

最終講義
化学教室の歩みと共に 45 年

平成 8 年 3 月 2 日(土)

お茶の水女子大学理学部化学科

前田侯子



はじめに

本日は多勢の方にお集まり頂きまして有難うございます。風は冷たい中にも明るい陽ざしに包まれた日でよかったと思っています。

今日は何の話をすればよろしいものかといろいろまよいました。このような機会には、築いて来た化学について、あるいはそれを支えた哲学について話をするのが正統派だとは思いますが、私は今スライドも OHP もよく見えないということもありまして、少し考えを変え、“化学教室の歩みと共に 45 年”という題をつけてみました。と申しますのは、あの第二次世界大戦が日本の敗戦という形で終わった時、米国から進駐軍が来ているいろいろなことをしましたが、その一つに日本のそれ迄の教育制度をアメリカ式の 6・3・3 制にする、というのがありました。それ迄に 70 年の歴史を持っていた東京女子高等師範学校はこの改革によってお茶の水女子大学になりました。昭和 24 年のことです。私はたまたま丁度その時に大学を受験できる年齢に達していました。そんなわけでお茶大理学部化学科の第一回生に入学できましたし、また卒業後にはこの化学教室に仕事の間を与えて頂いて今日に至っております。

先日(平成 8 年 2 月 15 日)、化学科の第 44 回の卒業研究発表会が行われました。この 45 年を越える年月の間に、このお茶大化学科にお勤めになられた全ての教官の方々、またその間に化学科から巣立ってゆかれました殆ど全ての卒業生諸姉を、私は存じ上げている立場にあります。私がいなくなりますと、そのような古い話を知っている方はどなたもいらっしやらないこととなりますので、この機会に、お茶大化学教室が生まれ、大きく育っていった頃の話をするのも、全く意義のないわけでもないと思ってこのような題に致しました。とは申しまして 45 年間の全てをお話するわけにも参りませんし、この題の下に“とりとめのない話”とでも副題をつけた方がよいような中味になると思いますがどうぞお許し下さい。

本日お集まり下さった若い学生の方の中には、“そんな古い話、自分には関係ない”とお思いの方が多いかと思いますが、本学は昨年創立 120 周年の記念式典をあげましたし、あと 3 年で開学 50 周年の節目の年を迎える時でもありますので、まあそう云わずに聞いて下さい。

新しい時代を迎えて お茶の水女子大学発足

先ず日本の古い教育制度について説明します。これも時代によって変わりましたが、私が育った頃と違って頂ければよろしいです。当時、男子も女子も小学校6年間だけが義務教育でした。小学校6年生を卒業した女子が進む学校として、高等小学校という2年の課程の学校もありましたが、その他に高等女学校という5年の課程の学校がありました。この高等女学校に対応する男子の学校としては中学校というやはり5年の課程の学校がありました。現在の中学校と区別するために旧制中学校と呼びます。この旧制中学は男子生徒に中等教育を授ける学校でした。では、高等と名前のついた高等女学校はより中味が高等であったかと云いますと、決してそうではなく、中味をぼやかすためであったと私は思っています。そしてその目的は“良妻賢母”を養成しようというものでした。良妻賢母は現在では死語になっているようで若い方達は御存知ないかと思いますが、つまり家を整え、よき妻となって、富国強兵という国策に沿うような子供を育てなさい。まあ、こういう意味です。もちろん各学校によって程度の差はあったと思いますが、男子と女子でそのカリキュラムは全く異なっていました。

高等女学校を卒業した女子が更に進む学校として、3年の課程の専門学校がありました。例えば東京で例をあげますと、現在の日本女子大、東京女子大、津田塾大学などの前身の学校です。これに対して高等専門学校という4年の課程の国立の学校がありました。これが女子高等師範学校という中等教員(高等女学校の女子の教員)を養成する学校でした。最初に東京に設立されましたが、後に奈良にも作られた時、東京女子高等師範学校となりました。

一方、男子の場合には専門学校、高等専門学校に対応する学校も沢山ありましたがその他にエリートコースとして、旧制中学卒業後に、3年の課程の高等学校に進学できました。これも現在の高等学校と区別するために旧制高校と申します。そしてこの旧制高校を卒業した者だけが帝国大学、例えば東京帝国大学、京都帝国大学、東北帝国大学等に入学することが出来ました。けれども女子にはこの大学への道は全く閉ざされておりましたから、旧制度においては、女高師の中もお姉さん格の東京女高師は日本の女子の学校の中で最高学府でした。そしてそこで学ぶ生徒も、卒業生も、その誇りを持ち、またそれに

ふさわしい力も持っていたと思います。

私達の大先輩で、日本で最初の女性化学者になられた黒田チカ先生は、東京女高師の卒業生で、大正 2 年に女性として初めて東北帝国大学理科大学化学科に入学されました。これは女子にも門戸を開いたということになっておりますが、実はそれ程簡単なことではありませんでした。東北帝大が、旧制の高等学校の卒業生だけでなく、当時傍系といわれた高等専門学校、その他の専門学校の男子の卒業生に対して門戸を開いた時、中等教員の免許証を持つ者という項がありました。女高師卒業の黒田先生はもちろん免許証を持っておられ、この一点において東北帝大に受験が出来ました。ですからこの時、日本女子大学の前身である日本女子大学校を卒業後、文検(文部省の中等教員検定試験)を女性で最初に合格された丹下ウメ先生も、黒田先生と一緒に東北帝大に入学しておられます。けれども時の文部省は、女子を入学させるとは何事かという意味の書状を、当時の東北帝大の学長宛に送りつけております。そういう時代でした。

理学部化学科の第一回生として

昭和 20 年終戦の年に、私は疎開先で高等女学校の 3 年、現在で言えば中学校の 3 年でした。それから高等女学校の 5 年を卒業し、新しく出来た新制高校の 3 年に編入して、昭和 24 年 3 月に卒業しました。お茶の水女子大学百年史によりますと、昭和 24 年 5 月 31 日に公布された国立大学設置法によって、東京女高師はお茶の水女子大学という名前の国立の新制大学の一つとして、生まれ変わりました。5 月 31 日は現在開学記念日と云われている日ですが、この日はお茶大の他にも多くの新制大学が生まれた日でもあると思います。同年 6 月 8 日にはお茶大の第一回の入学試験が、そして 7 月 1 日には第一回の入学式が行われました。当時本学には、文教育学部と理家政学部の 2 学部がありましたが、翌年には理学部と家政学部がそれぞれ独立して、文教育学部、理学部、家政学部の 3 学部の基礎をつくりました。家政学部は近年生活科学部となりました。

理学部の第一回の新入生は 50 名位の少人数でした。化学科の新入生は 11 名で、このうち 9 人は高等女学校卒業後に東京女高師の理科あるいは家政科に入学し、その 1 年生から再受験した人達で、新制高校から受験したのは私を含めて 2 人でした。

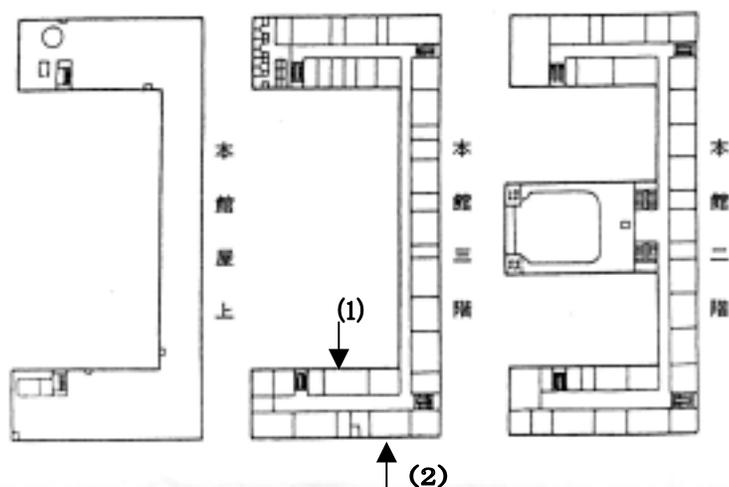
ところでお茶の水女子大学の名前について申しますと、東京女高師は最初お茶の水の地、現在医科歯科大学のあるところにありましたが、大正 12 年 9 月 1 日の関東大震災の時に焼失したりこわれたりしてしまい、より広い現在の犬塚の地に新校舎を建設し、昭和 7 年に引越しをしたそうで、大学になる時にはいろいろな名前が考えられたそうです。新制大学には一般に所在地の名前がつけられましたが東京あるいは日本という名前はすでに使われており、帝国の文字は使用できなくなり、また犬塚の地名は大きな墓を意味するので、発生の地名である“お茶の水”をとって、日本で最初のひら仮名のまじった国立大学名が出来たと聞いています。

またお茶大は設立当初から、現在と同じ縦割制度で、1 年生から一般教育と専門教育の両方が行われるカリキュラムが行われました。大学改革が平成 3 年から行われ、戦後に多くの大学に出来た教養学部や教養部などが廃止され、一般教育の中に専門教育がくさび型に打ち込まれるようなカリキュラムが新しいとされています。お茶大はその意味では 50 年も前に時代を先取りしていたことになりましょう。けれども今考えてみますと、あの発足当時、学生数も少なかったのですが、教官数が絶対的に不足で、総動員で何もしなければならなかったというのが実情であったと思います。私達が 1 年の時の化学科の教官は先程お名前の出ました黒田チカ先生、有機化学の林太郎先生、無機化学の吉田武子先生と、私達の入学と一緒に着任された、新任で分析化学担当の中西正城先生だけでした。中西先生はまだ 20 代の若さで、その他に近藤さんと久山さんの二人の助手の方がおられました。

東京女高師の理科で、化学を教えておられた先生は、明治時代には、平田敏雄先生という東京帝大で理論化学を専攻された方がおひとりだったそうです。大正 7 年には東北帝大を卒業された黒田先生が母校に戻って教授に着任され、昭和 4 年には、病気で退職された平田先生の後任として、林太郎先生が着任されました。そして女高師では黒田先生が有機化学を、林先生が無機分析化学の講義と実験、および理論化学の講義をしておられたそうです。ところで黒田先生は東北帝大では有機化学を専攻され、紫という植物の根(紫根)の色素や、紅花の色素など、天然色素の研究をしておられた有機化学者でした。一方林先生は、東京帝大の理学部化学科でやはり有機化学を専攻され、窒素を含む有機化合物の立体化学等を研究しておられた有機化学者でした。つまりお二人とも有機化学者であったわけです。これは林先生に伺ったのですが、大学になる時に黒田

先生のお考えで黒田先生が生物化学講座の初代の教授に，林先生が有機化学講座の初代の教授になられたとのことです。大学発足当時，このキャンパスには，女高師の本館であった“コ”の字型のレンガ造りの建物(現在の生活科学部本館)があり，その他に3 附属校園(幼稚園，小学校，現在の高等学校)の建物が戦災をまぬがれて残っていました。

園芸校学範師高子女京東



その他に女高師は全寮制であったので，現在学生会館やドクター棟などのある坂の上に立派な寮がありましたが，これは空襲の際に焼夷弾をうけて焼失してしまい，長い間風呂場のタイルの瓦礫だけが残っていました。化学科は本館 3 階の南側(図参照)にありました。南側の棟には真中に廊下があり，内側に無機分析化学用の学生実験室(1)があり，1 年生の分析化学実験はこの実験室で行われました。外側の幼稚園側には有機化学の学生実験室(2)がありましたが，その他の学生実験室はありませんでした。当時は水圧が低く，3 階まで水が出ないことも多く，私達はバケツを持って 1 階まで水を汲みに行き，その水を実験台の上の棚にあげて冷却用の水に使うということもしばしばありました。建物には冷房は云うまでもなく暖房もありませんでした。コッペパンがご馳走であるような本当に貧しい時代でしたが，私達 1 年生は“女子でも大学に入って勉強できる”というそれだけのことで希望に満ちていましたし，また第一回生として，新しい学校を作って行くのだという意気にもえていたような気がします。

2年生の9月になって立花太郎先生が物理化学の教授に着任されました。まだ30代半ばのお若い先生でした。そして多分この時、高石照子さん(当時は鈴木さん)という女高師理科の卒業生が助手に着任されました。

1, 2年の頃のことで私のよく覚えていることの中に、ベックマンの分光光度計の国内の1号機が東大化学教室に入ったというので、中西先生に連れられて皆で見学に出かけたことがあります。1年生の冬のことであったと思います。この分光光度計は見かけは真黒な四角い箱ですし、1年生の私には分光光度計の効能はよくわかりませんでしたし、それから何年か後に私がこの種の機器に大へんお世話になろうとは夢にも思いませんでした。よくはわかりませんでした。お茶大で見る機械と呼べるものは化学天秤くらいしかありませんでしたので、一応感心して帰って来ました。もう一つは2年生になってからですが、先程のべた高石さんのお話をうかがったことでした。今も続いている“新任教官のお話”のはしりでした。立花先生はコロイド化学、界面化学が専門で、高石さんは立花先生と共同で単分子膜法という新しく開発した方法を用いて、抗原抗体反応の研究をされたというお話でした。私は抗原抗体反応ということも初めて知りましたし、またこれが鍵と鍵穴の関係にあるということに大へん感心しましたが、それより女性で科学的な研究をされたお話を生まれて初めて直接にうかがい、大へん心を動かされました。そして女性でもこういう研究をすることが出来るのだと思った時、私も出来ることなら研究者になりたいと思いました。こんにちの私がある最初のきっかけは、この高石さんのお話を聞いたことだと今でも思っています。

3年生になって塩田三千夫先生が有機化学の助教授に着任されました。やはり20代のお若い先生でした。また現在、3年次編入という言葉がありますが、女高師の卒業生が編入して私達のクラスも16名となりました。昭和27年(4年になる時)にお茶大に定年制が出来て、当時すでに65才を越えておられた黒田先生は退官されて名誉教授になられました。また、生物学科の植物に保井コノ先生という先生がおられました。この先生は黒田先生よりも、もう少しお年が上で日本で最初の女性の理学博士になられた方でした。黒田先生が2番目です。保井先生も同じ時に退官されて名誉教授になれましたが、この保井、黒田両先生が御退官の折に、卒業生達が集めてお贈りしたお金を、お二人の先生方は理学部に寄付され、これを基金として、現在迄続いている保井・黒田奨学金が生まれました。これはこの理学部で研究した若い人達を、長年にわたって励ま

し続けています。

4年生になって卒業研究が行われましたが、当時はまだ半年間で、10月から始まりました。この半年の卒業研究は42年度まで続けられたように思います。最近のような研究室紹介もありませんでしたし、一人の教官に学生が何人というような取り決めがあったかなかったか覚えていませんが、大体一人に1~2名の学生がつかしました。私は林太郎先生に御指導を頂くことにしました。けれどもこの時、物理化学の立花先生には9名の学生がつかしました。このような一極集中型はその後は例がなかったように思います。有機化学の4名の学生は卒業研究が始まってから、塩田先生を囲んで輪講をしました。当時日本に入ってからあまり時間が経っていなかった有機電子論についてです。Remickという著者の、多分海賊版を皆が購入して読みました。当時はコピー機などはありません。夕方6時頃から8時頃までの輪講で、夜おそくまで学校にいることも含めて、大学生であるという感じが強くしたのを覚えています。

卒業研究発表会の日が来ました。3月1日でした。私の写真が残っていました。黒板にかかっているのが模造紙に筆と墨を使って書いたピラというものです。会場の化学講義室はどっしりした机と椅子のある階段教室で、とてもよい部屋でした。現在はもう影も形もありません。

開学のエネルギーに満ちてはいましたが、戦後の貧しさはなお厳しくまた少人数の先生方で試行錯誤の4年間であったと思われませんが、とにかく第一回の卒業式の日が来ました。このときの卒業式は、例えば化学科の16名が名前を呼ばれますと、全員そろそろと前を出て徽音堂の壇の右側の階段から上がり、壇上に一列に並びます。そして学長先生の一番近くに立った人が代表で卒業証書を受けます。それから左側を向いて反対の階段を降りて、またそろそろと各自の席に戻る、というものでした。けれどもこのファッション的な卒業式は不評であったのか、この年しか行われなかったようです。私のクラスには、最近隕石が落ちると必ず、テレビ、新聞、ラジオ等に名前が出る島正子さん(現在科学博物館の名誉研究員)、化学科の学生が使っている教科書



第1回卒業研究吸着発表会

のかなりの部分を出版し、また現代化学という雑誌を発行している出版社の東京化学同人の創始者の一人で、現在、社長職にある小澤美奈子さんがいました。

当時はよくわかりませんでした。今考えてみますと、化学科は、物理化学講座、無機分析化学講座、有機化学講座、生物化学講座の4講座で出発したわけです。このような化学教室の基礎を築いたのは、黒田先生と林先生、特に林先生によっておりますが、お名前の上がりしました立花先生、中西先生、塩田先生、そして後にお名前のお出で来ます阿武喜美子先生の4人の先生方によって、化学教室の有り方と云いますか、物の考え方が決められることが長く続くこととなります。また私達が学生であった時から、既に大学院(修士課程)を新設する案も作られていましたし、またそのための運動も始まっていたのですが、その実現にはまだ十数年の月日が必要でした。

理学部助手となって ホトクロミズムとの出会い

卒業後私は京王線初台駅前にあった東京工業試験所に勤務しました。後に化学技術研究所となって筑波に移転し、近年物質科学研究所と名前が変わった研究所です。けれども昭和32年にお茶大化学科助手の久山さんが、附属中学校の理科の先生に移られ、私はその後任として、母校に戻りました。

4年振りに戻った大学は、見かけは全く変わっていないように見えてましたが、教官のお顔ぶれがかなり変わっていました。先ず阿武喜美子先生が米国留学から帰国され、生物化学の教授に、成田耕造先生が生物化学の助教授に、瀬野信子先生が助手に着任しておられました。阿武先生は炭水化物の化学が専門で、複合多糖の構造、特に結合組織の構造等について研究されていました。成田先生は当時タンパク質の一次構造の解析法の開発について研究しておられたとのことでしたが、間もなく大阪大学に転勤され、瀬野先生が助教授となられ、その後阿武教授、瀬野助教授の時代が長く続くこととなります。

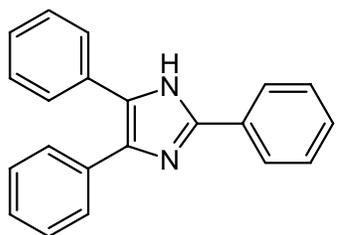
物理化学の研究室では私達が学生の時、講師でいらした井口潔先生はすでにお止めになり、次に玉虫伶太助教授(電気化学の基礎的研究)も3年程で理化学研究所に移られ、3代目の助教授として和田昭允氏が着任しておられました。和田助教授は、合成ポリペプチド分子が溶液中で α -ヘリックス構造をとっていることを、双極子能率の回転緩和を測って研究しておられましたが、昭和38年には

東大に移られ、その後任に佐野博敏氏が着任されました。また物理化学研究室の助手には奥田典夫氏が着任していましたが、数年後には筑波の公害研に移られました。

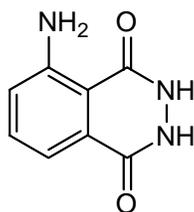
無機化学の教授の吉田武子先生は、昭和 32 年 3 月で退官され、新年度から内海誓一郎氏が教授に着任されました。内海先生はタバコモザイクウイルスの研究をしておられたお話をして下さいましたが、お茶大では無機高分子ポリリン酸の研究をされました。また助手には佐田進氏が着任していましたが、間もなく茨城大学に移られました。その他一般化学担当教官のポジションが増えて岡嶋正枝先生が着任していました。そして黒田チカ先生との共同研究であるウニの棘の色素の研究をしておられました。私はこのような顔ぶれの中で助手として勤めることになりました。そしてこれは昭和 43 年 3 月迄続きました。

女高師時代の本校は日本の女子の学校で最高学府であったことは既に記しましたが、女高師と大学の決定的な違いは、黒田先生が“図書館月報”に書かれた次のことからわかり頂けると思います。それは“大学になって、教育だけでなく、研究と教育の両方がその目的に謳われるようになって喜ばしい”というものでした。即ち、女高師時代には大学で行われている卒業研究のような、学生の研究実験はありませんでした。そして黒田、林両先生は生徒の授業や実験が終ると、それぞれ理化学研究所(現在和光市にある理研が山手線駒込駅のそばにあった)に行って自分の研究をしておられました。学校からは歩いて通える距離でした。

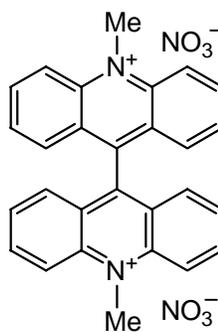
林先生は“水も良く出ないし、新しい機械も何もないけれども、大学になったのだからこの中で研究しなくては、大学として認めてもらえない”と云っておられ、私が勤める少し前から“大きな大学ではやっていないような研究をしよう”と化学発光の研究を始められました。当時知られていた化学発光物質には、ロフィン、ルミノール、そしてルシゲニンがありました。現在でも強く光る発光物質としてよく知られているのはこの 3 つです。その他ホタルの生物発光の発光基質であるホタルルシフェリンは当時、アメリカで研究されており、また、ウミホタルの生物発光の発光基質であるウミホタルルシフェリンは当時、名古屋大学の後藤俊夫先生の研究室で合成研究が行われていたと思います。化学発光物質の中でロフィンは KOH エタノール溶液中、空気中の酸素によって光ることが 1877 年に報告されていましたが、その後殆ど研究が行われていませんでした。ルミノールは炭酸ナトリウム水溶液中、過酸化水素を加えると光るのですが、いわゆるルミノール反応を示し、血液やヘミンを少量加えると、青



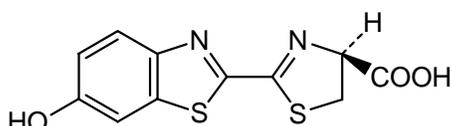
ロフィン



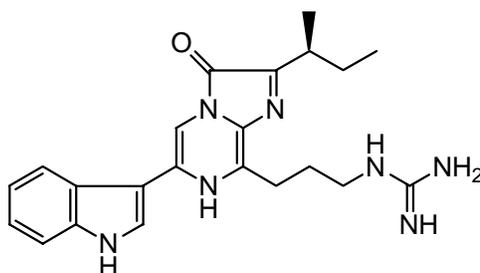
ルミノール



ルシゲニン



ホタルルシフェリン



ウミホタルルシフェリン

化学発光物質

く非常に美しく光ります。またフェリシアン化カリウムの水溶液を加えても、黄緑色に強く美しく光ります。一方ルシゲニンは、水溶液中、過酸化水素を加えると光ると文献に記されていましたが、実はそれではよく光らないことが後程私達の研究によりわかりました。これらの化学発光物質の中で、林先生が選ばれたのはロフィンでした。そのようなわけで私も“ロフィンの化学発光の機構の研究”という全く未知の分野に進むことになり、これが私と化学発光との出会いでした。ところで当時化学発光というのは、化学反応のエネルギーによって、酸素が関わるにしろ、関わらないにしろ、電子的励起状態の分子が生成し、その余分のエネルギーを光として放出する現象であって、その光が蛍光であれば強く発光する、などと云うことは全くわかっておりませんでしたから、先生も私も殆ど同じレベルからこの研究をスタート出来たことは、私にとって有難いことであつたと思っています。

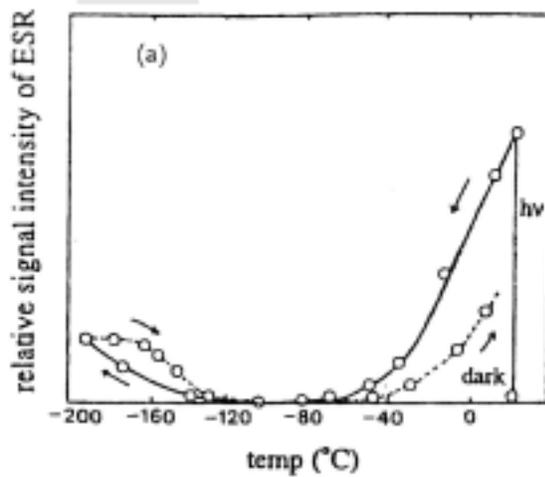
先ずロフィンを合成し、文献に記されている方法に従って暗室の中で光らせ、その弱い発光を眺めることから始めました。実験を続けていくうちに、この発

光後の生成物が単離されましたが、もちろんそれだけで発光機構がわかる筈はありません。そこで中間体をつかまえようということになりましたが、それにしても発光がもう少し強くないものかと様々な酸化剤を加え、その発光を眺めました。その中にはルミノールの発光に用いられるフェリシアン化カリウムの水溶液もあり、この水溶液を加えますと、いくらか発光が強くなります。

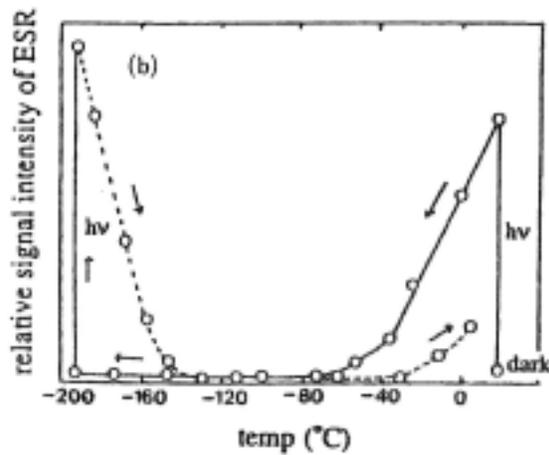
くり返しこの発光を眺めているうちに、ある時、明るい所ではどう見えるのだろうと何となく思って、早速明るい部屋に持って行ってみますと、暗室では発光が現われるあたりに紫色物質の出来ていることがわかりました。“これぞ発光反応の中間体で、これが酸素と反応して発光するのだろう”と考え、この中間体を取り出すことにしました。そしてラッキーなことに、フェリシアン化カリウムの水溶液を大量に加えると沈殿が生成することもわかりました。同様の紫色物質は臭素のエタノール溶液を加えても出来たのですが、この場合は沈殿は出来ません。フェリシアン化カリウムの水溶液を使ったのは、本当にラッキーでした。そして沈殿は容易に濾過できましたが、これは灰色を帯びた細かい粉末でした。そして更に驚いたのは、例えば濾紙の上で、この粉末を指で押しつけただけでも濃い赤紫に変わるという不思議な現象を示すことでした。とにかく構造を決めるためには精製しなければ...と再結晶をしようと思すと、ベンゼンでは非常に濃い赤紫色の溶液になってしまって、いつまでたっても結晶は出て来ません。一方エタノールから出て来た結晶は淡黄色で、これはもう指で押しても色は変わらず、再結晶によって異なる物質になってしまったようでした。ところがこの淡黄色の結晶はベンゼン溶液中で光があたると、次第に色が赤紫色に変わり、直射日光にさらすと瞬時に濃い赤紫色の溶液となり、暗い所に放置するとまた元の色に戻るという、現在ホトクロミズムと云われる性質を持っていたのです。

この淡黄色結晶の構造を決めるために、当時研究室では次のようなことが出来ました。まず融点をはかること、マクロな方法で元素分析をすること、その結果元素分析値は出発物質のロフィンと殆ど一致していることがわかりました。また、氷点降下法で測定した分子量は、暗い中ではロフィンの約2倍、光を照射して赤紫になったベンゼン溶液中では、分子量がいくらか減少することがわかりました。これ等のことから、赤紫色物質は多分遊離基で、淡黄色物質は二量体であろうということは、比較的早く推察出来たのですがこれを確かめる方法が全くありませんでした。

けれどもそのうちに東工大の志田正二教授の研究室に、電子スピン共鳴（ES



Variation of ESR signal intensity under irradiation
(benzene)



Variation of ESR signal intensity (benzene)

光及び温度変化に伴うラジカル濃度の変化

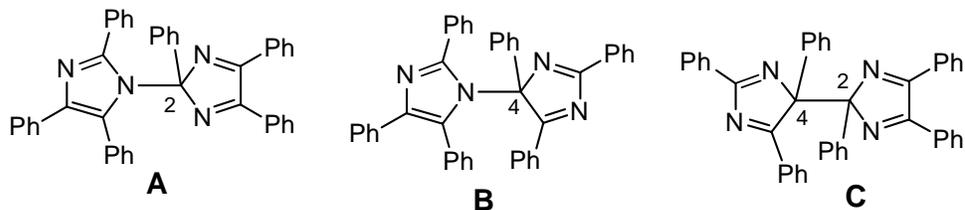
R)装置という機器(日本電子製で国内1号機)があり,これによりラジカルを容易に確認出来るということで,早速お願いして赤紫色に光で色づいたベンゼン溶液の ESR を測定して頂く事が出来ました。その結果,光を照射する前は ESR 吸収が認められないのに,光を照射した後には ESR 吸収を示してラジカルを生成することが確かめられ,ラジカルの関与するホトクロミック化合物であるこ

とがわかりました。1960年のことです。淡黄色の結晶で、二量体と思われたものの構造については、その赤紫色の退色速度が二次反応の速度式に従えば明らかになる・・・と思ったのですが、この測定はうまくいかなかったようで、この構造はわからないままに、新しいホトクロミック化合物として発表しました。このようにして私達は偶然にホトクロミズムを示す化合物と巡り会いましたが、その構造についてはしばらくお手上げの状態でした。

やがてこの研究に対して林先生に科研費の配分があって、あのベックマンの分光光度計から進歩して自動記録になっていた日立製作所の自記分光光度計と、日本電子製の P-10 と云う簡易型の電子スピン共鳴装置(国内 2 号機)を購入出来ました。設置された時は本当に嬉しかったのを今でも覚えています。

これらの装置を用いて、ホトクロミズムに伴う吸収スペクトルの変化も測定出来ましたし、また光照射によって出来るラジカル濃度の、暗い中での減衰速度を、ESR 及び吸収スペクトルの測定によって求めることができました。その結果ホトクロミック現象はロフィンのラジカルの二量体の光による解離反応であることが、初めて確認されました。同時にラジカルが二量化する際の活性化エネルギーは、置換基の種類によって変わること、熱的にも溶液中で解離してラジカルを生成することもわかりました。

機器による測定が出来なかった頃、光照射によって生成するラジカルの寿命を長くしようとして、ホトクロミズムを示す二量体から得られる赤紫色のベンゼン溶液を寒剤(氷と食塩)で冷却してみたことがありました。すると驚いたことに赤紫色は全く消えてしまい、室温に戻すとまたもとの赤紫色が現われるという現象に出会ったのです。この現象を ESR 測定装置を用いて追跡しました。温度を変えながら、12 頁のグラフ(a)は光照射下で、及びグラフ(b)は光照射した後に暗い中で測定した時のシグナル強度の変化を示したものです。光照射によって生成したラジカルは、-70 ~ -80 程度の間低温では、光があたってい



ホトダイマーとサーモダイマーの構造

る時でも暗い中でもラジカルはなくなり、液体窒素温度に近い、より低温の温度範囲では、ラジカルが光照射下で生成することがわかりました。この現象は、吸収スペクトルを温度を変化しながら測定した時にも、中間低温では可視部の吸収がなくなるという変化を示すことと対応しています。

このような現象の合理的な説明が得られる迄には、かなりの時間を必要としましたが、結局は次のような機構であることがわかりました。ロフィンのラジカルが二量化するにあたっては、種々の可能性が考えられ、実際に光によって開裂するホトダイマー (13 頁, A, B) と、光に安定で熱的に解離するサーモダイマー(13 頁, C)があること、そしてホトダイマー及びサーモダイマーに、ラジカルが二量化する際の活性化エネルギーの大きさが異なり、後者の方が低いと考えられることがわかりました。これ等に基づいて、上記の現象を考えると、室温附近で光照射により生成するラジカルは、温度が下がるにつれてサーモダイマーに二量化するため、光照射下でも、ラジカルの色も ESR 吸収も示さなくなります。けれども液体窒素温度附近まで冷却されると、生成するラジカルはサーモダイマーへも二量化するエネルギーが得られず、ラジカルのまま系中に存在することになります。その為この時のラジカル濃度は、系中に存在するホトダイマーの濃度によって変わる事となり、光照射を続けながら温度を下げる場合(グラフ(a))の方が、暗所で冷やした後に光を照射した場合(グラフ(b))に比べて、生成するラジカル濃度の小さいことが理解されます。この研究の間に、昭和 39 年 4 月には、林先生が、“化学発光とホトクロミズムの機構の研究”という表題で、日本化学会賞を受賞されました。あの何もなかった小さな大学のミニ研究室でのこの受賞は私達を大へん元気付けてくれました。

ところで 1960 年に新しいホトクロミック化合物を発見してから、私はいつも有機反応機構討論会で発表しました。60 年代は有機反応機構の研究の盛んな時で、会場はいつも熱気に溢れ、大へん活発な討論が行われていました。そして 1965 年(昭和 40 年の 4 月)には、第一回の物理有機化学日米セミナーが京都で開催されました。メンバーは米国側が Prof. P. Bartlett, Prof. R. Breslaw, Prof. G.S. Hammond, Prof. J.D. Roberts と Prof. S. Winstein の 5 名と、日本側は野副鉄男先生、林太郎先生、島村修先生、湯川泰秀先生と大饗茂先生の 5 名でした。その他に日本の先生方にはお供がいました。野副先生には伊東微先生、北原喜男先生、若き日の桜井秀樹先生、村田一郎先生が、湯川先生には都野雄甫先生、大饗先生には田垣和一郎先生、そして林先生には前田と一緒に参加を

させて頂き、京都ホテルに全員が宿泊し 4 日間続けられました。いろいろな意味で私には最初の大へんな経験でした。

一方 1960 年頃から光化学討論会も始まりました。1960 年と 1963 年のプログラムを見ますとどちらも発表者は物理化学分野の方が殆どで、1 会場で 2 日間に 20 数報の発表が行われました。この傾向はしばらく続きましたが、1970 年代には有機化学者の参加が多くなり、例えば 1971 年には 2 会場で 2 日間にわたり、70 件を越す報告が行われ、その後爆発的に有機光化学の研究発表が増加するようになりました。これは 1968 年 Woodward-Hoffmann 則が発表されたこと、クロマトグラフィーを中心とする反応生成物の分離、精製法が進歩したこと、NMR スペクトルの測定法の進歩によって、光化学反応生成物の構造決定が可能になったことなどによるものでした。ちなみに 1995 年の光化学討論会は 3 会場で 3 日間行われ、ポスター発表を含めて 500 件以上の発表が行われました。私はこの間、30 数年にわたって光化学討論会に参加し、発表したことになりません。

私の身近ではこのようにして時間が流れていきましたが、化学教室としましては昭和 39 年に悲願の大学院理学研究科がようやく設置され、ポツリ、ポツリではありますが院生が入学するようになりました。また昭和 42 年 3 月には内海先生が退官され、その 4 月には、現在の理学部 1 号館の東側半分(物理化学研究室のある方)が竣工して、引越しをしました。また 43 年 3 月には、林先生が退官され、その 4 月には理学部 1 号館の西側半分(現在、有機、生化及び無機と分析の研究室のある方)が竣工し、引越しをしました。これが私の学内における最初の引越しとなりました。また、昭和 42 年からは、現在も続いている新入生の八王子セミナーハウスでの懇談会が始まりました。私達の研究室では施設が完成した昭和 40 年の秋、早速に合宿研修に出かけました。1 日目は化学(ハメット則)の勉強をし、2 日目は多摩動物園をたずねました。キリンがよるこんで私達を出迎えてくれました。今では、手も首も互いに届かないように遠い柵のむこうにキリンは囲われています。



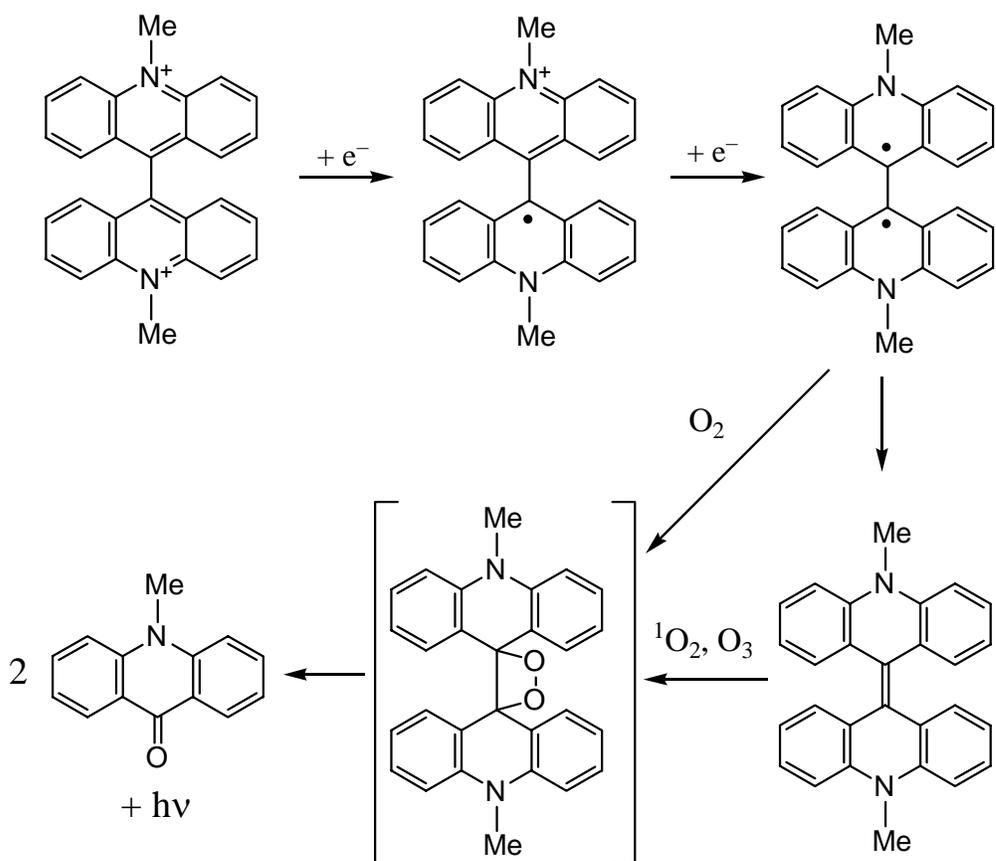
昭和 40 年多摩動物園にて

理学部 1 号館に引越してから

昭和 43 年 4 月から私は講義を担当するようになり、助手として大橋陽子さんが着任されましたが翌年 3 月で退職され、後任に石毛正義氏が着任されました。

私はホトクロミズムについての論文をまとめ終えた後に、再び化学発光の機構について研究することにしました。ロフィンの化学発光機構については、ラジカル生成を見出した時に、このロフィンのラジカルと分子状酸素が反応して、過酸化物を生成した後に発光するというのを既に報告してありましたが、その後米国で 2 人の D.M. White さんと E.H. White さんが同時にそれぞれに、全く同じ機構をアメリカ化学会誌に頁を並べて報告していましたので、ロフィンの発光機構について更に研究することは止めました。そこで私が次に選んだのは、ルシゲニンの化学発光機構についてでした。

1935 年に見出されたルシゲニンの発光に対していくつかの機構が出されていました。いずれも、水酸化物イオンや過酸化水素の共役塩基などが、ルシゲニンのピアクリジニウムジカチオンに求核的に反応するというものでした。その他に、玉虫文一先生(お茶大の物理化学の助教授に短期間なられた玉虫伶太先生の御尊父)の論文ではルシゲニンが電気化学的に発光すること、また還元剤を加えると発光強度が増大する、ということが記されており、その機構に興味を持ったためです。そこで先ずルシゲニンを合成し、この反応を通して、ルシゲニンの性質をいろいろと調べました。このことが大へん役に立ちまして、ルシゲニンがピアクリジニウムジカチオンと対イオンである硝酸イオンとの間で、電荷移動錯体を形成していることを私は初めて明らかにしました。この硝酸イオンは、他のハロゲン化物イオン等によって置き換えることができましたが、より電子供与能力の強いイオンや塩基と呼ばれるアニオンやアンモニア等を加えると、ジカチオンの電子的還元が起こること、そしてこのような化学種が存在する時に化学発光を示すことがわかりました。しかもこの二電子還元体が完全に二重結合をもつピアクリジニリデンである時は、一重項酸素やオゾン等の活性酸素種との反応でのみ発光を示しますが、ピラジカルの状態である時には分子状酸素との反応によって発光するという新しい機構を提出することが出来ました。そしてまた、この研究は、その後の電子移動を伴う化学発光や、光化学反応の研究へと広げられることとなります。この論文をまとめてから、昭和 51 年夏から昭和 52 年 9 月迄、イスラエル国ワイズマン科学研究所の、以前からホトクロミズムの研究を続けておられた Prof. E. Fischer の研究室に行きました。そして帰国してみると、お茶大にも博士課程の大学院人間文化研究科が設置さ



ルシゲニンの新しい化学発光機構

れ, Dr. コースの第一回生が研究に取り組んでいました。今から 20 年前のことで、この後もお茶大には様々な変革や組織替えなどが行われましたが、大学の形としては現在の形になり、この後は現代と呼んでもよい時期になります。

私は昭和 53 年 3 月定年退官された岡嶋先生の後任として一般教育担当になり、理学部 1 号館から、家政学部本館(当時)一階の部屋に 2 度目の引越しをし、翌昭和 54 年に一般教育 3 号館が竣工した時 3 度目の引越しを 家政学部本館から、その 3 号館 3 階にすることになりました。そしてそれから数年間、文系及び自然系の一般化学の講義、理学部他学科(物理及び生物)の化学実験、家政学部被服学科の学生の一般化学実験をひとりで担当しました。大へんなことではありましたが、多くの学生に講義実験を見せて、喜ばれたりしながら楽しい時もありました。昭和 61 年 4 月、第 4 回目の引越しを一般教育 3 号館から、再び理学部 1 号館にして、その後現在に至っています。

今，振り返って

考えてみますと，私がもう1~2年早く生まれていたら，多分大学には入れなかつただろうと思いますし，もう1~2年おそく生まれていたら，大学には入ったかもしれませんが，こんにちの私があつたかどうかはわかりません。第一回生として入学できたことは，全く偶然の巡り合わせでした。そして林先生との出会い，化学発光との出会い，偶然のことから巡り会つたホトクロミズムを始め，クロモトロピックな現象との出会い，その後も様々な偶然や巡り合わせ，そして多くの人々との出会いに助けられて今日の日を迎えることが出来ました。

私が化学の道を歩んだ40年間の前半20年は比較的ゆつくりと，私のまわりで時間が流れ，貧しい中にも，心にゆとりを持てる時代であつたように思います。けれども後半20年，特に最後の10年間は，あまりにも世の中の変化がはげしく，同時に人々の心のありようも変わり，落ち着いて物事を考えることの難しい時代になりました。このような中で，これからの化学研究の方向も，またその方法も，現在の私が想像することは出来ない程変わっていくことでしょう。そんな中で若い学生の人達に特に贈る言葉を探すことは難しいことなのですが，でも，どんなに時代が変わっても，変わることなく大切なことは，ひとりひとりが夫々に取り組むことに情熱を持つこと，それは執念と云つてもよいのですが，その静かな激しさが大切であることを申し上げて，私の話を終りたいと思います。御静聴ありがとうございました。