

20th June, 2019

NCU先端科目 自然情報系  
～化学概論 3（合成化学）～



名古屋市立大学

大学院システム自然科学研究科・総合生命理学部

NAGOYA CITY UNIVERSITY

Graduate School of Natural Sciences

School of Biology and Integrated Sciences

Takahiro Sasamori

笹森 貴裕



笹森 講義



すべて

画像

動画

地図

ニュース

もっと見る

設定

ツール

約 9,720 件 (0.67 秒)

笹森講義資料 - 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科

[www.nsc.nagoya-cu.ac.jp/~sasamori/www/class.html](http://www.nsc.nagoya-cu.ac.jp/~sasamori/www/class.html) ▼

九州大学先端物質研 集中講義 2018.1.26 NTU(Nanyang Technological University) CBC Seminar

パスワードは  
“carbon13”

## 講義資料

### 2019年度（名古屋市立大学）

前期・水木・3～5限 物質科学実験（4月24～25日・笹森担当分）

4月24日実験C

4月25日実験D

前期・金・2限 NCU先端科目 自然・情報系（オムニバス・2コマ分）

後期・火・1限 有機化学（教養）

### 2018年度（名古屋市立大学）

前期・月・2限 理学情報概論・物質情報学（オムニバス・1コマ分）

pdfファイル

前期・金・2限 物質科学（オムニバス・2コマ分）

pdfファイル

後期・火・1限 有機化学（教養）

[sasamori@nsc.nagoya-cu.ac.jp](mailto:sasamori@nsc.nagoya-cu.ac.jp)

# 「化学」：What is Chemistry?

自然科学

natural science

「自然科学」は人類が知識を蓄積する方法の一つ

Science is a way of gaining knowledge.



物理化学

physical science



環境科学

environmental science



生命科学

life science



物理学

physics



化学

chemistry

ものの性質や仕組みを理解

化学反応

新しい物質創製

科学の中心的役割

Center of Science

物質の構成・変化を司る

新物質を創る学問

Chemistry is "Heart of Science", because it studies matter, its composition, and its changes.

「数学」：自然科学を記述する論理的言語の一つ

Mathematics is a kind of logical language.

「情報科学」：知識・情報整理、統計

Informatics is a way of process for systematic studies.

# 「化学」：What is Chemistry?

化学

chemistry

ものの性質や仕組みを理解

化学反応

新しい物質創製

Chemistry is "Heart of Science":  
study of matter, its composition, and  
the changes it undergoes.

諸物質の構造・性質並びに  
これら物質相互間の反応を研究する

You and all the objects around you are composed of matter. By studying matter and the way it changes, you will gain an understanding of your body and all the "stuff" you see and interact within your everyday life.

Chemistry, matter and change, Glencoe, 2002.

全てのものは「物質」でできている。「物質」を知り、学び、それを「変換」することを学ぶことは、人間・生命・日々の生活で触れる身の回りの全ての「モノ」を理解することである。

「物質」：質量・体積・エネルギー（「変化」の原動力）をもつもの

# 日本の化学産業: Chemical Industry in Japan

## 暮らしと日本経済、産業を支える化学工業



「広義の化学産業」：プラスチック製品とゴム製品を含む

2016年：出荷額：42兆円、付加価値額：17兆円

→いずれも輸送用機械器具製造業に次いで日本第二位

# 日本の化学産業: 産業内・産業間取引

## 投資財

機械設備のような耐久資本財

## 中間投入財

原材料として他の財を作る  
為に使われる非耐久資本財

## 消費財

家計で使われ切ってしまう商品

圧倒的に中間投入財の製品が多い: 特に化学業界自身に中間投入される比率がとても高い

### 原料

石油	L P G
糖蜜	天然ガス
食塩	動植物油脂
空気・水	リン鉱石

### 基礎化学品

主に化学業界への中間投入財になる

エチレン	ベンゼン	リン酸
硫酸	苛性ソーダ	酸素・窒素
アンモニア	塩素	

### 中間化学品

有機化学品	合成樹脂	無機化学品
合成ゴム	合成繊維	医薬品原薬
界面活性剤	合成染料	溶剤

### 最終化学品

他の産業への中間投入財となる

樹脂ゴム成形品	塗料・接着剤	食品添加物
化学肥料・農薬	タイヤ	医療用医薬品
印刷インキ		

消費財となる

一般用医薬品	家庭用洗剤
家庭用殺虫剤	化粧品

ユーザーとなる他の産業

農業	繊維産業	自動車産業
食品産業	電機電子産業	建設業
医療サービス産業		印刷業

# 日本の化学産業: 産業内・産業間取引

## 投資財

機械設備のような耐久資本財

## 中間投入財

原材料として他の財を作る  
為に使われる非耐久資本財

## 消費財

家計で使われ切ってしまう商品

圧倒的に中間投入財の製品が多い: 特に化学業界自身に中間投入される比率がとても高い

### 原料

石油	L P G
糖蜜	天然ガス
食塩	動植物油脂
空気・水	リン鉱石

### 基礎化学品

主に化学業界への中間投入財になる

エチレン	ベンゼン	リン酸
硫酸	苛性ソーダ	酸素・窒素
アンモニア	塩素	

### 中間化学品

有機化学品	合成樹脂	無機化学品
合成ゴム	合成繊維	医薬品原薬
界面活性剤	合成染料	溶剤

### 最終化学品

他の産業への中間投入財となる

樹脂ゴム成形品	塗料・接着剤	食品添加物
化学肥料・農薬	タイヤ	医療用医薬品
印刷インキ		

消費財となる

一般用医薬品	家庭用洗剤
家庭用殺虫剤	化粧品

ユーザーとなる他の産業

農業	繊維産業	自動車産業
食品産業	電機電子産業	建設業
医療サービス産業		印刷業

# 日本の化学産業: 産業内・産業間取引

## 投資財

機械設備のような耐久資本

## 中間投入財

各段階の産業、特に中間投入剤では、  
**有機合成は重要な役割**

## 消費財

家計で使われ切ってしまう商品

圧倒的に中間投入財に

される比率がとても高い

### 原料

石油	L P G
糖蜜	天然ガス
食塩	動植物油脂
空気・水	リン鉱石

### 基礎化学品

主に化学業界への中間投入財になる

エチレン	ベンゼン	リン酸
硫酸	苛性ソーダ	酸素・窒素
アンモニア	塩素	

### 中間化学品

有機化学品	合成樹脂	無機化学品
合成ゴム	合成繊維	医薬品原薬
界面活性剤	合成染料	溶剤

### 最終化学品

他の産業への中間投入財となる

樹脂ゴム成形品	塗料・接着剤	食品添加物
化学肥料・農薬	タイヤ	医療用医薬品
印刷インキ		

消費財となる

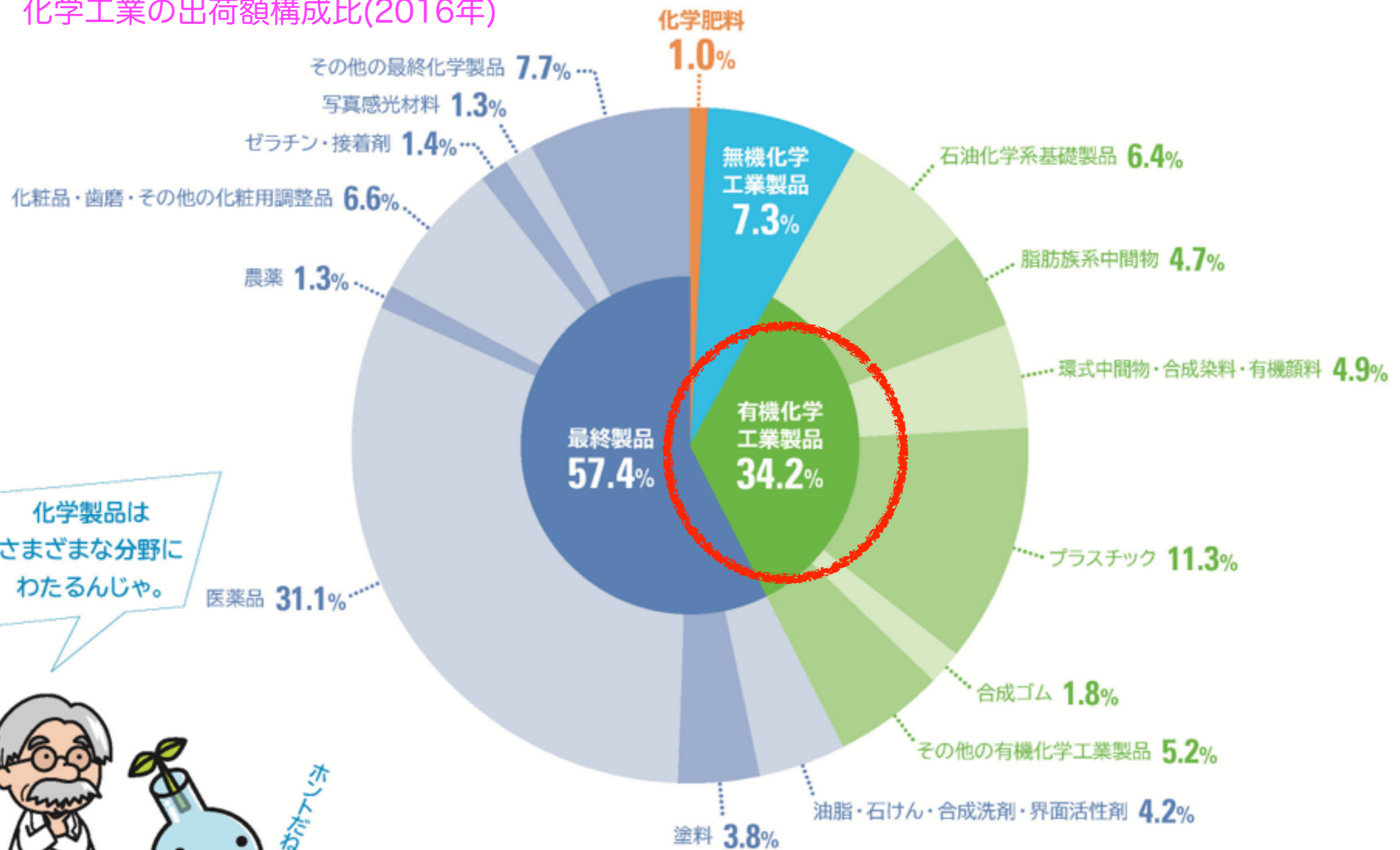
一般用医薬品	家庭用洗剤
家庭用殺虫剤	化粧品

ユーザーとなる他の産業

農業	繊維産業	自動車産業
食品産業	電機電子産業	建設業
医療サービス産業		印刷業

# さまざまな分野のニーズにこたえる化学製品

化学工業の出荷額構成比(2016年)



化学製品は  
さまざまな分野に  
わたるんじゃ。



# 機能化学への事業シフト

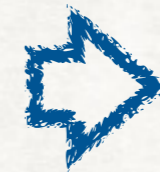
## 二大戦略

強力な事業への力集中：事業のグローバル展開、急成長

新しい化学産業分野の開拓：「バイオテクノロジー」と「エレクトロニクス」

1970年代：石油化学工業の成熟化、1980年代：機能化学への事業シフト

バイオテクノロジーの伸び悩み（日本の厳しい規制）  
日本にある部品から製品までを担う強力な電機電子産業が基盤



新しい化学産業  
「電子情報材料」

## 機能化学

そもそも全ての化学製品は独自の「機能」を持って使われている

「従来の化学製品の機能をはるかに超えた機能」「今まで無かった斬新な機能」のこと

### フォトレジスト

光や電子線による物性変化、表面画像パターンニング

JSR、信越化学、東京応化、住友化学、富士フイルム

### シリコンウェハー

集積回路の製造、半導体デバイス等

信越化学、SUMCO

### 液晶ブレンド

いくつかの液晶質の材料をブレンドして利用

JNC（旧チッソ）、DIC

### カラーフィルター

電磁波に対するフィルタで、可視域に用いる

凸版印刷、大日本印刷、住友化学、東レ

### 人工腎臓

腎臓の代わりとなって血液をろ過

旭化成メディカル、東レ・メディカル、東洋紡

### 高輝度LED

電流-発光変換

日亜化学、豊田合成、昭和電工、三菱化学

液晶ディスプレイ用各種フィルムとその材料

表示性能を向上高機能フィルム

富士フイルム、日東電工、日本ゼオン、クラレ、日産化学、JSR

### 炭素繊維

軽くて強い繊維

東レ、三菱レイヨン、東邦テナックス、クレハなど

# 学問分野としての有機機能化学

## 機能化学

「機能」：性能・能力・効能・効用・働き

全ての物質は何らかの「機能」を持っている：天然機能



人間が意識して創り出した「人工的な機能」が「機能化学」

味・色・香り・耐久性・耐熱性・耐錆性…：人間の便利・快楽・快適を満足させる機能

「従来の化学製品の機能をはるかに超えた機能」 「今まで無かった斬新な機能」のこと

有機分子（プラスチック）は  
電気を通さないという常識



電気を流す有機分子（軽い！）  
ができれば、「スゴイ機能」

## 有機機能化学

有機化合物の持つ機能を、その構造との関連で考える学問

有機化合物：分子設計・精密合成が可能 🖐️

「求める機能を生み出す」ことができる！

有機構造化学

化学結合論

量子化学

# 有機機能化学

有機機能化学

有機化合物の持つ機能を、その構造との関連で考える学問

有機化合物：分子設計・精密合成が可能 🖐️

「求める機能を生み出す」ことができる！

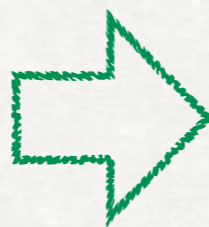
有機構造化学

化学結合論

量子化学

全ての「モノ」は、原子の組み合わせでできている

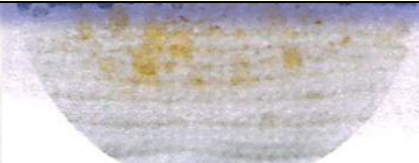
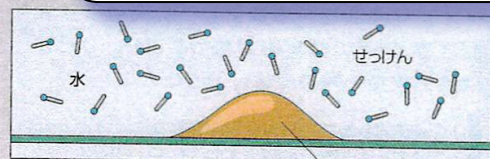
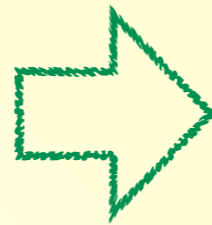
原子 🖐️ 分子 🖐️ 高分子・複合体



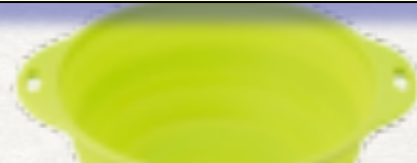
# 化学は社会を創っている

全ての「モノ」は、原子の組み合わせでできている

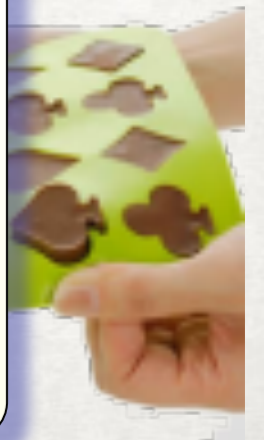
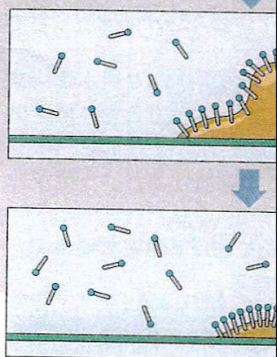
原子 → 分子 → 高分子・複合体



シリコーン



ものをつくりあげる基本単位「分子」が大活躍！  
夢を叶える「分子」が沢山ある！



# 有機化学の始まり：「尿素」の合成



ベルセーリウス

Jöns Jacob Berzelius

(スウェーデン、1779-1848)

「**有機化学**」：生きた植物や動物の体内で作られる物質を扱う。

「**無機化学**」：金属や鉱物を扱い、生命とは無関係の物質を扱う。

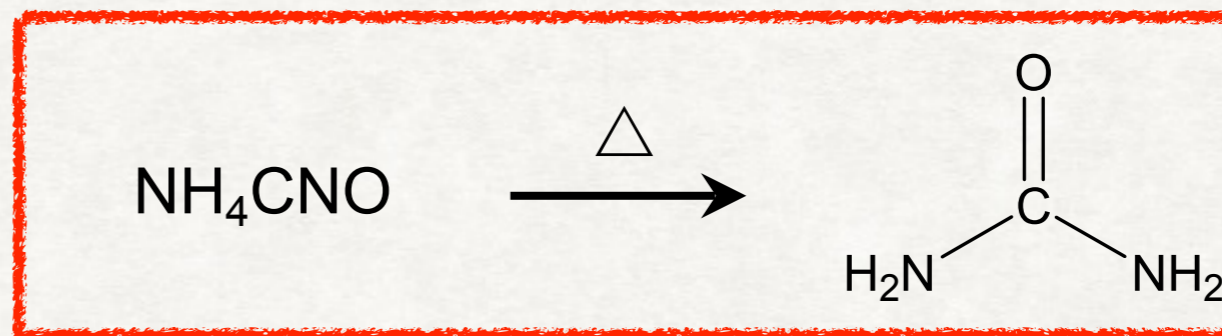
研究室で、無機化合物から有機化合物を創ることはできない。

◆1828年 シアン酸アンモニウムの加熱実験で「尿素」が生成していることを発見

ウェーラー

Friedrich Wöhler

(独、1800-1882)



「無機化合物」から「有機化合物」を合成することができた！

現代有機化学の始まり

「ヒトやイヌなどの動物の腎臓なしに、私は尿素を作ることができました。」

(ウェーラーが師ベルセーリウスに宛てた手紙)

後にドイツの化学者ケクレが、「有機化合物は炭素化合物を扱う化学である」と再定義した。

# 有機化学とは

生命体への好奇心・“医薬や染料の原料となる有効成分を入手したい” という願望



「動植物から得られる物質を抽出・精製・分析する」 ということが研究の中心

生物体から得られる化合物は、大抵が「炭素」「水素」「酸素」「窒素」で構成されていて、時には「硫黄」「リン」その他2, 3の限られた元素も含む、ということが判った。  
とりわけ、「炭素」は、どの化合物にも含有されている。

「有機化合物は、炭素化合物の化学である」

とされてきた。

「炭素」  
100以上ある  
元素の中でも  
特殊な元素

- ◆ 金属元素と非金属元素の間に位置し、陽イオンにも陰イオンにもなりにくい。
- ◆ 安定な共有結合を形成。単結合、二重結合、三重結合、と結合様式も様々。
- ◆ いくつも炭素原子がつながって、長鎖化合物を作ることができる。

これまで知られている化合物の8割以上が「有機化合物」（炭素を含む化合物）

# 化学のバイブル「周期表」

族

周期

1

18

有機化学の主役「炭素」

H, N, O, Cl, Br...

第二周期元素が中心の化学

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

\*1

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

\*2

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

# 化学のバイブル「周期表」

族

周期

1

多量元素

2

少量元素

3

ヒトにおいて必須

4

実験哺乳動物に  
おいて必須

5

その他微量必須

6

18

H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

\*1

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

\*2

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

# 化学のバイブル「周期表」

族		→																	
周期	1	↓											13	14	15	16	17	18	
	H	2												B	C	N	O	F	He
	Li	Be																	
	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
	*1	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	*2	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

実は、微量ながら生体内にもほとんどの元素が含まれていることが判ってきた。

多彩な元素が活躍している！

# 主な生体微量元素の機能および欠乏症・過剰症

元素	機能	欠乏症	過剰症
Fe	酸素の運搬と貯蔵、酸素添加	貧血	血色素症 肝毒性
Zn	酸素の補因子、細胞分裂、 核酸代謝	矮小発育症、腸性肢端皮膚炎 性機能障害、脱毛症、味覚障害	発熱 肺疾患
Cu	酸素の運搬、酸化還元、 電子伝達、酸素添加	貧血、心不全、血管壁の弾力性消失、 小児性進行脳障害、メンキースちぢれ毛症	接触性皮膚炎、発熱、 舌苔の青色化 ウィルソン病 セレノーシス
Se	抗酸化活性、水銀中毒軽減 グルタチオンペルオキシターゼ活性	心筋症、克山病、肺障害（ラット）、 砂囊金障害（ラット）、悪性貧血 メチルマロン酸尿	
F	骨格形成	虫歯、貧血、骨多孔症	斑状歯
Si	骨硬化、結合組織の合成	骨形成不全	尿石形成
Cr	糖代謝、脂質代謝、タンパク質代謝	耐糖能低下、成長・生殖機能低下、 動脈硬化症、寿命短縮	クロム中毒（鼻中隔穿孔）、 接触性皮膚炎、 肺・上気道癌
I	甲状腺機能	甲状腺腫 甲状腺機能障害	甲状腺腫 （ヨウ素中毒）
As	亜鉛代謝	生育阻害、生殖能低下	癌
Pb	鉄代謝、造血	貧血、成長阻害	鉛中毒

# 香りの化学

## 香水

- ・ 良い香りのする水
- ・ 化粧品の香水。 芳香ある香料をアルコールに溶解したもの。  
体や衣料につける。  
「広辞苑 第5版」

香水のビンには良い香りで私たちを酔わせる「化学物質」が入っている。

ごく一部は植物や動物から得たものだが、  
今やほとんどが化学の実験室で生まれている。

精油1kgを採取するのに・・・

ローズ油：バラの花5000kg

ジャスミン油：ジャスミンの花800万个



天然の花香油は  
1kg数十万円！

現在では高価な天然香料を使わず、  
合成化学品を使用している。

ルイ15世の妃ポンパドゥール夫人(1721-1764) は、  
今のお金で2500万円香水に使った。

# 香水の歴史

## ハンガリー水

「ハンガリー王妃の水」 「若返りの香水」：オーデコロンの原型

レシピが残っているものの中で最古の香水（14世紀末）

ペパーミント、ローズ、ローズマリー、レモンピール、オレンジフラワー



1370年頃、70歳を過ぎたハンガリー王妃エリザベートは、リウマチに悩まされながら、王亡き日々を寂しく過ごしていた。ある日、ポーランドの若い王の肖像画を見て一目惚れし、何とか昔の美貌を取り戻しその王とつきあいたいと思うようになった。森でみすぼらしい身なりの男に出会い、心優しい王妃はその男にマントと食べ物を与えた。男は感謝し、「若返りの香水」の処方王妃に教えた。王妃はその香水を作り使ってみたところ、日ごとに美しくなり、リウマチもよくなり、ついにはポーランドの若き王から求婚された。

ペパーミント: 10g、ローズ: 5g、ローズマリー: 10g、レモンピール: 5g、オレンジフラワー: 5g

1. 空の容器にエタノール100 mLを入れ、この中にドライハーブすべてを入れる。
2. 容器を振ってハーブをエタノールになじませる。
3. ミネラルウォーターを150 mL入れ、よく振る。
4. 毎日容器を振って、ハーブから成分が抽出されるまで約1～2ヶ月冷暗所で保存。
5. ハーブの成分が十分に抽出されたら、ハーブをろ過する。

# 香水の歴史

## ハンガリー水の成分



### 【ペパーミント】

メントール, カルボン, シネオール, リモネン, メントン, ピネン, チモール  
健胃作用に優れ, 消化器系のトラブルに有効. 神経の強壮作用, 風邪などの気管支への鎮静作用.  
肌のくすみの除去と引き締め.

### 【ローズマリー】

ボルネオール, カンフェン, カンファー, シネオール, ピネン, テルピネオール  
頭脳を鋭敏にし, 記憶力を良くする. 殺菌, 鎮痛作用. 肌に活力とはりを与える.

### 【ローズ】

シトロネロール, リナロール, ゲラニオール, フェネチルアルコール, ネロール, ローズオキシド, ダマセノン  
血液を浄化し, ホルモンバランスを整え, 女性の生理機能を正常にし, 更年期障害にも良いとされる.  
肌への収斂作用に優れ, 炎症を穏やかに鎮める.

### 【レモンピール】

リモネン, テルピネン, ピネン, ミルセン, シトラール, リナロール, ゲラニオール, シトロネラール  
免疫系を活発にし, 体全体の浄化作用がある. 皮膚を軟化する.

### 【オレンジフラワー】

リモネン, シトラール, シトロネラール, ゲラニオール, リナロール, テルピネール, ベルガプテン  
神経系へ鎮静効果. 毛細血管のみだれを改善し, 肌に潤いと弾力を持たせる.

# 香水の歴史

## ハンガリー水

「ハンガリー王妃の水」 「若返りの香水」：オーデコロンの原型

レシピが残っているもののの中で最古の香水（14世紀末）

## におい付き手袋

16世紀にイタリアで流行した香水を手袋にしみこませたもの  
カトリヌ・ド・メディチが後のアンリ2世と結婚する際に  
フランスに持ち込む。

革の匂いを隠すためにムスク、シベット、アンバーグリースをつける。  
それ以降、手袋や革製品につける香水の製造が盛んになる。

## フランギパニ 「現代調香の父」

16世紀末、粉にした香料数種を混ぜ合わせ、これにイリス（菖蒲の根）の粉と油を加え、  
さらにムスクとシベットを1%配合した香料を作った。

これを手袋に付けたものが「フランギパニの手袋」。

## ケルンの水

1709年イタリアの化学者ファリーナが、柑橘系の香りにローズマリー  
を加えて「アドミラブル水」を製造。ミューレンスが後に処方を教えて  
もらい、これを「オーデコロニュー（ケルンの水）」という名で製品化。  
これが現在の「4711」である。ナポレオンが好んで使用した。



# 香水の基本要素

フローラルノート  
(花の香り)

ローズ、ジャスミン、ミューゲ、ライラックなど

グリーンノート  
(青葉の香り)

ユーカリ、パイン（松）、シトラス（柑橘系）、ラベンダー、ローズマリー、しょうのう、バジルなど

スパイシーウッドノート  
(スパイシーな木の香り)

オークモス、白檀、セダーウッド、シナモン、丁字など

アニマルノート  
(獣の香り)

ムスク、シベット、アンバー、カストリウム

# 合成香料

精油1kgを採取するのに・・・

ローズ油：バラの花5000kg

ジャスミン油：ジャスミンの花800万個



香料 1 kg の値段



天然の花香油は  
1kg数十万円！

現在では高価な天然香料を使わず、  
合成化学品を使用している。

ルイ15世の妃ポンパドゥール夫人(1721-1764) は、  
今のお金で2500万円香水に使った。

天然のジャスミン油 → 50万円以上

化学合成のシスジャスモン → 5万円

ジヒドロジャスモン（合成） → 5000円以下

構造が違うのにジャスミン香のあるアルデヒド → 500円

化学の「物質創製・合成力」は素晴らしい！

天然ジャスミン油の生産量： 20-30トン

合成アルデヒドの生産量： 10000トン

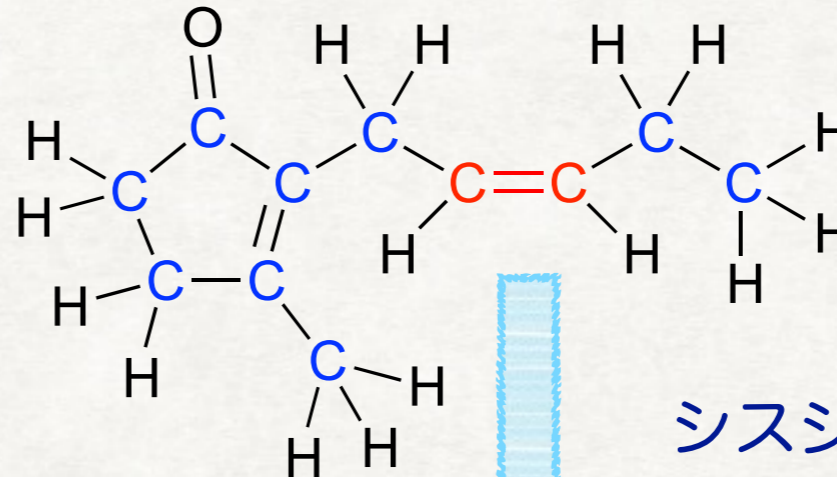


# 合成香料

天然のジャスミン油

50万円以上/ 1kg

シスジャスモンなど200種類以上の化合物を含む

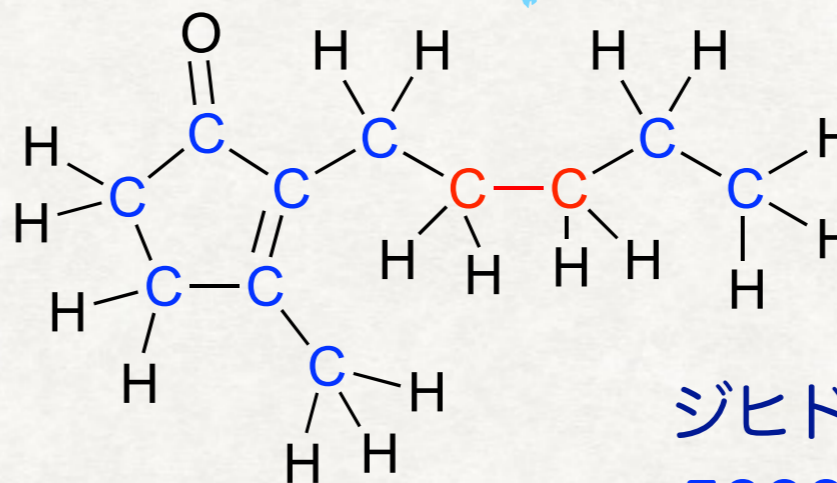


シスジャスモン

ジャスミン香の  
合成化合物

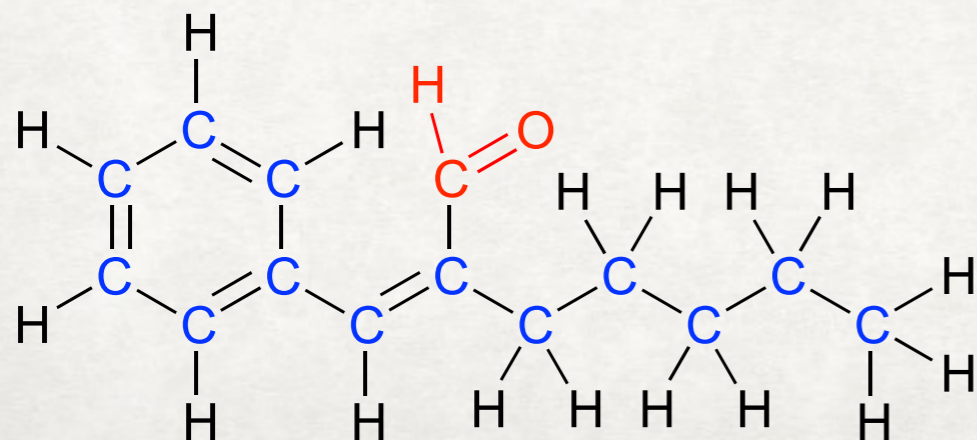
合成シスジャスモン

5万円/ 1kg



ジヒドロジャスモン (合成)  
5000円以下/ 1kg

構造全然違うのに  
ジャスミンの香り

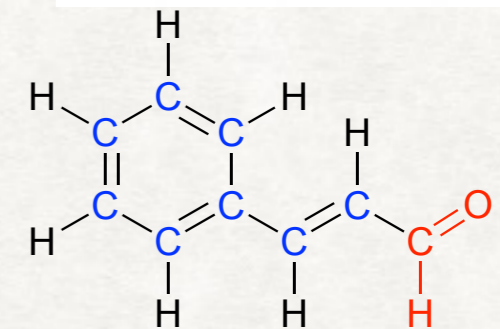


500円/ 1kg

$\alpha$ -アミルシンナムアルデヒド (合成)

# 合成香料

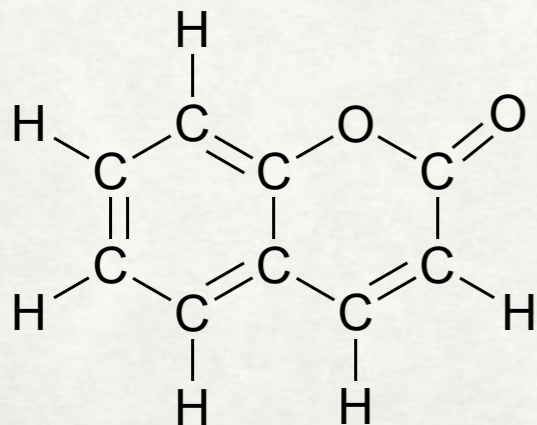
- ▶ 天然の芳香成分を合成した化合物
- ▶ 天然の芳香成分に構造を似せた化合物
- ▶ 天然には存在しない、全くの人工芳香化合物



天然香料の合成第一号：1854年 Luigi Chiozza  
シンナムアルデヒド（シナモンの主成分）

1975年 **クマリン**合成

（トンカ豆の種子から分離、桜餅、刈草の香り）



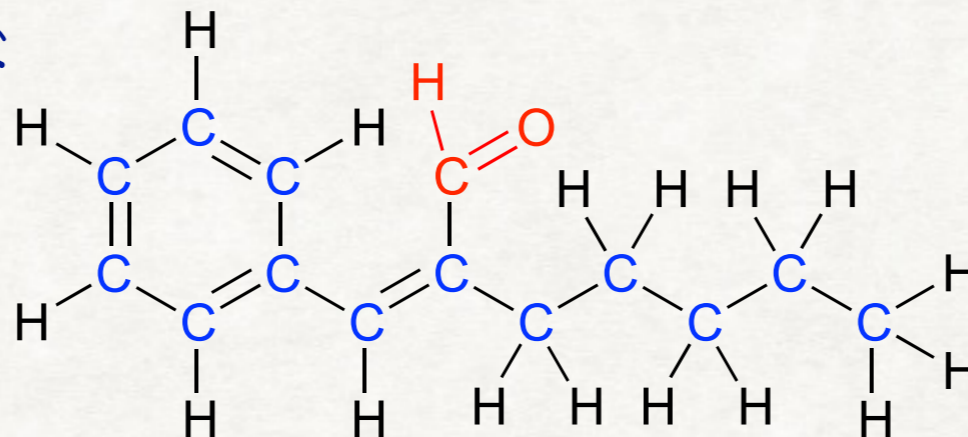
1882年：「フージュール・ロワイヤル」  
（王のシダ）

歴史的な名香とされる。ウビガン社により創られた。  
天然精油と合成香料（クマリン）を組み合わせた  
最初の例。

# 合成香料

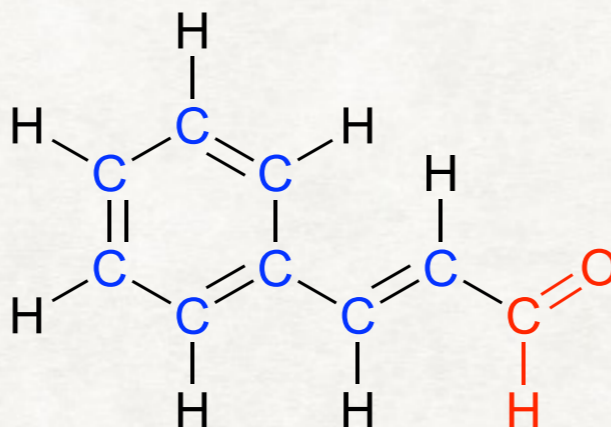
$\alpha$ -アミルシンナムアルデヒド

ジャスミン香



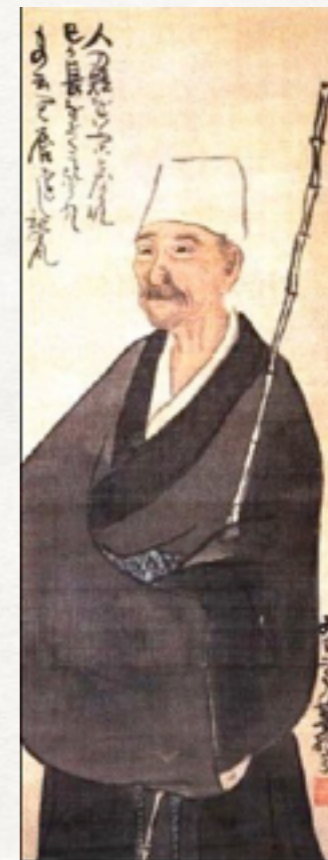
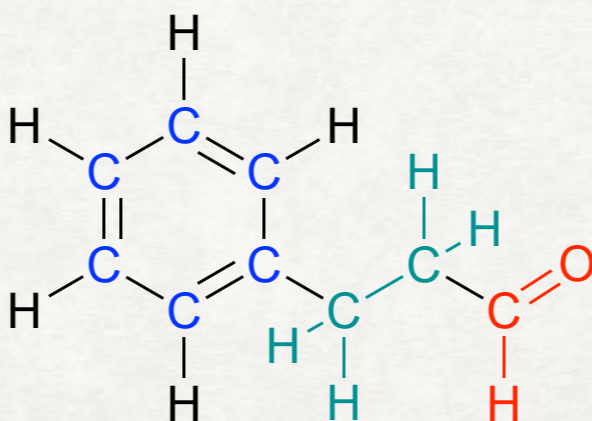
シンナムアルデヒド

桂皮（シナモン）の匂い



ジヒドロシンナムアルデヒド

ヒヤシンス香



「花いろいろ おのおの花の 手柄かな」

松尾 芭蕉

岐阜を立て「更級紀行」  
の旅に出るときに詠んだ句

草には多種多様な種類があり、様々に工夫を凝らした花が咲く。私には多くの弟子がいて、それぞれみんなはなある作品をものしている。別れに際し門人への謝辞を込めた別れの歌。

# 香水のノート

## トップノート (主香調)

一番揮発しやすく、パッと匂ってくる成分。  
単独であれば、約15分ほどで揮発してしまう。  
柑橘系やハーブの香り

## ミドルノート (中間香調)

やや遅れて匂う成分。  
単独であれば、およそ3～4時間かけて揮発する。  
ジャスミン、リリー、ローズなど、ずっしりした香りを持つ花の抽出物が多い。

## ベースノート (基礎香調)

香りのバランスを保つ役目。  
単独であれば、およそ4～5時間でゆっくり揮発する。  
匂い自体は弱いですが、嗅いだ人を落ち着かせる。

# 香水に使う香りの分類

## トップノート

シトラス (レモンなど)

ラベンダー

ハーブ調 (ミントなど)

アルデヒド

グリーン (ヒヤシンスなど)

フルーツ (ピーチなど)

フローラル (ジャスミンなど)

スパイス調 (丁字など)

ウッド (白檀など)

レザー調 (白樺油など)

アニマル調 (シベットなど)

ムスク

アンバー (香など)

バニラ調 (バニラなど)

## ミドルノート

## ベースノート

# CHANEL No.5

1921年

パリのガブリエル・ココ・シャネルが初めて送り出した香水

ロシア系フランス人科学者・調香師エルネスト・ポーが作る

「北極の氷壁を詩的に表現」

5番目の試作品であることから命名。

5月5日の5回目のコレクションで発表。



1950年代、マリリン・モンローによりブーム到来

「寝るとき、身にまとうのは、シャネルの五番を数滴」(1954)

米LIFE誌

'What do you wear to bed ? A pajama top? The bottoms of the pajamas?  
A nightgown?' So I said, 'Chanel No. 5,' because it's the truth...

And yet, I don't want to say 'nude.' But it's the truth!

「何を着て寝ますか？ パジャマ？ パジャマの上だけ？ ネグリジェ？

だからシャネルN°5と答えたんです！ 本当のことだから！

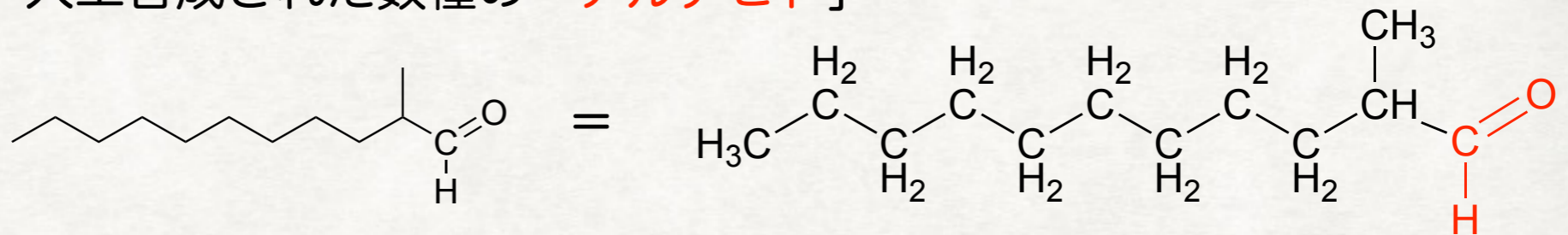
裸で、とはいえませんから。でも…本当です」

# CHANEL No.5

## 主要成分

### トップノート (主香調)

主成分：2-メチルウンデカナル を主とする  
人工合成された数種の「アルデヒド」



微量成分：ベルガモット (柑橘系)、レモン、ネロリ (橙花油)

### ミドルノート (中間香調)

主成分：イランイラン (フィリピン原産の花)

微量成分：ジャスミン、ローズ、リリー、ニオイイリス

### ベースノート (基礎香調)

主成分：ベチバー

微量成分：白檀、セダーウッド、バニラ、  
アンバー、シベット、ムスク

# CHANEL No.5

## トップノート

微量成分：ベルガモット (柑橘系)、レモン、ネロリ (橙花油)

ベルガモット

わずかにぴりっとする  
柑橘系の香り

酢酸リナリル (35~50%)

リナロール (20~30%)

リモネン (30~40%)

フロクマリン

レモン

フレッシュでシャープ  
な香り

リモネン (90%)

シトラール (2~3%)

テルピネン、ピネン、ミルセン、リナロール、  
ゲラニオール、シトロネラール

ネロリ

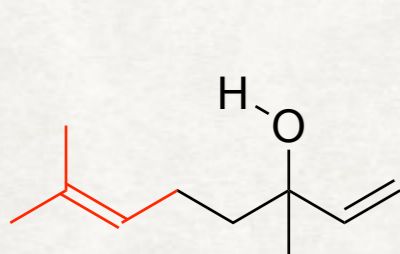
苦みのある  
フローラル系の香り

リナロール (40%)

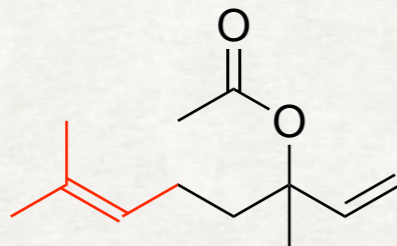
酢酸リナリル (9%)

ネロリドール (6%)

リモネン、ピネン、ゲラニオール、ネロール、  
インドール、シトラール



リナロール



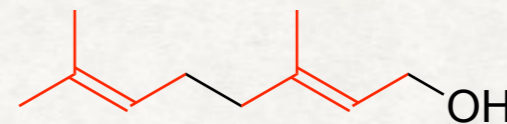
酢酸リナリル



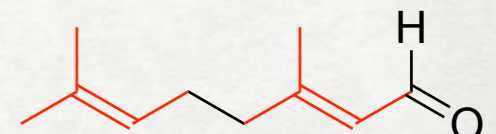
リモネン



β-ピネン



ゲラニオール



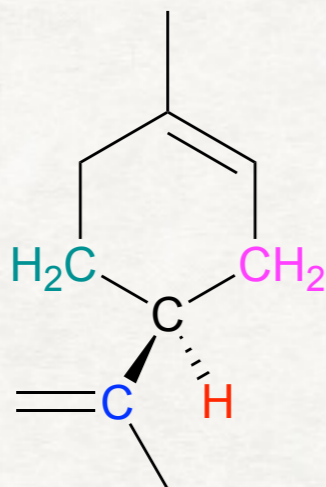
シトラール

# (余談) 対掌体：エナンチオマー

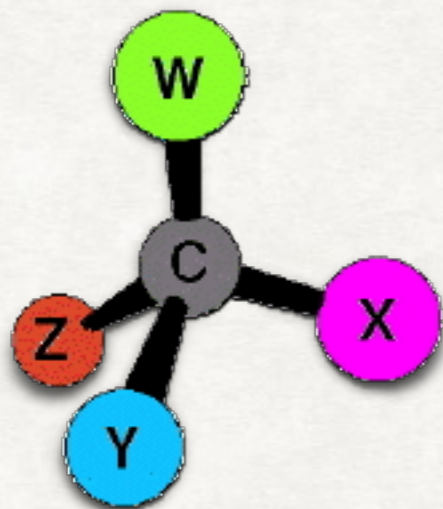
同じ構造だけど、鏡に映すと違うモノになっちゃう：  
“重ね合わせることの出来ない鏡像体” → 「鏡像異性体」とも呼ばれる。

S-リモネン

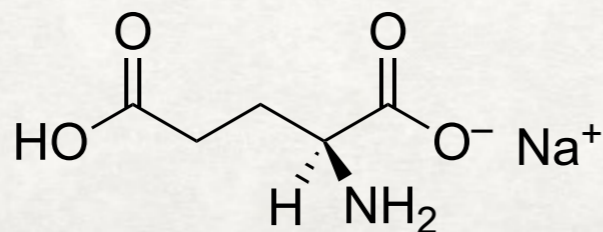
柑橘類の芳香



実像



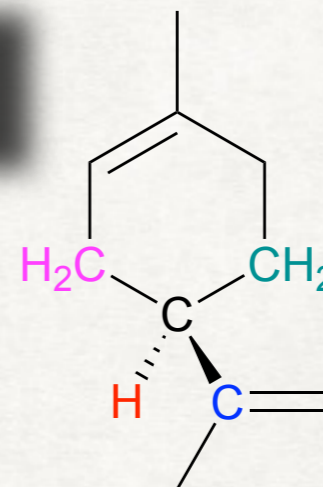
旨み成分



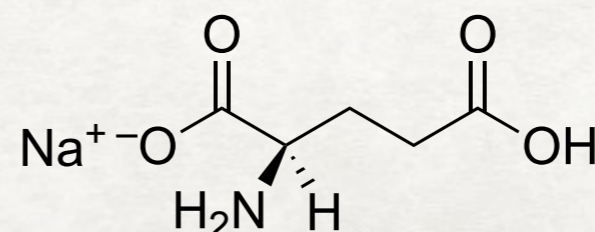
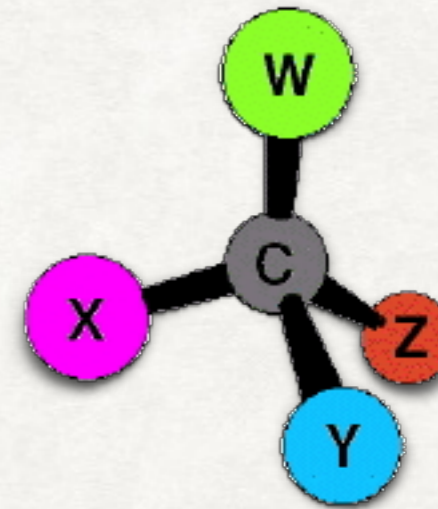
L-グルタミン酸ナトリウム

R-リモネン

石油臭



鏡像



D-グルタミン酸ナトリウム

苦い

# (余談) 対掌体：エナンチオマー

「鏡の国の中のアリス」 Lewis Carroll著 (1871), 矢川澄子訳

How would you like to live in Looking-glass House, Kitty? I wonder if they'd give you milk in there?  
Perhaps Looking-glass milk isn't good to drink.

あの鏡のお家に住んでみる気はない、キティ？  
あっちでもあなた、ミルクもらえるかしら。  
鏡のなかのミルクなんて、おいしくなさそう。

Lewis Carroll・・・本名 Charles Lutwidge Dodgson  
Oxford大学で数学を教える。



Louis Pasteur (1822–1895)

1847年 酒石酸アンモニウムカリウムの結晶が微妙に違う2つの種類からなっていることに気づき、それらをピンセットとルーペを使って根気よく分離した。

2R,3R-酒石酸アンモニウムカリウムと  
2S,3S-酒石酸アンモニウムカリウムの結晶を分離した。



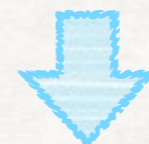
# (余談) 対掌体：エナンチオマー

生体内での反応

S-アミノ酸から成る酵素 (タンパク質の一種) がキラルな環境を構築し反応を触媒するため、片方の鏡像異性体のみが得られる。

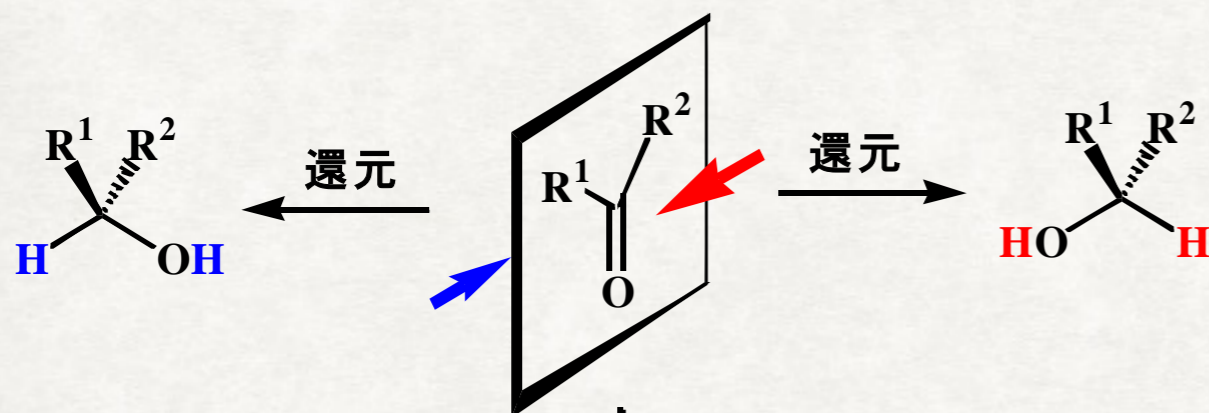
フラスコ内での反応

キラルな環境でないためラセミ体 (対掌体の混じり) が得られる。



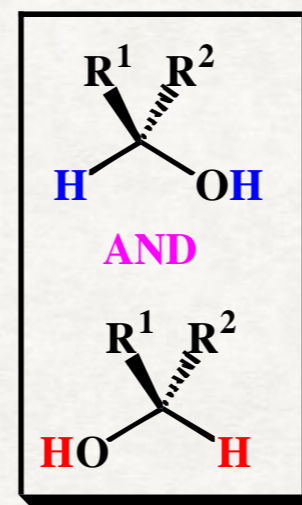
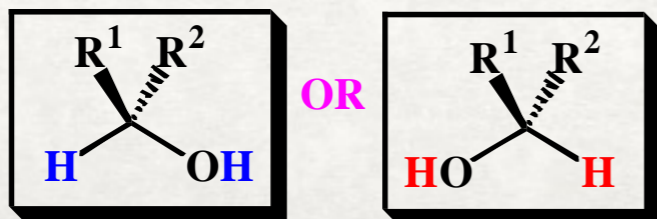
フラスコ内でキラルな環境を構築して反応を行えば片方の鏡像異性体のみが得られる。

【キラル】 手袋、ワインオープナー、風車の羽など右左の違いがある形



不斉触媒の開発

キラルな環境のもとで還元



2001年ノーベル化学賞

▶キラル触媒による不斉酸化反応

K. Barry Sharpless (Scripps研究所)

▶キラル触媒による不斉水素化反応

William S. Knowles (Monsanto Company)

野依良治 (名古屋大学)

# CHANEL No.5

## ミドルノート

主成分：イランイラン (フィリピン原産の花)

微量成分：ジャスミン、ローズ、リリー、ニオイイリス

イランイラン

アーモンドとジャスミン  
を併せたような香り

リナロール (10~15%)、安息香酸メチル(4~6%)

クレジルメチルエーテル (15~20%)

酢酸ベンジル (20~25%)

酢酸ゲラニル (5~10%)、 ファルネソール

ジャスミン

麝香 (ジャコウ) 調の  
混じったフローラル系の香り

酢酸ベンジル (15~27%)

リナロール (4~7%)

シスジャスモン (3%)

安息香酸ベンジル (6~13%)

ローズ

甘くまろやかな香り

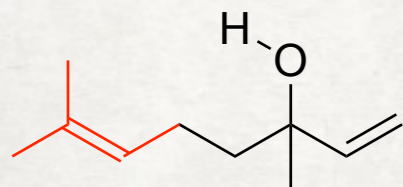
シトロネロール (45~50%)、リナロール (20~25%)

ゲラニオール (6~14%)

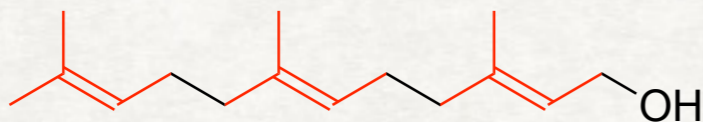
フェネチルアルコール (1~2%)

ネロール (2~6%)、ローズオキシド (<1%), ダマセノン

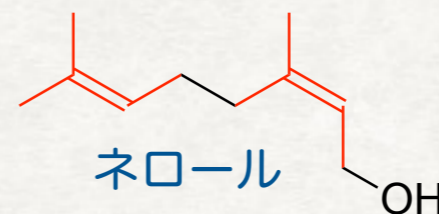
トップノート  
にも多い



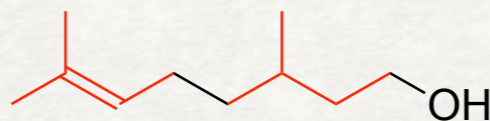
リナロール



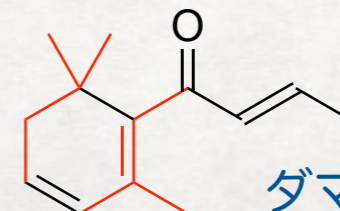
ファルネソール



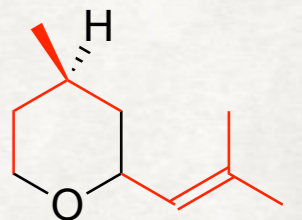
ネロール



シトロネロール



ダマセノン



ローズオキシド

# CHANEL No.5

## ベースノート

主成分：ベチバー

微量成分：白檀、セダーウッド、バニラ、アンバー、シベット、ムスク

ベチバー

糖蜜のような香りを基調  
とした豊かな大地系香り

ベチベロール、ベチボン、クシモール

白檀  
(サンダルウッド)

やわらかく甘い  
樹脂系の香り

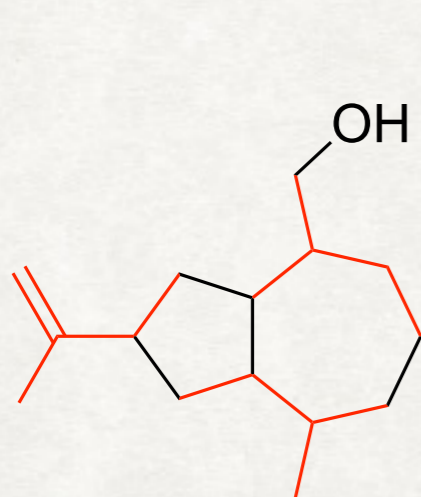
サンタロール、サンタレン

セダーウッド

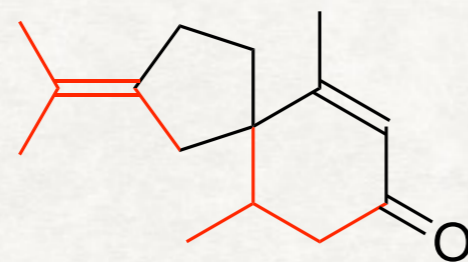
甘いウッディーな香り

セドレン、セドロール、ツジヨブセン

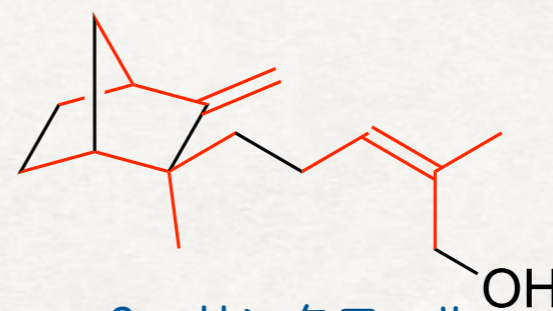
やはりC5イソプレン基本骨格が多い



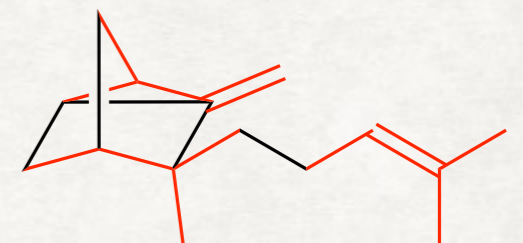
ベチベロール



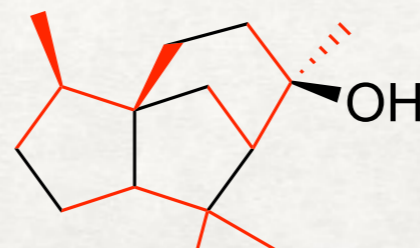
β-ベチボン



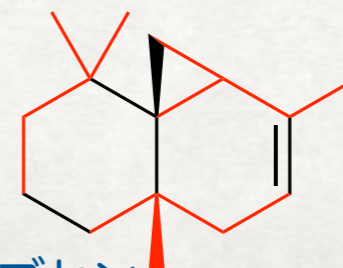
β-サンタロール



β-サンタレン




セドロール




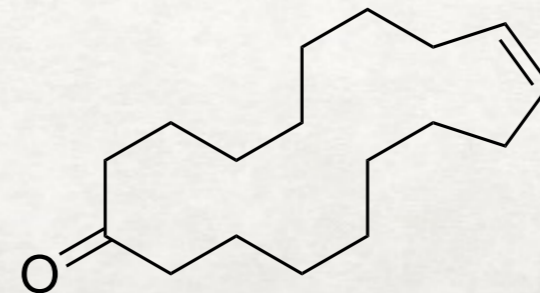
ツジヨブセン

---

微量成分：白檀、セダーウッド、バニラ、アンバー、シベット、ムスク


  
 アニス  
 アルデヒド


  
 アニス  
 アルコール



# CHANEL No.5

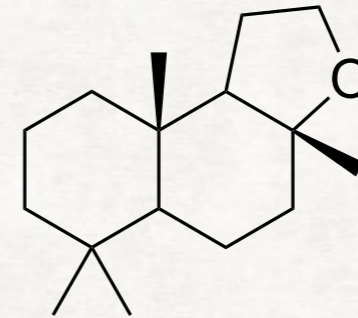
## ベースノート

主成分：ベチバー

微量成分：白檀、セダーウッド、バニラ、アンバー、シベット、ムスク

### アンバーグリース

マッコウクジラの腸や内臓にできる病的灰褐色の結石。  
持続性のある甘くて乾いた香りを放つ。  
昔は香水の調合の他、強精剤や媚薬としてわれていた。



アンバーグリス

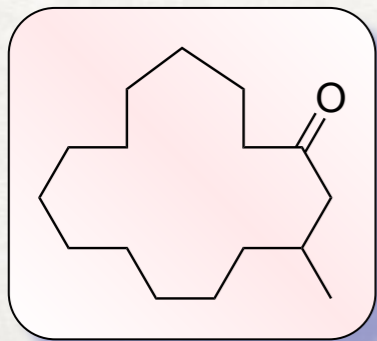


### ムスク

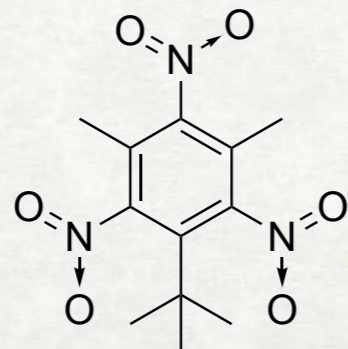
ヒマラヤや中国、モンゴルの標高1500メートル辺りに住む麝香鹿（ジャコウジカ）から採取する。  
下腹部のへそと生殖器の間にゴルフボール大の香囊があり、発情期になると雌を引き寄せる香り成分をまき散らす。

シベットとは異なり麝香鹿を殺して採取する。

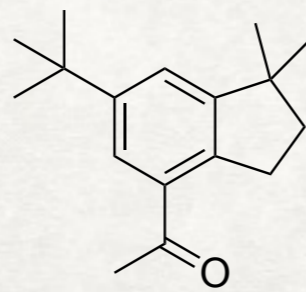
木の香りも混ざったような獣臭で、精液や便の匂いにも通じる。匂いの主要成分はムスコン (2%含有)。  
現在では動物保護のため麝香鹿からは採らず、匂いの似た種々の合成ムスクが使われている。



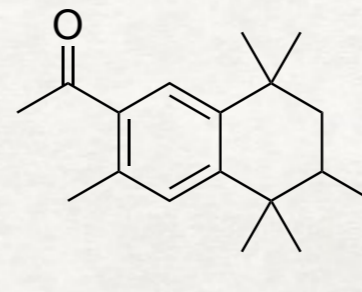
ムスコン (天然ムスク)



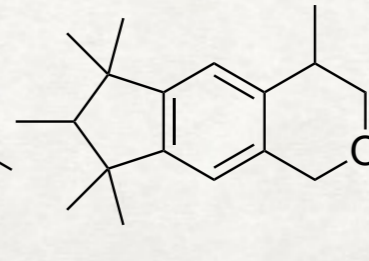
ムスクキシロール



セレストライド



トナライド



ガラクソライド



# 天然物から香料を採取する方法

## 圧搾法

果皮を圧搾して精油を採る。主に柑橘類の採油に用いられる。

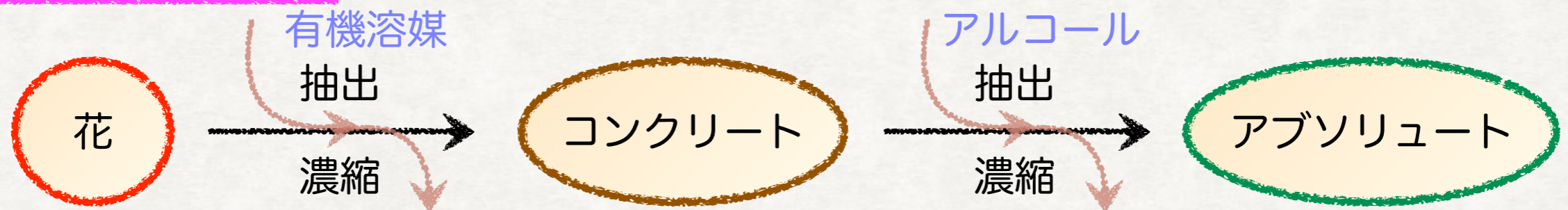
## 吸着・吸収法

獣脂に花香成分を吸着させ、採油する。



## 溶媒抽出法

揮発性有機溶媒（石油エーテル・アルコールなど）によって、花香成分を抽出する方法。



## 浸出法

天然物をアルコールに浸し、香り成分を浸出させる方法。

## 水蒸気蒸留法

水蒸気をあわせて蒸留することにより精油を  
実際の沸点よりも低い温度で留出させる。

# 天然物から香料を採取する方法

## 水蒸気蒸留法

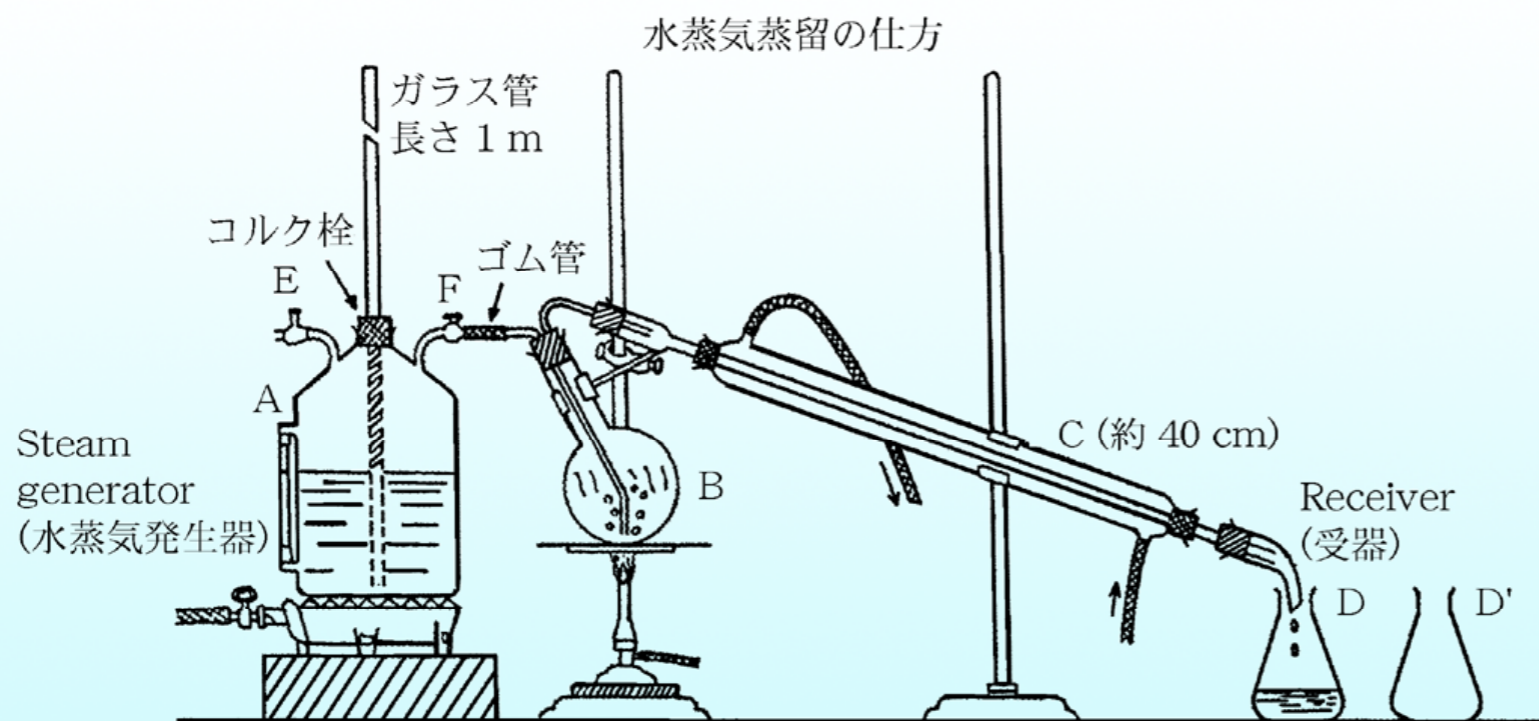
水蒸気をあわせて蒸留することにより精油を  
実際の沸点よりも低い温度で留出させる。

沸点の高い油類を水蒸気の存在の元で、その沸点よりも低い温度で流出させる方法。

互いに混ざり合わない二つの液を加熱すると、それぞれの沸点よりもはるかに低い温度で沸騰し始める。これは各組成の蒸気圧の和が全圧となるためである。例えば水の沸点が $100^{\circ}\text{C}$ 、ベンゼンの沸点が $80^{\circ}\text{C}$ であるが、それらの混合物は組成のいかんにかかわらず、 $69^{\circ}\text{C}$ で全圧が1気圧となる。

採油しようとする花や葉、木片を水蒸気蒸留釜につめこみ、ボイラーより水蒸気を通じて精油を留出させ、冷却器で凝縮してから水と油を分離する。

ラベンダー油はラベンダーの生花から 0.8%、ショウノウは楠の葉や木片から 2.5% の収率で得られる。



# CHANEL No.5

## 主要成分と採取法

### トップノート (主香調)

主成分：2-メチルウンデカナール：合成法

微量成分：ベルガモット (柑橘系)→圧搾法 (果皮)

レモン→圧搾法 (果皮)

ネロリ (橙花油)→水蒸気蒸留または溶媒抽出法 (果皮)

### ミドルノート (中間香調)

主成分：イランイラン (フィリピン原産の花)→水蒸気蒸留法 (花部)

微量成分：ジャスミン→溶媒抽出法 (花部)

ローズ→水蒸気蒸留法 (ローズオットー) または

溶媒抽出法 (ローズアブソリュート) (花部)

### ベースノート (基礎香調)

主成分：ベチバー→水蒸気蒸留法 (ひげ根)

微量成分：白檀→水蒸気蒸留法 (根と心材)

セダーウッド→水蒸気蒸留法 (木部・切り株・おがくず)

# CHANEL No.5

## 主要成分と採取法

### トップノート (主香調)

主成分：2-メチルウンデカナール：合成法

微量成分：ベルガモット (柑橘系)→圧搾法 (果皮)

レモン→圧搾法 (果皮)

ネロリ (橙花油)→水蒸気蒸留または溶媒抽出法 (果皮)

### ミドルノート (中間香調)

主成分：イランイラン (フィリピン原産の花)→水蒸気蒸留法 (花部)

微量成分：ジャスミン→溶媒抽出法 (花部)

ローズ→水蒸気蒸留法 (ローズオットー) または

溶媒抽出法 (ローズアブソリュート) (花部)

### ベースノート (基礎香調)

主成分：ベチバー→水蒸気蒸留法 (ひげ根)

微量成分：白檀→水蒸気蒸留法 (根と心材)

セダーウッド→水蒸気蒸留法 (木部・切り株・おがくず)

「水蒸気蒸留法」が確立していなかったら、シャネルNo.5は誕生しなかった！

# 「化学」は生活そのもの

人類の歴史が始まって以来、「日常のほとんどの現象が化学現象」

生命維持

生きていかななくてはならない

文明・文化

よりよい、豊かな生活をしたい

「化学」は両方に必要不可欠

基礎理学が大事！

何故「化学」は必修ではない？！

他の全ての必修科目は  
「化学＝生活」につながる

「化学」は生活そのものだから、  
学校で教えることは少ない？！

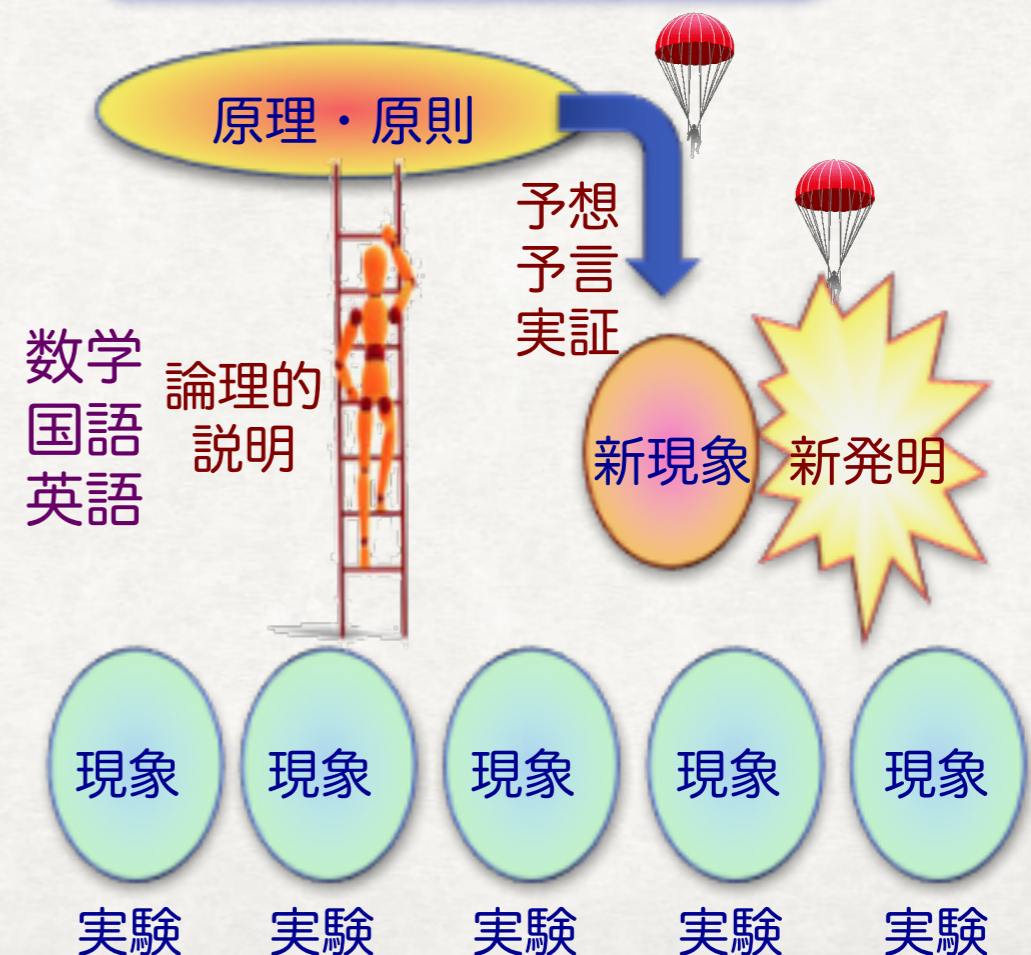
科学

化学現象

社会（歴史・経済・文化）

英語・国語（言語・文化）

数学・理科（物理・生物）

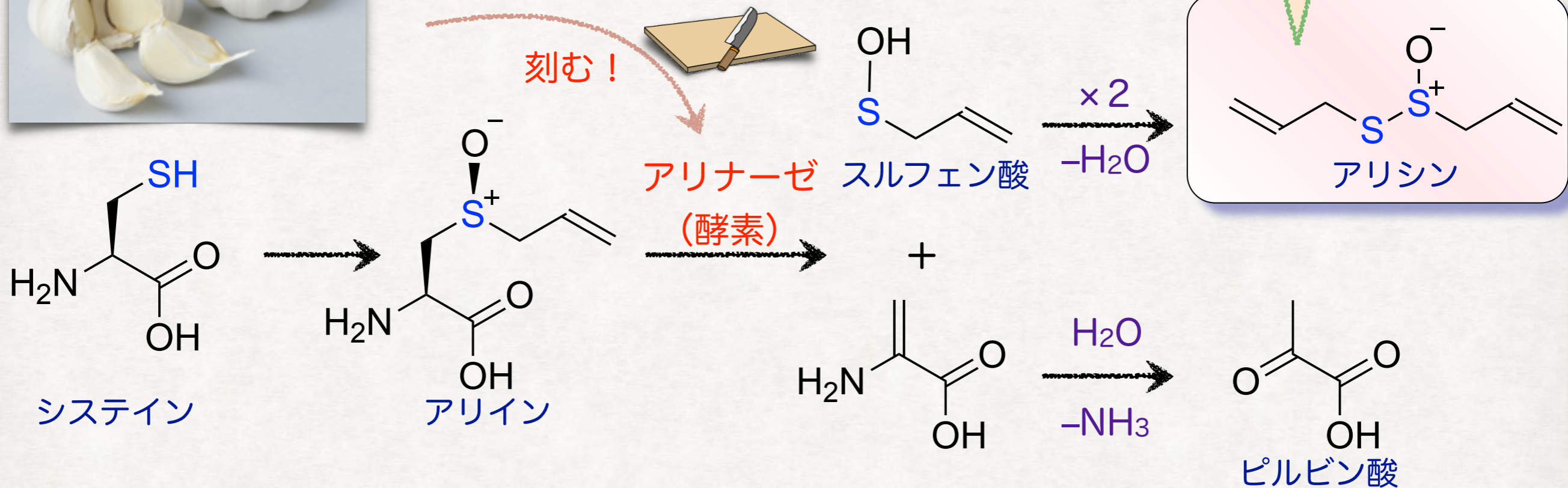


# 「ニンニク」は臭いじゃないか！



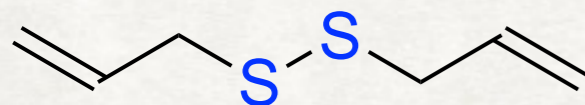
ニンニクを刻むなど「ダメージ」を与えると、細胞内にある「アリナーゼ」という酵素が放出され、反応が進む。

においのもと！

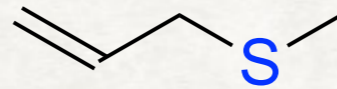


アリシンの分解物：こいつらも結構臭い

パセリ、リンゴ、ほうれん草、ハッカ、などを食べれば大丈夫？！



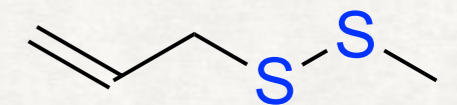
ジアリルジスルフィド



アリルメチルスルフィド



アリルメルカプタン



アリルメチルジスルフィド

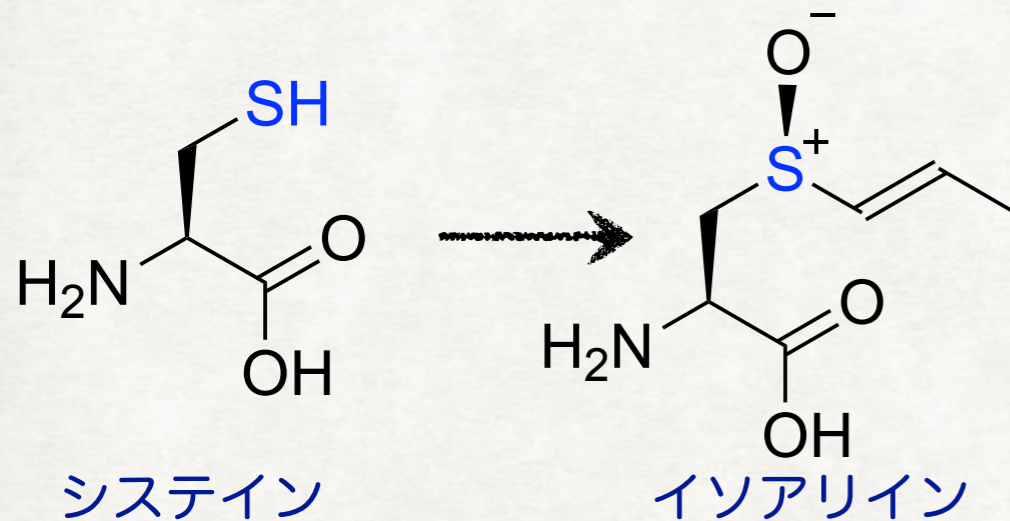
アリルメチルスルフィドは、体内で特にゆっくりと分解され、ニンニク息の主な原因  
呼気、汗、尿として体外へ排出されるが、全て排出されるまで24時間かかることもある！

# 「タマネギ」を切ると涙がでる！

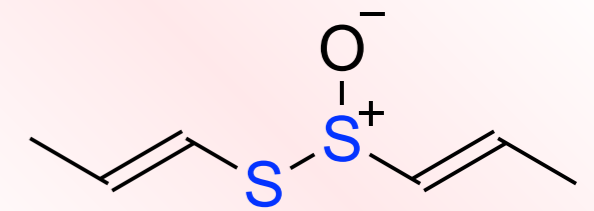
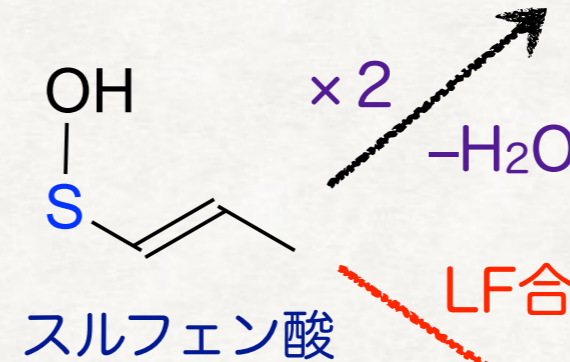


タマネギを刻むなど「ダメージ」を与えると、細胞内にある「アリナーゼ」という酵素が放出され、反応が進む。(ニンニクと同じ)

刻む！



アリナーゼ  
(酵素)

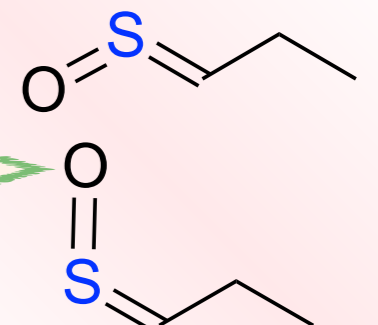


チオスルフィナート

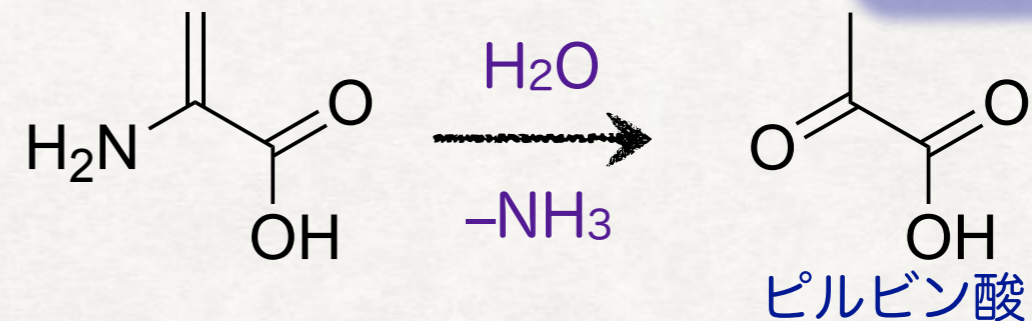
風味成分

LF合成酵素

催涙性！



スルフィン



ハウス食品：今井真介氏ら

2013年 Ig Nobel化学賞

「LF合成酵素」を見付け、それが働かないような遺伝子組み替えを行う「生物学的研究」で「涙の出ないタマネギ」を作することに成功！  
風味成分の「チオスルフィナート」の生成は損なわない！

- ・ ゴーグルをする
- ・ 冷やしたタマネギを切る（反応を遅く）
- ・ よく切れる包丁を使う  
(酵素が生じないように)



# 多くの元素が大活躍：日本人の活躍

**元素周期表**  
Periodic Table of the Elements  
自然も暮らしもすべて元素記号で書かれている

**H**  
ロケット燃料、燃料電池、水素電池  
DNA二重らせんの水素結合  
水、硫酸、クエン酸、アミノ酸  
MRI 診断 初の反物質：反水素  
水素 1.008  
1 Hydrogen

**C**  
生命体をつくる基本元素  
プラスチック、ゴム、合成繊維、炭素繊維  
ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、フラーレン  
鉛筆、墨、活性炭(浄水器、脱臭剤)  
炭素 12.01  
6 Carbon

**Li**  
リチウムイオン二次電池  
低温用の潤滑剤に配合  
Li 合金は軽量、航空機材料  
炭酸リチウムは躁うつ病治療薬  
リチウム 6.941  
3 Lithium

**Ti**  
酸化チタンは光触媒、環境触媒  
軽量で硬く腐りにくい金属  
エチレン、プロピレンの重合触媒  
BaTiO<sub>3</sub> は優れたコンデンサー材料  
チタン 47.87  
22 Titanium

**Co**  
垂直磁気記録ハードディスク (Co-Cr合金)  
ビタミンB<sub>12</sub>の中心原子  
永久磁石のKS鋼  
青色油絵具(コバルトブルー)  
コバルト 58.93  
27 Cobalt

**Se**  
夜間撮影用カメラの光撮像管  
しゃや光用ガラスの原料  
Seは必須元素  
ギリシャ語の月に由来  
セレン 78.96  
34 Selenium

一家に1枚周期表

# 「一家に一枚周期表」

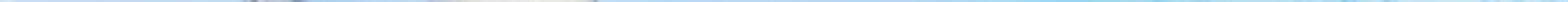
## 「我が国の科学技術の底力」

$^1\text{H}$	燃料電池車、初の反物質：反水素	Fuel Cell Vehicles, anti-hydrogen
$^3\text{Li}$	リチウムイオン二次電池	Lithium Ion secondary battery
$^6\text{C}$	炭素繊維	Carbon fiber
$^{22}\text{Ti}$	ポリアセチレン合成、光触媒	Polyacetylenes, Photo catalysts
$^{27}\text{Co}$	垂直磁気記録ハードディスク	Perpendicular magnetic recording
$^{31}\text{Ga}$	青色発光ダイオード	Blue light emitting diode
$^{32}\text{Ge}$	トランジスタラジオ	Transistor radio
$^{34}\text{Se}$	夜間撮影用テレビカメラの光撮像管	Photomultiplier Imaging tube
$^{44}\text{Ru}, ^{45}\text{Rh}$	水素化触媒	Hydrogenation catalysts
$^{46}\text{Pd}$	クロスカップリング触媒	Cross-coupling catalysts
$^{49}\text{In}$	I G Z O など	IGZO transparent semiconductor
$^{52}\text{Te}$	DVD-RAM ディスク	DVD-RAM disk
$^{54}\text{Xe}$	イオンエンジン（はやぶさに搭載）	Xe ion engine (Deep Space Porbe)
$^{60}\text{Nd}$	世界最強磁石	The world strongest magnet <sup>50</sup>
$^{83}\text{Bi}$	高温超電導体	High temperature super conductor
$^{113}\text{Nh}$	113 番元素の発見, など	$^{113}\text{Nh}$ Discovery of 113 element

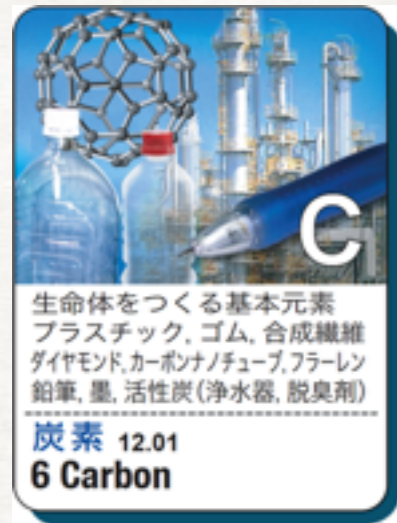
# 「一家に一枚周期表」

## 「我が国の科学技術の底力」

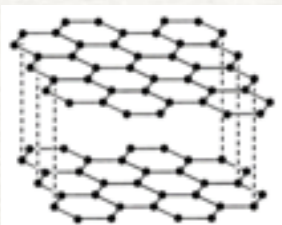
$^1\text{H}$	燃料電池車、初の反物質：反水素	Fuel Cell Vehicles, anti-hydrogen
$^3\text{Li}$	リチウムイオン二次電池	Lithium Ion secondary battery
$^6\text{C}$	炭素繊維	Carbon fiber
$^{22}\text{Ti}$	ポリアセチレン合成、光触媒	Polyacetylene synthesis, photocatalysts
$^{27}\text{Co}$	垂直磁気記録ハードディスク	Perpendicular magnetic recording
$^{31}\text{Ga}$	青色発光ダイオード	Blue light emitting diode
$^{32}\text{Ge}$	トランジスタラジオ	Transistor radio
$^{34}\text{Se}$	夜間撮影用テレビカメラの光撮像管	Photomultiplier tube
$^{44}\text{Ru}, ^{45}\text{Rh}$	水素化触媒	Nobel Prize, Chemistry
$^{46}\text{Pd}$	クロスカップリング触媒	Nobel Prize, Chemistry
$^{49}\text{In}$	IGZO など	Transparent conductor
$^{52}\text{Te}$	DVD-RAM ディスク	DVD-RAM disk
$^{54}\text{Xe}$	イオンエンジン（はやぶさに搭載）	Xe ion engine (Deep Space Probe)
$^{60}\text{Nd}$	世界最強磁石	The world strongest magnet <sup>51</sup>
$^{83}\text{Bi}$	高温超電導体	High temperature super conductor
$^{113}\text{Nh}$	113 番元素の発見, など	$^{113}\text{Nh}$ Discovery of 113 element



# 石油化学工業の恩恵：プラスチック・ゴム・合成繊維



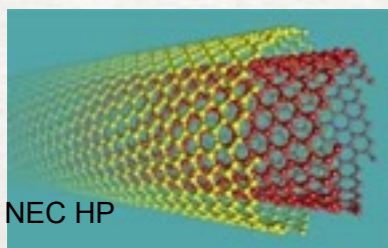
ダイヤモンド



グラファイト



フラーレン C60

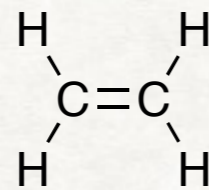


NEC HP

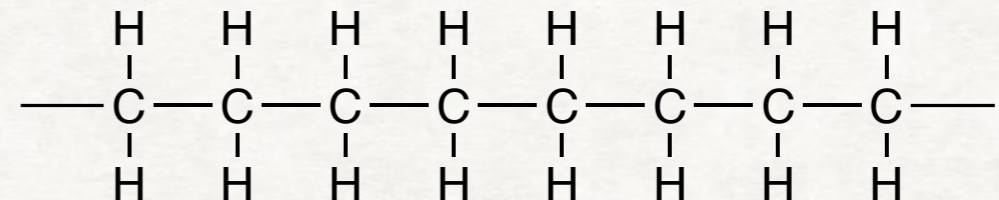
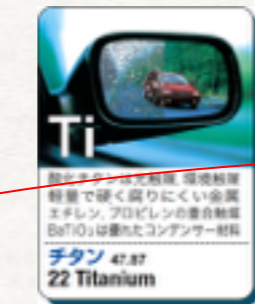
カーボンナノチューブ

1964年

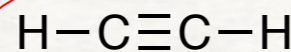
Ziegler, Natta ノーベル賞



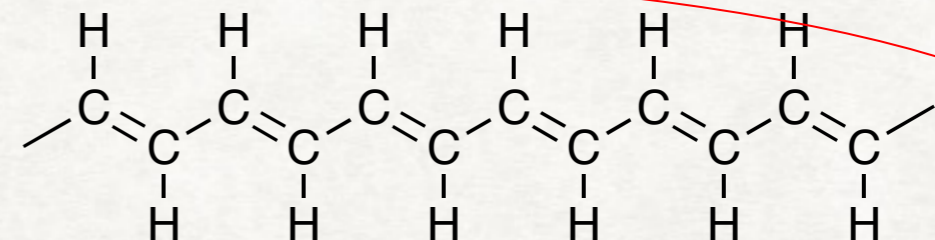
エチレン



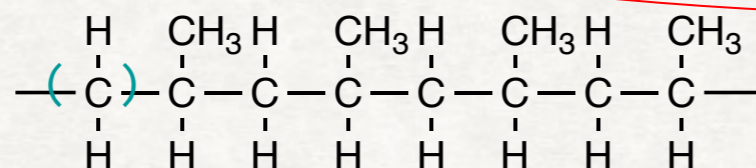
ポリエチレン



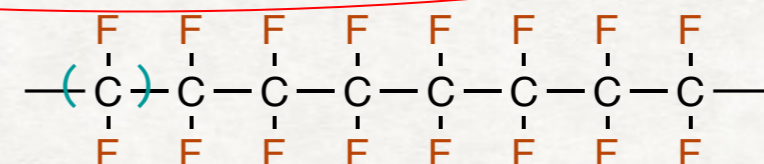
アセチレン



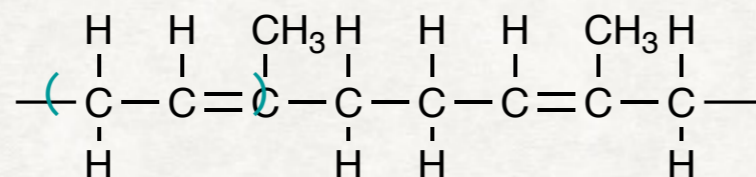
ポリアセチレン：電気を通すプラスチック (白川英樹)



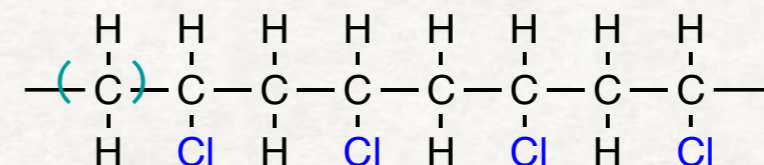
ポリプロピレン



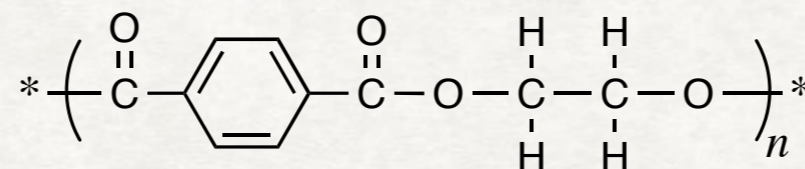
フッ素樹脂(テフロン)



ゴム(天然,合成)

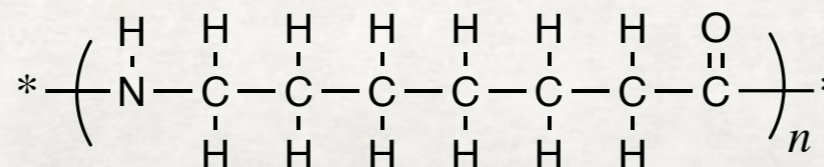


ポリ塩化ビニル



PET

Poly(Ethylene Terephthalate)



ナイロン6

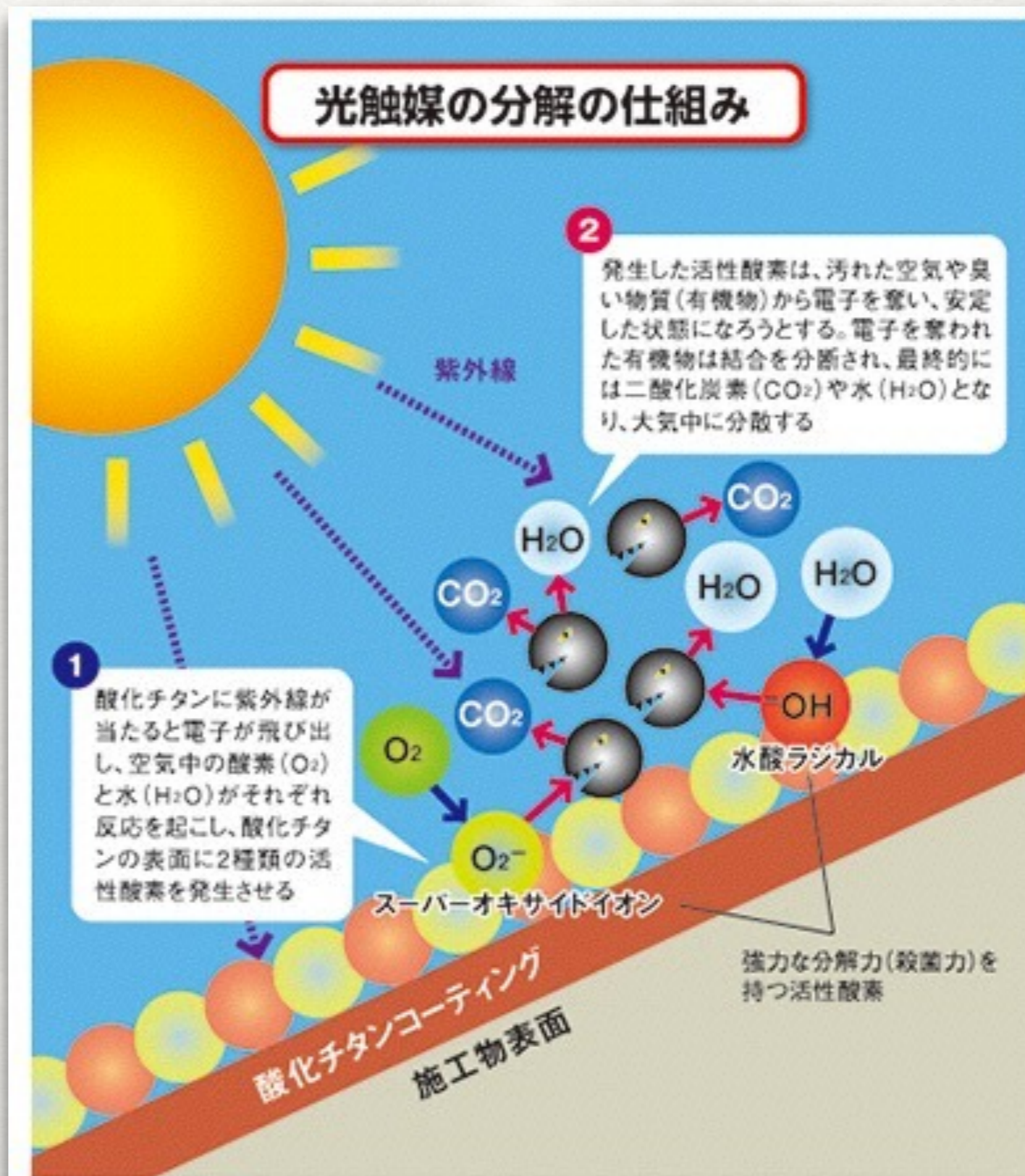


# 「光触媒」：地球をきれいにする技術



汚れを防ぎ、  
除菌、消臭、清掃作用  
ももつ「酸化チタン」

2017年文化勲章 藤島昭  
東京理科大学長



# 「光触媒」：酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )環境触媒



Keni-chi  
Honda



Akira  
Fujishima

本多・藤嶋効果 (1972 年)

本多健一，藤嶋 昭  
(当時 東京大学)

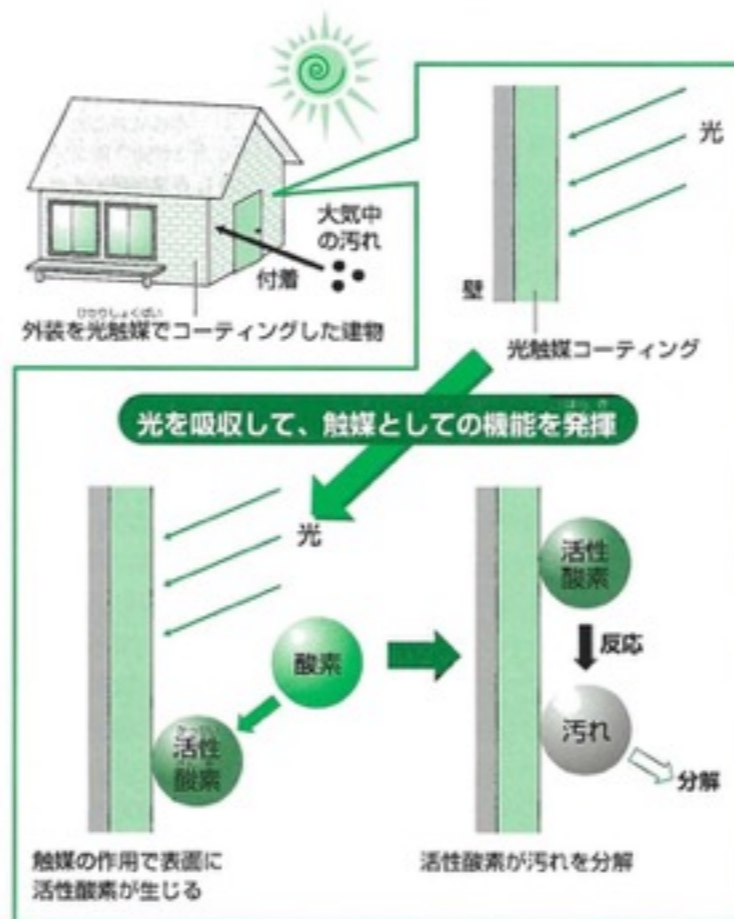
$\text{TiO}_2$  と白金 Pt を電極にして  
水の電気分解をする時、  
酸化チタンに光を当てると、  
 $\text{TiO}_2$  電極から酸素が、  
Pt 電極から水素が  
発生

←橋本和仁東大教授の貢献

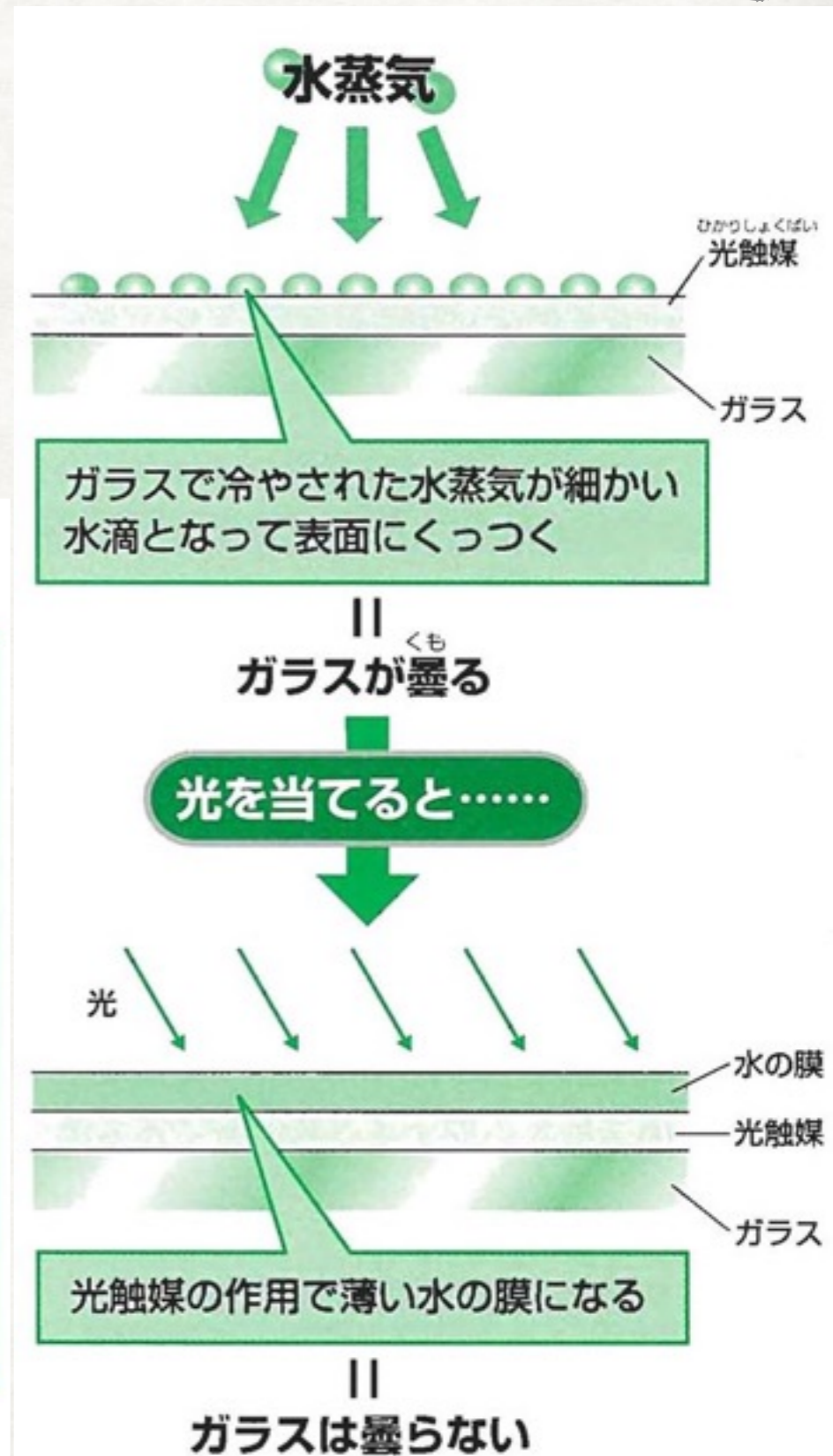
右半分は $\text{TiO}_2$ で表面処理



汚れの分解



- ・光が直接汚れを分解するわけではない
- ・光を吸収した光触媒の作用で、活性酸素ができるところがポイント

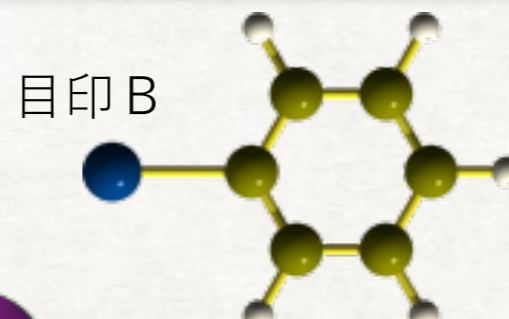
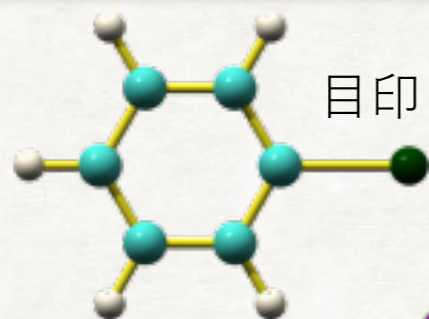




# 遷移金属触媒クロスカップリング反応

そのままでは反応しない2つの炭素グループ間の結合形成反応を触媒の力で可能にした

目印が外れ、  
触媒は再生する



触媒：仲介役

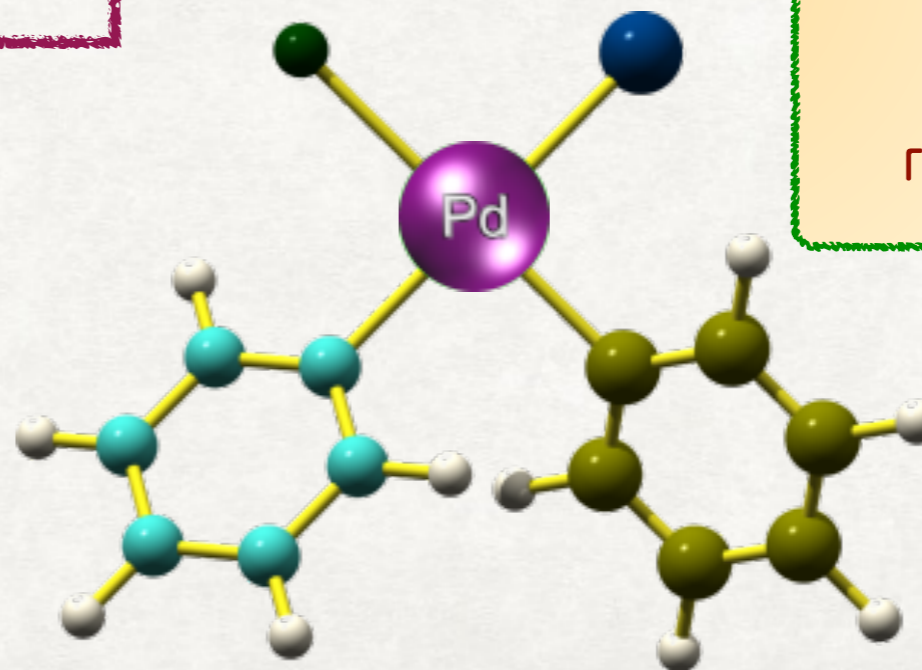
目印 A、目印 B が  
触媒に引き寄せられ、  
触媒と結合する

Pd or Ni

新しい  
有機化合物

酸化的付加  
金属交換  
還元的脱離  
「触媒サイクル」

触媒が外れ  
「新しい有機化合物」  
ができあがる



# 遷移金属触媒クロスカップリング反応:日本の特技

2010年(平成22年)12月7日

火曜日

享月

日

薬学

第35

35

## 日本の総力 栄誉への道

### クロスカップリング開発の歴史

	●...ノーベル化学賞受賞者
1960年代	辻二郎① パラジウム触媒を有機合成反応に応用
1968~1972年	溝呂木勉、●R.ヘック パラジウム触媒を使ったオレフィンの反応を開発
1970年	山本明夫 触媒サイクル素反応の研究
1971年	J・K・コウチ(米、日系米国人) マグネシウム化合物と鉄触媒による有機合成反応
1972年	R・J・コリュウ マグネシウム化合物とニッケル触媒による有機合成反応
	玉尾皓平②、熊田誠③ クロスカップリングの誕生。マグネシウム化合物とニッケル触媒
1975年	村橋俊一④ クロスカップリングへのパラジウム触媒の導入
	蘭頭健吉 銅とパラジウム触媒
1976~1977年	●根岸英一⑤ ホウ素、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムとパラジウム触媒
1977年	小杉正紀、右田俊彦 スズとパラジウム触媒
1979年	スティル スズとパラジウム触媒
	●鈴木章⑥ ホウ素とパラジウム触媒
1988年	榎山為次郎⑦

**辻二郎①**  
東京工業大名誉教授

**玉尾皓平②**  
理化学研究所  
基幹研究所所長

**熊田誠③**  
京大名誉教授

**村橋俊一④**  
大阪大名誉教授

**根岸英一⑤**  
米バデュー大特別教授

**鈴木章⑥**  
北海道大名誉教授

**宮浦憲夫**  
北海道大特任教授

**榎山為次郎⑦**  
中央大教授

「ノーベル賞を取られても不思議はない人たちが日本に何人もいます。我々は草分けではなくて、後をついで開花させた。賞は代表してもらいます」

根岸さんは、こう話した。今回の受賞は、パラジウム触媒とクロスカ

ップリングという二つの研究の蓄積の成果。いずれも、日本人が開発と発展に大きく寄与している。

時代の幕開けは、パラジウム触媒の方が少し早い。

1962年、当時は東レの研究員だった辻二郎東工大名誉教授がパラ

ジウムを炭素と炭素をつなぐ反応で使う研究を始め、成功した。

辻さんは、商業学校出身の異色経歴。小学校卒業後に篤志家から奨助を受けて商業学校に進学。理系志望したが、商業学校からの道はさされていた。だが、戦時下に2

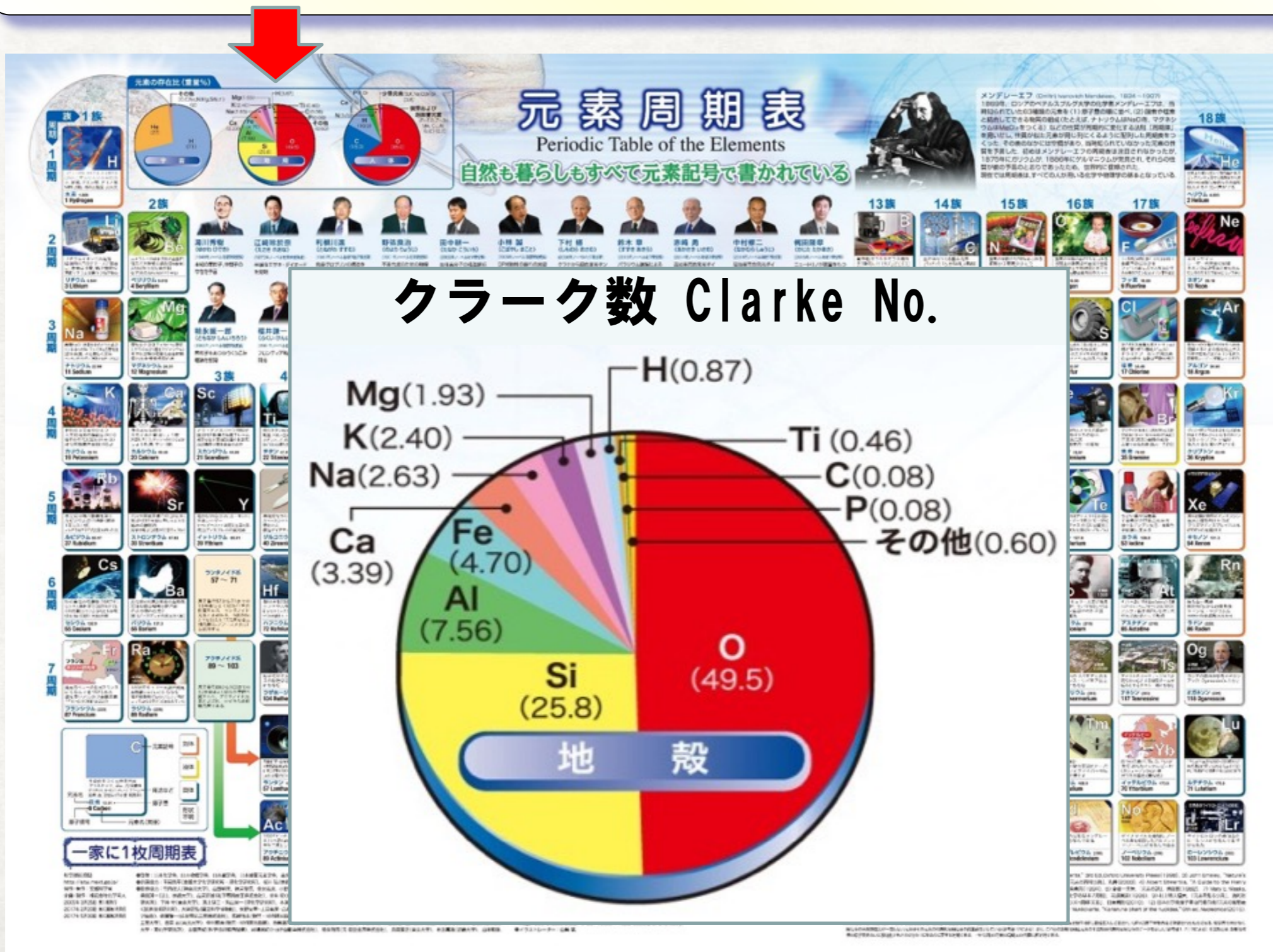
### 研究半世紀 ノーベル賞に結実

今年のノーベル化学賞の授賞理由となったクロスカップリング。薬や液晶材料を作るのに欠かせない化学反応は、日本で誕生し、改良された「お家芸」だ。受賞者の北海道大名誉教授の鈴木章さんや米バデュー大特別教授の根岸英一さんの成果の礎となった多くの研究者たち。その業績をたどった。

(竹石涼子)

# クラーク数

地球上の地表付近に存在する元素の割合を火成岩の化学分析結果に基づいて推定した結果を存在率(質量パーセント濃度)で表したものの



# クラーク数

## 普遍的・汎用元素

1.	O 酸素	474,000
2.	Si ケイ素	277,000
3.	Al アルミニウム	82,000
4.	Fe 鉄	41,000
5.	Ca カルシウム	41,000
6.	Na ナトリウム	23,000
7.	Mg マグネシウム	23,000
8.	K カリウム	21,000
9.	Ti チタン	5,600
10.	H 水素	1,500
11.	P リン	1,000
12.	Mn マンガン	950
13.	F フッ素	950
14.	Ba バリウム	500
15.	C 炭素	480
16.	Sr ストロンチウム	370
17.	S 硫黄	260
18.	Zr ジルコニウム	190
19.	V バナジウム	160
20.	Cl 塩素	130
21.	Cr クロム	100
22.	Rb ルビジウム	90
23.	Ni ニッケル	80
24.	Zn 亜鉛	75
25.	Ce セリウム	68
26.	Cu 銅	50
27.	Nd ネオジム	38
28.	La ランタン	32

地殻での元素存在比率 (ppm or g / ton)

J. Emsley, The Elements, 3rd Ed. 1998. (クラーク数とは一部異なる)

29.	Y イットリウム	30	57.	Tb テルビウム	1.1
30.	N 窒素	25	58.	W タングステン	1
31.	Li リチウム	20	59.	Tl タリウム	0.6
32.	Co コバルト	20	60.	Lu ルテチウム	0.51
33.	Nb ニオブ	20	61.	Tm ツリウム	0.48
34.	Ga ガリウム	18	62.	Br 臭素	0.37
35.	Sc スカンジウム	16	63.	Sb アンチモン	0.2
36.	Pb 鉛	14	64.	I ヨウ素	0.14
37.	Th トリウム	12	65.	Cd カドミウム	0.11
38.	B ホウ素	10	66.	Ag 銀	0.07
39.	Pr プラセオジム	9.5	67.	Se セレン	0.05
40.	Sm サマリウム	7.9	68.	Hg 水銀	0.05
41.	Gd ガドリニウム	7.7	69.	In インジウム	0.049
42.	Dy ジスプロシウム	6	70.	Bi ビスマス	0.048
43.	Yb イッテリビウム	5.3	71.	He ヘリウム	0.008
44.	Er エルビウム	3.8	72.	Te テルル	0.005
45.	Hf ハフニウム	3.3	73.	Au 金	0.0011
46.	Cs セシウム	3	74.	Ru ルテニウム	0.001
47.	Be ベリリウム	2.6	75.	Pt 白金	0.001
48.	U ウラニウム	2.4	76.	Pd パラジウム	0.0006
49.	Sn スズ	2.2	77.	Re レニウム	0.0004
50.	Eu ユウロピウム	2.1	78.	Rh ロジウム	0.0002
51.	Ta タンタル	2	79.	Os オスミウム	0.0001
52.	Ge ゲルマニウム	1.8	80.	Ne ネオン	0.00007
53.	As ヒ素	1.5	81.	Kr クリプトン	0.00001
54.	Mo モリブデン	1.5	82.	Ir イリジウム	0.000003
55.	Ho ホルミウム	1.4	83.	Xe キセノン	0.000002
56.	Ar アルゴン	1.2	84.	Ra ラジウム	0.0000006

# クラーク数

## 普遍的・汎用元素

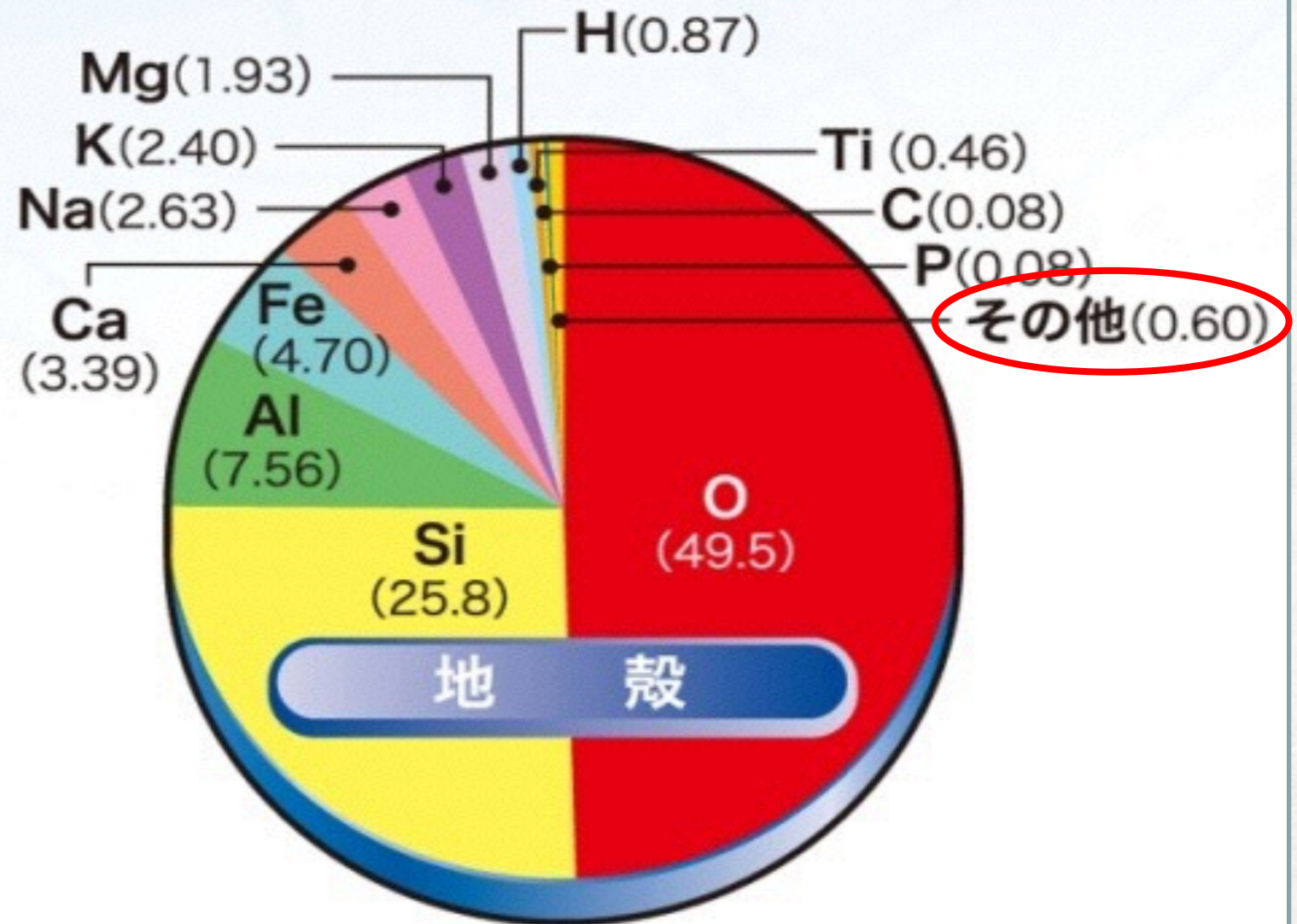
1.	O 酸素	474,000
2.	Si ケイ素	277,000
3.	Al アルミニウム	82,000
4.	Fe 鉄	41,000
5.	Ca カルシウム	41,000
6.	Na ナトリウム	23,000
7.	Mg マグネシウム	23,000
8.	K カリウム	21,000
9.	Ti チタン	5,600
10.	H 水素	1,500
11.	P リン	1,000
12.	Mn マンガン	950
13.	F フッ素	950
14.	Ba バリウム	500
15.	C 炭素	480
16.	Sr ストロチウム	370
17.	S 硫黄	260
18.	Zr ジルコニウム	190
19.	V バナジウム	160
20.	Cl 塩素	130
21.	Cr クロム	100
22.	Rb ルビジウム	90
23.	Ni ニッケル	80
24.	Zn 亜鉛	75
25.	Ce セリウム	68
26.	Cu 銅	50
27.	Nd ネオジム	38
28.	La ランタン	32

地殻での元素存在比率 (ppm or g / ton)

J. Emsley, The Elements, 3rd Ed. 1998. (クラーク数とは一部異なる)

29.	Y イットリウム	30	57.	Tb テルビウム	1.1
30.	N 窒素	25	58.	W タングステン	1
31.	Li リチウム	20	59.	Tl タリウム	0.6
32.	Co コバルト	20	60.	Lu ルテチウム	0.51
33.	Nb ニオブ	20	61.	Tm ツリウム	0.48

## クラーク数 Clarke No.



# クラーク数

## 普遍的・汎用元素

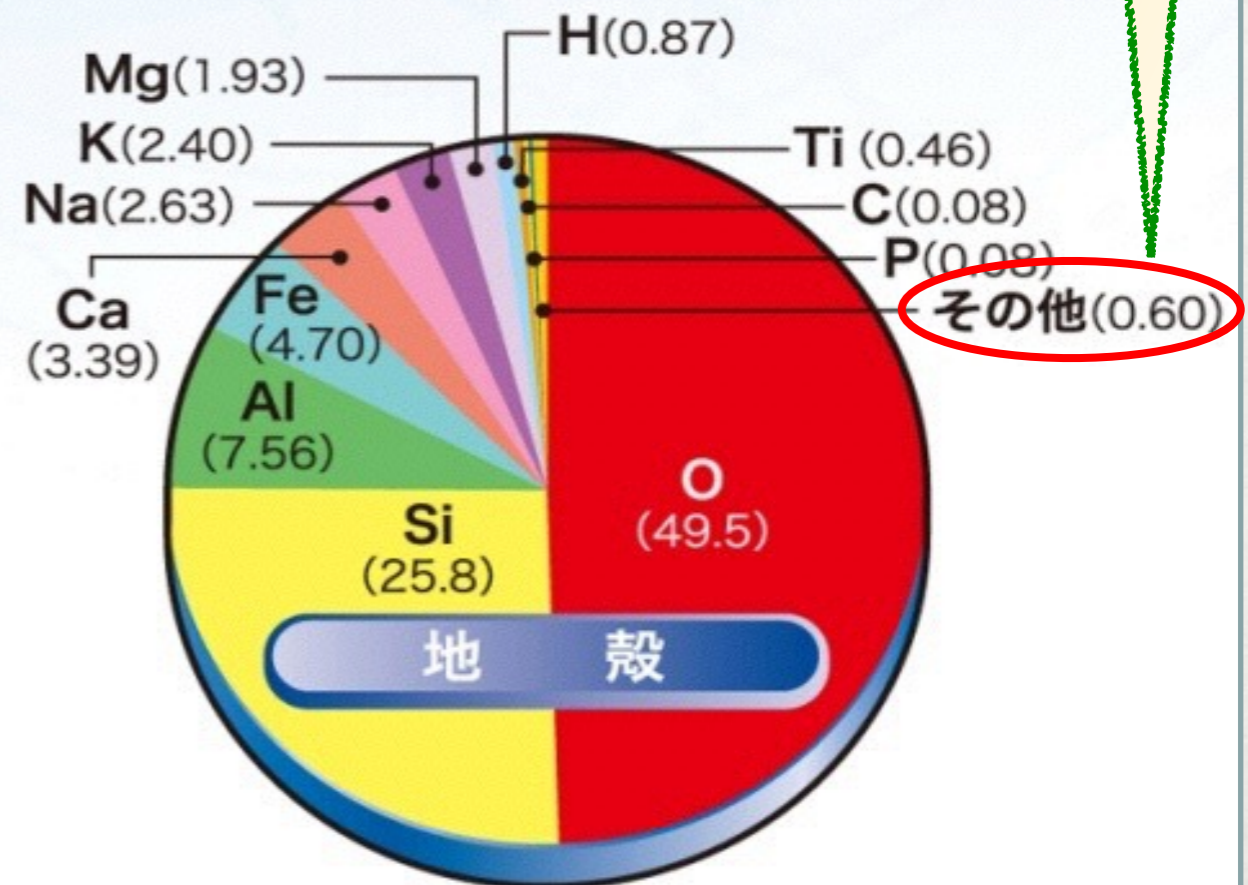
1.	O 酸素	474,000
2.	Si ケイ素	277,000
3.	Al アルミニウム	82,000
4.	Fe 鉄	41,000
5.	Ca カルシウム	41,000
6.	Na ナトリウム	23,000
7.	Mg マグネシウム	23,000
8.	K カリウム	21,000
9.	Ti チタン	5,600
10.	H 水素	1,500
11.	P リン	1,000
12.	Mn マンガン	950
13.	F フッ素	950
14.	Ba バリウム	500
15.	C 炭素	480
16.	Sr ストロンチウム	370
17.	S 硫黄	260
18.	Zr ジルコニウム	190
19.	V バナジウム	160
20.	Cl 塩素	130
21.	Cr クロム	100
22.	Rb ルビジウム	90
23.	Ni ニッケル	80
24.	Zn 亜鉛	75
25.	Ce セリウム	68
26.	Cu 銅	50
27.	Nd ネオジム	38
28.	La ランタン	32

地殻中の元素含有比率 (ppm or g/ton)

約70種類の元素は  
地殻の0.6%にしかすぎない！  
しかも、大きく偏在  
中国、世界生産量の97%！

38.	B ホウ素	10
39.	Pr プラセオ	66.
40.	Sm サマリウム	Ag 銀
41.	Gd ガドリウム	0.07
42.	Dy ジスプロシウム	
43.	Yb イットリウム	
44.	Er エルビウム	
45.	Hf ハフニウム	
46.	Cs セシウム	
47.	Be ベリリウム	
48.	U ウラニウム	
49.	Sn スズ	
50.	Eu ユウロピウム	
51.	Ta タンタル	
52.	Ge ゲルマニウム	
53.	As ヒ素	
54.	Mo モリブデン	
55.	Ho ホルミウム	
56.	Ar アルゴン	

## クラーク数 Clarke No.



# 2004年 日本発：「元素戦略」

わが国の研究者、立ち上がる！

「元素資源問題はサイエンスで解決する！」

レアメタルを多量に存在する

安価な汎用元素で置き換える研究

初の府省連携プロジェクト開始（2007年）

- 日本発のコンセプト「元素戦略」（文科省MEXT）
- 「希少元素代替プロジェクト」（経産省METI）
  - ◆ 持続可能社会のための元素活用戦略
  - ◆ レアメタル、レアアースを豊富な元素で置き換える戦略
  - ◆ 資源のない我が国の産学官の総力をあげた取り組み

# 2014年：わが国発「元素戦略プロジェクト」の成果

2014年3月28日

(JST CREST Project)

日本経済新聞 「レアアース不要の磁石」

産経新聞 「新たな磁石材料開発：レアアース1割削減可能に」

化学工業日報



宝野 和博  
(物質・材料研究  
機構 フェロー)

Dy-free  
Nd-magnet  
Developed!

Dyフリーで高保持力

物材機構、Nd磁石を開発

物質・材料研究機構の  
元素戦略磁性材料研究拠  
点の宝野和博フェローら

のグループは、ジスプロ  
シウム(Dy)をまったく  
く使用しないでジスプロ  
シウムを4%含む磁石と  
同等の保持力を持つネオ  
ジウム(Nd)磁石を開発  
した。最大エネルギー積

するネオジウム磁石の実  
を目標とする。

同グループが用いた  
は、大同特殊鋼から提  
を受けた厚み5・6ミ  
の熱間加工ネオジウム  
に低誘電合金(ネオジ  
70・銅30)を650度  
で溶かして結晶粒の間  
浸透させ、非磁性のネオ

ジスプロシウムを使わずに高性能な磁石ができる？  
「元素戦略」研究でその実現に挑む  
磁石研究第一人者が基礎からその秘密を  
解き明かしてくれる、待望の書。

理化学研究所 研究顧問・前日本化学会会長

玉尾皓平



世界最強  
「ネオジウム磁石」  
の最前線

私がネオジウム磁石を  
発見したときは五里霧中だった。  
今は研究が進んで、  
多くの謎が解けた。この本は、  
磁石の謎解き物語だ！  
ネオジウム磁石の発明者  
佐川真人

究極の  
磁石づくりを  
めぐる熱き  
研究ストーリー

ジスプロシウムを使わずに高性能な磁石ができる？  
「元素戦略」研究でその実現に挑む  
磁石研究第一人者が基礎からその秘密を  
解き明かしてくれる、待望の書。  
理化学研究所 研究顧問・前日本化学会会長  
玉尾皓平

2015年6月25日発売

# 2016年脱Dy、脱レアアース磁石 革命の年

HVモーター冷却技術革新も

日刊工業新聞  
2016年11月1日

化学工業日報  
2016年11月11日

日本経済新聞

## HV部品脱レアアース

ホンダと大同特殊鋼 調達リスク減

ホンダと大同特殊鋼は12日、ハイブリッド車（HV）のモーター向けで、レアアース（希土類）の一種の重希土類を使わない磁石を実用化すると発表した。まず年内に発売する予定の新型ミニバン「フリード」に使う。駆動モーターへの採用は世界初という。中国に生産が偏る重希土類を用いない磁石を導入し、調達リスクを下げる。大同特殊鋼の子会社が

8月から岐阜県にある工場、新磁石の生産を開始する。ホンダは第1弾として新型フリードに搭載するハイブリッドシステムで実用化し、同システムを使うほかの新型車にも順次、採用する。HVモーターは磁力が強い

「ネオジム磁石を使うのが主流。高温に弱いため、重希土類のジスフロロウム、テルビウムを加え耐熱性を上げている。フリード程度の大きさの車に搭載するモーターに使う磁石は全体の1〜8%に重希土類を使っている。大同特殊鋼は磁石の原料の組織を従来の10分の1に細かくし、ナノレベルで結晶の配置を調整し、耐熱性を改善した。ホンダはモーターの形状を見直し、新しい磁石の磁界の強さと方向が最適になるような設計を開発。耐熱性や出力、トルクが従来と同じぐらいの性能を達成した」（本田技術研究所）という。

## 化学工業日報

モーター用磁石

## 重希土類含まず

東芝 高温でも磁力衰えず

東芝は10日、モーター用の高鉄濃度サマリウムコバルト磁石を開発、サンプル出荷を開始したと発表した。世界で初めて、重希土類フリーでありながら、高い磁力と優れた減磁耐性を実現した。モーターが高温時でも磁力を保持することが可能。冷却システムの簡素化につながり、省スペース化や低コスト化が可能となる。今後、市場ニーズを調査しながら早期の製品化を目指す考え。高鉄濃度サマリウムコ

バルト磁石は、東芝マテリアルと共同開発した。高耐熱モーターの実用温度域となる140度C以上で、一般的に採用される耐熱型ネオジム磁石以上の磁力を持つことを確認した。また、180度Cでも優れた減磁耐性を示すという。ハイブリッド自動車の駆動モーターや産業用モーターなど向けに、耐熱型ネオジム磁石の需要が増加している。しかし、同磁石はモーターが高温になると磁力が大幅に低下するといった課題があった。

このため、ネオジムの一部をジスフロロウムやテルビウムといった重希土類で置き換える対策が行われているが、高い磁力を維持しながら180度Cまで減磁耐性を保つことは困難とされていた。

06

TYPE OF INDUSTRY

自動車

## ネオジム磁石2倍

## 大同特殊鋼、50万台分

18年度HV駆動用モーター向け



完全子会社のダイドー電子が整備しているHVの駆動用モーター向け磁石の生産ライン

【名古屋】大同特殊鋼は2018年度までに約20億円を投じ、国内で磁石事業の体制を整備する。ジスフロロウムなどの重希土類を必要としたネオジム磁石で、ハイブリッド車（HV）の駆動用モーターに採用された製品の生産設備の能力を現在比2倍に引き上げる。拡大する自動車向けの需要を取り込み、21年度に磁石事業の売上高を360億円（現状比約80%増）に引き上げる。完全子会社のダイドー（岐阜県中津川市）で、HVの駆動用モーターに搭載するネオジム磁石の生産設備を増強する。現在、年産能力24万台分の生産ラインを整備しているが、18年度までに合計

同じ敷地内にある両社で工程の共通化などを進め、工場スペースを確保するが、スペースが不足すれば工場の新築も検討する。大同特殊鋼は中国に偏重する重希土類のジスフロロウムの追加を必要としたネオジム磁石を小型モーター向けに展開していたが、このほどホンダと共同でHVの駆動用モーター向けに開発し、ミニバン「フリード」に採用された。ホンダはほかの車種でも展開していく。大同特殊鋼はジスフロロウムの将来の調達リスクを回避する磁石として拡販する。国内で体制を整備した後、米国や中国での生産も検討する。

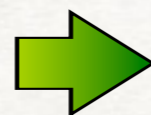
日経 2016年7月13日

# ちょっとだけ・・・笹森の研究

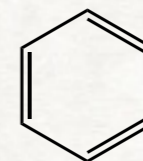
## 有機化学

炭素(C)・窒素(N)・酸素(O)

第二周期元素中心の化学



- ・ 基本的概念
- ・ 分子構造論
- ・ 反応機構



all carbon chemistry

ほぼ確立している。

→ 基礎学問は完成済

最新の研究対象は

有用な有機化合物の合成法確立  
有機電子材料・光学材料の創出

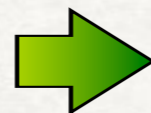


幅広い元素へ  
研究対象が拡がりつつある

## 典型元素化学

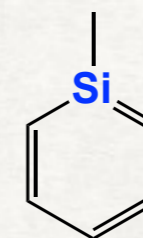
ケイ素(Si)・リン(P)・硫黄(S)

第三周期以降の  
典型元素の化学



ケイ素・リン・硫黄等の高周期典型元素を使った  
「反応性の解明、新しい結合様式・電子状態の創出」

「基礎学問の欠如」が問題点



main group chemistry

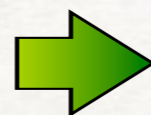
基本的な概念は、炭素化学の延長としてとらえられている。

# ちょっとだけ・・・笹森の研究

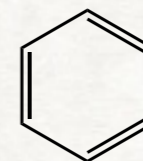
## 有機化学

炭素(C)・窒素(N)・酸素(O)

第二周期元素中心の化学



- ・ 基本的概念
- ・ 分子構造論
- ・ 反応機構



all carbon chemistry

ほぼ確立している。

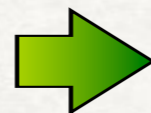
→ 基礎学問は完成済



## 典型元素化学

ケイ素(Si)・リン(P)・硫黄(S)

第三周期以降の  
典型元素の化学



周期表の元素は  
「性質の似ている元素が縦に並んでいる」  
という既成概念が研究を邪魔した

ケイ素・リン 硫黄等の高周期典型元素を使った  
「反応性の解明、新しい結合様式・電子状態の創出」

「基礎学問の欠如」が問題点

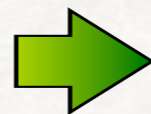
基本的な概念は、炭素化学の延長としてとらえられている。

# 高周期典型元素の化学

## 有機化学

炭素(C)・窒素(N)・酸素(O)

第二周期元素中心の化学



## 典型元素化学

ケイ素(Si)・リン(P)・硫黄(S)

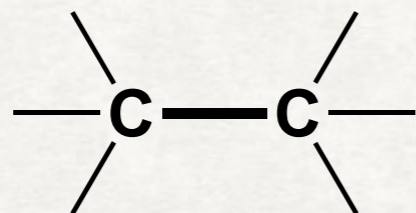
第三周期以降の  
典型元素の化学

### 典型元素化学の目標

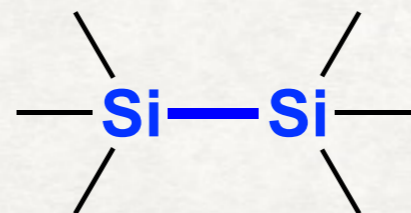
分子構造・反応性の解明：炭素化学との差異を明確化

「元素特性」の確立

高周期元素の特性を活かした新しい機能・物性の探求



v.s.



など

# 有機ケイ素化学

◆ ケイ素の性質と特徴 地殻中に、複合ケイ酸塩もしくはシリカなど、酸化物の形で多量に存在

「クラーク数」→地殻を構成する元素を重量%順に並べたもの

ケイ素は第二位（28%）

順位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	Cl	Mn	P	C	S
クラーク数	49.5	25.8	7.56	4.70	3.39	2.63	2.40	1.93	0.87	0.46	0.19	0.09	0.08	0.08	0.03

有機化学は18世紀以来、めざましい発展を遂げた。


有機ケイ素化学は高々ここ50年で発展を続けている、発展途上の化学

「ケイ素」は周期表では炭素の真下に位置し、最外殻電子構造は等しい。

→ 安定な 4 配位型化合物を形成

共有結合半径      ケイ素 = 1.17 Å    ➡    ケイ素-ケイ素結合は炭素-炭素結合より50%ほど長い。  
炭素      = 0.77 Å      ケイ素-ケイ素単結合まわりの回転障壁が小さい。  
ケイ素を含む多重結合を作りにくい。

電気陰性度      ケイ素 = 1.9      ➡      ケイ素-炭素結合は分極している      【Si(+)-C(-)】  
                         炭素    = 2.6

ケイ素－酸素結合は非常に強い  クロロシラン ( $\text{R}_3\text{SiCl}$ ) は加水分解されやすく、シラノール ( $\text{R}_3\text{SiOH}$ ) になる。シラノールは容易に脱水縮合して、シロキサン ( $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ ) を与える。

# シリコンの原料合成

## ◆ クロロシラン ( $R_3SiCl$ )

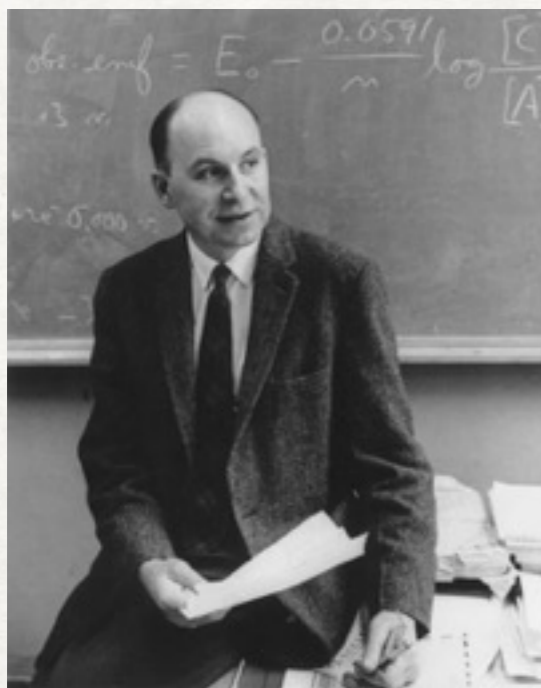


J.J. ベルセーリウス  
(スウェーデン, 1779-1848)  
Jöns Jacob Berzelius  
ケイ素の単離  
四塩化ケイ素 ( $SiCl_4$ ) の合成



F.S. キッピング  
(英, 1863-1949)  
Frederick Stanley Kipping  
 $SiCl_4$ とGrignard試薬の反応により、  
有機ケイ素化合物の合成法を確立。  
以後半世紀に及ぶ研究により、  
有機ケイ素化学発展の基礎を築いた。

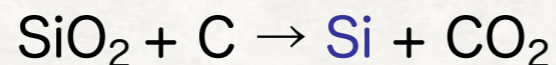
### 直接法 (Rochow法)



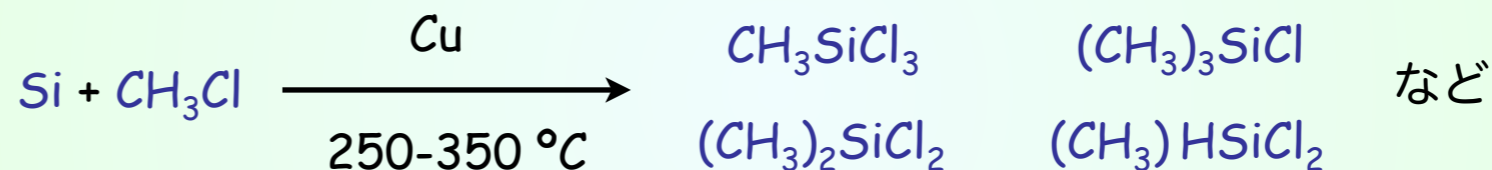
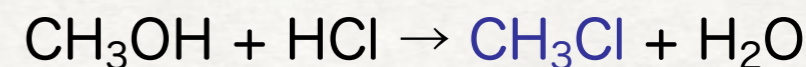
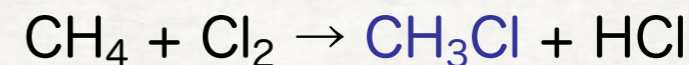
Eugene George Rochow  
(米, 1909-2002)

米国化学会が、優れた有機ケイ素化学者に贈る学会賞名に使われている。

➡ Kipping賞



ケイ素酸化物を炭素アーク炉で還元し、  
粗金属ケイ素を得る。



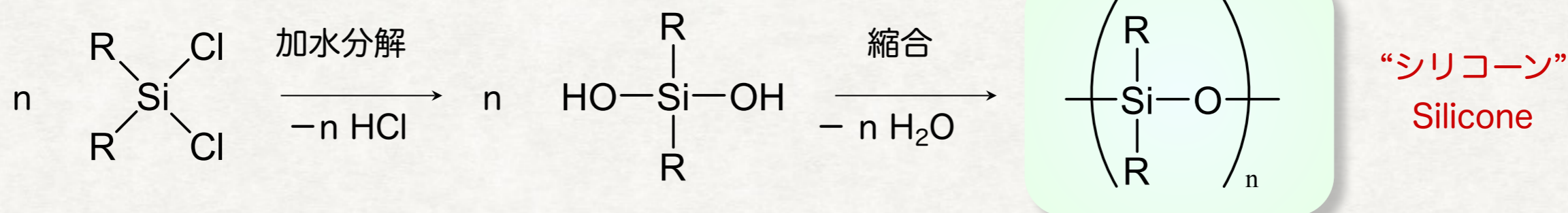
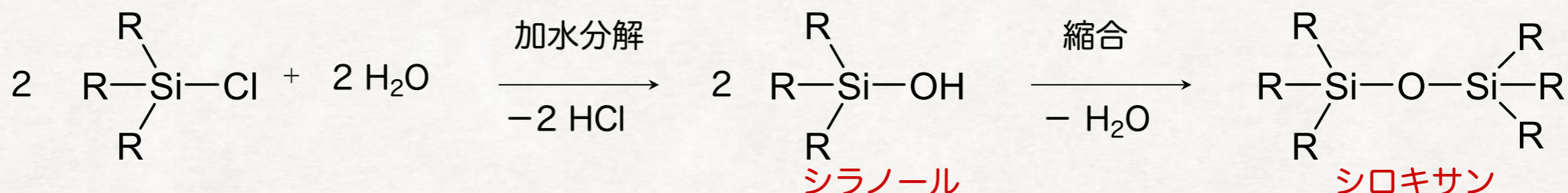
銅を触媒として、塩化メチルと高温で反応させることにより、  
ジクロロジメチルシラン (60-70%) などの各種クロロシラン類が生成。

# 有機ポリシロキサン ～シリコーン～

## ◆ クロロシランの最大の用途、シリコーン合成

シリコーン

シリカやケイ酸塩と同様、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合を主骨格とし、有機置換基で置換された構造のポリマー。



“シリコーン”は50年ほど前から  
市場に登場

熱安定性、耐寒性、柔軟性、電気絶縁性、撥水性、離型性、泡消性

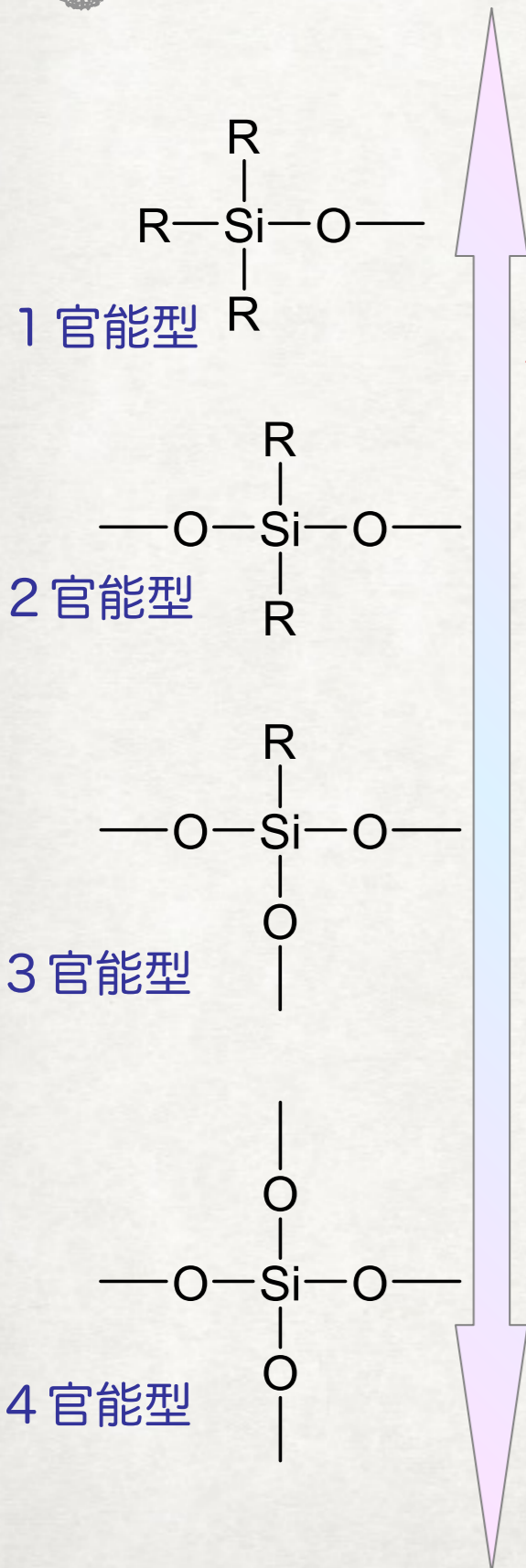
食品添加剤、繊維加工材、ドライクリーニング剤、塗料、化粧品、電気・電子工業、自動車工業、建築、医療、宇宙技術 など、様々な分野で利用されている。

身近なところでは



コンタクトレンズ、ほ乳瓶の吸い口、ビール瓶コーティング、防水スプレー、浴槽の目張り剤、歯科治療の型取り剤、自動車エンジンルームの部品、床ワックス

# シリコーンの製品



オイル

オイル溶液（離型用、消泡用、撥水用）

オイルエマルジョン（離型用、消泡用、撥水用、艶出し用）

オイルコンパウンド（電気絶縁用、離型用、消泡用）

グリース（潤滑用）、エアゾル（電気絶縁用、離型用）

透明、温度による粘度変化が小さい、低温での流動性、高い熱安定性、化学的安定性、生理的に不活性、潤滑性、電気絶縁性、表面張力が小さい、撥水性

様々な利点

ゴム

シリコーンゴム → 重合度によって大別

ミラブル型シリコーンゴム

直鎖状で高重合度のポリオルガノシロキサンを主原料とし、補強性充填剤、添加剤を配合し、次いで加硫剤を添加して加熱することで硬化するゴム

液状シリコーンゴム

密閉容器からペーストあるいは液状物を押し出して、湿気にさらすか、若干加熱することで硬化が始まり、容易にゴム弾性体が得られる。

レジン  
(樹脂)

優れた熱安定性 → 長時間の使用に耐える。

200℃の高温、または-50℃の低温でも著しい劣化はない。極性有機溶剤に優れた耐性を持つ。分子鎖の距離が大きいため、ガス透過率が大きい。

→ 酸素を通すシリコーンゴム膜を利用できる。

幅広い用途

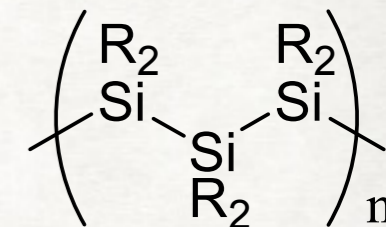
ワニス  
塗料

耐熱性、電気絶縁性、耐水性、耐候性に優れており、塗料、電気工業、積層板用などに用いられている。

# ポリシラン

## 有機ポリシラン

ケイ素-ケイ素の単結合を主骨格とするオリゴマーやポリマー



シリコンとは異なる、優れた特徴を持つことがわかり、近年盛んに研究されている。

通常の炭素鎖とは異なり、Si-Si結合に沿って、 $\sigma$ 電子が非局在化する。



$\sigma$  共役

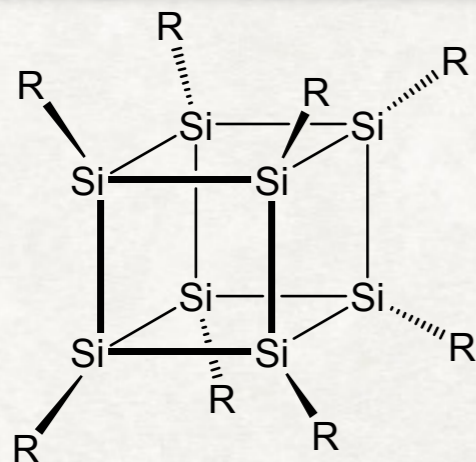
Si-Si単結合鎖は、C-CではなくむしろC=C $\pi$ 共役系に似ている。

紫外・可視吸収、発光、光電導、光分解、といった性質に反映される。



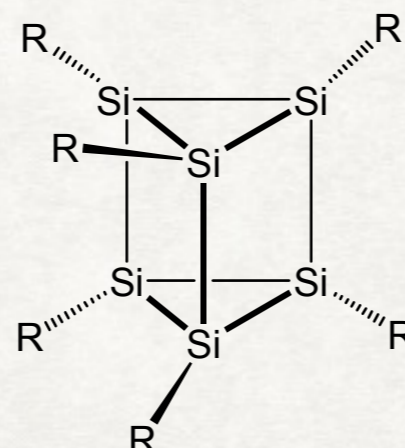
骨格に沿って非局在化した $\sigma$ 電子を持つことから、導電性高分子への応用が期待されている。

近年、おもしろい形のポリシランが続々と報告されている。



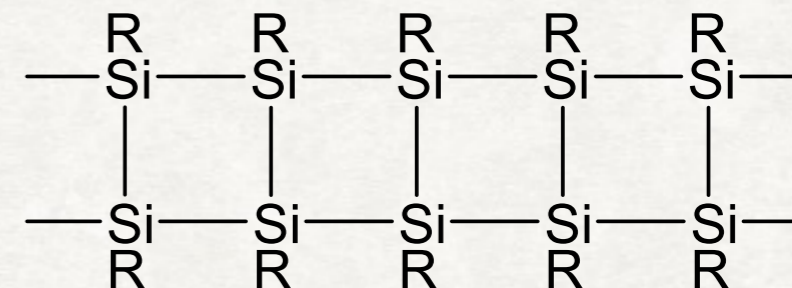
オクタシラキューバン

1988年 群馬大・松本先生ら



ヘキサシラプリズマン

1993年 東北大・  
櫻井先生・関口先生



ラダーポリシラン

1987年 群馬大・松本先生ら

# 日本の有機ケイ素化学者 Kipping賞受賞者



熊田 誠 先生  
「日本の有機ケイ素化学の父」  
1967年受賞



櫻井 英樹 先生  
1978年受賞



安藤 亘 先生  
1996年受賞



玉尾 皓平 先生  
2002年受賞



関口 章 先生  
2006年受賞



吉良 満夫 先生  
2012年受賞



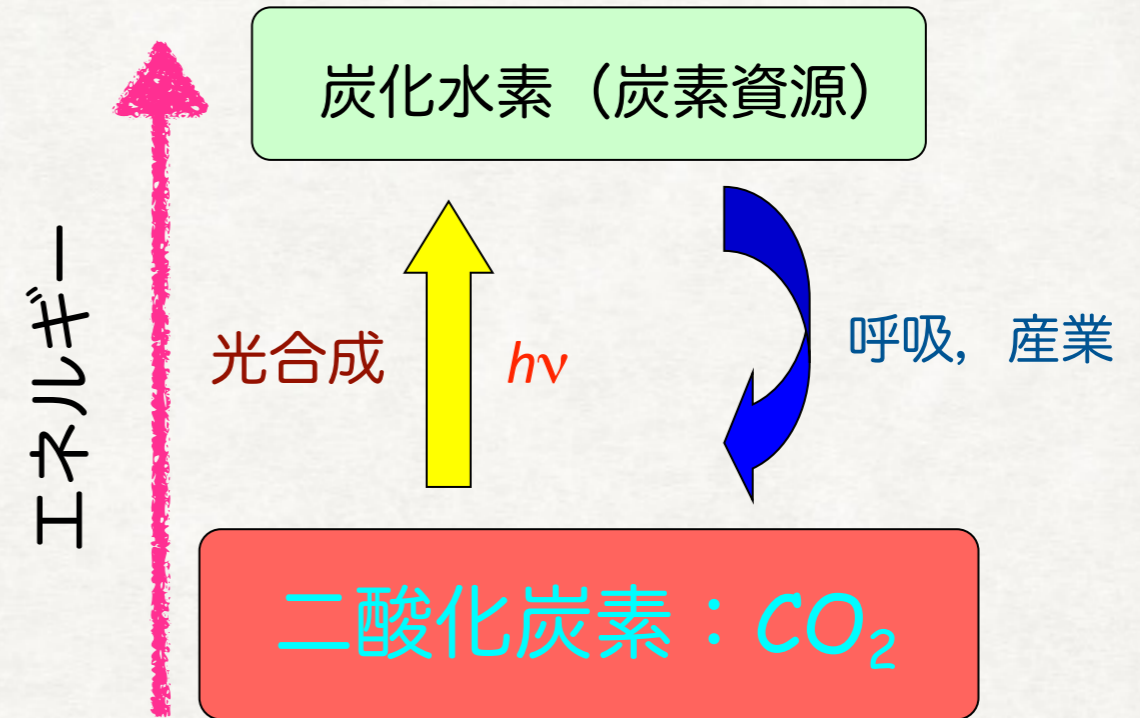
檜山 爲次郎 先生  
2018年受賞

## Kipping賞

米国化学会により、  
優れた有機ケイ素化学者  
に贈られる賞

# 資源問題に化学で挑む

## 太陽光によるCO<sub>2</sub>の資源化



身の回りのもの：ほとんどが石油を原料として作られている。

炭素資源問題：100年後に現在の文明を維持できるか？

太陽光によるCO<sub>2</sub>の資源化：化学者の挑戦

～草（植物）に勝てるか？～

# This Project

環境にある  
豊富な物質

二酸化炭素  $\text{CO}_2$   
窒素  $\text{N}_2$   
エチレン  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

を

生活に必要な  
資源物質

メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$   
アンモニア  $\text{NH}_3$   
エポキシ  $\text{H}_2\text{COCH}_2$

に変換する「高効率触媒」の開発  
は資源問題解決のための「急務」

触媒

ケイ素二価化学種を鍵とする  
新典型元素触媒創製

遷移金属元素触媒

Pt, Pd, Rh, Ni...

比較的優秀な触媒が  
いくつか報告されている

稀少元素・毒性が高い

典型元素触媒

Al, Si, P...

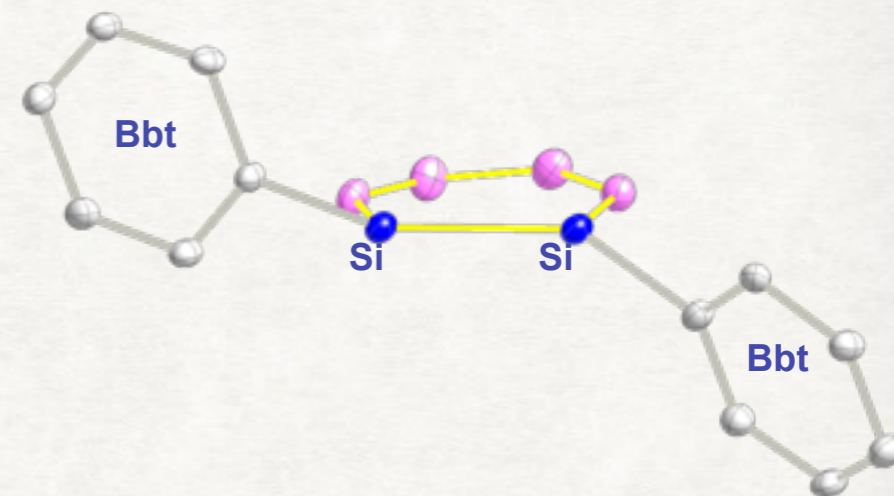
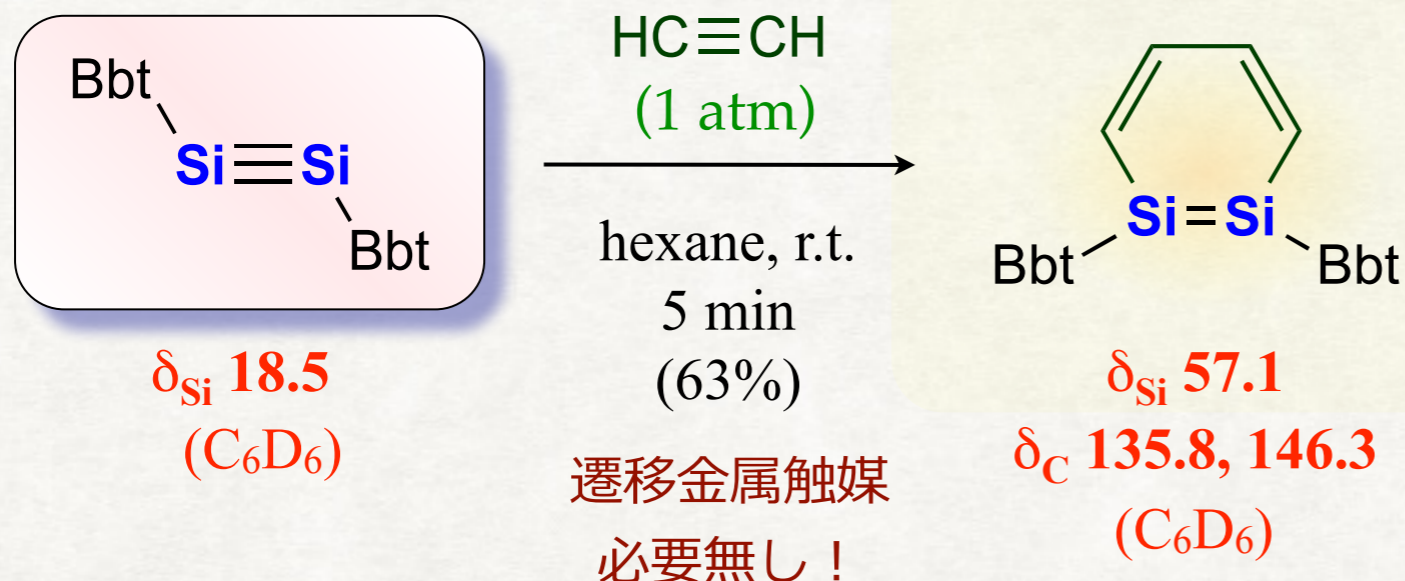
切望されているが、  
小分子変換触媒として  
開発例はない

豊富元素・低毒性

本研究課題

遷移金属を使わずに、  
資源物質を生み出せる  
典型元素触媒の開発

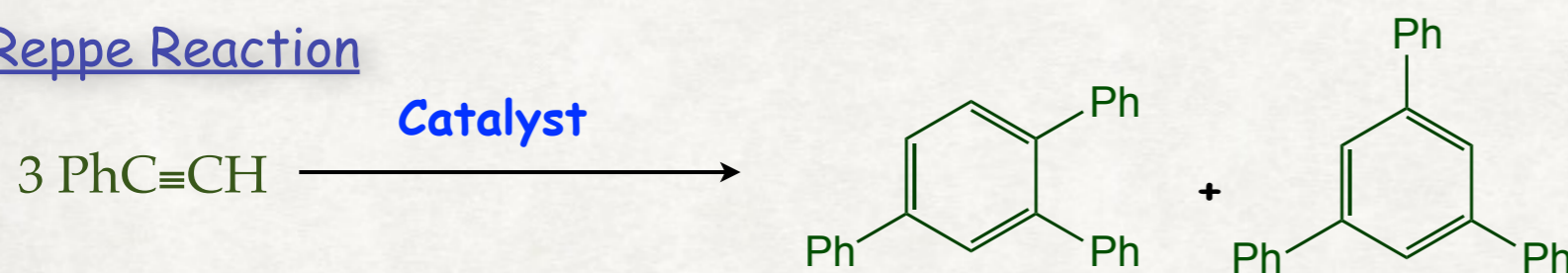
# 「ジシラベンゼン」 ベンゼンの炭素二つがケイ素！



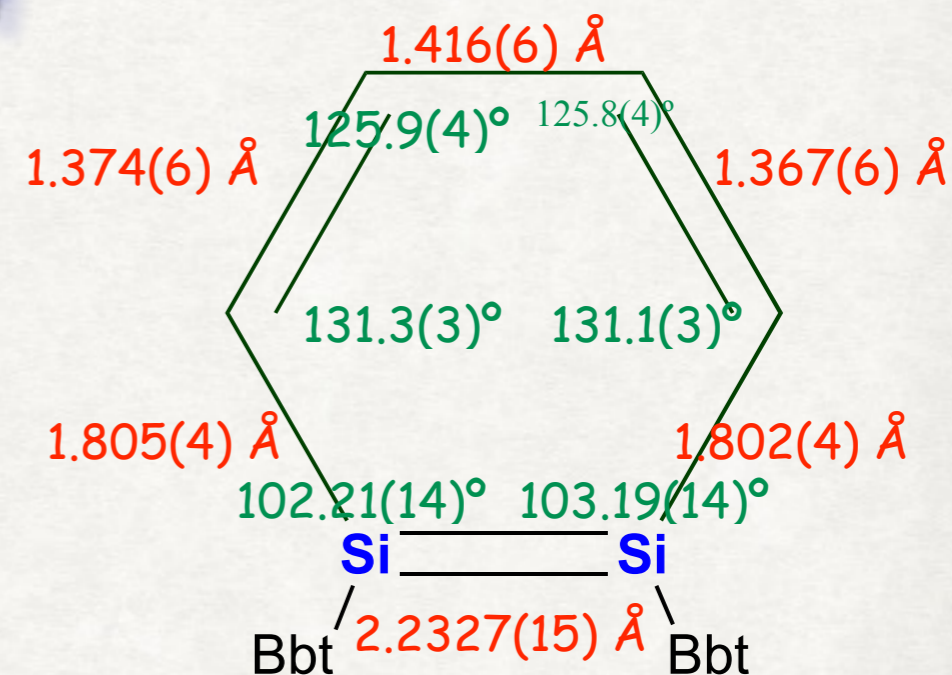
Han, J. S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9238.

新しい化合物→新しい反応  
→また新しい化合物

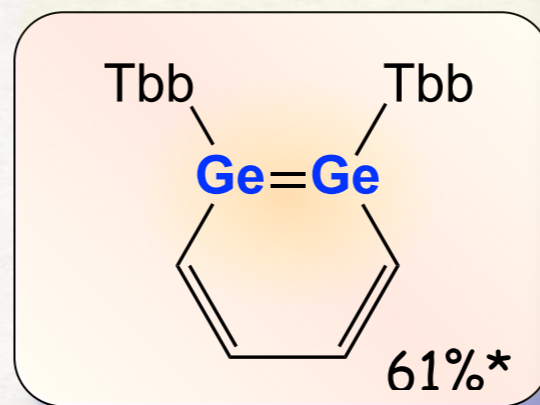
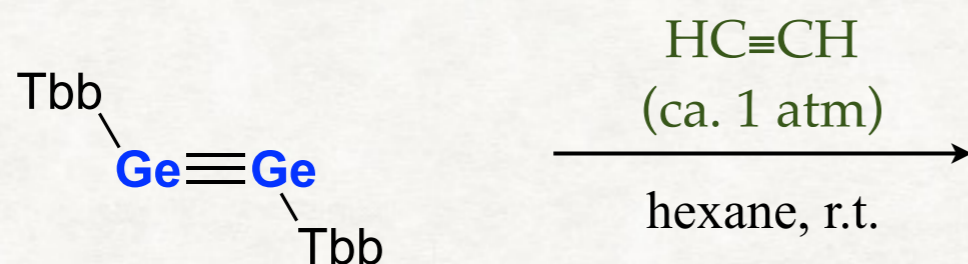
## Reppe Reaction



- |  |              |   |
|--|--------------|---|
| (1) CoBr <sub>2</sub> /Zn/ZnI <sub>2</sub>                         | 95 : 5 (99%) | G. Hilt <i>et al.</i> , <i>Chem. Commun.</i> <b>2005</b> , 1474.          |
| (2) RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O/N(i-Pr) <sub>2</sub> (Et) | 94 : 6 (98%) | H. Tanaka <i>et al.</i> , <i>Chem. Lett.</i> <b>2007</b> , 36, 998.       |
| (3) Ni(cod) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>                         | 99 : 1 (90%) | H. Guan <i>et al.</i> , <i>Org. Biomol. Chem.</i> <b>2013</b> , 11, 7653. |

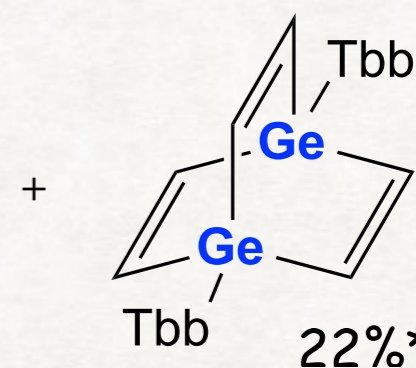


# 「ジゲルマベンゼン」 もっと高周期元素も！



61%\*

pale yellow crystals



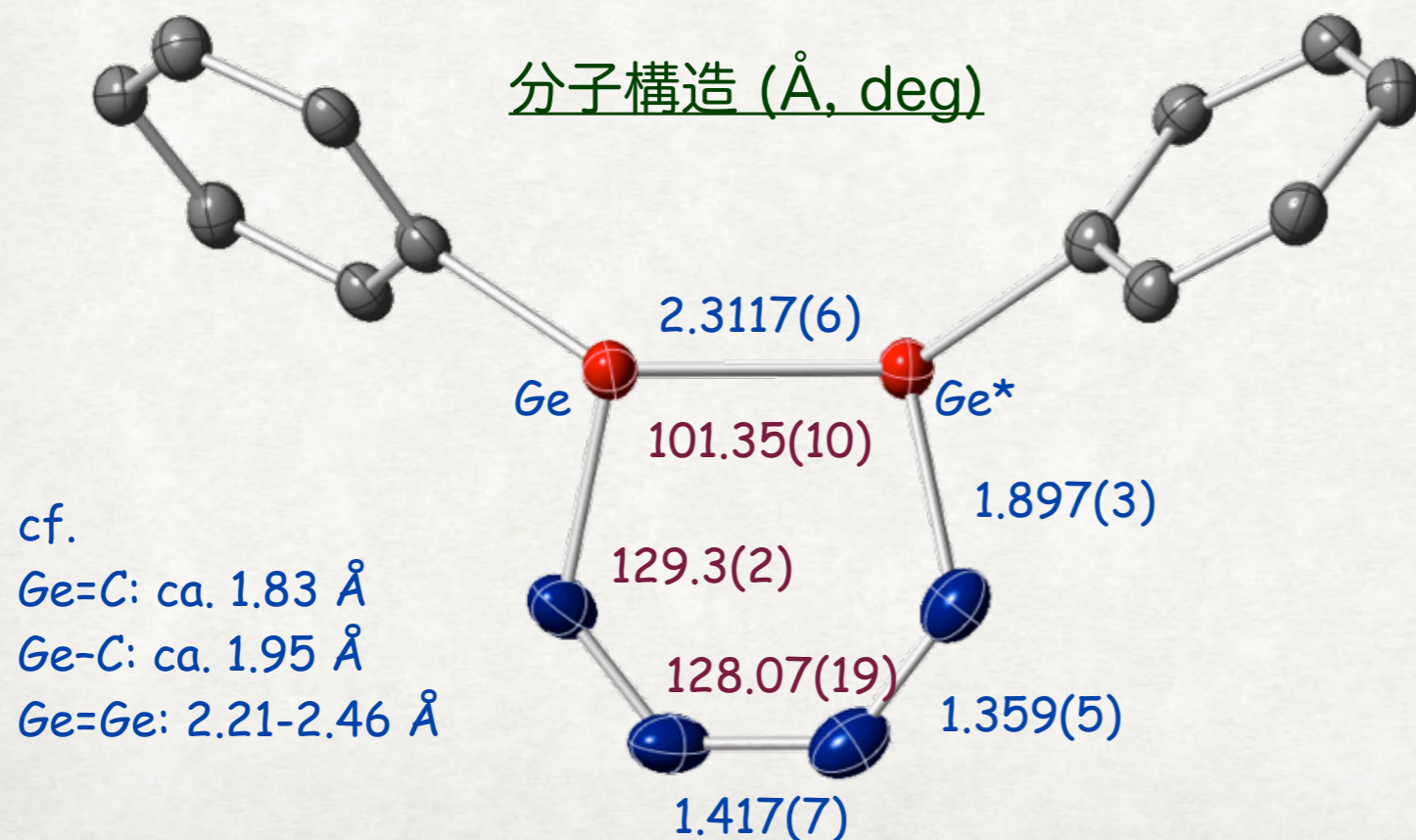
22%\*

colorless crystals

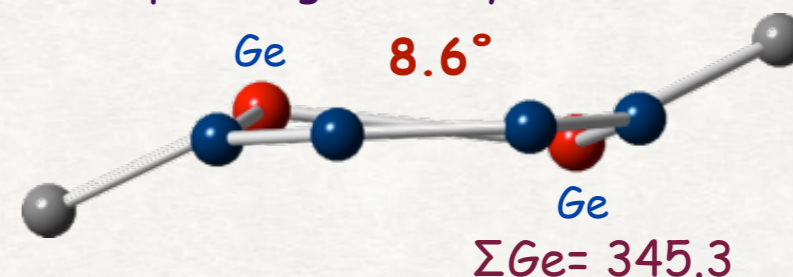
Organometallics, **2015**, 34, 2106-2109.

Bull. Chem. Soc. Jpn., **2016**, 89, 1375-1384.

分子構造 (Å, deg)

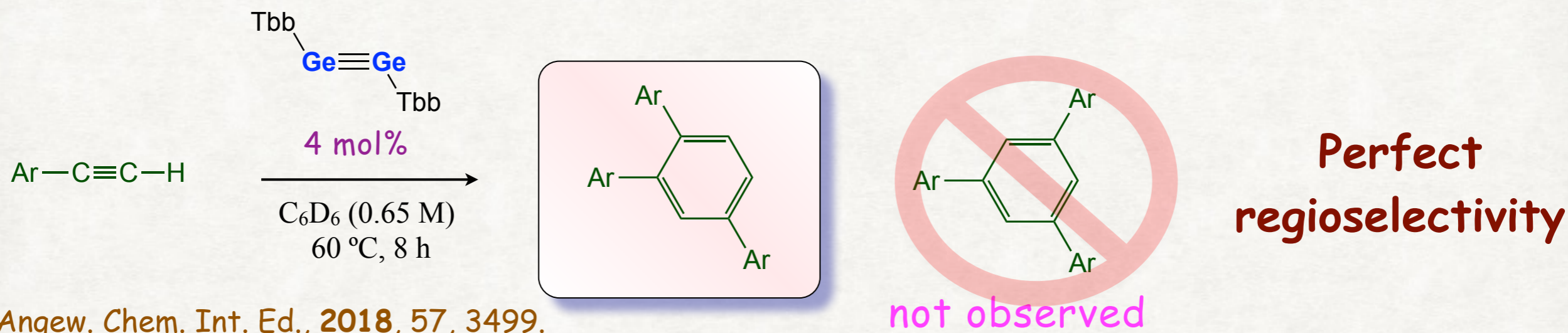


non planar geometry



芳香族化合物「ベンゼン」も、  
 炭素を高周期元素に替えたら  
 平面構造ではなくなります！  
 しかも、黄色い！

# 初めての典型元素のアセチレン三量化触媒



acetylenes

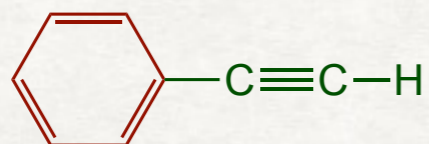


yield  
(isolated)

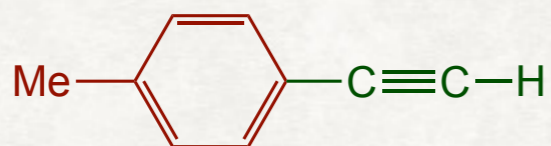
acetylenes



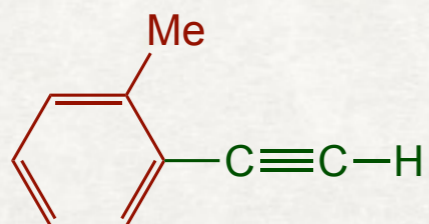
yield  
(isolated)



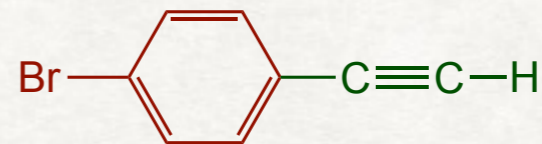
**84%**



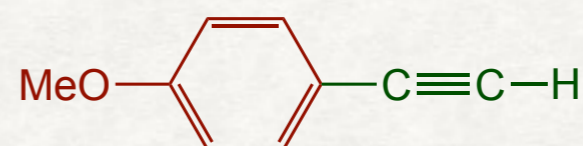
**95%**



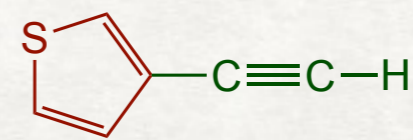
**84%**  
(48 h)



**92%**  
(48 h)

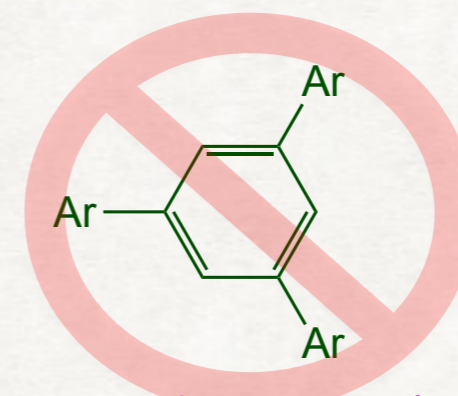
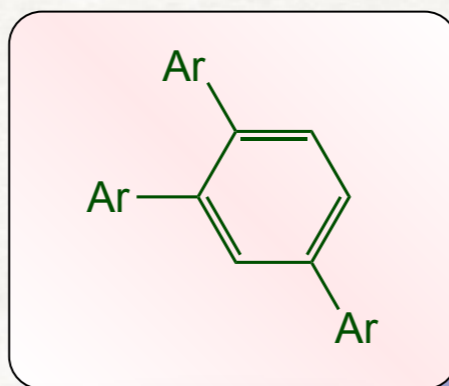
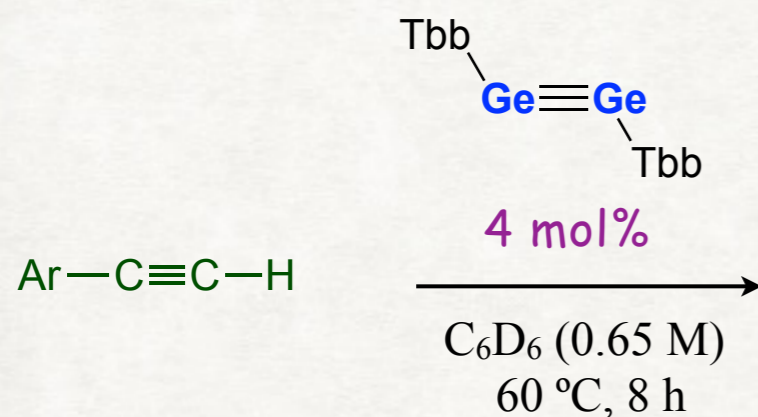


**92%**



**74%**  
(48 h)

# ChemStationで紹介されています(^^)v



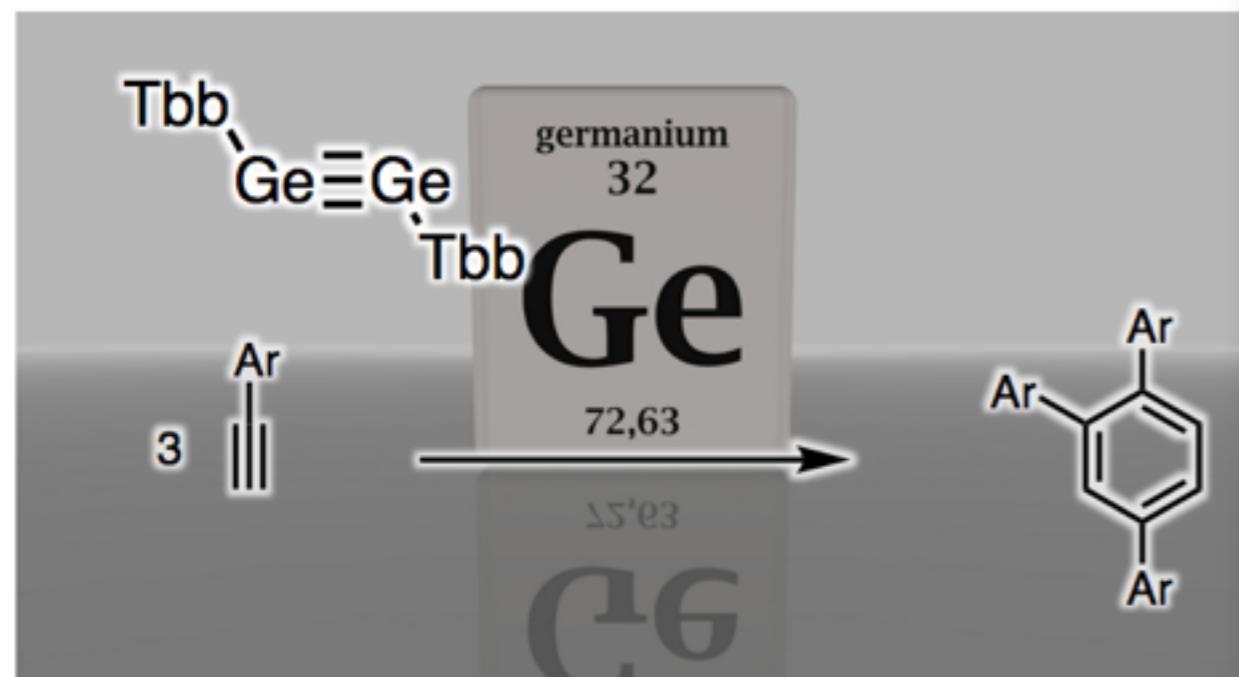
not observed

Perfect regioselectivity

化学者のつぶやき

## ゲルマニウム触媒でアルキンからベンゼンをつくる

2018/3/15 | 化学者のつぶやき, 論文 | 典型元素, 有機化学, 触媒 | コメント: 0 コメント | 投稿者: 山口 研究室



[Tweet](#)
[Share](#)
[G+1](#)
[B! Hatena](#)
[Pocket](#)
[RSS](#)
[feedly](#)
[Pin it](#)

ジゲルミンを触媒前駆体とするアリールアルキンの環化三量化反応が報告された。位置選択的に反応が進行し1,2,4-トリアリールベンゼンを高収率で与える。

Google

ゲルマニウム ベンゼン 触媒

すべて

画像

ショッピング

ニュース

動画

もっと

約 34,800 件 (0.38 秒)

## ゲルマニウム触媒でアルキンからベンゼンをつくる

<https://www.chem-station.com/blog/2018/03/digermmyne.html>

2018/03/15 - ジゲルミンを触媒前駆体とするアリールアルキンの環化三量的に反応が進行し1,2,4-トリアリールベンゼンを高収率で与える。

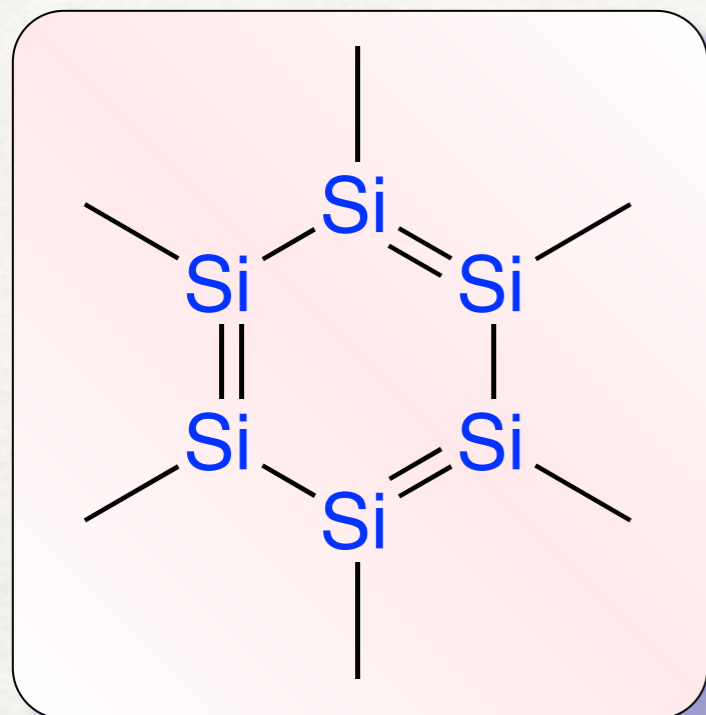
## 「ゲルマニウム化合物」を触媒としたアリールアセチレン類

<https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/180227/>

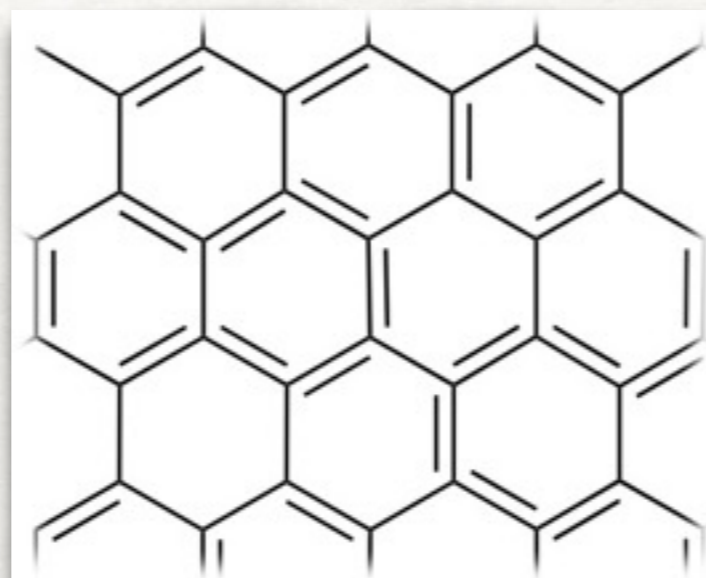
2018/02/27 - ゲルマニウム化合物」を触媒としたアリールアセチレン類 ... 本研究では、ベンゼン中60°Cという比較的温和な条件において、4 m ... して働くことで、様々なアリールアセチレンの環化三 ...

# 機能の宝庫：新物質創製研究

新しい化合物を創りださなくては、  
新しい機能なんて生まれない！



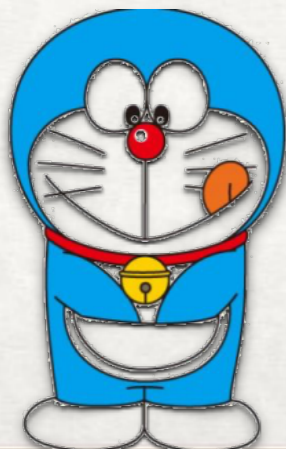
未踏分子



グラフェン  
(グラファイト：黒鉛)



Si-グラフェン  
(シリセン)  
夢化合物？！



世界で一つだけの、自分だけの、  
「夢化合物」を創ってみませんか？！

# 新しい物質を創り出すために必要なのは



好奇心



アイディア



忍耐力

論文1報より100人の友  
(京大名誉教授・玉尾皓平先生)

夢



仲間



# まとめ：化学の役割

古代からの永遠のテーマ  
「生命とは何か」

生命維持

医薬・治療・文明

生命の根源

“元素”・学問・文化

すべて「科学」

化学は、生活にもっとも密着した学問分野  
化学は、社会活動にもっとも重要な学問分野  
化学は、国力を支えるもっとも重要な技術

いつか、必ずわかること

分かったとき、  
社会の中で、どうやってあなたの「若い力」を活かすか  
社会からの要請に、的確な解を迅速に導く力

「何故」に答える基礎学問  
「理学」が絶対に必要不可欠

基礎知識って大切！