

# SIS Letters

ヨウ素学会  
2015年5月  
第16号

## The Society of Iodine Science

### 目次

1	巻頭言		加納博文
2-13	総合論文	ヨウ素 129 を利用した地球環境中のヨウ素の研究 —メタンハイドレート年代測定の試みと福島第一原子力 発電所事故で放出されたヨウ素 131 の復元—	松崎浩之
14-15	商品紹介	トリフルオロヨードメタン	東ソー・エフテック株式会社
16-18	会員広場	第1回ハロゲン結合国際シンポジウムに 参加して	海宝龍夫
19-25	トピックス		天知誠吾、相澤 明、 海宝龍夫、加納博文、 松本祥治、森山克彦

### 巻頭言

### 「ヨウ素科学と界面化学」

千葉大学大学院理学研究科  
加納博文

私は自分の専門領域を「界面化学」として紹介しています。界面（インターフェース）は2つの相を隔てるものでありますが、2つの相をつなぐものでもあります。「界面はすべての科学領域において存在する」と言っても決して過言ではないでしょう。ヨウ素科学においても、その反応や物性において界面現象が重要となる事例は数多くあります。ヨウ素の製造過程における相分離や、クロマトグラフィーによる分離・分析、ヨウ素デンプン反応、色素増感型太陽電池の電極反応など、界面化学を理解しないとこれら現象を理解することはできないでしょう。

界面が異なる相をつなぐものであるように、ヨウ素学会と他学会のつなぎ役のインターフェースも重要でしょう。私も他学会の役員を務めていますので、ヨウ素学会の一員としてそれら他学会との橋渡しをして、ヨウ素科学の重要性を説き、学会の発展に少しでも貢献できればと思っています。ヨウ素学会会員の皆様にも、所属する他の学会においてヨウ素科学を広めていただくことを期待します。同時に、研究発表会やSIS Lettersなどを通して、ヨウ素学会が学会員の皆様によりよいサービスを提供できるよう、役員会などで検討していければと考えています。皆で協力して、ヨウ素学会をさらに盛り上げていきましょう。

# ヨウ素129を利用した地球環境中のヨウ素の研究

—メタンハイドレート年代測定の試みと

福島第一原子力発電所事故で放出されたヨウ素131の復元—

東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室 松崎浩之



## 1. はじめに：地球環境中のヨウ素

ヨウ素はハロゲン元素の一種であるが、他のハロゲン元素と違って、生命体もしくは有機物との親和性が高く、また、環境条件によって、様々な化学形を取る。これらの性質によって、ヨウ素は地球表層環境のあらゆる場所に遍在している (Fig. 1)。

Muramatsu と Wedepohl は、地球表層を構成する代表的な固体物質 (岩石・堆積物) のヨウ素濃度を詳しく測定し、地球表層のヨウ素分布の描像を与えている<sup>1)</sup>。それによれば、地球上のヨウ素の70%近くが、海底堆積物中に存在しているという。海底堆積物は、プレートテクトニクスによって、

数千万年から数億年かけてゆっくりと大陸の方に近づいて行く。大陸-海洋縁辺域は、プレートが沈み込む場所である。プレート表層の一部は、付加帯として大陸側にせり上がってゆき、これが隆起してできた陸地が、堆積岩の地層群を形成する。こうして海底堆積物中のヨウ素の一部は陸域へ運ばれて行くと考えられる。これらのヨウ素がその後どのように動いて行くのかは良くわかっていない。天然ガス層などにヨウ素が極度に濃縮した状態で存在しており、海底堆積物中のヨウ素がその供給源であるとの仮説も成り立つが、十分に検討されてはいない。

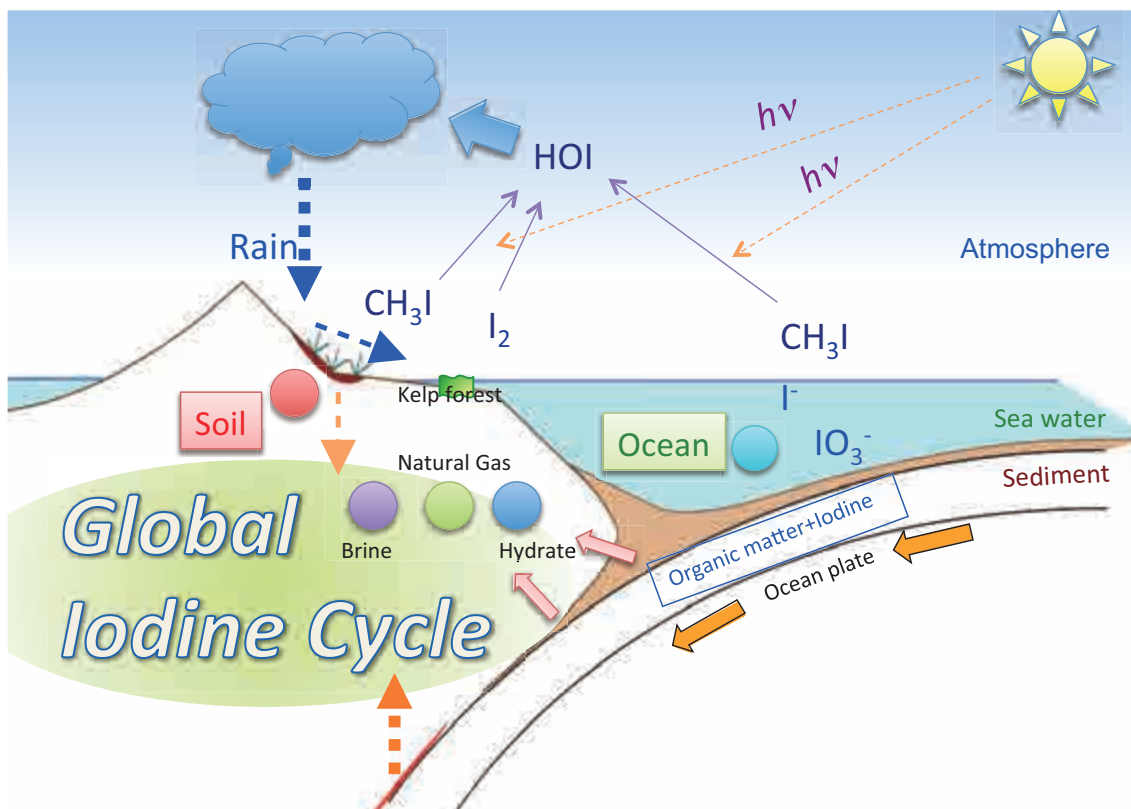


Fig. 1. Global Iodine Cycle

一方、海水中には、400~450 nM (50~60 ppb) の濃度でヨウ素はほぼ均一に溶存していると考えられている。Muramatsu と Wedepohl によると、海洋中に保持されているヨウ素は、地球上の全ヨウ素の約 0.8% であり、堆積物中に保持されているヨウ素の 1/100 程度である<sup>1)</sup>。しかし、堆積物中の滞留時間を数千万年、海洋中の滞留時間をその 1/100 程度の数十万年と考えれば、つじつまの合うモデルも立てられる。一方で、堆積物中のヨウ素の起源は、生物生産（プランクトン等）に因るものとも考えられ、生物の遺骸などとともに粒子状（マリンスノー）で海底まで降下する可能性もある。また、生物生産は陸地沿岸域の方が遠洋よりも大きいと考えられ、必ずしも海洋上で一様でないことが予想される。

陸上に目をむけると、一般に土壌中にはヨウ素が濃縮している。一般に土壌の母岩中の濃度は ppb オーダーであるのに対して、土壌中では ppm オーダーであり、あきらかに土壌形成過程で取り込まれたものである。土壌は、母岩の風化と生物起源の有機物が混じり合って形成して行く。したがって、ヨウ素も有機物が持ち込んだものと考えられる。降水の影響はあるのであろうか。雨水中のヨウ素濃度は、1 ppb 程度で<sup>2),3)</sup>、河川水中の濃度はこれよりもわずかに高いようである<sup>2),4)</sup>。河川は、降雨で運ばれて来たヨウ素に加えて、土壌の一部を侵食して運びさる際に、一部のヨウ素を同時に運ぶと考えられる。土壌の原料の一つである、有機物についても、そもそも大気からヨウ素を取り込む、と考えると、大気中から、植物体による土壌への供給も、大気から地上への移行過程の一部と考えることもできる。

大気中では、ヨウ素は、 $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{HOI}$ 、 $\text{I}_2$  などの形のガス状もしくはエアロゾルとして存在するが<sup>5)</sup>、その供給源は、陸上の植物との交換および、海洋との交換であろう。海洋中では、ヨウ素は大部分

がヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_3^-$ ) の形で存在しているが、表層付近では微生物の働きで還元され、一部がヨウ素イオン ( $\text{I}^-$ ) となる<sup>6)</sup>。同時に、一部は  $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{I}_2$  に変換されて大気に放出される<sup>5)</sup>。

ここまで見て来たように、地球上のどこにどの程度のヨウ素が存在しているか、については理解が進んで来たが、各サイト間の交換速度、すなわち、ヨウ素の移行過程についての情報は少ない。

この問題に対して、ヨウ素の長半減期放射性同位体であるヨウ素 129 (または、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  同位体システム) を利用すると、時間情報や速度論的情報を得られる。様々な、応用が考えられるが、本稿では、ヨウ素 129 を利用したヨウ素動態研究の例として、メタンハイドレートの年代測定の試みと、福島原子力発電所事故により放出された、ヨウ素 131 の沈着マップの復元について紹介する。

## 2. ヨウ素 129 について

ヨウ素は、安定同位体は質量数 127 のヨウ素 127 ( $^{127}\text{I}$ ) のみで、半減期の最も長い放射性同位体がヨウ素 129 ( $^{129}\text{I}$ ) (半減期: 1,570 万年) で、次が  $^{125}\text{I}$  (半減期: 59.4 日)、 $^{126}\text{I}$  (半減期: 12.9 日)、 $^{131}\text{I}$  (半減期: 8.02 日)、 $^{124}\text{I}$  (半減期: 4.18 日) と続く。(放射性同位体はこの他にもたくさんあるが、いずれも、半減期は 1 日未満である。) 地球化学的研究に利用できる同位体は  $^{129}\text{I}$  であるが、その起源はいくつかある。自然の環境では、大気中の  $\text{Xe}$  と宇宙線との核反応で、また、地殻中 (および海水中) では  $^{238}\text{U}$  の自発核分裂によって生成する。Hou らのまとめによると、自然起源の  $^{129}\text{I}$  の量は、地球全体で 250 kg と推定されているが<sup>7)</sup>、これらは、すでに安定ヨウ素とよく混合して、前節で言及したすべてのサイトに分布していると考えられる。したがって、もし他に  $^{129}\text{I}$  の供給が無ければ、環境中の  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比は、ほぼどこでも一定の値を取り (平衡同位体比)、これを初成値とした年代測定が可能

となる。ところが、この初成値を求める事は、現在では困難となっている。それは、1950年代以降、人為起源の  $^{129}\text{I}$  が大量に環境中に供給されているからである。

まず、1950年代から1960年代に行われた大気圏核実験で、まとまった量の  $^{129}\text{I}$  が大気中にばらまかれた。大気圏核実験で生成された  $^{129}\text{I}$  は 57 kg と推定され、量的には少ないが、それらは、北半球の大気中に集中的に放出されており、環境中のヨウ素同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) を大きく上昇させた。その後、原子力発電後の使用済み核燃料再処理工程で、原子炉中で生成した  $^{129}\text{I}$  が、環境中に大量に漏洩した。特に重要な核燃料再処理工場は、ヨーロッパのもの (La Hague, Marcoule, Sellafield) であり、これらから海洋に放出された  $^{129}\text{I}$  は 5,200 kg にも及ぶ。ヨーロッパ近海の海水が東アジアに与える影響は小さいと考えられるが、重要なのは、440 kg と推定されている大気への放出である。大気へ放出され

た  $^{129}\text{I}$  は大気循環に乗り、全地球へと運ばれて行く。日本でも、例えば、土壌表層のヨウ素同位体比の値が、5~6桁上昇している。また、チェルノブイリや福島第一原子力発電所の事故によって放出された  $^{129}\text{I}$  は、総量は少ないが、局所的に降下したため、事故地点近傍では影響が大きい。いずれにしてもこれらの人為起源の  $^{129}\text{I}$  は、高々数十年前に放出されたものであり、自然界のヨウ素とは十分混じり合っておらず、ヨウ素同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) の分布も定常状態とは程遠い。したがって、その空間分布は、ヨウ素の動きの時間的一断面を表している。すなわち、人為起源  $^{129}\text{I}$  を調べる事で、移行の時間情報を得られ、ヨウ素動態を調べる事が可能である。

Fig. 2 に、現代の地球で入手可能な様々な環境試料のヨウ素同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) の値の範囲を示す。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=10^{-14}$  台から  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=10^{-6}$  台まで、極めて広範な拡がりを持つ事が分かる。

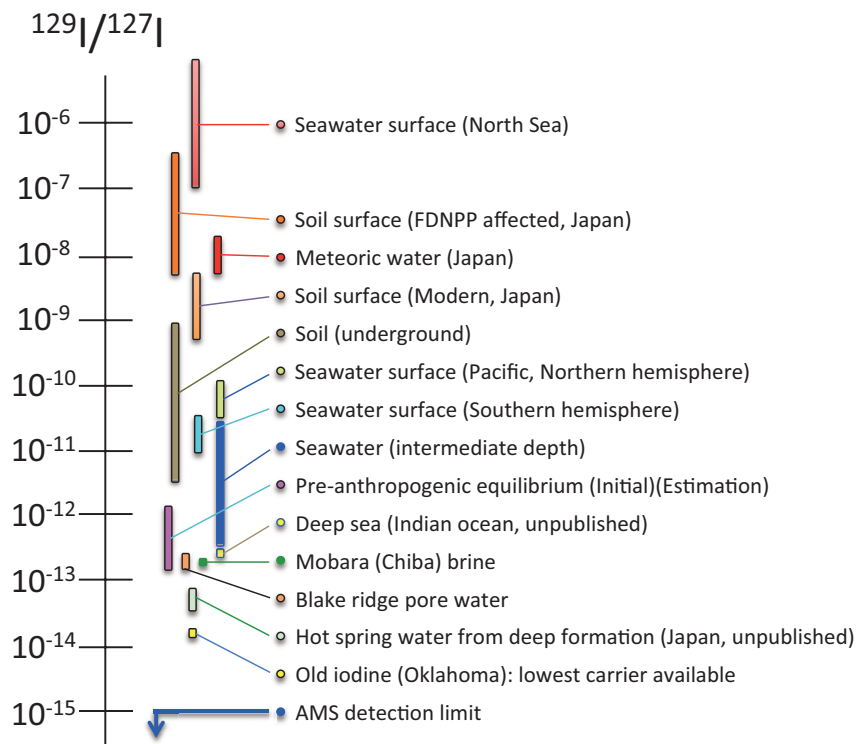


Fig. 2.  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  range of environmental samples available today

### 3. 地下流体中のヨウ素の起源

#### 3-1. メタンとヨウ素の関係

地殻中には、メタンハイドレートや天然ガス、という形で膨大な量の炭素が貯蔵されている。ある試算によれば、ハイドレート中に含まれる炭素の総量は、10,000 Gt (ギガトン) とも推定されており、地球上の全炭素量の 20% 近くを占めるとされる。これらは、石油にかわるエネルギー源としての可能性や、潜在的な地球温暖化ガスの供給源として注目されている。しかしながら、これら地下に存在する炭化水素がどのようにして蓄積されて来たのか、不明である。またそれらがこれからの地球の気候変動の下で、今後も安定した状態で存在していくという保証もない。したがって、こうした炭化水素の起源やそれに関連する物質の動態を探る事は、地球化学の重要な命題となり得る。

ハイドレート中のメタンの起源を推定するための材料として、以下のような観測事実がある：

- 1) メタンハイドレートは、海底下の環境で、ある温度と圧力の条件が満たされることによって氷の結晶中にメタンガスが閉じ込められているものである。したがって、その存在領域は空間的に限られ、ハイドレート層の境界は、明確な相変化を示し、地震波の反射面 (BSR: Bottom Simulation Reflector) となる。そこで、地震波の観測からメタンハイドレートの存在を推定することができる。現在知られているハイドレートの分布を見ると、それは、大陸-海洋境界 (大陸縁辺域) に集中している。大陸縁辺域は、内陸より河川により運ばれてきた陸源の堆積物と、プレートテクトニクスにより運ばれてきた海洋堆積物双方が集積する場所である。
- 2) メタンは、最も小さな有機炭化水素であって、より高分子の有機物が分解して生成した、と考えるのが自然であるが、実際、メタンの炭素同

位体比の分析値は、熱または微生物による分解プロセスのあったことを示している。

- 3) メタンハイドレートや天然ガスの近傍に、しばしばヨウ素の濃縮した流体が存在する。メタンハイドレートを胚胎する堆積物中の間隙水や、天然ガスと共存する鹹水等である。これらの流体に含まれる主要成分は海水に近いが、ヨウ素は 2,000 倍程度に濃縮している場合が多い (海水中のヨウ素濃度が 50~60 ppb に対し、間隙水や鹹水のヨウ素濃度は 100 ppm 以上のものが存在)。
- 4) ヨウ素は生体親和性の高い元素である。人体にも甲状腺に濃縮しており、生命活動に不可欠な働きをしているが、海藻中に特に濃縮していることはよく知られている。

これらのことから、メタンの母材となった高分子有機物とヨウ素の起源を共通の生物生産に結びつけることができる。しかし、ヨウ素がどのような生物生産と深く結びついているか、実はよく分かっていない。有機物の生産量としては、陸上および海洋は同等であり、いずれの場合でもそのある部分が堆積物として、最終的に大陸縁辺域に集積すると考えられる。その過程で、あるいは集積後、有機物は分解してメタンとなり、ヨウ素は流体中に溶け出し濃縮するといったシナリオが考えられる。

#### 3-2. 同位体年代と地質学的考察

第2章で述べたように、ヨウ素同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) から年代を推定することが可能である。ただし、こうした放射性同位体を利用した年代測定は、前提として両同位体が十分混合して、平衡の同位体比 (初成値) を持っている事が前提となる。この前提の上で、次に、その平衡の同位体比を知る事が必要である。今、そのような平衡の同位体比 (初

成値)を  $R_0$ 、測定した同位体比を  $R$  とすると、対象試料が閉鎖系となつてからの経過時間 (年代)  $t$  は、

$$t = -T \frac{\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)}{\ln 2} \quad \dots (1)$$

で与えられる。ここで、 $T$  は放射性同位体の半減期である。再び第 2 章で述べたように、現在の地球表層は人為起源の  $^{129}\text{I}$  で“汚染”されており、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比が数桁上昇している。したがって、自然のシステムにおける平衡同位体比 (初成値) を求めるのは簡単ではない。Fabryka-Martin らは、実測値とモデルによる考察から、平衡同位体比として、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 4.5 \sim 6.5 \times 10^{-13}$  という値を提唱した<sup>8)</sup>。後になって、Moran らは、南北アメリカ大陸沿岸域の海底堆積物中のヨウ素同位体比の測定から、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1.5 \times 10^{-12}$  を提案した<sup>9)</sup>。

Fehn らは、初成値として Moran らの値<sup>9)</sup>を採用し、アメリカの Blake Ridge に存在するメタンハイドレート近傍の間隙水中のヨウ素同位体比から、年代を算出した<sup>10)</sup>。このサイトは、地震探査により BSR が観測され、ドリルコア試験によりメタンハイドレートが確認されたサイトである (ODP Site 997)。コア試料中の間隙水中のヨウ素濃度は、海水より濃縮されている。ヨウ素同位体比の測定結果は、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1.3 \sim 2.2 \times 10^{-13}$  であり、年代に直すと、45~55 Ma (4,500 万年前~5,500 万年前) となった。一方、地質学的な考察から、この場所の堆積物の堆積年代は、1.8~5.5 Ma であり、大きく食い違っている。(1) 式で求まるのは、正確には、メタンハイドレートが形成した年代ではない。ヨウ素が外界から閉鎖系になった年代である。したがって、ヨウ素を含む有機物が堆積物中に取り込まれて隔離されたのは大昔であるが、その後有機物が分解し、間隙水が分離して、さらには層間を移動して現在の場所まで来た、と解釈することもでき

る。

### 3-3. 日本列島の例：南関東ガス田

日本列島はプレートテクトニクス的には沈み込み帯近傍の火山弧に位置づけられ、地底下の物質の動きの活発な場所である。すなわち、大陸-海洋境界域に位置し、日本近海には、多数のメタンハイドレートまたは天然ガスが存在する。同時に日本各地の沿岸域から採取された堆積物中の間隙水中にはヨウ素が濃縮している。このヨウ素の起源を推定するため、例として千葉県南関東ガス田を取り上げよう。

南関東ガス田は天然ガスの産地として有名であるが、天然ガスとともに湧出する鹹水中には高濃度のヨウ素が含まれている。これらの天然ガスや鹹水は、上総層群と呼ばれる地層中に存在している。上総層群は、プレートによって運ばれた堆積物が、沈み込み帯で大陸プレートに押しつけられて形成した付加体上に、新第三紀おわりから第四紀にかけて堆積したものである (年代としては 0.5~2 Ma : 50~200 万年)。堆積物自体はタービダイトを伴う砂泥互層をなし、陸源物質が主であると考えられる。このコンテキストでは、天然ガスやヨウ素の起源は陸源であると考えるのが自然である。

ところが Muramatsu らによれば、千葉県に産出する鹹水中のヨウ素同位体比の測定結果は、およそ、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1.7 \times 10^{-13}$  であり Moran らの平衡同位体比 (初成値)<sup>9)</sup>を適用すると、50 Ma (およそ 5 千万年) という年代が出ており、地層の堆積年代よりも大幅に古い結果であった<sup>11)</sup>。このことは、ヨウ素の大部分の起源が、陸源堆積物よりもっと古い、海底堆積物のような物質と関連づけられる可能性を示唆している。日本列島の東側に沈み込んでいる海洋プレートは、太平洋プレートの場合およそ 200 Ma の年代を持つ。もう一つのプレート、

フィリピン海プレートはこれよりも若い、それでも 40 Ma 程度の年代を持つ。したがって、海洋プレート上の海底堆積物が海溝に沈み込むとき、陸源堆積物より大幅に古い年代をもつ可能性が高い。

また、太古に運搬された海底堆積物が陸側プレート上に押し付けられて形成する付加体の構成物質は、さらに古いことになる。そもそも日本列島は、70 Ma 以上の年代の付加体とその基盤をなしている。その材料は大部分が海成の堆積物であるから、その中に、年代の古い有機物やヨウ素が閉じ込められていてもおかしくない。

以上をまとめると、南関東ガス田の鹹水中のヨウ素の起源としては、

- ① 上総層群を構成する陸源の堆積物に含まれていたもの
- ② 海洋プレートで運ばれて来た海底堆積物に含まれていたもの
- ③ 日本列島の基盤をなす、古い付加体に含まれていたもの

の3つが考えられる。ヨウ素同位体年代を考えると、②または③が有力であるが、そのためには、陸源堆積物より下部に沈み込む海洋堆積物起源のヨウ素、あるいは、一般には深いところに存在する古い岩層中の有機物やヨウ素が上昇してくるメカニズムが必要である。

沈み込み帯においては、海洋プレートの沈み込みに伴い、プレート上の堆積物の一部は地下深部へと引き込まれる。その過程において、堆積物とともに引き込まれた水分が、熱や圧力の変化に伴い、脱水し、上方に移動する。ある深度においては、マグマが溶融し、地上へ達すると火山を形成する。すなわち、沈み込み帯には、このような流体の上方移動の力が存在する。したがって、地下

深部から、古い岩層に含まれていたヨウ素が上方に移動して来る、というプロセスは、確かに考えられる。

### 3-4. 日本各地のヨウ素含有流体中のヨウ素同位体比の測定

日本列島は、プレート沈み込み帯に位置し、列島をなす固体物質は、数 Ma から数百 Ma のタイムスケールでダイナミックに変動している。テクトニックなセッティングの異なる岩層に胚胎する日本各地に産するヨウ素含有流体を分析することによって、ヨウ素の動態を明らかにする目的で、筆者らは、千葉県の高水（南関東ガス田）、宮崎県の天然ガス産出サイトの鹹水、新潟油田関連の鹹水、長野県松代温泉の分析を行った。Table 1 にその結果を示す。

また、温泉水を産出する地層とヨウ素同位体比の関係を調べるため、北海道各地から温泉水を採取し、分析した (Fig. 3, Table 2)。温泉の胚胎岩層は、その成因から大きく 5 つのグループに分類することができる。これらを A~E として Table 2 の中に表記した。グループ A は、天然ガスサイトに関連する温泉で、いずれも新第三紀海成層であり、ヨウ素含有温泉のマジョリティである。泉質はいわゆる“化石海水”的なものであり、主要成分は海の組成に近いが、ヨウ素は極めて濃縮している。千葉県や宮崎県の天然ガスサイトに産出する鹹水に近い流体である。その中で特にグループ B として別に分けたものは、新第三紀海成層ではあるが、古丹別層に胚胎される温泉であり、重力堆積物層あるいはタービダイト層とされている。グループ C は、内陸部の温泉水であり、中生代から古第三紀の海成層とされている。グループ D は、古第三紀陸成層、グループ E は、タフや火成岩などの火山活動に関連する層である。

Table 1. Iodine concentration and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio of iodine containing fluid collected from several Japanese sites.

Site	Sample Code	$^{127}\text{I}$ [ppm]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [ $\times 10^{-12}$ ]
Chiba	YO-18	108	0.156 $\pm$ 0.023
	YO-24	99	0.150 $\pm$ 0.013
	F-112	98	0.160 $\pm$ 0.020
	U-35	106	0.137 $\pm$ 0.017
	Y-74	74	0.157 $\pm$ 0.010
	O-2	102	0.155 $\pm$ 0.013
	S-28	109	0.139 $\pm$ 0.014
	Z-60	85	0.151 $\pm$ 0.007
	Z-72	96	0.133 $\pm$ 0.013
	Ha-5	50	0.171 $\pm$ 0.014
	T-10	94	0.136 $\pm$ 0.010
	T-5	13	0.230 $\pm$ 0.083
	Miyazaki	Shimotonda	71
Yamazaki		100	0.141 $\pm$ 0.003
ST-5		66	0.116 $\pm$ 0.009
ST-6		68	0.132 $\pm$ 0.008
Nagano	Matsushiro-3	3	0.063 $\pm$ 0.003
	Matsushiro-1	3	0.063 $\pm$ 0.018
	Matsushiro09A	5	0.044 $\pm$ 0.004
Niigata	HigashiNiigata MS-4la	39	0.194 $\pm$ 0.010
	Higashiniigata MS-5	31	0.239 $\pm$ 0.017
	SIM-B8L/S	28	0.269 $\pm$ 0.018
	Yurihara SK-15 DHI	7	0.367 $\pm$ 0.143
	Shinkawa SK-72	25	0.217 $\pm$ 0.023

Fig. 3 から分かるように、Hk-A シリーズは、北海道の火山フロントにほぼ直交するラインに沿って分布している。したがって、ヨウ素がプレートの沈み込みに伴って地下深部に引き込まれているとすると、火山フロントから離れるに従って、深くなるはずである。したがって、ヨウ素が地上付近に上昇してくるまでの時間が大きくなっていくと考えられる。しかし、Hk-A の中では、ヨウ素同位体年代と火山フロントからの距離の間には、相関は見られなかった。

Fig. 4 は、ヨウ素同位体比を、ヨウ素濃度の逆数に対してプロットした値である。千葉 (Mobara)、宮崎 (Miyazaki)、新潟 (Niigata) 各地の温泉水と、北海道からはグループ A、B、C (Hk-A、Hk-B、Hk-C)、長野 (Matsushiro) をプロットした。Mobara と Miyazaki は近い位置に分布し、グループをなししているように見える。Hk-A についても、ヨウ素濃

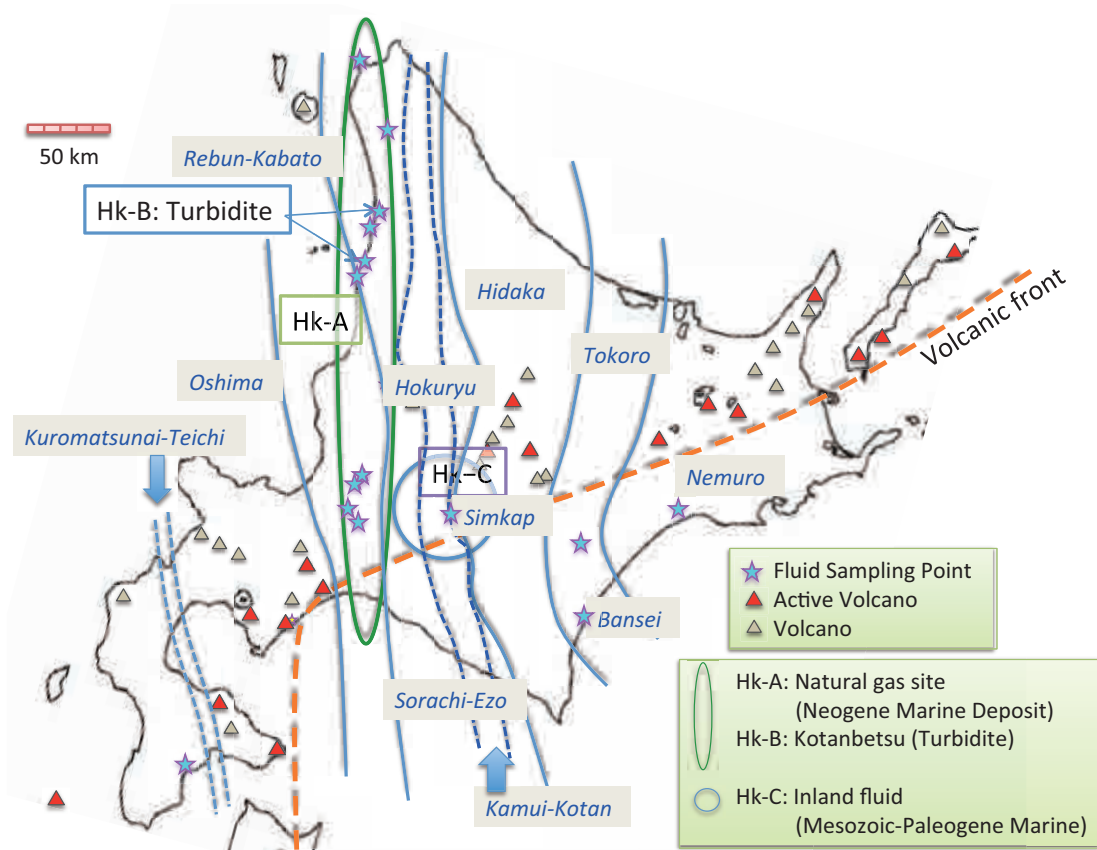


Fig. 3. Fluid sampling points on Hokkaido, Japan. Several bedrock formations are also indicated.



Table 2. Iodine concentration and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio of iodine containing fluid collected from Hokkaido, Japan. The table contains also the source formation (and its geologic age) of each fluid.

	Sample Code	$^{127}\text{I}$ [ppm]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [ $\times 10^{-12}$ ]	分類* 備考	地質帯	地層名	産出岩層年代 (Ma)
Hokkaido	Hk0902-2	18	0.122 $\pm$ 0.020	A シンシノツ温泉	礼文・樺戸帯	材木沢層、当別層	0 - 5.7
	Hk0902-3	28	0.107 $\pm$ 0.018	A 北村温泉	礼文・樺戸帯	望来層	5.7 - 8.6
	Hk0902-5	5	0.463 $\pm$ 0.082	A 南幌温泉	礼文・樺戸帯	追分層	9 - 11.3
	Hk0902-7	15	0.125 $\pm$ 0.013	A 晩成温泉	常呂帯	大樹層	5.7 - 10
	Hk0907-A-01	9	0.097 $\pm$ 0.006	A 北竜温泉	空知・エゾ帯	幌加尾白加層	3.7 - 6.6
	Hk0907-A-02	27	0.060 $\pm$ 0.009	B 苫前温泉	空知・エゾ帯	古丹別層	13.3 - 15.5
	Hk0907-A-03	17	0.143 $\pm$ 0.018	A 初山別温泉	空知・エゾ帯	金駒内層	7.9 - 12.5
	Hk0907-A-04	25	0.062 $\pm$ 0.013	B 旭温泉	空知・エゾ帯	古丹別層	13.3 - 15.5
	Hk0907-A-05	88	0.155 $\pm$ 0.021	A 天塩温泉	空知・エゾ帯	勇知層、声間層	3 - 5.7
	Hk0907-A-06	34	0.167 $\pm$ 0.016	A ふれあいの湯	空知・エゾ帯	稚内層	5.7 - 12.5
	Hk0907-A-07	28	0.174 $\pm$ 0.016	A 稚内温泉	空知・エゾ帯	稚内層	5.7 - 12.5
	Hk0907-A-08	16	0.139 $\pm$ 0.006	A 豊富温泉	空知・エゾ帯	増幌層	13.3 - 15.5
	Hk0907-A-09	35	0.072 $\pm$ 0.005	C ぼんびら温泉	神居古潭帯	佐久層	89 - 100
	Hk0907-A-11	2	0.156 $\pm$ 0.016	D 浦臼町温泉	礼文・樺戸帯	樺戸層	34 - 56
	Hk0907-A-14	12	0.119 $\pm$ 0.005	A 鶴川温泉	空知・エゾ帯	萌別層	4 - 10
	Hk0907-A-15	0	1.157 $\pm$ 0.108	A 樽前温泉	礼文・樺戸帯	萌別層	4 - 10
	Hk0907-A-16	16	0.033 $\pm$ 0.004	C 湯の沢温泉	神居古潭帯	中部エゾ層群	125 - 130
	Hk0907-A-17	2	0.217 $\pm$ 0.031	E 利尻温泉	礼文・樺戸帯	鴛泊層、港町層	5.3 - 13
	Hk0907-B-02	0.4	0.170 $\pm$ 0.032	A 尾岱沼温泉	根室帯	越川層	5.1 - 8.6
	Hk0907-B-03	1	0.215 $\pm$ 0.034	D 山花温泉	常呂帯	浦幌層群	34 - 62.8
	Hk0907-B-05	21	0.075 $\pm$ 0.003	C 樹海温泉	神居古潭帯	函淵層群	56 - 83.5
	Hk0907-B-06	24	0.044 $\pm$ 0.007	C ユーパロの湯	空知・エゾ帯	夕張層、登川層	42 - 55
	Hk0907-B-07	3	0.150 $\pm$ 0.037	A 長万部温泉	黒松内低地帯	黒松内層	2 - 5.7
	Hk0907-B-08	2	0.337 $\pm$ 0.056	E 神恵内温泉	渡島帯東部	古宇川層	9.2 - 13.1
	Hk0907-B-09	1	0.366 $\pm$ 0.052	E 共和温泉	渡島帯東部	国富層	13 - 14

- A 天然ガス関連サイト:新第三紀海成層  
 B 古丹別層(タービダイト層)  
 C 内陸部温泉水:中生代-古第三紀海成層  
 D 古第三紀陸成層  
 E タフ, 火成岩層

度にばらつきがあるものの、近いグループと考えられる。天然ガス関連の鹹水が同様のヨウ素同位体比を取ることは示唆的である。これに対し、Niigata はやや同位体比が高くなる。Niigata グループは年代的に新しいと解釈することもできる。

Fig. 4 には、2 本のミキシングラインを引いてある。これは、Mobara と Miyazaki がもともと、単一のヨウ素同位体比を持つ固層が流体に溶けたものと考えた固層側のエンドポイント、と天水と海水の合計 3 つのエンドポイントを考えたミキシングラインである。これをみると、Niigata グループは、これらのミキシングでも説明できることがわかる。すなわち、Mobara、Miyazaki、Hk-A、Niigata のヨウ素濃度および同位体比の分布は、単一の岩層と天水および海水の混合具合によって解釈すること

ができる。この場合、オリジナルのヨウ素同位体比は、 $1.3 \sim 1.5 \times 10^{-13}$  となる。

一方、Hk-B、Hk-C、および Matsushiro は、はっきりとヨウ素同位体比が低い。これらの流体の起源は古いものであると思われる。これまでの繰り返し測定の結果、これらのグループの下限值は  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 4 \times 10^{-14}$  程度であると考えられる。この値は、日本列島の地下における  $^{238}\text{U}$  の自発核分裂起源の  $^{129}\text{I}$  と放射壊変の平衡値であると考えられる。

Fig. 5 は、千葉 (Mobara) および北海道 (Hk-A、Hk-B、Hk-C) の温泉水について、ヨウ素同位体比を、温泉を胚胎する地層の年代に対してプロットしたものである。図中には、Moran らによって提唱されている天然の平衡同位体比值 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} =$

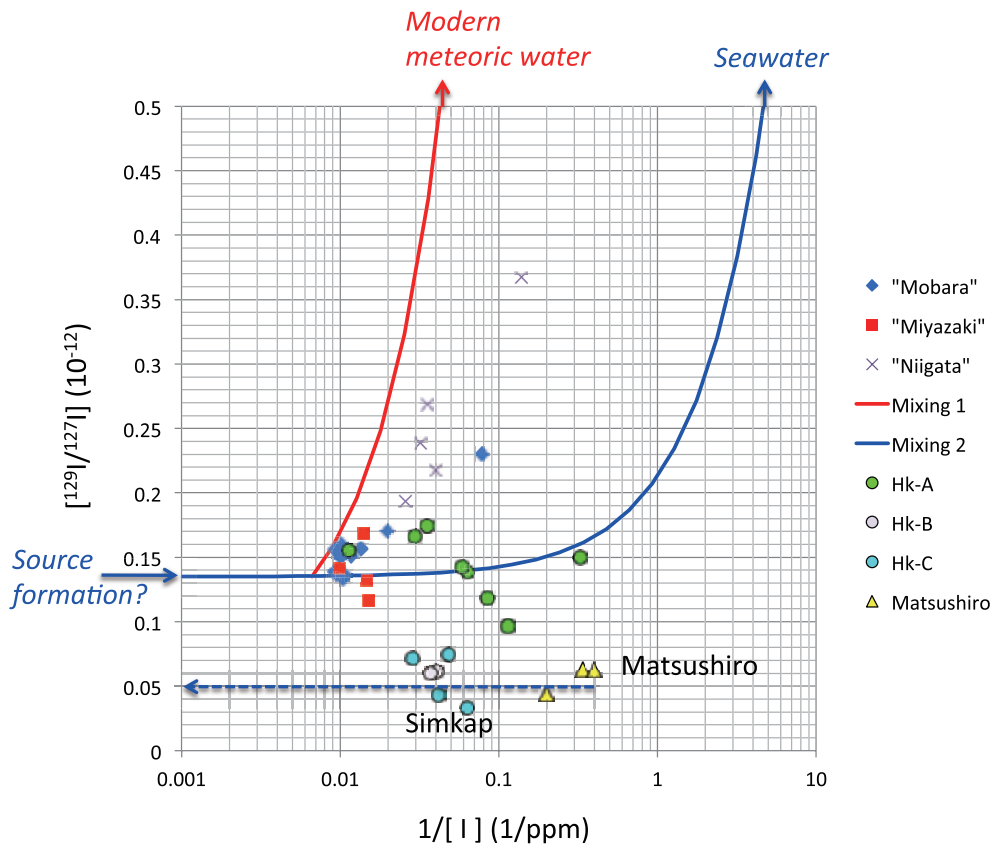


Fig. 4. Iodine isotopic ratio ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) vs. iodine concentration ( $1/[\text{I}]$ ) for iodine containing fluid scollcted in Japan. Some mixing lines are also plotted for the estimation of the sources.

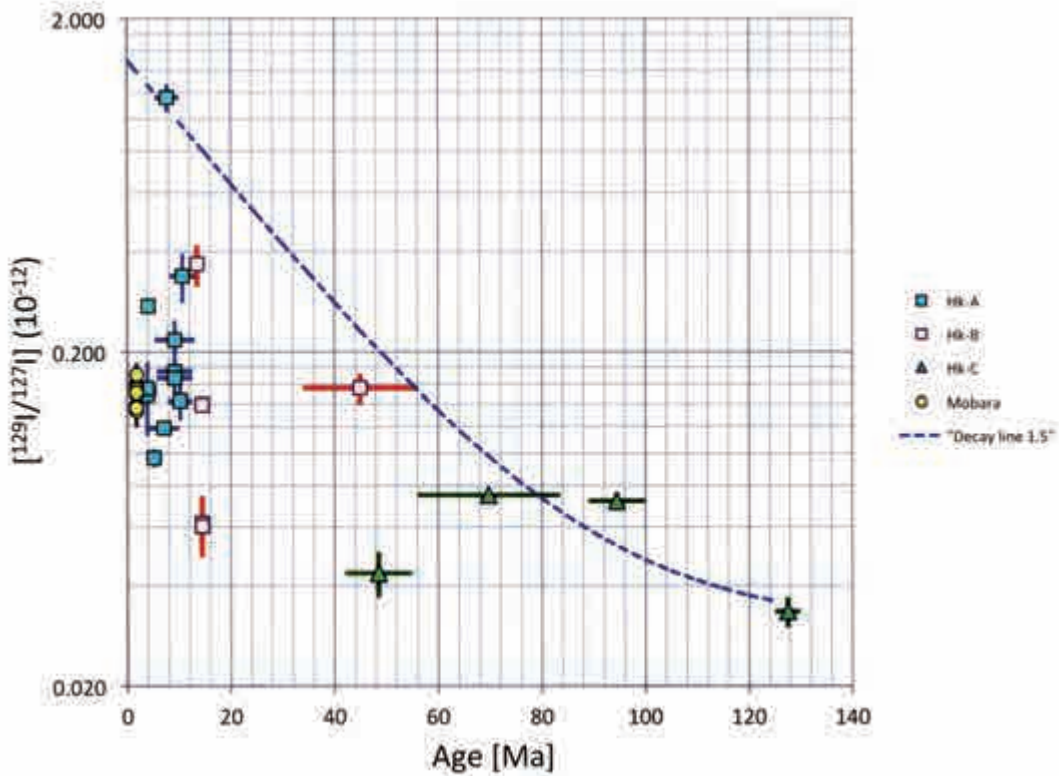


Fig. 5.  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  plots vs. geologic age compared with the decay line of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  with initial ratio of  $1.5 \times 10^{-12}$ .

$1.5 \times 10^{-12}$ ) を放射壊変の初成値とした減衰曲線を引いてある。その際、 $^{238}\text{U}$  の自発核分裂による平衡値として、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 4 \times 10^{-14}$  を考慮している。大部分のもの、特に主要成分である Mobarra および Hk-A グループは、この減衰曲線よりはるかに下方に位置する。すなわち、同位体年代が地質学的年代より大幅に古い、ということになる。

### 3-5. 平衡同位体比（初成値）は正しいか

Fehn ら<sup>10)</sup>および、Muramatsu ら<sup>11)</sup>の結果は、ヨウ素同位体比から算出した年代が、地質学的な年代よりも大幅に古くなるというものであった。このことを解釈するために、いずれも、一旦閉鎖系になったヨウ素が、その後空間的に移動する、というモデルが提案されている。筆者らの分析結果でも、多くの流体で同様の結果を示しており (Fig. 5)、ヨウ素は堆積物とは別のところから空間的に移動してきたという解釈が成り立つ。別の解釈として、堆積物中のヨウ素はすでに古かったとする考え方もできる。後者はヨウ素がリフラクトリーな岩石中に堅牢に閉じ込められ、海成堆積-隆起-浸食-再堆積というサイクルを生き延びたとする「ヨウ素リサイクル」の考えである。

一方で、ヨウ素同位体年代算出に使われている平衡同位体比（初成値）を見直す余地はないだろうか。これまで、多くの研究で、Moran らの  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1.5 \times 10^{-12}$  が使われている<sup>9)</sup>。すでに紹介したように、古い研究とはいえ、Fabryka-Martin らは、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 4.5 \sim 6.5 \times 10^{-13}$  を提案した<sup>8)</sup>。Fehn らの測定データの中に、1880 年代に採取された海藻中のヨウ素同位体比が、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 5.2 \sim 6.7 \times 10^{-13}$  という値がある<sup>12)</sup>。Fehn らは、海底からの古い湧水の影響ではないか、と解釈している。また、Moran らの中の海底堆積物中の測定結果を見直してみると、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 3.5 \sim 8.5 \times 10^{-13}$  程度の値のデータが多数あるが<sup>9)</sup>、これらは、“化石有機体 (Fossil organic material)” の

混入の影響と解釈されている。もしも、平衡同位体比（初成値）が  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比で  $10^{-13}$  台であれば、年代は若くなり、地質学的年代と矛盾しなくなる。今後のデータの蓄積が待たれるところである。

### 4. 福島第一原子力発電所事故の影響評価：初期 $^{131}\text{I}$ の再構築

2011 年 3 月 11 に発生した東日本大地震とそれに伴う津波によって引き起こされた福島第一原発事故 (FDNPP accident) により、環境中に多くの放射性核種が放出された。今回の事故では、原子炉の冷却機能が停止した事により、核燃料被覆管の化学反応により水素が発生し、建屋内の圧力が上昇し、爆発した (水素爆発)。これに伴い、核燃料の燃焼に伴って生成する核分裂生成物 (Fission Product) のうち、揮発性成分が大気中に放出された。これらのうち、一部が降水等で地上に沈着し、住環境を汚染した。その中で、事故発生当初、最も放射能が高く、住民の被ばくへの影響が高かったと考えられるのが、ヨウ素 131 ( $^{131}\text{I}$ ) である。 $^{131}\text{I}$  は、チェルノブイリ事故後の疫学的研究で、事故後数年経過してから、子どもを中心に甲状腺ガンが発生したことが分かり、事故当初の  $^{131}\text{I}$  の被ばくが疑われた<sup>13)</sup>。このことから、福島事故でも、 $^{131}\text{I}$  の被ばく状況を調べることは、大変重要であるとの認識があった。 $^{131}\text{I}$  は  $\beta$  崩壊核種であり、最終的には  $\gamma$  線を出すため、外部被ばくも重要であるが、それよりも、体内に取り込まれると甲状腺に蓄積するため、内部被ばくにより甲状腺組織が損傷を受け、ガンになる可能性が危惧される。そのため、まず住環境での沈着分布を調べる事が重要となる。しかし、 $^{131}\text{I}$  の半減期は、8.02 日と短く、事故後数ヶ月もすると、ほとんど検出できないほど崩壊してしまう。事故後 1 ヶ月ほどして、筑波大学のグループが原子力発電所から 20 km 圏外で土壤サンプリングを行い、直接  $^{131}\text{I}$  を測定した<sup>14)</sup>。また、東

京大学のグループは、4月20日に50点の土壌サンプリングをし、直接 $^{131}\text{I}$ を測定した<sup>15)</sup>。その後、6月に文科省が主導して、福島県内の系統的な土壌サンプリングが行われたが、すでに $^{131}\text{I}$ は放射壊変が進んで、検出精度が大きく落ちてしまった。いずれにしても、 $^{131}\text{I}$ を直接測定したデータは限られており、沈着マップを作成するには至らなかった。

そこで筆者は、学習院大学の村松と協力して、 $^{131}\text{I}$ の沈着マップ復元のため、土壌中の $^{129}\text{I}$ を系統的に測定した。土壌試料としては、文科省が放射性核種マッププロジェクトで系統的に採取した土壌試料を用いた。文科省の試料は、原発事故地点を中心に100 km圏内の陸地を2 kmメッシュ（周縁部は10 kmメッシュ）に区切り、合計2,200箇所土壌採取が行われた。各地点で、表面5 cmの土壌が

U-8 容器（直径5 cm）により採取された。各採取地点では、3 m四方から最大5試料が採取されており、総試料数はおよそ10,000にのぼる。放射性セシウム（ $^{137}\text{Cs}$ および $^{134}\text{Cs}$ ）については別途ガンマ線測定により測定されている。

2011年度から2013年度の3カ年に渡って、800試料以上の土壌を測定して、 $^{129}\text{I}$ のマップを作成した。 $^{129}\text{I}$ から $^{131}\text{I}$ へ変換するためには、原子炉から放出された放射性ヨウ素の同位体比（ $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ ）を知る必要がある。Miyakeらは、Fujiwaraらの研究<sup>15)</sup>で $^{131}\text{I}$ を測定済みの土壌試料中の $^{129}\text{I}$ を測定し、ヨウ素同位体比を決めている<sup>16)</sup>。また、Muramatsuらの研究では、文科省土壌サーベイ試料でかろうじて $^{131}\text{I}$ が測定できた試料について $^{129}\text{I}$ を測定し、同位体比を決めている<sup>17)</sup>。一方、Nishiharaらは、

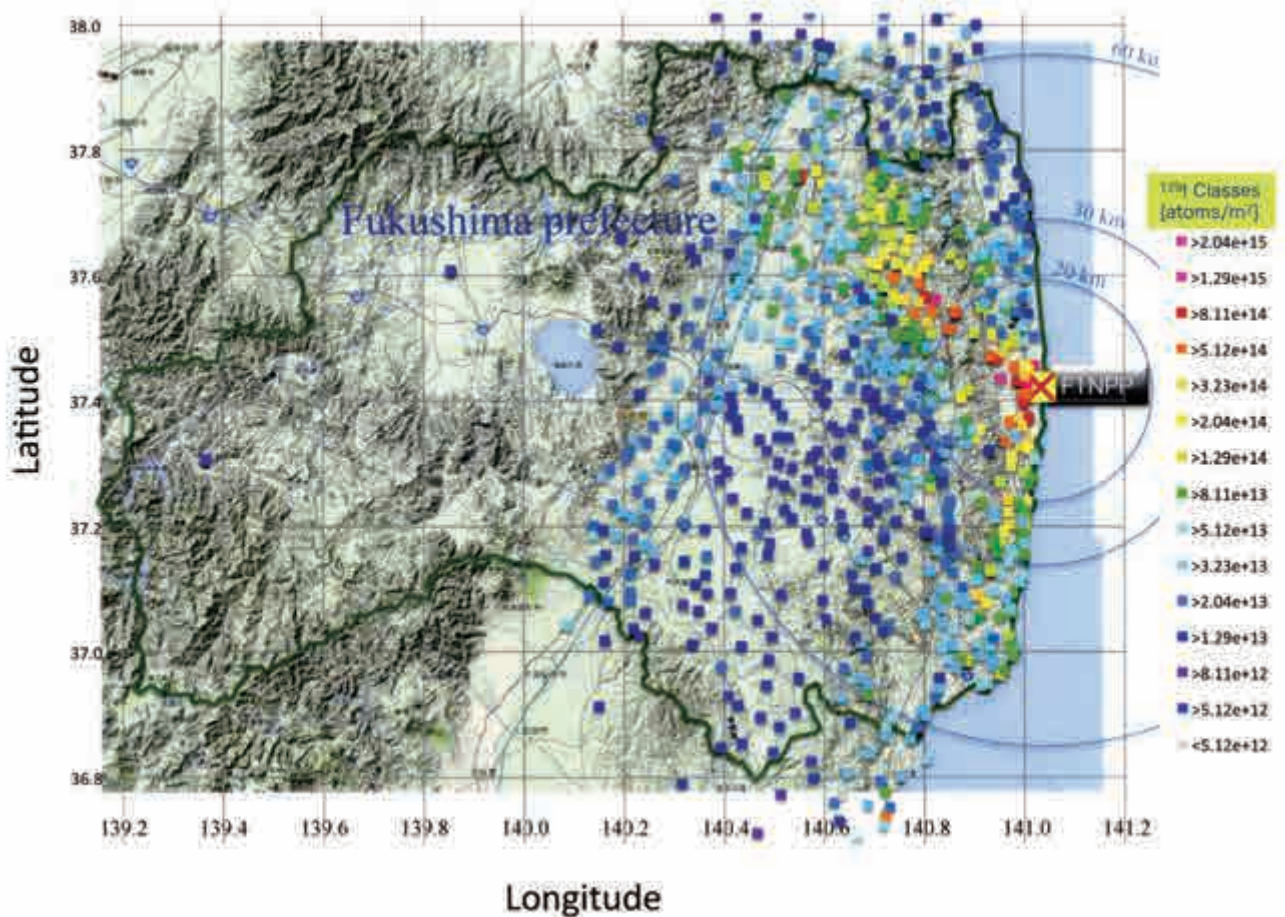


Fig. 6. Deposition map of  $^{129}\text{I}$  derived from Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. This is equivalent of  $^{131}\text{I}$  map. This figure is reconstructed from the public data provided by the Nuclear Regulatory Agency, Japan.

ORIGEN-2 という計算コードを用いて、福島第一原子力発電所の1号機、2号機、3号機の事故時の核分裂生成物の収量を算出している<sup>18)</sup>。これら三者の結果は、誤差の範囲で矛盾しない結果となっており、3月11日の時点での<sup>129</sup>I/<sup>131</sup>Iは、20~26程度となっている。Fig. 6に、<sup>129</sup>I濃度の分布マップを示す。これは、相対的には<sup>131</sup>Iのものと同等である。これは、すでに規制庁によって公開されている<sup>137</sup>Cs等のマップと比肩し得るものとなっており、核種ごとの分布状況の違いを議論できるレベルとなっている。

## 5. おわりに

本稿では、地球環境中のヨウ素分布の概略を示

し、それらの移行プロセスの時間情報を得る上で、長半減期放射性同位体のヨウ素<sup>129</sup>I (<sup>129</sup>I) が有効であることを述べた。例として、メタンハイドレート年代測定の試み、また、地下流体中のヨウ素の起源の推定について紹介した。最後に、別の応用例として、福島第一原子力発電所事故で放出された放射性核種<sup>131</sup>Iの沈着マップの<sup>129</sup>Iによる再構築について紹介した。

## 謝辞

分析用に源泉を快く提供していただいた温泉施設 (Table 2 に記載) の方々に深く感謝致します。

## 参考文献

- Muramatsu, Y.; Wedepohl, K. H. *Chemical Geology* **1998**, *147*, 201.
- Kocher, D. C. *Environ. Internat.* **1981**, *5*, 15.
- Fuge, R.; Johnson, C. C. *Environ. Geochem. Health* **1986**, *8*, 31.
- Moran, J. E.; Oktay, S. D.; Santschi, P. H. *Water Resources Res.* **2002**, *38-8*, 24.
- Vogt, R.; Sander, R.; Von Glasow R.; Crutzen, P.J. *J. Atoms. Chem.* **1999**, *32*, 375.
- Huang, Z.; Ito, K.; Morita, I.; Yokota, K.; Fukushi, K.; Timerbaev, A. R.; Watanabe, S.; Hirokawa, T. *J. Environ. Monit.* **2005**, *7*, 804.
- Hou, X.; Hansen, V.; Aldahan, A.; Possnert, G.; Lind, O. C.; Lujanienė, G. *Analytica Chim. Acta* **2009**, *632*, 181.
- Fabryka-Martin, J.; Bentley, H.; Elmore, D.; Airey, P. L. *GCA* **1985**, *49*, 337.
- Moran, J. E.; Fehn, U.; Teng, R. T. D. *Chemical Geology* **1998**, *152*, 193.
- Fehn, U.; Snyder, G.; Egeberg, P. K. *Science* **2000**, *289*, 2332.
- Muramatsu, Y.; Fehn, U.; Yoshida, S. *EPSL* **2001**, *192*, 583.
- Fehn, U.; Moran, J. E.; Snyder, G. T.; Muramatsu, Y. *Nucl. Instrum. Meth.* **2007**, *B259*, 496.
- Nikiforov, Y.; Gnepp, D. R. *CANCER* **1994**, *74-2*, 748.
- Kinoshita, N.; Sueki, K.; Sasa, K.; Kitagawa, J.; Ikarashi, S.; Nishimura, T.; Wong, Y.-S.; Stou, Y.; Handa, K.; Takahashi, T.; Sato, M.; Yamagata, T. *PNAS* **2011**, *108*, 19526.
- Fujiwara, T.; Saito, T.; Muroya, Y.; Sawahata, H.; Yamashita, Y.; Nagasaki, S.; Okamoto, K.; Takahashi, H.; Uesaka, M.; Katsumura, Y.; Tanaka, S. *J. Environ. Radioact.* **2012**, *113*, 37.
- Miyake, Y.; Matsuzaki, H.; Fujiwara, T.; Saito, T.; Yamagata, T.; Honda, M.; Muramatsu, Y. *Geochem. J.* **2012**, *46*, 327.
- Muramatsu, Y.; Matsuzaki, H.; Toyama, C.; Ohno T. *J. Environ. Radioact.* **2015**, *139*, 344.
- Nishihara, K.; Iwamoto, H.; Suyama, K. *JAEA-Data/Code 012e018* **2012** (in Japanese).

## トリフルオロヨードメタン

東ソー・エフテック株式会社

弊社より、新規開発製品として販売しているトリフルオロヨードメタン (CF<sub>3</sub>I) を紹介いたします。

## 【製品概要】

一般的な品質規格を下記の表1に示します。開発品のため、ご要望に応じて、対応可能です。

表1. 品質規格

検査項目	規格値	検査方法
純分	99.0%以上	ガスクロマトグラフ (TCD)
水分	20ppm以下	カールフィsher法 電量滴定
蒸発残分	0.05wt%以下	試料蒸発法 重量法



図1. 荷姿概観

CF<sub>3</sub>Iは、表2に示した物性のため、図1のような高圧ガス対応のボンベに液化ガスとして充填し供給いたします。その際の充填圧力は、20°Cで約0.33 MPa (ゲージ圧) です。

## 【物理化学的性質】

CF<sub>3</sub>Iは、沸点が-22.5°C、常温では不燃性のガスで、冷却すると無色の液体となります。また、CF<sub>3</sub>Iは分子中に、ヨウ素を含むため、非常に比重が大きい化合物です。

さらに、CF<sub>3</sub>Iの大きな特徴は、地球環境に優しいことです。これは、分子中のC-I結合が弱く、大気中では、光や空気中のOHラジカルにより容易に分解されます。よって、大気寿命が短くなり、地球温暖化係数 (GWP) が極端に小さい特性を発現します (表3)。

表2. CF<sub>3</sub>Iの物理化学的性質

項目	CF <sub>3</sub> I	CF <sub>3</sub> Br
CAS No.	2314-97-8	75-63-8
分子量	195.91	148.9
沸点 (°C)	-22.5	-57.8
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	2.316 (20°C)	1.538 (25°C)
消炎濃度 (vol%)	3.0	2.9

表3. CF<sub>3</sub>Iの環境特性<sup>1)</sup>

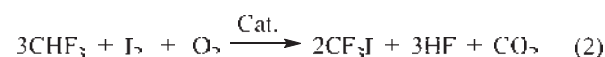
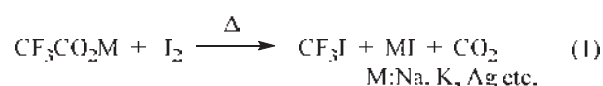
物質	CF <sub>3</sub> I	CF <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>
大気寿命 (年)	0.005	>50,000	3,200
GWP	0.4	5,700	22,200

加えて、CF<sub>3</sub>Iは、不燃性であるばかりでなく、非常に高い消火能力を有します (表2)。

以上のように、CF<sub>3</sub>Iは、代替フロン、ハロンとしての特性を有し、幅広い分野での応用展開が進められています。

## 【製法】

CF<sub>3</sub>Iは、古くから知られた化合物であり、トリフロオロ酢酸の金属塩とヨウ素との反応により合成されてきました (式1)<sup>2)</sup>。しかし、この方法は、製品と等モルの金属ヨウ化物を副生するため、高コストとなっていました。



このため、弊社では、新たな合成手法を検討しました。その結果、トリフルオロメタン (CHF<sub>3</sub>)とヨウ素を触媒存在下に直接反応させる気相連続反応による新たな合成技術を開発しました (式2)<sup>3)</sup>。この合成法の大きな特徴は、高価なヨウ素を全てCF<sub>3</sub>Iに転換できることです。このため、従来に比べ格段に安価に、かつ工業的なスケールでの供給が可能になりました。

気相反応で生成したCF<sub>3</sub>Iは、酸分を除去した後、加圧蒸留塔にて精製し、高圧ガス対応のボンベに充填します。

## 【用途例】

## （１）消火剤

CF<sub>3</sub>I の消火能力は、1990 年代初めまで広く使用されてきた、ハロン 1301 (CF<sub>3</sub>Br) と同等の特性を有しています。

この特性を活かして、オランダの SAVAL 社は、石油タンク用の消火システムを開発し、実用化しています (図 2)。



図 2. SAVAL 社消火システム<sup>4)</sup>

また、容量の制約が大きい航空機のエンジン部分や貨物室の火災などを中心に、CF<sub>3</sub>I の適用が検討されています<sup>5)</sup>。

## （２）エッチングガス

半導体製造プロセスでは、エッチングガス、クリーニングガスとして、幅広くパーフルオロカーボン (PFC) が使用されています。しかし、PFC は、GWP が非常に大きい問題があります。また、半導体の微細加工技術の進展に伴い、種々の代替フロンが提案されています。CF<sub>3</sub>I は、これらの要求をすべて満たすガスとして、東北大学の寒川教授が、CF<sub>3</sub>I を提案し、(株) 半導体先端テクノロジーズ (Selete) での実用化研究が行われました。その結果、CF<sub>3</sub>I は半導体の微細加工に非常に有効であることが示され<sup>7)</sup>、有望視されています。

## （３）トリフルオロメチル化剤

CF<sub>3</sub>I は、各種有機化合物へのトリフルオロメチル基の導入剤<sup>8)</sup>として使用されています。医薬・農薬の中間体や機能性材料の原料合成などへの幅広い展開が期待されます。

## （４）その他の用途

前述の (1) ~ (3) 以外にも、CF<sub>3</sub>I の特性を活かした様々な用途が開発中です。

例えば、東京大学の日高教授の研究により、高電圧電気機器の絶縁ガスである SF<sub>6</sub> の代替ガスとして、優れた特性が報告されています<sup>9)</sup>。また、マグネシウム合金製造時のカバーガスとしての利用<sup>10)</sup>、特殊な分野では、物理学の研究でダークマターの検出も報告されています<sup>11)</sup>。

以上のように、CF<sub>3</sub>I は、様々な用途で利用できる可能性を有しています。弊社は、工業的に CF<sub>3</sub>I の生産を開始しており、今後も幅広く、皆様にご提供させていただき、用途拡大に積極的に取り組んでいきます。

尚、本開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受け行いました。

## 【参考文献】

- 1) UNFCCC data for IPCC 4<sup>th</sup> report.
- 2) (a) A. L. Henne et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3806 (1950); (b) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 584 (1951).
- 3) (a) N. Nagasaki et al., *84<sup>th</sup> Catalyst Society of Japan Meetings* (1999); (b) N. Nagasaki et al., *Catalyst Today*, **88**, 121 (2004); (c) 日本特許公報 4051110.
- 4) SAVAL BV カタログ資料.
- 5) D. Meyer, *Proceeding Halon Option Working Conference*, Albuquerque, NM, 211 (1999).
- 6) 寒川誠二, *応用物理*, **70**, 433 (2001).
- 7) 曾田栄一, *Selete Symposium*, 182 (2008).
- 8) D. Uraguchi et al., *Applied Catalysis A: General*, **342**, 137 (2008).
- 9) 日高邦彦 ほか, *放電・高圧合同研究会*, ED-03-91, 23 (2003).
- 10) 日本公開特許公報, 特開 2008-173665.
- 11) E. Behnke et al., *Science*, **319**, 933 (2008).

## 第 1 回ハロゲン結合国際シンポジウムに参加して

関東天然瓦斯開発株式会社 海宝龍夫

### 1. はじめに

ハロゲン結合 (halogen bond, XB) は、ハロゲン原子 (ルイス酸) とルイス塩基との間に働く非共有結合性相互作用のことを言います。ハロゲン結合相互作用の最も古い記録は、1814 年に J.-J. Colin が *Ann. Chem.* 誌に報告した  $I_2 \cdots NH_3$  付加体に関するものとされています。2013 年には、この分野における活発な研究を受けて、国際純正・応用化学連合 (IUPAC) はハロゲン結合の定義を決定しました。昨年 (2014 年)、ハロゲン結合相互作用の発見から 200 年を記念して、第 1 回ハロゲン結合国際シンポジウムが開催されました。本シンポジウムに参加する機会を得ましたので、その内容を紹介します。

### 2. 第 1 回ハロゲン結合国際シンポジウム(ISXB-1)

第 1 回ハロゲン結合国際シンポジウムは、ミラノ工科大学の Pierangelo Metrangolo 教授と Giuseppe Resnati 教授の共同議長のもとイタリア南部のポルト・チェザーレオで開催されました。会期は 2014 年 6 月 18 日から 22 日にかけての 5 日間で、参加者数は、世界 27 ヶ国から 182 人にのびりました。発表の内訳は、口頭発表 76 件 (特別講演 19 題、招待講演 27 題、一般口頭発表 26 題) とポスター発表 67 件でした。日本からは 16 名が参加し、東京大学藤田誠教授、名古屋大学石原一彰教授、和歌山大学中西和郎教授、小職らが口頭発表を行いました。

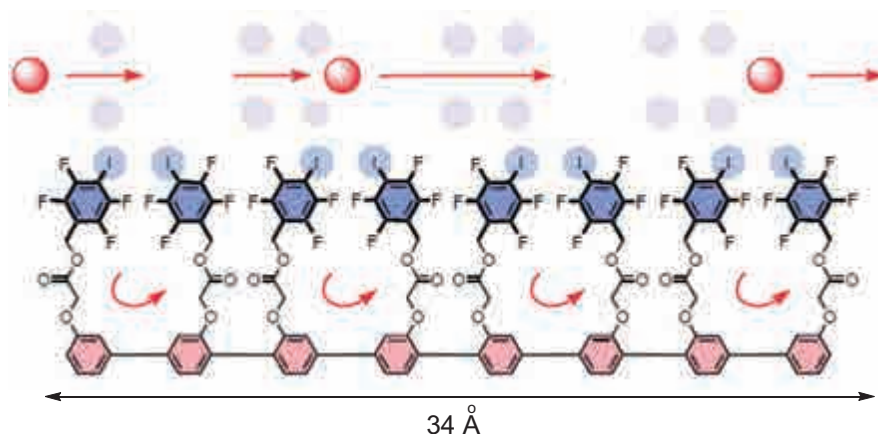


### 3. 発表内容

本シンポジウムの発表内容は、結晶工学、計算科学、医薬品化学、高分子化学、材料工学など幅広い分野に及びました。フッ素、塩素、臭素、ヨウ素いずれのハロゲン原子もハロゲン結合相互作用を示しますが、その中でもヨウ素原子が最も強い結合を示します。今回の学会の代表的な発表の一部を以下に紹介しますが、いずれもヨウ素化合物に関わるものです。

#### 1) Anion Transport with Halogen Bonds [S. Matile, University of Geneva, Switzerland]

- ・人工合成のイオンチャンネルにおけるハロゲン結合を介した陰イオンの輸送に関する発表。

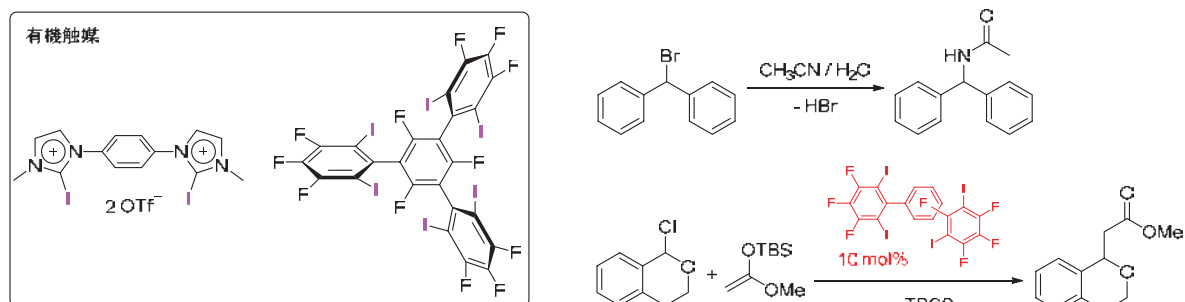




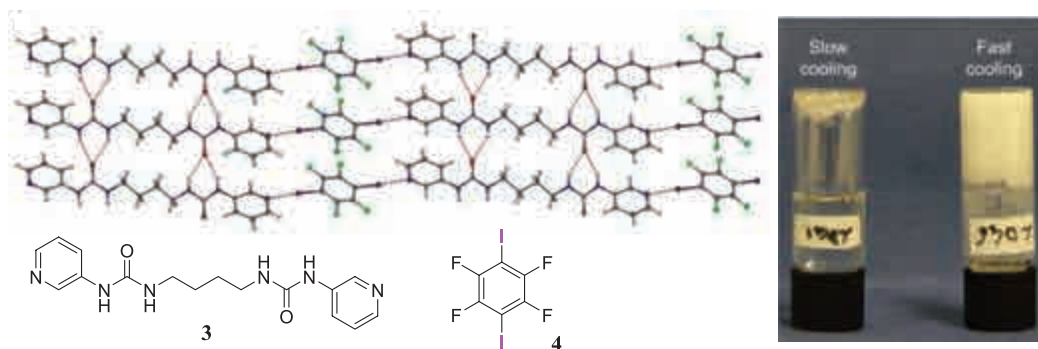
2) **Organocatalysis by Neutral Multidentate Halogen-Bond Donors**

[S. M. Huber, Ruhr Universität Bochum, Germany]

- 炭素-窒素結合、炭素-炭素結合形成反応におけるハロゲン結合相互作用によるヨウ素化合物の触媒作用に関する発表。

3) **Halogen-Bonded Supramolecular Soft Matter** [P. Metrangolo, Politecnico di Milano, Italy]

- ハロゲン結合を有するソフトマテリアル（高分子、液晶、コロイド）の紹介。ピリジル基、尿素基を有する **3** とテトラフルオロジヨードベンゼン **4** はハロゲン結合により含水メタノール溶液中で硬いハイドロゲルを形成します。

4) **Halogen-Bonded Light-Controllable Materials** [A. Priimagi, Aalto University, Finland]

- ハロゲン結合を利用した機能性材料の設計に関する発表。下記の化合物はジアゾ基に由来する光応答性を示します。



## 5) Using Halogen Bonds in Medicinal Chemistry and Molecular Design

[F. M. Boeckler, Eberhard Karls University, Germany]

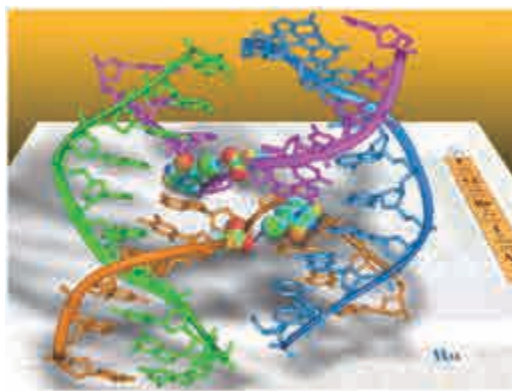
**Biomolecular Halogen Bonds** [P. S. Ho, Colorado State University, USA]

- これらの発表では、ハロゲン結合が、これからの医薬品開発において薬剤の親和性や選択性の向上に革新的手段を提供するとしています。

Boeckler's work



Ho's work



なお、本シンポジウムの要旨集が下記の通り公開されています。

[http://www.isxb-1.eu/docs/Abstract%202014-05-22\\_V14\\_Finale.pdf](http://www.isxb-1.eu/docs/Abstract%202014-05-22_V14_Finale.pdf)

## 4. おわりに

本学会の主催者の一人ミラノ工科大学の Resnati 教授は、ハロゲン結合の研究における第一人者で、2011年のヨウ素学会シンポジウム招待講演者として講演されています。ハロゲン結合の化学はヨウ素の利用研究の観点からも重要な分野に位置づけられ、ヨウ素学会との連携が望まれます。なお、第2回ハロゲン結合国際会議は2016年6月6日～10日までスウェーデンの Gothenburg で開催の予定です。



Resnati 教授(右)と筆者会場ホテル前



ポスター会場の様子



ヨウ素科学の最近の話題を紹介します。

### ヨウ素とラッカーゼを用いたグリーンケミストリー

J. Ihssen, M. Schubert, L. Thöny-Meyer, M. Richter, *Plos One.*, **9**, e89924 (2014).

ラッカーゼはフェノール酸化酵素の1種だが、ある種のラッカーゼにはヨウ化物イオン酸化能が存在する。筆者らは糸状菌由来のラッカーゼを、ヨウ化物イオン存在下でバニリンやエチルバニリンと反応させ、抗菌性を持つヨードバニリンを高い効率で得ることに成功した。ABTSのようなメディエーターの添加は、反応の効率化と収率の上昇に効果的であった。生成したエチルバニリンは、木材腐朽菌として知られるカワラタケの生育をほぼ完全に阻害した(写真下)。以上のことから、生体触媒を温和かつエコフレンドリーな条件下で用いることで、抗菌性を持った有機ヨウ素化合物を特異的かつ効率よく合成できることがわかった。

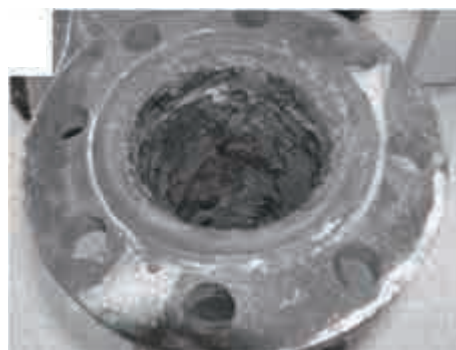


(執筆: 天知誠吾)

### ヨウ素回収施設の金属腐食はヨウ素酸化細菌により引き起こされる

S. Wakai, K. Ito, T. Iino, Y. Tomoe, K. Mori, S. Harayama, *Microb. Ecol.*, **68**, 519 (2014).

千葉県の水溶性ガス田ヨウ素回収施設において、鋼材の激しい腐食が生じ問題となっている。筆者らは炭素鋼片を用いた腐食再現実験から腐食には微生物が必要なこと、またPCR-DGGE解析や分離同定実験により特にヨウ素酸化細菌が重要であることを明らかにした。さらに、分離したヨウ素酸化細菌は実際にヨウ化物イオン存在下で鉄腐食能を持つことを初めて示した。細菌の生産する $I_2$ が鉄を酸化し $Fe^{2+}$ として溶出すると考えられる。写真は腐食した鋼材を示す。

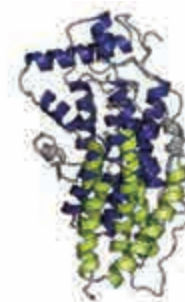


(執筆: 天知誠吾)

### 海洋細菌由来ヨードペルオキシダーゼの結晶構造解析

J.-B. Fournier, E. Rebuffet, L. Delage, R. Grijol, L. Meslet-Cladière, J. Rzonca, P. Potin, G. Michel, M. Czjzek, C. Leblanc, *Appl. Environ. Microbiol.*, **80**, 7561 (2014).

ヨウ化物イオンを特異的に酸化するハロペルオキシダーゼ(過酸化水素存在下でハロゲン化物を酸化する酵素)を、ヨードペルオキシダーゼと言う。著者らは海藻付着細菌 *Zobellia galactanivorans* のゲノムにコードされたハロペルオキシダーゼ様遺伝子を大腸菌で発現させ、その特徴付けと結晶構造解析を行った。得られたタンパクはヨウ化物にしか活性を示さないヨードペルオキシダーゼであったが、3次元構造はブロモ-またはクロロペルオキシダーゼとよく似た領域も存在した。本酵素の機能は不明だが、海藻分解時に発生する活性酸素を、海藻が大量に蓄積するヨウ化物により解毒・中和しているのかもしれない。図は得られたヨードペルオキシダーゼの3次元構造を示す。



(執筆: 天知誠吾)

蒸気析出法による平坦な高効率なヘテロ接合ペロブスカイト型太陽電池

M. Liu, M. B. Johnson, H. J. Snaith, *Nature*, **501**, 395 (2013).

蒸着法により、有機無機ハイブリッドハロゲン化鉛ペロブスカイト ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) の平坦な層を n 型半導体層と p 型半導体の間に形成させ、固体太陽電池を作製した。ヨウ化メチルアンモニウムを一方のソースから、塩化鉛をもう一方のソースから加熱して飛ばし、基板上で両者が反応して積層し、非常に結晶性が良く均一で平坦なペロブスカイト層を形成させた。得られた太陽電池は短絡光電流  $21.5 \text{ mA cm}^{-1}$ 、開放電圧 1.07 V、曲線因子 0.68 をもち、最高 15.4% の変換効率を与えた。これまでの溶液プロセスで得た同じ太陽電池では、変換効率が 9% 弱程度だったのに対し、平均で 12.3% と高性能な太陽電池が得られた。(この系では、従来使われていた  $\text{TiO}_2$  を必要としないという特徴がある。)

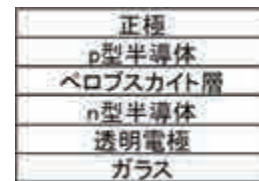


図 平坦なヘテロ接合ペロブスカイト型太陽電池

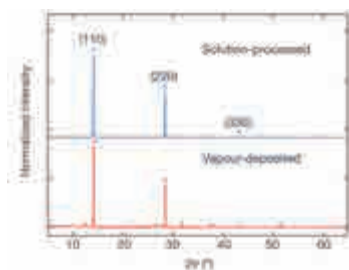


図 ペロブスカイトの XRD パターン

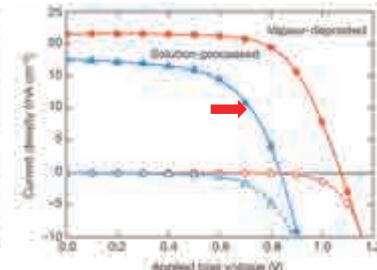


図 電流密度-電圧曲線

赤：蒸着法、青：溶液プロセス

(執筆：加納博文)

オプティカルスプリッターを用いてペロブスカイト太陽電池とシリコン太陽電池を組み合わせた高性能太陽電池

H. Uzu, M. Ichikawa, M. Hino, K. Nakano, T. Meguro, J. L. Hernández, H.-S. Kim, N.-G. Park, K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 013506 (2015).

太陽電池の総変換効率を向上させるために、オプティカルスプリッティングシステムによって上下に光を分け、上側に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  ペロブスカイトを、下側に単結晶シリコンヘテロ接合太陽電池を組み合わせた太陽電池のパフォーマンスを調べた。ペロブスカイト型電池は高効率だけではなく、I と Br の組成比を変えることでバンドギャップを制御できるという利点があるので有用な電池である。表中のスプリッターなしの値は、それぞれが単独で示す電池性能である。550 nm カットオフオプティカルスプリッターを用いて組み合わせた電池の特性は下表に示す通りの性能が得られ、スプリッターがある場合、トータルで 28.0% の変換効率が得られた。このように単独では達成できなかった変換効率が達成できた。

ペロブスカイト電池側

スプリッター	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	FF	Eff (%)
なし	1.015	21.1	0.716	15.3
あり (550 nm)	0.987	10.6	0.715	7.5

HJ 電池側

スプリッター	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	FF	Eff (%)
なし	0.733	42.7	0.805	25.2
あり (550 nm)	0.728	34.9	0.809	20.5

$V_{oc}$ : 開放電圧、 $J_{sc}$ : 短絡電流、FF: 曲線因子、Eff: 変換効率

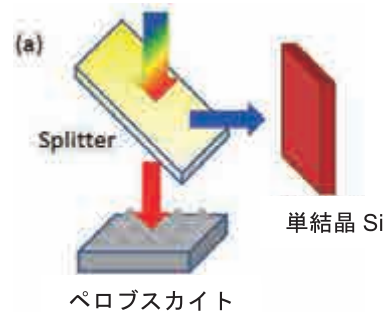


図 オプティカルスプリッター

(執筆：加納博文)

### CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイトの励起状態の変化や光電変換効率に及ぼす大気中の水蒸気の効果

J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1530 (2015).

ここ数年、有機-無機ハイブリッドペロブスカイト(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)と Si 半導体を組み合わせたタンデム型太陽電池が脚光を浴びているが、短い期間に著しい経時劣化が見られるという欠点が報告されている。そこで、この劣化の主原因と思われる水蒸気雰囲気への暴露の影響について詳細に調べた。

図 A が示すように、暗所下湿度 90%に置かれた CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> の可視光吸収スペクトルから、時間とともに全体的に吸光度が減少することがわかる。さらに図 B の異なる湿度における 600 nm の吸光度の変化は、明らかに湿度が吸光度の減少の要因であることを示す。電顕観察から、湿潤雰囲気への暴露条件によってペロブスカイト膜が微細化し、XRD パターンも変化していくことが確認された。これは湿潤雰囲気下では、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> が水と反応して(CH<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PbI<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O の水和物を形成するためと結論付けられた。実際に電池

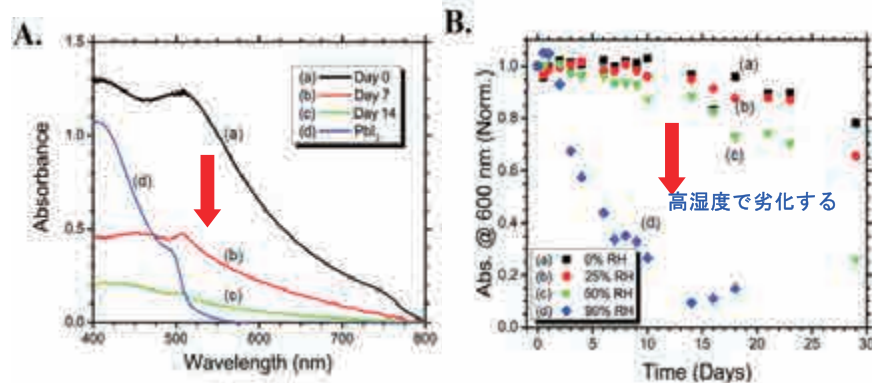


図 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> の可視光吸収スペクトルに及ぼす湿度の効果  
A: 水蒸気暴露後異なる時間におけるスペクトル  
B: 異なる湿度に暴露した場合の 600 nm における吸光度の時間変化

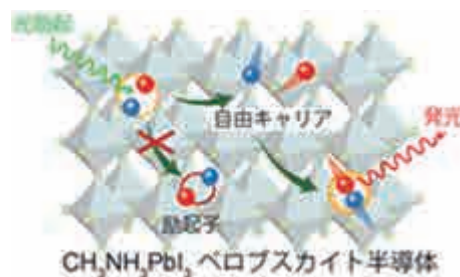
を構成し、電池性能に及ぼす湿度の効果を調べたところ、湿度 90%の場合、初期の変換効率が 12.1%であったのが 3 日で 1%以下となった。このように湿度の効果は本太陽電池において重要なものであり、実用化には水蒸気への対応が必要である。

(執筆者：加納博文)

### ペロブスカイト太陽電池中の電子の振る舞いを解明 – 高効率太陽電池の実現に道

Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11610 (2014).

最近、ハライド系有機-無機ハイブリッド型ペロブスカイト半導体 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) を光吸収層に用いたペロブスカイト太陽電池が急速に注目されています。ペロブスカイト半導体を用いた太陽電池は 2009 年に初めて報告されましたが、当時の変換効率は 3.8%に過ぎませんでした。しかし、2012 年に一気に 10%を超え、現時点では最大で 19.3%という変換効率が報告されています。本研究では、発光や光吸収の時間変化を追跡することで、ペロブスカイト半導体の薄膜中で光によって生成した電子の状態を明らかにすることに成功しています。その結果、これまでは有機太陽電池材料のように電子と正孔が励起子と呼ばれる束縛状態を形成すると考えられていましたが、実際には電子と正孔はそれぞれ自由に運動していることが初めて突き止められました。今後はこの知見を活かして、より効率の良い太陽電池デバイスの設計が行われるものと期待されます。

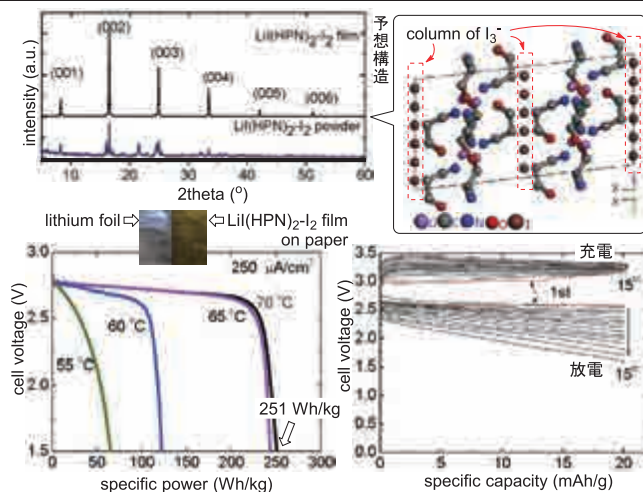


(執筆者：海宝龍夫)

## 紙面上での構造制御による Li-I 蓄電池の性能向上

F.-C. Liu, Z. Shadik, F. Ding, L. Sang, Z.-W. Fu, *J. Power Sources*, **274**, 280 (2015).

紙の上で等モルの  $I_2$  と  $LiI(HO(CH_2)_3CN)_2$  (=  $Li(HPN)_2$ ) を  $110\text{ }^\circ\text{C}$  に加熱した後、室温まで冷却することで  $I_3^-$  のカラムを持つと考えられる  $LiI(HPN)_2-I_2$  フィルムが形成できる。このフィルムと Li 膜を圧着させることで蓄電池を構築したところ、粉末状態よりも良好な  $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$  にて  $5\text{ mA h/g}$  での放電と、最大で  $251\text{ Wh/kg}$  の放電エネルギーを達成している。XRD による解析から、紙面上では粉末よりも高い異方性をもった構造が形成していると考えられる。15 回程度までは放電が  $1.6\text{--}2.7\text{ V}$ 、充電が  $3.1\text{--}3.4\text{ V}$  で可能であることも明らかにしている。



(執筆者：松本祥治)

## 立体多様の配置を持つ配座制限シクロプロパン化合物ライブラリーにおける硫黄修飾金担持パラジウム使用でリガンドフリー鈴木-宮浦カップリング反応が進む

M. Arisawa, T. Sato, N. Hoshiya, M. Al-Amin, Y. Kogami, S. Shuto, *ACS Comb. Sci.*, **16**, 215 (2014).

90 種の “fragment growth” の立体多様の配置を持つ配座制限誘導体としてシクロプロパン化合物構造ライブラリーを設計した。

硫黄修飾した金メッシュにパラジウムを担持した硫黄修飾金の不均一系触媒 ※SAPd を使用し、各種のヨ

ウ化ビニルを使って液相中でリガンドフリー鈴木・宮浦カップリング反応をマイクロウェーブで行い、その後にアミド化するという組合せで体系的に行われた。X: 機能の多様性 Pv: ターゲットへの親和性 OH: 溶解性/誘導体化。※SAPd: 硫黄修飾金メッシュにパラジウムを担持した不均一系触媒: リガンドフリー、パラジウム低漏洩量で反応、繰り返し使用可能の特徴



(執筆者：相澤 明)

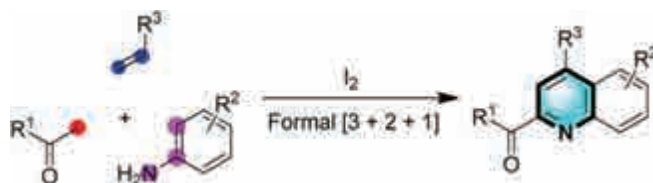
ポヴァロフ型反応のメチル分子導入の新型:  $I_2$  触媒による [3+2+1] 型付加環化反応によるキノリン環の直接合成Q. Gao, S. Liu, X. Wu, A. Wu, *Org. Lett.*, **16**, 4582 (2014).

キノリン環化型ポヴァロフ反応には芳香族アミンとアルデヒドおよびアルケンを原料に、酸触媒使った三成分縮合反応後、酸化によってキノリンに導く方法が知られている。

ここではヨウ素を触媒に使った芳香族アミ

ンとスチレンおよびメチルアルキルケトンから効率的に [3+2+1] 型のキノリン構造の付加環化反応を報告する。メチルケトンのメチル分子が骨格に入るのがこの反応の特徴ある。

この研究で観察される自己配列されたヨウ素化/Kornblum 酸化/Povarov/芳香族化メカニズムを反応シーケンスとして提案した。



(執筆者：相澤 明)

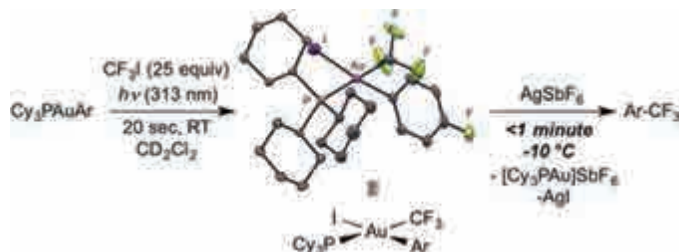
### 光開始反応で Au(I)への CF<sub>3</sub>I の酸化的付加から芳香族 C-CF<sub>3</sub> の還元的脱離反応が容易に起こる

M. S. Winston, W. J. Wolf, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7777 (2014).

Au(I) への CF<sub>3</sub>I の酸化的付加によって Au(III)カチオンを生成し、アリール C-CF<sub>3</sub> の還元的脱離が著しく急激に起こる事を報告する。CF<sub>3</sub>I の R<sub>3</sub>PAuR'への酸化付加で Au(III)カチオンを急激に生成し、続いてアリール C-CF<sub>3</sub> の還元的脱離が急激に起こる。

R = Cy, R' = 3,5-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Me; R = Ph, R' = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>。R' = Ph 基の時、特徴的な R<sub>3</sub>PAu(CF<sub>3</sub>) I 錯体を形成する。λ<sub>max</sub> = 313nm の近紫外光の照射で CF<sub>3</sub>I が光励起を起こし、これによって連鎖的反応が起こる。PPh<sub>3</sub> 錯体は 110 °C では可逆的にホスフィンが分離し、立体構造の中間体を遅い速度で形成する。

これらのプロセスは定量的であり、アリール C-CF<sub>3</sub> でなく、C-I 結合が優位に還元的脱離を起こす事で -10 °C の低温でも 1 分以内に R<sub>3</sub>PAu(CF<sub>3</sub>) I からハロゲン化銀(AgI) が引き抜かれ、Ar-CF<sub>3</sub> が生成する。

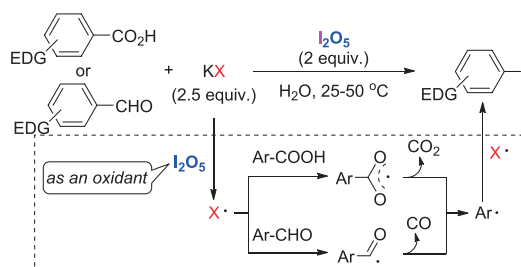


(執筆: 相澤 明)

### 安定な試薬 I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を使ったハロゲン化アリール生成反応

Z. Li, K. Wang, Z.-Q. Liu, *Synlett*, **25**, 2508 (2014).

I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は高い熱安定性を持つ試薬である。I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の有機合成への活用の観点から、酸化剤として利用した Hunsdicker 反応が報告された。アリールカルボン酸もしくはアルデヒドに対してカリウム塩共存下で I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と作用させることでハロゲン化アリールが生成する。この反応は水中で進行し、カリウム塩の対アニオンを変えることで異なるハロゲン化アリールを合成することができる。電子供与性置換基を持つ化合物で良好に進行している。



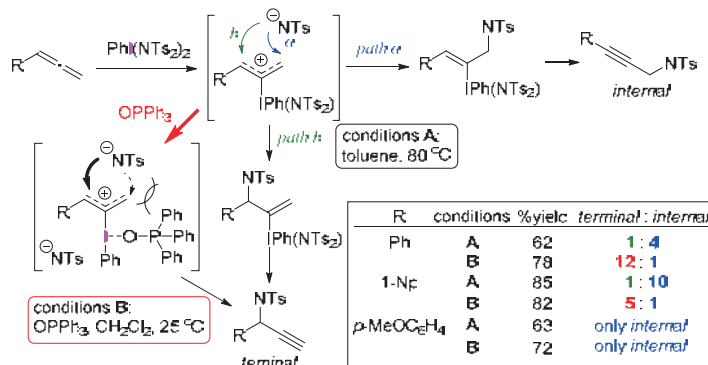
(執筆: 松本祥治)

### 超原子価ヨウ素試薬への配位による選択性変換

N. Purkait, S. Okumura, J. A. Souto, K. Muñiz, *Org. Lett.*, **16**, 4750 (2014).

アレンへの超原子価ヨウ素による付加反応を利用した酸化的アミノ化反応。アレンへの付加反応では 2 種類の付加体を得られるが、超原子価ヨウ素への配位により立体障害を増大させることで選択性の反転および向上を達成している。

PhI(NTs<sub>2</sub>)<sub>2</sub> との反応で内部アセチレンが得られる基質に対して、トリフェニルホスフィンオキシドの超原子価ヨウ素への配位を利用して末端アセチレン生成へと選択性が逆転している。電子供与性の置換基は、中間体のベンジルカチオンを強く安定化するために上記選択性の逆転には至っていない。

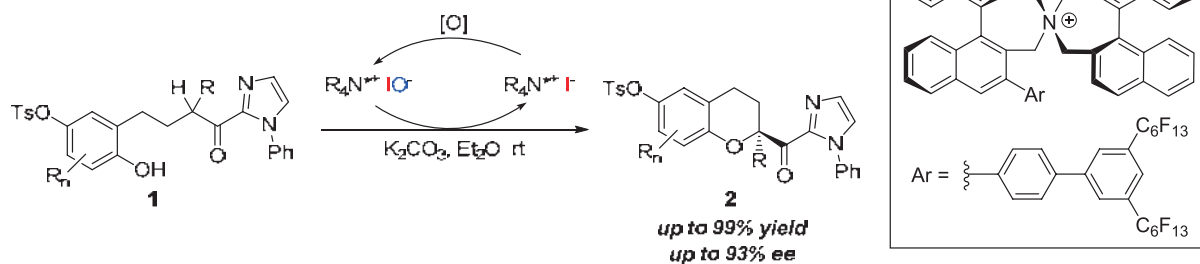


(執筆: 松本祥治)

### 光学活性次亜ヨウ素酸触媒を利用したトコフェノール類の不斉合成

M. Uyanik, H. Hayashi, K. Ishihara, *Science*, **345**, 291 (2014).

クロマン骨格を有する光学活性化合物は様々な生物活性を持つことが知られており、それら化合物の不斉合成は注目を集めている。石原らは、光学活性次亜ヨウ素酸触媒 ( $R_4N^{+} I^{-}$ ) を用いた  $\gamma$ -(2-ヒドロキシフェニル)ケトン (**1**) のエナンチオ選択的酸化的環化反応により、2-アシルクロマン誘導体 (**2**) を高収率及び高エナンチオ選択的に得ることに成功した。本反応は、塩基性条件にすることにより、触媒量を 0.5 mol% (TON = 200) まで下げることができた。さらに、本触媒の活性種が不安定な次亜ヨウ素酸種 ( $[IO]$ ) であることをラマン分光測定により明らかにした。

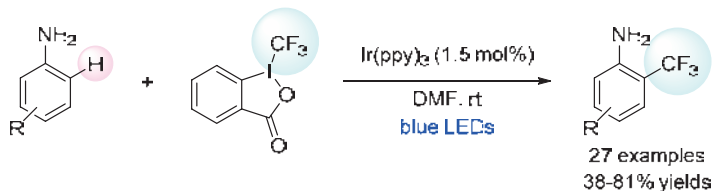


(執筆: 森山克彦)

### Togni 試薬を利用したフリーなアニリン誘導体の直截的トリフルオロメチル化反応

J. Xie, X. Yuan, A. Abdukader, C. Zhu, J. Ma, *Org. Lett.*, **16**, 1768 (2014).

トリフルオロメチル基を有する芳香族化合物は医薬や有機材料として有用であり、この合成法として芳香族化合物のトリフルオロメチル化が有用である。しかし、アニリン誘導体を用いる場合は、窒素原子の影響による副反応が進行するため、事前に保護をする必要があった。Zhu と Ma らは光レドックス触媒 ( $Ir(ppy)_3$ ) 及び青色 LED を用いた光反応により、無保護のアニリン誘導体から直截的にトリフルオロメチル化反応を進行させることに成功した。本反応は、トリフルオロメチル化剤として超原子価ヨウ素化合物(Togni 試薬)を用いた時が、最も効果的であり、様々な官能基を有するアニリン誘導体から目的の生成物を良好な収率で得ることができる。

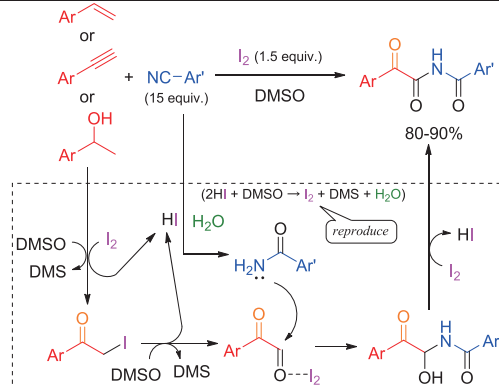


(執筆: 森山克彦)

### ヨウ素の多様な反応性を駆使したドミノ反応

H. P. Kalmode, K. S. Vadagaonkar, A. C. Chaskar, *Synthesis*, **47**, 429 (2015).

ヨウ素を使ったドミノ反応による  $\alpha$ -ケトイミドの合成。ヨウ素の持つ多様な反応性を活用し、金属や酸、塩基の添加を必要としない反応となっている。原料にはスチレン類やアリールアセチレン類、またはベンジルアルコール類とニトリルが用いられ、DMSO 中でヨウ素のみにて反応が進行する。この反応でヨウ素は、1) 多重結合やアルコールの酸化、2) 得られたケトンの  $\alpha$  位のヨウ素化、3) Lewis 酸としてカルボニル基の活性化 で利用されている。また、系中で発生する HI が酸として作用することで、ニトリルの加水分解が促進されて  $\alpha$ -ケトイミド生成を達成している。



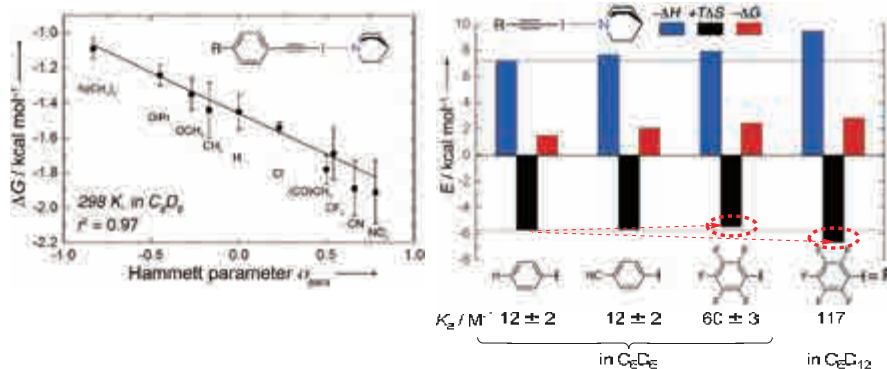
(執筆: 松本祥治)



## 溶液中でのハロゲン結合の相互作用解明

O. Dumele, D. Wu, N. Trapp, N. Goroff, F. Diederich, *Org. Lett.*, **16**, 4722 (2014).

ハロゲン結合の利用は溶液中での相互作用による製薬や触媒開発へと広がりを見せている。溶液中でのハロゲン結合に関して、Hammett パラメーター ( $\sigma_{\text{para}}$ ) と自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) に良好な一致を示す系での検討がされた。Lewis 塩基としてキヌクリジンを用いた (ヨードエチニル) ベンゼンとの会合状態を  $\text{C}_6\text{D}_6$  中で検討することで、従来よりも高い相関係数のデータを得ている。さらに、van't Hoff 解析を用いた  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  中との比較によって、 $\text{C}_6\text{D}_6$  中でのエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) が小さく、ハロゲン結合への寄与が示唆されている。

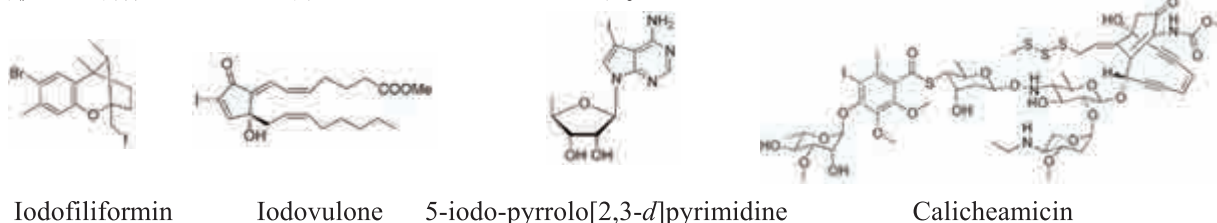


(執筆: 松本祥治)

## 天然由来の有機ヨウ素化合物

L. Wang, X. Zhou, M. Fredimoses, S. Liaoa, Y. Liu, *RSC Adv.*, **4**, 57350 (2014).

この総説では1896年から2014年までの期間に報告された290の文献に掲載された天然由来の有機ヨウ素化合物182点を紹介しています。各化合物の生理活性、起源、採取場所などから最初の全合成に到るまで詳細にまとめられています。

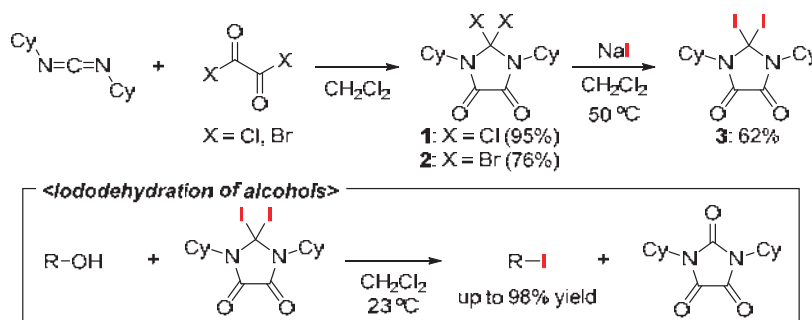


(執筆: 海宝龍夫)

## アルコールのハロゲン化反応に有用な新規有機ハロゲン化剤

J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Eur. J.*, **20**, 13487 (2014).

アルコールのハロゲン化反応は、幅広く用いられている合成的手法の一つである。この反応では脱離性の低い水酸基を活性化することが重要であり、これまでに様々な工夫がなされている。Bielawskiらは入手容易なジシクロカルボジイミドとハロゲン化オキサリルからジハロイミダゾリジオン (**1-3**)の合成に成功した。さらに、これら化合物とアルコールを反応させることで、ハロゲン化反応が温和な条件で円滑に反応することを見出した。本反応は、カルボカチオン中間体を経由する反応であると示唆している。



(執筆: 森山克彦)



## ヨウ素学会

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33  
 千葉大学大学院工学研究科内 ヨウ素学会事務局  
 TEL&FAX 043-290-3402  
 E-mail [sis@fiu-iodine.org](mailto:sis@fiu-iodine.org)  
 URL <http://fiu-iodine.org/>

## SIS (The Society of Iodine Science)

The Society of Iodine Science-Office  
 C/o Graduate School of Engineering, Chiba University  
 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan  
 TEL&FAX +81-43-290-3402  
 E-mail [sis@fiu-iodine.org](mailto:sis@fiu-iodine.org)  
 URL <http://fiu-iodine.org/>

### 編集後記

ここ数年、ヨウ素市況が東日本大震災、チリの供給不安などから高騰していましたが、最近では安定供給感を取り戻し、価格も落ち着きつつあります。

本号においてヨウ素を用いる重要な分析用途、新規利用用途、そして今後有望な新規分野・素材の研究等を掲載しております。ヨウ素が重要な元素であり、さまざまな分野に貢献できる材であることを再認識いただけるのではないのでしょうか。今後も継続してヨウ素の新規利用分野を本誌で取り上げて話題を提供して行ければと思います。

(松本伸一)

### SIS Letters 編集委員

相澤 明、天知誠吾、  
 荒井孝義 (委員長)、海宝龍夫、  
 加納博文、松本祥治、松本伸一、  
 宮本充彦、森山克彦

### 発行元 ヨウ素学会

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33  
 千葉大学大学院工学研究科内  
 TEL&FAX 043-290-3402  
 E-mail [sis@fiu-iodine.org](mailto:sis@fiu-iodine.org)