ク リ ー ン な 有 機 合 成

——電気エネルギーの直接利用——

鳥 居 滋 Sigeru TORII

岡山大学工学部工業化学教室

公害をなくすることは、一つの社会通念として定着しつつある。今日では、化学薬品の集積が公害的存在としてみなされがちなため、このような因果なものと係わり合う化学工業、とりわけ有機化学工業は、いささか 21 世紀の怨念にとりつかれた観がなくもない。

一方、加工工業立国としての我国は、化学工業素材、工業薬品、化成品の生産を根絶させて身を立ててゆけるわけでもない。むしろ、クリーンな新合成技術を基盤とするファインケミカルズの生産技術とその体制を整備することが急務であるといえよう。したがって、ファインケミカルズの生産技術の無公害化、省エネルギー化、省資源化を計ることは、現代に生きる化学者に課せられた宿命的課題である。しかし、この目標にかなった、取って置きの秘法が用意されているわけでもない。

現行の生産技術を抜本的にクリーンなものへと転換するためには、化学的変換に際して各種エネルギーを直接利用する方法が望ましい。反応助剤に用いる化学薬品、酸、アルカリのような後処理剤の化学量論的な使用や工業用水の無制限な使用は、ともに化学工業製品の競争力を致命的に低下させる要因となる。

1970 年を境に、化学工業と生活環境との関係が直視され、産業廃棄物に対する法的規制とともに、それぞれの企業体でも、公害防止のための排水処理、廃棄ガス中の脱硫、脱硝などの処理施設が設けられるようになってきた。次の課題として、現在稼働中の製造工程に活用されている化学反応技術の抜本的な無公害化、省エネルギー化、省資源化という時代の要請に応える技術が本格的

に追求され、実質化されねばならない。

電気エネルギーを有機合成反応に利用する有機電解合成法は、上述のような背景のもとに注視されるようになった。電解法が有機合成に導入され始めたのはごく最近のことで、これまでに企業化されたものは数少なく、化学工業界、あるいは一般の有機合成化学者の間でも、その可能性が充分認識されているとはいいがたい。したがって、本稿では、現在ファインケミカルズの製造に利用されている合成法が、どのように電解法に取って代わりつつあるかを具体的に例示するとともに、その中でクリーンな反応技術の一つとしての電解法の開発とその導入に当たっての問題点について 2, 3 触れてみたい。

ジアルキルチウラムジスルフィドの製造⁽¹⁾

ジアルキルチウラムジスルフィド(1)は、果樹の防除剤として⁽²⁾、またゴムの加硫促進剤として⁽³⁾利用されており、その合成は、苛性ソーダ水溶液中でジアルキルアミンと二硫化炭素を反応させて、相当するジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウム(2)をいったん調製し、次いで室温以下に保ちながら硫酸-過酸化水素を加えつつ、中和と同時にジチオカルバミン酸を酸化することにより

図 1 二液層電解槽

行なわれている。この際、苛性ソーダ、過酸化水素、硫酸などが量論的に使われ、また反応工程、製品の洗浄などに工業用水が多量必要とされる⁽⁴⁾。

さて、(1)の生成は(2)の1電子酸化で生ずるチルラジカルを経由する二量化反応である。したがって、明らかにこの反応工程は電解法に代わりうる可能性がある。もし、それができれば、過酸化水素はたちまち不用となろう。また、(2)を作るときに用いた苛性ソーダが不用になれば、中和剤である硫酸も必要なくなる。

ちなみに、水に過剰のジアルキルアミンと二硫化炭素を加えてかきまぜると、しばらくして透明な水溶液ができあがる。このとき、水溶性のジアルキルジチオカルバミン酸ジアルキルアンモニウム塩(3)ができており⁽⁵⁾、

水を蒸発させれば(3)が結晶として単離できる。このように水溶性のアンモニウム塩ができれば、水溶液での電解が可能となり、苛性ソーダ、硫酸はもはや必要ではなくなる。

ところで、上述のように(1)が(3)の電解で合成可能になったとしても、これで工業的生産技術が確立したことを意味するわけではなく、さらに工程短縮、装置の簡単化、連続的製造法などへの技術的改良を行なう努力が必要である。たとえば、生成物を自然に反応系外へ移動させることができれば、一層都合が良い。この問題は、図1に示したように、電解槽の下部に抽出溶媒となる塩化メチレンか、二硫化炭素のような比重の大きい抽出効果のある溶媒をあらかじめ注入し、上層部の水層で電解

表 1 テトラアルキルチウムジスルフィド(1)の二液層電解液を用いる直接合成

実験	R ₂ NH	溶媒	電極	収率(%)
1	Me	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O	Pt	99
2	Me	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O	C	76
3	Et	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O	Pt	99
4	Et	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O	C	99
5	Pr	CS ₂ -H ₂ O	Pt	96
6	Bu	CS ₂ -H ₂ O	Pt	86

を行なうことで解決する。この結果、消費された分だけジアルキルアミンと二硫化炭素を随時追加して(3)を供給すれば、電解生成物(1)は下層の溶媒につぎつぎと溶け込むため、適当な濃度に達したときに抽出溶媒を取り出し、溜去すれば(1)が入手できる。表1に、上述の二層系での電解法によってジアルキルアミンと二硫化炭素から(1)を直接合成したときの収率を示した。また、この反応の電流効率は95%以上である。

以上述べたように、電解法は従来の反応剤依存型の製造法に比べて、反応剤の撤去、反応工程の短縮、反応装置の簡単化、密閉化とともに、連続操作も可能であり、かつ工業用水の使用は激減するなど、冒頭で述べた無公害、省エネルギー、省資源の志向によく適合するものであることがわかる。

ところで、(1)の合成に電解法を導入しようとする先駆的な試みは30年ほど前にあった⁽⁶⁾。当時は、(2)の水溶液を50~60℃に加熱して、16Vの交流電源に接続した白金電極を用いて電解する方法を用いている。(1)がアルカリに比較的安定であることから、この方法では電解槽内に苛性ソーダが蓄積する方向に電解が進められ、これは(2)を作るために再利用される。この方法における電流効率は13%程度である。この技術には、(1)が水に溶けにくいことと、電極への吸着が起こることとを回避するため、熱湯中で交流電解することが考案されている。

ちなみに、(2)の水溶液に白金電極を挿入し、室温下、端子電圧2~3Vで直流電解を行なうと、電解の開始時には80mA/cm²の電流が流れていたものが、10分後には24mA/cm²に低下し、陽極上に被膜が生じ、さらに電解を続けると、被膜が成長して淡黄色の固体の付着が認められるようになる。1時間経過すると、一部剥離した結晶が反応器槽内を舞い始め、電流はほとんど流れなくなる。これ以上電解が進行しなくなったときに生成物を抽出分離すると、(1)が39%の収率で得られる。し

表 2 一液層電解を用いるテトラアルキルチウラムジスルフィドの直接合成

実験	R ₂ NH	溶媒	F/mol	収率(%)
1	Me	MeCN	1.05	79
2	Et	MeCN	1.05	99
3	Et	DMF	1.03	99
4	Pr	DMF	1.01	99
5	Bu	DMF	1.01	100

かし、このようなまったく工夫のない電解法は実用に供することはできない。

他方、均一層系での直流電解による直接合成についても、工夫すれば連続または回分式のいずれかの電解法の導入は可能であり、能率よく(1)を直接合成することができる。すなわち、アセトニトリルまたはジメチルホルムアミド(DMF)など、(1)を容易に溶かす溶媒を選び、これに等量のジアルキルアミンと二硫化炭素を溶解し、さらに支持塩として過塩素酸テトラエチルアンモニウムを少量加えて電解すると、表2にみられるように、(1)が好収率で得られる。

以上述べたように、ジアルキルアミンと二硫化炭素から(1)を直接合成する能率のよい電解合成法は幾通りもありうるわけである。

N, N-ジアルキルベンゾチアゾリルスルフェンアミド⁽⁷⁾

ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(6)は、ゴムの加硫促進剤の一つとして量産されている。(6)は工業的には、2-メルカプトベンゾチアゾール(7)のナトリウム塩(4)とアルキルアミンに次亜塩素酸ナトリウムを作用させて作った(5)との反応を利用して製造されている⁽⁸⁾。この合成工程に電解法を導入して無公害化する方法も興味深い。

表 3 各種アミンを用いるスルフェンアミド(6)の電解合成

実験	アミン	電 極	収率(%)
1		Pt	97
2		Sus 27	92
3	<i>tert</i> -Bu-NH ₂	Sus 27	90
4	<i>n</i> -Pr-NH ₂	Sus 27	98
5		Sus 27	92
6		Sus 27	96
7	Et ₂ NH	Sus 27	80
8	<i>n</i> -Bu ₂ NH	Sus 27	89

2-ベンゾチアゾール(7)を2電子酸化すると、ジベンゾチアジルスルフィド(8)が生成する⁽⁹⁾。しかし、これまでに、電解酸化により S-N 結合を作った報告はない。DMF に(7)とアルキルアミンとを等モルずつ加え、室温下、端子電圧を2V に保って電解すると、(6)が定量的に生成する。一方、ジスルフィド(8)と約3倍当量のアミンとを DMF に溶かして同様に電解しても、やはり(6)が定量的に生成する。これらの結果を表3にまとめて示した。(7)から(8)が生成する過程を反応途中での抜き取りで調べると、図2のようになる。すなわち、(7)の電解が始まると、徐々に(8)が増加し、(7)が70%程度(8)に変わったところから、次の反応が起こり、(6)が生成し始める。その結果、最終段階では(7)はもちろん、(8)も完全に(6)に変わってしまう。こうして、ここでも製造工程からの反応剤除去に成功しており、工程も簡単化される。なお、(8)→(6)の変換の電流効率は80~85% である。

ついでながら、(8)→(6)の電解合成における可能な

図 2 ベンゾチアゾール(7)からのスルフェンアミド(6)の直接合成
○: (7), ■: (8), ●: (6)

反応機構の概要を次に示しておこう。(8)の1電子酸化で生じたカチオンラジカル(9)は、いったんチールラジカルとチールカチオン(10)とに分かれたのち、チールラジカルがさらに1電子酸化を受けて結局(10)が生成する。次いで、アミンが求核的に(10)を攻撃していったん(11)となり、プロトン脱離の結果(6)を与えるものと考えられる。もちろん、アミンが(9)へ求核的に攻撃して(11)が生成することも考えられる。

フルフリルアルコール(12)の電解アルコキシ化

化学構造が比較的簡単なチウラムジスルフィド(1)やスルフェンアミド(6)の製造に電解法を導入して、製造工程の無公害化、省資源化、工程短縮化などの技術改革を行なう可能性について述べてきたが、一方で、低廉な

素材化学品から付加価値の高い複雑な構造を有するファインケミカルズを合成するに際し、精密反応技術の一方法として、化合物の官能基修飾に電解法を巧みに導入することもまた重要である。さらに、これまで合成法が複雑で、しかも反応工程も長く、高価な特殊薬品を多量使用するために敬遠されていた有用合成中間体が、電解法の適用により容易に入手できる可能性も無視できない。これから紹介する(12)の電解生成物は、上述の意味で一つの新しい可能性を示唆するものと思われる。

さて、かなり昔から、フラン類の陽極酸化が試みられているが、実用化の域に達したものは数少ない。たとえば、(12)の電解アルコキシ化は60~70%の収率で進行することが報告されているが⁽¹⁰⁾、簡便な合成技術としては利用されておらず、実際には、-20~-40℃のメタノールに(12)を溶かし、これに注意深く臭素を滴下して(13)を作るという合成法が採用されている⁽¹¹⁾。これに対し、最近アルコール中での(12)の電解酸化の全貌が究明され、工業的な製造方法として確立されている⁽¹²⁾。すなわち、(12)をメタノール中で電解酸化する場合に、電流密度を規制すると、(13)か(14)のいずれかをそれぞれ高収率で簡単に合成できることが明らかになったのである。

電解槽から時間を区切って電解液を抜き取り、その組成分析を行なった結果、図3、4に示したように、消費した電気量と電解液中の(12)、(13)、(14)の組成変化の様子が一目瞭然となった。つまり、図3のように電流密度を0.02 A/cm²に保って電解を行ない、2.1 F/molの

図 3 (12)の生成物選択的電解
 ■ : (12), ▲ : (13), ● : (14)
 電流密度 0.02 A/cm²

電気量を通ずると生成物はすべて(13)になる。一方、図4に示すように電流密度を 0.2 A/cm² に保って電解を行なうと、(12)→(13)の変換がかなり進んだところで(13)→(14)への変換も競争的に起こるために、(13)だけを単離することはもはや困難となり、生成物選択性が失われてしまう。

図 4 (12)の非選択電解
 ■ : (12), ▲ : (13), ● : (14)
 電流密度 0.20 A/cm²

以上の実験例から明らかなように、定電流電解法で電流密度規制を行なえば、(13)、(14)のいずれかを選択的に入手することができる。また、(12)→(14)の電解で支持塩を過塩素酸リチウムから臭化アンモニウムに変えると、トランス体の(14)だけが生成する。これは、臭素ラジカルの触媒作用によるものと考えられる。

以上のように、(13)の簡便な合成法が確立したことは、(15)から 2 H ピラン-3(6H)-オン(16)への道を開くものであり、その結果、これまでコウジ酸またはその関連物質から合成されていた甘味フレーバーであるマルトールは、(5)に触媒量の過塩素酸を作用させて環拡大を行ない、つづいて過酸化水素によるエポキシ化と硫酸を用いる異性化処理を含む新合成ルート(16)→(17)→(18)を経由して工業的に入手できるようになった⁽¹³⁾。

また、(14)はマイケル反応の受容体として活用できる。すなわち、(14)にアセト酢酸メチルをマイケル付加して生ずる(19)からは、炭酸カリウムを反応助剤に用いてア

ルキル化を行なうことにより、(20)を簡便に入手できる。さらに、入手容易で、かつ低廉な反応助剤を用いて(20)→(21)→(22)→(23)の変換も可能である。この合成ルートにより、著名な香料基材であるジャスモン酸メチル、デヒドロジャスモン酸メチルなどが実用的に合成できるようになった⁽¹⁴⁾。

電解反応設計についての考え方

電解法を化学反応技術として導入する問題を一般的に論ずるに先だち、2, 3の実例をあげて電解法の適用のされ方を詳述した。ここでは、電解反応設計の基本的な考え方について、私見を述べてみたい。

電解反応の特徴は、電極近傍での電子の授受により反応が始まるところにある。しかし、だからといって電極への吸着が電解で生じた活性反応種の運命を決めてしまう事例は、むしろ少ない。かえって、活性反応種が置かれている電極近傍の微視的環境、たとえば溶媒、支持塩、添加物など、外部から作用する因子と基質の化学構造に由来する性質などが、電解されやすさ(酸化電位)、電解を受ける反応位置、最終生成物などと密接に関連するものと考えられる。

電解反応の素性の良否を判断するには、反応生成物に注目して、適用された電解条件で生成物選択性があるかどうかをみればよい。だが、適用された電解条件が最適なものであるか否かについても留意する必要がある。一般に、特定の化合物ばかりが生ずる反応は、それぞれの基質ごとに、また生成物ごとに固有の電解条件が存在するので、一律にまた単純に論ずるわけにはゆかない。要するに、電解法の導入の鍵は、目的に合致した電解条件をいかにして探り出すかにある。

探りの入れ方について参考となる一つの考え方については、筆者の解説がある⁽¹⁵⁾。そこでは、有機カルボン酸

の電解酸化脱炭酸反応を中心に、1電子酸化で生ずるラジカル種や2電子酸化で生ずるカチオン種を、同じ基質についてそれぞれ選択的に生じさせる電解条件があることを実際に明らかにするとともに、ラジカルやカチオンが生じやすい電解条件の設定法、つまり研究の進め方について述べている。

たとえば、表4に示したように、電解酸化で生ずる活性反応種(ラジカル、カチオン、ラジカルカチオン、ビカチオン)は、電極材料の影響よりむしろ電解溶媒、支持塩、共存する陽、陰イオンの種類などの影響のほうが顕著である。溶媒群と反応タイプとの関係は図5に示した。水(W)、プロトン性溶媒(P)、非プロトン性極性溶媒(DA)、DA-P、DA-W、P-Wなどの混合溶媒を含む溶媒群、惹起する反応の種類、これに関係深い活性反応種などの相互の関係が図解されている。たとえば、カチオンが生じやすい条件といえども、求核的置換反応、転位反応、プロトン脱離などが選択的に起こる場合があり、それぞれ水酸基またはアセトキシ基の導入⁽¹⁶⁾、環拡大物の生成⁽¹⁷⁾、オレフィン類⁽¹⁸⁾の生成反応として利用できる。

フルフリルアルコール(12)の電解の例で示したように、基質の電解で生ずる一次成積体と二次成積体とが、電解条件の選び方によって区別して合成できる場合、すなわち電流密度規制で段階的に電解を進行させることができる場合と、たとえば図2に示したように一次成積体かかなりの濃度に達すると、次の二次成積体を与える電解が競争的に進むために、そのままでは一次成積体のみを取り出し難い場合とがある。

後者の場合、基質と一次成積体との酸化電位の差が小さいために区別がつけ難いものと考えられる。このような場合に電解法を適用するには、反応装置や電解系を工夫する必要がある。基本的には一次成積体を電解反応系

図5 電解溶媒、活性反応種、主要生成物の関係

表4 電解脱炭酸の反応条件、活性反応種、反応タイプの関連

反応タイプ	活性反応種	電極	支持電解質および溶媒
Kolbe Coupling	R [•]	Pt (C)	KOH-H ₂ O-MeOH (AcOH)
Substitution	R ⁺	C (Pt)	MeONa-MeOH Et ₃ N-MeOH AcONa-AcOH Et ₃ N- <i>t</i> -BuOH-AcOH
Rearrangement	R ⁺	Pt (C)	Et ₃ -MeOH (or AcOH, MeCN)
Olefin	R ⁺	C (Pt) Pt	Et ₃ N-Py-H ₂ O Ammonium Salt-MeOH

から除外することで解決する。(1)の合成で、二液層電解法を採用したのもこのためである。

次の例にみられるように、 α -メチレン- γ -ラクトン(25)のような生理活性が期待できる官能基(このものは出発物質より一層酸化されやすく、また二重結合の異性化も起こしやすい)を電解法で合成しようとする場合、やはり一次生成物を連続的に反応系から抽出除去する必要がある。このとき、電解水溶液の上層部にベンゼン-エーテル混合溶媒を置くと、おのずから電解生成物がベンゼン-エーテル層へ移る。したがって、電解終了点上層の有機層を分ち、溶媒を溜去すれば目的物が入手できるわけである⁽¹⁹⁾。生成物は表5に示した。実は、(25)の電解合成の当初の目的は(26)を(25)へ誘導すること

にあった。ところが、一級カルボン酸(26)の酸化電位が高く、生成物までも二次的な電解にかかるため、収率は20~35%程度であった。そこで、上記のようにスルフィド基とカルボン酸基の組み合わせを考え、イオウ原子の1電子酸化を引き金として脱炭酸を誘発させることにより、より低電位で二重結合を作る工夫をして、これと前述の連続的抽出法とを組み合わせた結果、(25)を70~92%の収率で入手できるようになったのである。

*

電解反応の制御の方法は多様で、これまで紹介したものは、その氷山の一角にすぎない。一般に、電解電位規制を外から行なういわゆる定電位電解法は制約が多く、必ずしも実際的ではない。したがって、定電流電解を行なうときの制御法に関心がもたれる。本稿で紹介した電解反応は、基本的には定電流電解法に準拠しており、しかも自己制御の性格の強い反応である。すなわち、溶媒、支持塩、電極、添加物などの組み合わせによって決まる反応系固有の電位で制御しようとするものである。また、電解系固有の酸化電位が高い系では、電流密度規制により、競合する反応を酸化電位の低いものから順に制御し

表5 電解法によるエキソメチレン- γ -ラクトンの合成

実験	基質	電流密度 (A/cm ²)	生成物	収率 (%)
1		0.04		73
2		0.04		92
3		0.03		77

ている。生成物選択性という観点からみれば、電解溶液および装置の工夫、隔膜の使用などにより、一層きめこまかい制御も可能である。一方、基質の官能基の修飾を工夫することも、特定の電解反応を惹起させるために必要なことであろう。

この小論の目的は、電気エネルギーの直接利用により、これまでの工業的手法がクリーンな技術に変わりつつある断片を紹介するとともに、その技術開発に底流する考え方的一端を解説することにあった。充分その意を得たものにならなかったことは筆者の不出来としてお許しいただきたい。最後に、有機工業化学諸分野への電解法導入のための執拗な努力が一層活発に続けられることを期待して、筆を擱くこととする。

文 献

- 1) S. Torii, K. Misima & H. Tanaka: 日化第 36 春季年会講演予稿集II, 610 (1977).
- 2) F. Mailath, F. Medve & M. Jozsef: *Acta Pharm. Hung.*, 44, 71 (1974); *Chem. Abstr.*, 81, 115,713 (1974).
- 3) T. Azami & I. Yamatsu: *Nippon Gomu Kyokashi*, 37, 413 (1964).
- 4) たとえば M. W. Harman: U. S. Pat., 2,520,280: *Chem. Abstr.*, 44, p.10734 (1950).
- 5) H. S. Adamus & L. Meuser: U. S. Pat., 1,782,111

- (1930).
- 6) J. A. Gardner : U. S. Pat., 2, 385, 410 (1945).
 - 7) S. Torii, M. Ukida & H. Tanaka : 日化第 36 回春季年会講演予稿集 II, 610 (1977).
 - 8) E. L. Carr, G. E. P. Smith, Jr. & G. Alliger : *J. Org. Chem.*, 14, 921 (1949).
 - 9) H. Berge, H. Millat & B. Strübing : *Z. Chem.*, 15, 37 (1975).
 - 10) P. Nedenskov, N. Elming, J. T. Nielsen & N. Clauson-Kaas : *Acta Chem. Scand.*, 9, 17 (1955).
 - 11) O. Achmatowicz, Jr., P. Bukowski, B. Szechner, Z. Zwierzchowska & A. Zamojski : *Tetrahedron*, 27, 1973 (1971).
 - 12) H. Tanaka, Y. Kobayasi & S. Torii : *J. Org. Chem.*, 41, 3482 (1976).
 - 13) S. Torii, H. Tanaka, T. Anoda & Y. Simizu : *Chem. Lett.*, 1976, 495.
 - 14) S. Torii, H. Tanaka & Y. Kobayasi : *J. Org. Chem.*, in contribution.
 - 15) 鳥居 滋 : 有機合成化学協会誌, 32, 161 (1974).
 - 16) S. Torii & T. Okamoto : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 771 (1976).
 - 17) S. Torii, T. Kudai & T. Okamoto : 第 19 回テルベン討論会要旨集, p. 24 (1975).
 - 18) S. Torii, T. Okamoto & H. Tanaka : *J. Org. Chem.*, 39, 2486 (1974).
 - 19) S. Torii, T. Okamoto & T. Oida : *Chem. Lett.*, in contribution.

<プロフィール>

岡部 昭二 (Akitsugu Okabe) 昭和 2 年 10 月 15 日生<略歴>昭和 27 年名古屋大学理学部化学科卒業/41 年滋賀大学経済短期大学部講師/46 年同助教授/51 年同教授, 現在にいたる<研究テーマと抱負>ニトロソアミン前駆物質の食品中の分布調査など<趣味>テニス(戦後弱い時代のインターハイ選手), 計算(17 歳の折 $\sqrt{2}$ を 222 桁まで求めた。当時の世界記録は英国のコルビルの 111 桁で, その桁までは数値は一致した), 将棋

長 哲 郎 (Tetsuo Osa) 昭和 7 年 8 月 6 日生<略歴>昭和 30 年東京大学工学部応用化学科卒業/以後, 同修士課程終了後, 北海道炭礦汽船石炭化学研究所で石炭化学の研究に専事。38 年より東京大学工学部講師・助教授(工業化学科)を経て, 49 年東北大学薬学部教授, 現在にいたる<研究テーマと抱負>化学修飾電極の化学と応用, 酸素, 二酸化炭素の活性化と反応性, 酵素モデルのデザイン, 環境化学など。薬学と工学との境界領域を工業物理化学的観点より研究

甲斐 英則 (Hidenori Kai) 昭和 17 年 4 月 10 日生<略歴>昭和 42 年名古屋大学大学院農学研究科博士課程中退/同年同大学農学部助手, 現在にいたる。農学博士<研究テーマと抱負>カイコ休眠ホルモンの作用機構, カイコ卵の休眠生理。休眠の特殊性とともに, その特殊性が昆虫発育制御機構の中にどう組みこまれるかを知らたいと思っています<趣味>ボールを使うスポーツ, 戦国時代から明治維新までの歴史

川口桂三郎 (Keizaburo Kawaguchi) 大正 3 年 3 月 31 日生<略歴>昭和 13 年京都大学農学部農林化学科卒業/同年同学部助手/15 年大原農業研究所研究員/20 年京都大学助教授を経て, 後同教授/52 年定年退官

坂部貴和子 (Kiwako Sakabe) 昭和 12 年 11 月 27 日生<略歴>昭和 35 年愛知教育大学教育学部理科卒業/36 年名古屋大学大学院理学研究科(生物化学専攻; 博士課程では故岡崎教授とともに DNA 複製機構について研究)/41 年同大学助手, 43 年よりインシュリンの X 線結晶構造解析にテーマをかえて研究を続け, 46 年退職。以後も研究生として研究を続け, 現在にいたる。この間, 48 年~50 年日本学術振興会英国派遣研究員としてオックスフォード大学 D. C. Hodgkin 教授のもとに留学<研究テーマと抱負>在オックスフォード中, 日本におけるこの分野の遅れを痛感し, 帰国後, もっとばら基礎作りに協力, 蛋白質 X 線結晶解析は蛋白質の精製, 結晶化, 解析, 解釈と, 総合力を必要とする新しい分野の学問で, 今の体制の中でどのようにしたら研究が続けられるかが, グループの当面の課題。研究テーマはインシュリンの解析を継続しながら, 原料が豊富に得られる種子グロブリンであるエクセルシンの解析を昨年よりスタートした。また, 将来にそなえてトロポニンやアクチンの結晶化も進めている。希望は, 一日も早く研究が続けられる職場を見つけること<趣味>演劇を観ることが好きですが, 時間がなく, もっとばらテレビのみ。旅行も好きですが年一回程度

坂部 知平 (Noriyoshi Sakabe) 昭和 9 年 1 月 3 日生<略歴>昭和 36 年名古屋大学理学部化学科卒業/以後, 同学部大学院入学, 平田研究室において黄変毒の毒成分である citreoviridin の構造を決定し, その後博士課程 2 年のとき関西学院大学に内地留学し, 仁田先生および富家先生について X 線結晶解析を学ぶ/41 年名古屋大学理学部助手(固体化学研究室)。理学博士/46 年同助教授, 現在にいたる。この間, 48~50 年学術振興会英国派遣研究員としてオックスフォード大

学 D. C. Hodgkin 教授のもとへ留学<研究テーマと抱負>ブラジルナッツの種子蛋白質であるエクセルシンの X 線解析, インスリンの精密解析や生物の運動に関係のあるトロポニンやアクチンの結晶化などを行なっている。食糧危機を目前にひかえる現在, 種子グロブリンを分子レベルで研究し, 蛋白質と水分子との関係などを明らかにして食糧の貯蔵に関する基礎的データを出したい。インシュリンの解析は 1.3 Å の分解能で行なっており, 水の動きもかなりはっきりしてきた<趣味>花, 特に菊を育てるのが好きなのでしょいか, 毎年育てています。暇が見つければ(といっても年 2 回ほど)釣りに行く。学生時代はラジオ作りに夢中でしたが, 今はさっぱり。山のぼりも好きですが, これも年に 2~3 回しか行けません。やっぱり一番好きなのは X 線解析をしていることでしょうか?

桜井 寿 (Hisashi Sakurai) 昭和 11 年 3 月 1 日生<略歴>昭和 34 年新潟大学農学部農学科卒業/以後, 農林省農畜馬鈴薯原々種農場を経て, 同省農業検査所に勤務, 現在にいたる<研究テーマと抱負>薬剤耐性植物病原菌の疫学<趣味>バレーボール, 草野球, 陶磁の観賞

嶋田 永生 (Nagao Shimada) 大正 15 年 2 月 4 日生<略歴>昭和 23 年千葉農業専門学校農芸化学科卒業/以後, 千葉大学園芸学部助手を経て, 29 年愛知県園芸試験場技師/47 年愛知県農業総合試験場園芸研究所所長, 現在にいたる。農学博士<研究テーマと抱負>園芸の試験研究に対する一般の要望がきわめて強く, また興味ある課題も多い。しかし, 他の部門に比べ遅れているのが現状である。この面への関心が高まり, 多くの期待にこたえられる日の近いことを念じている<趣味>スポーツ(何でもやるがどれも下手)