

巻頭言

化学の館

3月初旬にパリを訪れた。まだ肌寒い気候であったが、Barton 先生ご夫妻のあたたかい歓迎をうけた。今回の旅行は Barton 先生のご招待により、14年ぶりに Gif-Sur-Yvette にある天然物化学研究所を訪ねること、「化学の館」(La Maison de la Chimie) で開催される“Table Rondes Roussel Uclaf on Pyrethroid Insecticides” に出席することであった。Barton 教授が Hassel 教授と共に「分子の立体配座の概念の導入と解析」に関する研究業績により、1969年度のノーベル化学賞を受賞されたことは周知のとおりである。

Table Rondes Roussel Uclaf は 1969 年から始められ、Barton 教授をはじめ、J. Axelrod, K. Bloch, F. Jacob, E. Lederer, V. Prelog など世界の生物学者ならびに化学者を代表する錚錚たる^{そうそう}科学者 10 名から成る Advisory Board が、毎年生物学と化学の分野における重要課題を 3~4 件選定して、それぞれの課題にふさわしい著名な科学者 3 名を選出し、この実行委員会が世界の各地から 10~20 名程度の speaker を「化学の館」に招待して、まる 2 日間討議を行うものである。当然のことながら、この円卓会議は discussion に重点がおかれ、各 speaker は review lecture ではなく、新しいアイディア、新しい実験結果の報告が要請される。そのため非公開で、要旨もつくられず、スライドの写真撮影などは厳禁である。私はかつて本誌(第30巻、第2号)の巻頭言で Bellagio Conference について紹介したが、世界的に重要な課題を解明するためには、このような小規模の専門家による国際レベルでの円卓会議が大変有効であると思う。ちなみに、「化学の館」は 1927 年に M. Berthelot の生誕 100 年を記念して、64 カ国からの贈金により設立されたもので、各国の科学者や技術者の交流を助けて chemical sciences のあらゆる分野の進歩発展に寄与することを目的としている。建物自体は決して近代的とはいえぬが、会議に必要な設備は完備されており、ナポレオン廟のある Invalids 近くに位置し、パリらしい閑静な雰囲気漂わせている建物である。

数年前、Barton 教授が Imperial College of Science から天然物化学研究所長に転任されたことは、私たちにとっていささか意外の感じであった。研究所での講演をすませた後、先生のご自宅で奥様の手料理になる美味しい食事をご馳走になったが、その折の二、三の会話を拾いあげてみると、

「現在、化学の分野ではどの国が最もレベルが高いと思われませんか？」

「米国が 1 位、2 位は英国、3 位は日本でしょう。私は今 5 種類の日本の雑誌を読んでいます。Bull. Chem. Soc. Jap., Chem. Letters, Chem. & Pharm. Bull., Agr. Biol. Chem., および J. Antibiotics です」

「日本の化学系の学会誌を統合したほうがよいという意見がありますが、どう思われますか？」

「必ずしもその必要はないでしょう。いずれの雑誌にもそれぞれ特色があって、興味深く拝見しています」

「なぜロンドンからパリに移られましたか？」

「それは四つの理由、牡蛎、ワイン、チーズ、それにフランス語が素晴らしいからね」

先生ご夫妻はパリ生活がすっかりお気に召した様子である。私も先生秘蔵の natural dust つきボトルの芳醇なワインを頂きながら楽しい一日を過ごし、研究所を辞した頃には、パリの上空には美しい夕空が広がっていた。

中島 稔
(京都大学教授)

ここまできた有機化合物の構造決定

— X線自動解析を用いて —



中山 充*¹・松尾昭彦*²・野崎 浩*³

山道を登る。脇目もふらずに登る。頂きが見える。やがて頂上に立つ。素晴らしい眺め。充実感で身心ともさわやか。あたかも化学諸反応に各種スペクトルを組み合わせて、有機化合物の構造を決定した一瞬のように。入念な準備、機械化された装備、さらにヘリコプターに見守られながら山の頂きへ。所期の目的は達成。しかし、何となく空しい。X線自動解析を用いる有機化合物の構造決定には、ややもすればこのような感じが残る。

近年の有機化学の諸分野におけるX線構造解析の使用頻度は急速に増大している。より多くより充実した形でこの方法を駆使することは有機化学者にとって不可欠となりつつある。

1. はじめに

有機化合物の構造決定は、吸収スペクトル、高度に応用範囲を広げている核磁気共鳴スペクトルおよびマスマスペクトルなどの物理的手段、ならびに有機化学者の得意とする種々の化学反応を駆使して、かなり容易にかつ正確に行われるようになってきている。これらの方法では、分子のある部分から得られる断片的な情報を総合して分子構造を組み立てなければならない。しかし、化学的に不活性な部分からの情報は物理的方法においても非常に得にくい。これに対し、X線構造解析*⁴は分子全体、さらに構成している各原子の配列状態まで明らかにしてくれる長所がある。わが国における有機化合物のX線解析は、約10年前まで、数研究室で行われていたに過ぎなかった。X線解析の方法は年々進歩・普及し、数年前からわれわれの研究室でも使用しており、それらの成果を紹介しながら話を進めたい。

*¹ NAKAYAMA Mitsuru

広島大学助教授(理学部 化学科) 理博・農博

*² MATSUO Akihiko 広島大学助手(理学部 化学科) 理博

*³ NOZAKI Hiroshi

広島大学奨励研究員(理学部 化学科) 理博

*⁴ X線構造解析を以下X線解析と略す。

2. (−)-ミリオール¹の構造

コケの一種カタウロコゴケ(*Mylia taylorii*)から単離されたセスキテルペンアルコール、(−)-ミリオール(myliol)は、コムギ子葉鞘テストで強い生長阻害効果を示す物質である。(−)-ミリオールは分子式 $C_{15}H_{22}O$ 、mp 111.5~112°C、 $[\alpha]_D^{20} -21.9^\circ$ で、IR: 3610, 3420, 3070, 1655, 1385, 1270, 890, 887 cm^{-1} ; 1H NMR: δ 0.91(3H, s), 1.00(6H, s), 4.60(1H, m), 4.92, 5.03 (各1H, d, $J=3Hz$)などのスペクトルデータおよび酸化、還元反応などを組み合わせて、3個の3級メチル基、シクロプロパン環、エキソメチレン基およびシクロペンタノールを部分構造にもつ4環性アルコールと判明し、**1**の平面構造が提出された^{1,2)}。しかし、得られる情報が少なく、5員環部以外についてはかなりの疑問があった。われわれもオフレンジンス ^{13}C NMR スペクトルを測定したけれども疑問を解消するには至らなかった。特に、シフト試薬を添加した 1H NMR スペクトルの挙動は**1**の構造を否定する結果となった。

そこで、(−)-ミリ奥ールの絶対構造をも明確にするにはX線解析を利用するしかないと判断し、(−)-ミリ奥ールの *p*-プロモ安息香酸エステル(**2**)を調製し、単

結晶X線解析を行った。空間群が $P1$ で $Z=2$ であるため擬対称が生じ解析は困難を極めたが、努力のかいあって、2個の3員環が共役した非常に特異な構造をもつ4環性セスキテルペンアルコールである **3** の構造に訂正することができた^{6,4)}。この構造を決定するため、目視法で2770の反射を測定し、約7か月の期間を解析に要した。

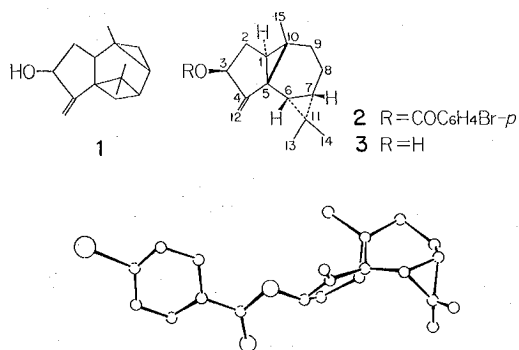


図1 (一)-ミリオール *o*-ブロモ安息香酸エステル(**2**)の分子構造³⁾

3. X線解析と有機化学者

前節で述べたように、X線解析は非常に威力を発揮する場合がある。このX線解析はすでに60年前から行われているが、特殊な知識と測定法、膨大な計算および三次元的な考察と直観力を必要とすることから、有機化学者にとってはその魅力にひかれながらも近寄りたがいのであった。しかし、ここ数年来の有機化学の報文、特に構造決定の報文(筆者らの関係している天然有機化合物の分野では)のほとんどが何らかの形でX線解析による裏付けがなされており、新奇骨格化合物の構造決定には不可欠な手段となっている。

結晶にX線をあててその散乱強度から構造を決定するX線解析は、多くのスペクトルおよび化学的考察が有機化合物の構造を部分的にとらえてたんねんに組み立てていくのに反して、分子全体(時には絶対構造を含めて)をとらえ、さらに分子内の各原子間の結合距離や角度ならびに電子分布なども計算することが可能である。これらの情報は有機化合物の立体配座や反応性の検討へと発展させることができ、有機化学者にとってはたいへん貴重な資料である。

近年、電子計算機の進歩により、X線解析において最も時間を要した回折強度の測定は完全に自動化され、大幅に時間が短縮された〔(-)-ミリオールの場合、2770の反射の測定に目視法で約2か月間要したが、おそらく2日間くらいで測定可能〕。その後の解析に必要な計算の

能力や速度も飛躍的に向上しつつある。しかし、有機化学者が実際に強度を測定し、計算機センターに行って定評はあるが馴れないプログラムを借りて構造解析を行うにはまだまだかなりの勇気が必要であろう。また、時間的にも多大の犠牲を払うこととなり、構造決定の手段として使うには労力がかかり過ぎるかもしれない。

ところが、有機化学者にも手軽にX線解析ができるような装置が、最近、いくつか開発されつつあり、すでに世界各地で駆動しはじめている。これらの装置は、X線自動解析システム⁵⁾とも呼ばれるもので、一見、職人気質と思われる直観力の必要性も最小限に抑えられるようになりつつある。そのため有機化学者にとって以前のような高い障壁はなく、構造決定の一手段として手軽に利用しうる時期になりつつある。もちろん、後述するような種々の注意を入念に払う必要はあるけれども。

4. X線解析をどのように利用するか

2節で述べたように、X線解析が非常に威力を発揮する場合がある。さらに二、三の実例について考察してみよう。

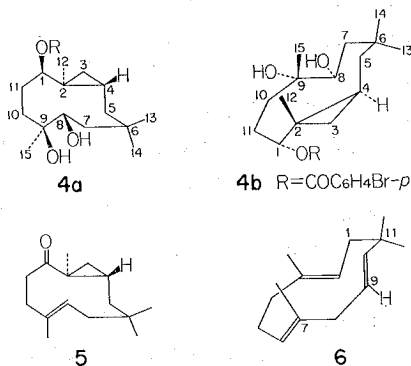
4-1 10員環化合物の構造とコンホメーション

有機化合物が10員環以上の環をもつ場合、その環のコンホメーションを決定するには¹H NMRで核オーバーハウザー効果(NOE)の測定を行うか、渡環反応など各種反応を施して化学的情報を得る必要がある。しかし、NOEがうまく観察されない場合には一般に困難である。コハネゴケ(*Plagiochila acanthophylla* subsp. *japonica*)から単離した新セスキテルペンケトン、(+)-ビシクロフムレノン(bicyclohumulenone)は3員環と二重結合、カルボニル基およびgem-ジメチル基を官能基としてもつ2環性化合物であることは容易に決定できたが、既知のセスキテルペンの骨格とは一致しなかった。このケトンの骨格ならびに二重結合の配置、絶対構造およびコンホメーションの解明を目的としてX線解析を行った。もとのケトンからは良好な単結晶を得ることができなかったで、3段階の反応を経てトリオールのカ-ブプロモ安息香酸誘導体へ導き、重原子法で解析しその構造を**4**と決定した。したがって、もとのケトン構造は絶対構造を含めて**5**と確定した^{6,7)}。11員環部のコンホメーションはchair-chair型の**4b**で示される。この構造がフムレノンの安定コンホマー**6**⁸⁾に酷似していることは興味深く、環の安定性におけるコンホメーションの問題と生合成経路の解明に役立つ重要な化合物であることがわかった^{6,7)}。

X線解析は本来ならばできるだけ無修飾の分子を用い

(4)

て行うのが望ましいが、絶対構造の決定には重原子法が最適で、天然有機化合物の場合には適当な誘導体に導いて解析するが多い。また、容易に結晶誘導体が得られない時にはやむをえず数段階の反応を進める場合もある。ここで注意すべきことは、本来の骨格を変えない反応を選ぶことであって、複雑で不安定な化合物の場合には誤った構造を提出するおそれもあり注意を要する。



4-2 不安定な化合物の絶対構造

絶対構造の決定には重原子法が優位であることは前節で述べたが、いつの場合も導入できるとは限らない。

タカネハネゴケ (*Plagiochila semidecurrrens*) はヘミアセタール構造をもつ一連の植物生長阻害物質を代謝して自分の生活圏をつくっている。そのうち、(+)-オバリホリエナロン (ovalifolienalone) と命名した酸化の最も進んだセスキテルペンケトンの構造は関連化合物および諸スペクトルの解析から構造式 **7** と推定した。しかし、7員環をはじめとしてこの分子のコンホメーションは二、三の形が考えられるため、単純に通常の色性スペクトルによって絶対構造を決定することはできなかった。このケトンには酸および塩基に対して非常に不安定なため化学変換も困難であり、簡単に重原子を導入することもできなかった。そこで、再結晶を繰り返して単結晶を調製し、直接法によるX線解析を行い分子のコンホメーションを完全に決定した(図2)。その結果、7員環ははずんだ boat 型をとっており、これにオクタント則 ($[\theta]_{278}^{25} + 13900$, $[\theta]_{269}^{25} + 6470$) を適用し、はじめて絶対構造を含めて **7** と決定できた⁹⁾。

4-3 反応生成物の構造決定

複雑な有機化合物の構造決定はスペクトルや化学的手段のみでは困難であり、そのうえ単結晶はもちろん簡単に結晶誘導体に導けない場合もある。注意深く一連の反応を組み合わせて、誘導された反応生成物の中から適当な結晶誘導体を選びX線解析で構造を決定する。この結果

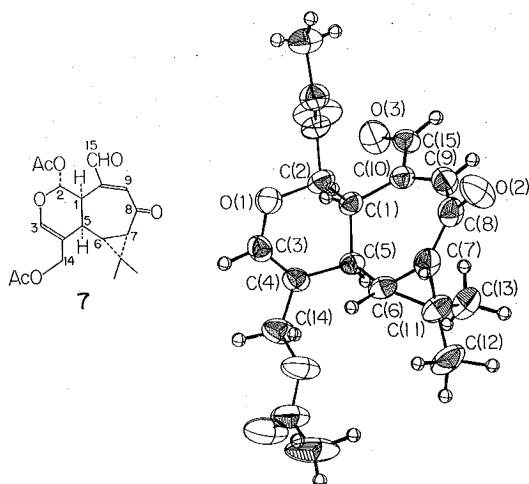


図2 (+)-オバリホリエナロン(7)の分子構造⁹⁾

を用いて、もとの化合物の構造さらに一連の化学反応の機構を推定することも可能である¹⁰⁾。

また、複雑な化合物の全合成には環状付加反応の生成物を鍵中間体として利用するが多い。この生成物の付加方向の決定を種々の反応を用いて行うにはあまりにも労力がかかり過ぎるので、X線解析を利用する。さらに、選択的な合成反応を組み込んだ場合の中間体の位置および立体選択性の決定にも利用する。これらの結果はその後の合成計画の進展に大きく寄与している¹¹⁾。

4-4 微量成分の構造決定

X線構造解析の最大の利点は複雑な天然有機化合物の構造決定はもちろんのことであるが、それ以上に数十 μg 以下の単結晶片が1個あればその化合物の構造を決定できることにある。一般に生理活性物質は微量で、特に未知骨格をもつ化合物ともなれば十分な量が必要であるにもかかわらず、入手しにくい場合が多い。しかし、微量でも何らかの方法で単結晶が得られれば、ちゅうちよすることなくX線解析を行うことにより、その構造を決定できる場合がある。

最近、褐藻ハハキモク (*Sargassum kjellmanianum*) から、抗菌活性を示す物質として単離した5員環ケトン、キエルマニアノン (kjellmanianone) は、高分解マスペクトルから分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ であることがわかった。しかし、種々の化学反応を行う十分な量を単離することができず、またスペクトルデータからの情報量も少なく容易に推定構造を提出できなかった。幸いにも単結晶化することに成功し、 $\text{Mo K}\alpha$ 線を用いて強度を測定後、直接法によるX線解析から立体構造を決定した(図3)。絶対構造は円二色性スペクトル ($[\theta]_{240}^{25} - 5995$) から直ち

に決定することは困難であったので、Cu K α 線の酸素原子に対する異常分散効果を併用した。現在、キエルマニアノンに絶対構造を含めて構造式 **8** を推定している¹²⁾。

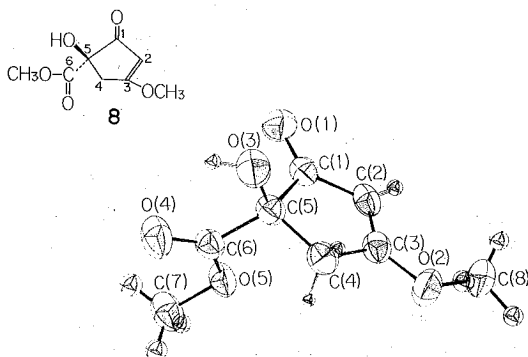


図3 キエルマニアノン(8)の分子構造¹²⁾

5. X線解析システムの実施例

前節までで、X線解析の有用さの一端を理解していただけであろう。次に、有機化学者にも容易に使用できる自動X線構造解析システムについて具体的に説明しよう。

自動X線解析システムは、普通、四軸回折計、X線発生源と制御装置が同一コンソール中にあり、別のコンソール中には、電子計算機、磁気テープ装置、キーボード/プリンターおよびディスク装置が納められ、さらに分子構造の作図などに必要なサーマル高速プリンター/プロッターと、大別して3部分から成り立っている。ディスク中には、データ収集および構造解析に必要なすべてのプログラムが組織的に組み込まれている。

ここでは褐藻ハハキモクから天然物としてはじめて単離したイソロリオライド(isololiolide, **9**)¹³⁾の1個の単結晶とこのシステムを用いて、その構造を決定する過程を簡単に紹介したい。

この化合物は、あらかじめ各種スペクトルより、分子式 C₁₁H₁₆O₅ で、官能基として第2級水酸基と3置換二重結合をもつ α 、 β -不飽和- γ -ラクトンであることがわかっている。

システムをオンにして、まずキーボードで回折用のプログラムをディスクから呼びだす(以下必要に応じて各種プログラムを呼びだす)。0.2~0.5mm立方の無色プリズム状の単結晶を四軸回折計上に取りつける。X線を発生させ、システム操作の手引きに従って、キーボードをたたけば、1~2時間後には自動的にこの結晶の格子定数、取り付け方位、ブラベ格子、ならびに各反射に対する指数づけが行われる(この場合、ブラベ格子はP、格子定数は $a=8.030(2)$, $b=8.907(4)$, $c=15.141(5)$,

$V=1083.1(6)$ であった)。ついで、回折強度測定に必要な条件(測定範囲, $2\theta < 55.0^\circ$, スキャン様式および速度; ω および $3.0\sim 29.0^\circ/\text{min}$; 標準反射3個など)を設定し、測定を開始する。回折強度は連続的に自動測定され磁気テープあるいはディスク中に記録される(強度データ1369個, うち標準反射42個)。以上の操作で構造解析に必要な強度データを得ることができるが、これに要する時間は用いる線源およびその強さ, 反射数, スキャン速度などによって決まる。今回の場合は、グラファイト板で単色化した Mo K α 線を用い50kV, 30mA, ω スキャン, 1369個の反射数の測定で約16時間を要した。

次に、この強度データを基に構造解析の段階へ進む。キーボードで構造解析に必要なプログラムを順次呼びだし、手引きに従って操作を行う(図4参照)。

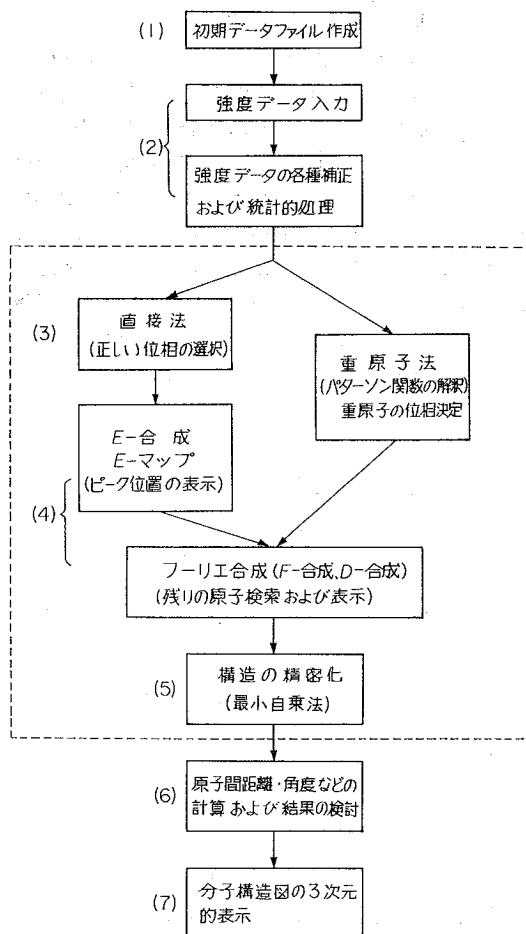


図4 構造解析の流れ図

.....内は正しい構造を導くため、繰り返し行うことが必要な場合もある。

(6)

(1) 解析に必要な格子定数, 空間群, 原子種, 化学式および使用したX線の種類などを入力する. 出力として, その空間群のすべての情報($P2_12_12_1$, 同価点4, ラウエグループ $Pmmm$ など), 単位格子中の原子の数(120個), 単位格子の質量(785.1 amu), 密度(1.21 g/cm³), 吸収係数(0.9 cm⁻¹, Mo K α)などがある(所要時間10分).

(2) 磁気テープあるいはディスク中に記録されている強度データを電子計算機に呼び込み, 必要な種々の補正を行い, 構造因子(F_o)および規格化構造因子(E)を求める(補正後の有効強度データ, 921個; 所要時間17分).

(3) (2)で得た E を用いて, 直接法(多重解法)による反射強度の位相決定を行う*. イソロリオリドの場合, $E > 1.50$ のもの140個を指定し, 計算させると, 自動的に正しいと思われる位相の解を表示してくれる(8種の位相の解のうち, 一番確率の高い表示であった6番目の解が正解であった; 所要時間40分).

(4) (3)で得た位相データからフーリエ合成(E -合成)を行い, E -マップ(電子密度分布に対応すると考えられる)を計算する. その結果は投影図として表示され, その上それらのピークは座標値としても出力される(図5). このようにして求められた E -マップは, しばしば構造のほとんどを表している場合がある. さらにフーリエ合成(F -合成)を行って, まだ見つかっていない原子を検索する(この段階で, 化学的情報から化合物の部分構造がわかっていると, かなり容易に構造を導くことができる; 所要時間3時間).

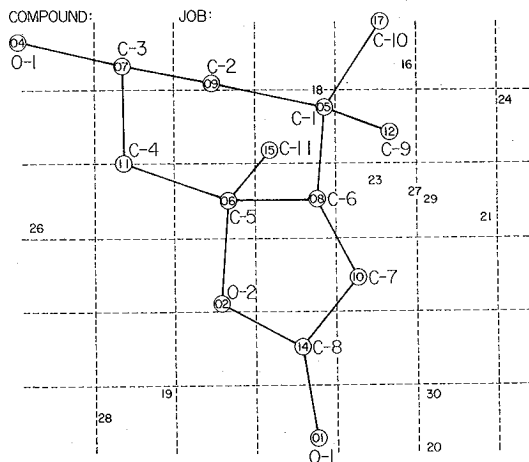


図5 イソロリオリド(9)の E -マップ

* 分子中に重原子を含んでいれば, 重原子法すなわちパターン関数を解釈して重原子の位置を求め, その位相を用いて, 同様に解析を進めることができる.

(5) 上記の過程で得られた構造に対して, 対応する原子種をそれぞれのピークに導入し, その構造を最小自乗法を用いて精密化する. イソロリオリドでは3サイクルの計算で, 信頼度因子 R は0.091であった. さらに, 16個ある水素原子の位置は, フーリエ合成(D -合成)と水素原子位置計算プログラムとを使用して容易に求めることができた. 全原子を再び精密化すると R が0.041となった(所要時間4時間).

(6) 最終構造の原子および分子間距離・角度などを標準偏差を含めて必要に応じて計算する. 現在, 距離・角度に対して esd 0.003 Å, 0.3° 前後の精度である(所要時間4分).

(7) 解析により得られた原子座標を用いて, 必要な分子構造図, 結晶構造図を3次的に原子の熱振動を含めてプロッターから出力する(図6)(所要時間30分).

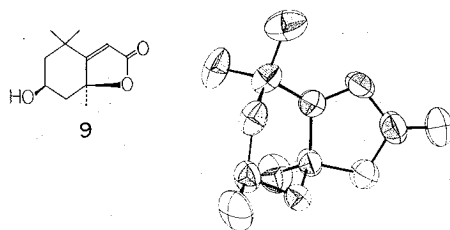


図6 イソロリオリド(9)の分子構造¹³⁾

このようにして, 解析の始めから終わりまで, 正味の必要時間は延べにして9時間であった.

以上のように, X線自動解析システムは単結晶を作成し, 手引きに沿って操作を行えば, 自動的に構造解析ができるように工夫されている. ただし, 現時点では強度データの検討や解析の各段階の計算結果の判断などはある程度の専門知識を必要とする場合もある. しかし, 有機化学者が各種スペクトル解析に費やす時間と同じ程度の時間をX線結晶学の基礎知識の修得とこのシステムの取扱いの習熟に使うことができれば, 十分X線解析を行うことができるはずである. 事実, われわれの研究室ではX線解析になじみのうすい有機化学者が上述のシステムを用いているが, 1個の有機化合物の強度測定から構造解析までに要する時間は原子数30~50個程度(水素原子を除く)で, 解析がうまくいけば, 約3~6日程度で終了する.

6. X線解析の将来への期待

現在, 未知化合物の構造や絶対構造の決定に対する確実さという点ではX線解析以上の有力な方法は見当たらない. そのため, 今後, 有機化学, 生物化学, 薬学など

の各分野でますます盛んにX線解析が利用されるに違いない。近い将来には低分子有機化合物に対して、現在なお専門的な判断の要する点もすべて電子計算機で制御できる、いわゆる“完全自動構造解析システム”が登場してくるものと期待できる。

解析精度も種々の改良により向上し、より精密な結合距離、角度、コンホメーション解析、水素-水素相互作用および電子密度分布などが求められるようになり、有機化合物の物性はもちろんのこと、合成計画における反応性の検討など多方面にわたって利用できるであろう。

結晶以外の状態でX線解析が実用化されてくるかもしれない。これが実現すれば、時折議論されている結晶状態の構造と溶液状態のそれとの関連を明確にしてくれるであろう。

7. おわりに

X線解析を少し賛美し過ぎたかもしれない。問題点の一つは目的とする化合物の単結晶が得られなければならないことである。これはかなり幸運がつきまとうものであり、大きな限界でもある。有機化合物のうちはたして何割くらいが単結晶となりうるものであろうか？ 第二の点は微量成分はある程度やむをえないとしても、有機化学者が最も誇りとする有機化合物を実際に取り扱う過程、例えば溶解度、各種スペクトルの挙動、酸・塩基に対する反応性、各種化学反応などを直接肌で感じないうちに、構造決定ができてしまうことである。これは対象とした化合物がいかに有用であっても、合成やその他の反応を試みる際に親近感が乏しくなるきらいがある。第三の点は折角苦労して得た化合物なのだから、豊かな化学的情報を駆使してその構造決定ができれば、そこから得られる充実感はその以上のものがないのに、X線解析があるばかりに安易に頼る方向に進まないだろうかという危惧である。

次に、X線自動解析については、自動解析であるが故に注意を要することがある。例えば、理想的な結晶でない(結晶の乱れ、双晶、不純物の含有、X線照射による分解、高度の熱振動など)ために、目立たない程度の誤差をひき起こし、一連の過程中ずっと確認できないまま進行することである。あるいは、原子の種類の間定を誤ったり、その存在を見過したままの形で進行することである。従来法との対比を常に心掛けねばならないであろう。

以上、乏しい経験にもかかわらず、最近の有機化合物のX線解析の一端について紹介した。X線解析を用いての有機化合物の構造決定は、従来のいわゆる各種スペク

トルや化学反応を用いて組み立てていく方法に比較して、化学的情報が少なく有機化学者にとって何となく複雑な気持ちを抱くであろうということは想像に難くない。しかし、すべての機器分析がそうであったように、有機化学者に入手しやすい形で機器が開発されると、好むと好まざるとにかかわらずそれを利用してきた。そこで、一日も早く機器の特徴と限界を知り、自家菜籠中の手段として利用することが急務でなかろうか。

今後の問題はより容易に解析できるシステムの完成を期待するとともに、有機化合物の構造決定をもって終りとするのではなく、その時点を出発点としていかに多方面に、より広く、より深く有機化学を発展させるかであろう。後者は、有機化学者が今までにない別の観点から種々の議論を引き起こす引き金になるのではなかろうか。いずれにしても、これらのことを決定するのは研究者自身である。

終始ご指導ご鞭撻いただきました広島大学名誉教授林修一先生に厚く御礼申し上げます。また、本稿を通読し、種々有益な助言をくださった広島大学理学部久司佳彦助教授に深謝します。

文 献

- 1) V. Benešová, P. Sedmera, V. Herout, F. Šorm, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 2679. 2) V. Benešová, P. Sedmera, V. Herout, F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 1084 (1973). 3) A. Matsuo, H. Nozaki, M. Nakayama, Y. Kushi,

語源ものかたり

地震

地震のことを英語で earthquake, ドイツ語で Erdbeben と呼んでいる。いずれも「地がゆれる」という意味である。このうち英語の quake は“Q”ではじまる数少ない動詞の一つで、古代英語の cwacian(震う, ゆれる)から来たものと考えられている。ドイツ語の方の beben はやはり quake と同じ意味をもち、なぜか語源がはっきりとしないが、おそれる、とかおののくとかいった意味であるらしい。なお学術上、地震学を seismology(ドイツ語で Seismologie)とむつかしい単語で呼ぶが、このほうは前半の seis-はギリシヤ語起源で、「ゆれる」という意味の動詞として知られている(-logy は学問を表す)。

(竹本 喜一)

S. Hayashi, N. Kamijo, V. Benešová, V. Herout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 1006. 4) H. Nozaki, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1979**, 514. 5) Syntex R3 Crystallographic System; 理学/X線構造解析システム RASA-II など. 6) A. Matsuo, H. Nozaki, M. Nakayama, Y. Kushi, S. Hayashi, T. Komori, N. Kamijo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 174. 7) H. Nozaki, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **43**, 67 (1969). 8) 白浜ら, 天然有機化合物討論会講演要旨集, **21**, 386 (1978); **22**, 183 (1979). 9) A. Matsuo, H. Nozaki,

K. Atsumi, H. Kataoka, M. Nakayama, Y. Kushi, S. Hayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1012. 10) 例えば, A. Matsuo, H. Nozaki, T. Maeda, M. Nakayama, Y. Kushi, S. Hayashi, *ibid.*, **1977**, 568. 11) 例えば, J. Froberg, G. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6278 (1978); 竜田ら, 天然有機化合物討論会講演要旨集, **22**, 456 (1979). 12) 中山, 福岡, 野崎, 松尾, 林, 日本化学会第40秋季年会講演予稿集II, p. 573 (1979). 13) 中山, 福岡, 野崎, 内尾, 松尾, 林, 日本化学会第41春季年会講演予稿集II, p. 1093 (1980).



Polymer Lounge

(5)

この欄は高分子の分野におけるさまざまな質問に田所教授がお答えするコーナーです。質問を歓迎します。

問 ポリフッ化ビニリデンの圧電性が注目され、実用化されているそうですが、高分子の圧電素子はこれまでの低分子結晶の圧電素子に比べてどういう長所があるのでしょうか。

答 ポリフッ化ビニリデン(I型またはβ型結晶型)の一軸または二軸延伸したフィルム(厚さ6~50 μm)の両面にアルミニウムなど適当な電極を蒸着し、100°C位で直流高電圧(数10⁸ V/cm)をかけて室温に冷却します。この処理をポーリング(poling)といいます。ポーリングしたフィルムに変形を与えますと、両極に電圧を生じますが、この現象を圧電性(piezoelectricity)といい、力学的エネルギーを電気エネルギーに変換するトランスジューサー(transducer)として用いられます。変形の代わりに電圧をかけるとフィルムは変形します。すなわち、逆のトランスジューサーになります。

圧電性の大きさを示すのに圧電歪定数テンソル d または圧電応力定数テンソル e を用います。ここで、 $\mathbf{P} = d\mathbf{f} = e\boldsymbol{\sigma}$ なる関係があり、 \mathbf{P} は分極変化、 \mathbf{f} は応力、 $\boldsymbol{\sigma}$ は歪を表わすベクトルです。 d の要素を d_{31} , d_{33} などで表しますが、ポリフッ化ビニリデンでは $d_{31} \approx 0.2 \sim 3 \times 10^{-11}$ C/N, $d_{33} \approx -1 \times 10^{-11}$ C/N 程度です。今後試料のつくり方によりさらに大きくする可能性があります。比較のために、BaTiO₃ セラミックの値は 7.8×10^{-11} C/N, Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (PZT, lead zirconate titanate) セラミックでは 11×10^{-11} C/N です。なお、 1×10^{-11}

C/N = 3×10^{-7} cgsesu なる関係があります。 d 定数はポリフッ化ビニリデンのほうが小さいが、誘電率が小さいために出力電圧は高くなります。

従来の BaTiO₃ などに比べて高分子の場合には、(i)成型加工しやすく、薄くて面積の広いものがつくられる、(ii)屈曲性があり衝撃に強い、(iii)音響インピーダンスが小さく、水や生体の値に近い、(iv)局部的に圧電性をもたせることができる、などの長所があります。

これらの長所を生かして(i)オーディオへの応用、すなわち高音用スピーカー(tweeter)、マイクロホン、ヘッドホン、カートリッジ。(ii)超音波用トランスジューサーとして500 MHz位まで用いられます。たとえば、超音波断層像診断装置、金属やセラミックの非破壊試験装置への利用が試みられています。(iii)水中聴音器。(iv)医学のほうで心電計(electrocardiograph)、また胎児の心音モニター用トランスジューサーなど。(v)局部的に圧電性をもたせる利点を生かして圧電キーボードが考えられます。これはコンピューターの端末用として、従来のキーボードに比べて、1枚の圧電膜上に多数のキーを集積でき、部品が少なく、コストを下げることができます。(vi)電話器への利用が検討されています(イギリス、フランス、スイス)。(vii)大面積のdisplayへの利用。

上記のほか、ポリフッ化ビニリデンは焦電性(pyroelectricity、温度変化により電圧を生ずる)素子として用いられます。赤外検知器、マイクロ波検知器、温度モニター、火災報知器、などです。

ポリフッ化ビニリデンの圧電性は小林理研の河合平司博士[*Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969)]により発見され、世界中で日本が研究、実用面で最も進んでいることを付言しておきます。

参考文献：中鉢憲賢，田村雅彦，*応用物理*，**47**，1162 (1978)；A. L. Robinson, *Science*, **200**, 1371 (1978)。