

有機合成化学と量子化学

大学院理工学研究科物質科学部門 時田 澄男

一冊の受講ノートが語るもの

大学に入学して最初に受ける講義は、学生がいろいろな期待を込めて聴くものである。かれこれ 45 年も前になる自分自身の場合も、学生らしい講義を期待し、新しいことを学ぶ喜びとともにいくばくかの意欲を持って臨んでいたように思われる。分野としては、「有機化学」を学んでいきたいという漠然とした希望を持っていた。そこで、当時この分野の代表的なテキストであったフィーザーの“Textbook of Organic Chemistry”¹⁾を購入し、第1頁から毎日少しずつノートに訳すという作業を行いながら大学の講義に備えた記憶がある。幸いなことに、有機化学の専門の講義は1年次から開講されていた。御担当は博士号取得直後の佐藤菊正先生であった。

当時はまだ 30 代の助教授だった佐藤先生の講義は大変意欲的なもので、前述したフィーザーの教科書には全く記載されていない量子化学的なアプローチを含んでいた。当時の有機化学の教科書は各論的で、有機化合物をたくさんの「族」に分類して、それらの性質や反応性を現象論的に記述したものが大部分であった。化学結合論としては、ルイス(G.N.Lewis)の式にもとづいて電子を点で表し、水素の時は外殻電子数が 2, C,N,O では 8 となるように電子対共有結合を形成すると安定になるという程度の記述しかない(図 1)。

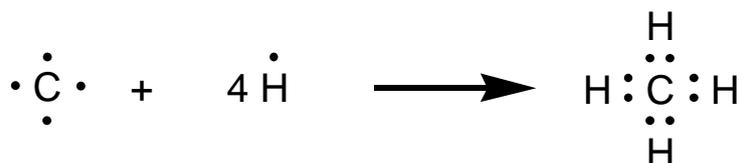


図 1. 初期の有機化学教科書における化学結合の説明の例

ところが、佐藤先生による「有機化学」の受講ノートには、水素原子のなかの電子の状態を表す波動方程式が書かれ、それを1つの式も省略せずに解く過程が約 10 ページ近くにも亘って記録されていた。その趣旨は、化合物の性質が電子状態によって決まり、電子状態は量子化学的手法、つまり波動方程式を解くことによって求められることを示したというような御説明であったと記憶するが、その本当の意味が理解できたのは、ずいぶん後になってからのことであった。

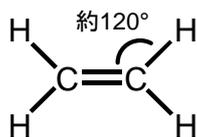
大学の有機化学教科書に現れた新しい変化

ロバーツが 1964 年に出版した“Basic Principles of organic Chemistry”²⁾は、有機化学を物理化学的な原理、すなわち、熱力学や量子力学的に重点をおいて解説した教科書である。ここでは、有機分子における化学結合を、水素様原子軌道の説明をもとに量子化学的に取り扱っている。同じ頃改訂版が出版されたクラムの教科書³⁾や、モリソン・ボイドの教科書⁴⁾にも同様の解説がある。

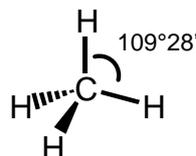
これらの教科書の斬新なところは、炭素原子には水素原子と同じように s 軌道や p 軌道があり、これらが混成することによって、結合手の数だけでなく、結合の方向性も説明できるところにある。ルイスの構造式や点電子式では、結合の数の説明しかできなかったのとは大きな違いである。つまり、アセチレン(1)のような三重結合を持つ分子では 180°の結合角、エチレン(2)のような二重結合を持つ分子では約 120°の結合角、メタン(3)のような単結合だけでできている炭素原子のまわりは 109°28'の結合角になることが、原子軌道の混成によって説明できるとしている。



アセチレン (1)



エチレン (2)



メタン (3)

この新しい取扱いは、その後の有機化学の教科書のひな型として使われ、現在に至っている。しかし、これらの教科書を使って大学初年級の学生に対して説明しても、「良く判った」というレスポンスはほとんど返ってこない。その原因は、教える側の不勉強によるところが大きい、教科書の記述もまちまちで、完全に誤った記述さえ見受けられるところにある。

たとえば、s 軌道は球形であると記述されているが、その数式がないために、なぜそうなのかがさっぱり理解できない。原子軌道というのは波動方程式の解なのだから波動性を持ち、波の位相を示す符号が重要なのであるが、ほとんど記載されていない。混成にあずかるのは 2s 軌道なので、+、- の符号と節面(符号が変化する面、つまり、関数値が 0 の面)がある筈であるが、多くの教科書で無視されてしまっている。p 軌道の形については、図 2 のようにまちまちで、一体どれが正しいのか、判断に苦しむ。

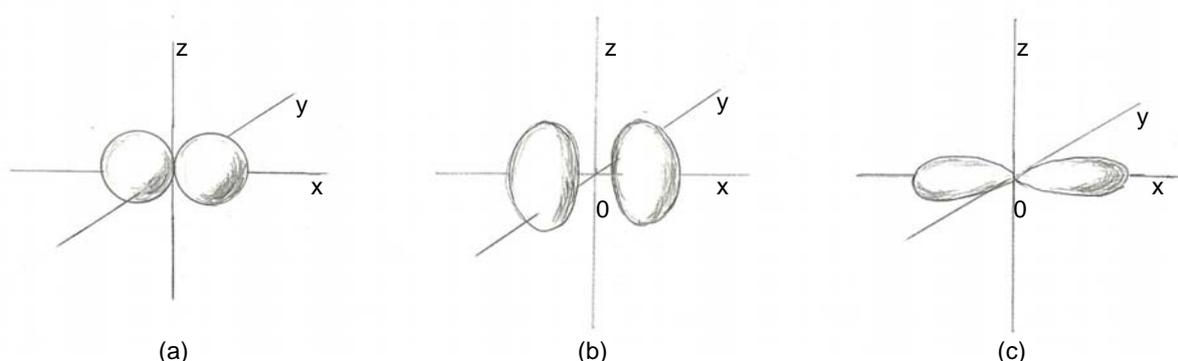


図 2. 1970 年代の有機化学教科書に描かれているいろいろな形の 2p 原子軌道。
(a)は軌道の角部分、(c)は模式図を示し、正しい図に近いものは、(b)である。

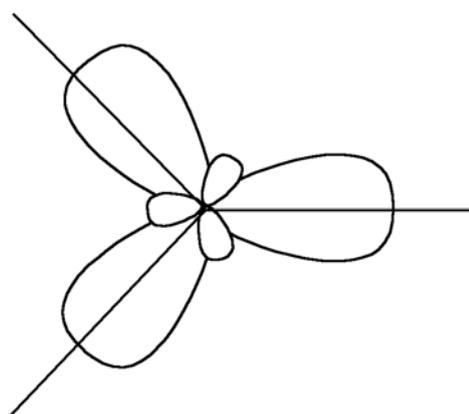


図 3. 原点共通の 3 つの sp^2 混成原子軌道という説明がついた誤った図示の例

混成軌道の図示法も教科書によっていろいろである。2s 軌道の符号を考慮すると、混成軌道の節面は炭素原子の中心を通らないのであるが、図 3 のように明らかに誤った表現が、現在でも見受けられる。この図は 3 つの sp^2 混成軌道の方向性を示したものであるべきなのに、「3 つの sp^2 混成軌道」という説明がついていて、二重の誤りを犯してしまっている。この図には符号がないので、各々は 1 つ 1 つの sp^2 混成原子軌道における電子の存在確率を表すと解釈できるが、3 者を正確に描いて原点共通で重ね合わせるとドーナツ型になり、方向性は全く出ない。それは、3 つの sp^2 混成軌道 χ_A, χ_B, χ_C における電子の存在確

率(つまり, それぞれの軌道関数の平方)を加算すると, 次式が導かれることによっても容易に理解できる.
 $\chi^2_{2px} + \chi^2_{2py}$ がドーナツ型であることは, 菊地⁵⁾によって報告されている.

$$\begin{aligned}\chi_A^2 + \chi_B^2 + \chi_C^2 &= \frac{\exp(-r)}{32\pi} \{(2-r)^2 + x^2 + y^2\} \\ &= \chi_{2s}^2 + \chi_{2px}^2 + \chi_{2py}^2\end{aligned}$$

コンピューター時代に

ロバーツらの新しいタイプの有機化学教科書における軌道の記述が, 斬新ではあったが必ずしも理解されにくかった理由は, 数式による取扱いを避けているところに原因がある. 有機化学は大きな学問体系であるので, 軌道の数式を教科書に載せる余裕はないのかもしれない. しかし, たとえば混成軌道を教えるのであれば, 少なくとも教官本人はその数式からどのようにして方向性や重なりが大きさが導出されるのかを理解していなければならない. 佐藤菊正先生の名講義で教えられたことを実施することがむしろ近道なのである. 「学問に王道なし」のたとえ通り, 数式を省略して図解だけで理解しようとしてもどうしても限界があるのである. これは, 原子軌道だけでなく, 分子軌道の理解についても同様にあてはまる.

1960年代の後半, 文部省(現, 文部科学省)は全国の大学に電子計算機室を設置する計画を推進した. 分子軌道法などの化学の諸問題への適用法を紹介する書はまだわずか^{6,7)}であったが, 有機化学者のなかにもコンピューター・プログラミングを試みる者が現れ始めた. 筆者が教科書や参考書の定性的な記述を実際の計算で確かめたいと考えて FORTRAN 言語に取り組んだのは 1970 年であった. 成書⁷⁾の出版前であったために試行錯誤のくり返しとなり, 約 3 ヶ月もかかってヒュッケル分子軌道法(HMO 法)のプログラムを完成させた記憶がある. 1980 年代に入ると, パソコン(当時はマイクロコンピューター(マイコン)といった)の時代となり, 文献類も豊富となったために同様のプログラムは 1 日で組み上げられることができるようになった⁸⁾. その後のコンピューターのハードウェアの進歩は目を見張るものがあり⁹⁾, 最近では, 最先端の非経験的分子軌道法計算を有機化学者がルーチンワークとしてこなすことも可能になった^{10, 11)}.

量子化学をパソコンで勉強し直す

福井高専の吉村忠与志教授は 1982 年に化学 PC 研究会という化学の教育や研究にパソコンを役立てている研究者の集まりを組織した. そして 1986 年には同好の士が実際にパソコン上でソフトウェアの稼働状況を演示しながら討論するというユニークな年会を開催した. 第 2 回年会(1987)および第 16 回年会(2001)は埼玉大学で開催されている.

パソコンが従来の共用型コンピューターと異なる利点は, 基本的にパーソナルユースが中心で, 自分の机の上で手軽に使えるところにある. 共用型コンピューターが「電算機室」に出向いて順番待ちをしながら利用されていたのとは大きな違いである. パソコンのもう 1 つの利点は, グラフィックス(グラフを含む画像一般)の出力のために特別な装置が不要なことである. 共有型コンピューターで画像出力を行うには, 特別なディスプレイや XY プロッターが必要であったが, パソコンでは文字入出力のディスプレイに画像を簡単に出力でき, プリンターにも文字や画像が出力できるのが普通であった. 最初は単色だったディスプレイやプリンターも, すぐに多色化され, フルカラーへと変化するのに何年もかからなかった. 当時のパソコンは BASIC 言語を扱えるソフトウェアが標準添付されていて, 電源を入れるとすぐにプログラミングを開始できたことも, 我々にとっては利点であった.

パソコンの便利な機能を活用すると, いままで自分が理解しにくかった量子化学がもっと良く判るかもし

れない。特に、複雑な形式で表される原子や分子のなかの電子の状態(つまり、原子軌道や分子軌道)を正確に図示すれば、理解の助けになると考えられた。コンピューターの出力を画像の形で表示することをコンピューター・グラフィックス(CG)という。CG のいろいろな分野のなかで、ビジュアル・シミュレーションと呼ばれる技法は、航空機のフライト・シミュレーターなどで有名である。この方法を、具体的な過程のシミュレーション(模擬実験)には限定せず、単に数値計算結果の画像表示という広い意味に考えれば、コンピューターを利用しなければ描けない(あるいは非常に描きにくい)画像が得られ、化学的あるいは物理的な事実や現象の表現に適するであろうと考えられたのである。

1980 年から 1981 年にかけて、専門分野の「有機色素の化学」を分子軌道法をもとにして理論的に取扱う著書の原稿をとりまとめた¹²⁾。このとき、原子軌道の図を挿入したが、すでに図 2 で示したいろいろな表現のうちどれを採用すれば良いか判断しかねたことも、上記の計画を実施する 1 つのきっかけとなった。1986 年の暮、お隣の研究室の野平博之教授を通して、(株)東京化学同人の「現代化学」誌が一部フルカラー化されるので、連載を担当してはどうかとの打診があった。一冊の著書の原稿に 2 年間もかかりきりとなる程の遅筆だったから、毎月締切のある原稿などとても無理とも思ったが、一回分は組上がり数頁で、そのうち半分は画像だからという御助言もあり、お引き受けすることとした。

サイエンティフィックな CG をオリジナルプログラムを書いて準備するためには多くの時間が必要で、かなり苦しいスケジュールとなったが、お陰様で、「これまで誰も見たことのない画像」を毎号提供することが出来、大いに勉強になった。原子軌道も分子軌道も、3 次元空間のあらゆる点で連続的に変化する関数値を持つため、その完全な表現には 4 次元の座標が必要となる。しかし、われわれは 3 次元の世界に住んでおり、ディスプレイや紙面は 2 次元なので、3 次元の透視図等で認識せざるを得ない。たとえば、水素原子の $3d(3z^2 - r^2)$ 軌道の場合、関数値変化を表現しようとするれば、3 次元元座標 x, y, z のうちの 1 つを、たとえば $y = 0$ と固定した図(図 4(a)または(b))を描かねばならない。一方、その形を描こうとすれば、関数値変化は表せないので、関数値が一定になる曲面(図 4(c))、すなわち、等値曲面を描かざるを得ない。4 次元目の座標軸として時刻を取り入れることは出来ないだろうか。

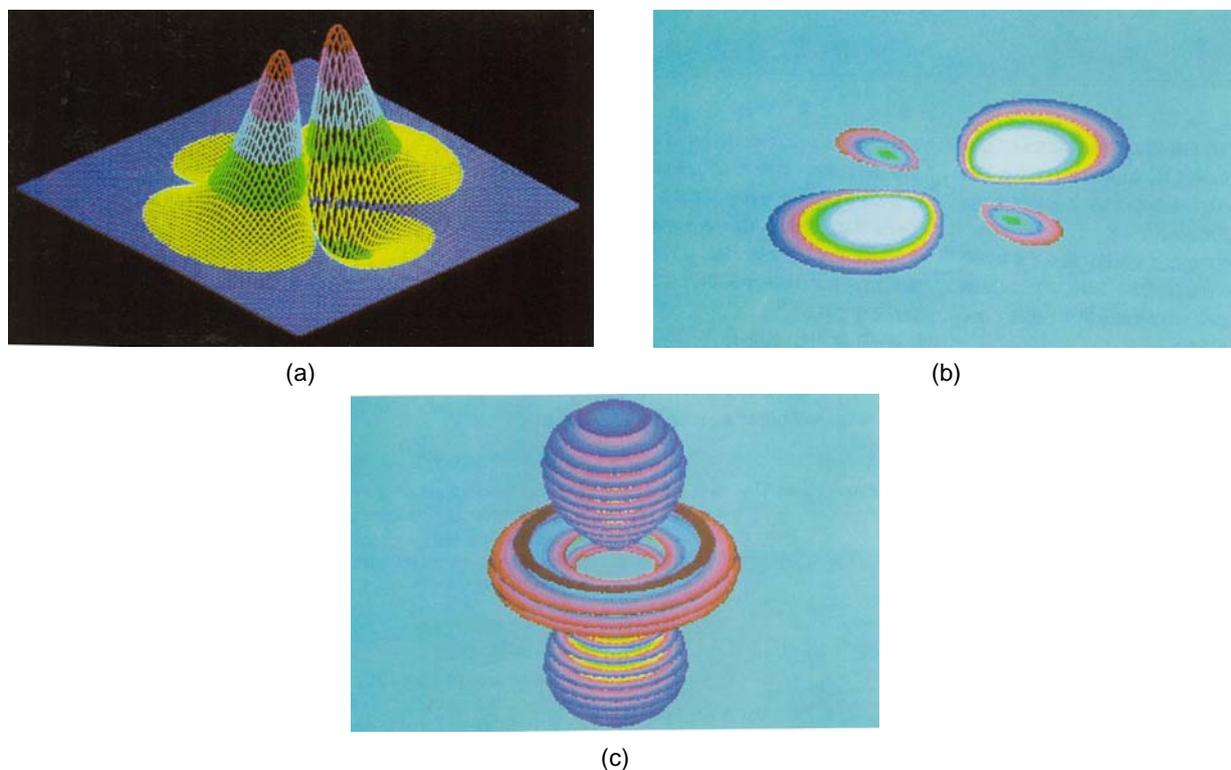


図 4. 水素原子の $3d(3z^2 - r^2)$ 原子軌道のいろいろな図示法:(a)と(b):xz 平面上の関数値変化(a)は擬 3 次元表示, (b)は等高線表示(z 軸は画面右上方向を向いている);(c)は等値曲面表示(z 軸は垂直方向を向いている)

図5(a), (b)は, このような観点から3d(xy)軌道を表示したアニメーションの一部である. 時刻の変化とともに, 原子軌道のスライス面が変化し, 全体像(等値曲面)と関数値変化(色調で表現)の双方を認識することができる.

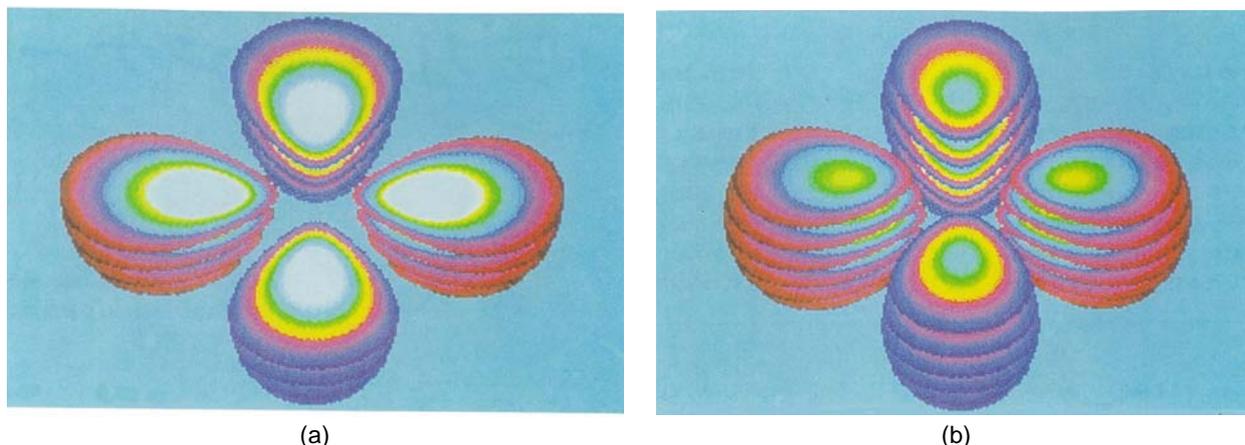


図5. 水素原子の3d(xy)原子軌道のアニメーション表示におけるスナップショットの例

「現代化学」誌の仕事を引き受けさせていただいたお陰で, この種の新しいアイデアがつぎつぎと沸いてきて, 自分自身が何となく疑問に思っていたことを解明することが出来, このような執筆の機会を与えられた野平教授に感謝している. 嬉しかったことは, 編集者から, この連載は評判がよいので, さらに継続してほしいという要請があったことである¹³⁾. 原子軌道に関する教科書の記述は有機化学の分野に限らずどれも曖昧で, 「本当の姿」を知りたかったのは自分だけではなかったことを実感した次第である. 連載の後半では専門分野の色素化学への応用についても言及することが出来, 関連する三冊の著書も出版して¹⁴⁻¹⁶⁾, 量子化学を有機化学の道具として用いる準備を整えることが出来た.

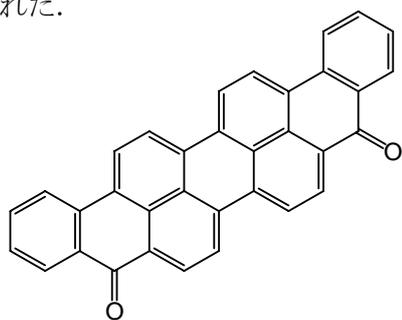
染顔料から機能性色素へ

筆者の卒業研究(1964-1965)のテーマはクマリン類の合成で, 佐藤菊正先生の御指導の下, 新しい香料の開発研究の一環として行われた. 大学院は, 染顔料の大御所であった永井芳男教授, 後藤信行助教授(いずれも故人)の研究室に進学した. 永井教授の視点では, クマリンは蛍光染料の基本骨格として位置づけられるということであった¹⁷⁾. 永井教授からいただいたテーマは, 染料骨格を持つ分子の有機半導体的性質や感酸発色性に関するものであった. 前者は, ビオラントロンという建染染料(4)を異なる位置で連結した2種のジビオラントロニル誘導体の物性の比較を行うもので, 後者は, フルオラン(5)に種々の置換基を導入したときのカラーフォーマー(種々の刺激により無色から有色に変化する物質)としての性質の変化を追跡しようというものであった. 1970年代の末頃になって, 東京工業大学の大河原信教授や大阪府立大学の北尾悌次郎教授らによって「機能性色素(functional dyes)」の概念が提唱された¹⁸⁾. 永井教授のテーマはまさにこの分野の研究そのものであり, 概念の提唱の十数年も前にこの分野に着眼されていたことになる.

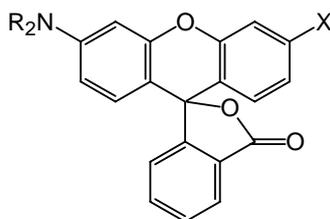
機能性色素は, 従来の染色や顔料と異なる新しい機能を持つ色素として定義される. 我が国の産業界は, これらの色素がエレクトロニクス材料として重要であることを早期に認識し, 関連するハイテク製品をつぎつぎと開発して実用化してきた. たとえば, CCD(Charge Coupled Device)カメラや液晶ディスプレイのカラーフィルター, 電子写真やレーザープリンター用の有機光導電体(Organic Photoconductor, OPC)やトナー, 感熱紙や感圧紙用の色素(前述の(5)), 追記型CDやDVDに用いられる近赤外吸収色素, インクジェットプリンター用色素など, 枚挙にいとまがない程である. 今後も発展が期待されるものとして, フォトクロミック材料, 有機非線形光学材料, 有機太陽電池, 光学変換色素, ホトケミカル・ホールバ

ーニング, 色素レセプター¹⁹⁾などがある。

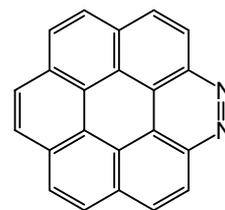
埼玉大学における筆者の合成研究はそのすべてが機能性色素に関するものである。いくつかの具体例を示せば、前述のフルオラン類(5)²⁰⁾, 結合多環芳香族化合物(6 など)²¹⁾, ベンジジキサンテン系ホトクロミック化合物(7)²²⁾テトラピラジノポルフィラジン(8)²³⁾, ベンジリデンアニリン(9)²⁴⁾, シアニン類(10)²⁵⁾, インドアニリン類(11)²⁶⁾などである。これらのほとんどは、量子化学にもとづく分子設計, つまり、主として自作の分子軌道法プログラム²⁷⁾を用いた計算化学的手法を援用して合成しているところに特色がある。機能性色素としての応用展開としては、感圧紙, 感熱紙用色素(5), 蛍光性色素(6, 10), 線感受性色素(5, 7, 12), 近赤外吸収色素(8), 昇華性(拡散転写性)色素(11)などとして学会や企業から共同研究の対象とされた。



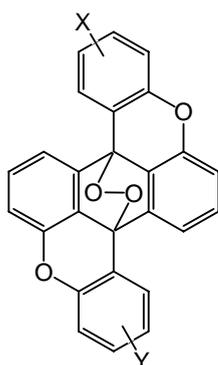
(4)



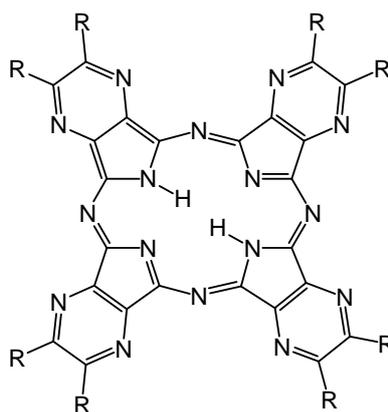
(5)



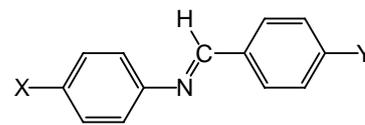
(6)



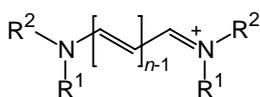
(7)



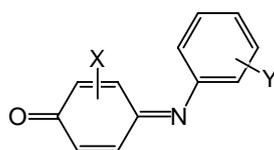
(8)



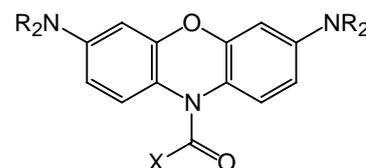
(9)



(10)



(11)



(12)

重点領域の起き上げの試み

吉田善一京大名誉教授, 北尾悌次郎阪府大教授らの提唱により, 機能性色素に関する第1回国際会議が1989年に大阪で開催された。Functional dyes という和製英語もこの大会で認知を受け, 国際的に用いられるようになっていく。機能性色素の研究に関して我が国がパイオニア的役割を果たした背景には, 日本で急速に発展したエレクトロニクスと自動車産業界の新素材開発に関する強い要求があった。この頃, 電子写真の分野では, 無機系光導電体が有機系に置き換わり, 光記録媒体として近赤外吸収色素が登場している。情報メディアとしてのカラーコピー, ファクシミリ, フロッピーディスク, 液晶テレビなどの周辺技術に“ビジュアル”なものとしての色素材料が不可欠であったのである。

このように魅力的で発展性のある機能性色素の学問分野は, 文部省科学研究費補助金の重点領域

研究(現文部科学省の特定領域研究)として、新しい研究領域の起ち上げの申請に値する。実用面での研究は上記の国際会議参加者が約 600 名もいたということからますます盛んになることは明らかであったが、学問的な基礎をグループ研究によって支えることがより、飛躍的な展開が期待できる。有機合成化学者の北尾教授と、理論化学者の西本吉助(阪市大)教授は、このような観点から、壮大な計画を着想されたということである。

分子設計の基礎となる GAUSSIAN や MOPAC と呼ばれる分子軌道法プログラムはそのほとんどが米国製である。しかし、色素化学の分野で賞用されている PPP 法や ZINDO 法と呼ばれる分子軌道法において鍵となるパラメーターは、長い間、西本教授の考案された二中心電子反発積分(いわゆる西本・又賀の $NM-\rho$)を用いるのが良いとされてきた。

第 1 回国際会議に参加し、すでに色素の理解的分子設計の著書を出版していたイギリスの J. Griffiths²⁸⁾やドイツの J. Fabian²⁹⁾らは、西本教授と discussion し、パラメーターの改良の可能性を打診していた。西本教授はこの観点から独自の考察をすすめ、1993 年に新しいパラメーター(New ρ)を発表されている³⁰⁾。

一方、重点領域の新しい領域の申請は暗礁に乗り上げていた。中心人物の北尾教授が御病気のために 1992 年に急逝されたのである。西本教授が代役として選んだのは北尾研の松岡賢助教授と筆者であった。両者が国際会議に間に合うように出版した色素の分子設計の成書¹⁶⁾や関連する書籍^{12, 31)}を著していたことも選定の要因となっていたのかもしれない。二人共、自分達には実力不相応であると考えたが、西本教授の御指導の下での勉強会のつもりで努力してみることにした。そして、1993 年初頭には何とか 30 名以上のグループをとりまとめ、約 60 頁に及ぶ印刷物(申請書)を作成することが出来た。以降、毎年改訂をつづけ、1994 年度と 1995 年度には科学研究費補助金総合研究 B の予算もいただくことができた。これらは重点領域を創成するための準備として研究会や打ち合わせを行うための研究費であったから、グループは大いに盛り上がった³²⁾。1995 年 7 月には、日本化学会の研究会として「高精度分子設計研究会」を設置して、理論科学者と合成化学者の連携の実をあげるための会合を定期的で開催している。

グループの構成員は、それぞれ独自にユニークな成果を挙げる研究者ばかりであった。特に、同じ研究室の久保由治助教授は 1994 年から 1995 年にかけて、「肉眼で認識可能な光学的不斉認識機能を発現するレセプター」をはじめて見いだした¹⁹⁾。このレセプターのエタノール溶液は赤色を呈し、ここに (*S*)-体のフェニルグリシノールを添加しても赤色のままであるが、(*R*)-体のそれを添加した場合は青紫色への色調の変化が観察されたのである。研究会はこのような錚々たる人物の集まりであったにもかかわらず、重点領域の創成は成功しなかった。申請書に対する各方面の有識者の御意見を総合すると、「総花的で焦点が絞れていない」ことが最大の欠点であったように思われる。色素化学は多方面に応用されてその効能を発揮するが、その特徴を御理解いただく能力が申請者には欠如していたのかもしれない。

合成ターゲットを絞ってライフワークを見出す

大学院博士課程を修了して就職し、定年退官を迎えるまでの期間は、40 年間で少し下まわる程度である。定年まで残り 10 年弱となった頃、研究室のテーマを整理して何かまとまった仕事をしようと考えようになった。丁度その頃、第 3 回機能性色素国際会議(1995 年、米国 Santa Cruz)で親しくなった鈴木一行氏(長瀬産業)が、電力会社を中心として、放射線の高感度カラーインジケーターのニーズがあるとの情報をお寄せ下さった。当時は有機系のインジケーターはほとんど発表されていなかったもので、機能性色素のなかのいろいろなタイプのカラーフォーマーの実用化の分野として新規性があり、しかも、発展性が期待されると考え、以後、研究室としての研究目的をこの分野に絞ることとした。

総花的ではない研究目的を設定した効果はすぐに現れ、1999 年度から 2000 年度にかけて企業の大

型予算の裏付けを得ることができた。2001年度には、日本原子力研究所の「原子力基礎研究」の公募に申請し採択された。科学研究補助金でいえば基盤研究(S)と(A)の中間位の研究費が3年間保証されることになったのである。これは、重点領域の申請において、西本教授をはじめ多数のかたがたの御助言を賜ったことが大きく影響したものと感謝している。

研究テーマは当初、種々のフルオラン系カラーフォーマー(5)で展開された。フルオランは酸性物質との接触により無色から有色に着色するので、放射線(γ 線)の刺激で酸を発生する物質を共存させればインジケータとして利用できるという考えである。ホクロミック化合物は紫外線で着色する現象が利用されるが、この系統の化合物のなかに、 γ 線で発色するものがある。そこで、ベンゾジキサンテン系(7)ではどうかを実験してみた。しかし、電子吸収スペクトルの変化はたしかに測定できるが、その変化は着色が肉眼では認められないほど小さかった。

この研究の過程で、ひとつの事件が発生した。フルオラン(5)に関する研究³³⁾を担当していたフロントが、ベンゾジキサンテン(7)系も同時に検討し、化合物(5)の系に加えて発色の定量性を調べていた酸を、誤って化合物(7)の系に入れてしまったのである。すると、興味深いことが起こった。 γ 線を照射してもほとんど着色しなかった(7)が、酸を添加しただけで濃い赤色に呈色したのである。

この発見を、新しい γ 線検出系に発展させるのは容易であった。ベンゾジキサンテン系化合物(7)に、 γ 線感受性酸発生剤を共存させると、従来のフルオラン系(5)よりも高感度のシステムが構築できた³⁴⁾。ここで、酸が化合物(7)に作用する部位は周辺の酸素か中央の酸素かという問題があった。もしも周辺の酸素であるとする、この酸素を窒素に変える分子設計によって、さらに高感度の画期的な材料を創出できる可能性がある。その可能性は計算化学的にも予想できた³⁵⁾。上述の原子力基礎研究の申請はこのような観点でとりまとめられ、その後の研究室運営に大きな影響をもたらしたのである。3年間の研究期間の間に、11系列41種にわたる物質をサーベイし、組織的、系統的な研究を行い、研究論文38編、著書・総説8編、口頭発表44件、工業所有権3件の成果をとりまとめることができた³⁶⁾。

この研究の過程で、酸発生剤の共存が不要な、新しいタイプの γ 線感受性カラーフォーマー(12)が見出された。この系統の化合物を用いると検出系の構成が簡略化され、揮発性の酸の発生による問題もないので有用である。2005年度からはこの観点での新しい研究テーマに対して大型の研究費³⁷⁾がつき、今後は太刀川達也講師を中心としてより一層の発展を期する準備も整ったことは、まことに御同慶の至りである。

有機化合物の分子設計を支える理論化学的取扱いについても研究が継続し³⁸⁻⁴⁰⁾、最近では4次元以上の量子化学へと発展している⁴¹⁾。原子軌道の可視化という初期のテーマも、国立科学博物館でのユニークな展示(2004-2014)に結実した(図6)⁴²⁾。電子雲(正確には電子の存在確率密度)をガラスブロック内にレーザー彫刻する新しい方法についても考案することが出来た⁴³⁾。



図6. 国立科学博物館 B3フロアにおける水素原子の電子軌道の展示(時田ら提供)

最近、色素の古代から現代に至る発展経緯⁴⁴⁾や有機化学の啓蒙書⁴⁵⁾をとりまとめる機会を得た。今後も、化学の基礎は電子状態(量子化学)の理解にあるという観点で勉強を続けていきたいと考えている。

文献

1. L. Fieser, M. Fieser, "Textbook of Organic Chemistry", D. C. Heath & Co. (1950); 丸善アジア版(英文)も出版されている。
2. J. D. Roberts, "Basic Principles of Organic Chemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York (1964); 邦訳 大木道則訳, "有機化学上, 下", 東京化学同人 (1969)。
3. D. J. Cram, G. S. Hammond, "Organic Chemistry, 2nd ed.", McGraw Hill (1964); 邦訳 湯川, 花房, 向山, 吉村訳, "有機化学 I, II", 廣川 (1967)。
4. R. T. Morrison, R. N. Boyd, "Organic Chemistry, 2nd ed.", Allyn & Bacon, Inc., Boston (1966); 邦訳 中西, 黒野, 中平訳, "有機化学(上)(下)", 東京化学同人 (1970)。
5. 鐸木啓三, 菊池修, "電子の軌道(化学 One Point 7)", 共立, (1984), p.33.
6. 米澤貞治郎, 大崎健次, "化学と電子計算機", 南江堂 (1968)。
7. 菊池修, "分子軌道法-電子計算機によるその活用", 講談社 (1971)。
8. 時田澄男, 化学教育, **32**, 350-353 (1984)。
9. 時田澄男, 現代化学, 1994年6月号 p.28-32。
10. 時田澄男, "化学便覧, 応用化学編, 第6版", 丸善, p.1045-1043 (2003)。
11. 時田澄男, "光と化事の事典", 丸善, p.431-435 (2002)。
12. 時田澄男, "カラーケミストリー", 丸善 (1982)。
13. 時田澄男, 現代化学, 1987(1)p.43-45, (2)p.27-29, (3)p.45-51, (4)p.51-53, (5)p.51-53, (6)p.51-53, (8)p.61-64, (12)p.27-30; 1988(7)p.51-54, (8)p.46-49, (10)p.57-61, (12)p.50-55; 1989(1)p.27-32, (5)p.58-63, (7)p.51-55, (11)p.55-59, (12)p.48-53; 1990(3)p.51-55; 1991(1)p.26-30, (3)p.50-54, (5)p.50-55, (7)p.30-33, (9)p.51-54, (10)p.45-50。
14. 時田澄男, "実例パソコン目で見える量子化学", 講談社 (1987)。
15. 時田澄男, 富永信秀, "BASICによる分子軌道法計算入門", 共立出版 (1987)。
16. 時田澄男, 松岡賢, 古後義也, 木原寛, "機能性色素の分子計算-PPP分子軌道法とその活用-", 丸善 (1989)。
17. 時田澄男, "染料および塗料工業"; 亀岡弘, 井上誠一編, "有機工業化学", 裳華房, p.63-81 (1999)。
18. 時田澄男編, "エレクトロニクス用機能性色素", シーエムシー (2005)。
19. Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokita, M. Kubo, *Nature*, **382**, 522 (1996)。
20. M. Yanagita, S. Kanda, K. Ito, R. Shibuya, S. Tokita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **327**, 49-52 (1999); M. Yanagita, S. Kanda, S. Tokita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **327**, 53-56 (1999)。
21. S. Tokita, K. Hiruta, Y. Yaginuma, S. Isikawa, H. Nishi, *Synthesis*, (1984), 270-271; K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, (1995), 1443-1448; K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, F. Noguchi, K. Nishimoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 975-980 (2001)。
22. S. Tokita, T. Watanabe, Y. Fujita, H. Iijima, S. Terazono, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **297**, 269-276 (1997)。
23. 時田澄男, 児嶋正敏, 甲斐望, 黒木喜久雄, 西久夫, 友田晴彦, 斎藤正治郎, 白石振作, 日化,

- (1990), 219–224..
24. Y. Kogo, S. Tokita, K. Nishimoto, *Nonlinear Optics*, **26**, 245–250 (2000).
 25. T. Tachikawa, S. Tokita, K. Hiruta, Y. Kogo, K. Nishimoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (SHIKIZAI)*, **71**, 481–487 (1998).
 26. S. Tokita, T. Suzuki, M. Nikaido, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 533–544 (1992).
 27. F. Noguchi, N. Hanaoka, K. Hiruta, T. Tachikawa, K. Nishimoto, S. Tokita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 101–106 (2000).
 28. J. Griffiths, “Colour and Constitution of Organic Molecules”, Academic Press, London (1976)
 29. J. Fabian, H. Hartman, “Light Absorption of Organic Colorants”, Springer Verlag (1980)
 30. K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1876–1880 (1993).
 31. 大河原信, 松岡賢, 平嶋恒亮, 北尾悌次郎, “機能性色素”, 講談社 (1992)
 32. 化学工業日報(全面記事), 1995年9月28日号, 第6面および第7面; 1996年9月26日号, 第6面および第7面; 1997年9月23日号, 第6面および第7面.
 33. S. Tokita, K. Nagahama, F. Watanabe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 187–190 (2000).
 34. S. Tokita, K. Nagahama, T. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 185–190 (2000).
 35. T. Tachikawa, S. Tokita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 111–114 (2002).
 36. 時田澄男, 吉田勝, “高感度 γ 線検出のための機能性色素の開発”, JAERI-Tech 2004–009, 日本原子力研究所 (2004.3);
http://jserv-internet.jaea.go.jp/download/JAERI-Tech_2004-009.pdf
 37. 太刀川達也, NEDO 若手研究 (2004–2006).
 38. 時田澄男, “電子スペクトルの高精度予測のための基礎研究”, 科学研究費補助金[基盤研究(B)](11450325)研究成果報告書 (2003).
 39. 時田澄男, 染川賢一, “パソコンで考える量子化学の基礎”, 裳華房 (2005).
 40. 時田澄男, “論理的思考力を育むための教育コンテンツの創成”, 科学研究費補助金[基盤研究(B)](1530267)研究成果報告書 (2007 印刷中).
 41. H. Hosoya, F. Kida, S. Tokita, “ n -Dimensional Periodic Tables of the Elements”; D. H. Rouvray, R. B. Kinged., “The Mathematics of the Periodic Table”, Nova Science Pub., NY(2006), p.59–74.
 42. 若林文高, “新展示百選 18 電子雲表示”, 国立科学博物館ニュース, 第 447 号 p.14 (2006).
 43. 時田澄男, 時田那珂子, 意願 2005–038068 (2005.12); 意匠登録第 1280636 号 (2006).
 44. 時田澄男, “未来をつくる科学 色素化学の場合”; 濱田嘉昭, 菊山宗弘編, “実験科学とその方法”, 放送大学教育振興会 (2006), p.164–181, p.269, p.273.
 45. 時田澄男, “図解でわかる 有機化学(仮題)”, 日本実業出版社 (2007 印刷中).