



### 認定化学遺産 第036号

# 野副鐵男の化学遺産

## —非ベンゼン系芳香族化合物資料と化学者サイン帳

浅尾豊信 Toyonobu ASAO

野副鐵男(1902~1996)は東北帝国大学を卒業後、台北帝国大学において発見したヒノキチオールの研究を契機に戦後の東北大学において広くトロポノイドやアズレノイドなど多くの化合物の構造、合成、物性の研究を展開して“非ベンゼン系芳香族化学”の新分野を確立し、国際的に高い評価を受けた。この間に合成された多くの化合物は極めて貴重な資料である。また、野副が40年の長きにわたって蒐集した国内外の化学者のサイン、コメントなどは全9冊のノートに収められ、この中には37名のノーベル賞受賞者を含め延べ3900名余りの化学者が寄稿しており、20世紀後半の世界の化学界の知られざる一面をも示す貴重な資料となっている。

### はじめに

野副鐵男先生(以下野副、写真1)は台湾で発見したヒノキチオールが不飽和7員環状でありながら、ベンゼン系とは異なる新規な芳香族化合物であることを世界で初めて認定し、各種の関連化合物を合成するとともに、その分野の研究を世界的にリードして国際的に高い評価を受けた。以下、この研究の過程で得られた多数の化合物資料の背景となった野副の研究概要および化学者サイン帳について述べる。この両資料を通じて野副の進取の精神と研究に対する真摯な探究心、好奇心、情熱を感じ取っていただければ幸いである。

### 非ベンゼン系芳香族化合物資料

野副は1926年東北帝国大学を卒業後、恩師眞島利行教授の勧めで台湾総督府専売局に勤務し、1929年新設の台北帝国大学の助教授、次いで教授に昇任し、戦後も1948年まで台湾政府の要請で、台湾で学術の振興に尽力した。

その間、野副はタイワンヒノキの精油の酸性部から分子式 $C_{10}H_{12}O_2$ の結晶を得て「ヒノキチオール」と命名し、その構造研究を積極的に進めた。

1948年に帰国、東北大学の教授として有機化学講座

あさお・とよのぶ

東北大学 名誉教授、学校法人三島学園 理事長  
〔経歴〕1954年東北大学理学部化学科卒業、59年同大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。66年東北大学理学部助教授、71年同教養部教授、93年同理学部教授、95年退官。東北大学名誉教授。2007年東北生活文化大学学長、08年三島学園理事長。〔専門〕構造有機化学。〔趣味〕音楽鑑賞、俳句。

〔連絡先〕E-mail: asaot@bird.ocn.ne.jp



写真1 米寿の際の野副鐵男先生(左)とトロポノイド化学顕彰之碑(7角形の石碑)(右)

を担当し、ヒノキチオール(1)が不飽和7員環構造を有する4-イソプロピルトロポロンであることを決定するとともにヒノキチオールをはじめ、その母体であるトロポロン(2)、トロポン(3)、トロピリウムイオン(4)等の簡便な合成に成功した。さらにヒノキチオールやトロポロンが各種の金属と錯体を与えるとともに酸や塩基に対して極めて安定であり、容易に求電子置換反応を受けるなどの反応性から、単なる天然物研究の対象を超えて、これまで唯一の芳香族化合物と考えられていたベンゼン系とは異なる新しい非ベンゼン系の芳香族化合物であると確信し精力的に研究を重ねた。

野副は帰国後、青森ヒバからヒノキチオールと類似のドラブリン(5)を単離して構造を決定したが、他国でも同様の骨格のツヤプリシン類、スチピタチン酸やコルヒチン等の天然化合物が研究されていたことを後で知ることになった。

野副はトロポロンの各種の求電子置換体(6)、活性トロポノイド(7)に対する各種の反応で後述するアズ

レン等、多彩な新規化合物を合成し、多方面の共同研究者の協力を得て有機化学的、物理化学的、生化学的研究を行って「トロポノイド化学」を確立、発展させて、国際的に高い評価を受けた。

ヒノキチオールの研究から発展したトロポノイド化学は、古く1931年に提出された芳香族性に関するヒュッケル則 $[(4n+2)\pi]$ 則の再認識を促し、国内外の多くの研究者によって3員環から18員環、さらに大員環の単環状あるいは多環状化合物が合成され、共役環状化合物に関する有機化学的、物理化学的、さらには生化学的研究が急速に展開され、これらの研究が車の両輪として互いの研究の進展を促し、芳香族性や反芳香族性に関する理論的、実験的な新たな定義や解釈が提出された。

一方、7員環と5員環の縮環化合物であるアズレンはナフタレンの異性体でありながら鮮やかな青紫色を呈することから特に理論化学者の興味の対象となっていたが、官能基を有するアズレンの合成法は皆無であった。野副は活性トロポノイド(7)に対する求核置換反応によって次々と官能基を有する多数のアズレン類(8~11)やヘテロアズレン類(12~15)ヘテロトロポノイド(16, 17)等の合成法も開拓した。

野副を組織委員長として「非ベンゼン系芳香族化合物に関する国際会議(通称ISNA)」が1970年仙台で開催され大成功を収めた。この国際会議は「新規芳香族」と名称を変えて続き、2017年にNew Yorkで17回目のISNAが開かれる予定である。

これらの業績によって野副は56歳の若さで文化勲章を受賞したほか、国内外から多くの受賞・褒章を受けるとともに、各種学会の名誉会員に推戴されている。1999年これらの研究業績を顕彰するため、〈野副鐵男先生追悼事業会〉によって東北大学理学研究科構内に「トロポノイド化学顕彰之碑」(写真1)が建立さ

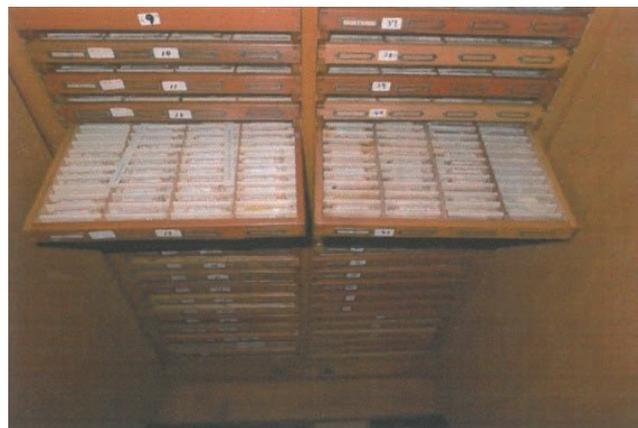


写真2 非ベンゼン系芳香族化合物の収納棚

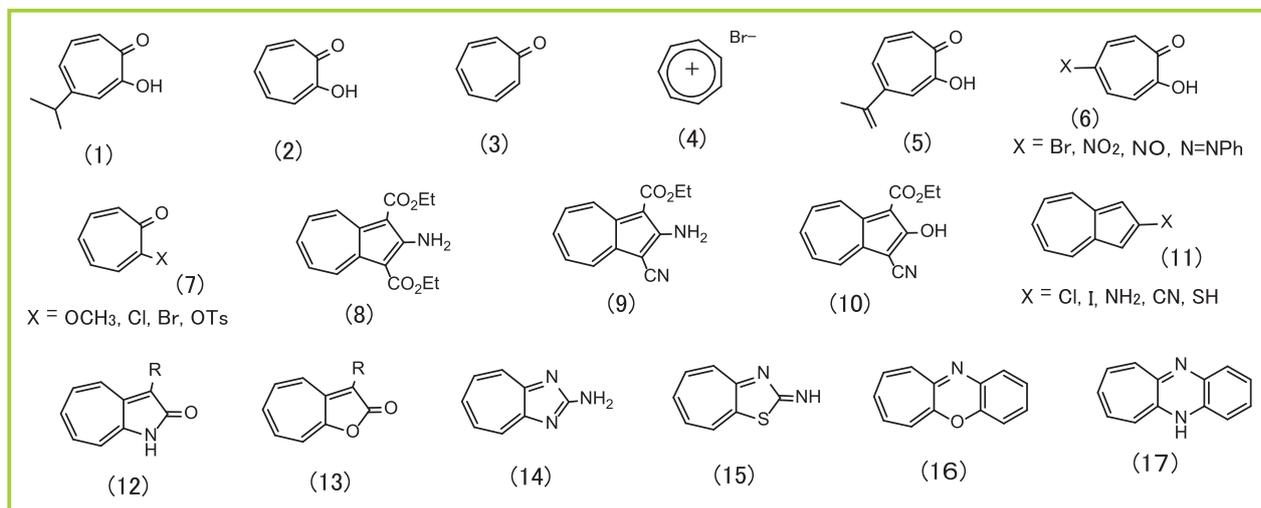
れた。

今回の非ベンゼン系芳香族化合物資料は、〈野副鐵男先生追悼事業会〉の事業の一環として、上記研究過程で合成された多くの化合物に加え、関係者から提供された貴重な関連化合物資料約2200点余りを収集・整理したものであり、すべての資料化合物は物資名を付したサンプルチューブに入れて棚に収納し(写真2)、棚ごとに各化合物の構造式と化学名を記入した192ページにまとめた冊子とともに東北大学総合学術博物館に保存されている。

### 化学者サイン帳

これらの研究が軌道に乗り始めた1953年、野副は初めて欧米各国への長期出張に出掛けた。この旅に野副は1冊のノートを携え、7月19日最初の訪問地、ドイツのDarmstadtで面会したC. Schöpf教授の寄稿がその第1頁目を飾ったのに続いて、この旅で出会った多くの化学者のサインやコメントで満たされたノートとともに帰国した。

その後、野副は内外の学会出席の際に多数の研究者に寄稿を依頼し、これは40年余り続けられた。このサ



イン帳は1994年10月までに9冊におよび、延べ3900名余りの研究者がサイン、コメントのみならずシンボリックな構造式、詩、漫画などを綴ったもので、20世紀後半の世界の化学界の知られざる一面をも示した大変貴重な資料となっている。

このノートは「野副鐵男先生の化学者サイン帳」(写真3)と題して東北大学史料館に保存されている。野副の没後、多くの研究者に閲覧の機会を与えたいとの考えの下、すべてコピーし、空欄部を詰めるなど若干の編集を行って、1179頁の合冊誌にまとめ、日本化学会、日本薬学会、有機合成化学協会等にも寄贈した。

この合冊誌はリッチモンド大学のJ. Seeman教授を通じてWiley-VCH社Eva Wille副社長の大きな興味を惹いて出版の企画が進み、日本化学会発行の雑誌〈The Chemical Record〉に“Bonding beyond Borders”のタイトルで、合冊誌から約80頁ずつが関係者によるエッセイとともに15回にわたって連載公表された。これらはwww.tcr.wiley-vch.de/nozoeで閲覧することができる。第1回目と3回目のエッセイはSeeman教授、第2回目と6回目は村田、伊東、浅尾が、第4回目は野副の長女・正宗尚子さん、第5回目はコロンビア大学の中西香爾教授がそれぞれ寄稿した。その後の各号には野副と関係の深い海外の化学者による興味深いエッセイが載せ

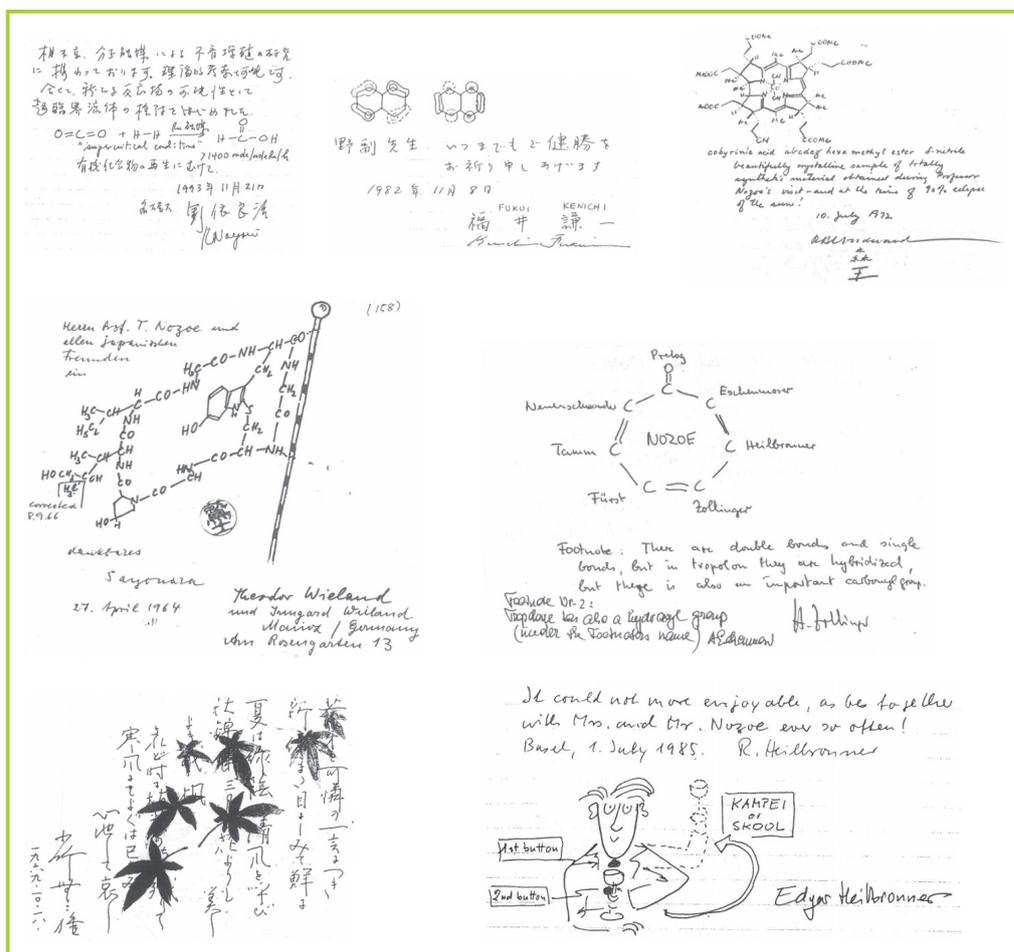


写真3 野副鐵男先生の化学者サイン帳と合冊誌 (右後)

られている。

このサイン帳に寄稿したノーベル賞受賞者は37名にのぼり、多くは数度にわたって寄稿しており、大部分は受賞前のものである。その一部として野依良治、福井謙一、R. B. Woodward各教授のサインとコメントをT. Wieland, H. Zollinger (第1回ISNAのIUPAC代表)、小竹無二雄、E. Heilbronner各教授等のものとともに上の図に示した。

これらのサインとコメントの一部は後に示した参考資料の文中にも引用されている。

最後に、野副は「私は分からないことがあると、とことん知りたくなる。なんでも知りたがる欲の深い人間」(言葉が独創を生む; 東北大学ひと語録より)と述べていたことを紹介して稿を閉じる。

**謝辞** この度「野副鐵男の化学遺産」を推薦していただいた萩野 博 東北大学名誉教授ならびに本稿をまとめるに当たり、親身にご支援いただいた村田一郎 大阪大学名誉教授に厚く感謝申し上げます。

- 1) T. Nozoe, *Seventy Years in Organic Chemistry, in Profiles, Pathways, and Dreams*, (Ed.; J. I. Seeman), American Chemical Society, Washington, D.C., **1991**.
- 2) 野副鐵男先生追悼事業会, ひとすじの道—追憶・野副鐵男先生—, 平成9年8月.
- 3) T. Asao, S. Itô, I. Murata, *Tetsuo Nozoe (1902-1996)*, *Chemistry and Life*, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 899-928.
- 4) *Chem. & Eng. News*, Jan. 21, **2013**, pp. 28-29.