っている科学技術は、世界中の、一番目のタイプに入る Hi-Fi マニア、つまり、科学技術者によって創り出されてきたということを述べたいからである。

ここでいう音楽は自然科学のことである。未知の自然

現象を知るためには科学技術者は今までになかったアンプを創り出さなければならない。新しい現象を知るためには恐らく新しい道具が必要であろう。電子顕微鏡の発明によりそれまで光学顕微鏡では見られなかったビールズが発見されることになり、医学の進歩を促した。

いま、極微の世界に挑戦している科学者達によって進められている電子顕微鏡の改良は、原子の世界を人間の眼で確めようとしているからである。これらの人達は、原子の世界、すなわち Hi-Fi 音楽を楽しむために、今より新しい Hi-Fi アンプを組むことに夢中になっている。

三番目のタイプのマニアに入る会社や科学技術者は我が国には多い。外国の会社と技術提携をしている会社はこのタイプである。外国の文献のみを頼りにしている科学技術者もこのタイプのマニアである。我が国が世界の一流の科学技術を生み出すためには、一人でも多く一番目のタイプの人が出る必要があることはいうまでもない。

今、ひそかに私が恐れていることは、Hi-Fi マニアと呼ばれている人達の中には Hi-Fi マニアであることを自負しながらも、音楽が好きであるのか、アンプを組むことが好きであるのかを自覚していない人もいるということである。自然に挑戦することを目的としていても、自然を極めるための道具を作ることを目的としていても、それを必ずしも問う必要はない。いずれを目的としているかを自覚していればよい。

アンプを組むマニアの中にはできたアンプを人に買ってもらわないまま捨てたり、こわしたりして、次のアンプを組み始める人もいる。これは甚だもったいない話である。アンプを組むことはさぞ面白いことと思うが、それを必ず人にくれたり、売ったりして欲しい。新しいアンプを買ってくれる人もいれば、それを使っている現在最も良い音色で音楽を楽しむ人もいるからである。

金にかかるがアンプを買って楽しむマニアは、自分の好む音楽の幅を拡げてほしい。自分でアンプを組まなくとも、音楽は楽しめる。他人にもそのアンプで素晴らしい音楽をきかせてやってほしい。素晴らしい音楽をきかせてもらった人の中には、きつと、もっと素晴らしく音楽をききたいと思う人もいるからである。

音楽をきくことが好きなのか、アンプを組むのが好きなのかはっきりしない人は、いま自分はどちらが好きであるのか、何をやっているのかを見つめてみる必要があ

る。

いま自分がやっている仕事はどのような理由、どのような意図ではじめたか、その仕事の目的と着手には必然的、論理的理由が明らかであったか、その目的が達成されたときにはどのような効果、成果が得られるか、現在やっている仕事は、そのような目的に達するための最善、最短のものであるか。

Hi-Fi マニアは何れもが音楽が好きであるとはいえない

〔編集後記〕

本号は 1968 年度の最終号です。本誌を所定の期日に遅延することなく発行できましたことは、御執筆の諸先生には公私共ご多忙にもかかわらず原稿を指定の期日にお送り下さいましたおかげによることで、その御厚意に対し深甚なる謝意を表すると共に、本誌編集企画に格別の配慮を賜りました東京教育大学理学部の大橋守先生に衷心からお礼を申し上げます。編集部としましては本誌は有機化学者、生物学者および分析化学者に多少なりとも啓蒙を目的としているため、執筆者の大部分の先生はその分野において第一線にて活躍されている錚々たる学者に御願いしているわけです。読者諸兄には本誌についてお気づきまたは御希望の点がありましたら編集部宛にご通知下さい。

当社の大塚内蔵社長は大変熱心な植物愛好家です。大磯の邸宅には沢山の珍しい植物がある。かつて、果実と葉を持参され編集子に見せられたが、高等植物をやっていないので同定できない。そこで東大理学部所属小石川植物園に行き、温室の担当官に見てもらってテンジクボダイジュ *Ficus religiosa* であることがわかった。同植物園には勿論テンジクボダイジュもあるが、シナ産のボダイジュ *Tilia miqueliana*、それにヨーロッパに自生するヨウシュボダイジュ *Tilia platyphyllos* の大木が数本あったが東北や北海道に自生するオオハボダイジ

いと思う。私が期待するのは真実に音楽が好きである人である。そのような人が一人でも多くなれば、必ず良い音楽も、新しい音楽も生れてくるであろうから。そして、そのような音楽を演奏するには、素晴らしい音色を出す楽器もアンプもなくてはならない。三つのタイプの Hi-Fi マニアは何れも必要である。しかし、何れのタイプのマニアであるかをマニアはそれを自覚しなければならない。私は音楽が好きである。

ユは見当らなかった。因にテンジクボダイジュは印度の原産で、釈迦がその木の下で悟りを開いたといわれているもので、協和醸酵工業(株)社長加藤弁三郎氏はこれに釈迦木という名をつけて日本経済新聞(昭和43.5.10)に発表された。

ボダイジュ(菩提樹)という、まず、仏教のボダイジュを思い浮べるが、これは前述のインド原産のテンジクボダイジュ(くわ科)で、日本の寺院などに植えられている中国産のボダイジュ(しなのき科)とはまったく別種のものである。中国の寺院などで間違えて植えたものがそのまま日本に伝えられた。混乱はそれだけでない。シューベルトの歌曲でおなじみの「菩提樹」はヨウシュボダイジュ(しなのき科)で、わが国に自生するシナノキと親類筋の木であり、ここからシナノキをボダイジュと呼ぶことがあるのでますますややこしくなる。さらに日本では「凡そ念珠につくる者を世俗皆菩提樹と称す。故に世俗の菩提樹と称する物多し」(大和本草)という状態なのでボダイジュという木はいったいどれなのか迷ってしまう。植物にはこのような例が多いようである。

インドではテンジクボダイジュと沙羅双樹(サラサウジュ)と白檀を仏家の三名木という。沙羅双樹は釈迦が、その二本が並んだ下で涅槃(ネハン)にはいったとき、花が白色になったという伝説の木、白檀は仏像や扇子をつくり、香気が尊ばれる木である。(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) 1 7 5 1 (大代表)	
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	
	埼玉県草加市稲荷町2048番地	電話 草加(2) 4177~9
湘南出張所	平塚市八幡下高間1300番地	電話 平塚(21) 2051・2052
京浜出張所	横浜市鶴見区駒岡町四ツ田742番地	電話 鶴見(581) 3386(代表)
札幌出張所	札幌市北九条東1丁目	電話 札幌(73) 6181(代表)
九州出張所	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(代表)
京葉営業所	千葉市今井町2丁目14番13号	電話 千葉(61) 1303・1304
大宮営業所	大宮市大和田町2丁目1437番地	電話 大宮(41) 9260
三島営業所	静岡県三島市中央町4番6号	電話 三島(75) 4422
仙台営業所	仙台市鉤取字薬師堂52番地	電話 仙台(48) 4241
大阪関東化学株式会社	大阪市東区瓦町3丁目1番地	電話 大阪(231) 1672~1674