



# 理化学研究所

# ニュース

Sept. 1981

No. 70

## 固体の摩耗

### 摩耗——機械の寿命をきめる最大要因

物体を摩擦するとき、その表面から微細な粉末を生成しながら逐次すり減ってゆく。この現象を摩耗と言ひ、生じた微粉末を摩耗粉とよんでいる。

産業界の生産設備や機械類、ないしはわれわれが日常使う道具の耐久性つまり使用寿命の大半は、摩耗によって決定される。機械器具ばかりではない、人間の歯も四肢の関節もやはり使っている中に摩耗する。われわれは毎日摩耗に出合っており、日毎にはすり減る量が僅かだからあまり気にとめないが、長い間には重大な結果をもたらすのである。

このように身近な、しかも昔から知られた現象でありながら、どのような過程を経て摩耗粉が形成されるのか、ということは最近まで分からなかった。わたくしたちの研究室では、摩耗現象の中の重要な課題の一つとしてこの摩耗をとり上げていたが、最近ようやくその機構の一端が明らかになってきた。以下はその概略である。

### 摩耗粉の組織と構造

一般に固体と固体が滑り合うとき、一見平滑な表面同士が摩擦しているように見えても、詳しくはそうではない。どんなに平らな表面でも拡大して見ると必ず凹凸があるから、大げさに描くと本当に接触して荷重を支えている部分は、図1のよ

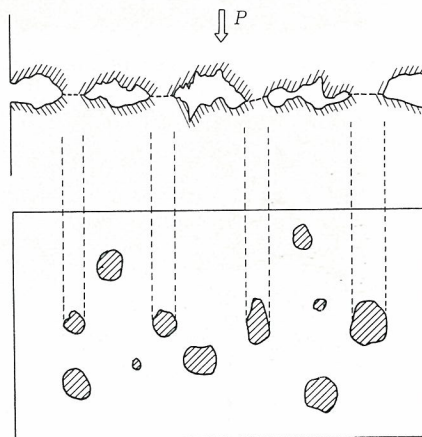


図1. 二固体の接触

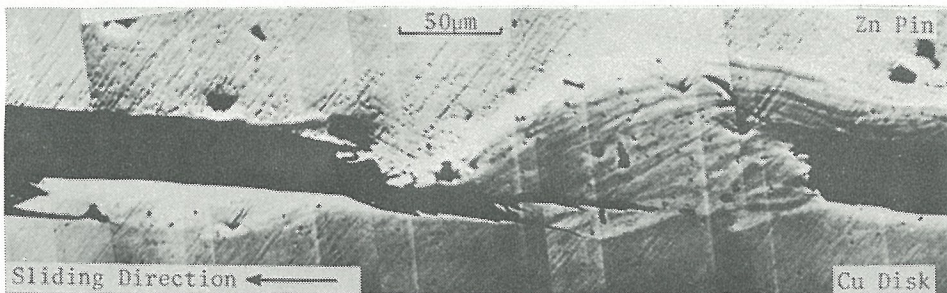
うに見掛け接触面上に点在する、ごく一部の面積にすぎないことになる。

昔は、硬い方の表面突起が相手面の突起を削り取るのが摩耗だと考えられていた。あるいはこの本当に接触している部分で二面がくっついて引きちぎられ、そのちぎられた小片が摩耗粉であると考えられた時代がある。どちらにせよ昔の考えによるならば、生じた摩耗粉個々の大きさは表面の突起とほぼ同じくらいでなければならないはずである。図1の本当に接触している部分の個々の大きさは数 $\mu\text{m}$ から十数 $\mu\text{m}$ （1 $\mu\text{m}$ は1/1000mm）であるから、それぐらいの摩耗粉が発生するなら

昔の説は一理あると言うべきであろう。

ところが、実際に生じる摩耗粉はそれとは著しく異なるのである。後述するように摩耗粉は球形ではなく、やや扁平な形をしているが、小さいもので数百 $\text{\AA}$ 、大きいもので0.1mmから時には数mmに及ぶ。小さいほうはともかくとして、個々の接触部の10倍以上の大きさの粒子が形成されるのは、単なる「突起のもぎ取り」ではない。

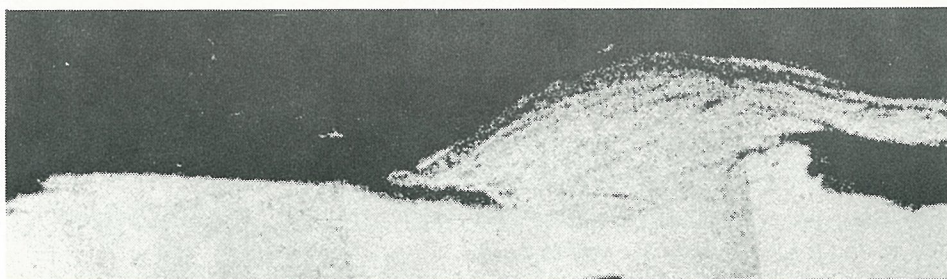
摩耗においてさらに不思議なことは、生じた摩耗粉の一粒一粒が、摩擦する2物体の混合物だということである。実例を一つ示そう。図2は銅と亜鉛を摩擦している状態の断面をとって観察した



(1) 走査型電子顕微鏡写真



(2) Zn,  $K\alpha$ -X線像, 白い部分にZnが存在する



(3) Cu,  $K\alpha$ -X線像, 白い部分にCuが存在する

図2. 亜鉛と銅を摩擦したときに間に生じた摩耗粒子



ものである。(1)は走査電子顕微鏡写真で、亜鉛と銅との間にやや扁平な粒子がはさまれているのが見える。はさまれているのは全見掛接触面内でのこの粒子だけであって、この一個が全接触荷重を支えていることになる。この粒子が脱落すると摩耗粒子一個になるのであるが、まだ脱落していないから、摩耗粒子と呼ばずに移着粒子と呼んでおこう。

図2の(2), (3)は上の断面をX線マイクロアナライザーで元素分析したものであって、白い部分が該当の元素の存在を意味する。この写真から分かるように、移着粒子は摩擦している両物質、銅と亜鉛がしま状に混合した組織をもっていることが分かる。

### 摩耗粉の形成過程

このようなしま状に混合した組織は、どうやって作られるのであろうか。わたくしたちの研究の結果を絵にまとめると、図3、図4のようになる。

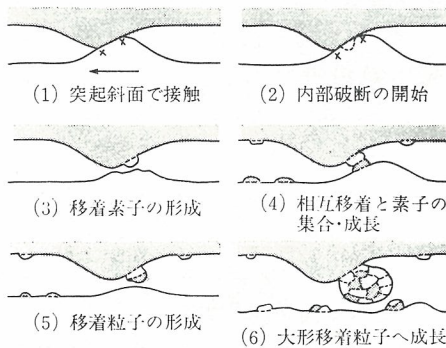


図3. 摩耗粉の形成における移着成長過程

まず図1に見たように、2面の接触は互いにその突起部間においてなされるが、摩擦を伴う場合、詳細には図3(1)のように突起の斜面で接触するはずである。接触したXX面内できくに強く凝着した小部分では、摩擦の進行に伴いどちらか一方の物体の内部でせん断破壊を生じ、(3)のように移着素子として相手面に付着する。このように相手方表面に自己の薄片を移着素子として塗りつけ合うが、付着した素子は凸部を構成しているから摩擦の進行に伴って次に遭遇する相手面突起との間で

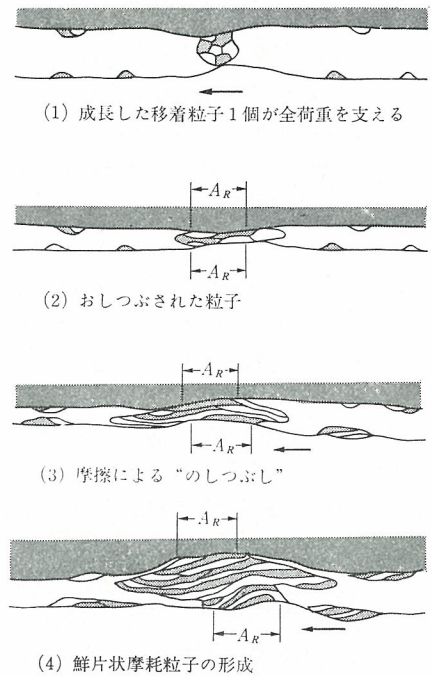


図4. のしつぶしによる扁平な摩耗粒子の形成

は(4)のように優先的に接触し、素子と素子とが集合したような粒子が(5)のように形成される。こうして移着素子は表面で次第に集合し、(6)のように二物質が入り混じったまま大形化する。

移着素子の集合大形化は見掛接触面上いたる所で生ずるが、その中でいち早く成長した最大の粒子は全荷重を支えるようになり、以後摩擦の進行と共に相手面に付着している他の移着素子をすべてこの最大粒子が吸収併合し、急激な成長を始める。摩擦する二面の間隔は、粒子の厚さだけ急拡大する。

ここで新しい現象が発生する。1個の粒子が全荷重を支えとなると図4(1)のように丸くては無理で(2)のように押しつぶされねばならない。押しつぶされると同時に二面の摩擦運動によりせん断変形をうけるから、結果として(3)のように「のしつぶされ」、しま状の移着粒子が形成される。これがさらに成長を重ね、(4)のように大形化したものが図2に見た脱落寸前の摩耗粉なのである。

### 摩耗粉形成に関連する事項

次の問題は、移着粒子がどこまで成長して大形化したら摩耗粉として脱落するかである。これを決定するものが広義の潤滑である。

粒子の表面には、直ちに周囲の雰囲気分子が吸着する。油で潤滑しているときは油の、とくにその中に含まれている極性分子が。そして無潤滑のときには大気中の $O_2$ や $H_2O$ が。この吸着によって移着素子は互にくっつき難くなり、大形化が妨げられ、また大形化した移着粒子はその基部での母材との付着力が弱められる。摩擦運動に伴う二面間に発生する力のモーメントに移着粒子が耐えられなくなったときに脱落して摩耗粉となるのであるから、良好な潤滑状態にあるほど発生する摩耗粉は微細なのである。

最後に、焼けつきとの関係を一言しておこう。大形化した移着粒子が二面を連結したとき、いわゆる焼けつきを生ずる。焼けつかせないためには移着粒子が大形化しない中に早く脱落させる必要がある。良好な潤滑がその役割を果すことは上に述べたことから直ちに推察されるであろう。

### 結び

以上、わたしたちの研究室で進めている一般課題研究の一部をごく簡単に説明した。ここに述べたような機構をよりどころとして、摩耗を少なくする材質の組み合わせ、潤滑剤の選定など、実用上の諸問題が展開されてゆくのである。

摩擦工学研究室  
主任研究員 笹田 直

## 酵素類似有機反応

### — その有用物質生産への利用 —

#### はじめに

21世紀には化学と化学工業の時代が来るであろうという説がある。その意味するところは、それまでに生命現象の本質がおおかた分子レベルで解明されて、その生化学的反應機構と従来の非生物の有機反應機構の長所のみが融合した新しい体系が生まれ、それに基づいた化学工業により資源やエネルギーの枯渇、環境汚染などの諸問題は解決されて豊かな人類の生活が保てるであろうということのようである。研究の分野では、既にあちらこちらでこのような未来への胎動がおきているように見えるが、最近酵素類似機能をもつ有機反応とか生体内反應のシミュレーションとかいうような研究が活発に行われるようになったのもその一つであろう。わたくしどもの研究室でも研究課題の一つとして、「実用に耐えうる酵素類似有機反應の開発」を掲げてきたので、以下に紹介する。

#### なぜ酵素類似有機反應なのか

本論に入る前に、酵素反應の特徴について簡単に述べておきたい。酵素という機能性たん白質によって触媒されている多種多様な生体内反應は高度の分子識別能力や反應選択性、緩和な反應条件、さらに種々の情報に基づいたレギュレーションを受けやすいなどの特徴をもち、これらは非生物の有機合成反應には非常に欠けている面であるといえる。しかし総合的にみると酵素は必ずしも理想的な触媒ではなく、たん白質なるがゆえの不安定性や、あまりにも厳格な特異性、選択性が、かえって不便なこともありうる。その点有機合成反應は溶媒や反應条件の選択が自由であったり、生物が全く利用できない貴金属を手軽に触媒に使ったりするわけで、ここに両方の長所を融合させた酵素類似有機反應を志向する意義があると考えている。





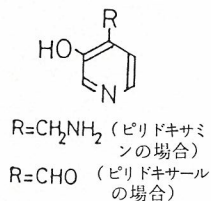


図2.

導入することにしたが、そのために最も安易な方法と考えられる既に不斉炭素をもっている別な化合物との結合はあまり立体的効果が期待できなかったので、以下に述べるような面性キラリティをもつ化合物への変換を試みた。すなわち図3に示すように、触媒機能発現のために必要な最小構造の平面に鎖状の分子をあたかも「やかんの柄」のように結合させることにより、化合物A、Bという鏡像関係にある分子を得たのである。もちろん最初合成されるものはラセミ体（光学対掌体が50

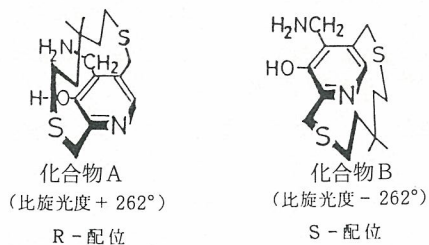


図3.

％ずつ含まれているもの)で、これを酒石酸誘導体と塩を形成させて光学分割することにより光学対掌体A、Bを得た。これらの化合物は図中にあるように安定した大きな比旋光度を示したが、この「柄」にあたる炭素鎖（正確には硫黄原子も含んでいるが）の長さが大切で、もし長すぎると窒素原子を含む平面の部分が「柄」をくぐりぬけられるようになるため、対掌体に相当する分子が互に変換できて、もはや安定した光学活性体として得られなくなる。しかし、逆に短かすぎると、今度は化学合成そのものが困難となり、試行錯誤の結果図3の化合物に到達したわけである。化合物A、Bはピリドキサミンの類縁化合物であるが、

これに対応するピリドキサール類縁化合物も得られ、両化合物は簡単な有機化学的処理で相互に変換できる。これらの光学活性化合物の絶対配位（相対的なものでない実際の立体的な形）は、当研究所構造解析室の協力を得てX-線結晶解析により決定され、プラスの旋光度を示す標品がR、マイナスがS（R、Sは絶対配位の表示法。図3参照）の配位であることが明らかとなった。

さて、このようにして合成されたキラルなピリドキサミン類縁化合物は、実際にアミノ基転移反応によって光学活性アミノ酸を生成しうるのであるか。RまたはSの配位のピリドキサミン類縁体と種々のα-ケト酸とを金属イオンの存在下反応させると反応は室温で進行し、対応するアミノ酸が70~80%の化学収率で単離できた。この際用いたピリドキサミン類縁化合物はピリドキサール型（アルデヒド型）となって回収される。図4に示したのは、(S)-配位のピリドキサミン類縁化合物を用いた場合である。生成したアミノ酸の光学収率は、用いた金属イオンや溶媒の種類、金属イオンとピリドキサミン類縁体の比などによって大きく変動することが明らかとなり、最高96% e.e.の結果を得た。今までの実験結果の中で、光学収率が良好だったものの数例を表1に示す。光学収率とは、たとえばフェニルアラニンの61% e.e.の場合、80.5%の(S)-配位化合物と19.5%の(R)-配位化合物の混合物を与えたという意味である。全般傾向として鎖状アミノ酸の方が芳香族アミノ酸より高い光学収率で合成されている。

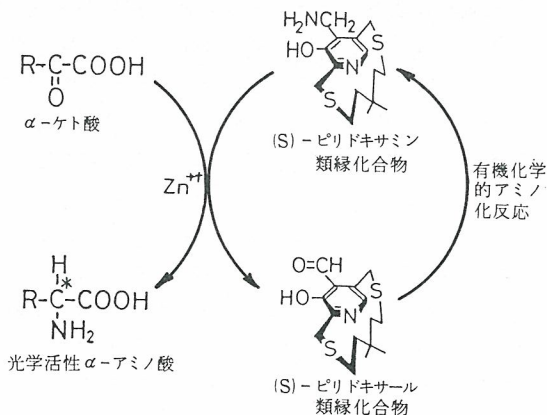


図4. 酵素類似アミノ基転移反応

表 1. 生成アミノ酸の光学収率

用いた $\alpha$ -ケト酸の 種類 (図4中のR)	用いた ピリドキサミン類縁 化合物の絶対配位	生成したアミノ酸		
		光学収率	過剰な対掌体の 絶対配位	名称
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	R	96 %e.e.*	S	ロイシン
	S	95	R	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	R	80	S	バリン
	R	61	S	フェニルアラニン
	R	60	S	トリプトファン

\* % eeは光学的対掌体の過剰率の意

#### どの程度酵素に似ているか

さてこのようにして、わたくしどもの酵素類似反応系は化学的にも光学的にもかなりの高収率で光学活性アミノ酸を生成できることが明らかとなったが、まだ酵素反応と本質的に異なる点が残されている。それは前述したように、酵素反応では一組のケト酸とアミノ酸が別のアミノ酸とケト酸（図1中のXとY）の組と共軛していてビタミンB<sub>6</sub>分子は触媒としてその間を回転しながら働いているのに対し、キラルなビタミンB<sub>6</sub>類縁化合物はアミノ基の供与体としてケト酸と1対1の対応をしていることである。しかし観点をひろげると、わたくしどもの系も反応後ピリドキサル型として回収されるビタミンB<sub>6</sub>類縁化合物が完全にもとの立体配座を保持しているという特徴があり、これに還元的アミノ化という簡単な有機化学的処理を加えることによって、ピリドキサミン型化合物を再生できるので、やはり一つのリサイクルシステムを形成しているといえることができる。言い換えれば、ビタミンB<sub>6</sub>類縁化合物のもっているキラリティは、このサイクルを回転することにより光学活性アミノ酸として増幅できるわけである。

#### おわりに

以上、非酵素的アミノ基転移反応によるアミノ酸の不斉合成について述べた。現在のすぐれたアミノ酸製造手段である発酵法では、個々のアミノ酸に別々な生産菌が対応しているのに対して、上記の方法はかなりの一般性をもつことが特徴であろう。今後、さらに生体内反応に学び、このような手法を他の有用物質合成にも拡大したいものである。

生化学研究室

主任研究員 葛原弘美



## 『白子の水』

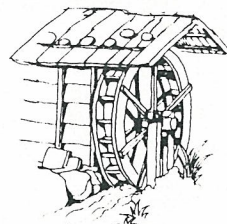
理研から東へ、旧川越街道に出て、白子の坂をぶらりと下って行ったその日、何の当てが有ったかは思い出せません。往来の喧噪の合い間に、ふと傍の溝を走る、滑らかな水音を耳にし、豊かな清流の溜溜と流れ落ちる勢いを目に止めて、密かな発見をしたようなときめきを覚えたのは、もう十年も昔のことであろうか。山村のそれを思わせる、クリスタルな水のキラメキでありました。なぜ？、はて…。首をかしげつつ坂を下り切って、(成程！ 解けた……。)と思ったことでした。

白子川に迫るがけ下の百漕荘、川魚料理屋の庭の池に、鮎、にじ鱒を放って、今なお清冽の水の断え間なく溢れているかと思えば、川向うの酒蔵“秀峰”の門口に足を止めると、樋より滴る湧水に“振武泉翠玉水”の立て札が、添えてあるのに気付きます。“酒蔵”も、いつの間にやら知らぬうち、“手打ちそば”に品を替え、地酒造りは止めたとか。街道へだてた一画に、くすんだ塀を回らせて、製紙工場の在ることも、思えば不思議でありました。坂上に、何々コーラの工場も、確か在ったと探しても、とんと見当がつきません。道行く人に尋ねれば、指差す先は大マンション。思えば清澄・豊潤の、水無くしてはどれひとつ、成立たぬ生業と

は言えまいか。なればこそ、地下水脈此処にありと、合点がいったという訳です。日本橋より七里半、川越へなら六里という、白子の宿の賑いも、旅の疲れの汗拭い、渴きを癒す一掬の、泉水あつてのことではと、遠い昔が偲べれます。熊野神社は坂の下。水の響に誘われて、神瀧山不動院・不動の瀧を訪ねれば、狛犬の口が水を吐く。車を避けて間道を、行けば井桁に溢れる水。庭の噴水、茅ぶきの屋根に格子のただずまい。羊歯、みずひき、からすうり。がけ沿いの小道辿るとき、牧野博士の歩かれた、その道かとも思うのです。農家の老婆のにこやかな、会釈を嬉しいきっかけに、何とはなしの立ち話。「白子の水は富士山の、水が流れて来たものと、昔伝えに言いますよ。うちの井戸もそれだから、ひでのりの夏にも涸れんわねえ。」(これは良いこと聞きました—)。茫茫の、蒲生い茂る理研の池に、水湧く気配はもはやないが、石神井、三宝寺、善福寺、井の頭の池を貫いて、我等が日々の飲み水も、霊峰富士の神泉と、源ひとつと思ふなら、その凶はいかにも雄大です。

(お婆さん、信じますよ—)と胸に誓い、里芋畑に道をとれば、足どりもいつか軽々と、仰ぎ見るその高空に、白雲悠悠去来して、白子の秋も今まさに、たけなわの頃となりました。

有機合成化学研究室  
大澤 富彦



理化学研究所ニュース No. 70, Sept. 1981

発行日・昭和57年1月14日

編集発行・理化学研究所

編集責任者・中根良平

埼玉県和光市広沢2番1号

〒351(0484)-62-1111(代表)