

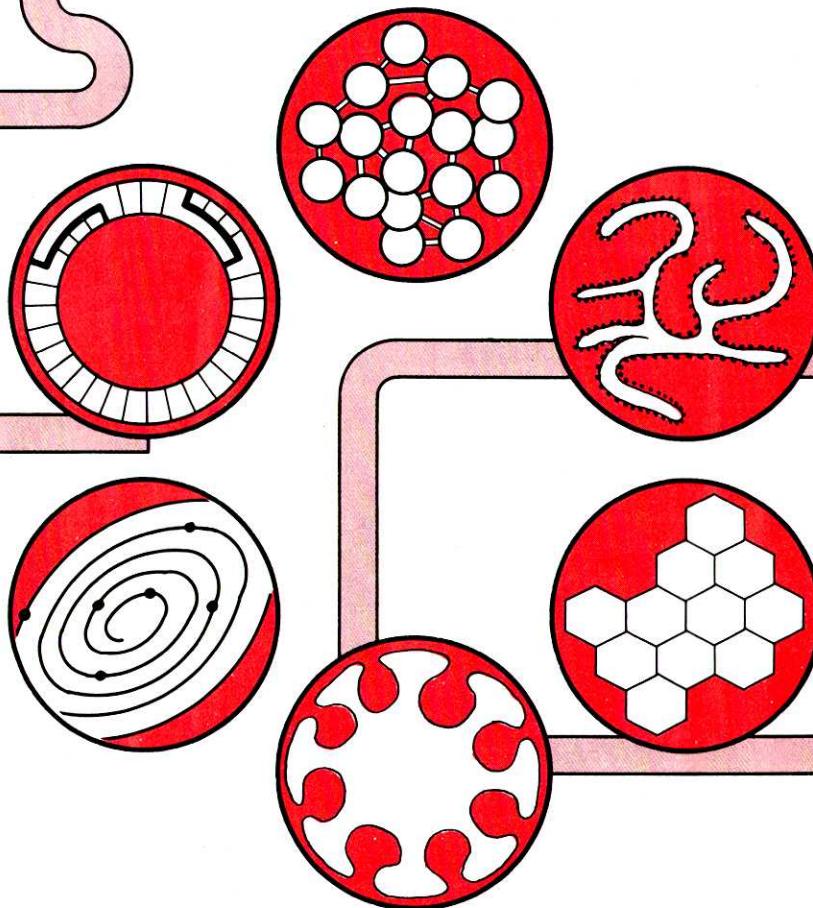
THE CHEMICAL TIMES

KANTO CHEMICAL CO., INC.

1981年 No.3 (通卷101号)



25



目 次

生物発光における化学反応	早稲田大学理工学部教授 理学博士 多 田 愈	… 1794
蛋白質合成の開始機構(I)	山形大学医学部助教授 医学博士 中 島 邦 夫	… 1798
液晶における有機化学	電気通信大学材料科学講師 工学博士 辻 本 和 雄	… 1802
ヨーロッパの野草と薬草 その 1 —スイスアルプスの植物 I —	明治薬科大学助教授 薬学博士 奥 山 徹	… 1804
ローバー®カラムを用いたHPLC用純水の調製	E メルク分析中央研究室	J. リ パ ン … 1807
薬学ゆかりの外国人(3)	薬学博士 根 本 曜 代 子	… 1810
ケンペル Engelbert Kaempfer		
編 集 後 記		… 1812

“生物発光における化学反応”

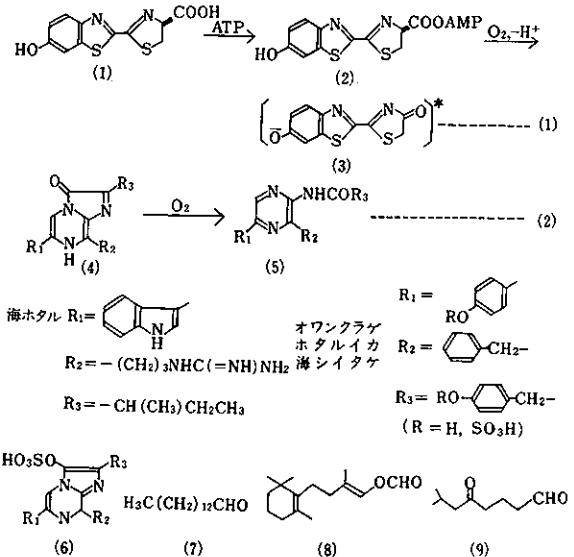
早稲田大学理工学部教授 理学博士 多 田 愈

1) はじめに 或る種の生物はその生命活動の一つとして発光する。その機能の最も重要なものは個体間の通信であろうが、全ての発光生物について解明されているわけではない。我々になじみの深い発光生物としてはホタル、夜光虫があるが、その他にも発光バクテリア、発光キノコ等の植物性生物のはかミミズ、ムカデや多くの海産動物が発光する^{1,2)}。本稿ではこの生物発光で、励起エネルギーがルシフェリンに与えられる過程を、有機反応機構の面から眺めてみることにする。従って酵素ルシフェラーゼに関する記述は最少限にとどめている。

2) 発光反応^{1,2)} 生物発光には酸化生成物が発光する低分子化合物ルシフェリンと、この発光性酸化反応を触媒する酵素ルシフェラーゼを有するものが多い。この系による発光反応をルシフェリン-ルシフェラーゼ反応という。また酵素と発光体が分離出来ない複合体を形成している“発光タンパク”を持ち、ATPや金属イオンによって活性化されて発光する生物もある。ルシフェリンを酸化する酸化剤としては、多くの場合酸素であるが(ウミホタル、ホタル、発光バクテリア)、過酸化水素によるものもある(ギボンシムシ)。また発光タンパクのなかには活性化(酸化)された発光体をすでに含んでおり、金属イオンを引き金として発光するものもある(オワンクラゲ)。もう一つのタイプは酸化生成物自体は発光せず、そのエネルギーをケイ光性タンパク質に与えて発光する“増感発光”である(ウミシイタケ、或る種の発光バクテリア)。

3) ルシフェリン^{1,2,3)} ホタルルシフェリン(1)はD-システインに由来するカルボキシル基を有し、さらにフェノール性の水酸基を持っている。このものの発光反応は二段階で進行し、その第一段階はATPによるアデノシンモノリン酸化であり、第二段階は酸素による酸化である(式1)。海産生物のルシフェリンは一般にピラジン誘導体(4)で、海シイタケのルシフェリンは(4)の硫酸エステル(6)とされている。この場合も発光反応はホタルの場合の様に二段階反応であり、第一段反応は3',5'-diphospho-adenosineへの硫酸基の受け渡しによるルシフェリン(4)の生成である。ホタルイカの場合はルシフェリンは単離されていないが、酸化生成物(5)の構造から類似の構造が推定されている。オワンクラゲの発光体は正確にはルシ

フェリンではなく、発光タンパクであるが(photogenis)、反応機構の面から同じ扱いをする方が便利である。

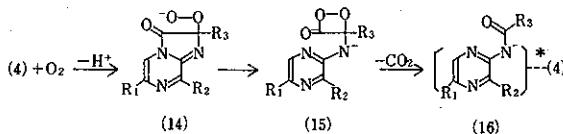
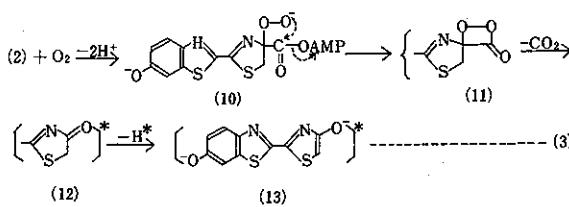


増感発光では前述した如く被酸化体は発光せず、増感色素が発光する。発光バクテリアでは長鎖アルデヒド(7)が酸化されてカルボン酸を与え、発光貝ラチアではエノールエステル(8)、発光ミミズではケトアルデヒド(9)がそれぞれ酸化される際に、発光タンパクの酸化型フラビンから発光すると考えられる。

4) 発光種の生成³⁾ ホタルルシフェリン(1)、海ホタルルシフェリン(4)、海シイタケルシフェリン(4)について酸素(¹⁸O₂)やH₂¹⁸Oを用いた研究が行われ、多少の混乱はあったがオキセタノン(11)、(15)を経て、これらの脱炭酸反応によって発光種(12)、(16)が生成することがほぼ確立されている。(12)や(16)が励起種として生成するためには、ジオキセタノン(11)、(15)が充分なエネルギーを含んでいなければならぬ。4員環のジオキセタノンの分解に際してカルボニルの励起種が生成することは良く知られている。この様に不安定なジオキセタノン類を与える driving forceは何であろうか。(10)に於ては-COOPO(O)(HO)O-の混合酸無水物部分と、ヒドロペルオキシドアニオンの不安定性が原因であろう。(4)の1,4-ジヒドロピラジン環は本来不安定な形で、8 π電子系による反芳香族性がそ

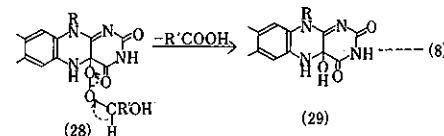
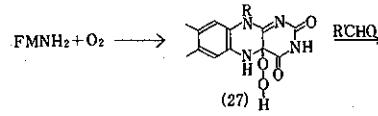
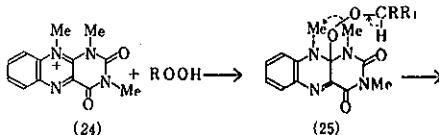
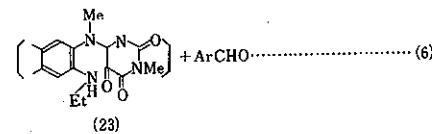
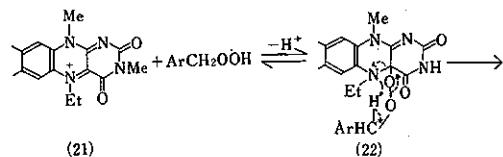
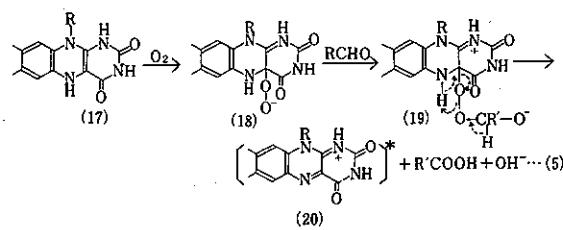
MASARU TADA

Department of Chemistry, School of Science
and Engineering, Waseda University,
Shinjuku-ku, Tokyo 160



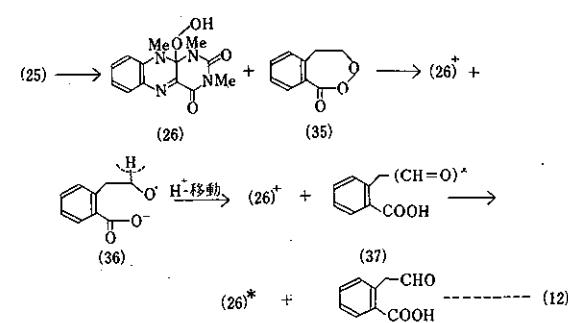
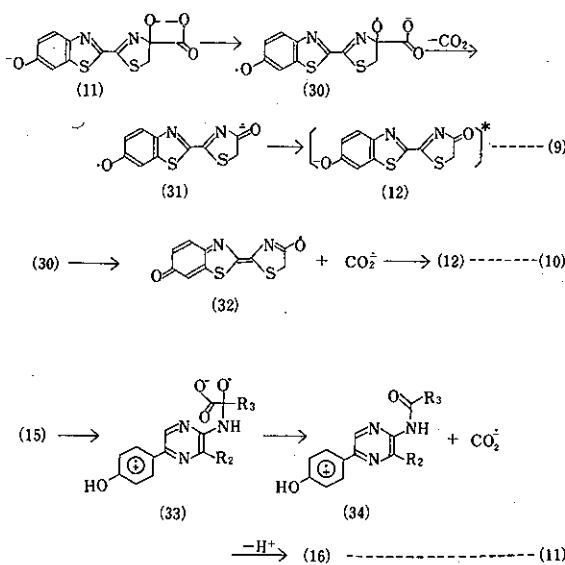
の一因であろう。(14)→(15)においてもヒドロペルオキシドアニオンの不安定性と完全な6π系への移行によってジオキセタノンが生成するのである。

発光バクテリアや発光貝ラチア、発光ミミズ等アルデヒド類(7, 8, 9)を酸化する際に発光する機構は、ホタルや海ホタルの発光の様には解明されていない。バクテリアの発光に関してはルシフェラーゼ、酸素、還元型フラビン FMNH₂ (17) (R = 5'-phospho-D-ribityl), 長鎖アルデヒド (R'CHO) が必要である。そこで式5の様な過程で酸素がアルデヒドと FMNH₂ を同時に酸化し、その際遊離されるエネルギーで FMN^①H (20) の励起種が生成する機構が考えられた。⁹ FMNH₂ やアルデヒドの単独酸化では励起エネルギーを生み出すことは出来ず、この様な同時酸化が必要である。ここで FMN のケイ光スペクトル (525nm) が生物発光 (478~505nm) よりもかなり長波長側にずれるため、FMN^①H (20) からの発光を考えている。その他にも二、三の機構が提出されたが^{5,6,7)} いづれも欠点を持っている。一方で、モデル反応が種々試みられ、Bruce 等は Et-Fl (21) にヒドロペルオキシドの付加した Et-Fl-4-OOR (22) の分解で発光することを見出し、発光種として (23) を提案した。⁹ また Mc Capra 等は フラビニウムイオン (24) がヒドロペルオキシドとの付加体 Fl-10_a-OOR (25) を生成し、この分解で発光することを見出した。Fl-10_a-OCH₃ 体のケイ光スペクトルと化学発光が一致することから発光種として Fl-10_a-OH 体 (26) を提案した。⁹⁾ これらをもとに Hastings 等は (6) 式の機構を改めて (8) 式の機構を提出している。¹⁰⁾ この機構に於ける中間体が単離されており、スペクトルデータや発光反応からルシフェラーゼに結合した Fl-10_a-OOH (27) であることは確からしい。この場合にも (29) のケイ光スペクトルがバクテリア発光のスペクトルとかなり異なっている。生物発光の短波長 (478~505nm) へのシフトはルシフェラーゼの疎水場効果等でも説明されているが、547nm に発行するバクテリアも発見され、別の発光團を有する発光タンパクへのエネルギー移動による増感発も考えられている。こうしてみるとバクテリア発光も 478~545nm と 80nm に

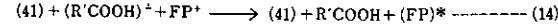
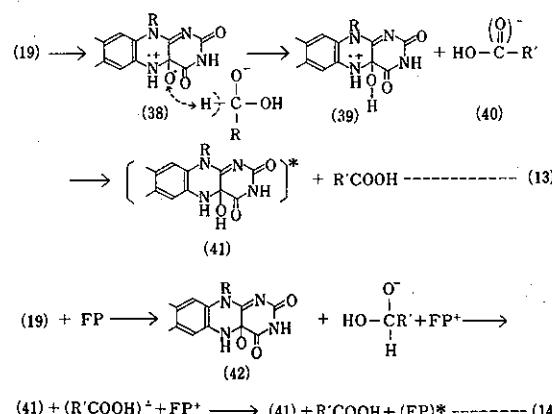


も及ぶ巾があり、これを一つの発光種に対するルシフェラーゼの効果だけで説明するのを無理が有りそうである。ここで発光波長に巾が生じるのは、何種かの発光タンパクがエネルギー受容体として作用し、これが種により異なるためとも考えられる。発光タンパクは、エネルギー授受-発光とくり返し使用されるため、少量しか存在せず、したがって単離し難いためかあまり知られていない。しかし476nmに発光するバクテリアから増感タンパクとして“Blue Fluorescent Protein (BFP)”が単離され、発光團として6,7-ジメチル-8-リビチルマジンか推定されている。³⁾この様な増感発光に関与するものとして、海シイタケ、クラゲの“緑色ケイ光タンパク”が研究されている。いずれにしてもこの分野は今後の研究を待たなければならぬ。

5) CIEEL 機構^{11,12)} この電子交換による励起種生成反応については前号に解説した。Schuster 等¹¹⁾およびMc Capra等¹²⁾はホタルの発光反応をこの機構で説明している(式9, 10)。Schuster 等が(31)での分子内電子移動を考えているのに対し、Mc Capra 等は(32)とCO₂間の電子移動を考えているが励起種生成のメカニズムは同じである。フェノールをメチル化すると発光しなくなることはこの機構を強く支持する。海ホタルに関しては11式の様に考えるとCIEEL 機構で説明できる。ウミシイタケの発光反応は二段階反応で、その第一段は硫酸エステルになっているフェノール水酸基から硫酸基を取り、(11)→(30)の電子移動を可能な系に導くことと解釈できる。¹³⁾ Mc Capra 等¹³⁾はさらにバクテリア発光系のモデル反応として、過酸化物(35)とフラビニウムイオン(24)との反応(式7)で発光種(26)*が生成する機構としてCIEEL を挙げている(式12)。



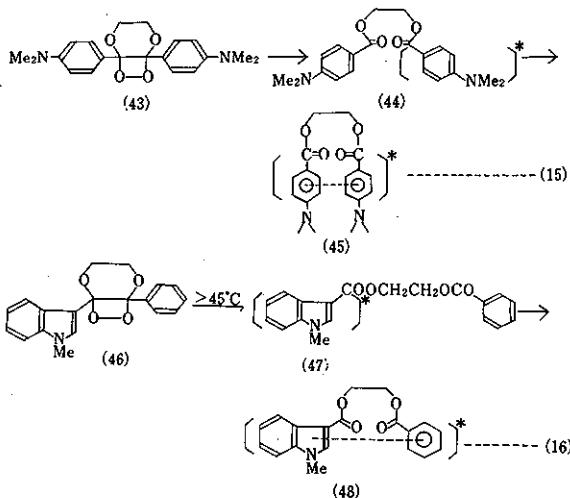
これを式5の系に適用すると13式の様になる。(36)⁺や(40)⁺から(26)⁺や(39)⁺への逆電子移動は、多分発熱過程であり、酵素系中効率良く起るものであろう。増感発光では(41)*から発光タンパクへのエネルギー移動も考えられるが、電子移動が発光タンパク(FP)から(19)のペルオキシド部分へと分子間で起り、直接発光タンパクの励起種が生成すると考えた方が理解し易い(13式)。



6) エキサイプレックス発光 ほぼ同じ発光系を持つと考えられる生物系でも、その発光波長はかなり変化に富んでいる。その理由として前述した様に種固有の発光タンパクのケイ光特性と考えたり、ルシフェラーゼの疎水性ミクロ環境や酸塩基強度が考慮されてきた。さらに後藤¹⁴⁾ Schaap 等¹⁵⁾はCIEEL 機構で生成した直後の励起種(44), (47)が溶媒の極性に応じて広い範囲で発光し、極性溶媒中では長波長部にエキサイプレックス発光を示すことを発見している(式15, 16)。

たとえばヘキサンやメチルシクロヘキサン中では(44), (47)からのケイ光のみが観察されるのに反し、ジオキサンの様な極性溶媒中ではエキサイプレックス発光が見られる。またメチレンクロリド中では330nm, 400nmに(47), (48)の両励起種からの発光が見られる。生物発光に於て、ルシフェリン励起種と発光タンパク間の相互作用は、エネルギー移動にとどまらず、この種のエキサイプレックス相互作用を考慮しなくてはならないかも知れない。エ

キサイプレックス発光は、ミクロ環境の極性によってその発光波長が大きく変動する。このことは生物発光の種による波長特異性との関連で興味をそそる問題である。



おわりに 以上本稿では生物発光の酵素化学的側面にはほとんどふれず、発光種生成反応に焦点を絞って解説してきた。一部著者のこじつけや誤解があるかもしれないが、それはそれで今後の解明に待たなければならない興味深い点であろう。

文 献

- 1) 後藤俊夫, 生物発光, 共立出版 (1975).
- 2) M.A. DeLuca ed., "Methods in Enzymology," vol. LVII, Academic Press, New York (1978).
- 3) R.C. Hart and M. J. Cormier, Photochem. Photobiol., **29**, 209 (1979).
- 4) A. Eberhard and J. M. Hasting, Biochem. Biophys. Res. Commun., **47**, 384 (1972).
- 5) F. McCapra and D. W. Hyser, Biochem. Res. Commun., **52**, 298 (1973). Biophys.
- 6) H. W. Orf and D. Dolphin, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **71**, 2646 (1974).
- 7) J.N. Lowe, L. L. Ingraham, J. Alspack, and R. Lasmussen, Biochem. Biophys. Res. Commun., **73**, 465 (1976).
- 8) C. Kemal and T.C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., **99**, 7064 (1977).
- 9) F. McCapra and P. Leeson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1037 (1976).
- 10) J. W. Hastings K. H. Nealson, Ann. Rev. Microbiol., **31**, 549 (1977).
- 11) J. K. Koo, S. P. Schmidt, and G. B. Schuster, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **75**, 30 (1978).
- 12) F. McCapra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 946 (1977).
- 13) F. McCapra and P. D. Leeson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 114 (1979).
- 14) T. Goto and H. Nakamura, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 781 (1978).
- 15) K. A. Zaklka, A. L. Thayer, and A. P. Schaap, A. Am. Chem. Soc., **100**, 4916 (1978).

Diagnostica

Merck-1-Test®

CK-MB/CK NAC activated
(UV test)

● CK-MBが20分で
測定できます!

- 特別な装置を必要としません。
- 面倒な分離操作がいりません。
- 信頼性の高い結果が定量的に簡単に得られます。
- 誰でも測定できます。
- 心筋損傷の発見、モニタリングに最適です。

14332 メルク-1-テスト CK-MB 30回測定用
14328 メルク-1-テスト CK 30回測定用



関東化学株式会社

〒103 東京都中央区日本橋本町3-4 ☎03(279)1755
〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地 ☎06(231)1672

蛋白質生合成の開始機構(I)

Mechanism of Initiation of Protein Biosynthesis

山形大学医学部 助教授 医学博士 中島邦夫

はじめに

一般に生物が生命を維持し、種を保存していくには細胞内で構造タンパクや酵素タンパクなど莫大な種類のタンパク質を恒に活発に合成していかなければならない。生物体に於いては、遺伝子であるDNAに全てのタンパクを造る情報が塩基の配列順序という暗号の形で組込まれている。DNAを録型にしてメッセンジャーRNA(mRNA)が塩基対(アデニン→ウラシル、グアニン→シトシン、シトシン→グアニン、チミン→アデニン)を形成しながら転写transcriptionされ、更にはmRNAの3つの塩基の配列順序(コドン)に基づいて夫々指定されたアミノアシルtRNA(アミノ酸が結合したトランスクアーナ)が対応し、ペプチド鎖が延長されていく(翻訳、translation)。このようにDNAを情報源としてタンパク分子を形成していくと云う図式(central dogma、中心命題)の中で、メッセンジャーRNAは非常に高能率にリボソームに結合しタンパク合成を開始しなければならない。ではmRNAのリボソームへの結合様式はどのようにになっているのであろうか。多くの人達が研究した結果、その機構が少しづつ分って来たのはやっとこの10年間のことである。創造の神の妙技と云うべきか、mRNAとリボソームの結合には高い必然性が見出されるのである。

核膜を有しない比較的簡単な構造の単細胞からなる原核生物Prokaryote(細菌、藍藻など)と、核膜及び膜結合性オルガネラを有し、より複雑な構造をもつ細胞の集合体からなる真核生物Eukaryoteとではその機構がいかくらか異っている。本稿では極く最近明らかになりつつある真核生物の蛋白合成開始機構に於けるmRNA-rRNA相互作用の役割を中心にして、原核生物で得られた結果と比較しながら概観してみようと思う。

I. 原核生物のリボソームの構造

原核生物、真核生物ともにメッセンジャーRNAの符号を蛋白質へ翻訳するのは細胞質中に存在するリボソームribosomeと呼ばれる小さな顆粒である。

原核生物のリボソームは分子量270万で70Sの沈降速度を示し、図1のような構造を持っている。図に示された如く50Sと30Sの2つの亜粒子subunitからなっている。50S及び30Sサブユニットは夫々分子量180万及び90万で表1に示されたようにRNAといふ種類かのタン

図1 リボソーム

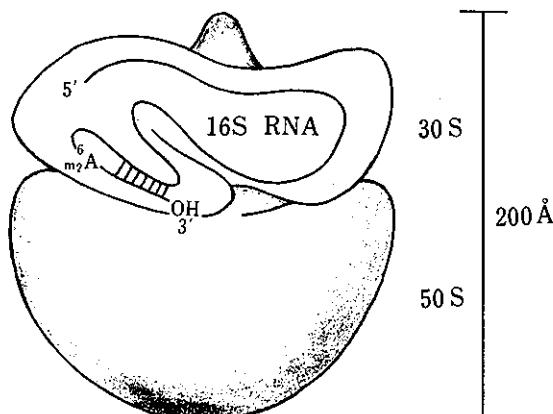


表1 50S及び30S亜粒子の構成成分

サブユニット	R N A	タンパク質
50S (MW180万)	23S rRNA (MW120万, 3,100ヌクレオチド) 5S rRNA (MW4万, 120 ヌクレオチド)	34種類のタンパク質 (MW 9,000~29,000)
30S (MW90万)	16S rRNA (MW60万, 1,540ヌクレオチド)	21種類のタンパク質 (MW10,000~70,000)

パク分子から成っている。RNA分子が骨格となり、それにタンパクが夫々所定の位置に結合してサブユニットを構成している。30Sサブユニット中の16S rRNAの3'末端のOH基¹⁾及びそこから24、25番目に連続して位置するN⁶、N⁶-ジメチルアデノシンは図1の位置に存在すると報告されている²⁾。又、mRNA分子或いはAUG(タンパク合成開始コドン)トリプレットは抗体を使った免疫学的手法により16S rRNAの3'末端近辺に結合することが分っている³⁾。50Sと30Sのサブユニットは細胞内では活発に結合したり、解離したりしてサイクルを形成している。例えばタンパクを合成しているときは結合状態であり、合成が終ると夫々サブユニットに解離して次のmRNAに結合する。又、タンパクを合成していない休止状態のリボソームも多くはサブユニットが結合した70Sの状態であると考えられる。5S rRNAはtRNAを結合させる役割を持っていると考えられている⁴⁾。又、23S

KUNIO NAKASHIMA, MD., Ph.D.

Department of Biochemistry,
Yamagata University School of Medicine,
Yamagata 990-23

rRNA も tRNA 結合能が予想され、更に 50S と 30S の両サブユニットの結合（相手は 16S rRNA）に於ける役割が想像されているが未だ証拠がつかまれていない。

II. 原核生物のメッセンジャー RNA の構造

大腸菌など原核生物のメッセンジャー RNA は大きさがまちまちであり、分子量は 30 万から 400 万 (900~12,000 ヌクレオチド) に亘る。RNA の構造は一般に図 2 の如くアデニン、グアニン、シトシン、ウラシルの 4 種の塩基及びリボースがリン酸ジエステル結合をして重合している。リボースの 5' の炭素に次のリボースが結合していない、水酸基或いは 1~3 ヶのリン酸が付いている側を 5' 末端といい、反対側のリボースの 3' の炭素が水酸基乃至はリン酸基となっている側が 3' 末端である。互いに相補的な塩基配列（一方は 5' 末端側からで、他方は 3' 末端側から）を持つ二本の RNA 鎖が出会うと、夫々塩基対が水素結合し、二本鎖となって二重ラセン構造 double helix を形成するのは DNA の場合と同様である。Prokaryotes の mRNA は一般に 5' 末端にリン酸が 3 つ付いたアデノシンかグアノシン即ち *pppA*……か *pppG*……であり、3' 末端は -OH の形となっている。1 本の mRNA にいくつものタンパク分子を合成する遺伝暗号を含んでいることが多い。つまりペプチド鎖開始コドン (AUG) に始まり、終止コドン (UAA, UAG, UGA のうち 1 つか 2 つ) に終る 1 つのタンパク分子をつくるための暗号のセット (シストロン cistron) がタンパクを code しない 20~100 ヌクレオチド部分でいくつか連っている複合遺伝子的 polycistronic なものが多い。5' 末端の *pppA*……或いは *pppG*……と最初のシストロンの開始コドン AUG との間にも数十ヶのヌクレオチドからなる先導領

域 non-coding (leader) region が存在し、この領域がリボソームへの結合に大変重要な役割を担っているのである。

III. 原核生物に於ける mRNA とリボソームの結合

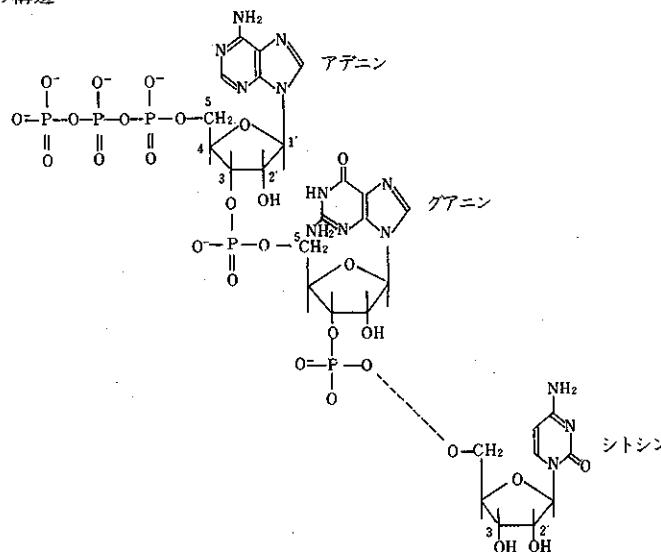
メッセンジャー RNA がリボソームに結合するには、他にいろいろな因子が要求される。先ずタンパク性因子として開始因子 initiation factor 1, 2, 3 (IF 1, IF 2, IF 3) が不可欠である。次にメチオニンのアミノ基に

O
||
—C—H が付いた N-ホルミルメチオニンと、これにトランスマーカー RNA の結合した N-ホルミル-met-tRNAf が必要であり、更に energy 源のグアノシン-5'-三リン酸 (GTP) が必要とされる。

先ず最初に IF 3 がリボソームの 30S サブユニットに結合する。又 IF 2 は GTP と f-met-tRNAf とで三者複合体 ternary complex を形成する。この際 GTP は high energy bond が加水分解されないままで結合している。この ternary complex は IF 3 が結合している 30S サブユニットに結合する。こうしていろいろな因子が結合した 30S サブユニットにメッセンジャー RNA が出会うと、IF 1 の助けを借りながらようやく結合し、30S 開始複合体 initiation complex を形成するのである。この際に mRNA はどの部位によって、リボソーム側のどの部位を認識するのであろうか。

30S リボソームには 16S RNA が存在している。その 3' 末端の塩基配列を調べてみると 5' … AUCACCUCCU AA OH 3' であり⁵⁾、これは全ての原核生物に於いて共通の構造である。一方、mRNA の 5' 末端の開始コドン AUG より先にある先導領域の構造を調べてみると、驚くことに全ての原核生物 mRNA に共通して、16S rRNA の 3' 末

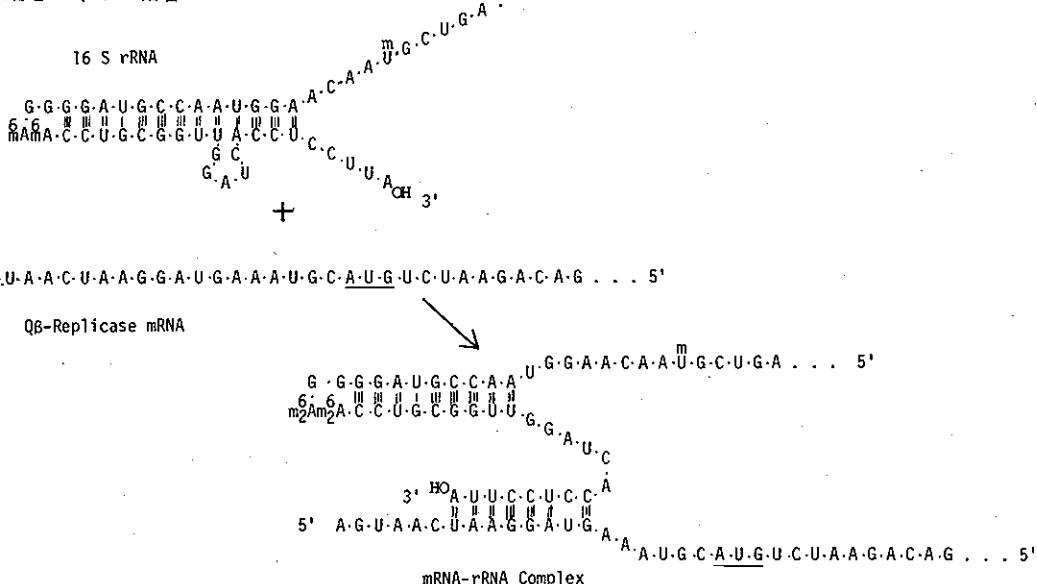
図 2 RNA の構造



端の12ヶの塩基配列のどこかと3~9ヶの連続した相補的な水素結合を形成し得ることが判明した。例えばバクテリオファージの1つであるQ β ファージのレプリカ

ー α mRNAの場合を図3に示したが6つの連続した塩基対を形成している。このような16S rRNAとmRNAとの相互作用を提唱したShineとDalgarnoの名を取り、16S rRNAの3'末端の塩基配列...ACCUCC (UU A_{OH})をShine & Dalgarnoのsequenceと呼ぶ場合がある。こう

図3 16S rRNA 3'末端と Q β レプリカーゼ mRNA 5'末端とのイオン結合



いった16S rRNAと原核細胞mRNAの結合体は数種のものが実際に分離されている。mRNAにはこのように水素結合で16S RNAに結合している部分から数えて4ヶから10ヶ目(mRNAによって異なる)のヌクレオチドの所に必ずAUGコドンが来ているのである。

リポソームタンパクの1つとされる分子量7万の酸性タンパクS1は16S rRNAの3'末端に位置し、ヘアピン構造をしている16S rRNAをまきもどし(unwind)て、mRNAとの結合を容易にしているのではないかと考えられている。しかし細菌の種類によってはS1タンパクがリポソーム1ヶ当たり0.3ヶしか見出されなかったり、全くS1タンパクを含んでいなかったりでこのタンパク質はどうも必須のものではないようだ。

ついで30S開始複合体にリポソームの50Sサブユニットが結合すると70S開始複合体が完成する。この時にIF1, 2, 3が遊離し、GTPは7.3Kcalのエネルギーを発生しつつGDPとリン酸に分解しこれもComplexから遊離してくる。このような70S開始複合体に於いてmRNA中のAUGコドンとf-met-tRNAsfは必須のファクターであるがAUGとtRNAsf中のアンチコドンCAU

.....AUG.....
が既に || || | のごとく相互作用をもっているの
.....UAC.....

か、或いはペプチド鎖を合成し始める前にもう一段階塩

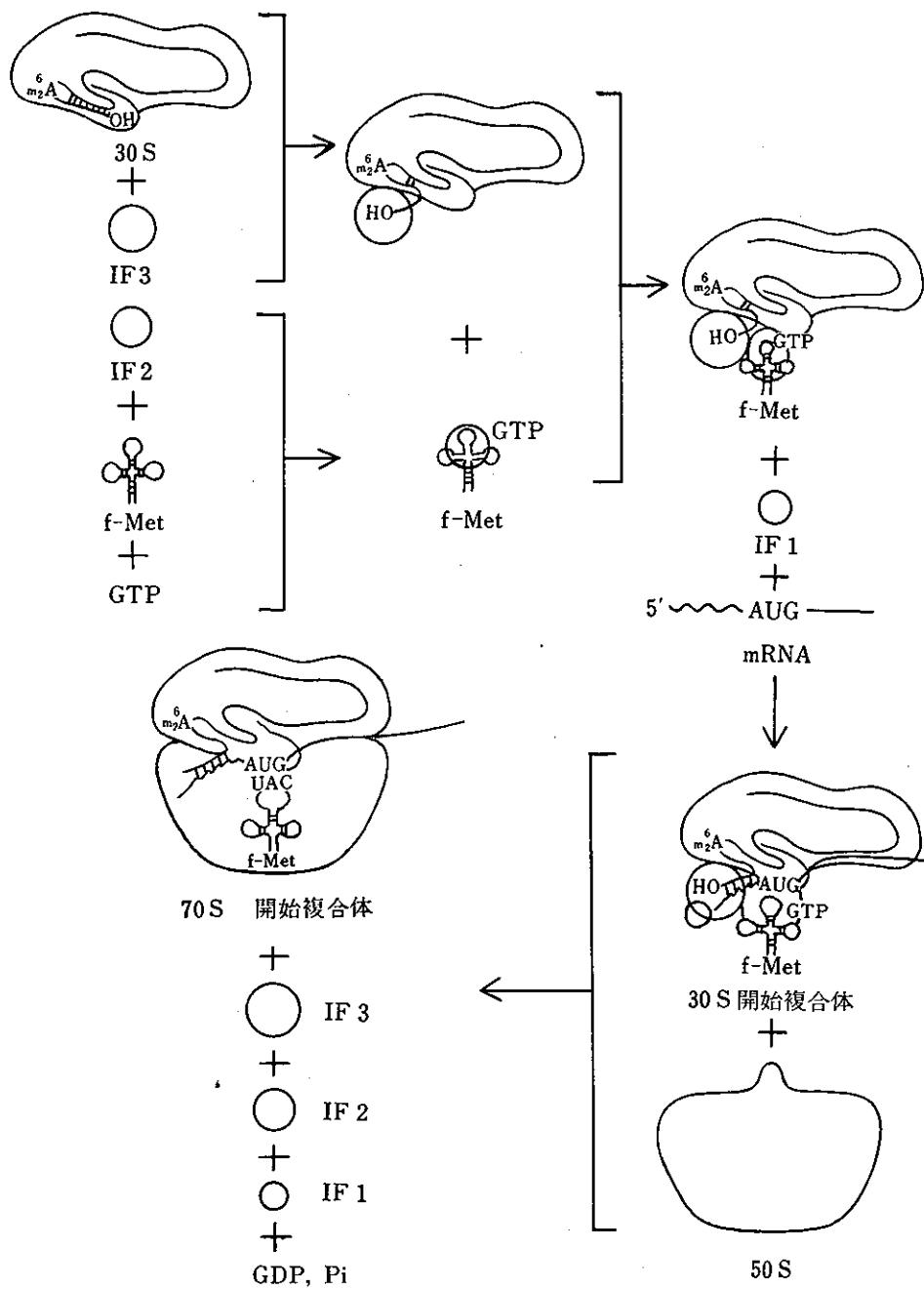
基対形成のためのステップが必要なのは今のところ不明である。

以上の30S及び70S initiation complexesの形成過程を模式化すると図4のようになるであろう。かくして原核細胞系に於いてはmRNAの中の先導領域とAUGトリプレットの構造が蛋白合成開始のための精密な符号となっているのである(文献7参照)。

文 献

- 1) Kenner, R.A. (1973), *Biochem. Biophys. Res. Commun.* Vol. 51, 932-937.
- 2) Politz, S.M., Glitz, D.G. (1977), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* Vol. 74, 1468-1472.
- 3) Brimacombe, R., Stöffler, G., and Wittmann, H.G. (1978), *Ann. Rev. Biochem.* vol. 47, 217-249.
- 4) Erdmann, V.A. (1976), *Progr. Nucleic Acid Res.* vol. 18, 45-90.
- 5) Shine, J. and Dalgarno, L. (1974), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* vol. 71, 1342-1346.
- 6) Steitz, J.A. and Jakes, K. (1975), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* vol. 72, 4734-4738.
- 7) 谷口維紹 (1980), 生化学 第52巻, 84-97.

図4 Prokaryotesに於ける Initiation Complexes の形成



液晶における有機化学

電気通信大学材料科学科講師 工学博士 辻 本 和 雄

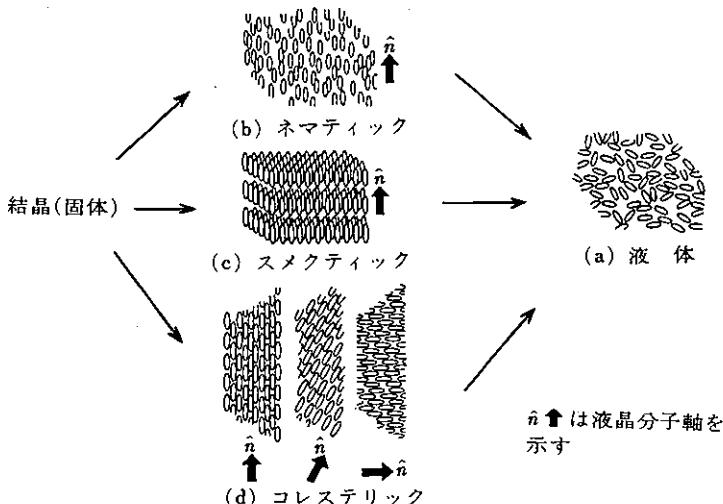
液晶が初めて見出されたのは近年のことではなく、1888年オーストリアの植物学者 F. Reinitzer によるコレステリック液晶発見にさかのばることができる。しかしながら今日の液晶表示板に示されるような工学的応用の基礎となる研究がなされたのは最近のことである。その先駆者ともいべき G.H. Heilmeier の研究¹⁾ 出発点が有機化学ではなく電子工学にあったことは意味深いと思われる。彼の興味が液晶の分子ポッケルス効果²⁾ にとどまらず新しい材料である液晶の開発研究を有機化学者と共にして行う、という材料科学³⁾ 的基盤に立っていることを注目したい。

液晶エレクトロニクスはその工学的意義のみならず、物理及び物理化学的な理論をもとに有機化学会が工学的に華開いた分野であるといえる。ここでは簡単な液晶の物性の概説から始めて液晶の合成、最近の有機化学的な興味ある研究を紹介する。液晶に関する参考図書は数多いが歴史的に耐えたものは少ないようである。物性については特に参考文献を参照していただきたい。⁴⁾

1. 液晶物性の概説

液晶 (Liquid Crystal) というのは、分子の位置と方向に完全な規則性がある固体結晶と分子が全く不規則な位置及び方向を示す等方性液体との中間状態を示す物質である。この状態を示す相を mesomorphic phase 又は mesophase という。この状態を達成するには熱を加えるか水あるいは有機溶媒の混合によるもの 2 種類がある。前者は thermotropic 液晶といわれ液晶表示などに工学的方面に利用されているが後者は lyotropic といわれ生体膜と関連して生体電子工学分野に拡っている。

液晶はその分子配列により 3 種類に分類される。それらはネマティック (nematic, ギリシア語で nematos というのは thread を意味し、糸状に観察されるところから命名されたもの)⁵⁾ スメクティック (smectic, ギリシア語の smektos に由来し soap を意味する) そしてコレステリック (cholesteric) である。各液晶の分子配列状態は次の図に示すようである。



その配列の違いはネマティック液晶では分子が一定の方向に向いているが、図のような上下の方向のみ秩序的で横に対しては何ら規則性がないものをいい、スメクティック液晶では分子の配列が一定方向を向くだけでなく、分子軸以外の方向に層をなしているものをいう。この時一つの層における分子の位置については固体のように規則的ではない。コレステリック液晶では層間で分子の方向が右回りあるいは左回りに少しづつ変って行き、層と垂直の方向に対して螺旋状に分子軸ベクトルが変化するものをいう。

液晶の異方性については、分子軸方向と直角方向でその物理的性質が異なってくるため現われるが、誘電率についていえば、軸平行誘電率 ϵ_{\parallel} 、直角方向の誘電率 ϵ_{\perp} の差 $\Delta\epsilon$ は正又は負になる。

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

$\Delta\epsilon > 0$ p型液晶 (10~20の値)

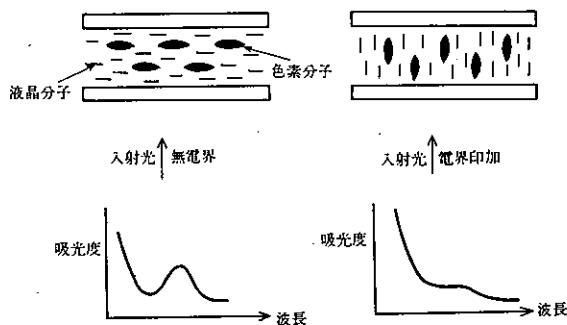
$\Delta\epsilon < 0$ n型液晶 (値は -1 ~ -2)

誘電率と屈折率との関係は透磁率が 1 に近い物質では $\epsilon = n^2$ となり、電子分極が重要な光の周波数領域では常に $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ となって、 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$ となる。これは

液晶セル動作に関連している。 Δn の大きな物質に対しても応答速度や印加電圧に対して電界強度を大きくすることができ液晶デバイスとしては機能性が高くなる。

液晶の印加電界あるいは磁界に対しては物理式を省略するが、p型液晶では電界方向に平行、n型液晶では、電界方向に垂直に分子は配向する。磁界に対しては、ネマティック液晶ではすべて磁界方向に平行となる。

液晶の配列については基板表面と関係しているが、大きく3つに分類され、ホモジニアス配列、ホメオトロピック配列、傾斜配列に分けられる。⁹ これらの配列を電気光学的に利用したのが液晶表示板のようなものであるがその中で興味あるものとして、ゲスト・ホスト効果を紹介する¹⁰



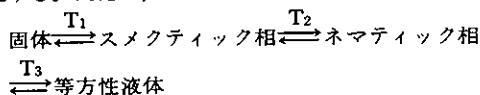
色素を液晶にドーピング⁹してp型液晶をホモジニアス配列にする。無電界の場合には色素が色濃く見えるがこれに電界を印加すると液晶は電界方向に配列し色素の分子軸方向も液晶分子方向に配列して色薄くみえる。このように液晶分子を一つの場として色素の分子配向によってその光学的効果を表わしたものである。液晶の場における化学反応へ応用できる可能性をもつものとして興味深い。

以上が液晶物性の概略であるが、以下thermotropic液晶について述べる。これには2種類の熱的変化をみるとができるることを追記しておく¹⁰

- 1) G.H. Heilmeyer, J. Chem. Phys., **44**, 644 (1966).
- 2) 結晶に電場を加えるとき、結晶の屈折率が変化する現象をいい、主屈折率の変化が電場の強さに比例する場合を特に言う。電場の2乗に比例する場合には別にカーポー効果という。
- 3) 材料科学という言葉のもつイメージがしばしば材料工学あるいは金属材料と誤まって理解されることが多い。機械とか金属工学部門をも含む科学全般にわたる分野である。もちろん電子工学的色彩が濃いがより理学的であるといえよう。従って有機化学を含む化学や化学物理、物理からなる広領域分野の知識が重視され、研究の内容は材料の物性、開発、応用にあるといえよう。（著者の属する学科名称も材料科学科であるが、同じ名前の学科は日本の大学には他に2、3存在する。米国にもある。）
- 4) G.W. Gray and P.A. Winsor: Liquid Crystals &

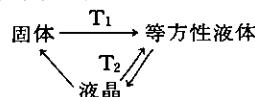
Plastic Crystals, Vol. I and II, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1974). この本は総説としては以前のGrayの "Influence of Molecular Structure on Liquid Crystal Properties" と同じ程度であるが最近の話題をとらえている点はよい。ただ Plastic Crystal という概念は一般的でなく、批判され得る言葉ではある。最近発刊された L. Liebert: Liquid Crystals, Academic Press, New York (1978) は物理の人が液晶を合成するのには便利な本かもしれないが、合成化学を手掛けてきた人には何の新鮮さもないと言えよう。未刊だが G.H. Brown, J.J. Wolken: Liquid Crystals and Biological Structure は興味深い生物の分野にふれた総説として期待される。日本語の本では独創的な本が少なく、佐々木昭夫編 "液晶エレクトロニクスの基礎と応用" オーム社 (1979) は工学的だが参考になることが多い。

- 5) nematode というのは線虫であるが語源的には同じである。
- 6) スメクティック液晶の中で層内の分子位置が規則性をもつものもある。スメクティックBといわれる液晶であるが、他にAとCがあり、Aは層に対して垂直、Cは層に対して分子軸が傾斜しているものをいう。またCではコレステリックのようにねじりっているものもある。
- 7) ホモジニアス配列は液晶分子が基板に対して平行、ホメオトロピック配列では垂直に、傾斜配列では、斜めに配列している。
- 8) 実際の表示にはこの方法ではなく、ねじれネマティック効果等が使われている。また紙面の都合上、動的散乱効果、熱光学効果等の重要な現象の説明を省略する。
- 9) ドープというのはもともと金属工学的に使われていたが半導体の普及とともに不純物の種類とその量を変えることによりその性質を制御することをいうようになってきた。ここではあえて液晶を一つの半導体と考え色素(少量)を混入することの意味に使った。
- 10) 液晶物質を固体の状態から温度を上げていくと、等方性液体になるまでに各相で温度に対して可逆的に変化する。例えば、



T_1 , T_2 , T_3 それぞれ可逆過程で転移温度を示す。このような変化をする液晶を enantiotropic (互変液晶) という。

これに対して、温度を一旦上げて等方性液体とした後、冷却して液晶状態をとらすような物質がある。



このような状態をもつ液晶を monotropic (单変液晶) という。

実際には両者の混ざった複合転移を示すものが多い。

ヨーロッパの野草と薬草——その1

スイスアルプスの植物 1

明治薬科大学 助教授 薬学博士 奥 山 徹

本紙で報告したように¹⁾筆者は1976年から翌年にかけて1年間スイスのチューリッヒ大学へ留学する機会を得た。この間良くカメラを持って植物園を訪れたり、ヨーロッパの短かい夏を利用してスイスアルプス等に出掛けては山や高山植物の写真撮りあるいは植物採集へと動き回った。それに1980年の2月から3月にかけて本学の学生と「ヨーロッパ研修旅行」の機会にめぐまれた。その間に体験したスイスを始めとするヨーロッパの野草と薬草についてつれづれなるままに筆を取ることにし、今回はスイスでの話題を取り上げる事にする。

スイスアルプスで遊ぶ——スイスは山と湖に囲まれた国とよく言われているが、国土の四分の三が山岳地帯でさらにこの三分の二以上がアルプス山脈、残り三分の一足らずをジュラ山脈が占めている。



紅葉の中に浮かび出たマッターホルン

アルプス山脈は日本の山にない魅力がある。すなわち、万年雪、氷河、1000mから1500mにおよぶそそり立つといった感のある大岩壁、そして岩壁や氷河の終わったあたりから森林限界の間にある草原のアルプスである。

日本の山と最も大きく異なる点は富士山に代表されるような裾野のなだらかな山ではなくマッターホルン(4478m)に代表されるごとくぎざぎざした、垂直にそそり立つ岩山そしてその山裾はすき透るようにきれいで冷たい水を満々とたたえた湖に囲まれた山である。それは針葉樹林帯やブナ帯がなく、かつ葉樹林帯から一足飛びにお花畠に出たようなものである。

その一面咲きみだれたお花畠には我が家のメンバー以

外の観光客は全く見当たらず、カーベルを首から吊し草を、いやお花を食べあさっているヒツジ、ヤギそして牛、実にのどかでゆったりした気持にさせられる。しかし、酪農国の風景とはいえ、一面に咲きほこっている草花を放牧された家畜達が食べている姿を見て思わずアッ! モッタイナイと叫ばずにはいられなかった。スイスのミルクやバター、チーズ等の乳製品がおいしい秘密もこの辺にあるものと肌で感じた事ができた。

ここでスイスアルプスの植物²⁾(学名…ドイツ名…英名…和名を併記)について、自分の目で確認し得た植物を中心にアルプスの山³⁾といろんな思い出を入れ混ぜながら紹介することにする。



St. Moritz で花に囲まれて(筆者と息子)

代表的なリゾート St. Moritz で——スイスの東南部、イタリアとオーストリアに国境を接しているこの地はライン河やドナウ河の分流であるイン川もこの地方に源を発しており、エンガーディンの名で有名な長さ100kmにもおよぶ渓谷とその周辺にそびえる3000~4000mの山に囲まれた山岳地帯であり、グリソンのリゾートとして世界的に有名な観光地、St. Moritz(3057m)とDavos(1557m)とがあり、冬はスキーでにぎわいを示す。また夏のDavosは呼吸器系の病気の療養地として有名な所でもある。(P.13の地図参照)

Aconitum napellus L. (Ranunculaceae)

Blauer Eisenhut … common monkshood … ヨウシュトリカブト、花期6~9月、花の色は青紫。

A. vulparia Rchb. (Ranunculaceae)

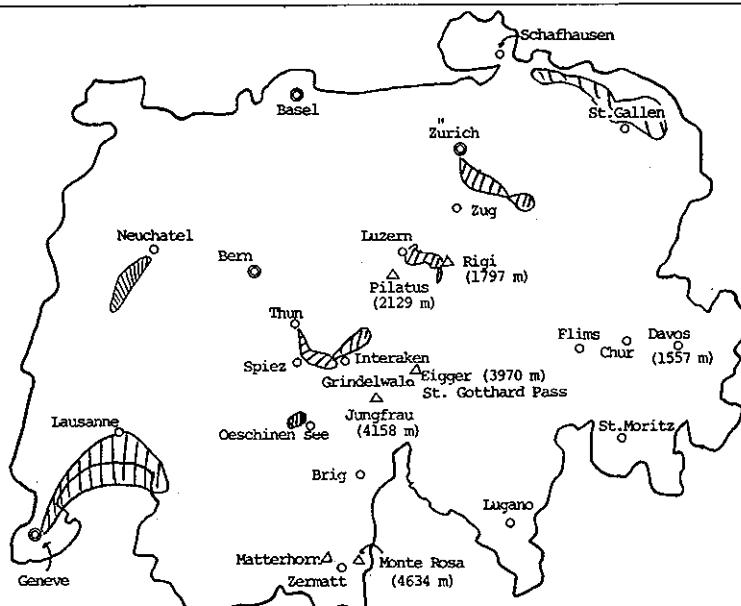
Wolfs-Eisenhut … yellow monkshood

花期6~8月、花の色は黄色。

ヨーロッパには約14種の *Aconitum* があり、この2種に代表され、いずれも日本の *Aconitum japonicum* より

TORU OKUYAMA

Meiji College of Pharmacy
Pharmacognosy Section



かなり葉が細く、ホソバトリカブトに似ている。円錐花序は比較的小さく、特に *A. vulparia* の花の開き方が小さい。スイス薬局 VI (Pharmacopoea Helvetica VI) には Tuber aconiti アコニット根として収載されており、神経痛やリウマチ症に使用されている。

Trollius europaeus L. (Ranunculaceae)

Trollblume…glove flower…セイヨウキンバイ、やや湿気を滞びた牧草地あるいは叢林に、10~70cmに成育。花は黄色。有毒。

アルプスの植物はどこでもほとんど採集が可能であるが時には採集禁止もしくは保護されている植物が少々あり、観光地にその旨掲示されている。この植物はその保護を受けている数少ない例の一つである。しかしこの植物は場所により見渡す限り一面黄色でうずめ尽くされた様子にはつい大きな声を出して感激せずにほれれない。しかし、一方では放牧地で牛やヒツジが踏み荒している姿を時々見掛けるにつけ何か複雑な気持にならざるえない。

Sempervivum tectorum L. (Crassulaceae)

Hauslauch…houseleek…ヘイワ

ベンケイソウ科に属し、英名 house leek とは石蓮華(イワレンゲ)の事である。20~50cmまで成長し、7月から8月にかけて薄赤味を呈した2~3cmの花を沢山付ける。疣(イボ)、ウォノメの除去、タムシの治療に使われる。

高山植物独特のあでやかさを持つでもなく、特に目を引きつける所もなさそうな植物ではあるが、岩場に砂が少々集まっているような場所に時々顔を出してくる。採集して持ち帰りしばらく住いに植えていたのに、帰国際に持ち帰れなかつたのが非常に残念であった。

Menyanthes trifoliata L. (Gentianaceae)

Bitter-Klee (Wasserklee)…bogbean…ミツガシワ(ミズガシワ)

アルプスの中の典型的な湖よりは、比較的小さな沼地によく見られる。学名の trifoliata は葉が三出葉であるという意味であり、ドイツ語の Bitterklee は苦味のあるクローバーを意味している。日本の高山の湿地帯もしくは沼地にも見られ、白~薄いピンク色の花を付ける。葉は苦味を有し、ホップの代用品として用いられたり多くは苦味健胃薬として使用される。また本植物はネコ的好物品と看われ iridoid 系化合物 (マタタビの中に含まれている matatabi-lactone はあまりにも有名) loganin を含む。

Centaurium umbellatum Rafn (Gentianaceae)

Tausendgildenkraut…common centaury…

ベニバナセンブリ (センタウリウム)

和名にはベニバナセンブリなる名が付いているので同じ Gentianaceae のセンブリ *Swertia japonica* を連想されるかも知れないが、センブリには全く似ておらず、葉の付き方などは Gentiana 属に似ている。花はあざやかなピンク。昔は解熱剤として利用された。

Gentiana lutea L. (Gentianaceae)

Gelber Enzian…common gentian

1m以上の高さにまで達する多年草。幅の広い橢円形の葉は十字対生形をなし、太い葉脈を持つ。花は多出集散花序で、おしゃべがかなり特長的に見られる。根茎は太く、長さは1mにも達する。ゲンチアナ根 Radix Gentianae は本植物の他に同属の *G. purpurea* L., *G. pannonica* Scopoli, *G. punctata* L. 等の根および根茎をスイス薬局方始めとするいくつかの薬局方に見られる。代表的な苦味健胃薬である。

スイスで観察できた植物の中で最も印象に残った植物である。生薬を担当している筆者としては、生薬の代表品でしかも日本では野生品では見れない。本植物を搜し出す事を目標にかなりの山歩きをした。6月下旬頃 Luzern近くの Rigi 山で見つけた Gentiana はまだつぼみも持たず Gentiana であるとの確認もなく、葉の形と掘り起した根の形からこの Gentiana lutea を想像した。本品は石灰質土壌を好むとの話しがあったのでそのような場所を中心に歩き回りついに 8 月上旬始めて手にしたこの Gentiana lutea には大いに感激した事を記憶している。アルプス一帯に昔は良く見つかったそうであるが、生薬としてのみならず「Gentiana brandy (リンドウブランディー)」としての需要が高く濫掘のために絶滅の状態にあると言われている。

Rhododendron ferrugineum L. (Ericaceae)

Rostblättrige Alpenrose ··· alpenrose

50~100 cm の灌木で常緑。2 cm 程の赤味の強いピンク色をした花を 3~8 個付ける。花期は 6 月から 8 月。毒草である。

Rododendron の他の仲間として、*R. hirsutum* L. (· hairy alpenrose) や *R. ponticum* L. (· rhododendron) などが見られる。

Erica 属もかなり沢山見られる。Erica 属を簡単に分類して見るとつぎのようになる。

A) オシベが花冠に含まれるもの

A-a) 1 m かそれ以上に大きくなるもの

E. arborea L. ··· tree heath

E. lusitanica Rudolphi ··· lusitanian heath

A-b) 1 m 以内の灌木

A-b-1) 葉に繊毛があるもの

E. tetralix L. ··· bog heather

E. ciliaris L. ··· dorset heath

A-b-2) 葉に繊毛のないもの

E. cinerea L. ··· bell heather

E. scoparia L. ··· green heather

B) オシベは突き出した薬を持つ花冠よりも長い

B-a) 花茎は萼よりも長い

E. herbacea L. (*Erica carnea* L.) ···

Erica, Schneehäide ··· spring heath

B-b) 花茎は萼の 1.5~3 倍の長さがある

E. multiflora L.

E. manipuliflora Salisb.

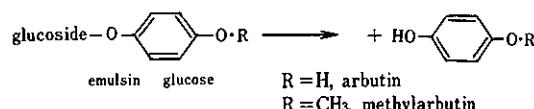
以上のような Erica 属は町の庭にもかなり多く栽培されているので良く見かける。の中でも *E. herbacea* は 3 月頃まだ雪が降り積っている中から赤味のあるピンクの花を咲かせている姿に出会った時などはさすが雪の精と言うか、春をつげる名にふさわしい花であると思う。

しかし、このような植物も夏のアルプスでは Erica 属の仲間があるなどたいして気も留められずに見過ごされがちである。

Arctostaphylos uva-ursi Sprengel (Ericaceae)

Bärentraube ··· bearberry ··· ウワウルシ

1~2 m の常緑の灌木で、広くヨーロッパに分布する。比較的砂状地を好む。花はピンクを帯びた白色で、果実は赤く熟す。葉には多量のフェノール性配糖体を含み尿路殺菌剤として利用され、*Fol. uvae-ursi* (ウワウルシ葉) としてドイツ薬局方 7 版およびイスラエル薬局方 VI に収載されている。本生薬の作用物質は arbutin と methylarbutin である。両成分の量的な



関係は非常に変化に富み、産地によりあるいは種の違いにより異なる。他の成分としてタンニンやフラボン配糖体を 0.8~1 % 含有する。arbutin は副作用が全くない無害な物質ではなく、比較的多量投与により、殊に糖尿や肝障害を引き起す。

参考文献

- 1) 奥山 徹, Chemical Times, 89, 1559 (1978); 91, 1600 (1979).
- 2) a) Oleg Polunin "Flowers of Europe"
b) Songo-Verlag "Heilpflanzen für Dich"
c) E. Wendelberger "Alpenblumen"
d) Elias Landolt "Geschützte pflanzen in der Schweiz"
e) Markus Gurtner "Gesund durch Heilkräuter"
f) Hauenstein Rafz "Dass grosse Pflanzenbuch"
g) V. Rüdt "Heil- und Giftpflanzen"
- 3) スイス・オーストリア、ブルーガイド海外版

筑波出張所新築移転のお知らせ

かねてより建設を進めてまいりました筑波出張所の新社屋が下記に完成し、4 月 21 日より業務を開始致しました。

ご承知の通り学園都市の諸研究機関は、試薬の大手需要家であると同時に、試薬の将来を示唆するコンパスでもあります。

新出張所の充実した機能がユーザーの皆様に、より良いサービスを提供することで、お役に立てれば幸いです。

諸先生方の一層のご指導ご鞭撻をお願い申し上げる次第です。

関東化学株式会社 筑波出張所

茨城県筑波郡谷和原村大字福岡 2504

TEL. 029752-4186

ローバー®カラムを用いたHPLC用純水の調製

E. メルク社 KONTAKTE誌 1978年3号より収載

J. リ パン

逆相高速液体クロマトグラフィーでは水は極めて重要なものの一つである。また、それに加えてイソクラチックな操作を用いるか、あるいはグラジェント溶出法を行なう時、その水が極く少量の夾雑物さえも含んでいないと判れば、最も安価な液体クロマトグラフィー用の溶媒といえるでしょう。しかし、最近、グラジェント溶出法による微量成分分析によって、自家精製した脱イオン水や数回反復蒸留した水では要求に適合しないことが判った。これは、上記の操作法によっても得られた水に極く少量の有機物質が含有されており、逆相カラムによるグラジェント溶出法を実施する間に濃縮されていたものが最終的に妨害ピークとなって溶出してくるからである。

HPLC用として適した純水をつくり出すのに、これらの濃縮効果を利用する以外により身近な何があるだろうか。

最も簡単にこの問題を解決する方法として、小実験室向けには“ローバー®”カラム“リクロプレップ®”RP-8 (40~63μm) を高圧ポンプか、または適合した低圧高効率ポンプとの組合せで利用することである。(写真参照) 実施法としては、手取り早い方法では2mの落差でカラムサイズB (25mm径相当) を用いれば、1日量1~2L、カラムサイズC (37mm径相当) では、1日量2~4Lの水を得る。ポンプを使用すれば採取量は圧力5barでカラムサイズBまたはCでそれぞれ1時間2~3および4Lに達する。



クロマトグラム1.および3.は脱イオン化再蒸留水および単蒸留水がどれ程違った品質をもっているかを示している。

検出感度を上げるために、先づ第一に1分間3mlの流速で30分間精製した水を“ハイバー®”カラム(250-4) RP-8を通して圧流した。90mlの水の中に含有される有機性夾雑物がカラム上に濃縮され、それらは後で、100%水、0%アセトニトリルから1%水、99%アセトニトリルの直線グラジェントをかけて溶出された。その結果はクロマトグラムに示されている。

同様に、検水が“ローバー®”カラムサイズB “リクロプレップ®”RP-8を用いて精製され、分析された。クロマトグラム2はローバーカラムを用いて精製された20Lの脱イオン化後再蒸留水の品質を表している。(原水はクロマトグラム1参照)

クロマトグラム4は蒸留水(クロマグラム3参照)を15L精製工程を行った後に品質がよくなっていることを示している。

非極性および弱い極性の不純物質は殆んど定量的に除去される。ただ、0から10%濃度までのアセトニトリルで、すでに溶出されるような極性の強い物質では15Lの水のチャージはすでに負荷が大きすぎる。

検出器をフルスケールで吸光度単位0.01にした場合の検出可能なピークは10μgのトルエンの示す吸光度単位より低くて0.005を超ることはない。

HPLC用の純水を調製する以外に、この方法は水分析上、簡単でかつ定量的な含有有機不純物の濃縮に適している。

HPLC用純水の調製

1. ローバー®, カラム リクロプレップ®RP-8, サイズBの準備

10mlのアセトニトリル(HLC-SOLに相当)、200mlアセトニトリル/水=1:1を順々に圧入し、後、水を溶離液にして、アセトニトリルがその中に検出されなくなるまで(約200~300ml) 流す。

2. 水の精製

原水の品質に応じて再生カラムで5~25LのHPLC用純水を調製し得る。溶離液として使用される水を分析すれば、カラムの能力が限度か、再生しなければならないかが判る。

非極性あるいは極性の弱い有機夾雑物が存在する場合はカラム能力は大である。1例を上げれば、トルエン飽和水15Lから事実上、途中でカラムを再生せずにトルエ

ンを完全に除去することができる。これはカラムサイズB(310~25)の能力最少限でも6mlのトルエンに相当する。

3. ローバーカラムの再生

再生は1で記載した通り行えばよい。可能な再生回数はカラムが機械的に不純物で通らなくならない限り実用上、限界はない。

ローバーカラム "リクロプレップ®" RP-8 サイズC (440~37) は単純にすべて上述したものの容量を丁度3倍拡大して使用することができる。

著者: Dr. ヨハネス・リパン

E. メルク・ダルムシュタット

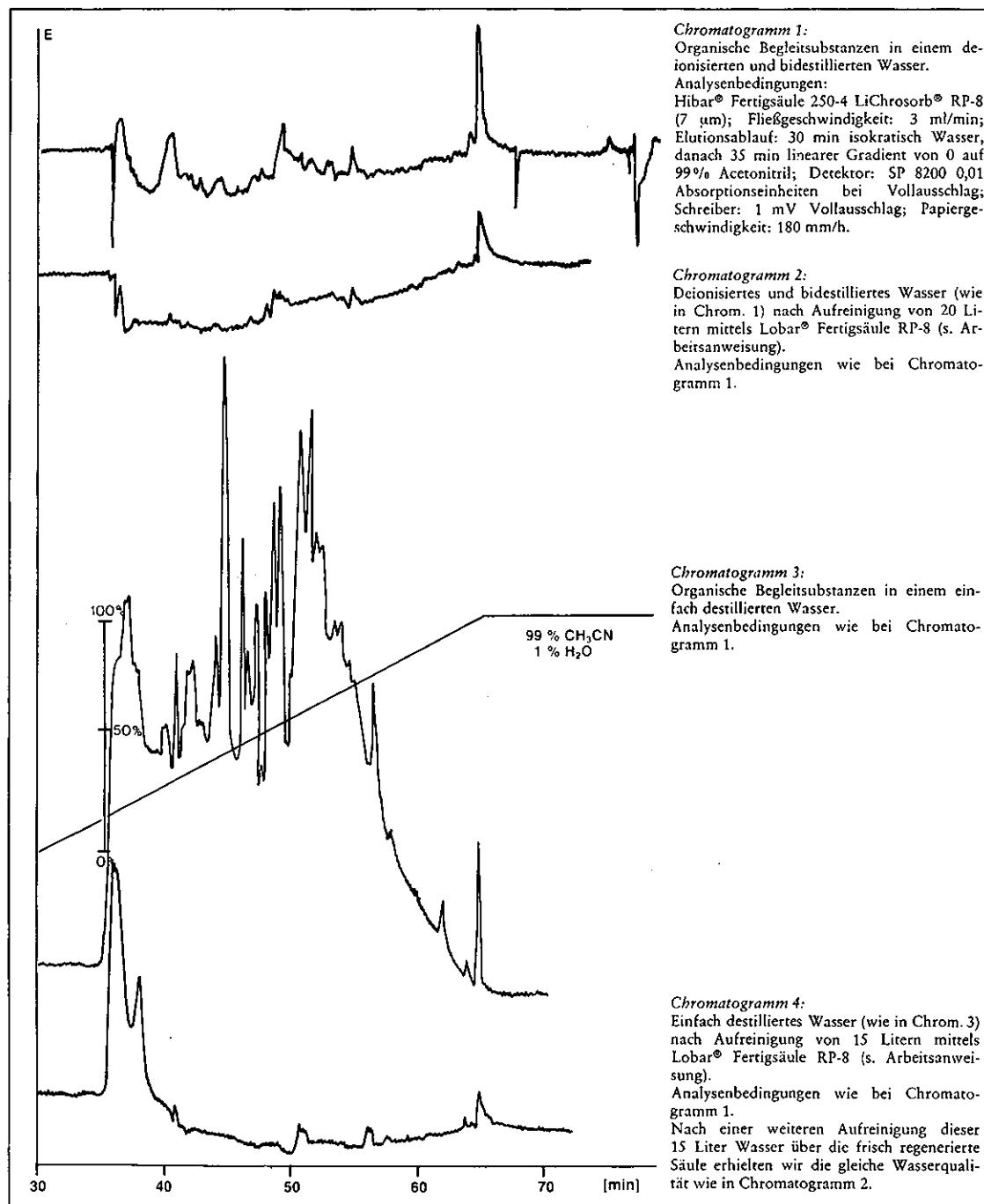
分析中央研究室 クロマトグラフィー部所属

Dr. Johannes Rippahn

E. Merck, Darmstadt

Analytisches Zentrallaboratorium

Abteilung Chromatographie

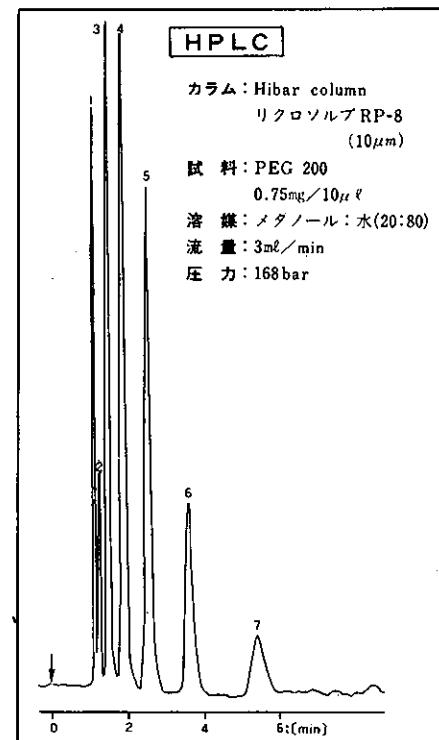
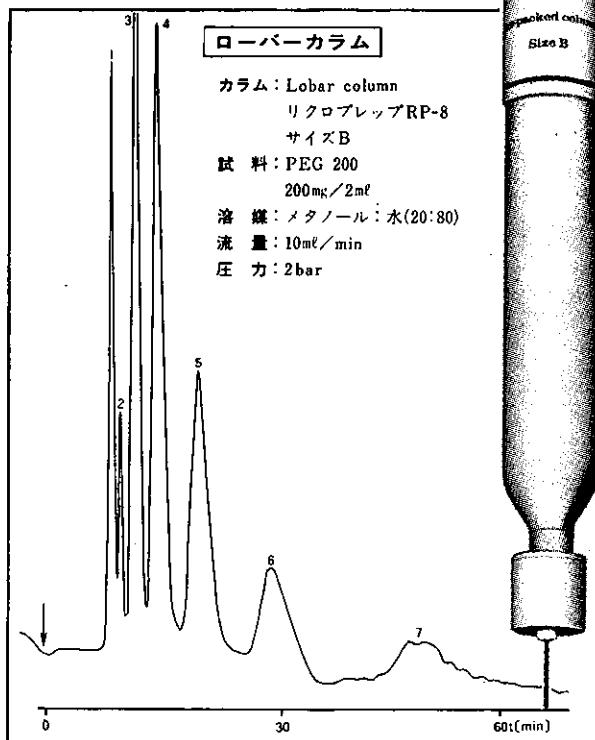


お手持ちの液体クロマト装置を 有効に活用していますか?

ローバーカラムは
分取・分析用に使えます。

Lobar column Si 60 サイズ A, B, C
Lobar column RP-8 サイズ A, B

- 3gの試料も分取
HPLC装置、または低圧注入ポンプに接続すると、0.2~3gの試料が分取できます。
- 分析にも十分使用できる分離能
(グラフ参照)
- 優れた再現性
物理化学的特性を標準化した充填剤を均一に充填しており、特に再現性に優れます。
- 低価格
そのうえくり返し使用できます。
- 広い応用範囲
吸着用シリカゲルと、逆相用RP-8の両タイプがそろっています。



薬学ゆかりの外国人(3)

ケンペル Engelbert Kaempfer

薬学博士 根本曾代子

日本紀行の史的価値

エンゲルベルト・ケンペルは、今から約290年前の鎖国時代、幕府統制下の日蘭貿易の随員として、オランダ本国の出先機関であるバタビアの東インド会社から、長崎出島のオランダ商館に派遣された医員で、2年間日本に駐在した。

ドイツ生まれのケンペルは医学・薬学の専門家で、哲学・歴史・自然科学にも造詣が深く、非凡な著述家で、絵画の素養はその図画にも窺われ、音楽の才能も豊かであった。

彼が出色の旅行家として世界的名声を得たのは、ヨーロッパ各地からロシア、ペルシアを経由、東南アジア諸国を回遊して、日本に至る広域にわたる探検的足跡ばかりではなかった。単なる興味本位の旅に終らせらず、哀歎こもごもの旅の経験を、博識と好奇心に満ちた鋭い観察眼で捕えた才氣縦横の克明な紀行が、あざかって力がある。

とくに彼が異常なまでの熱意を傾けた長編の日本の歴史と紀行 "Geschichte und Beschreibung von Japan" は、当時の閉鎖された極東日本の姿を、ヨーロッパに紹介した異色の見聞録として高く評価された。

日本民族の起源から歴代天皇紀および複雑な歴史的事項、諸侯が領有する地理的条件、医薬慣習、動・植・鉱物などの資源研究、風習その他、多岐にわたる日本研究の姿勢は、彼の歴史学および自然科学の深い学識経験を表明している。

それにしても局限状態の鎖国下で、外国人がわずか2年の滞日中に、よくこれらの大量の研究資料を収録し得た並々ならぬ努力と執心は想像に余りある。

こうしてケンペルが心血を注いだ上記のドイツ語の日本紀行は、種々の事情から彼の生前には刊行に至らなかった。最初に陽の自を見たのは、没後11年経った1727年に英訳が出版された。統いてオランダ語、ラテン語、フランス語に翻訳されたが、ドイツ文の原著は60年後の1777年に出版された。未刊の遺作は大英博物館に所蔵されるという。

各国語のケンペルの日本紀行は、1775年に来日したツュンベリーやシーポルト (1823) の日本探求意欲を刺激したに違いない。

ドイツ語版の全訳は、今井正氏が昭和48年(1973)「エンゲルベルト・ケンペル; 日本書—日本の歴史と紀行—」上下巻として完成された。

遊学遍歴の青春期

エンゲルベルト・ケンペル (1651~1716) は、ドイツの分裂時代にリッペ伯の領地レムゴで、聖ニコライ教会の牧師の職にあったヨハン・ケンペル Johann Kaempfer の三男として、1651年9月16日、この世に生をうけた。

ケンペルは16歳で隣町のハーメルンの学校に修学中、オランダに旅行した印象が、遊学遍歴志向の動機となつた。翌年リューネブルクのギムナジウムに移り、学長のケッテンバイルの歴史と哲学の講義が、彼の人間形成に少からず影響を与えた。

19歳のときハンブルク周辺を旅行して見聞を広め、有

SOYOKO NEMOTO

The Japanese Society of History of Pharmacy

名校のリューベックのギムナジウムに転じ、ノッテルマン教授についてラテン語の実力をつける。常に学力優等であった。

1672年21歳の彼は、ダンチヒ (現ボーランドのグダニスク) からトルンの学校で学び、クラカウ大学に進学して4年間哲学を専攻し、修士の学位を得た。そのかたわら各國語を勉強して、外国史の研究に力を注ぐ。

彼は輿望される立身出世の機会に背を向けて、ケーニヒスベルクの大学で4年間、自然科学と医学・薬学の研究に没頭した。これらの中間分野は、未知の世界探検旅行に最も適切な条件を満たすものであった。さらにスウェーデンのウプサラ大学で、人類学の権威 O. Rudbeck 教授の指導を受けた。これは日本人の起源研究に少なからず役立った。

ペルシア公使館赴任

ウプサラ大学での抜群の成績が、スウェーデンの宮廷で信任を得たが、彼は社会的地位よりも諸國回遊の道を選んだ。幸い一石二鳥のペルシア公使館書記官に任命されて、スウェーデンとペルシア両国の通商關係の使命を果たして帰国後は、ウプサラ大学の教職が約束されていた。

1683年3月、新進外交官ケンペル (32歳) は、使節団一行に加わり、首都ストックホルムを旅立った。フィンランドなどの各地を経由して、最初の訪問国モスクワに着いた。両国の交易品の輸送路として、領地内を通過するロシア皇帝の許可を得るのが先決問題であった。

外交折衝を経て、カスピ海を渡航中難波波寸前の暴風を逃れて、無事ペルシア (イランの旧称) の首都アスファハンに辿り着いたのは1684年1月末で、ストックホルムを出発以来10ヶ月を費やした長途の苦しい旅行であった。その道中でケンペルは、医師としての技術を大いに發揮し、薬に関する知識も十分に活用した。各地住民に喜ばれ、歩徒の旅には最良の白馬や謝礼を贈られて、とりわけ旅先での医薬知識の有用性と実効の認識を深めた。

イスファハンには各国の使節が参集して、宮廷でペルシア国王主催の豪華な宴会に招かれ、それぞれ贈物を進呈した。とくにケンペルが注目したのは、シャム公使が国王に贈った日本製の高価な陶器や金銀製品などで、これららの逸品を生産する未知の日本に強いあこがれを抱いたのである。

彼はオランダ以外の外国人が、日本に入国できる唯一の手段として、オランダ領東インド会社の船医となることを知り、知人に就職の斡旋を依頼する。

1685年11月、スウェーデン本国からの帰国命令で、使節一行がイスファハンを引揚げるのを機に、ケンペルは公使館を辞任して、冒險に挑む未知の日本への旅の一步を踏み出したのであった。

遙かなる魅惑の日本へ

一行と別れたケンペルは、ペルシア湾に来航するオランダ船の到着を待つ間、沿岸のベンダ・アバシに滞在中、砂漠地帯の風土病に冒され、長期療養を余儀なくされた。

1688年6月、待望のオランダ船に乗組み、航路はアラビアのオランダ植民地ムガールから、インドの南西のマ

ラバル海岸各地に寄り、セイロン、ベンガル湾沿岸を経て、スマトラ島に寄港する。彼は移り変る各地の奇異な民俗風物に接して、知識欲に心を躍らせ、取材の内容を潤沢にしたことであろう。

1689年9月、目指すジャワのバタビアに上陸した。約半年間滞留中、ケンペルの学識と誠実な人柄は、蘭領東インド総督ヨハネス・カンフィスをはじめ、多くの有力者の信望を得た。特に親交を結んだ税務長官ヨハン・パルヴェ宅に寄宿して、周辺の豊富な動植物研究に没頭する便宜に恵まれた。

1690年5月7日、ケンペルは長崎出島のオランダ商館医に任命されて、商館長（カピタン）ファン・ホールン以下館員らと、オランダ船デ・ウェストロー号で、バタビアを出航し、日蘭貿易の途につく。

途中、交易国のシャム（タイ国の旧称）に立ち寄るために、6月7日、メナム河口に停泊する。ボートで河を遡行して、首府アユチャヤの宮廷で国王に謁する。贈物を献上する儀礼を果たし、再び乗船して一路日本へ向けて航行し、9月24日長崎湾に入港した。1690年（元禄3年）ケンペル39歳であった。

出島蘭館医の役割と寸描

ケンペルは出島の蘭館内に住居を与えられるが、外界と遮断された人工の出島の構造から、「オランダ人の牢屋」と直観する。厳重な監視下に置かれた日本での取材の至難な状況を察知して、懐柔策をめぐらす。

そこで出島役人の難病を治療したことから、その周旋で好学青年に熱心に蘭語を教えて、有能な助手に養成し、成果をあげた。

一方、長崎奉行所役人や蘭通詞の病氣治療に努め、西洋医薬術を伝授して、相互理解を深めた。親密な交流によって、日本研究資料の入手を円滑に進める心遣いを忘れなかった。

出島の商館医は、幕府の要請で外科医が赴任する慣例であった。内科は漢方が優勢で、外科はオランダ流を認める方針が踏襲されていた。蘭医の主な役割は商館員の病氣治療であるが、蘭通詞は職業柄、蘭医に接触してオランダ流を修得し、名を成す者が多かった。

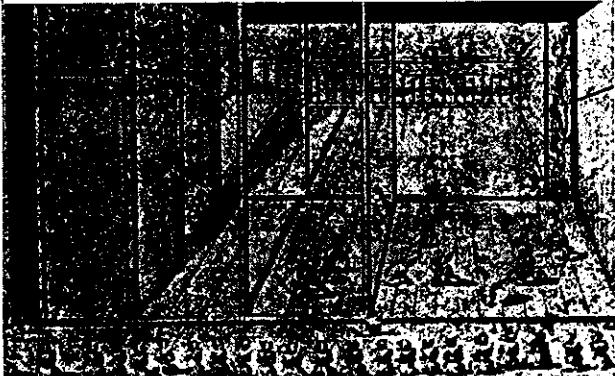
ところで日蘭貿易の取引は、日本商人とオランダ商館員との間で、入札形式で行われた。入札の権利を所持したのは、長崎、大阪、江戸、京都、堺の特定商人で、落札した輸入薬種は、大阪に送られてから市場に出された。

オランダ船が運んでくる商品の中で、最も売上げの多いのは、シナ、ベンガル、トンキン産の紡織物、オランダ、イギリス製の毛織物が目立っている。薬品は丁香、胡椒、蘇芳、阿仙葉、冰砂糖、龍脑、木香などが舶来薬

種として珍重されるが、蘭領東インドの植民地周辺の天然物で占められ、オランダ本国からの西洋薬品は見当たらない。

ケンペル駐留時の貿易額は、15%の税引き25万5千両を超えると、役人が封印をして商館の倉庫に没収する。抜け荷（密貿易）が発覚すれば、磔刑か斬首刑は免れなかつた。商館員も奉行所の通達で、しぶしぶ処刑の現場に立ち会わされる情景を、ケンペルが描写している。

商館長がオランダ使節として、將軍に贈物を献上する慣例は、隔年のこともあるが、ケンペルは2年の滞日中に2回その機会に恵まれた。1回目は元禄4年（1691）1月15日、駕籠に乗った商館長ヘンドリック・ファン・ビューテンハイムに、医員ケンペルほか数人の商館員が乗馬で同行した。前後に奉行所役人、通詞以下総勢百余人の物々しい行列を組んで長崎を出立、約1カ月かかって江戸日本橋石町の旅宿、長崎屋に投宿する。



江戸城内図(同上)

江戸城で五代将軍徳川綱吉に謁したケンペルは、座興にドイツの恋歌を高唱しながらダンスを披露する。将軍から医療上の下問があり、体内的腫瘍の処置の方法とか、ヨーロッパの医師で、不老長寿薬創製の有無を問われて、オランダのシルヴィウス教授創製の“油性揮発塗” Sal volatile oleosum Sylvii と答えた。將軍の下命で翌年の便船で取り寄せたが、丁子のエキスを抽出したアムモニア精に過ぎなかった。

ケンペルは東海道中の小田原で、人目をひく金看板や堂々たる店構えで繁盛する家伝薬に興味をひかれた。内容を調べると、香気の強い舶來の阿仙葉に龍涎香やボルネオ樟腦（龍脳）を配合した口中清涼剤であった。原料の阿仙葉をオランダやシナから輸入し、小田原で製剤して輸出していることが判明した。

江州梅の木の家伝薬“是瘡・和中散”は、処方を内密にしていたが、彼が調べると、輸入薬の木香などが入っていた。腹痛の妙薬というので服んでみたが、ドイツ人の腹痛には常備薬ほども効かなかった、と述べている。

ケンペルの薬用性のある日本茶の詳しい史的研究に関する論文は、ヨーロッパで賞賛されたといふ。日本特有の製紙法や本邦産の龍涎香についても理論的に詳述している。

彼は医学的見地から、日本人が風土病的な疝痛治療法に用いる鍼灸と、治療や病気予防に効果のある灸治の療法にも強い関心を示した。經穴と病状の相関作用の合理性を緻密に調査研究して、医学論文にまとめている。

後半生の横顔

任期満了のケンペルは、元禄5年（1692）9月22日、オランダ船デ・アドミラル・バムブス号で長崎を出帆し



出島図（ケンペル筆。「日本誌」所収）

て、バタビアに向った。翌年2月同地を去り、アムステルダムに着く。ライデン大学に提出した学位論文が審査に合格して、1694年4月、43歳で医学博士の学位を授与される。論文10篇中、医学関係は前記の鍼灸術と、マラバールの風土病研究で、他の8篇は生物系である。

ケンペルは郷里レムゴに帰り、領主リッペ伯爵家侍医として多忙な日々が過ぎ、著作の出版は見送られた。1700年49歳のケンペルは、初めて富豪の16歳の娘を妻を迎えた。しかし年齢と性格の隔りから、結婚生活は期待を裏切られたようである。

〔編集後記〕

新緑の候を過ぎ、はや7月、真夏も間近い今日この頃です。諸先生方をはじめご愛読の皆様には、ますますご健勝のことと拝察申し上げます。

ケミカルタイムス 1981 No. 3をお届け致します。前号が100号でございましたことは既にご案内申し上げました通りでございますが、本101号から表紙も表紙を新たにして、弊社の製品をご愛用戴いている分野の主なものをデザインに取込んでみました。また、内容につきましては昨年来協業致しました西独E.メルク社のKONTAKTE誌から適当なもの一文を収載することと致しました。その外、テーマもより広汎な分野にさせて戴けるよう諸先生にお願いする所存でございます。

この101号を機になお一層のご支援、ご叱声を賜れば誠に幸甚と存じております。よろしくお願い申し上げます。

(山田)

ようやくペルシア旅行記「廻国奇観」が刊行されたのは61歳の時であった。本書は好評を博し、序文に日本紀行の予告を記載したので、出版が待たれたが、前述のように生存中には実現には至らなかった。

それから4年後の1716年11月2日、前半生は波瀾に富んだ65歳の生涯を閉じた。

文 献

今井正訳「ケンペル：日本誌」1973.
古賀十二郎「西洋医術伝来史」1944.



レムゴの記念碑

関東化学株式会社

本社	〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地	電話 03(279)1751代、1755代、1761代、1767代	TELEX 2223446(CICAJ)
第一別館	〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目6番地	東興ビル7階	TEL 03(663)7631~9
草加工場	日本工業規格表示許可工場	無機試薬 第6835号・有機試薬 第6836号	
伊勢原工場	〒340埼玉県草加市稻荷町2048番地	TEL 0489(31)1331	
横原工場	〒259-11神奈川県伊勢原市鈴川21番地	TEL 0463(94)8531	
大坂支店	〒708-15岡山県久米郡棚原町藤原70番地	TEL 08686(2)0713	
札幌出張所	〒541大阪市東区瓦町3丁目1番地	TEL 06(231)1672~4	
仙台出張所	〒061-01札幌市豊平区里塚314~3番地	TEL 011(882)1511~4	
埼玉出張所	〒983宮城県仙台市日の出町1丁目7番9号	TEL 0222(94)0175~6	
国分寺出張所	〒364埼玉県北本市中丸3丁目82番地	TEL 0485(92)2361	
京葉出張所	〒185東京都国分寺市東元町3丁目4番19号	TEL 0423(24)5311~3	
京浜出張所	〒260千葉県千葉市今井町2丁目14番15号	TEL 0472(61)1303~4	
湘南出張所	〒223神奈川県横浜市港北区新羽町2055番地	TEL 045(542)0801~3	
静岡岡出張所	〒254神奈川県平塚市大神2153番地	TEL 0463(55)2051~3	
中京出張所	〒422静岡県静岡市中村町393番地	TEL 0542(81)2010	
九州出張所	〒491愛知県一宮市大和町妙興寺字中之町4番地	TEL 0586(24)1725	
宇都宮営業所	〒804北九州市戸畠区天神2丁目2番14号	TEL 093(881)3961~2	
広島営業所	〒321-01栃木県宇都宮市雀の宮4丁目737番58号	TEL 0286(53)3724	
筑波営業所	〒730広島県広島市南区大州1丁目7番2号	TEL 0822(85)6221~2	
草加営業所	〒300-22茨城県筑波郡谷和原村大字福岡2504	TEL 029752-4186	
	〒340埼玉県八潮市南後谷740番地	TEL 0489(97)0472~3	