

理學博士仁田勇の「化學構造のX線の研究」に對する

授賞審査要旨

物質の化學構造を明かにするは、化學の根本目的の一にして、從來定性的綜合により、分子内の原子配列等を論及し來りしが、其の實證、殊に距離、角度等の數量的決定は、X線的方法の發達によりて著大の進歩を遂げたり。大正元年、X線の結晶による廻折の發見ありしより約十年間は、X線結晶學の研究對象は、主としてイオン性無機化合物に限られたる狀況なりき。仁田氏は、大正十二年以來主として有機化合物に着眼し、多くの物質につきて其の結晶構造等を明かにし、有機立體化學の基礎確立に貢獻するところ尠からざるものあり。茲に其業績の主なるものに就きて要旨を略説すべし。

(一) ペンタエリスリトルを中心とする立體化學基礎問題の検討。

ペンタエリスリトルは、示性式 $C(CH_2OH)_4$ なる物質にして、常溫にては正方晶系に結晶す。大正十二年、ワイセンベルグ等は此物質のX線の研究を行ひ、其結果より推論して、炭素原子が四方錐の頂點に在りて、其底面四隅に向ふ結合力を呈することを提唱せり。從來の定性的立體化學にては、炭素の結合力は正四面體の中心より、其四隅に向ふものと認められ、上記の提説は著しき異説として、學界の注目を惹きたり。仁田氏は、慎重に之を解析して、上記の研究に誤謬ある事、及び結晶内分子の中心をなす炭素原子は、正に從來の説の如

く四面體的原子なる事を指摘したり。此結果は學界の重視するところとなり、爾來上記研究者の再研究、其他各國多數の學者の活潑なる研究を展開したるが、數年の後、凡て仁田氏の結論に同意するに至れり。其後、仁田氏は此結晶構造につきて、所謂のフリエ級數法により完全なる解析を行ひ、中心炭素原子の四面體性を確實にすると同時に、結晶格子内の電子雲の密度分布を求め、原子間の電子對結合の状態を如實に示し、更に隣接分子間に所謂の水素結合の存在する事を明にせり。

(二) 結晶内の水素結合の研究。

從來水素は、他の一個原子にのみ結合し得るものと認められしが、近時、水素を中介として酸素等の二原子が結合する事を發見し、之を水素結合又は水素橋と稱するに至れり。仁田氏は、前記のペンタエリスリトル正方系結晶に於て之を確認し、之によりて此結晶の劈開面の性質を説明し、又熱膨張が或方向に甚大なる事等を發見せり。又此結晶は、攝氏一八〇度以上に於ては等軸晶系に轉移するものにして、X線解析の方法によれば、此の轉移に際して前記水素結合が破れ、同時に炭素間の單結合の廻轉性の爲に水酸基が運動を起し、分子形態は斷えず變化し、又分子全體も三次元的廻轉を起す事を認めたり。此の如く、結晶系の變化と共に、水素結合、其他化學構造の複雑なる變化を起す事を明確にしたる事は、他に類例を見ざる所なり。又チオ尿素 H_2NCS の結晶解析によれば、二個の窒素原子は、全く對稱的に配置せられ、其分子構造はチオアルコホルと認むべきものに非ざる事を立證し、同時に窒素と硫黄とが隣接分子間に水素結合をなせる事を明かにせり。是れ亦、水素結

合の一新例なり。

(三) 其他の有機化合物の結晶解析。

ヨードフォルムの結晶解析は、仁田氏の最も早く行ひたる所にして、特に結晶構造が、所謂ファンデルワールス力の爲に著しく支配せらるる例として注目すべきものにして、且つ之に關するロンドンの理論が實算上用ふるに足る事を示せり。四硝酸ペンタエリスリトルも、正方晶系の結晶をなせるが、同様の四醋酸エステルとは空間群を異にする事を明かにし、且つ此等の光の複屈折につきて理論的解説を與へたり、脂肪酸鹽の數種に就きても結晶解析を行ひ、其中、プロピオン酸バリウム、カルシウムに就きては、各金屬イオンの配位數が他の化學的事實と一致する事を示し、又酸イオン内の原子團廻轉に就きても闡明する所あり。沃化四エチルアムモニウムの結晶解析の結果は、此中の窒素が常規の中心炭素原子と同じく、四面體的原子價力を呈する事を明かにせり。是れ、窒素より一個の電子を奪ひて陽電荷を有するものは、炭素と等電子的なる事に基く豫想と一致するところなり。此他、無機化合物としては、アムモニウムの水素を悉く重水素にて置換せるものにつきて、轉移に對する同位元素効果を檢せり。

(四) X線結晶解析方法の推進。

仁田氏は、實驗方法の改良に思をこらし、其の考案に成れる萬能X線計は専門家の間に多く用ひられ、又算法としては、フリエ級數法及びバターソン級數法を、多大の勞を費し實算に適用して、著しき効果を擧げたり。

此等は何れも經驗と熟練とを必要とし、X線結晶解析の進歩に資するところ尠からざるものあり。

之を要するに、仁田氏は、有機化合物の化學構造を明確にする爲にX線結晶解析の方法を應用せる先驅者の一人にして、立體化學に於ては、異説の提唱を退け、新方面に於ては、水素結合等の研究によりて、貢獻する所あり、尙ほ本邦學界に於ては實驗裝置及計算方法等の改良に對して裨益せるところ大なるものあり。

主 要 參 考 論 文

- 一、ヨードフォルムの結晶構造
理研歐文報告 第四卷 (一九二六) 四九頁
- 二、ペンタエリスリトルの結晶構造に就て
歐文日本化學會誌 第一卷 (一九二六) 六二頁
- 三、斜方晶系に屬する蟻酸鹽の結晶構造
理研彙報 第六卷 (昭二) 三七七頁
- 四、チオ尿素の結晶構造 (仁田、デメニー共著)
歐文日本化學會誌 第三卷 (一九二八) 一二八頁
- 五、斜方蟻酸鹽の結晶構造
理研歐文報告 第九卷 (一九二八) 一五一頁
- 六、沃化四エチルアムモニウムの結晶構造に就て
帝國學士院紀事 第四卷 (一九二八) 二九二頁
- 七、プロピオン酸バリウム、カルシウムの結晶構造 (仁田、渡邊得之助共著)
理研歐文報告 第二六卷 (一九三五) 一六四頁
- 八、液態四鹽化炭素の線廻折像のX解釋に就て (同前)
理研歐文報告 第二八卷 (一九三六) 二七七頁
- 九、アセチルサリチル酸の單位格子の空間群 (同前)
理研歐文報告 第三一卷 (一九三七) 一二五頁

- 一〇、臭化チオオスフォルルの結晶構造に就て (仁田、末永勝二共著)
 理研歐文報告 第三一卷 (一九三七) 一一一頁
- 一一、結晶状態に於ける鹽化重アムモニウムの異常比熱に關する豫報 (同前)
 理研歐文報告 第三二卷 (一九三七) 八三頁
- 一二、固態ペンタエリスリトルに於ける水素橋 (仁田、渡邊共著)
 ネーチュア 第一四〇卷 (一九三七) 三六五頁
- 一三、ペンタエリスリトルの等軸結晶のX線の研究 (同前)
 歐文日本化學會誌 第一三卷 (一九三八) 二八頁
- 一四、固態重アムモニウムに於ける熱的轉移に就て (仁田、末永共著)
 歐文日本化學會誌 第一三卷 (一九三八) 三六頁
- 一五、正方ペンタエリスリトルに於ける電子密度と原子間隔 (仁田、渡邊共著)
 理研歐文報告 第三四卷 (一九三八) 一六六九頁
- 一六、分子性結晶の光學的異方性に就て
 理研歐文報告 第三七卷 (一九四〇) 一一四頁
- 一七、凝相に於ける隣接分子の相互配置とX線廻折
 日本化學會誌 第六一巻 (昭一五) 一〇八頁
- 一八、結晶屈折率と構成分子の光學的性質との關係
 日本化學會誌 第六一巻 (昭一五) 三二九頁
- 一九、水素結合に關する知見
 日本化學會誌 第六一巻 (和一五) 一一四七頁
- 二〇、臭化チオオスフォルル、ヘキサクロルエタン及びテトラプロムペンタエリスリトルの蒸氣壓
 (仁田、關集三共著) 日本化學會誌 第六二巻 (和一六) 五八一頁
- 二一、四ニトロメタンの蒸氣壓並にAB₂型物質の綜合的考察 (同前)
 日本化學會誌 第六二巻 (和一六) 九〇七頁