わかりやすいX線結晶構造解析

坂部 知平*・平田 義正*

X-ray Crystallography for Organic Chemist.

Noriyoshi SAKABE* and Yoshimasa HIRATA*

近年有機化合物の構造決定には各種の物理化学的手段が応用され、従来構造決定が困難であった複雑な物質の構造がごく微量の試料を用いて解析されるに至った。しかしこれらの手段も分子の一部あるいは特定の基の存在を推定するのみで分子の全構造を与えるものではない。これに対しX線結晶構造解析は結晶内の全原子の座標を正確に与える。すなわち3次元構造までも決定できる手段であり、今後欠くことのできない重要なものである。

X線結晶構造解析は有機化学者には縁遠いまたは困難な仕事に思われているが、われわれ有機化学者は過去においてIR, UV, NMR, ESR, MAS等従来理論的取り扱いにおいてはかなりむずかしい物理的手段を各方面の助力を得て、有機化学者特有の方法をもちいてかなり手軽に利用できるようにした。X線結晶構造解析は理論的にはかなりむづかしい分野も残されているが応用の立場に立って考えて見ると、すでにわれわれにとっては他の物理的手段と同様身近な方法になっていることがわかる。したがって今回は有機化学者が初めてX線結晶構造解析を学ぶとき最低限知っておくべきことを主として当研究室において行った実験を例にして記述する。計算式はできる限り省略し応用に重点をおいた。また解析方法や手段もいろいろあるがここでは最も実用的と思われるものをあげるにとどめる。

I. X線結晶構造解析の手順

- 重原子の入った単結晶を作る。
- ワイセンベルグカメラにより振動写真とワイセンベルグ写真を撮影する。
- 格子定数および空間群の決定を行う。
- 指数付けをし強度測定を行う。

* 名古屋大学理学部化学科(名古屋市中種区不老町)
* Chemical Institute, Faculty of Science Nagoya University (Furō-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

- 電子計算機によりスケール合わせを行う。
- 電子計算機によりパターン関数の計算を行う。
- 重原子の座標を決定する。
- 電子計算機により極小値関数法または重原子の座標のみ代入してフーリエ合成の計算を行う。
- 各原子の座標を推定する。
- 電子計算機により最小自乗法の計算を行う。
- 正しいと思われる原子の座標のみ代入し電子計算機にてフーリエ合成の計算を行う。
- i→kの操作を繰り返し全原子が決定できたら信頼度因子が一定値に収束するまで最小自乗法の計算を繰り返す。
- 必要に応じ原子間距離および結合角を計算する。

II. 重原子化および結晶の形状

重原子としては臭素またはヨウ素が多く使用されているがイオウを重原子として解析した例もある¹⁾。重原子の大きさに対する定義はないが目安として〔1〕式が役立

$$f_M^2 > \sum f_j^2 \dots\dots\dots [1]$$

つ。ここで f_M は重原子の原子番号であり、 f_j はそれ以外の原子の原子番号である。たとえば $C_{20}H_{24}O_9$ という分子を解析するためには〔1〕式の右辺は

$$6^2 \times 20 + 1^2 \times 24 + 8^2 \times 9 = 1320$$

すなわち $f_M \geq 37$

式通りに考えればRbより大きな原子になるがそれほど厳密に考える必要はなく使いやすい臭素を用いるのが良い。

重原子の入れ方はアルカロイドであれば臭化水素塩またはヨウ化水素塩等が作りやすい。エステル化できるのであればブロモアセテートや *p*-ブロモベンゾエート等に誘導すれば良い。その他解析する化合物の特徴にしたがい重原子の入った結晶を作れば良い。

重原子の数は一分子に対して1~2個が最適である。

図 1 b 軸回転による振動写真の例

図 2 b 軸回転によるワイセンベルグ・写真の例

結晶は単結晶でなければならず、理想的には円柱状で直径 0.5~0.1mm のものが良い。大きい結晶であればカ

ミソリで柱状に切り出し溶媒で角を除いて使用する。

III. 格子定数および空間群の決定

理論はしかるべき専門書^{2~7)}に譲りここでは格子定数の計算法および空間群の決定法のみをきわめて簡単に説明する。

振動写真とワイセンベルグ写真をそれぞれ 図 1 および 図 2 に示す。図 1 が左右対称であることから三斜晶系ではなくまた単斜晶系ならば b 軸を回転軸としていることが決定できる。図 2 より B を mm 単位で測定し〔2〕式に代入して β が求まる。たとえば $B=48\text{ mm}$ ならば

$$\beta^{\circ}=2B \dots\dots\dots [2]$$

表 1 振動写真より格子定数を求める計算

層線 (n)	実測値 $2/1bn$ (mm)	$\tan\theta =$ $2/1bn/\gamma^*$	θ	$\sin\theta^{**}$	$n\lambda$	I
1	7.80	0.2726	15°15'	0.2630	1.5418	5.860
2	17.69	0.6180	31°43'	0.5257	3.0836	5.865
3	36.77	1.2843	52°06'	0.7891	4.6254	5.862
				平均		5.862

* γ はカメラ半径で $180/2\pi\text{ mm}$ である。約 28.65 mm。ただしフィルムを入れるための黒い紙の厚みおよびフィルムの厚みの半分だけ引かねばならぬ。

** この時の計算式は $I \sin\theta = n\lambda$ であるから 2 倍する必要はない。または I はそのまま軸の長さが出るので β には無関係である。

表 2 ワイセンベルグ写真より格子定数を求める計算

層線 (n)	実測値 $1/2A_n$ (mm)	$1/2A_n \sin\phi^*$	θ_n	$2\sin\theta_n$	$n\lambda$	$d_n(\text{\AA})$
1	5.15	4.61	4°37'	0.1610	1.5418	9.578
2	10.27	9.19	9°11'	0.3192	3.0836	9.661
3	15.47	13.83	13°49'	0.4776	4.6254	9.684
4	20.78	18.59	18°35'	0.6374	6.1672	9.676
5	26.25	23.48	23°28'	0.7964	7.7090	9.679
6	31.94	28.57	28°33'	0.9559	9.2508	9.678
9	51.16	45.76	45°46'	1.4330	13.8762	9.683
				平均**		9.679

層線 (n)	実測値 $1/2 C_n$ (mm)	$C_n \sin\phi^*$	θ_n	$2\sin\theta$	$n\lambda$	$d_c(\text{\AA})$
1	9.44	8.45	8°26'	0.2933	1.5418	5.256
2	19.08	17.07	17°04'	0.5870	3.0836	5.253
3	29.21	26.12	26°07'	0.8804	4.6254	5.254
4	40.16	35.92	35°55'	1.1732	6.1672	5.257
				平均		5.255

$$a = d_a / \sin\beta = 9.679 / 0.9925$$

$$= 9.752 \text{\AA}$$

$$c = d_c / \sin\beta = 5.255 / 0.9925$$

$$= 5.294 \text{\AA}$$

* $\phi = \tan^{-1}2$ したがって $\sin\phi = 0.8944$ A_n を mm 単位で測定し $1/2 A_n \sin\phi$ を計算すると垂直方向の長さが求まる。その長さがそのまま θ に等しい。 $2d \sin\theta = n\lambda$ により d_n が求まる。 d_a は面間隔なのでこれより格子定数を求めるにはこの値を $\sin\beta$ で割らねばならない。

** n が小さい時は不正確なので $n \geq 4$ にて平均を取った。

$\beta=96^\circ$ である。 β が直角でないことおよび三斜晶系でないことからこの結晶は単斜晶系と決定される。

図1より b_1, b_2 等の距離を測定し表1に示した方法で計算し b 軸の長さを $\text{\AA}$ 単位で求める。図2より a_1, a_2 等および c_1, c_2 等の距離を測定し表2に示した方法で a 軸および c 軸の長さを求める。

図2にワイセンベルグ写真の指数付け⁹⁾を示した。指数付け後それらの指数を整理し、規則的に消えている指数(消滅則)⁹⁾を探し International Table を引き空間群¹⁰⁾を決定する。3次元では230種の空間群が存在するが光学活性な分子からなる有機物の結晶は $P2_1$ が最も多くつぎに $P2_12_12_1, P2_1/a$ 等がありこれ以外のものはまれにしか存在しない。

IV. スケール合せ

強度測定用写真はフィルムを5~8枚重ね積分形ワイセンベルグカメラにて撮影する。すなわち弱い反射は1枚目で測定し強い反射はどあとのフィルムで測定する。またフィルム因子¹¹⁾を計算するため各反射を2枚以上のフィルムで測定する。測定は比例関係にあるX線をフィルムに照射したスケール¹²⁾を自作しこれとの比較を肉眼で行う。フィルム因子を剰じて1枚目で測定した強度に変換する。ワイセンベルグ写真は1組だけでなく入射X線に対して回転軸を少しづつ傾けながら(等傾法)¹³⁾幾組も撮影する。また写真法の場合できるだけもう1つの軸を回転軸として撮影しこの写真も同様に処理する。

このようにして得たデータをスケール合わせのプログラムにより電子計算機にかける。すなわち電子計算機はデータに各種の補正¹⁴⁾を加え3次元に統一したデータ(構造因子)として出力する。

V. パターソン函数¹⁵⁾

〔3〕式にしたがってできた図形をパターソン図形という。

$$P(x, y, z) \propto \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F(hkl)]^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz) \dots \dots \dots [3]$$

$P(x, y, z)$ はパターソン図形の各座標 x, y, z における電子密度であり, $[F(hkl)]^2$ はスケール合わせの結果得られた各反射の強度である, また hkl はミラー指数¹⁶⁾である。

パターソン図形は結晶内の電子密度分布を直接与えるものではなく, 各電子密度間のベクトルを与えるものである。すなわち図3のような電子密度分布を持つ結晶より得られるパターソン図形は図4のようになる。

図3 フーリエ図形の例

図4 パターソン図形の例

図中大きな丸は重原子, 小さな丸はそれ以外の原子である。図3で重原子の座標を (x, y) とすると図4では $(2x, 2y)$ になっている。このように空間群が決定されておれば重原子の座標はパターソン図形よりただちに求め得る。

パターソン図形から真の結晶内の電子密度分布を見付け出す方法¹⁷⁾はいろいろに考察されているが最も有効なものに重原子法¹⁸⁾と極小値函数法¹⁹⁾とがある。いずれの場合も空間群によっては偽対称面が現れる。すなわち実在しない対称面が現れるので十分注意を要する。また全く無意味な点もかなり出るのでこれらのものを間違えないようにしなければならない。

VI. 重原子法

結晶内の電子密度分布すなわち原子の座標は〔4〕式²⁰⁾にしたがって与えられる。

$$P(x, y, z) \propto \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos \{2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)\} \dots \dots \dots [4]$$

〔3〕式に比して $[F(hkl)]^2$ が $|F(hkl)|$ になりまた

$\alpha(hkl)$ の項が加わっている。 $\alpha(hkl)$ は〔5〕および〔6〕式にしたがって計算される。

$$\alpha(hkl) = \tan^{-1} \frac{F(hkl)_s}{F(hkl)_c} \dots\dots\dots〔5〕$$

$$\left. \begin{aligned} F(hkl)_s &= \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ F(hkl)_c &= \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots〔6〕$$

〔6〕式中 f_j は原子構造因子²¹⁾つまり原子が X 線を回折する能率で原子種と回折角により決まる定数である。 (x_j, y_j, z_j) は原子の座標である。〔4〕～〔6〕式を考察すると、“フーリエの計算を行えば各原子の座標が決定できるがフーリエの計算を行うためには各原子の座標が必要である”というジレンマにおちいっていることがわかる。そこでパターン図形から得られた重原子の座標のみを〔6〕式に代入して位相角を求めフーリエ合成を行う方法を重原子法という。この場合フーリエ図形には重原子はもちろん他の原子も弱いながら現れるのでこの図形から分子を拾い出しつぎに最小自乗法で座標を修正する。複雑な分子の場合一度で全原子を拾い出すことは困難である、したがって拾えただけの原子を再び〔6〕式に代入しフーリエ合成を行う。前回よりも位相角が真の値に近づくため前回拾えなかった原子も拾えるようになる。このような操作を繰り返し全構造を決定する。

VII. 極小値函数法

バターソン図形図 4 を 2 枚作る。このうち 1 枚はトレーシングペーパーで作る。つぎに原点を重原子の位置まで平行移動させ 2 枚の図形を重ね合わせる。2 枚の図形を比べ常に電子密度の小さい方の値を拾い作図する。このようにして作った図形の原点はフーリエ図形の原点と一致するように定める。すなわち図 4 の場合では重原子の座標の丁度 1/2 の座標に原点を定めれば良い。このようにして得られた図形はフーリエ図形 3 図に一致することがわかる。簡単なモデルではフーリエ図形と完全に一致するが複雑な分子ではこの他に多数の無意味な点が残ったりまた時には必要な点の消えることもある。重ね合わせの操作は単位格子中に存在する重原子の数より 1 を引いた回数だけ行える。重ね合わせの回数が増すほど無意味な点の数が減りまた偽対称面も消える。以後の操作は重原子法の場合と同一である。

VIII. 最小自乗法及び信頼度因子

計算式²²⁾は複雑になるので省略するが要するに〔6〕式および〔7〕式により構造因子 $(hkl)_{\text{calcd}}$ を求めこれと実測値を比較しその差が小さくなるように座標を修正す

$$F(hkl)_{\text{calcd}} = \sqrt{|F(hkl)_s|^2 + |F(hkl)_c|^2} \dots\dots\dots〔7〕$$

るのが最小自乗法である。このさい温度因子 B も変数として取り扱われる。温度因子とは各原子の熱運動を示す因子である。実用的にはある原子の温度因子が大きくなり発散するような場合、その座標は無意味な点を拾っていた可能性が大きい。したがってその点は放棄すべきである。また、もし原子種を炭素として代入し、温度因子が他のものに比してかなり小さくなった場合、実はその原子は炭素ではなく窒素または酸素の可能性があることを示す。

代入した分子式の信頼度を示すのに〔8〕式に示す信頼度因子を使用する。信頼度因子は原子座標のみならず実測値の数およびその精度にもよるためある値以下でなければならないというはっきりした値はない。しかし一般

$$R = \frac{\sum [|F(hkl)_{\text{obs}}| - |F(hkl)_{\text{calcd}}|]}{\sum |F(hkl)_{\text{obs}}|} \dots\dots\dots〔8〕$$

的にいうと $R < 0.2$ になればその構造はほぼ正しいと思われる。写真法でデーターを集めた場合は $R = 0.15$ 程度に、またカウンターを使用して集めた場合は $R = 0.06$ ほどである。信頼度因子はデーター数によって変化するためできる限り全データーを使って計算すべきである。少しのデーターで信頼度因子が下ったとしても正しいとはいえない。

推定した構造が正しいためにはつぎの条件を満足する必要がある。

- 信頼度因子が満足すべき値になっていること。
- 結合距離および結合角が合理的であること。
- フーリエ図形で、代入した座標以外の箇所には大きな電子密度を持つ山が現れないこと。
- 温度因子に大きな差がないこと。

IX. ダフニフィリンハイドロブロマイド ($\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$) の X 線結晶構造解析²³⁻²⁴⁾

1. 資料の調整 ダフニフィリンハイドロブロマイドをベンゼンにて再結した。この結晶は空气中に放置すると速かに失透してもろい白色不透明なものになる。これは結晶中に含まれていたベンゼンが昇華するためと推定される。このような結晶の崩壊を防ぐため結晶はできるだけ速かに処理し、コロジオンで包み測定しなければならない。

2. データー ワイセンベルグ写真より消滅則を検討した結果、 $0k0$ にて $k=2n$ の反射のみ現われ一般の hkl では何等条件がない。このことから空間群をただちに $P2_1$ と決定した。

振動写真およびワイセンベルグ写真より格子定数をつぎのように決定した。

$$a = 19.51 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$b = 9.43 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c = 10.04 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 97^\circ \pm 0.5$$

比重は 1.25 なので単位格子中 2 分子入っている。

強度測定用写真はフィルム 8 枚を重ね積分写真を等傾法によりワイセンベルグカメラにて撮影した。強度測定はスケールとの比較を肉眼で行った。実測した反射の数は $h0l \rightarrow h6l$ が 2816, $hk0 \rightarrow hk5$ が 2218 である。

3. 構造解析 スケール合わせの後鋭くしたパターン函数²⁵⁾を計算した。分割数は 3 軸とも 50 等分し、計算範囲は x 軸方向を 0/50~50/50, y 軸方向を 0/50~25/50, z 軸方向を 0/50~25/50 に分割した。b 軸方向に 2 回ラセン軸²⁶⁾があるので, $y=25/50$ のセクションに Br-Br 間のベクトルが現われる。図 5 に $y=25/50$ のセクションを示したがこの図中最大の電子密度を持つ

図 5 ダフェニリンのパターン図形

$y = \frac{25}{50}$ のセクション

座標 A が前述した Br-Br 間ベクトルである。つぎに A の座標を示す。

$$u = 0.88$$

$$v = 0.50$$

$$w = 0.14$$

この座標を使用し極小値函数法の計算を行った。この様にして得た極小値函数の極大値の座標を図 6 に示す。点の上に記した数値は強度であり下に記した数値は y 座標の値である。空間群が $P2_1$ の場合, この段階で偽対称を除くことはできない。図 6 では $y=13/50$ と $y=38/50$ のセクションに偽対称面が現われる。原子間距離と角度を考慮しながら原子を選択したのが図 7 である。この段階で原子種を決定することは不可能なため, 臭素原子以外の全原子を炭素原子と仮定しフーリエ合成の計算を行った。この時の信頼度因子は 45.9% であった。b 軸投影によるフーリエ図形の極大値の座標を図 8 に示す。フーリエ合成では原子の実在不在を問わず与えた座標の位置に計算の結果必ず大きな電子密度が現われる。したがってこのことを考慮しながら座標の取捨選択をしなければならない。第 1 回フーリエ図形から選択した図形を図 9 に示す。この時点での信頼度因子は 34.2% であった。3 サイクル最小自乗法の計算を行った。

各回の信頼度因子を下に示す。

サイクル数	信頼度因子
0	34.24%
1	31.40%
2	28.93%
3	27.26%

3 サイクル目の各原子の座標及び温度因子を表 3 に示す。温度因子 12 以上の No. 9, 10, 11, 15 の座標を放棄した。No. 29, 31 は温度因子が小さいのみならずフーリエ図形で電子密度が大きいことおよび結合距離 (No. 30~31; 1.07 Å) も短いことなどより酸素とすると No. 29, 30, 31, 32 の原子団でアセチル基を形成することになり, これは IR, NMR のデータとも一致する。また No. 22 の原子も温度因子が小さく No. 21 と No. 22 の結合距離 (1.12 Å) が小さいことから, これも酸素として第 2 回目のフーリエ合成を計算した。フーリエ図形より前述した方法により座標を拾い出したものが図 10 である。

新たに拾い出した 3 つの原子 No. 39, 40, 41 はすべて炭素と仮定した。また温度因子は 3 原子とも 5.00 とおき最小自乗法の計算を行った。

図 6 ダフニフィリンの極小値函数図形

図 7 極小値函数図形から選択した構造

図 8 ダニフィリンの第1図フーリエ図形

図 9 ダニフィリンの第1回フーリエ図形より選択した構造

表 3 ダフニフィリンの座標値および温度因子

No.	x/a	y/b	z/c	B
Br	.4372	.2559	.0703	6.248
1	.5909	.2407	.0388	2.541
3	.6276	.1858	.1882	6.869
4	.6452	.2754	.3090	7.972
5	.7025	.1165	.1317	6.995
6	.6973	.9596	.1285	6.955
7	.7121	.2083	.0086	3.404
9	.7295	.8169	.2100	14.496
10	.8043	.8235	.2084	14.209
11	.8209	.8311	.4065	14.396
13	.8701	.8499	.1126	2.302
14	.9327	.9599	.1699	6.561
15	.9168	.0482	.3086	12.533
16	.9319	.0471	.0529	2.481
17	.8720	.7801	.9986	5.380
18	.8918	.8640	.8711	6.362
19	.9592	.9742	.9410	11.094
20	.9179	.7576	.7618	7.218

No.	x/a	y/b	x/c	B
21	.8397	.9674	.8138	4.693
22	.8442	.0341	.7226	2.372
23	.6359	.2059	.9292	4.201
24	.6206	.2389	.7974	5.084
25	.5444	.2673	.7425	4.205
26	.7817	.1502	.9220	5.814
28	.7543	.0567	.8841	7.292
29	.7114	.9706	.7918	3.124
30	.7126	.8305	.7123	8.137
31	.7547	.7637	.7517	2.798
32	.6386	.8500	.6181	6.268
33	.5939	.3852	.0637	9.402
34	.7383	.3782	.0234	7.580
35	.5881	.0491	.1965	8.580
36	.5469	.3980	.6063	11.638
37	.6604	.9348	.2872	8.173
38	.7961	.4105	.1042	6.256

R=27.26%

K=0.930

図 10 ダフニフィリンの第 2 回フーリエ図形から選択した構造

サイクル数	信頼度因子
0	29.25%
1	28.07%
2	27.89%

2 サイクル目の座標値および温度因子を 表 4 にあげる。表 4 中 No. 13 と No. 16 の温度因子が他のものよりかけはなれて小さいことからこれらの原子を酸素に考えた。これで 5 個の酸素原子の座標はすべて決定された。

表 4 ダフニフィリンの座標値および温度因子

No.	x/a	y/b	z/c	B	Atom
Br	.4372	.2533	.0706	6.189	Br
22	.8444	.0358	.7254	2.572	O
29	.7131	.9678	.7812	3.356	O
31	.7531	.7760	.7515	2.968	O
1	.5920	.2593	.0393	2.452	C
3	.6350	.1799	.1901	7.120	C
4	.6462	.2906	.3087	8.110	C
5	.7012	.1143	.1363	6.747	C
6	.6974	.9640	.1390	6.934	C
7	.7120	.2075	.0066	3.053	C
13	.8676	.8529	.1096	2.227	C
14	.9304	.9613	.1759	6.701	C
16	.9300	.0523	.0462	2.256	C
17	.8742	.7793	.0023	5.631	C
18	.8936	.8707	.8753	6.154	C
19	.9597	.9678	.9429	10.805	C
20	.9170	.7735	.7633	7.197	C
21	.8390	.9603	.8164	4.495	C

No.	y/a	y/b	z/c	B	Atom
23	.6372	.1965	.9281	4.028	C
24	.6195	.2542	.7999	4.928	C
25	.5433	.2779	.7411	3.944	C
26	.7797	.1553	.9228	5.591	C
28	.7540	.0730	.8858	7.754	C
30	.7071	.8369	.7134	7.311	C
32	.6378	.8500	.6139	5.989	C
33	.5936	.3936	.0625	6.902	C
34	.7350	.3679	.0331	6.147	C
35	.5908	.0406	.1984	8.130	C
36	.5420	.3532	.6286	11.896	C
37	.6584	.9317	.2752	7.734	C
38	.7976	.4073	.1095	6.019	C
39	.6528	.4172	.7940	5.334	C
40	.6933	.5536	.8055	6.031	C
41	.7688	.5264	.9157	5.316	C

R=27.89%

K=0.992

図 11 ダフニフィリンの第3回フーリエ図形

信頼性の低い No. 19, 28, 36, 40, 41 の 5 箇の座標を除いてフーリエ合成の計算を行った。計算結果を図 11 に示す。最初のフーリエ図形 図 8 に比して非常にきれい

になっていることがわかる。これより常法にしたがって座標を選び出したのが 図 12 である。この座標について最小自乗法を 2 サイクル計算し、座標値および温度因子

図 12 ダフニフィリンの第3回フーリエ図形から選択した構造

表 5 ダフニフィリンの座標値および温度因子

No.	x/a	y/b	z/c	B	Atom
Br	.4369	.2550	.0706	6.006	Br
13	.8720	.8543	.1196	4.260	O
16	.9313	.0512	.0477	4.054	O
22	.8429	.0343	.7249	4.805	O
29	.7112	.9766	.7855	4.363	O
31	.7519	.7697	.7496	4.548	O
1	.5956	.2543	.0403	2.045	C
3	.6306	.1810	.1726	6.264	C
4	.6379	.2888	.3041	7.304	C
5	.7045	.1255	.1462	5.995	C
6	.7022	.9624	.1374	5.804	C
7	.7129	.2074	.0067	3.327	C
14	.9304	.9599	.1781	7.827	C
17	.8748	.7729	.0077	6.420	C
18	.8974	.8759	.8813	5.644	C
20	.9158	.7726	.7639	7.842	C
21	.8375	.9686	.8157	4.714	C
23	.6409	.1980	.9431	3.835	C
24	.6236	.2682	.8028	4.998	C
25	.5445	.2712	.7362	3.854	C
26	.7730	.1442	.9299	4.028	C
30	.7053	.8429	.7149	5.668	C
32	.6410	.8349	.6201	7.109	C

No.	x/b	y/b	z/c	B	Atom
33	.5980	.4032	.0541	5.469	C
34	.7318	.3678	.0268	4.900	C
35	.5897	.0427	.1971	6.427	C
37	.6488	.9328	.2535	6.643	C
38	.8007	.3982	.1118	5.287	C
39	.6570	.4236	.7931	5.284	C
42	.6755	.4455	.1173	6.359	C
43	.6823	.4067	.2679	6.274	C
44	.7246	.4412	.9038	5.612	C
45	.5167	.1367	.7212	6.261	C
46	.9612	.9728	.9596	5.881	C
47	.7716	.9964	.8852	4.293	C
48	.9147	.0286	.2909	7.576	C
49	.5388	.3537	.5994	7.022	C
50	.0051	.8831	.1672	6.247	C

R=23.38%

K=0.993

の修正を行った。各サイクルの信頼度因子をつぎに示す。

サイクル数	信頼度因子
0	26.18%
1	24.89%
2	23.38%

2 サイクル目の各原子の座標値と温度因子を表 5 に示す。表 5 中 No. 1 の温度因子は他のものに比べて小さくなったのでこれを窒素原子と推定した。他の原子の温度因子には大きな変動はなく値もかなり良いのでまず

表 6 ダブニフィリンの座標値および温度因子

No.	x/a	y/b	z/c	B	Atom
Br	.4369	.2546	.0704	5.93	Br
1	.5964	.2538	.0436	4.12	N
2	.6399	.1971	.9352	3.56	C
3	.6242	.2716	.8013	4.55	C
4	.6565	.4186	.7911	5.22	C
5	.7253	.4439	.8990	5.59	C
6	.7300	.3669	.0292	5.23	C
7	.7124	.2089	.0103	4.17	C
8	.7056	.1329	.1464	5.54	C
9	.7030	.9641	.1459	5.34	C
10	.6496	.9442	.2532	6.05	C
11	.5913	.0438	.2028	5.72	C
12	.6305	.1776	.1762	4.93	C
13	.6357	.2861	.2968	6.19	C
14	.6824	.4099	.2675	7.02	C
15	.6763	.4424	.1273	6.70	C
16	.6007	.4065	.0590	5.86	C
17	.5461	.2731	.7375	4.51	C
18	.5167	.1300	.7284	6.66	C
19	.5378	.3506	.6019	8.18	C
20	.8001	.3946	.1064	5.40	C
21	.7719	.1385	.9358	4.19	C
22	.7711	.9926	.8879	3.95	C
23	.8390	.9695	.8241	5.09	C
24	.8424	.0331	.7217	6.89	O
25	.7113	.9704	.7857	4.74	O
26	.7050	.8465	.7236	5.90	C
27	.6416	.8319	.6184	7.06	C
28	.7510	.7583	.7506	6.10	O
1'	.9286	.9564	.1626	6.67	C
2'	.8729	.8578	.1237	5.73	O
3'	.8771	.7782	.0101	5.97	C
4'	.8964	.8747	.8869	4.85	C
5'	.9539	.9726	.9426	5.45	C
6'	.0150	.8976	.0328	6.90	C
7'	.9998	.8767	.1632	7.52	C
8'	.9312	.0512	.0490	5.25	O
9'	.9141	.0249	.2867	8.36	C
10'	.9173	.7779	.7712	7.08	C
1''	.8470	.5972	.4524	13.29	C
2''	.8162	.5061	.5478	11.30	C
3''	.8340	.3828	.5507	10.31	C
4''	.8870	.3225	.5158	10.76	C
5''	.9281	.3923	.4417	12.59	C
6''	.9153	.5294	.4060	11.38	C

R=19.30%
K=0.978

は正しい座標を拾っていると思われる。しかし念のためやや温度因子の大きい No. 4, 14, 20, 32, 48, 49 の座標を除きフーリエ合成の計算を行った。このフーリエ図形より全原子の座標値の決定に成功したのでそれについて最小自乗法の計算を行った。信頼度因子の変化を下に示す。

サイクル数	信頼度因子
0	19.77%
1	19.65%
2	19.44%
3	19.30%

この時の座標値及び温度因子を表 6 に示す。ただしこの表の原子の番号づけは改めて有機化学的見地よりつけなおしたものである。No. 1'~6'' はベンゼンであるが温度因子がきわめて大きいのは一部のベンゼン分子が昇華したためと思われる。また信頼度因子が未だかなり大きな値で一定となってしまったのも同一の原因によるものと思われる。この最終値の座標を使用して計算したフーリエ図形を図 13 に示す。図 14~16 に示したように原子間距離および角度もきわめて合理的な値になっている。No 1 と臭素の距離が 3.151Å である。この値は明かにファンデアヴァールの短距離よりい。すなわち No. 1 の原子は (+) に荷電し Br⁻ とクーロン力により引き合っているためこのように近付いていると考えられる。このことから No. 1 は窒素でなければならぬといえる。図 17 に化学的に見やすい立体構造式をのせた。

X. ジヒドロテレオシジンBモノプロモアセテートのX線結晶構造解析^{27,28)}

X線結晶構造解析に有機化学的知見が大きな助力となる。その例としてこの項を加えた。

1. 資料の調整および性質 テレオシジンBは1960年高島ら²⁹⁾がある種の *Streptomyces* の菌体から単離した有毒物質である。この物質は未だ結晶化されておらず接触還元によりジヒドロ体 (C₂₈H₄₃O₂N₃•H₂O) が結晶として得られた²⁹⁾。このジヒドロ体についてつぎの諸性質^{30~32)}が知られている。U.V. よりインドール核, I.R. よりアミド基, NMR より N-Me 1 個等の存在が推定されている。6N-HCl/MeOH 溶液によりアミンおよびラクトンを持つ異性体になり、またこの異性体は 1N-NaOH/H₂O 溶液により容易に出発物質に戻る。過マンガン酸カリあるいはクロム酸酸化反応により酸無水物図 18 が得られる。

図 13 ダフニフィリンの最終フーリエ図形

図 14 ダフニフィリンの原子間距離

図 15 ダフニフィリンの結合角

図 16 ダフニフィリンの結合角

図 17 ダフニフィリンの立体構造式

図 18

ジヒドロテレオシジンBモノプロモアセチルブロマイドを作用させると m.p. 214~216°C 分子式 $C_{30}H_{44}O_3N_3Br$ のジヒドロテレオシジンBモノプロモアセテートが生成する。

2. データー ワイセンベルグ写真および振動写真からこの結晶は斜方晶系に属する。消滅則を検討した結果, hkl においては条件はなく, $h00$ で $h=2n$, $0k0$ で $k=2n$, $00l$ で $l=2n$ のみ反射を示している。このことから空間群を $P2_12_12_1$ と決定した。ワイセンベルグ写真および振動写真から格子定数をつぎのように決定した。

$$a = 14.50 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$b = 26.60 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$c = 7.39 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

比重は 1.34 なので単位格子中4分子存在する。IX-2 に述べた方法により強度を測定した。実測した反射の数値は $0kl \rightarrow 11kl$ が 2944, $hk0 \rightarrow hk5$ が 2574 である。

3. 構造解析 前述した方法によりパターン図形を計算し Br-Br 間のベクトルを求めるとつぎに示す3つのベクトル座標が得られた。

$$u_1 = 0.50 \quad u_2 = 0.40 \quad u_3 = 0.10$$

$$v_1 = 0.34 \quad v_2 = 0.50 \quad v_3 = 0.16$$

$$w_1 = 0.24 \quad w_2 = 0.25 \quad w_3 = 0.50$$

この3つのベクトルの座標パラメーターを使用し3回の重ね合わせで極小値函数法の計算を行った。3回重ね合わせを行うと偽対称面は消去される。この図形から軽原子の座標を選択したのが 図 19 である。

図 19 ジヒドロテレオシジンBモノプロモアセテートの極小値函数図形から選択した構造

一方有機化学的データーからつぎのことが推定される。プロモアセチル基が存在することから No. 33 と No. 34 は酸素でなければならず、またインドール核が存在することから No. 35 の座標は窒素原子でなければならない。ジヒドロテレオシジンBにはラクトンとアミンに異性化するアミドがあり、これがまた容易に出発物質に戻ることから水酸基とアミドの窒素が立体的に交換しやすい位置にあると推定される。したがって No. 37が窒素原子であり、No. 32 が酸素原子であると考えるとジヒドロテレオシジンBの異性化反応を 図 20 のようにし

図 20

て説明し得る。酸化反応により図 18 に示した酸無水物が得られることから 図 21 に示した部分構造があると考

図 21

図 22 Bジヒドロテレオシジンモノプロモアセテートのフーリエ図形

表 7 ジヒドロテレオシジンBモノプロモアセテートの座標値および温度因子 (R=16.18%)

Atomic co-ordinates and temperature factors.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	B
Br (1)	0.2987	0.0799	0.8767	5.354
C (2)	0.2285	0.4615	0.2991	3.760
C (3)	0.3216	0.4517	0.3396	3.561
C (4)	0.4040	0.3619	0.3245	2.717
C (5)	0.3888	0.3143	0.2753	3.423
C (6)	0.3001	0.2963	0.2215	2.898
C (7)	0.2260	0.3287	0.2038	3.550
C (8)	0.2428	0.3786	0.2584	2.963
C (9)	0.3319	0.3979	0.3108	2.867
C (10)	0.4958	0.4055	0.5438	3.464
C (11)	0.5742	0.4445	0.5196	3.477
C (12)	0.4810	0.4865	0.2717	4.005
C (13)	0.3855	0.4921	0.3800	3.662
C (14)	0.2918	0.2414	0.1917	2.920
C (15)	0.1913	0.2242	0.1637	4.743
C (16)	0.1393	0.2605	0.0478	4.850
C (17)	0.1327	0.3131	0.1302	4.322
C (18)	0.5186	0.3750	0.7147	3.828
C (19)	0.5057	0.4090	0.8800	5.626
C (20)	0.4495	0.3331	0.7329	4.444
C (21)	0.4916	0.5339	0.1656	3.849
C (22)	0.4158	0.0451	0.5930	3.901
C (23)	0.3229	0.0377	0.6663	4.728
C (24)	0.3459	0.2277	0.0169	4.351
C (25)	0.3362	0.2116	0.3527	4.660
C (26)	0.2965	0.2259	0.5311	5.301
C (27)	0.3293	0.1548	0.3262	5.487
C (28)	0.0576	0.3150	0.2862	5.337
C (29)	0.0966	0.3488	0.9714	5.202
C (30)	0.1702	0.3598	0.8305	6.372
C (31)	0.5709	0.3444	0.3390	4.151
O (32)	0.6491	0.4422	0.5974	4.275
O (33)	0.5794	0.5307	0.0717	4.497
O (34)	0.4831	0.0596	0.6881	6.232
N (35)	0.1804	0.4168	0.2564	4.295
N (36)	0.4937	0.3775	0.3755	2.903
N (37)	0.5602	0.4828	0.3989	4.011

えられる。窒素原子に結合したメチル基が1個存在することより No. 36 または No. 13 が窒素原子である。以上の推論を基礎にしてフーリエ合成を行い引続き最小自乗法の計算を繰返えした。反射数 2053 に対し信頼度因子は 16.18% である。最終フーリエ図形を図 22 に示した。表 7 に各原子の座標および温度因子をのせた。最後に化学的に見易い立体構造式を図 23 に示した。

図 23 ジヒドロテレオシジンBモノプロモアセテートの立体構造式

XI. プロモノルアニサチノンの X 線結晶構造解析³³⁾

この項も有機化学的知見が解析に大変役立った例である。むしろ有機化学者が X 線解析を IR, UV 等のように利用した例とした方が良いかも知れない。

1. 資料の調整および性質 アニサチンは *Illicium religiosum* Siebold et zuccarini (和名シキミ) の有毒成分であり, 1952 年 Lane ら³⁴⁾が m.p. 215~220°C の針状結晶として単離し分子式 $C_{11}H_{10}O_8$ を与えた。彼らはアニサチンには 5 個の水酸基と炭素原子に結合したメチル基が 2 個存在し, IR にて 1815 と 1701 cm^{-1} に吸収極大を有することおよびアルカリの作用により容易にラクトン酸と考えられるアニサチン酸に異性化することから酸無水物の構造を有すると考えつぎの部分構造を与えている。 $C_{11}H_9$ はアニサチンに炭素不飽和結合がないので 3 個の環を有するものと推定しアニサチン酸への変化を次式に示すように考えた。

高田, 中村, 山田, 平田³⁵⁻³⁷⁾ はアニサチンを過マ

図 28 ブロモノルアニサチンの結合角

表 8 ブロモノルアニサチンの座標値および温度因子

No.	x/a	y/b	z/c	B	Atom.
1	.2130	.2543	.1505	3.112	Br
2	.0839	.6232	.4463	1.555	O
3	.1940	.2113	.4955	2.640	O
4	.4179	.2880	.6305	1.748	O
5	.3528	.8132	.7739	1.878	O
6	.2488	.1547	.8494	2.250	O
7	.4468	.6984	.9858	2.218	O
8	.0449	.4259	.6895	1.166	O
9	.3127	.6984	.4788	1.922	C
10	.2787	.3100	.5784	0.927	C
11	.2244	.6504	.5677	1.085	C
12	.1172	.7802	.7503	1.306	C
13	.2714	.4773	.6584	0.914	C
14	.2150	.8037	.6643	2.133	C
15	.1863	.7133	.0857	3.111	C
16	.2393	.3222	.8816	0.681	C
17	.4346	.4409	.7180	1.447	C
18	.1904	.4602	.7625	0.894	C
19	.2012	.6362	.8486	0.749	C
20	.3477	.7182	.8811	1.201	C
21	.1631	.5717	.9781	1.316	C
22	.2544	.4048	.0152	1.342	C

R = 17.06%

温度因子を 表 8 にあげた。原子間距離および角度を 図 27 と 図 28 に示した。

以後引用する例は筆者らが解析したものではないがその苦心談を直接見聞しているので紹介する。

XII. ブロモアンヒドロテトロド酸ラクトン ハイドロブロマイド (フグ毒誘導体) のX線結晶構造解析^{40,41)} (富家勇次郎ら)

分 子 式	$C_{11}H_{14}O_7N_2Br \cdot HBr$
a	10.88 Å
b	15.95 Å
c	8.55 Å
空間群	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

1860個の回折点を集めパターンソンの計算後得られた臭素の座標を使用して重原子法の計算を行ったところ解釈がつかず非常に苦勞した難物である。そこで極小値函数法を行った結果見事に解析された。信頼度因子は 15.4% 図 29 に解析された図形を示す。

図 29

XIII. オイブレオゲニンヨードアセテートのX線結晶構造解析^{38,39)} (西川正夫ら)

このものの分子式および格子定数, 空間群等をつぎに示す。

分 子 式	$C_{21}H_{23}O_5I$
a	17.72 Å
b	6.76 Å
c	12.88 Å
β	108°
空間群	P 2 ₁

この結晶は非常にうすい板状結晶であり温度因子が非常に大きいものである。すなわち常温では 32V, 17mA で 200 hr ほど露光しても 2θ で約 30° ほどつまり全データーの約 1/6 ぐらいしか撮影できない難物である。最初はその少ないデーターで解析を試みたが非常に無意味なピークが多くまた各ピークがぼけており解析不能になった。そこで液体窒素から発生させた冷気流により結晶を -140°C に冷却し撮影した。その結果 3695 の反射を集めることに成功した。パターン函数ののち極小値函数法を行い解析に成功している。フーリエ図形および結合距離を 図 30 および 図 31 に示す。信頼度因子は 19% である。図 31 より結合距離は非常に良い値を示しているにもかかわらず信頼度因子が良くないのは恐らく低温で撮影するとき結晶の温度を一定に保つことがむづかしいため十分に良いデータを得ることができなかったものと推定される。

実験は非常にむづかしくなるが低温で撮影する方法は今後いろいろと利用されるべきである。

図 30 オイブテオゲニンのフーリエ図形

上記データより単位格子中に4分子入っていることがわかる。3929個の独立な回折点を集め前記した方法に

図 32 Thiamine Propyl Disulfide のパターン図形

よりパターンソンの計算を行った。 $y=0.5$ におけるパターン図形を図32に示す。イオウは原子番号が炭素や酸素とかなり接近しているため、その座標を図32から一義的には求められない。したがってまずパターン図形を全域にわたって詳細に検討し、空間群の見地からもっとも妥当と思われるピークを探索し、これをイオウと仮定して極小値函数法の計算をし他の原子座標が都合よく現われるかどうかを調べた。このさい分子内のイオウイオウ結合をたくみに利用している。以後の操作は前記した方法と

図 31 オイブテオゲニンの構造式および結合距離

同じであるから省略する。最終的に得られたフーリエ図形を図33, 図34に示し、結合距離および角を図35に示す。

XIV. サイアミンプロピルダイサルファイドのX

線結晶構造解析¹⁾ (西川

正夫ら)

特に重原子置換をしなくてもイオウ程度の原子を重原子と考えてX線結晶構造解析を行った例として引用する。しかしこのような解析は非常にむづかしいのでいつでも可能であるとはいえない。

分子式, 格子定数, 空間群, 比重等をつぎに示す。

分 子 式	$C_{15}H_{24}N_4O_2S_2$
a	8.53 Å
b	11.35 Å
c	21.04 Å
β	101°36'
空間群	P2 ₁ /C
比重	1.1864

図 33 アリナミンのフーリエ図形 a 軸投影

図 34 アリナミンのフーリエ図形b軸投影

図 35 アリナミンの結合距離及び角度

図 36

図 37

XV. ジヒドロヘリアンジンモノクロロアセテートのX線結晶構造解析⁽²⁾(西川正夫ら)

塩素を重原子とした例として引用する。

分子式	$C_{22}H_{29}O_7Cl$
a	13.77 Å
c	11.95 Å
空間群	$P4_1$ または $P4_3$

3185個の独立な回折点を集めパターン函数の計算を行った。空間群 $P4_1$ では $z=1/2$ と $z=1/4$ のセクションに塩素→塩素間のベクトルが出る。その図形を図 36 および 図 37 に示す。特に図 37 ではピークが少なく考えやすい。これらの図形から4箇の座標を推定し1~3回の重ね合わせまで各種の組合わせを作って極小値函数法の計算を行いそのおのおのの図形を検討して22個の座標を選び出した。この時の信頼度因子は 52% であった。

図 38 ジヒドロヘリアンジンモノクロロアセテートのフーリエ図形

☒ **39** Bond angles.

☒ 40 Interatomic distances.

以後の解析は前述した方法と同じであるから省略する。最終的に信頼度因子は回折点 2419 ($\sin^2\theta/\lambda^2 < 0.27$) で 15.2% である。この時のフーリエ図形を 図 38, 結合距離および角をそれぞれ 図 39, 40 に示す。

(昭和41年7月19日受理)

文 献

- 1) 西川, 神谷, 高畑, 朝日, 富家, 第21回日本薬学大会 (1955) 講演
- 2) 仁田勇監修X線結晶学 (丸善)
- 3) 実験化学講座続8 回折結晶学
- 4) 三宅, X線の回折, (朝倉)
- 5) カリティ X線回折要論, 幸田成康校閲, 松村源太郎訳
- 6) W.L. Bragg, 結晶学概論 永宮健夫訳

- 7) S.C. Nyburg, *X-ray analysis of organic structures*
- 8) 仁田勇監修 *X線結晶学* (上)p. 251
- 9) 同上 (上) p. 113
- 10) 同上 (下) p. 79
- 11) 同上 (下) p. 116
- 12) 同上 (下) p. 112
- 13) 同上 (下) p. 38
- 14) 同上 (下) p. 151
- 15) 同上 (上) p. 145, (下) p. 249
- 16) 同上 (上) p. 94,
- 17) 同上 (下) p. 264
- 18) 同上 (下) p. 190
- 19) 同上 (下) p. 272
- 20) 同上 (下) p. 187
- 21) 同上 (上) p. 105
- 22) 同上 (下) p. 315
- 23) N. Sakabe, H. Irikawa, H. Sakurai, Y. Hirata, *Tetrahedron Letters* **9** 963 (1966)
- 24) N. Sakabe, Y. Hirata, *Tetrahedron Letters* **9** 965 (1966)
- 25) 仁田勇監修 *X線結晶学* (下) p. 258
- 26) 同上 (上) p. 60
- 27) N. Sakabe, H. Harada, Y. Hirata, Y. Tomiie, I. Nitta, *Tetrahedron Letters* **23** 2523 (1966)
- 28) H. Harada, N. Sakabe, Y. Hirata, Y. Tomiie, I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1773 (1966)
- 29) M. Takashima, H. Sakai, *Bull. Arg. Chem. Soc. Japan* **24** 647 (1960)
- 30) M. Takashima, H. Sakai, K. Arima, *Arg. Chem.* **26** 660 (1962)
- 31) H. Harada, H. Nakata, Y. Hirata, *J. Chem. Soc. Japan Pure. Chem. Sec.* (Nippon Kagaku Zasshi) **87** 86 (1966)
- 32) H. Harada, H. Nakata, Y. Hirata, *Tetrahedron Letters* **23** (1966)
- 33) N. Sakabe, Y. Hirata, A. Forusaki, Y. Tomiie, H. Harada, *Tetrahedron Letters* **52** 4795 (1965)
- 34) H. Harada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3211 (1952)
- 35) H. Harada, S. Takada, S. Nakamura, Y. Hirata, *Tetrahedron Letters* **52** 4785, 4797 (1965)
- 36) H. Harada, S. Nakamura, K. Yamada, Y. Hirata, *J. Chem. Soc. Japan Pure. Chem. Sec.* (Nippon Kagaku Zasshi) **87** 166 (1966)
- 37) S. Nakamura, K. Yamada, Y. Hirata, *J. Chem. Soc. Japan Pure. Chem. Sec.* (Nippon Kagaku Zasshi) **87** 166 (1966)

- Zasshi); **87** 171 (1966)
- 38) T. Murata, S. Imai, M. Imanishi, M. Goto, K. Morita, *Tetrahedron Letters* **36** (1965)
- 39) M. Nishikawa, K. Kamiya, T. Murata, Y. Tomiie, I. Nitta, *Tetrahedron Letters* **36** 3223 (1965)
- 40) T. Goto, Y. Kishi, S. Takahashi, Y. Hirata, *Tetrahedron* **21** 2059 (1965)
- 41) Y. Tomiie, A. Furusaki, K. Kasami, N. Yasuoka, K. Miyake, M. Haisa, I. Nitta, *Tetrahedron Letters* **30** 2101 (1963)
- 42) M. Nishikawa, K. Kamiya, A. Takabatake, H. Oshio, Y. Tomiie, I. Nitta, *Tetrahedron* in press.

—書 評—

化 学 史 —その思想と技術—

都築洋次郎 著 朝倉書店 (1966年6月刊)
全259頁 定価 ¥1,000

人類は大古以来、自然あるいは身近にあるいろんな物質を巧みに利用してきたが、その本質を摺んで人類に役立つものをかなり自由に造ることができるようになったのは、極く最近19世紀に入って以後のことといってよい。

古代に初まる化学思想が多量の年月を経て知識や技術として確立してゆく歴史は、その個々の事例を取り上げてみると独立で偶然の事象ともみえるが、全体としてこれを眺めるときその合法性を認めずにはいられない。この点自然科学の歴史は、きわめて見事に説明してくれる。この意味で化学者、化学技術者あるいは化学に興味ある人達にとって、その思想と発展の歴史を学ぶことはもっとも重要視されてよい。現代の化学の複雑多様性は兎もすれば細分化の方向のみが強調され全体を見失い勝ちである。今日に生きる研究者、技術者が確たる哲学を

保持することは、進歩にとって不可欠の要諦であろう。

本書は、著者がその序に述べているように「この本を楽しみ読み物にしたい。それには専門の化学史家でない方がおもしろい書き方ができるのではないか」という考え方で書かれているが、この試みは半ば成功しているといつてよい。この種の書物はとかく羅列に傾き勝ちであるのに、著者の歴史的感覚はその弊を避け随所に新機軸を織り込んで、まとまった内容となっている。特に、従来の化学史と異なって、化学の研究と技術の関連を重視している点、また今まで本邦化学史家のよくしなかった日本人化学者の業績を取り上げている点は類書にない特色である。さらに近年の化学史の一頁を占めなければならない、高分子化学とその工業についても一章を割き平易な解説を試みている。巻末に付録として、化学史の参考書一覧、ノーベル化学賞史、有機化学年表、無機および物理化学の年表などを年代順に整理してある。

実験有機化学者の手に成る本書を繙くことは、化学に関係ある大方の人達に化学思想と技術の関連、それらの歴史的意義について、肩を凝らせることなく理解でき是非一読をお奨めしたい。

(土田 英俊)