



化学遺産の第3回認定 1

認定化学遺産 第011号

眞島利行ウルシオール研究 関連資料

久保孝史 Takashi KUBO 江口太郎 Taro EGUCHI

眞島利行 (1874 ~ 1962) は、漆の主成分であるウルシオールの構造決定を皮切りに、日本特産の天然有機化合物の構造研究を中心とした研究を推進し、日本の有機化学研究を世界的なレベルにした。眞島が教授を務めた東北大学、大阪大学には、眞島研究室で単離・合成されたウルシオールやヒドロウルシオールなどの標本や、ウルシオールの構造研究に用いられたオゾン発生器などウルシオール研究関連の資料が残されている。これらは、日本の有機化学研究の創生期を示す貴重な資料である。

漆主成分の研究に至るまで

国際的に japan と呼ばれるなど、日本を代表する伝統工芸品の一つである漆器は、日本国内にとどまらず世界各国の人々の心を惹き付けてやまない。黒く美しい光沢を放つ塗料として用いられる漆は、漆の木の樹液を加工して得られる天然樹脂であり、ウルシオールと呼ばれる化合物を主成分としている。このウルシオールの構造決定に至るまでの研究 (1905 年 ~ 1917 年) は眞島利行博士 (写真 1 左) によってなされ、日本における有機化学発展の原点ともなった。

眞島は 1896 年 7 月に帝国大学理科大学純正化学科 (現・東京大学理学部化学科) に入学し、大学院に進学後、1899 年に同助手となっている。当時の日本の化学界は寂寥たる有様で、特に有機化学はひどく、有機化学専門で実験的研究を指導する者がいなかったようである。そこで、ドイツの有機化学家が発表した論文

くぼ・たかし

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 教授
〔経歴〕 1991 年大阪大学理学部化学科卒業、96 年大阪大学大学院理学研究科博士課程修了。97 年三菱化学株式会社入社、2000 年同退職。同年より大阪大学大学院理学研究科に勤務。助手、助教授を経て現職に至る。〔専門〕 構造有機化学。〔趣味〕 読書。
E-mail: kubo@chem.sci.osaka-u.ac.jp



えぐち・たろう

大阪大学 理事・副学長
〔経歴〕 1970 年大阪大学理学部化学科卒業。76 年大阪大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学。同年大阪大学教養部助手。以後、助教授を経て、94 年大阪大学理学部助教授、2002 年同教授。同年に総合学術博物館教授に異動。05 年同上館長。11 年現職に就任。〔専門〕 物理化学・博物科学。〔趣味〕 読書・展覧会巡り等。



写真 1 眞島利行博士 (左) と認定対象となった眞島が単離したウルシオール (右)

を順を追って読破するという「大研究の研究」を行い、研究の進め方を独学で習得している。この「研究」で欧米との実力の差を痛感したのであろう。欧米では入手しにくい東洋特産品である漆の主成分の研究であれば、欧米人に先んじられることが少ないという判断のもと、ウルシオールの構造研究に着手したのである。

ウルシオールの構造研究

ウルシオールは実は単一の化合物ではなく、構造が微妙に異なるアルキル側鎖 (炭素数 15) を持つ、複数のカテコール誘導体の混合物である。眞島が最終的に同定したウルシオールの構造を図 1 に示す。このような複雑な構造を、化合物同定の分析機器がほとんどない時代に、眞島はどのようにして決定したのであろうか。

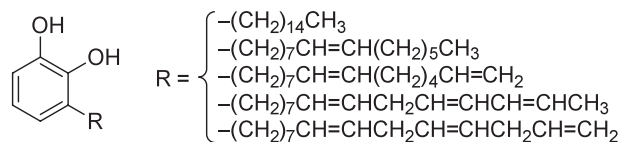


図 1 眞島が同定したウルシオールの構造

三山喜三郎の先行研究により、ウルシオールは不飽和アルキル側鎖を持つカテコール誘導体であることがわかっていった。そこで眞島は、側鎖の構造をいかに決定するか思案を重ね、欧州での研究に活路を見いだそうとする。国内に、欧州の最先端の有機化学を行える者がほとんどいなかった状況を鑑みると、当然の判断だと言えよう。

眞島は1907年にドイツに渡る。キール大学のハリエス教授のもとで眞島はウルシオールの精製を、高度減圧蒸留装置を用いて行った。この装置は当時の最先端のものであり、オイルポンプの使用と液体空気による冷却により、0.2 mmHgまで減圧できたようである。ちなみに日本ではその頃50 mmHg程度しか減圧できず、その技術の差は歴然である。

精製に成功した眞島は、続いて側鎖の二重結合の位置を決定しようとした。かねてより眞島は、ハリエス教授が創始したオゾン酸化法が側鎖の構造決定に効果的であると考えており、ハリエス研でのオゾン分解は満を持しての実験であったが、意外に多種のオゾン分解生成物が得られ、ウルシオールが、側鎖の二重結合の数及び位置が異なる数種の混合物か、あるいは側鎖の炭素数が若干異なるものの混合物であることまでしか突き止められなかった。

キール大学での滞在ののち、眞島はチューリッヒのポリテクニクム（工業大学）に移動し、ウィルステッター教授のもとで最新の接触還元法（二重結合への水素添加反応）を学び、帰国の途に就く。

帰国後、東北帝大理科大学化学教室に研究活動拠点を移し、留学で経験した最先端の実験機器を早期に導入している。東北帝大で眞島はまず、ウルシオールの接触還元を行った（装置を図2に記す）。この実験が大当たりで、還元体が無色の結晶を与えたのである。この結晶の融点は幅が1℃と非常に狭く、還元体が単一成分であることを物語っている。つまり、側鎖は単一の炭素数を有するということである。これによりウ

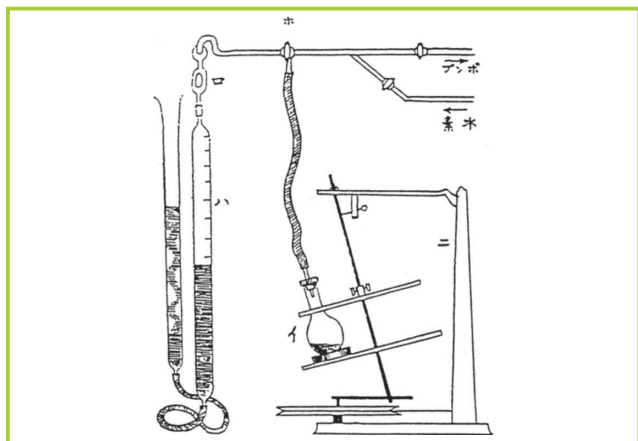


図2 帰国後に眞島が作成した常圧接触還元装置



写真2 認定対象となったオゾン発生装置

ルシオールの構造が大体明らかになり、その後の同定作業が非常に楽になった。眞島は結晶化に成功したときのことを「之は私の生涯で最も喜ばしく感じたことの一つであった」と述べている。

その後、ベンゼン環の酸化破壊で得られるパルミチン酸 $C_{15}H_{31}COOH$ から、側鎖が炭素15個からなることを決定し、さらにはカテコール誘導体からウルシオールジメチルエーテル誘導体の還元体を化学合成することで、側鎖の置換位置を決定している。

ウルシオールの主骨格がほぼ明確になったことから、眞島はウルシオール研究最後の段階として、側鎖の二重結合の位置の決定を、再度オゾン酸化法を用いて試みた。その際に用いたオゾン発生装置が、大阪大学総合学術博物館に保管されている（写真2）。オゾン分解生成物を丁寧に解析することにより、ウルシオールが図1に示したような複数の混合物であることを明らかにした。

日本の有機化学の父として

眞島はウルシオール研究を終えた後も、インドール類やトリカブトアルカロイドなど、多くの天然物の構造研究を行い、ほかにも色素や高分子などの研究も行っている。その過程で、赤堀四郎、金子武夫、久保田尚志、黒田チカ、小竹無二雄、杉野目晴貞、野副鉄男、藤瀬新一郎、星野敏雄、村上増雄、村橋俊介など、数多くの有機化学者を育て上げ、日本の有機化学の礎を築いた。今回認定対象となった眞島のウルシオール研究の関連資料から、日本の近代有機化学の出発点のみならず、研究者としての生き様も学び取ることができよう。

- 1) 眞島利行, 眞島利行先生一遺稿と追憶, 眞島利行先生遺稿集刊行委員会, 1970.
- 2) 久保田尚志, 日本の有機化学の開拓者 眞島利行, 東京化学同人, 2005.

© 2012 The Chemical Society of Japan