電荷移動力と分子間化合物

田 仲 二 朗

Jiro TANAKA

名古屋大学理学部

生体系の化学反応や生理機能を議論する場合、生体を構成する分子の間に働く力を明らかにすることは、基本的にきわめて重要なことである。たとえば、遺伝現象を支配する DNA 分子複製の機構が、核酸塩基間の水素結合により支配されるということが明らかになると、水素結合の研究にさらに大きな重要性が生ずることとなった⁽¹⁾。

分子の間に働く力には、いろいろな種類のものがある。ファン・デル・ヴァールス力 (van der Waals' force) や水素結合は、結合エネルギーが数 kcal から 10 kcal 程度の弱い結合力を示す。これに対し、交換反発力は非常に強い反発性の力であり、分子やイオンの大きさ (ファン・デル・ヴァールス半径) をきめるような強い力である。イオンの間の静電エネルギーも非常に強い力である。電荷をもつ系では重要な力である。分子と分子の会合は、これらのいろいろな力の釣り合いとして起こるものである。

いま、溶液中にある分子 A と分子 B とが相互作用をする場合、A も B もともに溶媒分子と溶媒和エネルギーでいくらか安定化しており、その上さらに A と B とが会合するためには、溶媒和エネルギーよりさらに大きな安定化エネルギーが A...B 会合体の間になくてはならない。本来、分子 A、B はバラバラに離れて独立に行動するほうがエントロピー的には有利なので、そのぶんのエネルギーもなくなくてはならない。A...B の会合の熱力学を示すなら、

は、分子会合の生成熱 ΔH 、自由エネルギー ΔF (ΔG と書く)、エントロピー変化 ΔS は、

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

で与えられる。A...B 会合の平衡定数 K は、

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

の式で定義されるが、 K と ΔF の間には、

$$\Delta F = -RT \ln K$$

の関係がある。 ΔF と K の値の間には表 1 の関係があり、

表 1 25°C における K と ΔF の関係

K	ΔF kcal/mole
0.001	4.089
0.01	2.726
0.1	1.363
1.0	0
10.0	-1.363
100.0	-2.726
1,000.0	-4.089

わずかな自由エネルギーの変化によって K の値が大幅に変化することがわかる。このように、数 kcal 程度のエネルギーの変化が、平衡定数では 100 倍以上も変わるわけであるから、分子間相互作用による安定化エネルギーが、微妙な特異性の多い生体諸現象に大きな影響をおよぼすことが想像される。本稿では、このような相互作用に一役買っている電荷移動力について説明する。

1. 電 荷 移 動 力

電荷移動力 (charge transfer force) は、数 kcal ないし十数 kcal の安定化エネルギーの発生する分子間力の 1 つである。この力の本質は、1952 年、アメリカの R. S. Mulliken が明らかにしたもので、生体を構成している分子の間にも十分働いている可能性がある。この理論がでてきたのは、戦前からドイツの Pfeiffer や Briegleb が研究していた分子化合物についての知識が

土台になっており⁽²⁾、Benesi と Hildebrand がヨウ素-ベンゼンの系を研究したことに端を発している⁽³⁾。ヨウ素の赤紫色の色が溶媒の種類が変わることによっていろいろと変わることは、昔から知られていた。この色は、飽和炭化水素や四塩化炭素中では赤紫色であるが、アルコール、エーテルでは褐色となる。彼らは、ベンゼンとヨウ素の系ではベンゼンにもヨウ素にもなかった吸収帯が、新しく 300 m μ 付近に現われることを発見した。Mulliken⁽⁴⁾ は、以前からヨウ素の電子スペクトルについて深い研究を行っており、またベンゼンの電子スペクトルについても長年研究を積んだ大家であったから、この新しい吸収帯の出現についても、鋭い考察を経て、新しい理論を提出することができたものと思われる。Benesi と Hildebrand は、この吸収帯がヨウ素とベンゼンの 1:1 の分子化合物に由来するものであり、その系の熱力学的平衡定数の決定を行なった。またこの系で、小さな双極子モーメントの生じることもわかっていた。これらの事実を基として、Mulliken の提出した理論の骨子は次のようなものである。

まず、ベンゼンの中の電子を考えてみると、ベンゼン骨格を作っている内殻の電子はさておいて、6 個の π 電子は 3 個の分子軌道にはいつている。ヨウ素分子のほうは、内殻の電子はおいて、5s, 5p 軌道から作られる分子軌道を描いてみると、図 1 のようになっている。ベンゼンの縮退した分子軌道 (e_{1g}) の軌道エネルギーは、イオン化ポテンシャルと大きさが等しく符号が反対なので、-9.24 eV である。ヨウ素の分子軌道は、5p σ^* の軌道が電子受容性が大きく、ヨウ素の電子親和力は 1.8 eV と推定されている。いま、ベンゼンとヨウ素分子とが接近して、2 つの分子の電子雲が重なり合うようになると、 e_{1g} 軌道の電子 1 個が 5p σ^* 軌道へ移ったような“電荷移動構造”が重要になってくる (図 2)。この構造は、charge transfer structure ともあるいは dative struc-

図 2 ベンゼンとヨウ素の分子軌道の重なりを示す

ture ともよばれている。こういう構造ができてくると、どうして新しい力が生じるかということは、量子化学の摂動理論によって考えることがもっとも容易である。あるいは、共鳴構造で考えるならば、電荷移動のない中性構造に幾分かの電荷移動構造がまじることにより、系全体が安定化することを意味する。

いま、ベンゼンのように電子を出すほうの分子は電子供与体、ヨウ素のように電子を受けとるほうの分子は電子受容体といい、それぞれ electron donor, electron acceptor の頭文字をとって D, A と略記する。D と A が単に接触したような構造を $\Psi_0(D, A)$ 、電荷移動した構造を $\Psi_1(D^+A^-)$ と書く。そうすると、基底状態の波動関数は、

$$\Psi_N = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+A^-)$$

で与えられる。ここで、 $a \gg b$ であって、規格化条件を考えると $a \approx 1$ である。 b は摂動理論では、

$$b = \frac{H_{01}}{E_1 - E_0} \quad \text{または} \quad b = \frac{H_{01} - SE_0}{E_1 - E_0}$$

で与えられる。ここで、 E_0 , E_1 はそれぞれ基底状態、励起状態のエネルギーであり、 S , H_{01} は、

$$S = \langle \Psi_0 | \Psi_1 \rangle = \int \Psi_0 \Psi_1 d\tau$$

$$H_{01} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_1 \rangle = \int \Psi_0 H \Psi_1 d\tau$$

である。 S は重なり積分とよばれ、その値は大きくないので、議論を簡単にするためにはこれを無視することが多い。 H_{01} は 2 つの状態 Ψ_0 と Ψ_1 の間のエネルギー積分であり、2 つの状態間の行列要素ともいわれる。この行列要素が有意義で大きな値をもつことが、分子化合物のできる重要な条件である。

基底状態のエネルギー E_N は、2 つの分子を無限遠に分離した場合のエネルギーを E_∞ とし、分子化合物の生成のエネルギーを ΔH とすると、

$$\begin{aligned} E_N &= E_\infty - \Delta H \\ &= E_\infty + G_0 - X_0 \\ &= E_0 - X_0 \end{aligned}$$

と書き表わされる。 G_0 は Ψ_0 で表わされる構

図 1 ベンゼンとヨウ素の分子軌道のエネルギー図

造に対応した静電気力、ファン・デル・ヴァールス力、交換反発力などの和であり、 X_0 は Ψ_0 と Ψ_1 の相互作用による摂動エネルギー（共鳴エネルギー）で、

$$X_0 = \frac{H_{01}^2}{E_1 - E_0} \quad \text{または} \quad X_0 = \frac{(H_{01} - SE_0)^2}{E_1 - E_0}$$

という式で与えられる。

一方、基底状態に対し電荷移動構造を主にした励起状態が考えられる。この状態の波動関数は、 Ψ_N に対し直交するという関係から、

$$\Psi_E = a \Psi_1(D^+ - A^-) - b \Psi_0(D, A)$$

で表わされる。このエネルギーは、

$$E_{CT} = E_\infty + I_D - E_A - G_1 + X_1 = E_1 + X_1$$

となる。 I_D は電子を与える供与体のイオン化ポテンシャル、 E_A は電子を受けとる受容体の電子親和力、 G_1 は電荷移動構造についてのクーロン静電エネルギーであり、 X_1 は次式で与えられる。

$$X_1 = \frac{H_{10}^2}{E_1 - E_0} \quad \text{または} \quad X_1 = \frac{(H_{10} - SE_1)^2}{E_1 - E_0}$$

これらの関係式をみればわかるように、 $E_1 - E_0$ の値の小さいこと、換言すればイオン化ポテンシャル I_D が小さく、電子親和力 E_A が大きく、かつクーロン力 G_1 の大きい場合に、 X_0 、 X_1 の式の分母が小さくなって、結果的に X_0 、 X_1 が大きくなる。また、 H_{10} の項でわかるように、行列要素が大きいために X_0 、 X_1 の値を大きくすることになる。この2つの点が、分子化合物の生成エネルギーを大きくして、分子化合物ができるための一番大事な条件になるのである。

2. 電子供与体と電子受容体

Mulliken の理論の中心にあるものは、ベンゼンとヨウ素の例でわかるように、電子供与体と受容体の概念である。化学では昔から酸と塩基の考え方があり、酸とはプロトン H^+ を出す分子、塩基とは OH^- を出すものというようにされてきた。G. N. Lewis の提出した酸・塩基の定義は、もっと広い場合もふくめて（たとえば BF_3 はプロトンを出さないが酸のようにふるまう）、塩基は電子対を提供する分子である、酸は電子対を受けとる分子（またはイオン）であるとした。一方、有機化学の分野で Ingold らは、電子対を与え、核を求めるような試薬を nucleophilic、電子を求めるような試薬を electrophilic とよんだ。また、酸化・還元反応とは、完全な1個または2個の電子の授受の関係した反応である。このように、化学反応あるいは化学的な相互作用の問題では、電子のやりとりが常に中心的な役割をしめている。

Mulliken の考えた electron donor, electron acceptor の考えは、単に分子化合物の問題だけでなく、化学反応の問題までふくめた考え方である⁽⁵⁾。それによれば、分子、原子、またはイオンであるDとAとの相互作用において、DからAへの電荷の移動が起こって、分子化合物ができるか、または新しい化合物ができる場合、Dを電子供与体、Aを電子受容体という。ここで、分子化合物のDとAとの割合は1:1でも、 $m:1$ でも、 $1:n$ でも、あるいはもっと一般的に $m:n$ でもよい。donor-acceptor complex の波動関数、

$$\Psi_N(A, D) = a \Psi_0(D, A) + b \Psi_1(D^+ - A^-)$$

で、弱い分子化合物の場合には $a \gg b$ であるが、電子移動反応が進行する場合には $b \gg a$ にまでなる。このように、部分的な電子移動から完全な電子移動までふくめて、広い範囲の問題を統一的見地から取り扱えることが、Mulliken 理論の大きな特色である。

さて、それでは電子供与体と受容体にどのような種類のものがあり、どういう性質が必要かを考えてみる。電子供与体は電子を出すのであるから、イオン化ポテンシャルの小さいものほど電子供与性が強い。一方、先に述べた電子雲の相互作用の際に、エネルギー積分が0にならないためには、軌道の対称性が大事なことである。そこで、 n -donor、 π -donor あるいは π^* -acceptor、 σ^* -acceptor などのように分類される（表2）。 n -donor とは、窒素、酸素原子にある非結合電子対（孤立電子対）の non-bonding electron pair の頭文字である n をとって名付けたもので、図3に示すような電子雲のようになっている。 π -donor は、芳香属化合物あるいは二重結合をもつ化合物の π 電子によるものであるが、イオン化ポテンシャルの関係から、最高の分子軌道と考えてよ

表2 電子供与体と電子受容体の種類

電子供与体 (electron donor)

n -donor	π -donor
アミン、アルコール、エーテル、 OH^- 、 I^- など。	ベンゼン、アントラセンなどの芳香属化合物。 とくにアミノ基、メトキシル基などの電子供与性の置換基をもつもの。

電子受容体 (electron acceptor)

σ -acceptor	π -acceptor	Vacant orbital acceptor
I_2 , Br_2 , ICl , H_3O^+ など。	芳香属化合物で、とくに電子牽引性の置換基をもつもの。 トリニトロベンゼン、テトラシアノエチレンなど。	$AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , Ag^+ , NO_2^+ など。

図 3 Donor と acceptor の軌道

い。 π -donor に対し π -acceptor がある。これは同様の考えから、最低の空軌道が相当するものとみられる。もとより電子親和力の大きなことが必要で、ニトロ基、シアノ基などの強い電子親和性の置換基をもつ分子が多い。 σ -acceptor は σ 軌道の空軌道が電子を受け入れる軌道となるものであり、このほかに、ニトロウムイオン、 BF_3 など空軌道をもつ受容体となる。これらの donor, acceptor は、組合せをいろいろとることによって、いろいろな形の分子化合物ができる。その安定性、結合のようすなどは、これから述べる電子スペクトル、X線解析などのほかに、双極子モーメント、赤外線吸収など、多くの物理化学的研究方法によって研究されている。

3. 電荷移動スペクトル

最初に Hildebrand と Benesi の実験について説明したように、そしてまた、分子化合物の存在が古くから有機化学者に注目されたのも、いずれも異常な色すなわちスペクトルの発見が研究の端緒となっている。この色は基底状態と励起状態との間の電子遷移に対応するもので、

$$\Psi_N = a \Psi_0(D, A) + b \Psi_1(D^+ - A^-)$$

$$\Psi_E = a \Psi_1(D^+ - A^-) - b \Psi_0(D, A)$$

電荷移動スペクトルという。それは、 $a \gg b$ であれば、基底状態に比して励起状態で電荷が D から A へ移った程度が著しく増すからである。この遷移のエネルギーは次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_1 - E_0) + (X_1 + X_0) \\ &= I_D - (E_A + G_1 + G_0) + X_1 + X_0 \end{aligned}$$

$$= I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1}$$

$$C_1 = E_A + G_1 + G_0$$

$$C_2 = H_{01}^2 + H_{10}^2$$

この式は、イオン化ポテンシャルと電子親和力のスペクトルとの関係を簡単に表わす式である。各種類の電子

図 4 ヨウ素の分子化合物の吸収エネルギーとイオン化ポテンシャルの関係

○ 脂肪族炭化水素	△ アルコール類
● オレフィン	▲ エーテル類
● 芳香族炭化水素	● チオエーテル類
■ アルキル・ハライド	▽ 理論曲線

図 5 トリメチルアミンとヨウ素の混合溶液の 20°C のスペクトル

ヨウ素の濃度は、

$$3.00 \times 10^{-5} M$$

トリメチルアミンの濃度は、

$$(1) 2.04 \times 10^{-4} M \quad (2) 4.08 \times 10^{-4} M$$

$$(3) 7.45 \times 10^{-4} M$$

曲線 1', 2', 3' はそれぞれアミンだけの場合、4 はヨウ素だけの場合の吸収曲線である。

[H. Yada, J. Tanaka and S. Nagakura : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1660 (1960)]

表 3 ヨウ素の分子化合物

Donor	$-\Delta F$ (kcal/mole)	$-\Delta H$ (kcal/mole)	$-\Delta S$ (cal/mole/deg.)	溶媒温度 (°C)
ベンゼン	0.26	1.32	3.6	CCl ₄ 25
ヘキサメチルベンゼン	1.63	3.73	7.1	CCl ₄ 25
1-ブタノール	1.43	3.4	6.7	CCl ₄ 25
ジオキサン	1.31	3.3	6.7	CCl ₄ 25
アンモニア	3.6	5.0	4.8	ヘプタン 20
トリメチルアミン	6.6	12.3	19.4	ヘプタン 20
シクロヘキサン	0.71	2.18	4.9	2,2,4-トリメチルペンタン

表 4 ヘキサメチルベンゼンの分子化合物
(溶媒：四塩化炭素)

Acceptor	$-\Delta F$ (kcal/mole)	$-\Delta H$ (kcal/mole)	$-\Delta S$ (cal/mole/deg.)	溶媒温度 (°C)
ヨウ素	1.63	3.73	7.1	25
テトラシアノエチレン	4.25	7.75	12.0	20
S-トリニトロベンゼン	2.50	4.71	7.6	20
クロラニル	2.66	5.35	9.2	20
ピクリン酸	2.28	4.02	5.9	20
塩化ヨウ素	2.91	5.32	8.1	25

供与体とヨウ素の分子化合物について、実測値と計算値を比較した結果では、図 4 に示すように、ほぼ妥当な一致を示している⁽⁶⁾。電子移動スペクトルの一例として、ヨウ素とトリメチルアミンの分子化合物のスペクトルを図 5 に示す⁽⁷⁾。この図で明らかなように、アミンの濃度をだんだん増すと、生成する分子化合物の濃度が増して吸収帯の強度が増していくことがわかる。吸収の強度と分子化合物の生成定数、電荷移動吸収帯の分子吸光係数の間の関係を求める方法は、Benesi と Hildebrand による方法がもっとも標準的であるが、多少の改良も試みられている。いま、いろいろな温度における平衡定数を定めることができるならば、先の熱力学の関係式から、 ΔF のみならず、生成のエネルギー ΔH とエントロピー変化 ΔS とを求めることができる。表 3 に、ヨウ素を電子受容体とした場合の各種の供与体との間の会合エネルギー ΔH を示した。この表をみると、 σ -acceptor であるヨウ素には、 n -donor であるアミンとの相互作用がとくに大きいことがわかる。また、 π -donor であるヘキサメチルベンゼンに対して、各種の電子受容体との熱力学定数は表 4 のようになっているが、とくにテトラシアノエチレンなどが安定な錯合体を作ることがわかる。

4. 分子化合物の幾何学的構造

分子化合物ができる条件の 1 つに、電子雲の重なりによる電子の交換相互作用が重要であることを先に述べた。

この場合、軌道の対称性が同じであることが大事であるが、実際に分子化合物の結晶について、donor と acceptor との相対配置構造をみると、そういう条件がみたされている場合が非常に多い。

まず、 π -donor と π -acceptor の組については、 π 電子雲の重なりが一番大きくなるのは 2 つの分子面が平行な場合である。実際に、このこ

とはキンヒドロン (キノンとハイドロキノンの分子化合物)、テトラシアノエチレンやテトラシアノキノジメタン、あるいはテトラシアノベンゼンなどを受容体とする分子化合物の場合にはすべてそうになっている。ただ、2 つの分子面は、原子間反発などが理由であろうが、ややずれて重なっていることが多い。

次に、 π - σ 型分子化合物としては、ベンゼンとハロゲンの場合がある。Mulliken が初めに分子化合物の理論を考えたときも、ヨウ素がベンゼン平面に平行にあるのか、突き刺さったような形になっているのか、2 つの可能性を検討し、むしろ後者であろうと理論的判断を下したが、この点はベンゼンとブromの系について、X線解析によって確かめられた⁽⁸⁾(図 6) (もっとも、軌道の対

図 6 ベンゼンと臭素の分子化合物の結晶構造

称性から考察すると、ベンゼン分子の中心に向かってハロゲンが垂直に向いていたのでは対称的には具合が悪く、こういう点では、ベンゼン-ヨウ素では電荷移動力はあまり重要でないのではないかという説が近年出されているくらいである)。

次に、 n - σ 型の例として、アミン-ヨウ素の系では、アミンの窒素原子と、ヨウ素分子の一方のヨウ素原子との間は、異常に短く、明らかに分子間結合ができていることを示唆している⁽⁹⁾。また、 $N \cdots I-I$ は一直線上にあって、軌道の対称性からみても n - σ 型の相互作用にもっとも都合のよい配置になっている。このほかにも、 BF_3 の分子化合物や金属イオンの分子化合物について、多くの X 線解析の研究がある。

5. 化学反応と電荷移動

いろいろな形の化学反応が、最初になんらかの電子移動を伴う例が非常に多い。芳香属化合物の求核・求電子置換反応はその典型的なものである。Mulliken⁽⁹⁾は、最初の理論を提出した時期にすでに電子移動の程度によって反応の進行を考えるという理論を出している。図7は、横軸に反応座標 c (reaction coordinate) をとって電子移動の程度を表わし、縦軸にエネルギーをとっている。この図で outer complex というのは、これまで述べた分子化合物のように、少ない程度の電荷移動により生じた分子化合物であり、次にエネルギーの高い活性錯合体 (activated complex) の状態をへて、さらに電荷移動の程度の大きい inner complex とよぶ分子間化合物 (中間体) を通って反応が進むものである。

具体的には、ベンゼンの水素原子の同位体置換反応があり、酢酸・硫酸の混合溶媒中で下の式に示すような反

応が進行する。この際、 π -錯体のできる反応は速やかに進行するが、 σ -錯体へ進む過程が律速過程 (rate determining) となる⁽¹⁰⁾。Friedel-Crafts⁽¹¹⁾ 反応や、 $\text{HF}\cdot\text{BF}_3$ 系による反応でも、 σ -錯体に相当する中間体は、その特

図7 反応座標と活性化エネルギー

Meisenheimer 錯合体

有の色 (赤色) や溶液の電導性によって存在が確かめられている。

σ -錯体の存在は、求核置換反応の場合について、有機化学では古くから存在が知られており、Meisenheimer complex とよばれる中間体が、トリニトロアニソールとメトキシド・イオンとの反応でできる。このものは結晶状態でも安定に存在し、その構造は四面体炭素原子をベンゼン核内にふくむものであることが、X線結晶解析により確かめられた^(12,13)。

このほかにも、Diels-Alder 反応や、あるいは各種の重合反応の初期過程に、電荷移動反応が関与していることが知られており、化学反応的にもきわめて興味深い問題を多くもっている。

6. 酵素の反応と電荷移動

酵素反応の初期段階に、基質と酵素が中間錯合体を作成することは、Michaelis-Menten の式以来、酵素化学でよく知られたことである。基質が donor または acceptor としての性質をもち、酵素のいずれかの部分、すなわち単に活性中心というのではなくアミノ酸残基や prosthetic group (補欠分子族) の中に、acceptor または donor として働く部位があるならば、酵素反応の初めに電荷移動力によって基質と酵素の結合が起こりうるであろう。

もとより、酵素と基質の結合は、もちろん酵素分子の中に基質を受け入れる比較的大きな空洞のような場所があって、その場所で結合が起こるときには、単に電荷移動力だけでなく、静電的な力や水素結合などが協力的に働いて起こるのである。したがって、電荷移動力のみが主たる力とはなりえないであろうが、1つの力の要素としては十分重要になる可能性がある。

また、電荷移動の本性からいって、とくに酸化・還元酵素において中間体としての意味が大きいと思われる。そこで、このような問題に最初に示唆を与えたのは、生化学界の大御所的存在である Szent-Györgyi⁽¹⁴⁾ である。彼はその著書 “Introduction to a Submolecular Biology” において、フラビン酵素の補欠分子族であるところのフラビンとトリプトファンの反応について言及した。ここで、フラビンは電子受容体であり、トリプトファンは電子供与体である。

フラビンモノヌクレオチド (FMN) とトリプトファン

- 物ができることを見だし、また charge transfer spectra の現われることも認めている。しかし、フラビンとトリプトファンの間ではあまりはっきりした charge transfer band は見つからず、フラビンの吸収の裾が増加することから、分子間化合物の生成定数を求めている。

フラビンをふくむ酵素である D-アミノ酸酸化酵素については、基質あるいは基質類似の化合物と酵素との間で分子化合物のできることが知られている。まず、久保、亘、志賀⁽¹⁸⁾は、嫌気的条件下で D-アミノ酸酸化酵素と基質である D-アラニン、生成物であるピルビン酸およびアンモニウムイオンと一緒にすると、紫色 (purple) の中間体が生じることを発見した。八木、小沢⁽¹⁹⁾はその後、この中間体の結晶化に成功し、またスペクトルの性質についても多くの研究を行なった⁽²⁰⁾ (図 8)。すなわち、アミノ基、カルボキシル基の相対位置が基質であ

- (I) D-アミノ酸酸化酵素 (III) 3-アミノ安息香酸を加えた場合
(II) 2-アミノ安息香酸を加えた場合

れども一致していない。したがって、purple intermediate の本質は、outer complex の段階よりは一步進んで、inner complex のところまで charge transfer の進んだ分子化合物ではないかと想像される。なお、これらの点については、さらに詳しい研究を必要としよう。

終りに、文献調査に協力された山本征夫君に感謝する。

文 献

- 1) J. D. Watson: "Molecular Biology of the Gene", W. A. Benjamin (1965) [三浦ら 訳: 遺伝子の分子生物学 (上, 下), 化学同人].
- 2) P. Pfeiffer: "Die Organische Molekülverbindungen", Ferdinand Enke, Stuttgart (1927).
G. Briegleb: "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer Verlag, Berlin (1961).
- 3) H. A. Benesi and J. H. Hildebrand: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949).
- 4) R. S. Mulliken: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 811 (1952).
- 5) R. S. Mulliken: *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952).
- 6) S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller and F. A. Matsen: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2900 (1953).
- 7) H. Yada, J. Tanaka and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1660 (1960).
- 8) O. Hassel and K. O. Strømme: *Acta Chem. Scand.*,

- 12, 1146 (1958); 13, 1781 (1959).
- 9) K. O. Strømme: *Acta Chem. Scand.*, 13, 268 (1959).
- 10) V. Gold and D. P. N. Satchell: *J. Chem. Soc.*, 3609, 3619, 3622 (1955).
- 11) H. C. Brown and H. W. Pearsall: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4681 (1951).
- 12) H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka and A. Furusaki: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2866 (1968).
- 13) R. Destro, C. M. Gramaccioli and M. Simonetta: *Acta Cryst.*, B 24, 1369 (1968).
- 14) A. Szent-Györgyi: Introduction to a Submolecular Biology, Academic Press (1960).
- 15) I. Isenberg and A. Szent-Györgyi: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 44, 857 (1958); 45, 1229 (1959).
- 16) H. A. Harbury and K. A. Foley: *ibid.*, 44, 662 (1958).
- 17) J. F. Pereira and G. Tollin: *Biochim. Biophys. Acta*, 143, 79 (1967).
- 18) H. Kubo, H. Watari and T. Shiga: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 981 (1959).
- 19) K. Yagi and T. Ozawa: *Biochim. Biophys. Acta*, 81, 29 (1964).
- 20) K. Yagi, K. Okamura, M. Naoi, N. Sugiura and A. Kotaki: *ibid.*, 146, 77 (1967).
- 21) K. Yagi, T. Ozawa, M. Naoi and A. Kotaki: "Flavins and Flavoproteins", ed. by K. Yagi, Univ. of Tokyo Press, 1968, p. 237.
- 22) V. Massey and H. Ganther: *Biochemistry*, 4, 1161 (1965).

《書 評》

生 物 工 業 化 学

福 本 寿 一 郎 他 著

A 5 判, 450 ページ, 2,800 円
朝倉書店

本書は近代工業化学シリーズの一巻として、おもに戦後開発された微生物工業のうち、抗生物質をのぞいてその他の代表的なものをまとめたものである。現在、微生物の工業的利用の面では、その代謝能や代謝産物が他の微生物あるいは人間をも含めて高等の生物の全体的、部分的機能におよぼす効果が大いに注目されているが、本書ではこれを、酵素、アミノ酸、核酸関連物質、生理活性物質、抗体、菌体の各生産の6項目に分け、長年研究に従事している第一人者がそれぞれ担当して、全体的にかあるいは代表的な事項（たとえばアミノ酸としてはグルタミン酸とリジン、生理活性物質としてはジベレリン）について詳述している。

特徴的なことは、これらの内容の多くがわが国で開

発され、世界的にも高く評価されているものだけに、わが国の研究者でなければこれほどにまで詳述しえない点である。生物工業化学という新分野がどのような内容をもつかは今後の問題であるが、本書の内容がその主要なものであるとみてよいであろう。

いずれにしても、本書が一般の生化学者あるいは広く生化学的産業に関係する人々に、大いに参考となることはまちがいない。しかし難をいえば、本書の内容がとくにわが国では日進月歩的に発展するので、たとえばわが国ですぐれた業績をあげた glucose isomerase や fungal rennet の取扱いや、あるいは mutation の適用についても、現在重視されつつある面への perspective などに不足が目につきやすいし、さらに同じく代謝産物の蓄積ながら、アミノ酸だけにアミノ酸発酵と呼ぶような一般の不統一性をそのまま受けいれている安易さも目につく。だが、これらはもちろん本書の価値を傷つけるものでなく、また誤字もほとんどなく（ただし絶無ではない）、今後決定本としてますますその発展が希望される成書である。

本書の企画の中心である福本寿一郎教授に大いに敬意を表したい。

(植村 定治郎, 日本皮革株式会社研究所)