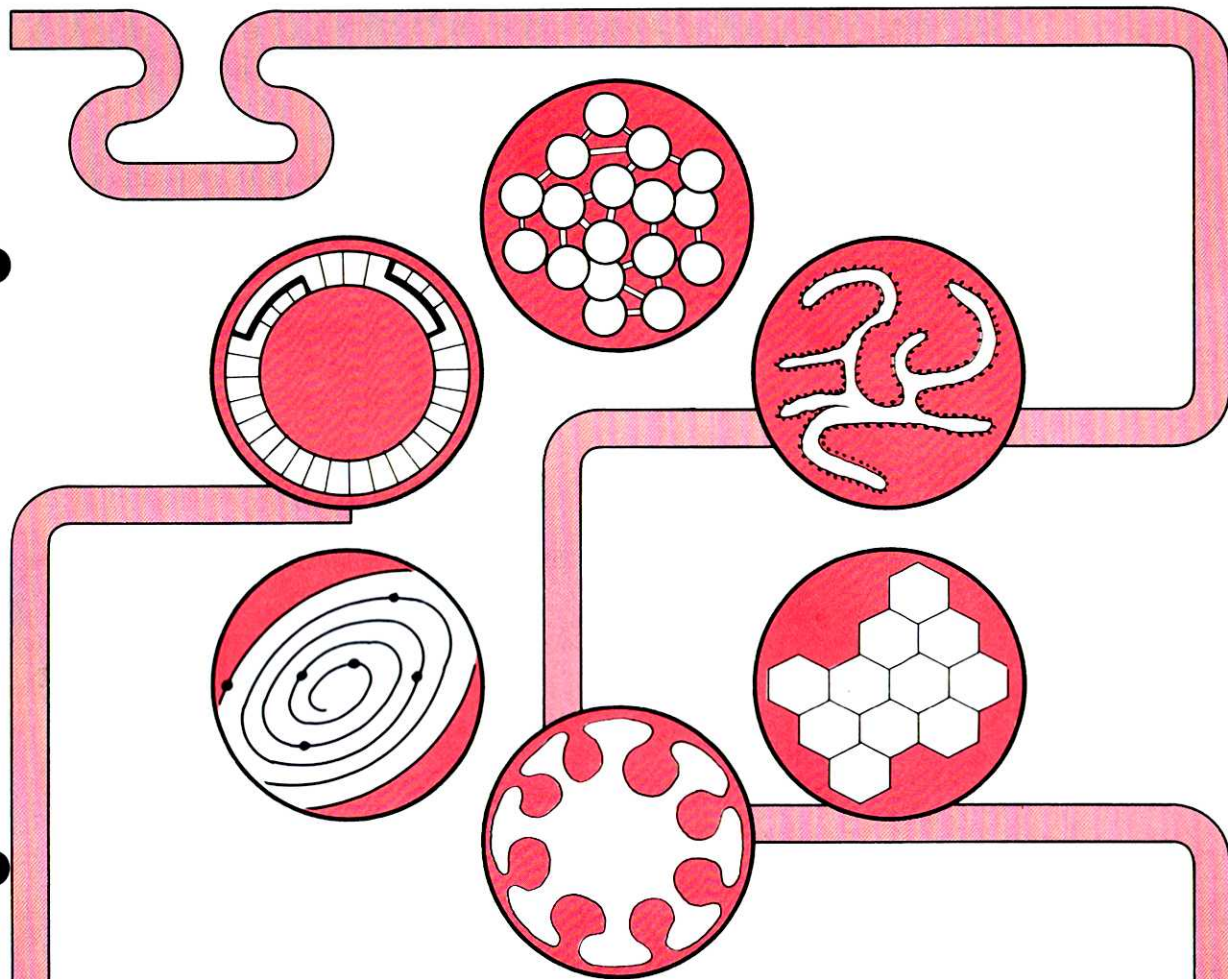


THE CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446
KANTO CHEMICAL CO., INC.

1985年 No. 2 (通巻116号)



目 次

光学活性ラクトンの合成(II).....	東京大学工学部合成化学科 教授 工学博士 吉 川 貞 雄	2106
——酵素と不斉金属錯体触媒の対比——	工学博士 碓 屋 隆 雄	
半導体製造に用いる超純水の品質管理と今後の問題について.....	三菱電機 LSI 研究所 柳 基 典	2112
	工学博士 浜 正 治	
	福 本 隼 明	
	河 津 哲	
私の古生物誌(3).....	千葉県衛生研究所 医学博士 福 田 芳 生	2116
——化石の森と湖を訪ねて——		
薬学ゆかりの外国人(18).....	日本薬史学会 薬学博士 根 本 曾 代 子	2122
——クラブロート Martin Heinrich Klaproth——		
新製品紹介・編集後記.....		2124

光学活性ラクトンの合成 (II)

——酵素と不斉金属錯体触媒の対比——

東京大学工学部合成化学科 教授 工学博士 吉 川 貞 雄
工学博士 碓 屋 隆 雄

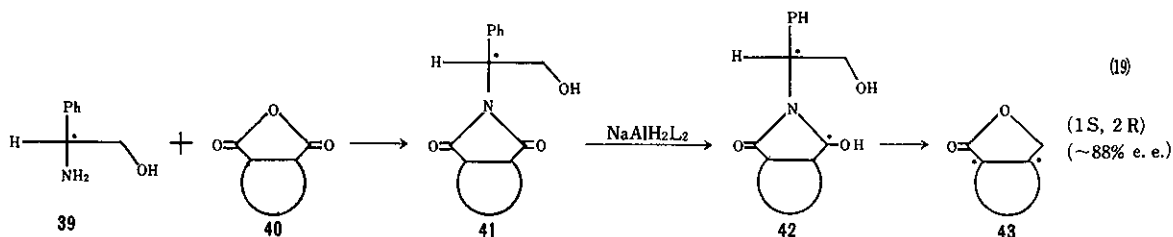
2) 合成化学的な新戦略

2-1) キラル試薬を用いる不斉誘導

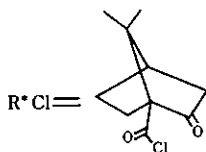
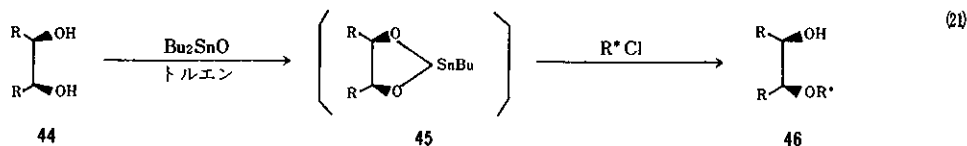
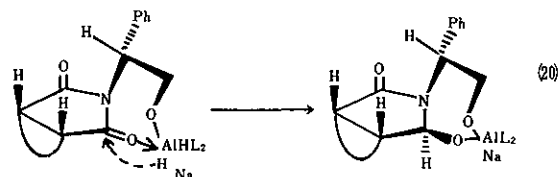
プロキラル又はメソ型化合物の等価な2つの官能基を区別することは、前述の酵素をキラル試薬と考えれば1つのキラル源で原理的には可能である。しかし、実際に両者に差をつけるためには、特別な工夫が必要となる。

向山らは¹⁷⁾メソ-環状酸無水物 **40** と光学活性アミノアルコール **39** とから光学活性イミド **41** を合成し、イミド内のダイアステレオトピックな2つのカルボニル

基の選択的な還元剤として $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ が極めて有効であることを見出した。得られた還元生成物 **42** は開環、加水分解後ラクトン **43** へと導られる。還元反応の中間体とし(式19) のような状態を考えると立体化学が説明できる。Al上のかさ高い基と環との立体的相互作用が選択性および絶対配置を決定する要因のようである。

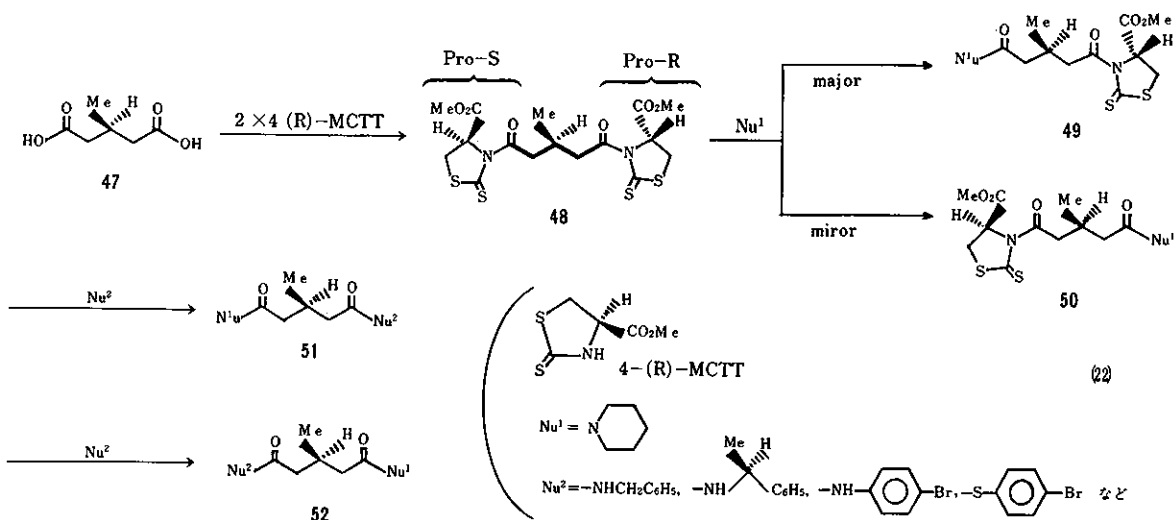


さらに最近、彼らはメソ-1,2ジオールの等価な2つの-OH基の光学活性な酸クロライドによる選択的なエステル化反応を開発した。中間に環状スズエーテル**45**を経由することが重要である。しかし酒石酸ジメチルエステルの場合にのみ有効な手段である点に、改善の余地を残している(式21)¹⁸⁾。



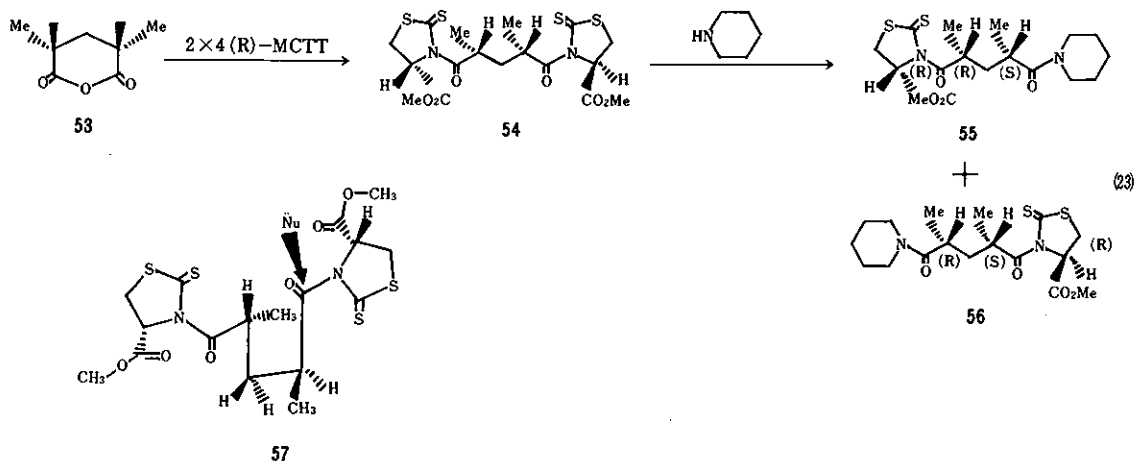
藤田らは、¹⁹⁾キラル試薬として4-(R)-メトキシカルボニル-1,3-チアゾリジン-2-チオン(4-(R)-MCTT)を開発し、プロキラルおよびメソ型のジカルボン酸からの高選択的な不斉誘導法を見出した。これは、3-メチルグルタル酸と4-(R)-MCTTとから生成するジアミド48では、MCTTのチオカルボニル基とカルボニル基との立体反発および、pro-(S)とpro-(R)基間の立体反発で、48のようなW型コンフォーメーションに固定され、従ってアミドのカルボニル周辺の立体環境がpro-(S)とpro-(R)とは全く異なり、反応性にも差が生じることを期待して設計した

極めて巧妙な方法である。実際に中間体を単離しX線構造解析によりW型コンフォーメーションをもつことが明らかにされた。ジアミド48はピペラジン等の塩基により求核攻撃され(この際に明確な区別がおきる)選択的にモノアミド(49:50=88:12)を与える。(式22)それは、さらにチオエステルにし還元後、光学活性ラクトンへと導かれる。モノアミド49は第二の求核反応剤の攻撃を受け、種々の光学活性3-メチルグルタル酸誘導体へと導くことも可能となる。



4-(S)-MCTTを代りに用いれば逆のエピマーができるはずであり、鏡像体のどちらかを使うかにより欲する立体配置をもつ光学活性体が自由に得ることができ、酵素反応に比べて有利な点と言える。同様な手法はメソ-2,4-ジメチルグルタル酸無水物に適用でき、高い選択性で光学活性体を与える。²⁰⁾ジアミド54を-20℃でピペリジンと

反応させると、97.5:2.5(55:56)の高い選択性で55を与え、再結晶により純品として55を合成することができる。前述の3-メチルグルタル酸の場合とは多少異なり57のような遷移状態を考えて、その高い選択性を説明している。(式23)の場合にも第二段目の求核剤を変えることにより、種々のジアミドが生成する。



以上のように対称面をもつプロキラルな化合物に2つの同じキラル試薬を導入することで、もともと等価な環境であったものを非等価なものにするという比較的単純な概念で反応を設計したものであるが、応用範囲は広く前述の酵素、微生物とは異なった適用範囲の広さが期待できる。

2-2) 不斉金属錯体触媒による不斉反応

著者らは^{2D}プロキラルジオールおよびメソ型ジオールを天然型の酒石酸より誘導した不斉二座ホスフィン ((-)DIOP) を配位子とするルテニウム錯体 $Ru_2Cl_4((-)DIOP)_3$ (A) を触媒とし、ベンザルアセトンを水素受容体とする水素移行型酸化反応により光学活性ラクトンが得られることを見出した。表3に主な結果を示す。

α -置換ジオールは(R)体を優先して与えるのに対し、 β,β 位に置換基がある(2S,4R)体を優先的に与える。(式24)この反応は光学収率は低いレベルにあるが、錯体触媒によっても、前述のHLADHを触媒とするジオールの酸化反応と同様にエンナンチオトピックな2つの官能基を区別できる可能性を示した点で興味深い。反応をさらに詳細に検討すると反応生成物のラクトンとともにヘミアセタールが検出された。これを単離して Ag_2O で酸化して得たラクトンは逆の(S)体が過剰に生成すること。反応温度を上げ、ヘミアセタール中間体の生成をおさえて得られるラクトンもやはり(R)体過剰であったこと等から、ジオール→ヘミアセタールのエンナンチオ場区別的脱水素反応とヘミアセタール→ラクトンの速度論的分割の2段階で反応が進行しているものと考えられる。(式25)このことは前述のHLADH/ NAD^+ 酵素系のジオールの脱水素反応と類似した結果と言える。さらに図3に示すように酵素中の亜鉛アルコキシド中間体で α -水素が NAD^+ へ移行する水素移動のプロセスも本反応でのルテニウムアルコキシド錯体の α -水素が水素受容体へ移行する機構と似ており、酵素類似機能をもつ金属錯体反応ともいえる。

光学収率の点では、本反応は酵素反応のレベルに比べ劣るが、非対称置換ジオールを用いたレジオ選択的な脱水素反応によるラクトン合成では、高いレジオ選択性を示す²³⁾。(式26)

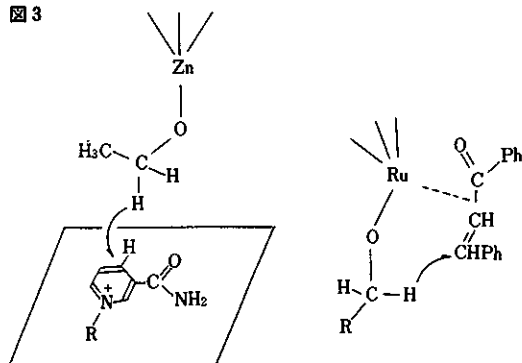
表3 Enantiotopos Differentiating Dehydrogenation of Diols

Entry	Diol	Lactone	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%) ^{a)}	% e. e.	Confign.
1			190	5	81		
2 ^{b)}			190	5	3		
3 ^{c)}			140	4	62		
4			180	5	73	2.0	(R)
5			140	5	86	2.3	(R)
6			110	5	53	9.7	(R)
7			110	10	66	10.8	(R)
8			150	5	>90	2.5	(R)
9			110	10	60	15.2	(R)
10			150	5	82	4.6	(2S, 4R)
11			110	30	50	6.4	(2S, 4R)
12			150	5	86	6.4	(1S, 2R)
13			110	10	35	9.6	(1S, 2R)
14			110	19.5	62	8.3	(1S, 2R)
15			150	5	>90	7.0	(1S, 2R)
16			110	20	90	12.0	(1S, 2R)

a) GLC yield based on the starting diol. b) NEt_3 was not added.

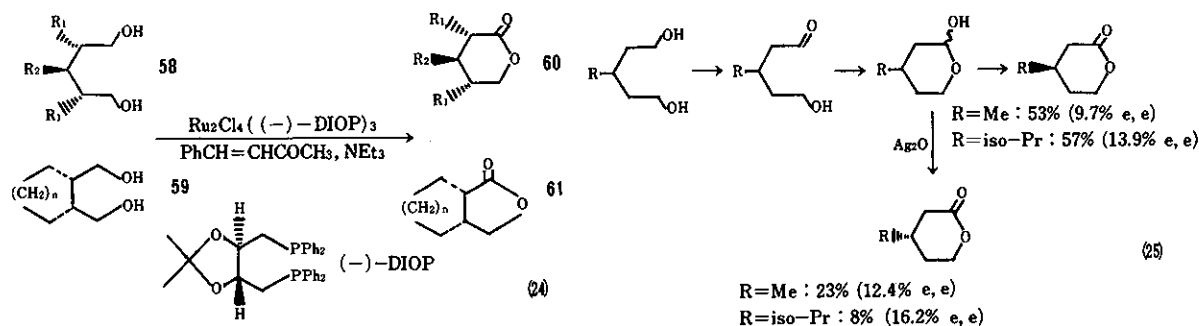
c) $RuH_2(PPh_3)_4$ catalyst.

図3



HLADH/ NAD^+ -ジオール

$Ru(II)$ /水素受容体-ジオール



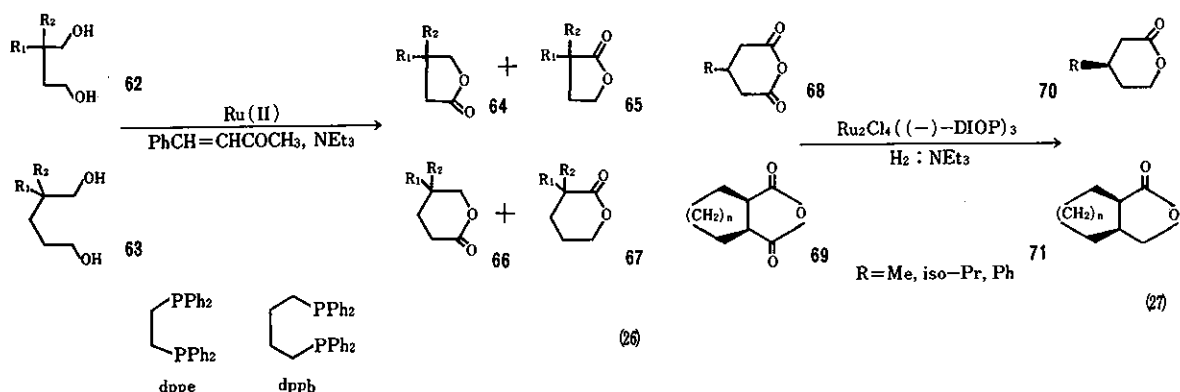


表 4

Entry	Diol	Catalyst	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%) ^a	1/11
1	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	91	67/33
2 ^b	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	73	64/36
3	Me	Ru ₂ Cl ₄ ((-)-DIOP) ₃	110	20	52	73/27
4	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dppe) ₃	110	20	55	72/28
5	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dpbb) ₃	140	5	77	69/31
6	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	98	89/11
7 ^b	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	71	85/15
8 ^c	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	95	85/15
9	Me	RuCl ₂ (dppe) ₃	110	10	0	—
10	Me	Ru ₂ Cl ₄ ((-)-DIOP) ₃	110	20	69	97/3
11	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dppe) ₃	110	20	61	97/3
12	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dpbb) ₃	140	5	86	92/8
13	ipr	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	94	73/27
14	ipr	Ru ₂ Cl ₄ (dpbb) ₃	110	20	39	86/14
15	Ph	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	98	77/23
16	Ph	Ru ₂ Cl ₄ (dpbb) ₃	110	20	59	85/15
17	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	75	75/25
18	Me	Ru ₂ Cl ₄ ((-)-DIOP) ₃	110	20	47	80/20
19	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dppe) ₃	110	20	55	84/16
20	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dpbb) ₃	140	5	89	71/29
21	Me	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	110	10	88	95/5
22	Me	Ru ₂ Cl ₄ ((-)-DIOP) ₃	110	20	54	96/4
23	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dppe) ₃	110	20	33	98/2
24	Me	Ru ₂ Cl ₄ (dpbb) ₃	140	5	84	92/8

a) GLC yield based on the starting diol/4-phenyl-3-buten-2-one (hydrogen acceptor)

b) 1,3-Diphenyl-2-propen-1-one was used as a hydrogen acceptor.

c) 4-Methyl-3-penten-2-one was used as a hydrogen acceptor.

表 4 に主な結果を示す。いずれの基質も置換基から遠い、すなわち立体的こみ合いの少ないヒドロキシメチル基が脱水素されたラク톤を優先的に与える。置換基が Me<iso-Pr<Me₂ の順にレジオ選択性は向上し Me₂ 基の時最高 97~98% 以上に達する。レジオ選択性は RuCl₂(PPh₃)₃<Ru₂Cl₄((-)-DIOP)₃≈Ru₂Cl₄(dppe)₃ の順に向上し、配位子と基質の立体的反発がレジオ選択性を決定する主要因である。この事実から前述の対称分子のエナンチオ場区別的脱水素反応においても立体反発が重要であると考えられるが、反応中間体等の研究が待たれる。不斉ルテニウム錯体(A)は還元雰囲気下になると不斉

水素化能を示す。プロキラル又はメソ型の環状酸無水物 68、69 を水素圧 10 atm, 120° で環元し、光学活性ラクトン 70、71 をそれぞれ与える。²³⁾ 置換基の位置によらず生成するラクトンは (R) 体および (1R, 2S), (2R, 4S) 体を過剰に生成する。主な結果を表 5 に示す。この反応も基質のエナ

表 5 Ru₂Cl₄(DIOP)₃ (A) および

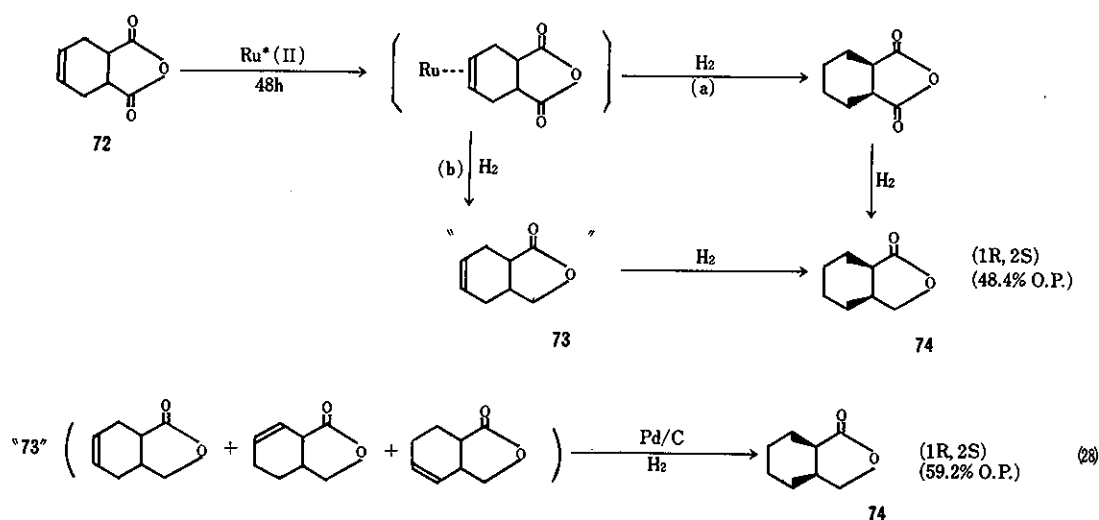
Ru₂Cl₄(CO)₂(DIOP)₃ (B) による環状酸無水物の不斉水素化

Cat.	Temp.	Time	NEt ₃	Yield	O.P.	Conf.
Me (A)	120	8	0	61	19.4	(R)
Me (B)	110	20	0	40	20.6	"
Me (B)	80	70	0	49	25.6	"
Ph (A)	120	8	0	56	20.0	(R)
Ph (B)	110	20	0	61	15.7	"
Ph (B)	80	70	0	29	16.2	"
(A)	120	8	0	35	12.8	(1R, 2S)
(B)	110	20	0	88	16.1	"
(B)	80	70	0	9	17.1	"
(A)	120	8	0	42	25.4	(1R, 2S)
(B)	110	20	×	54	29.0	"
(B)	110	20	0	43	23.6	"
(B)	110	45	×	67	28.8	"
(B)	80	70	×	23	35.8	"
(A)	120	8	0	42	12.9	(1R, 2S)
(B)	110	45	×	55*	35.1**	"
(B)	80	70	×	30*	59.5**	"
Me (A)	120	8	0	35	5.3	(2R, 4S)
Me (B)	80	70	×	10	40.2	"

* chemical yield of a mixture of

** optical purity of

ンチオトピックな 2 つのカルボニル基の一方を選択的に水素化するエナンチオ場区別反応に分類される。錯体触媒として (A) を固体状態で CO ガスと反応して得られる錯体 (B) について同様に検討したところ、光学収率の改善がみられた。(表 5) 興味深い点として二重結合をもつシクロヘキセンジカルボン酸無水物の場合錯体 (A) では二重結合も水素化されたラクトン 74 のみを与えるが錯体 (B) では二重結合が残り、しかも異性化したラクトン 73 も同時に与える。反応条件を選べば基質特異性を示



すことを意味する。その上、錯体(B)で得られるラクトン 74 の光学純度は(A)で得られるそれと比べて著しく改善されている。(式28)のように反応を途中で止め二重結合をもつラクトンのみ分離し、Pd/Cで水素化して得られたラクトン 74 の光学純度が、反応系から得られたものと比べかなり高いことから、二重結合が反応の初期に金属と相互作用し、選択性に大きな影響をおよぼしていると考えられる。即ち式(28-(b))経路がより制御された経路であろう²⁴⁾

均一系錯体触媒による不斉合成反応は近年めざましい発展をとげ、ロジウム錯体によるオレフィン類の不斉水素化反応²⁵⁾オレフィンの不斉アリル転位²⁶⁾ニッケル錯体による不斉グリニャールクロスカップリング反応等²⁷⁾すぐれた研究が報告され一部は工業化されている例もある。これらの多くは、(式1)で示すように、いわゆるエナンチオトピックな面識別反応である。しかし本稿の主題であるエナンチオトピックな2つのグルーブを区別する均一系錯体触媒反応の例はほとんど報告されていなかった。今回著者らが見出したルテニウム錯体による不斉水素化、不斉脱水素化反応は、選択性が最高60%o.p.と不十分ではあるが、酵素によらないで錯体触媒反応でもその可能性を示していることを示しており、今後、触媒設計を行うこと、反応条件を検討すること等で不斉合成の新戦略となりうるであろう。

一まとめ

対称分子から光学活性分子へという観点で光学活性ラクトンおよびその類縁体の新しい合成反応として酵素、微生物を用いる反応、合成化学的アプローチ、および、錯体触媒を用いる反応を述べた。主な結果をラクトン生成の観点でまとめて表6に示した。酵素、微生物の高い選択性は確かにすぐれた触媒である。しかし、用いる基質に制限があること、触媒のデザインができない事、そして比較的高価であること等、不利な点も多い。それに対

し合成化学的な手法は、反応の設計にはしばしば困難を伴うが、用いるキラル試薬、あるいは錯体上の配位子をデザインすることで欲する絶対配置の生成物を自由に制御できること等、有利な点が多く合成化学屋にとってchallengingな研究課題である。今後さらに酵素反応と化学反応を巧みに組み合わせることによる新しい合成法の展開が生まれることを期待する。なお最近、同様な観点から新しい不斉反応に関してまとめられたすぐれた総説が報告されている。²⁸⁾是非御参照いただきたい。

表6 光学活性ラクトンの合成(光学純度)

Lactone	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	90	99	57	76 ^{a)}	11	27
	25	99	34	—	15	—
	100	64	98	95 ^{a)}	6	40
	100	99	—	69 ^{b)}	10	17
	100	99	—	88 ^{b)}	12	60

1) ジオール/HLADH, 2) ジカルボン酸エステル/PLE

3) ジカルボン酸エステル/微生物

4) a) ジカルボン酸/4(R)-MCTT法^{19), 20)}

b) ジカルボン酸無水物/アミノアルコール法¹⁷⁾

5) ジオール/Ru₂Cl₄ (DIOP)₃

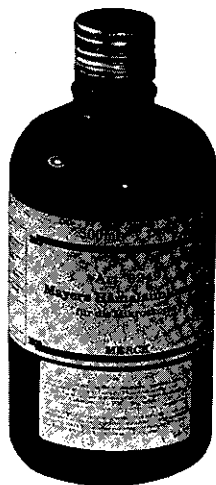
6) ジカルボン酸無水物/Ru₂Cl₄ (CO)₂ (DIOP)₃

文 献

- 1) G. M. Whitesides, C. H. Wong, *Aldrichimica Acta*, **16** 27 (1983).
- 2) S. G. Cohen, E. Khedouri, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 1093 (1961).
- 3) S. G. Cohen, E. Khendouri, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 4228 (1961).
- 4) F.-C. Huang, L. F. H. Lee, R. S. D. Mital, P. R. Rawkum Rawkuman, J. A. Chan, C. J. Sih, E. Caspi, C. R. Eck, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** 4144 (1975).
- 5) M. Ohno, S. Kobayashi, T. Iimori, Y.-F. Wang, T. Izawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** 2405 (1981).
- 6) H. Ohta, H. Tetsukawa, N. Noto, *J. Org. Chem.*, **47** 2400 (1982).
- 7) C.-S. Chen, Y. Fujimoto, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** 3580 (1981).
- 8) A. J. Irwin, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 556 (1977).
- 9) I. J. Jakovac, H. B. Goodbrand, K. P. Lok, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 4659 (1982).
- 10) A. J. Bridges, P. S. Raman, G. S. Y. Ng, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** 1461 (1984).
- 11) J. B. Jones, I. J. Jakovac, *Can. J. Chem.*, **60** 19 (1982).
- 12) J. A. Haslegrave, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 4666 (1982).
- 13) J. Francis, J. B. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 579 (1984).
- 14) G. Sabbion, M. J. Shea, J. B. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 236 (1984).
- 15) V. M. R. Mercadillo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** 5828 (1979).
- 16) C. Bally, F. Leuthardt, *Helv. Chim. Acta*, **53** 732 (1970).
- 17) T. Mukaiyama, H. Yamashita, M. Asami, *Chem. Letters*, 387 (1983).
- 18) T. Mukaiyama, I. Tomioka, M. Shimizu, *Chem. Letters*, 49 (1984).
- 19) Y. Nagao, T. Ikeda, M. Yagi, E. Fujita, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 2079 (1982).
- 20) Y. Nagao, T. Inoue, E. Fujita, S. Terada, M. Shiro, *J. Org. Chem.*, **48** 133 (1983).
- 21) Y. Ishii, K. Osakada, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Chem. Letters*, 1179 (1982).
- 22) Y. Ishii, K. Osakada, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Tetrahedron Lett.*, **24** 2677 (1983).
- 23) K. Osakada, M. Odana, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Tetrahedron Lett.*, **22** 4297 (1981).
- 24) 碓屋隆雄, 石井洋一, 大沢章一, 荒井恒多, 佐分利正彦, 吉川貞雄, 日化第49春季年会 4202 (1984).
- 25) J. Harpern, *Science*, **217** 401 (1982), and references cited therein.
- 26) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **600** (1983).
- 27) 林民生, 熊田謙<化学総説32>「有機金属錯体の化学」, 日本化学会編 学会出版センター (1981). P.235.
- 28) 長尾善光, 藤田栄一, 有機合成化学, **42** 622 (1984).

高品質 メルクの染色液

MERCK



- | | |
|----------------|---|
| 病 理 組 織 | マイヤー-ヘマトキシリン染色液
シッフ試薬 |
| 細 胞 診 | ババニコロウ染色液
ヘマトキシリンS
ハリス ヘマトキシリン
OG-6, EA-50
サイトカラー (迅速染色用) |
| 血 液 | ギムザ染色液
メイ・グリュンワルド染色液
ライト染色液
ヘマカラー (迅速染色用) |
| 微 生 物 | グラム染色液 |

上記製品以外にも種々染色液を取扱っております。各々のパンフレットをご請求下さい。

関東化学株式会社 **メルク試薬部**

103 東京都中央区日本橋本町 3-7 03(663)7631
541 大阪市東区瓦町 3丁目1番地 06(222)2796

MERCK

半導体製造に用いる超純水の品質管理と 今後の問題について

三菱電機株式会社

LSI 研究所

柳 基 典 福 本 隼 明
浜 正 治 河 津 哲

1. はじめに

LSI (Large Scale Integrated Circuit) の高集積化は、数 μm (マイクロメートル= 10^{-6}m) のパターン形成、数 nm (ナノメートル= 10^{-9}m) の薄膜形成に見られるように、素子製造技術を更に高度化、複雑化しつつある。このため、素子製造ラインにおいて、製造工程途中の不純物汚染を極力避ける努力は不可欠であり、使用する動力、治工具、装置等で、より高潔浄、高純度な材料が益々要求されている。

素子製造工程のシリコンウェハ表面最終洗浄水である超純水は、直接シリコンウェハに触れるため、LSIの歩留り、品質に与える影響は大きい。超純水の水質は、高潔浄化、高純度化を議論する上で、最も重要な項目の一つである。

2. 超純水の水質

昭和20年頃に、米国で商品化されたイオン交換樹脂を用いて、初めて純水が製造された。当時は、比抵抗を重視したものであった。日本では、昭和50年当初において、 $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (メガオームセンチメートル= $10^6\Omega\cdot\text{cm}$) の比抵抗値を保証する純水製造装置は存在しなかった。

この「純水」と言う名称は、最近の製造装置で造られる水の水質から、「超純水」、更には「超々純水」に変化してきている。純水製造装置は、理論的限界値である比抵抗値 $18.24\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C) の実現、更に溶存不純物の除去を目的としてシステム設計、改善が成されてきた。従ってこの名称は、定性的に水質向上の様子を理解する上で役に立つが、定量的な定義はなく、純水メーカー、ユーザー共、困惑しているのが現状である。表1に昭和40年

表1 超純水製造システムと要求水質の変遷

年 代	昭和 40 年 代	昭和50年代前半	現 在	将 来
システムの概要	前処理装置 ↓ イオン交換装置 ↓ 精密フィルター	前処理装置 ↓ R O 装置 ↓ イオン交換装置 ↓ 紫外線殺菌器 ↓ 精密フィルター	前処理装置 ↓ R O 装置 ↓ イオン交換装置 ↓ 紫外線殺菌器 ↓ 高性能イオン交換装置 ↓ U F 装置	前処理装置 ↓ R O 装置 ↓ 有機物分解装置 (U V 酸化・オゾン) ↓ イオン交換装置 ↓ 紫外線殺菌器 ↓ 高性能イオン交換装置 ↓ U F 装置 (R O 装置)
	要求水質	比抵抗 ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ at 25°C) 微粒子 (個/ $\text{m}\ell$) 生菌数 (個/ $\text{m}\ell$) 有機物 (mg/ℓ)	10～16 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ — — — —	16～18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 100～300個/ $\text{m}\ell$ 1 ～ 10 個/ $\text{m}\ell$ — —
主 な 改 造 点 (備考)	主として、純水の比抵抗のみで管理されており微粒子は精密フィルター(通常メンブレンフィルター)の能力にたよられていた。	RO (又はUF)の導入により、原水中の有機物、金属水酸化物等の除去が充分に行なわれるようになり、安定した水質が得られるようになった。	比抵抗はもとより、微粒子、生菌数についての管理が主眼とされるようになった。したがって、RO装置以降の、系統内の再汚染を防止するための配慮、対策がとられるようになった。	微粒子、生菌数低減化のためのモジュール性能向上、TOC除去率を上げるための分解装置、配管材の改良、連続モニターによるシステムの安定化。

代から、近い将来（昭和60年代前半頃）の純水、超純水製造装置の概要、要求水質及び主な改善点を示す。

最近のLSI製造用純水の要求水質として、比抵抗はもちろんのこと、微粒子、微生物、全有機物等があげられ、現在の分析技術で検出する測定限界値に近い厳しい水質が要求されている。次にこの例を示す。

①比抵抗において、理論的限界値 $18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) に対して $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。総電解量で示すと、NaCl換算で $1 \sim 5 \text{ ppb}$ ($\mu\text{g}/\text{l}$) 迄イオン成分が除去された場合と同等レベルである。

②微粒子数の測定は、定量化するために、一般に直接検鏡法が用いられる。直接検鏡法とは、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターで試料水を濾過し、このフィルター上に捕捉された粒子を顕微鏡を用いて検鏡し、カウントしていく方法である。現在の超純水装置のユースポイントの総微粒子数は $10 \sim 100 \text{ コ}/\text{ml}$ レベルである。しかし、直接検鏡法による測定値は、サンプリング時の濾過フィルター表面の汚染による誤差や検鏡する人による測定誤差等をも含んでいる。測定者は、これらを十分考慮して測定する必要がある。

③生菌の測定においても、サンプリング時の汚染は特に考慮する必要がある。純水中の生菌数は、現在数 $\text{コ}/\text{ml}$ のレベルが、 $0.1 \text{ コ}/\text{ml}$ 、 $0.01 \text{ コ}/\text{ml}$ と厳しいレベルが要求されつつある。

④高感度の連続測定装置の開発、改良に伴いTOC (Total Organic Carbon, 全有機炭素) 成分に対するユーザーの要求も厳しくなっている。最近の測定装置として、高効率の紫外線による有機物の低温分解装置と、高感度赤外

線検知器との組み合わせにより、連続的に $10 \sim 50 \text{ ppb}$ レベルを監視できるようになってきた為、要求スペックは、 $50 \sim 100 \text{ ppb}$ 以下が主流となってきた。しかし、未だにTOC成分が何なのか十分判っていない。これは、極微量の有機物を同定し得る分析装置が存在しない為である。純水製造装置の設計時には、TOC成分の溶出の少ない配管や接着剤の材質等を選定することで、TOC成分の増加を防ぐ努力もなされている。

これらが、現在超純水の要求スペックで重要視されている項目である。要求水質は、その時代の分析技術の感度で決定されるようで、分析技術の進歩と共に、更に厳しい要求となるであろう。

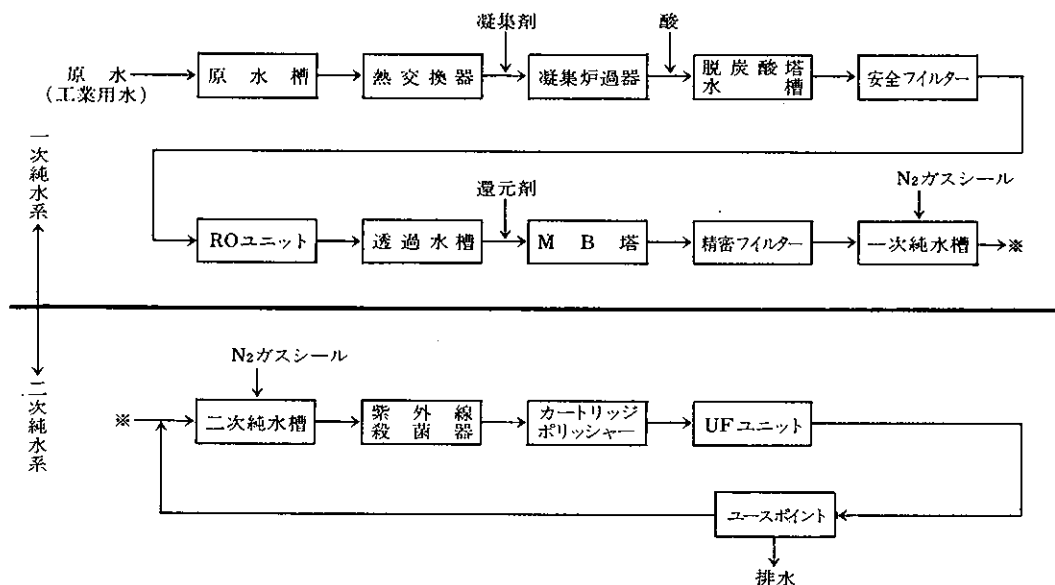
3. 超純水製造装置のシステム構成と今後の問題

超純水製造装置のシステム構成は、システムの設置場所で供給される原水（工業用水、井水、市水、上水）の水質変動、製造ラインでの使用量、要求水質、及びシステムの運転管理状況を十分把握して行う必要がある。

一般的な超純水製造装置のフローを図1に示す。これは、一次純水製造装置と二次純水製造装置から構成されている。

一次純水製造装置は、主として原水の水質変動を極力押さえ、二次純水製造装置への供給水の水質安定化を目的として、システムが構成されている。このシステムの中で原水受け入れ時の前処理は、凝集沈殿装置、凝集濾過器、活性炭濾過器、ケイ藻土濾過器等と、硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムなどの凝集剤を併用し、原水から入ってくる懸濁物質を、凝集濾過する。前処理

図1 最近の超純水製造システム(代表例)



後、イオン交換樹脂、炭酸ガス脱気塔、RO膜(逆浸透膜)を設ける方式が、現在一般化している。一次純水製造装置の水処理の最終処理にRO膜を使用することにより、

①原水から持ち込まれる微粒子、生菌、イオン成分、TOC成分等が、二次純水製造装置系内に入るのを防止し、系内を清浄に保持できる。

②RO膜は99%以上の脱塩能力を持っているため、二次純水製造装置で使われるイオン交換樹脂への負担が大幅に軽減できる。

などの効果が期待できる。しかし、RO膜は、バクテリアによるスラムの発生、又、温度変化による加水分解を起こすため、管理を厳しく行う必要がある

二次純水製造装置は、各ユースポイントの要求水質に応じて、超純水を製造する装置で、通常「サブシステム」と呼ばれている。一般にサブシステムは、ユースポイント近く(例えばクリーンルーム内)に設置されていることが多い。サブシステムの構成は、まず一次純水を受け入れる受水タンクがある。ここに入る水は、RO膜透過水であり、微粒子、生菌、TOC成分、イオン成分の極めて少ない清浄な純水である。従って外部からの汚染を防ぐために、高純度窒素によるシール法が採用されている。次に、ミックスベッドポリシャ、紫外線殺菌器、カートリッジポリシャ、MFフィルタ(精密濾過フィルタ)UF膜(限外濾過膜)等を用いて二次純水を製造する。そして、ユースポイントの配管は、水の滞留場所が無いように構成されている。個々の装置の設置目的を簡単に説明するならば、

①ミックスベッドポリシャは、一つの樹脂塔の中に強酸性カチオン交換樹脂と、強塩基性アニオン交換樹脂の二種類のイオン交換樹脂が充填されており、RO透過水中に含まれる極微量の溶存塩類を除去する為に用いられる。

②紫外線殺菌器は、紫外線を純水に照射し、純水中の生菌を殺菌、分解する為に使用される。

③カートリッジポリシャは、極微量のイオン成分、TOC成分の最終除去を行うためのイオン交換樹脂である。

④MFフィルタ、UF膜は要求水質に応じて、末端フィルタとして使用される。主に二次純水製造装置内で発生した微粒子、死菌の除去を目的としている。

次に前述した各種フィルタ、膜の特徴について触れておく。

①RO(Reverse Osmosis, 逆浸透)膜は、水のみを透過する性質をもつ半透膜である。水中溶解物の浸透圧以上(海水では、 25kg/cm^2 以上)の水圧をRO膜にかけると、水のみがRO膜を透過するのである。RO膜に穴があるとすれば、数nmの孔径だと言われており、微粒子、生菌、イオン成分、TOC成分をほとんど除去した水を得ることができるのである。

②UF(Ultrafiltration, 限外濾過)膜は、RO膜がイオンサイズの分離ができるのに対し、分画分子量が数万の膜であり、高分子サイズの分子分離しかできない。しかし、RO膜より低圧($2\sim 3\text{kg/cm}^2$)で運転でき、ランニン

グコストが安いというメリットを持っている。

③MF(Microfiltration, 精密濾過)フィルタは、 $0.45\mu\text{m}$ や $0.2\mu\text{m}$ 等の限定された孔径を持ち、孔径以上の粒子を、完全捕捉するフィルタである。用途は、個々の水処理装置の保護用安全フィルタや、要求水質によっては二次純水製造装置の末端フィルタとして使用される。

これらのシステム構成で、超純水は製造される。実際にこれら個々の装置は、設置目的に応じて多くの種類がある。基本的なシステム構成に加えて、個々の装置の選択が、実際に超純水を製造する上での重要なポイントとなる。例えば、イオン交換樹脂一つにしても、弱酸性のものから、強酸性のものまで種類もたくさんある。更には製造メーカーの違いによって性能もかなり違ってくる。

4. おわりに

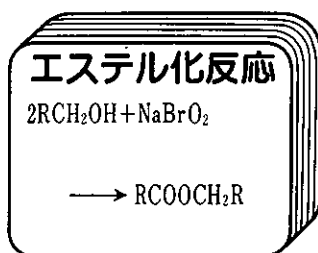
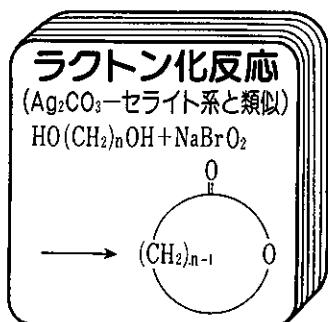
最終的にユーザーの要求水質を満足させるには、原水の季節変動を十分理解し、いかなる変動にも耐え得る純水システムを導入することが重要である。装置メンテナンス後に始運転する場合の水質確認や運転中の水質連続モニタは、ぜひ必要である。これを実施することにより、安定した超純水の供給が実現できるのである。水質変動の少ない安定した水質にすることは、LSI製造ラインにおいて、最も重要である。一般的に24時間稼働のLSI製造ラインでは、常時ウェハ処理が実施されている。トラブル発生時の汚染は避けられないとしても、汚染割合を極力少なく押さえる努力は必要である。加えて、一度純水製造装置のトラブルが発生すると、装置を通常運転にまで回復させるには、かなりの時間を要するものである。これにより、LSI製造ラインの稼働率低下という大きな損害をまねく。従って、トラブル発生を防止するためのシステム管理技術、メンテナンスに水質モニタリングを加味した予防技術が大切になるであろう。

LSI製造用に使用される超純水の水質は、LSIの高集積化に伴い、さらに厳しくなると共に、水質安定化のための予防技術、保全技術も、更に重要となってくる。

参考文献

- 1) 合田健 水質工学 応用編
- 2) 萩原文二・橋本光一 膜による分離法

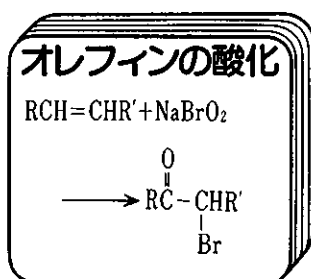
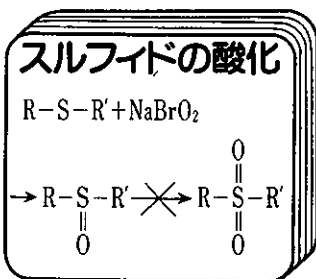
New Mild Oxidizing Agent



Cat. No. 37573

Sodium Bromite
亜臭素酸ナトリウム
 $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

100g 6,000円 25g 3,000円



その他フェノール類の酸化(二量化、臭素化)、2級アルコールの酸化にも利用できます。

■お問合せおよび資料のご請求は試薬事業本部学術部へ

発売元



関東化学株式会社 試薬事業本部

東京都中央区日本橋本町3丁目7番地 電話(03)663-7631(代表)

製造元

日本シリカ工業株式会社

東京都中央区京橋3丁目2番4号

電話(03)273-1641(代表)

私の古生物誌(3)

——化石の森と湖を訪ねて——

千葉県衛生研究所 医学博士 福田 芳 生

日本の古植物学発祥の地

血に飢えた肉食性の大型恐竜が、獲物を求めて地上をうろついていた頃、日本の陸地は一体どんな様子だったのでしょうか。それを知るには、当時の代表的な植物化石の産地、手取川流域を訪れてみるのが良いでしょう。

古い北陸の城下町金沢から70キロ程南下した所に、白山火山帯があります(写真1のa)。この火山帯を代表する白山は標高約2700メートルで、盛夏でも頂上付近に真白な雪溪を見ることができ、その偉容は周囲の山々を圧倒しています。白山一帯はカモシカやクマ、ムササビなどの野性動物の楽園となっています(写真1のb)。

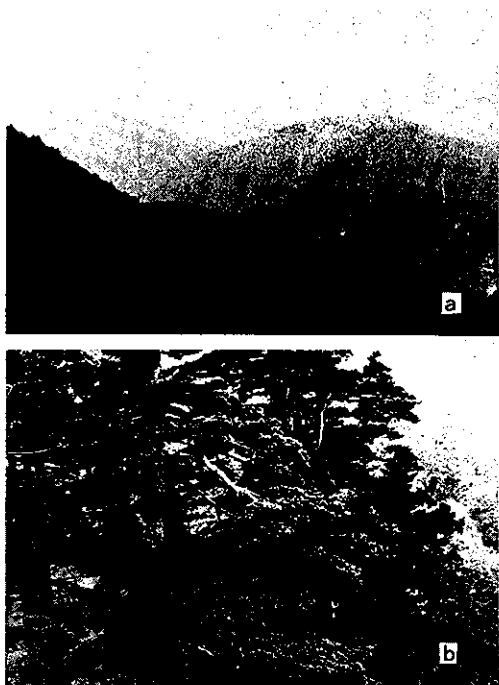


写真1 aは白山火山帯を構成する山並。bは白山の山麓に広がる原生林

この白山に源を発する手取川の上流に、白峰村桑島があります。白峰村桑島は、中生代の植物化石産地として、世界にその名を知られています。奥深い山合に、ひっそりと肩を寄合うように民家が点在している桑島が、なぜ

かくも有名になったのでしょうか。それは、今から100年前の夏に時計の針を戻さなければなりません。

その年の夏、ドイツの地理学者ライン博士が白山に登った帰途、白峰村桑島にさしかかった時、手取川右岸の崖から崩れ落ちた岩の中に、沢山の植物化石が含まれていることに注目しました。ライン博士は、その植物化石をできるだけ拾い集めて、彼の友人で古植物学の大家であるガイラー博士に鑑定を依頼しました。

ガイラー博士は、その3年後(1877年)に“日本の中生代ジュラ紀植物化石”という題で論文にまとめ、本邦の植物化石を初めて国際舞台に登場させました。まさに、ライン・ガイラーの両博士は、日本の古植物学のパイオニヤーとして、偉大な貢献をしたわけです。

ライン博士が桑島で初めて植物化石を採集した場所は、後に“化石壁”と名付けられ、その近くに博士の功績を称える碑が立っています。しかし、残念なことに化石壁のかかなりの部分が今から7年ほど前に、手取ダムの完成と共に水没してしまい、その全貌を知ることはできません。

でも、桑島の化石壁が水没する前に、学術的に貴重な手取植物群をできるだけ記録しておこうというわけで、国内の著名な古生物学者による調査班が組織されました。

その結果、化石壁に含まれる植物群は、今から1億4～5千万年前のジュラ紀後期であるとする従来の説は、訂正を要するということになりました。

今日では、桑島の化石壁はジュラ紀後期から白亜紀初期にかけて形成されたもので、2つの時代にまたがっていることが通説となっています。

小松市の博物館

私の所属している化石研究グループの中から、一度桑島の化石壁に行ってみようという意見が出され、いつしかそれが全員の希望であるということになりました。そして、何回か会合を開いて相談した結果、昭和59年8月16日に出席することに決まりました。

問題のジュラ紀後期から白亜紀初期にかけての岩層は、かなり硬いことが予想されました。私の持っているタガネは刃がすっかり磨耗していたので、県の教育センターに電話でタガネの借用を申し込んだところ、良さそうなタガネを机の上に並べて置くから、適当にみつくりつつ持って行って下さいということでした。

貸り物のタガネ5本と、標本を入れるビニール袋、ハンマー、着替えのシャツやその他の細々したものをリュ

ックサックに詰め込んで準備完了ということになりました。自動車で千葉を午前3時に出発しました。真夏とはいえ、午前3時ともなると肌寒いくらいで、まだ空には星が瞬いています。

まず東名高速道路を利用して名古屋に抜け、それから一路福井県小松市に向かって北上しました。小松市には、その日の昼頃到着することができました。この小松市に立寄ったのは、2つの目的があったからです。その1つは、小松市の中心部にある市立博物館に、桑島の化石壁から産出した沢山の見事な化石が展示してあるので、それを見て予め全体の様子を知っておくこと。いま1つは、その教育委員会を訪ねて、最近の化石壁の状況を把握しておくことにありました。地学関係を担当している山崎氏が言うには、「今化石壁へ行っても全然化石は採集できませんよ、まず無理でしょうな」という至極悲観的な意見でした。

化石壁が水没したとはいえ、まだ一縷の望みをつないでいたのですが、それを聞いた一同は「あー、ここまで来たのに何ってこった」という気持ちになりました。それからというもの、航空自衛隊小松基地のキーンというジェット戦闘機の金属的な轟音が、頭の芯にキリを揉み込むように響いて来ました。

以前、私が成田空港付近の崖から貝の化石を掘り出していた時、大形のジェット旅客機が自分の足の下の方から湧き出して来るように大空に舞い上がって行ったのを覚えています。旅客機の場合、喘ぎながら上昇して行くという感じがですが、ジェット戦闘機は厚い空気層を鋭いナイフで切り裂いて行くと言った方がピッタリします。

さて、「いつまでグチを言っていてもしようがないや」ということになって、「折角ここまで来たんだから、化石壁を見るだけ見て、山崎氏の言う通りだったら帰ろうじゃないか」ということになりました。

爪石と幻の手取湖

小松市から立派な舗装道路を南下して、合計11もの岩

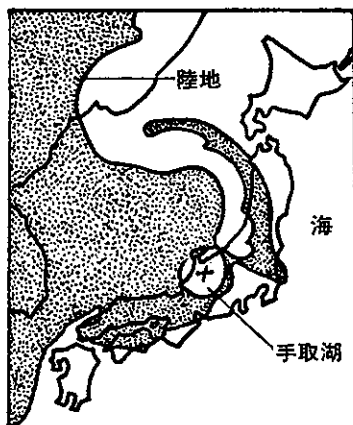


図1 テドリシジミの生息していたジュラ紀末から白亜紀初期の頃の巨大な手取湖。図中の×印は化石壁のある石川県石川郡白峰村桑島の所在地を示す

山の中腹を削り貫いたトンネルをぬけると、眼下に青い水を湛えた手取ダムが見えて来ました。言い忘れましたが、この手取ダム一帯は1億4～5千万年前のジュラ紀後期から白亜紀初期にかけて、現在の琵琶湖の10倍以上もある巨大な湖が存在していたのです(図1)。

この手取ダムを見て、一行の誰かが「あー、幻の手取湖がかくして復活したって訳か」と、ぼつりと呟いた言葉がひどく印象に残りました。予め予約しておいた手取川上流の化石壁に近い太平旅館に、ひとまず落着くことになりました。

この旅館は、桑島地区では由緒ある旅館で、冬はスキー客で賑わうのだそうです。玄関わきに高松宮一行と旅館の経営者(御主人と奥さん)が、正装して並んでいる写真が掛けてありました。私が「ここに写っている和服姿の美人さんが御宅ですか?」と、旅館の奥さん兼女中頭にたずねたところ、「えーそうです」という訳で、その後、私だけ特別にサービスが良くなりました。こういう事は、先に言った者が勝ちですね(年齢は私と同じ40才前後だそうです)。

旅館の奥座敷に集まって、明日に備えて早速ミーティングを始めました。その席上、山崎氏の言うように化石壁が絶望的であったなら、もっと上流にも化石産地があるのだから、目的地を移してはどうかという意見が出て来ました。

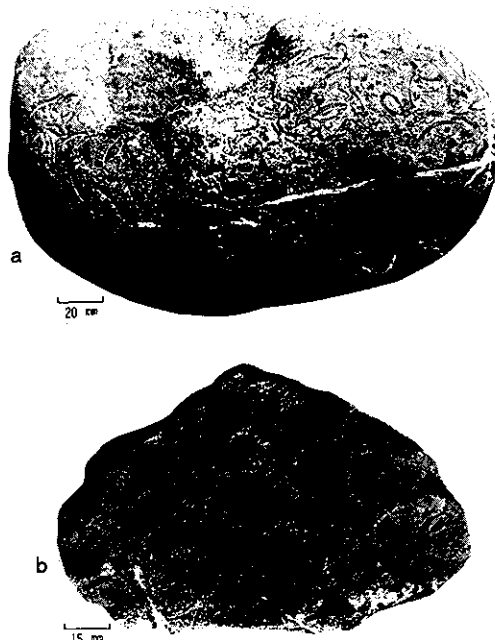


写真2 多数のテドリシジミの遺骸を含んだ礫。地元では爪石と呼んでいる。aはテドリシジミの殻の断面が良く観察できるもの。分離した殻はこの字のように見える。bは礫が真中から2つに割れたために、テドリシジミの殻の形がよく判るようになった例

そこで私が「上流に化石産地があるということは、この旅館の近くの河原にかならず転石として運ばれて来ているはずだから、とにかく一度河原に降りて探してみよう」と提案しました。そろそろ日没を迎える時間であったのですが、皆ハンマーやタガネを持って河原に足を運びました。1個何トンもあるような巨礫の間に、二枚貝の化石が密集している砂岩質の小形の礫が転がっていました(写真2のa)。この礫は小形とはいえ、重さが20~30キロあります。

礫に含まれている化石の大部分のものは、分離した貝殻からなっています。水流によって侵蝕された礫の表面に貝殻の断面が露出していて、平板名のこの字のような形をしています(写真2のa)。2枚の殻が揃った合弁のものでは、ハート形です(写真3のa矢印)。それは、テドリシジミと命名されていて、現在、本邦各地の湖沼で見ることのできるシジミとほとんど変るところがありません(写真2のb)。

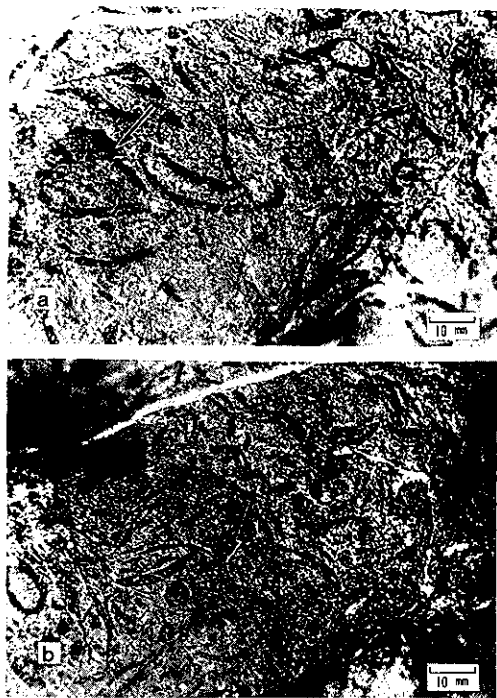


写真3 テドリシジミを含んだ礫(写真のa)表面の一部拡大。aの矢印はテドリシジミの合弁殻のハート型をした断面を示す。bの矢印は漢字の目という字に良く似たカワニナの殻縦断面を示す

このシジミの化石は、かつてそこに巨大な湖が存在していたことを物語る重要な根拠となっています。地元では、テドリシジミの含まれている礫を爪石と呼び、漬物石に使用しているそうです。太古の手取湖から小型のカメの化石が見つっていますが、魚類の遺骸は未だ発見されていません。

このテドリシジミの間に、漢字の目という字によく似

た小さなカワニナの化石を見ることができます(写真3のb矢印)。

所属不明の材化石ゼノキシロン

余談ですが、シジミという名前を聞くと、私の新婚時代によく食膳に出てきたシジミの“みそ汁”を思い出します。そんなことを考えながら自分の足元を見ると、長さ40センチ、太さ20センチくらいの明瞭な木目の見える真黒な珪化木が横たわっているのに気がきました。これは1億年以上も昔、水を湛えた大きな手取湖が存在していた頃、その周囲に生い茂っていたテドリマキの幹の一部らしいのですが、未だ所属不明の材木という意味のゼノキシロンという名前で呼ばれています(写真4のa, c, d)。

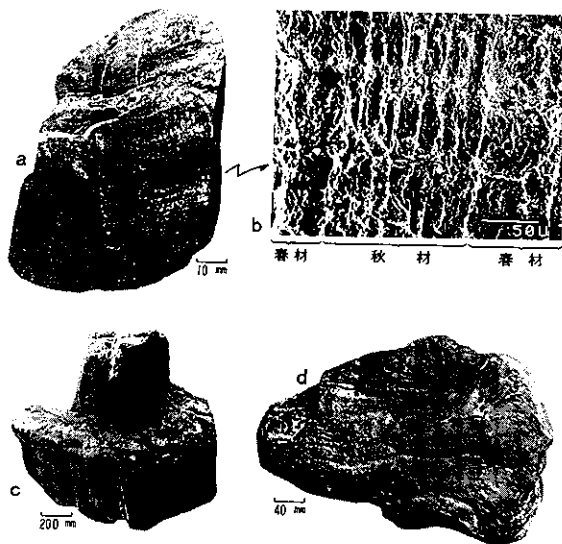


写真4 珪化木と化したゼノキシロンの幹

aは珪化木の断面。bはaの一部の電子顕微鏡像。大形の細胞からなる春材、緻密な小形の細胞からなる秋材が明瞭に識別され、今から1億4~5千万年前のジュラ紀後期に既に現在のような四季の存在していたことをうかがわせる(Uはミクロンを表わす)。cは樹令100年以上と考えられる直径1.5m前後ある巨大なゼノキシロンの幹(小松市立博物館蔵)。dは表面に木目の見える幹の一部

研究室に持帰ったゼノキシロンの幹の化石を電子顕微鏡で観察すると、材質の部分に明らかに春材に相当する成長の盛んな大形の細胞層と、気温の低下する秋に形成された幅の狭い緻密な細胞層からなる秋材に当る部分が識別され(写真4のb)、ジュラ紀の終り頃には、既に現在のような四季が存在していたことをうかがい知ることができました。今回のゼノキシロンの材化石の電子顕微鏡写真は、本邦で初めて公表されるものです(写真4のb, 5)。

さて、その夜の旅館の奥座敷では、河原で採集して来た化石を囲んで、夜遅くまで化石談議に花を咲かせました。

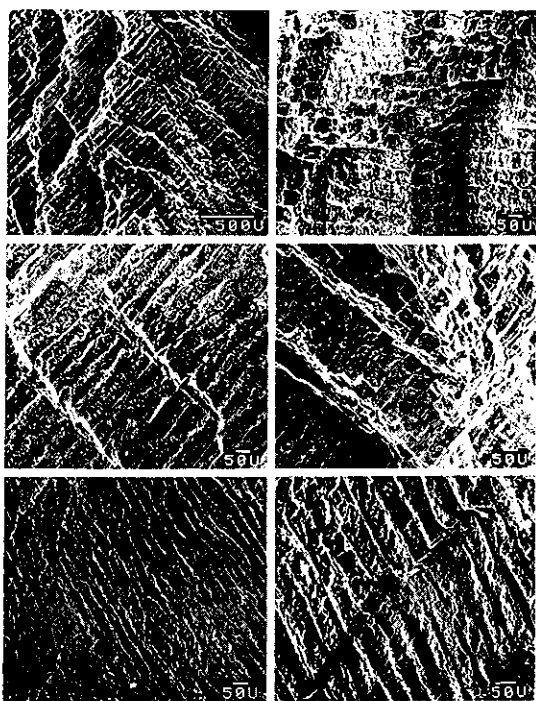


写真5 所属不明の材化石ゼノキシロンの電子顕微鏡像 (Uはミクロンを表わす)

そして、化石壁が駄目でも、これだけ成果が上がれば旅費におつりが出るといった気分になりました。これは大学の入試で言えば、「一期校に受かったんだから、何も二期校で苦勞することは無いさ!!」といったところです。

化石壁での予期せぬ成果

翌日、化石壁目ざして出発しました。この化石壁は手取ダムの右岸を形成しているもので、崖の中腹に立派な自動車道が走っています。化石壁はそのほとんどが水没したとはいえ、残存部分は垂直に切立ったすさまじい絶壁からなっていて、その下方数十メートルの所に手取ダムの水面が見えます。「ここから転落したら、水面に叩きつけられて、間違い無く内臓破裂で即死だな」と誰かが言い出しました。

化石壁の横を走る自動車道で最近、大規模な落石があったらしく、一撃で大型トラックと言えども空カンのように押しつぶされてしまいそうな巨大な岩の塊が、ワイヤーロープ製の落石防止ネットを破って、路面に転がっています。

「おい見ろ、ここにシダの見事な化石があるぞ、こりゃワラビ取りだ」という声が、あっちこちから上りました(写真6)。落石によって、植物化石を富んでいる岩の塊が目の前に出現したという訳です(もし落石がなければ、先の山崎氏の言葉は事実だったかも知れません)。

強い太陽の直射を浴びながら(季節としては秋風が立つ頃なのですが、昭和59年の夏は記録的な暑さでした)、ハンマーをふるって硬質の頁岩を割っていると、額から

汗が流れ落てきて、岩の表面に黒い染みを作ります。しかし、パチット割った岩の間からすばらしい化石が出て来た時の感激というのは、何物にも代え難いものがあります。



写真6 クラドフレブスに属する見事なシダ

ここから出て来る化石はシダの他に、厚いクチクラ層を葉の表層に持ったボドザミテス(和名ライン・ナギ)写真7のa~d、8)ニルソニア(和名ニッポン・ニールセンソテツ)(図の2のa~b、写真9)、テドリマキ、イチョウ、ソテツ、トクサ、ゼンゴケなど多種多様なものがあります。その他、学術的に大変貴重なものとして、世界最古の被子植物(アンギオスperm)の小さな種子の化石が報告されています。

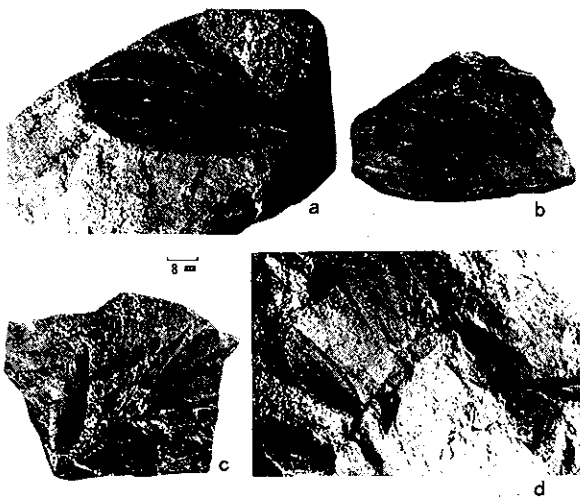


写真7 厚い長楕円型の葉を持ったボドザミテス。和名ではライン・ナギと呼ばれている。暖地で樹林を形成したらしい。a~bは分離した葉。c~dは葉の付着した枝。cは小枝の先端部に当る

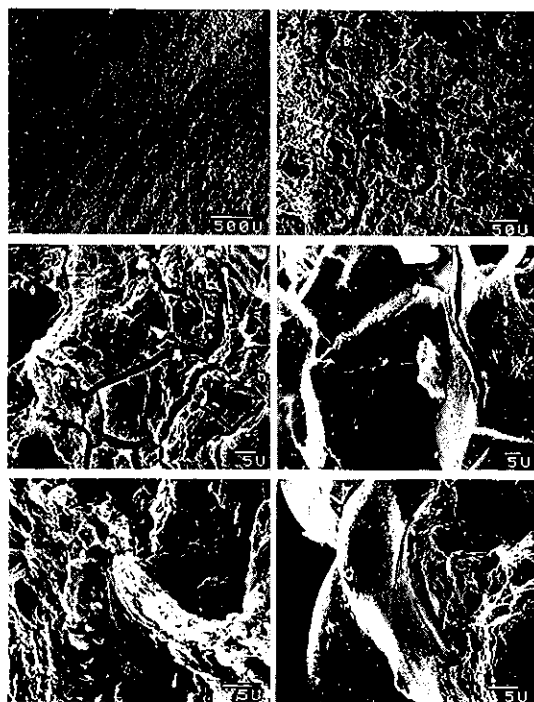


写真8 表面に厚いクチクラ層を持つポドザミテスの葉の電子顕微鏡像 (Uはミクロンを表わす)

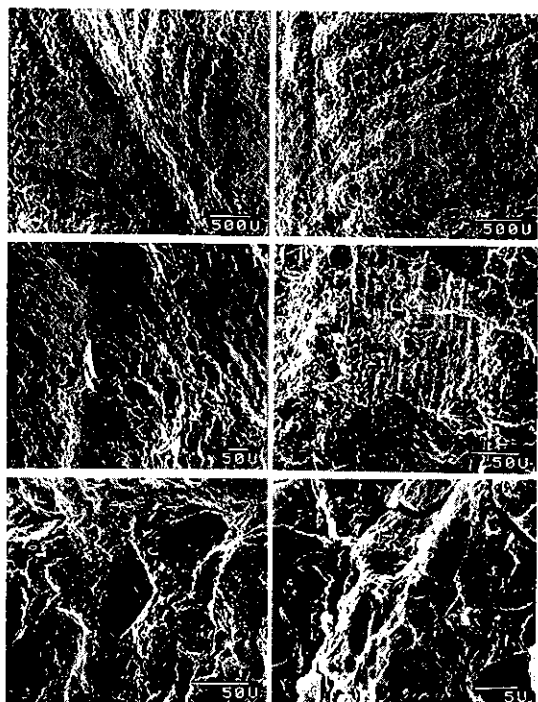


写真9 ニルソニアの葉表面の電子顕微鏡像 (Uはミクロンを表わす)

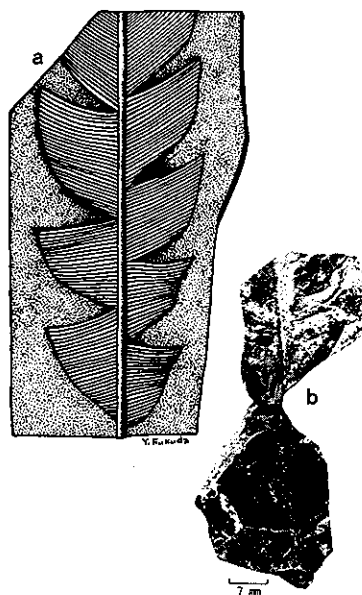


図2 切れ目のある独特な葉を具えたソテツに近縁のニルソニア。和名ではニッポン・ニールセンソテツと呼ばれている。aは保存の良好なニルソニアの葉の化石をスケッチで示す。bの写真は今回筆者の採集したニルソニア

地層中に珪化木となったゼノキシロンの太い幹が何本も立ったまま埋没していて、当時の森林の様子をありありと頭に思い浮かべることができます。この森林は、かつて手取湖周辺の温暖な湿地帯に広がっていたものです。

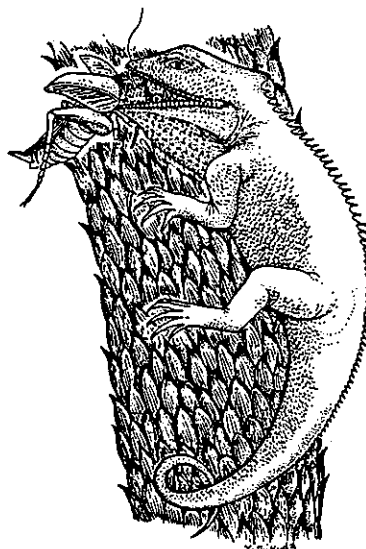


図3 小さなソテツの仲間の幹に登って、コウロギを捕食しているテドリリュウの復原図。これは竜と名付けられていても、実際は全長10cm未満のおとなしいトカゲである

ここから恐竜の化石が未だ見つかっていないのは、乾燥した草原地帯を好んだ恐竜にとって、そこが生息地として不適当であったことによります。

それでも爬虫類の遺骸は、先述のカメの他に、全長10センチ未満のテドリリュウと名付けられたトカゲの化石が発見されています(図3)。竜という恐ろしい名前が付いていますが、恐竜とは全く別物です。このトカゲは、当時の森林の下草の間に潜み、コウロギやカゲロウのような昆虫を捕えて、ひっそりと生活していました。

サバイバルナイフ

さて、石を割ることに夢中になって、喉のかわきを忘れていたのですが、一旦水が飲みたくなると、居ても立っても居られなくなります。この化石壁は旅館から割に

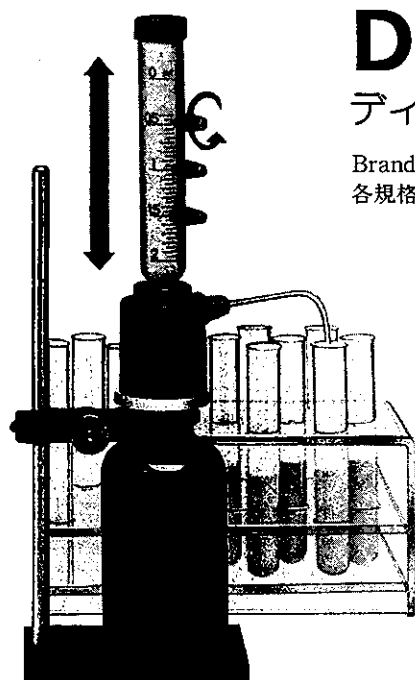
近い所にあったので、その日に限って誰も水筒を用意していなかったのです。「あー、もうたまらん」という段になって、「ここにミカンの缶詰がある」、「誰か缶切りを持っていないか」という声がしました。私は大急ぎで自分のポケットを探ると、母親がドイツに旅行した折りに、土産に買って来てくれたゾーリングゲンのサバイバルナイフが出て来ました。

それでミカンの缶詰を開いて、皆の喉を潤したという訳です。母親というものは、つくづく有難いものですね。化石壁で予期せぬ成果を挙げた一同は、例えば人がどう言おうとも、とにかくトライしてみない内は、決してあきらめるべきではないということを、胸に深く刻み付けて、「日本の恐竜時代の森と湖」を後にしました。

● 臨床検査・生化学実験の

正確な連続分注・ピペッティングは

BRANDで BRAND

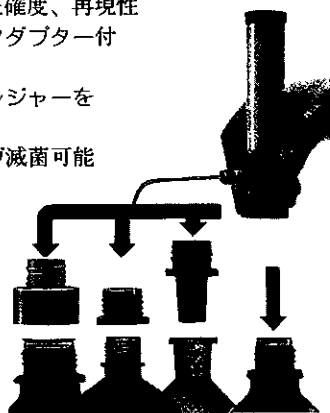


Dispensette®

ディスペンセツテ

Brand Dispensette®は、分注に関するあらゆる問題を解決しました。各規格試薬びんに、直接取り付けられるボトルトップ型分注器です。

- 精密研磨されたホウケイ酸ガラス製シリンドラー、超精密バルブにより、高い正確度、再現性
- 各規格のネジロビン用アダプター付
- 高い耐薬品性
- 指針をセットし、プランジャーを上下するだけ
- そのままオートクレーブ滅菌可能



詳細はパンフレットをご請求下さい。

BRAND

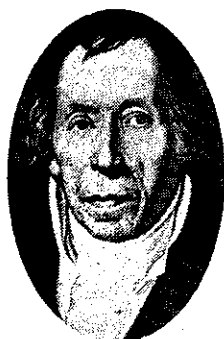


関東化学

株式会社 試薬事業本部
機材課

〒103 東京都中央区日本橋本町3-7
〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地

☎03(279)1755
☎06(231)1672



薬学ゆかりの外国人(18)

クラブロート Martin Heinrich Klaproth

日本薬史学会 薬学博士 根本 曾代子

分析化学の第一人者

ドイツの薬学者で化学者のM. H. クラブロート (1743～1817) は、深い学識とともに、優れた分析化学技術はめきんでいた。1788年、名誉あるプロシア王立科学アカデミー会員に選ばれた。1789年、新元素ウランの発見につづいて、ジルコニウム、セリウム、テルリウム、チタニウムなど元素の発見者として、不朽の世界的業績に輝いた。著名な化学者、J. J. Berzelius は、クラブロートを“ヨーロッパ最大の分析化学者”とたたえた。

クラブロートが成し遂げた偉大な精緻をきわめる研究や発見は、自営の薬局実験室でおこなわれた成果にはかならない。

1810年ベルリン大学の創設に際して、67歳のクラブロートは初代化学教授に推薦された。当時ドイツの大学にはまだ化学実験室を設備するに至らず、化学の課目はもっぱら理論の講義にとどまった。研究はクラブロート所有の薬局実験室が提供された。

これは言ってみれば、大学に化学実験室が設置されるまでの近代化への過渡期の便法であった。設備のよい薬局の化学実験室 Laboratorium Chemicum を大学実験室に指定して充用する一方、薬局所有主の薬剤師は、大学教授の資格に適材の学識経験者であることが必須条件でもあった。すでに晩年に近いクラブロートの円熟の境地にあった学殖は、由緒あるベルリン大学の初代化学教授として有終の美を飾るものであり、数々の輝かしい研究業績を創り出した実験室も、大学での化学研究に有効に寄与したに違いない。

クラブロートはベルリン薬剤師会 Berlin Pharmazeutisch Assoziation を主宰して、薬剤師の知識、社会的地位の向上と相互融和および薬学の進歩発展に力を注いだ。

薬局は化学実験場

時代をさかのぼって、18世紀後半に入った1759年、クラブロートは16歳でギムナジウムを卒業して、将来の進路に直面した。彼は化学に興味を抱いていたので、実務と学習の便宜が得られる薬局徒弟の道を選んだ。ベルリン大学創設の51年前であった。

時あたかも18世紀後半から19世紀にかけて、西ヨーロッパは近代自然科学の花ひらく黎明期で、高名な化学者、薬学者が輩出した。当時のドイツはまだ統一国家に至らず、強大なプロシアを盟主とする多くの王国がドイツ連

邦を形づくっていた。

前述のようにドイツの大学には実験室の設備が無く、化学研究所も未設であった。化学志向の少年は手近の実験可能な薬局徒弟となり、その実験室を利用して化学への夢を託す第一歩であった。更に働きながら薬剤師の資格取得につながる一挙両得の手段であった。クラブロート、セルチュルネル、リービヒら著名学者の履歴に、現代感覚では理解に苦しむ薬局徒弟とか薬局出身とあるのは、当時の社会慣習によるもので、近代化学・薬学へ脱皮する過渡期の現象と言えよう。

他面、当時の薬局の社会的地位は、職人組合(ギルド)に属していた。なおかつ薬局は未設の薬剤師養成所の使命を課されていた。従って薬局を経営する薬剤師は、本務のかたわら、徒弟に実務、技術、慣習を教えて、薬剤師に育成する役割が義務づけられていた。

クラブロートの薬局徒弟の修業時代は、もっぱら実務に励む寸暇をさいて、文献を頼りに化学研究の独習に我を忘れる歳月を送り迎えていた。成年に達して薬剤師の資格を得ると、進歩の段階として、実験設備のよい有利な薬局を選択して、各地を渡り、定評のある有力な薬局に勤務した。分析化学の技術を磨く一方、薬局経営の才覚も修得して、資力の蓄積にも意を注ぎ、独立の機に備えた。

ドイツでは法令で医薬分業が制定されており、地域ごとに処方調剤を担当する薬局の数は限られていた。従って薬局の新設は認められないが、何かの事情で廃業する場合、その権利を委譲することができた。まれなチャンスをつかんで、多額の権利金と引き替えに、薬局を手中に収めるわけで、クラブロートは運よくその機会を逃さなかった。時に1780年37歳で自営の薬局主の社会的地位を得た。

元素発見の新生面

クラブロートは薬局を整備して、業務の発展に努めるかたわら、実験室での研究も一段と熱意と努力をかたむけた。とくに多方面から依頼を受けた鉱物類の化学分析の技術は精確で、信頼度が極めて高く、分析化学者の重鎮の地位を不動のものにしていた。陸軍砲兵学校教授に招聘され、各種の学校からも依頼を受けて、分析化学の技術指導に力をつくした。

クラブロートが刻苦して、新生面を拓いた分析化学の

高度の理論と技術は、新物質発見にみちびき、科学の進歩に寄与する業績が高く評価された。1788年45歳の時、名譽のプロシア王立科学アカデミーの化学アカデミー会員に推薦された。

クラブロートの冴えた分析技術を裏書きするように、翌年1789年、特筆される、閃ウラン鉱（ピッチブレンド）から、ウラン（Uran, 記号U, 原子番号92）を発見した。彼は46歳であった。彼が命名したウランの語源は、1781年にハーシェルが発見した太陽系の第7惑星の天王星（Uranus）に因んで付けられた。しかし、それから156年後に原子爆弾に発展するとは、当時は夢想もできないことであった。

序でに付け加えると、ご承知のように当時はウランの放射能は未知の物質であった。フランスのベクレルが1896年、ウラン鉱からX線類似の不可視放射線の存在を見いだしたことが、放射線発見の糸口となった。ベクレルは1903年、キュリー夫妻とともに、ノーベル物理学賞を受けた。

話を戻して、ウランを発見した同年の1789年、クラブロートはセイロン産のジルコンを分析して、未知物質を発見し、ジルコニウム Zirkonium と命名した。銀白色の硬い金属で、天然物には必ずハフニウム Hf が結合して、純粋な分離は当時は極めて困難であった。

同じ年に合金鉱石を分析の結果、テルル（Tellur, 独）を確認した。酸素族元素の一つで、テルリウム（tellurium, 英）ともいう。ギリシア語の地球 tellus に由来する命名と伝えられる。

ちなみにテルルは、これより先1782年、F. J. ミュラーが発見したが、認められぬまま埋もれていたのを、クラブロートが再発見して、学界に公表したのであった。

クラブロートは1794年、ルチル中から新金属元素として、チタン（Titan, 独）を発見した。チタニウム（titanium, 英）ともいう。語源はギリシア語のティタン Titan によっている。クラブロートは更に研究を進め、1789年に W. グレーカーが砂鉄から発見したまま、放置されていたメナチンの追試をおこなった結果、チタンと同一であることを確認した。

1797年、詳細にわたる研究報告を、J. B. トロムスドルフ主幹の最初の薬学雑誌 “Journal der Pharmazie”（1793年創刊）に発表した。彼の卓越した的確な分析方法や基本的心構えを詳述した論文は、新しい領域を拓く分析化学の基礎を確立する模範的な学説として、後進に多大の感銘と影響を与えた。

クラブロートは一層新物質発見に意欲を燃やして、広範にわたり精力的に研究活動に没頭した。1803年にはセル石中から、新しい稀土類元素のセリウム cerium（記号, Ce, 原子番号58）の発見に成功した。セリウムは鋼鉄状の金属で、鉄との合金は摩擦によって火花を発する。この性質から発火合金に用いる。

クラブロートは、フランスの薬剤師 L. N. ボークランのクロム（1797）とベリリウム（1798）の発見にやや遅れたが、クロムにつづいてベリリウムの発見に成功した。

追試をおこない確認して論文を発表した。

クラブロートは隕石の分析研究調査の先例をひらいたことでも知られる。ドイツの博物学者で旅行家の F. H. A. von フンボルトが、各地から持ち帰ったペルーのグアノ（鳥糞石）、古代の貨幣や鏡、象の化石した歯その他、珍奇様々の収集品の成分解明の依頼を受けた。クラブロートは入念に逐一精密な分析実験によって、期待に応えて余りある的確な学術報告書を提示して感謝された。

このアレキサンダー・フンボルトは、ベルリン大学を創設した、人文学者で政治家の K. Wilhelm von Humboldt の弟であった。弟のアレキサンダーは、クラブロートの実験化学の蘊蓄、とくに本質の解明に不可欠の分析化学技術の深い造詣に傾倒して、兄のウィルヘルムに紹介の労をとった。クラブロートがベルリン大学の初代化学教授に推薦された背後の機縁が窺える。

フロギストン説をめぐって

クラブロートの数ある顕著な業績は、実験化学に寄与した活躍が目立っている。もちろん完べきを期する分析化学には、熟練を要する精緻な技術とともに理論化学が、形影相伴わなければ、化学の進歩に寄与する業績は生まれない。

クラブロートが理論化学者として力量を示した著名な業績は、一世を風靡したフロギストン説を打破したフランスのラボアジエの新理論をドイツに導入した先見性にあった。

フロギストン Phlogiston の語源は、ギリシア語の「燃える」という意味の形容詞から来ている。この語意から、燃焼の際放出される不確実性の成分原質を、フロギストンと名付けて、初めに体系化したのは、ドイツの医学者で化学者の J. J. ベッヒャーであった。

ベッヒャーのフロギストン説を提唱したのは、ドイツの医学者・化学者の G. E. シュタール（1660～1734）で、燃焼の原理が不明であった17世紀後半から1世紀余りの間、ドイツ、フランスを中心にヨーロッパに普及した。酸素発見者のイギリスのプリーストリー、スウェーデンのシエーレ、水素を発見したイギリスのキャベンディッシュ、フランスのルエルほかの学者の支持を得た。

しかし化学の進歩によって、フロギストン説は疑問視され始めた。キャベンディッシュによって水は酸素と水素の化合物で、水素はフロギストンと同一物と判明した。

更にラボアジエは、燃焼の現象が空気中の酸素が可燃性物質に結合して起こることを明らかにした。フロギストン説を覆す決め手は、その盲点を衝いたもので、金属燃焼の際に残る酸素の重量について、定量的方法によって、質量不変の原理に基づく新化学理論を発表した。

しかし100年余りにわたって定着したフロギストン説は、一挙に改変するには至らなかった。ラボアジエの新学説に対する支持率は、賛否両論相半ばした。特にドイツの国民的感情としては、自国の提唱者の敗北に対して、フランスのラボアジエ理論に切り替えるためらいは隠せなかった。

この時クラブロートは決然と、公正な学問の進歩発展

のために、国家の概念を捨てて、両者の研究体系を慎重に比較実験によって、結論づけた。こうして冷静な判断のもとに、ラボアジエの新理論の正当性を評価し認識した。クラブロートは1792年、所属するプロシア王立化学アカデミーに対して、ラボアジエの燃焼及び灰化に関する研究の実験的調査を提議して、採択された。当のラボアジエは2年後、フランス革命の犠牲となり、ギロチンの露と消えた。

功成り名遂げて

クラブロートは第一級の化学者として1810年、フンボルトが創設したベルリン大学の初代化学教授に就任した。晩年に近い67歳であったが、新物質発見の軒昂たる意気は衰えなかった。大学に提供した私設実験室で、研究と後進育成に全力を傾けた。クラブロートはそれから7年

間充実した教授生活を全うして、1817年、自然化学の近代化の足音に耳を澄ましつつ、偉大な足跡を残して、従容とこの世を去った。74歳であった。

同じ年の1817年、ドイツの薬剤師セルチュルネルは、阿片アルカロイド・モルヒネの発見によって、近代薬学のとびらを開いた。

クラブロート教授門下の逸材、H. E. メルクは、モルヒネ、キニーネなどアルカロイドの製品化に先がけて、メルク社の基礎を築いた。

スウェーデンの有名な化学者 J. J. ベルツェリウス(1779~1848) は、36歳年長の異国の学問上の先輩の業績に敬意を表して、率直に「クラブロートはヨーロッパ最大の分析化学者」と最上の賛辞を呈している。

〈新製品紹介〉

金属標準液および pH 標準液 通商産業省による検査制度適合品

当社では、従来 Cica 印原子吸光分析用標準原液として60を超える元素および5種類の pH 標準液を取り揃え広くご愛用いただいております。

昨年、12元素についての金属標準液と6種類の pH 標準液が JIS 化され、更に通商産業省は、化学計測の適正化及び計測値の信頼性を確保するため、国家標準に求源性を持たせた標準液の検査制度を定めました。

当社は、今年3月から本制度に基づく初めての標準液として、銅標準液 Cu 1000 を発売し、今後4月から5月中には他の11元素の金属標準液および6種類の pH 標準液を発売する予定です。

これらの標準液は、この検査制度の公的検査機関に指定された財団法人 化学品検査協会による検査に合格し、その旨を明示した検査合格証紙が製品一品ごとに貼付されております。

計測の信頼性をより一層確保するため、関東化学製金属標準液および pH 標準液のご使用をおすすめします。

金属標準液(原子吸光分析用、化学分析用)

アンチモン標準液(Sb 1000)	ひ素標準液(As 1000)
ビスマス標準液(Bi 1000)	カドミウム標準液(Cd 1000)
コバルト標準液(Co 1000)	銅標準液(Cu 1000)
鉄標準液(Fe 1000)	鉛標準液(Pb 1000)
マンガン標準液(Mn 1000)	ニッケル標準液(Ni 1000)
亜鉛標準液(Zn 1000)	クロム標準液(Cr 1000)

濃度：0.980~1.020mg/mlの範囲内でロットごとに小数点以下3桁までラベル上に表示しております。

価格：250ml 2,400円 100ml 1,200円

pH 標準液

しょう酸塩 (pH 1.68)	フタル酸塩(pH 4.01)
中性りん酸塩(pH 6.86)	りん酸塩 (pH 7.41)
ほう酸塩 (pH 9.18)	炭酸塩 (pH 10.01)

価格：各500ml 1,800円

〈編集後記〉

今年の冬は寒暖あい半ばの有様にて、昨年のような酷い降雪は関東地方ではなく、割り合いです。1月の中をすぎて大寒に入っても寒さはそれほどでもなかった。都内では路が凍てついた朝の日は数えるほどしかなかった。立春をすぎてからは気のせいか春めいた日が続いたが、月ずえになって寒さのもどりがあって、一時春が遠のいた感じであった。

3月は月始めから雨風の連続で、春雨でしっぼりの濡れ加減もいささか、うんざりでした。それでも日本海側地方、

東北、北海道地方に比べて大降雪を見ない有難さは本当に幸せでした。春風と共に1985年No.2を皆様にお送りできる仕合せを心で味わっております。本号は根本先生の「薬学ゆかりの外国人」のクラブロート伝をはじめ、福田先生の興味ある化石のお話し、その他碇屋、福本の諸先生方の大変興味ある数々の玉稿で飾ることができました。厚くお礼申し上げます。

最後に諸先生はじめ愛読者の皆様様の新年度でのご榮幸、ご活躍を心からお祈りして、筆を擱きます。〈山田記〉

 関東化学株式会社

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

編集責任者 山田 博 昭和60年4月1日 発行