



化学遺産の第4回認定 2

認定化学遺産 第019号

女性化学者のさきがけ 黒田チカの天然色素研究関連資料

堀 勇治 Yuji HORI

黒田チカ(1884～1968)は、日本の有機化学の黎明期に紫根や紅花などの天然色素構造研究で輝く業績を挙げただけでなく、日本最初の女性理学士で2番目の理学博士であるなど女性化学者のさきがけであった。黒田が教授を務めたお茶の水女子大学と晩年を過ごした福岡市の自宅には研究業績標本、実験ノート、自ら創製した高血圧治療薬「ケルチンC」などが残されている。これらは、黒田が女性化学者として活躍したことを示す貴重な資料であり、化学遺産として認定された。

天然色素研究の道に進むまで

昨年の化学遺産には「真島利行ウルシオール研究関連資料」が認定されている¹⁾。黒田チカ(写真1)は、真島に教えを受けた最初の1人であり、天然色素研究で活躍した女性化学者である²⁾。ここでは、黒田チカの研究と生涯について、化学遺産の観点から振り返ってみたい。

黒田は、明治17(1884)年佐賀市に生まれた。同31年、佐賀県師範学校女子部に入学、卒業後1年間、義務として小学校で教鞭をとった。

明治35年、女子高等師範学校(女高師)の理科に入学、化学を専攻する。同39年卒業、福井県師範学校に奉職する。翌40年、女高師の研究科から研究生として誘いを受け、第2回生として入学。指導教官は平田敏雄教授であったが、無機化学、有機化学、理論化学、分析化学等すべて英書を用いて独習した。明治42年、母校は東京女子高等師範学校と改称され、研究科を修了した黒田は助教授に任じられた。

明治末期まで帝国大学は慣例として女子の入学を認めていなかったが、大正2(1913)年に東北帝国大学が女子に初めて門戸を開いた。東京女高師に出講中の長井長義博士は志願するように熱心に勧め、中川校長、平田先生の賛成もあり受験。難関を突破、同年9

月日本最初の帝国大学の女子学生がほか2名とともに誕生した。

大学3年生になると専攻を決めることになっている。黒田は有機化学を選んだ。真島利行研究室である。そのとき、真島は漆の主成分ウルシオールに関する研究を完結したばかりであり、研究室は活気にあふれていた。研究テーマは「紫根の色素につきて」に決まった。



写真1 黒田チカ博士

紫根の色素「シコニン」の構造研究

紫根は、昔から格式高い紫色染料として珍重されていて、すでに多くの研究者が研究に手をつけていた。しかし、紫根の色素は結晶化しにくく熱にも弱かったので、純粋な結晶はまだ単離されていなかった。当時は、例え結晶化に成功したとしても、現在の構造決定に必要な不可欠なX線構造解析装置、核磁気共鳴装置、赤外分光装置、質量分析装置は一切なかった。クロマトグラフィーによる精製法もまだ発見されておらず、元素分析も1回に100mgを越える量が必要であった。テーマ変更の話が出るほど大変な苦労があったという。

黒田は、大正5年、東北帝国大学を卒業、我が国最初の女性理学士となる。

卒業後2年間、同大学で副手となり研究を続け、大正7年、紫の天然色素シコニンの構造を明らかにすることができ、東京化学会で女性理学士として初の研究発表を行った。同年、東京女高師の教授となる。

黒田は、シコニンの構造を次のようにして解明し

ほり・ゆうじ

佐賀大学客員研究員

〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕840-8502 佐賀市本庄町1 佐賀大学理工学部機能物質化学科

E-mail: horiy@edu.cc.saga-u.ac.jp



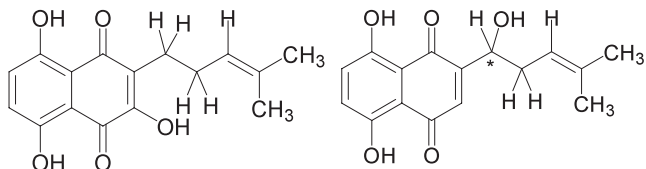


図1 最初に提案したシコニン 図2 訂正後のシコニンの構造

た。ムラサキの根を室温でベンゼン抽出し、抽出液を40℃以下で濃縮して赤紫色の油状物を得た。これを精製すると mp 147℃の紫褐色結晶が得られた。分子式は $C_{16}H_{16}O_5$ でシコニンと命名した。この物質はフェノール性物質であり、40℃、数週間のアセチル化反応で、水酸基が3個存在することがわかった。トリアセチル誘導体のオゾン分解で3,6-ジヒドロキシフタル酸とコハク酸とアセトンが、またシコニンの亜鉛末蒸留でナフタレンが得られた。以上の結果より、シコニンの構造は図1であるとした。

シコニンの構造の再検討：1935年、ドイツのH. Brockmann は欧州産アルカンナの色素「アルカニン」と「シコニン」が類似しており、お互いに光学対掌体であると報告した。黒田は、シコニンの構造について再検討しキラル炭素を持つ図2の構造であると訂正した。

英国留学

大正10年、黒田は文部省の在外研究員として留学を命ぜられた。そのころ国費で女子が留学する場合は、一生独身でその道が続けていくという密約があったという。

留学先はオックスフォード大学の有機化学教授W. H. Perkin Jr. の研究室で、フタロン酸誘導体の合成に関する研究を行った。大正12年6月英国留学を終え、アメリカ経由で8月に無事帰国した。

理化学研究所と紅花色素の研究

大正12年9月、関東大震災が起こり東京女高師は瓦礫と化し研究は不可能となったが、東京駒込に設立されていた理化学研究所は被害がなかった。黒田(写真2)は、大正13年1月、研究所の嘱託となり、化学1号館の真島研究室の一隅で「紅花色素、カーサミンの構造研究」にとりかかった。以来、十年一日のごとく学校と研究所との間を日に何回か往復する生活が始まる。

紅花の玉虫色に光る赤い色素も古くから研究されていたが、シコニンと同様に不安定で結晶化が難しかった。昭和4年、ついに「紅花色素カーサミンの構造決定」に成功した。同年、この研究により、このタイトルのもと東北帝国大学より理学博士の学位を受ける。45歳。「紅の博士」の誕生であった。女性の理学博士

としては2番目、ただし化学関係では第1号である。

紅花の色素カーサミンの構造は次のようにして解明した。乾燥紅を希塩酸で処理した後、精製を繰り返して赤色針状結晶を得た。この結晶にベニバナの学名 *Carthamus tinctorius* L. からカーサミン (Carthamin) と命名した。結晶は分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$ を持ち、接触還元により水素1分子と反応する。また希リン酸水溶液による加水分解に成功し、グルコース1分子を持つ配糖体であることがわかった。そして糖が除かれるとき環化反応が起こり、カーサミジン (mp 218℃) とイソカーサミジン (mp 240℃) が生成すると推定した(図3, 4)。さらに、カーサミン(図5)の構造は、天然物のメチル化によって得られたカーサミンのメチル誘導体と別途合成したペンタメトキシカルコンの混融試験で融点降下がないことから確認した。

紅花の色素構造が発表されて約50年後、山形大学の小原平八郎はカーサミジンが図4、イソカーサミジンが図3の構造であること^{3a)}や、カーサミンの構造を核磁気共鳴装置、質量分析装置などの分析機器を用いて検討し、カーサミンは図5の二量体であることを明らかにした^{3b)}。



写真2 理研にて(大正13年)

青花、黒豆、ナス、紫蘇及びウニの棘の色素の研究

昭和6～11年は、友禅染等の下絵を描くときに用いられるつゆ草の青花の色素、黒豆や茄子の色素、紫蘇の色素など身近な色素の研究を行った。単離した結晶性色素を、それぞれアオパニン、クロマミン、ナスニン、シソニンと命名、いずれもアントシアニン類の構造であることを明らかにした。昭和11年、日本化学会より第1回真島賞を受賞。

昭和14～28年は、日本産のアカウニ、ムラサキウニ、バフンウニ及び太平洋南方海域に生息するパイプ

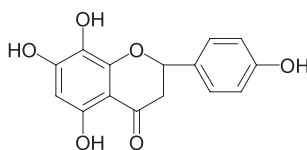


図3 カーサミジン

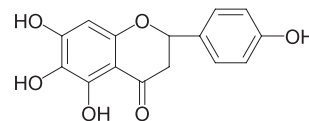


図4 イソカーサミジン

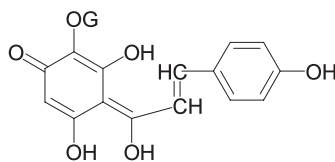


図5 カーサミン

G : グルコース



研究業績標本

写真3 (上左): 紫と紅花 (ドライ), シコニンとカーサミンの結晶, 紫根染め布。写真4 (上右): ナスニン, シソニン, アオバミン, クロマミンの色素塩化物結晶。写真5 (下): ムラサキウニ, アカウニ, バフンウニ, パイプウニの実物標本とトゲ色素スピノクロムの結晶。



ウニなどのウニの棘の色素スピノクロムの構造について研究を始めた。15～19年には、それぞれのウニの色素を結晶として単離してスピノクロム (Sp) Aka, M, B, Pと命名し、その構造を決定していった。これらの研究は、棘を塩酸で分解して色素を炭酸カルシウムから分離後、メチル化、アセチル化等により誘導体を調製し、元素分析、反応性について検討し、さらに合成品との比較から構造を推定する方法が用いられた。

黒田チカに関する資料は、お茶の水女子大学ジェンダー研究センターと最晩年を過ごした福岡市の黒田私邸に学術論文リスト、実験資料、写真、音源などが保管されている。その中で、今回、研究業績標本、医薬品「ケルチンC」、実験ノートが化学遺産の認定対象となった (写真3～7)。

タマネギ外皮から高血圧治療薬「ケルチンC」の創製

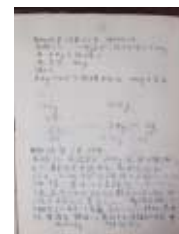
昭和18年、自由学園の生徒からタマネギ外皮による染色について尋ねられることがあった。後日調べてみると、タマネギ外皮にはケルセチンという物質が1.3%程含まれていてこれが黄色の染料となることがわかった。一方、ソバに含まれるルチン (ケルセチンの配糖体) が高血圧の治療に効くことも知られていた。また、黒田は薬学雑誌などの情報から、ケルセチンが血圧降下剤に活用できるのではないかと考えた。外皮を多量に手に入れることは至難の業であったが、多くの協力者の努力があって昭和27年にはケルセチンの結晶100gが得られ試製の錠剤が作られた。翌28年に臨床実験も正式に行われ、副作用もなく効果の大きいことが確かめられ、遂に日米薬品株式会社から高血圧治療薬「ケルチンC」として上市された。基礎研究を応用研究へ展開するのは一般には容易なことではないが、見事になしとげられたのである。



写真6 医薬品「ケルチンC」



写真7 実験ノート



女性史から見た黒田チカ

大正2年9月、黒田チカ、丹下ウメ、牧田らくの3名が、東北帝国大学に入学したのが、女子の大学入学の最初である。沢柳総長の大英断であった。帝国大学令に女子の入学を否認する明文はなかったが、不文律で男子のみに限られていたのである。当時の新聞は「日本開闢以来初めての」などと報じている。ところが、一度認められた女子入学も、大学内外の反対や男子学生の女子排斥運動もあって、以後途絶えた。女高師からの入学が正式に許可されたのは、大正14年の九州帝国大学法文学部からである⁴⁾。しかし、旧制高等学校は男子に限られていたので、女性が誰でも大学に進学できるようになったのは戦後になってからである。そして今では女性の進学率は44%を超えるまでになった。

男女共同参画社会が広く求められている昨今、黒田チカは文字どおりその先駆けとなられた1人である。

物に親しめば、道は開ける

黒田チカは、温和で寛容な性格の持ち主で、人に不快を示されたことを知らないという。あらゆることを人の善意から出たものと解され、人の意見を受け入れ、黙々と自分の研究と教育に専念された。彼女が歩んだ道は、我が国女性化学者の先駆者として絶えざる精進と輝かしい業績により無言の教えを後進に示した。

昭和34年に天然色素の有機化学的研究に対し紫綬褒章が、同40年に多年の功績に対し勲三等宝冠章が贈られた。昭和43年11月8日、福岡市にて84歳の生涯を閉じ、佐賀市伊勢町の大運寺に眠っている。

墓前に立つと、「すべての物に親しみをもって向かえば、必ずものが教えてくれて道は開けますよ」という黒田の座右銘が新しい響きとなってよみがえってくる。

- 1) 久保孝史, 江口太郎, 化学と工業 **2012**, 65, 534.
- 2-1) 黒田チカ, “化学に親しむ喜びと感謝, I～V”, 化学教育 **1965-66**.
- 2-2) 黒田チカ, “化学の道に生きて”, 主婦の友 **1957**, 3, 4月号.
- 2-2) 前田候子, “黒田チカ先生の生涯と研究”, お茶の水女子大学女性文化資料館報 **1986**, 7, 77.
- 3a) H. Obara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 54, 3627.
- 3b) H. Obara, J. Onodera, *Chem. Lett.* **1979**, 201.
- 4) 青山なを, “明治女学校の研究”, 慶應通信 **1970**, 46.