

第19号 ぶんきんニュース

2010/9/17



----- 目 次 -----

☆ 行事予定

- ・ 第1回 基礎分析化学実習・・・・・・・・・・・・・・・・ p. 2
- ・ 第2回 基礎分析化学実習・・・・・・・・・・・・・・・・ p. 2

☆ 報 告

- ・ 第13回 近畿分析技術研究懇話会講演会・・・・・・・・ p. 3
- ・ 第1回 支部講演会・・・・・・・・・・・・・・・・ p. 5
- ・ 第7回 基礎分析化学講習会・・・・・・・・・・・・・・・・ p. 13
- ・ 2009年度第1期近畿分析技術研究国際助成・・・・・・・・ p. 14
- ・ 2009年度第2期近畿分析技術研究国際助成・・・・・・・・ p. 15
- ・ 近畿支部 フレッシュ役員 自己紹介コーナー (2010年度 その1)・・・・ p. 17

行事予定

第1回 基礎分析化学実習

「電子回路の基礎の基礎 -pH電極回路製作-」

- 主催：日本分析化学会近畿支部、近畿分析技術研究懇話会
期日：2010年10月22日（金） 13:00～17:00
場所：紀本電子工業（株）4階 KE ホール〔大阪市天王寺区舟橋町3-1〕
＜交通＞JR環状線「鶴橋」駅下車、北へ徒歩約5分。
講師：鈴江崇彦氏（紀本電子工業株式会社）
内容：基本的なオペアンプによる増幅変換回路の学習、実習回路の解説、実装、テストを行う。実習回路は「pH電極回路製作」。
費用：参加費一般2,000円、学生1,000円、近畿分析技術研究懇話会会員無料、
機材費（実習後持ち帰り）8,000円程度。
参加人数：10名程度
申込方法：「第1回基礎分析化学実習（10/22開催）参加」と明記のうえ、(1)受講者氏名、
(2)勤務先、(3)連絡先（郵便番号、住所、所属、電話・FAX番号、E-mailアドレス）を明記のうえ、下記宛にお申込下さい。
問合・：（社）日本分析化学会近畿支部〔〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 大阪科学技
術センター6階 電話:06-6441-5531 FAX:06-6443-6685 E-mail:mail@bunkin.org〕
詳細は近畿支部ホームページ（<http://www.bunkin.org>）上にも掲載。

第2回 基礎分析化学実習

- 主催：日本分析化学会近畿支部、近畿分析技術研究懇話会
期日：2010年11月19日（金） 13:00～16:30
場所：（株）堀場製作所 分析アプリケーションセンター〔京都市南区吉祥院宮の東町2〕
＜交通＞JR「西大路」から徒歩約13分、阪急「西京極」駅から徒歩約15分。
プログラム
講師：（理学）博士 中田 靖氏（堀場製作所 分析アプリケーションセンター）
講義：ラマン分光法の歴史／顕微ラマン分光法の原理／装置構造と分析パラメータ／
アプリケーション事例
実習：もし同じパラメータ条件で測定したら／
最適パラメータ条件の設定で改善するスペクトルの品質
参加費：無料
定員：12名

申込方法：「第2回基礎分析化学実習（11/19開催）参加」と明記のうえ、(1)受講者氏名、
(2)勤務先、(3)連絡先（郵便番号、住所、所属、電話・FAX番号、E-mailアドレス）を記入し、下記宛にFAXまたはE-mail等でお申込下さい。

問合せ：（社）日本分析化学会近畿支部〔〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 大阪科学技術センター6階 電話：06-6441-5531 FAX：06-6443-6685 E-mail：mail@bunkin.org〕
申込先 術センター6階 電話：06-6441-5531 FAX：06-6443-6685 E-mail：mail@bunkin.org
詳細は近畿支部ホームページ（<http://www.bunkin.org>）上にも掲載。

報 告

第13回 近畿分析技術研究懇話会講演会

主催：日本分析化学会近畿支部・近畿分析技術研究懇話会

日時：2010年3月19日（金） 15:00～17:00

会場：大阪科学技術センター 7階701号室

1. 「分子イメージングの創薬への応用」 塩野義製薬（株）創薬・探索研究所 阿部浩司氏
2. 「DNA情報をセンシングするプローブ設計」 京都大学大学院理学研究科 坂東俊和氏

本講演会では、塩野義製薬（株）創薬・探索研・阿部先生と京大院理・坂東先生をお招きし、ケミカルバイオロジーをキーワードとして両先生が長年取組んでこられた研究についてご講演いただきました。阿部先生と坂東先生からは、当日の講演内容を基にご寄稿いただきましたので、ここに掲載させていただきます。 （兵庫医療大学 前田初男）



分子イメージングの創薬への応用

塩野義製薬（株）創薬・探索研究所 先端創薬推進部門 阿部 浩司

近年、X線CT、ポジトロンCT (PET)、シングルフォトンCT (SPECT)、磁気共鳴画像装置 (MRI)、超音波撮像装置などのイメージング技術の臨床利用が進んだことと、画像処理、検出器などの技術が進歩したことにより、その性能が急速に向上し、ヒトのみならず小動物での生体の形態や機能を直接画像として捉え、定量的に解析することが可能になっ

てきた。これら技術を用いて生体内で起こる様々な生命現象を分子レベルで捉えて画像化する研究である分子イメージング研究は生命現象を分子の動きからダイナミックに観察することができ、生命活動の解明、病態の原因解明、疾患診断、個別化医療や創薬開発などへの応用が大きく期待されている。特に、医薬品業界では新薬開発の成功確率を上げる革新技術としてその応用に注目が集まっている。

分子イメージング技術のひとつである PET（陽電子放出断層画像法）は陽電子放出核種で標識した化合物と生体分子との相互作用を高感度かつ高精度で、定量的に画像評価できる有用な技術である。分子の挙動を生きた状態で調べることが可能な PET イメージングは、製薬企業が有する化合物を直接標識することで、ヒトや動物での化合物の組織分布等の薬物動態解析に応用できるだけでなく、生体機能変化を検出するイメージングバイオマーカーとして、新薬開発、疾患診断に応用できる。うつ病などの精神神経疾患やアルツハイマー病などの神経変性疾患を含めた中枢神経系領域では、疾患診断法・評価法の多くは患者の症状や行動解析による主観的評価をもとにしているのが現状であるが、疾患の機能的メカニズムを可視化できる PET イメージングプローブを開発することで、新たな客観的・定量的指標を取り入れることができる。通常、開発化合物と PET イメージングプローブは、ターゲットである受容体や酵素などへの薬理作用は類似するが、ターゲット分子を選択的にイメージングするプローブには開発化合物とは異なる特性が要求される。この PET イメージングプローブを治験薬と同時に開発することは開発戦略上極めて重要である。新規受容体や酵素などをターゲットとする創薬においては、疾患特異的バイオマーカーを画像化する PET イメージングプローブを用いて候補化合物あるいは開発化合物のターゲット分子との相互作用を調べ、動物からヒトまでの一貫した橋渡し研究を進めることで、前臨床試験から臨床試験への予測や検証研究が可能になり、創薬研究の効率化と臨床試験の成功率向上につながると考えられる。

以上、分子イメージングは、生命の統合的解明を進めるライフサイエンス研究のツールだけでなく、創薬開発のプロセスにおいては、基礎研究成果や前臨床試験を臨床試験・治験に着実に結びつけることができる研究（橋渡し研究）の中心技術として、今後の活用が期待される。

DNA 情報をセンシングするプローブ設計

京都大学大学院理学研究科 板東 俊和

五環性 N-メチルピロール(P)と N-メチルイミダゾール(I)からなる PI ポリアミドは、DNA 二重らせん構造のマイナーグループ内に入り込む人工 DNA 結合分子である。優れた細胞・核膜透過性を有する PI ポリアミドは、DNA の各塩基(A、T、G、C)との間で水素結合を形成し、その DNA 結合親和性は転写因子に匹敵している。P と I の分子内配置を任意に置換することにより、特定 DNA 塩基配列を特異的に認識して結合する PI ポリアミドを設

計・合成することが可能である。我々の研究室では、遺伝子の本体である DNA と様々な機能性を付与した PI ポリアミド誘導体との化学的な相互作用、生体へのプローブとしての応用を目指した研究を行っている。特に、PI ポリアミドのような機能性分子の設計において、それぞれの特異的な機能を両立させることは重要である。

これまでの研究成果として、ハンチントン病の発症要因として生体内で存在が報告されている 5'-(CAG)₃-3' / 5'-(CTG)₃-3' 繰返し配列を標的とする蛍光性 PI ポリアミドの合成を行い、機能評価を進めた。蛍光機能性 PI ポリアミドは、Fmoc 保護アミノ基を持つ P と I のモノマー誘導体を原料とする Fmoc ペプチド固相合成技術を活用し、SHIMADZU PSSM-8 を用いて合成することができた。合成した蛍光性 PI ポリアミドの溶液に対して CAG 繰返し配列を含む二本鎖 DNA オリゴマーを加えてゆくことで、DNA 濃度依存的なピレンのエキサイプレックス発光 (480 nm) を観察することができた。二本鎖 DNA サンプルに対して配列特異的なピレンのエキサイプレックス発光が観察された事例は稀有であり、蛍光性 PI ポリアミドが DNA のマイナーグループ内に水素結合を介して配列特異的に結合し、2つのピレン環が隣接したことに起因する蛍光発現機構を考えている。

また、ヒト染色体末端に存在している 5'-GGGTTA-3' / 5'-TAACCC-3' 繰返し配列を標的とする蛍光基としてペリレンを導入した蛍光性 PI ポリアミドの合成・機能評価も進めた。興味深いことに、蛍光性のない PI ポリアミドと併用した時のみ、313 nm の励起光からペリレンに由来した DNA 濃度依存的な蛍光 (450 nm - 550 nm) を観察することに成功した。発光機構の詳細は証明できていないが、二本鎖 DNA に結合した PI ポリアミドからペリレンへの効率的なエネルギー移動による蛍光機構を提唱している。

このような DNA オリゴマーに対する *in vitro* の結果を基盤として、将来的には、生細胞内での局所的な DNA 構造や動態の変化を追跡可能にする細胞内 DNA センシング技術への応用を目指したい。

第1回 支部講演会

主 催：日本分析化学会近畿支部・近畿分析技術研究懇話会

期 日：2010年4月9日（金） 14:30～17:40

会 場：大阪科学技術センター 8階小ホール

講 演：

1. 「ポリ酸とともに」 神戸大学大学院理学研究科 姫野貞之氏
2. 「リンの化学」 京都大学大学院人間・環境学研究科 堀 智孝氏
3. 「金属錯体の解析電気化学つれづれ」 大阪市立大学大学院理学研究科 市村彰男氏
4. 「磁場を利用する新規な分析法の可能性」 大阪大学大学院理学研究科 渡會 仁氏

本講演会では、本年 3 月 31 日をもって御停年退官された姫野先生、堀先生、市村先生、および渡會先生をお招きし、これまで取組んでこられたご研究についてご講演いただきました。4 名の先生には、当日の講演内容をもとにご寄稿をいただきましたので、分析化学会の発展にご尽力いただいた姫野先生、堀先生、市村先生、および渡會先生への感謝の意を込めて、ここに掲載させていただきます。(兵庫医療大学 前田初男)



ポリ酸とともに —酸素架橋錯体の化学—

神戸大学大学院理学研究科 姫野 貞之

1. はじめに

モリブデン酸イオンやタングステン酸イオンは、酸性溶液中で異種イオン(ヘテロイオン)を取り込んで脱水縮合し、様々な構造タイプのポリ酸錯体を形成する。その中でも 4 配位酸素酸を含有するケギン型錯体 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = P, Si, Ge, Al, Co$ など)やドーソン型錯体 $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ ($X = P, As$)は、安定であり、可逆に酸化還元を受けることから分析化学に広く研究されている。ポリ酸錯体は、主に水溶液中で研究されてきたが、各錯体の生成機構や生成条件あるいは生成変換過程などについてはまだ解明されていない。ポリ酸化学の更なる発展のためには新たな溶媒場の開発が急務とされている。

2. 新規ポリ酸錯体の生成

さまざまな試行錯誤の結果、水に可溶性の有機溶媒を補助溶媒として加えると、対称性のいい構造をもち、低電荷の錯体が安定化されることを見出した。これは比誘電率の低い有機溶媒が選択的に溶媒和し、ポリ酸イオンが安定化されるためであることを明らかにし

た。また、タングステン酸錯体の場合、水-有機混合溶媒系では反応場を高酸濃度領域に拡大することができるという効果もあった。 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ が生成するため、黄色 WO_3 酸化物沈殿が妨げられるためである。その結果、 α -Dawson 型 $[\text{S}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) および $[\text{V}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 錯体および新たなケギン錯体として $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{S(VI)}, \text{V(V)}, \text{Ga(III)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{H}_3$ など)を合成した。さらに、高電荷錯体、 $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{M}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) およびモリブドピロリン酸とモリブド亜リン酸の錯体骨格が融合した新規複合錯体、 $[(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{XO}_3)_2\text{M}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$ ($\text{X} = \text{PH}, \text{Se}$) などの合成単離に成功した。

3. ポリ酸錯体の電気化学

中性条件下での 1 電子酸化還元波の中間電位が錯体の電荷と直線関係にあることが知られていたが、同じ電荷の錯体でも中心ヘテロイオンのサイズで電荷が変化することを明らかにした。 H^+ 共存下では電極表面における還元体へのプロトネーションによりボルタモグラムが変化し、最終的に 2 電子波へと変換する。負電荷が大きくなると、還元体だけでなく酸化体にもプロトネーションし、酸化還元波がさらに複雑に変化し、4 電子波に変換することが分かった。 $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{M}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$ や $[(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{XO}_3)_2\text{M}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$ などの高電荷錯体は中性条件下でも 2 電子酸化還元を受けることを見出し、電極反応機構を明らかにした。

4. 錯生成反応の分析化学的応用

硫酸イオンの吸光度分析法およびボルタンメトリック定量法、リン酸イオンの高感度ボルタンメトリック定量法を開発した。キャピラリー電気泳動分析法に応用したところ、ポリ酸錯体のモル吸光係数が大きいため高感度分析が可能であった。 Zn(II) と Cd(II) 、 Al(III) 、 Ga(III) と In(III) 、 Sb(III) と Bi(III) 、 Sc(III) 、 Y(III) と La(III) 、 Ti(IV) 、 Zr(IV) と Hf(IV) 、 Nb(V) と Ta(V) 、 As(V) と P(V) などの同族元素の同時定量法、および、 Cr(VI) と Cr(III) 、 V(V) と V(IV) 、 As(V) と As(III) などの同一元素の酸化数別状態分析法を開発した。

リンの化学

京都大学名誉教授 堀 智孝

1. このところの 15 年

1969 年春、お師匠様から卒業論文課題「リン酸根の定量法に関する研究 (14 文字)」と併せて、日本化学会への入会金を代弁して頂いた。その 2 年後、1971 年には、修士論文「ヘテロポリ酸の分析化学的研究」の開始を認めて頂き、併せて、当分析化学会への入会推薦人になって頂いた。爾来、会員歴は 39 年に及んでいる。しかし、この後半の 15 年は、支部活動から離れてしまった。これは、引き籠もりではなく、本務校での義務が濃密になったためである。仲間から忘れられても仕方がない位の無沙汰が続いたのに、今般、荒川支部長はじめ近畿支部皆様のお声掛けで記念講演の機会を与えられた。

本務校の濃密な義務は、理系学生の他に文系学生のお世話が加わったのである。教養教育も文系教育もおさなりにすませば、それはそれで良かったかも知れないが、お師匠さま

からは、“戯れに科学をやるまじ” “実益主義に流されずに主知主義の真髄を通せ”との檄も受けていたので、次の世代に科学のおもしろさと大事さを何とか伝えねばと考え、大方の時間をつぎ込んだ。文系学生の質問は、理系と質的に違っている。その中には“文系の学生に授業をされるときは何か特別の工夫をなさっているのですか？”がある。なにやら、教授者に喧嘩を売っているようにもとれるが、彼らには、理系と違って易しい事だけを選んで授業が進んでいるとの不安がつきまとうのである。質問はさらに続いて“研究に行き詰ったらどうするんですか” “教授はオフィスで何してるんですか”と進み、そのとどめは“研究は楽しいですか”である。これらに誠実に答えるのは至難である、忙しい日々が続いた。とりわけ、楽しい研究と、愉しくないけどやらねばならない研究があつて、この両者が一致するのは希である。そして、この両者を一致させる一つの方法は、研究題目を短くして一つの事実から無限の現象を説明する、たとえば、17文字や31文字くらいの研究題目を立てることだと思った。もちろん、これではいかなる研究費も期待できないとの覚悟が要る。本講演の表題は文系学生から締め上げられて、苦し紛れにつけた5文字である。

2. 架空の元素モリブデン

このような次第で、私のリンの化学は、14文字から始まった。卒論生の折りには、試薬となるMoは未経験の元素、宮沢賢治の童話「風の又三郎」に出てくるくらいだったので、架空の元素だと思った。当時はリン酸定量の精度も確度も悪かった。とりわけ珪酸との相互妨害を解決するための根本的な手法が判らなかつた。発色試薬であるMoとHClの混合比や放置時間、共存イオンによる妨害などに関して、提案者ごとに定量条件は訳もなく幅広に分散していた。小山睦夫博士（当時は理学部化学教室助手、後には京大原子炉実験所助教授を経て教授、56才で逝去）からヘテロポリ酸の研究の手ほどきを受け、現在では定量条件の化学的意味が深く理解できるようになった。有機溶媒の効果や溶媒抽出法も含めて、今日までに十分な研究と経験を積んだ上であるが、石橋・田伏の酢酸ブチル抽出法が汎用性と良好な確度と精度をもつと思っている。

石橋・田伏の方法は、水酸化鉄共同沈殿法とリンモリブデン酸抽出法の併用であつて操作が面倒であるが、この点を除けば、利点が多い。面白いことに、後にこの方法は水酸化マグネシウム共同沈殿法に改良されている。天然海水中のMgを使うので、水酸化鉄試薬からのリン酸の混入汚染が巧妙に防がれる。そして、この論文の結言の第iv項に次のような心惹かれる一文がある。“グリセロリン酸カルシウムを用いて有機リン酸の妨害を調べた。その一部は水酸化マグネシウムに吸着するが・・・リン酸の定量を妨害しない。”。有機リン酸が金属水酸化物に僅かしか吸着しないことと、それらがヘテロポリ酸を作りにくいこととがどこかで繋がっているらしい。

3. 無機リン酸から有機リン酸へ

有機リン酸が水酸化鉄に定量的に吸着するpH領域が判明した。正リン酸より約2pH低い領域である。このことに触発されて、有機リン酸が形成するヘテロポリ酸の系統的探査を始めた。市販されていない有機リン化合物の合成から始めたので、お師匠様には大変心

配を掛けたと思っている。分析化学研究室で有機合成が始まったので、傍で観ていた兄弟子筋の院生宗像恵氏（現在は近畿大学教授）は、心底から学位論文の早期完成を心配してくれた。修士と博士と併せて8年掛かったけれど、“水酸化鉄に吸着するリン化合物は、その性格をそのまま反映して、ヘテロポリ酸を作る（ごく一部に例外あり）”との結論を得た。この奇妙な論文を理学部化学教室で学位論文として受理してもらった。お師匠様である藤永教授には、学位審査で大層ご苦勞を頂いたことになる。時代が下って昨今、自分自身が学位の審査報告書を作ることになったが、そのたびごとに、昔のことが繰り返して思い出され、面倒をお掛けたことを詫びている。

4. 生理活性有機物の水酸化鉄吸着

水酸化鉄には、ルイス酸とルイス塩基の両者が pH 領域を違えながら、共に吸着される。そして、微妙ではあるが、ここに分子の構造を反映した選択序列が現れる。

院生の杉山裕子氏（現在は兵庫県立大学）は、カルボン酸 34 種の吸着性を比較して、“分子内のアミノ基や水酸基はカルボン酸分子の吸着を促進するが、塩素は阻害する。しかし、どちらが起こるにしても、主たるカルボキシル基に隣接していると、その置換基の効果が増大する”との結論を得ている。

この問題に一層意欲的な院生越川昌美氏（現在は国立環境研究所）がやってきて、構造異性体の複雑系の典型である糖(18 種の単糖)を選び出して、分子構造と吸着特性との関係解明に取り組んだ。この実験は1年くらいで簡単に終了したが、最大吸着能を示すのがグルコースやフルクトースではなくリボースであったため、この院生さんは不幸にしてその後の3年間、リボースが有する強い吸着性を構造的に説明するよう、強く迫られることになった。

5. 湖沼のリン

学生、院生、助手の時期を通して、藤永研究室でびわ湖の水質調査を教わり、また、手伝った。1969年5月、京都市水のカビ臭がびわ湖の環境汚染として大問題となった。このこと自体は不幸なことであるが、実はその2年くらい前から何か起こりそうだなあとの予測があった。リン濃度に高低両様の異常値が現れ、また、その出現の時期と場所に規則性が無かった。[※]小山睦夫博士は、我々院生学生の化学分析力と水質調査への意欲の低下が原因だと疑っておられたふしもある。しかし、リン濃度の奇妙な変動が、ようようここに至ってカビ臭という一つの形で顕在化したのである。その後この調査は、教養部から総合人間学部を経て、人環研究科に継がれ、つい先頃まで間断なく46年続いた。最近になって気がついたのであるが、この長期観測データから計算した湖水中の溶存リンの平均増加率は、びわ湖へのリンの流入負荷量の5%程度しか説明しないのである。残りの95%はどこに溜まっているのか、その貯留場として湖岸部に目星を付けている。

6. やっと答えがでた！

湖沼におけるリンの溜まり場の探索とは別に、温暖期には毎年繰り返して表層水中でリン酸が枯渇する。植物プランクトンが限りなくリン酸を吸収し、その結果、既存の分析法

では追跡できなくなるまでリン酸濃度が下がる。今般の停年退職に間に合って良かったが、水酸化鉄吸着・ヘテロポリ酸の化学・混合溶媒系の特性を組合わせて、この究極濃度の観測に成功した。院生の長井正博氏（現在は人間環境大学）の成果であるが、夏になると、びわ湖では 3.68 nM、また、田辺湾（白浜町）では 4.31 nM 程度まで低下することが判った。生物が ATP を働かせて、ここまで取り込むのである。この極限值から逆に推定して、取り込みの化学機構を論じたいと思っている。

7. 来世もまた人間に生まれたら

光合成にも、また、その逆の過程であるエネルギー代謝にも、ATP と ADP が中心的な関わりをしている。人間の基礎代謝に必要なエネルギーは 1 日あたり 1,200 kcal と見積もられているので、一日に約 100 mol (重量にして 50 kg) の ATP が産生され消費されている。この分子は 1929 年に単離され、1950 年代には人工合成が完成しているのに、まだ、生命の化学進化の過程で ATP が出現した状況を再現できないでいる。ATP を基質にする 4 種の酵素は、その誕生の歴史が古いことも知られていて、ATP は生命の化学進化では比較的早い時期に出現したとの推定もある。

つい先頃まで、論文作成とは離れたところで、研究室の不要試薬を使いながら、ATP の自然合成を部分的に調べてきた。これは、時間切れになったが、紙の上に描いた ATP の構造式を分割すると、アデニンとリボースと三リン酸が見えてくる。しかし、これらはそれぞれ自身が化学的に安定であるので、三者を合一しても簡単には縮合しない。そこで、さらに分割して、アデニンは 5 分子の HCN に、リボースは 6 分子の HCHO にする。これらは、化学的に活性が強く、それぞれに縮合反応が知られている。残るは、活性の強いリン化合物を探すことになる。このもくろみが途中で終わった最大の理由は、シアンやアルデヒドを院生学生に触らせられないことである。多分彼らは取り扱いを誤って、自分が死ぬか、周りを殺すかに終わるのである。その親御さんの嘆きも大きいだらうと考えた。

今年 3 月末、すべての研究機材と分析試薬を処分し、研究室を返上した。そして代わりにの研究場として畑地と山林を手に入れた。ここで野菜や山菜を育てながら、ATP を考えてみたい。仮に ATP で失敗しても、畑や林からはそれなりのご褒美が必ず頂ける。単に CO₂ や SiO₂ や PO₄ の調合比率を試すだけであるから、もしすばらしい条件に出会えば、大収穫に繋がるだろうとほくそ笑んでいる。ただ、家人は勝手に勘違いして、カボチャのような巨大ナスが育ったり、バナナみたいな巨大唐辛子ができたらどうするのか、と心配している。

科学は難しい、そして、生産力の高い大事な法則の発見に至るのは至難である。それでも何とか職責を全うできたのは寛容でおおらかな指導者や先輩、酒好きで朗らかな同僚や院生学生諸氏の御陰。こういった人的好条件に恵まれることなしに今般の平穏な停年退職は不可能だったと思っている。もし、生まれ変わって、そして、またそれが人間であったら、畑を耕し（実学）ながら歌詠み（虚学）などしてみたい。

金属錯体の解析電気化学つれづれ

大阪市立大学・大学院理学研究科 市村 彰男

1968年の4月に京都工芸繊維大学繊維学部の共通講座の松本保、佐藤昌憲両先生の研究室に卒業研究でお世話になり、大阪市立大学理学研究科修士課程で北川豊吉先生に教えを受け、その後定年退職するまでの42年間の研究の中心はずっと金属錯体の電気分析化学であり、冒険心のない研究生活のように見えるかもしれませんが、我が国の錯体化学の電子移動や酸化還元に関する研究には少しは貢献できたかなと思っています。

卒業研究で与えられたテーマはフェロセンの高分子化ということで、狙いは電気伝導性のポリマーだったのですが、まずはフェロセンの二量体のビフェロセンの電極反応機構に取り組みました。今ではフェロセンも廉価で市販されていますが、その当時は自分で合成しなければならず、ビフェロセンへの誘導も含めて半年以上合成に掛けました。これ以後も多く錯体を合成することになりますが、「ものを作って性質を見たい」という気持ちが続いたのは4年生でビフェロセンがうまく作れた結果だと思っています。

ビフェロセンの電極反応は有機溶媒中1電子2段階の酸化過程を示します。1電子酸化体は近赤外領域に特徴的な電荷移動吸収帯をもち、いわゆる混合原子価状態であることが後にD.N. Hendrickson等によって明らかにされ、多核錯体の電極反応と混合原子価状態の分野の発展に繋がりました。その後、私が測定対象とした多核錯体を酸化還元活性な中心金属の種類で見ると、鉄(II)2核、銅(II)2核、マンガン(II)3核、白金(II)2核、白金(III)2核、パラジウム(II)2核、レニウム(III)2核、レニウム(V)2核、モリブデン(III)2核、モリブデン(IV)3核、モリブデン(V)2核、モリブデン(VI)12核、タングステン(IV)3核、タングステン(V)2核、ルテニウム(II)4核、ルテニウム(III)2核、ルテニウム(III)3核、ルテニウム(III)4核、ロジウム(III)2核、ロジウム(III)4核、バナジウム(IV)4核などがあります。その中で4種類の硫黄架橋 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{IV}}$ 混合金属不完全キューバン型3核錯体、 $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ ($\text{M}_3 = \text{Mo}_3, \text{Mo}_2\text{W}, \text{MoW}_2, \text{W}_3$, $\text{H}_3\text{nta} = \text{ニトリロ三酢酸}$)、の系統的な電極反応解析を代表例として挙げます。これら4種の錯体はいずれも中心金属が4価から3価への1電子還元を段階的に受け、水銀電極上で明瞭な3段階のボルタモグラムを示します。それぞれの段階の酸化還元電位と中心金属の性質との間に系統的な相関を見いだしました。また、1電子還元生成物は $\text{M}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{III}}$ の混合原子価状態をとり、網状炭素電極での近赤外およびESR分光電気化学測定に成功し、その結果4種の錯体について混合原子価状態の性質を詳細に調べることができました。同様に多くの多核金属錯体の分光電気化学測定により、混合原子価状態の近赤外スペクトル解釈を行い、錯体の中心金属の電子的性質を明らかにしてきました。

最後になりますが、私が42年間も電気分析化学の研究を続けてこられたのは、近畿支部には多くのすばらしい先輩、同僚、後輩の電気分析化学者がおられ、学会やとくにセミナーで活発で意義のある、本当に楽しい、ときには厳しい議論が脈々に行われてきた結果で

あり、今後の皆さまのご活躍を期待するとともに感謝する次第であります。

磁場を利用する新規な分析法の可能性

大阪大学大学院理学研究科 渡會 仁

ユタ大学の Calvin Giddings 教授は、1991 年に刊行した著書 *Unified Separation Science* の中で磁気泳動 (magnetophoresis) の可能性に触れているが、これまで公表された磁気泳動の論文数は、超磁性微粒子の研究を中心に 200 報程度にすぎない。反磁性微粒子の磁気泳動については、2001 年の我々の研究が最初のものである。このように、磁場や磁気力の利用は、静電力を利用する電気泳動法の研究に比較すると極めて少ないが、近年、高温超電導物質の発見による無冷媒型超電導磁石の進歩や永久磁石の高性能化などにより、磁場を利用するサイエンスや技術が再び活発化している。分析化学においても、分離、検出、イメージングにおいて様々な新しい利用法が考えられる。我々の幾つかの試みについて紹介する。

1) 磁気泳動法

液体中の微粒子や液滴が磁気力によって泳動するとき、その速度は媒体と微粒子の磁化率の差と半径の二乗に比例する。したがって、磁気泳動速度を解析することにより、単一微粒子の磁化率が決定できる。水や有機溶媒は反磁性であるが、水の方がより反磁性であるので、有機液滴は磁石に引き寄せられるように泳動する。ポールピースを用いて大きな磁場勾配を作り、その近傍で微粒子の泳動速度を光学顕微鏡で測定するという極めて単純な方法でも、液滴中の 10^{-18} mol のマンガン (II) が検出でき、また、液滴の磁化率の半径依存性から、液滴界面の 10^{-10} mol/cm² のジスプロシウム (III) が検出できる。このような手法を、*magnetophoretic velocimetry* と呼んでいる。また、磁気泳動速度が終端速度に達するまでの緩和時間は粘性率に反比例するため、大気中では緩和時間が液体中の 80 倍程度長くなり、そのため磁気泳動は加速度運動として観測できる。大気中での磁気泳動の速度と加速度の解析から、微粒子の質量と磁化率が評価でき、これは新たな磁気質量分析法と考えられる。磁気力でキャピラリー中の微粒子を一旦トラップし、流れの速度を次第に大きくすることにより、小さな微粒子から順次溶出するというトラップ分離法も可能である。

2) 電磁泳動法

キャピラリー中の電解質溶液に電流を流し、これと直角に磁場を作用させると、磁場と電流に垂直の方向に電磁力が発生する。このとき媒体中の微粒子には電磁力と逆方向に電磁浮力が働き、微粒子はこの方向に泳動する。この泳動は、キャピラリー壁面と微粒子の相互作用を計測する方法に利用できる。レクチンを介して壁面に結合させた酵母細胞に、電流を次第に増大させて電磁浮力を作用させると、ある電流値で相互作用が解離し酵母細胞は壁から移動する。これを多数回行い、Bell モデルで解離数と力の関係を解析すると、

酵母の自発的な解離速度定数と解離が起こる臨界結合距離がわかる。また、電流の向きを周期的に逆転させると、微粒子は壁面に対し吸脱着を繰り返すので、これに流れを与える、壁との相互作用の弱いものから順に溶出するクロマトグラムが得られる。これを電磁吸脱着クロマトグラフィーと呼んでいる。

3) ファラデー効果を利用するイメージング法

ファラデー効果は、物質に直線偏光を透過させて光の進行方向に磁場を印加するとき、直線偏光が捻じれて回転する現象である。この時の回転角は、物質の厚さ（および濃度）と磁束密度に比例し、反磁性物質では右回転、常磁性物質では左回転を示すので、磁性の決定に利用できる。さらに、モル濃度への比例係数から得られるモルヴェルデ定数は、分子内の原子数に比例するとともに π 電子数を反映する。さらに光学活性物質の場合に加重される自然旋光の寄与も見積もることができるので、顕微システムによりファラデー画像を取得することにより、微小領域の磁性、 π 電子性、およびキラリティーを評価する新たなイメージング法が開発できる。

末筆ながら、近畿支部の皆様には大変お世話になりました。心よりお礼申し上げますと共に、支部の益々のご発展を祈念申し上げます。（2010年4月より大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター 招聘教授）

第7回 基礎分析化学講習会

主 催：日本分析化学会近畿支部、近畿分析技術研究懇話会

協 賛：近畿化学協会、日本化学会近畿支部

期 日：平成22年6月19日（土） 13:00～16:00

会 場：同志社大学京田辺キャンパス 夢告館（MK）101教室〔京田辺市多々羅都谷1-3〕

今年で7回目をむかえる基礎分析化学講習会は、2010年6月19日（土）、京田辺市の小高い丘に位置する同志社大学京田辺キャンパスにて、51名の参加者を得て開催された。講習会は大きく2部から構成されており、前半の第Ⅰ部（13時～14時10分）は「正しい天びんの使い方」という演題で、針谷哲三氏（島津製作所）にお話をいただいた。後半の第Ⅱ部（14時20分～15時20分）では、「pHの正しい測り方」の演題で山内 悠氏（堀場製作所）にお話しいただいた。参加者の数は、昨年とほぼ同数で、内訳は、7割が学生で、3割が一般の方（企業・公共機関の技術者・研究者、大学関係者等を含む）であった。

第Ⅰ部の「正しい天びんの使い方」では、質量計の種類と原理、質量測定における誤差要因、電子天びんの日常点検・定期点検等を、身近な例を取り上げていただきながら、とてもわかりやすくご説明いただいた。第Ⅱ部の「pHの正しい測り方」では、pHとはから始まり、ガラス電極と比較電極のしくみ、pH測定における落とし穴、正しく測るには（実演つき）、測りにくいサンプル例等をお話しいただいた。両講師の方が、見やすく示唆に

とんだスライドを使われ、わかりやすくまた丁寧な解説をされたことで、講演後に参加者から複数の質問があがっていた。

講習会後の茶話会では、40名弱の方に参加いただき、講師の方を囲んで、情報交換がなされた。
(同志社大学 塚越一彦)

2009年度第1期近畿分析技術研究国際助成

☆ 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'09

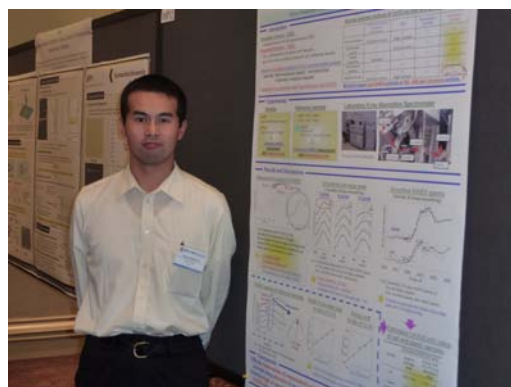
☆ 宮内 宏哉 (京都大学大学院・工学研究科材料工学専攻・D3)

☆ 米国ハワイ (2009年12月6日～2009年12月11日)

この度私は、米国ハワイで開催された 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC'09) に参加しました。

ALC'09 は、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会が主催する、新材料、デバイスやバイオ、有機材料について、原子レベルでのキャラクタリゼーションと実用的な応用に焦点を当てた国際会議であり、250 名を超える分析化学に携わる研究者が世界各国から参加しました。

私の研究発表は、「Atomic level analysis of chromium in environmental samples」の題でポスター発表を行いました。3 時間のセッションの間、多くの研究者の方々に立ち寄っていただき、活発なディスカッションを交わすことができました。特に、環境試料の分析や実験室系 X 線吸収分光分析に携わっている研究者の方々とは、六価クロム分析技術動向から詳細な分析条件まで有意義なディスカッションを行い、帰国後にも情報交換をさせていただきました。これら研究者との交流は、私の今後の研究活



ポスター発表

動に大いに役立つものと実感しております。

今回の会議では、2008 年米国化学会プリーストリー賞を受賞された Somorjai 博士、表面分析の大家の一人である Ibach 博士の講演もあり、表面分析に携わる研究者にとって大変関心深い会議でしたが、最も注目を受けたのは、高エネルギー加速器研究機構の小林誠先生による、ノーベル物理学賞受賞記念講演であったと思います。小林先生のご講演は朝一番のセッションでしたが、開始時間前には会場が参加者で埋まり、熱気に満ちていました。ご講演では、ノーベル物理学賞を受賞された「小林・益川理論」について、それまでの量子力学の進展と小

林先生の研究経緯およびその内容を説明いただきました。小職にとっては難解な理論ではありますが、図表を効果的に使用しながら丁寧に説明いただきましたので、理解しやすい講演だったと感じました。講演終了後には、盛大な拍手が自然と沸き起こったことが印象的でした。

今回、私にとって初めての海外での国際会議参加でしたが、数多くの有意義な経験と人脈を得ることができました。最後になりましたが、渡航費用を助成して頂き、このような素晴らしい機会を与えて下さった

日本分析化学会近畿支部の方々に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。



小林誠先生ご講演（開始前の会場の様子）

2009年度第2期近畿分析技術研究国際助成

- ☆ 35th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separation and Related Techniques (HPLC 2010)
- ☆ 川井 隆之（京都大学大学院・工学研究科材料化学専攻・D2）
- ☆ 米国ボストン（2010年06月19日～2010年06月24日）

この度私は2010年06月19日～2010年06月24日に米国のボストンで開催された35th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separation and Related Techniques (HPLC 2010) に近畿分析技術研究国際交流助成を利用して参加した。

HPLC 2010は1000人以上の参加者、50社以上の企業展示、500件以上のポスター発表といった大規模な学会である。さて、今回の学会は時差13時間のボストンという過酷な環境での開催であり、乗り継ぎで合計16時間のフライトを経て到着した時にはすでにヘトヘトであった。しかし今回はボスの指令により、発表の前にボランティアとして学会運営を手伝うミッションが

与えられていた。これはボランティアとは名ばかりの4時間労働を4日間毎日行うという過酷な労働であった。しかも私が割り当てられたポジションはRegistration Desk。私を日本人と知って会話が必要な場所に配置をするか…と思いつつも、腹をくくって到着翌日から仕事に乗り出したのだ。とは言っても仕事は単純に来訪者の名前を聞いてバッジとバッグを渡すだけなので、私でも何とかこなすことができた。しかし一番大変だったのは、一緒にデスクにいる他のスタッフとの会話である。というのも彼らはネイティブなので会話が恐ろしく速いのだ。私はこの会話について行けず、すぐに黙り込んでしまった。恥ずかしながら、私は当時留学生との会話などで英

語が話せるようになったと思いこんでいたので、かなりのショックを受けた。それでも4日目にもなるとある程度速度に慣れてきたのか、何人かと打ち解けることができ、友人となることができた。これは自分にとって非常に新鮮であり、英語によってコミュニケーションを行えたことが非常に嬉しかった。



ボランティアメンバー集合写真。

3日目にはポスターによる発表を行った。しかし、待てど待てども質問どころか人が来ない。実はこれは FIFA ワールドカップが原因であった。なんと学会場にモニターと椅子がいくつも用意してあり、サッカーを快適に観ることができたのである。それでも後半になると人々が現れ始め、Prof. Guttman を始めとする研究者達と議論を交わすことができた。私の研究分野である電気泳動はこの学会では少数派ではあったが、自分のポスターを説明すると納得してもらえ、自分が思っている以上に評価してもらえたのは非常に嬉しく、今後の研究の励みになったのだった。

労働の後は楽しい食事である。アメリカと言えば肉、ステーキが有名である。掲載



Prof. Guttman との激しい(一方的な)議論。

した写真は John's Prime Rib Challenge, 24 oz (680 g) の巨大ステーキである。Oh, do you challenge? といってニヤリと笑った店員が印象的であった(何とか完食。ポテトも凶悪であった)。他にもボストン名物ロブスター、クラムチャウダー、ビール(Samuel Adams) など、全体的に食事の美味しい町であった。しかしデザートはやはりアメリカらしく非常にボリュームがあり、とても甘く、一人で完食できないほどであった。



ボストンの巨大ステーキ。

以上のように HPLC 2010 へ参加することにより知識だけでなく様々な有益な経験を積むことができた。また様々な研究者と

ふれあうことで自分の研究へのモチベーションが高まった極めて有意義な1週間であった。この場をもって、参加に際して大きな援助を下された分析化学会近畿支部へ厚く御礼申し上げる。

近畿支部 フレッシュ役員 自己紹介コーナー (2010年度 その1)

(2010年度 常任幹事)

氏名 (よみがな)	宇田 亮子 (うだ りょうこ)
所属	奈良工業高等専門学校 物質化学工学科
タイトル	高専での仕事
<p>本年度から常任幹事をさせていただきます、どうぞよろしくお願いいたします。支部の皆様にとって「高専」はなじみが薄いのではないのでしょうか。そこでこの機会を利用し、所属している奈良高専の事を少し紹介させていただきます。高専では、高校1年生から大学4年生までの学生が在学しています。それに対応しスタッフの業務も多様です。例えば私はソフトテニス部や茶道部のクラブ顧問をやっており、自分にテニスや茶道のスキルがなくても夏になると大会や合宿の引率に追われます。一方で研究活動も行い、年度末の2・3月は卒業研究の指導や学生に学会発表させるための追い込みに入ります。卒業研究は4・5年生、つまり大学の1・2年生から行います。この学年で研究に取り組ませている大学は少ないでしょうから、「最年少の研究者の卵」を育てているということになります。多少の幅はあるでしょうが、所属の学科では教員一人当たり5名前後の学生の研究を指導しています。当然学生と指導教員の距離も近くなり、夕方になると(空腹の時間帯)一緒にお菓子をつまみながらディスカッション、または雑談、をしていることも少なくありません。学生は5年生で卒業し、就職または進学の進路を選びます。高専の専攻科(大学3~4年に相当)に進むものもいます。</p> <p>話が高専学生のことに偏りましたが、本校では昨年からは科学技術振興機構の女子中高生の理系進路選択支援事業の委託を受けた「理系ゴコロのススめ」というプロジェクトを始めました(http://rikeigokoro.jp)。高専はひとまず無関係でして、理系に少しでも興味のある(もしくはありそうな)女子中高生を対象としたプロジェクトです。イベントも企画しておりますので、該当する方が周囲におられましたら、どうかお声掛けいただければと思います。</p>	



(2010年度 常任幹事)

氏名 (よみがな)	北川 文彦 (きたがわ ふみひこ)
所属	京都大学工学研究科材料化学専攻材料解析化学分野 (大塚研究室)
タイトル	自己紹介
<p>平成 22 年度の支部常任幹事を仰せつかりました京都大学の北川文彦と申します。どうぞよろしくお願い致します。</p> <p>私は北海道大学理学研究科の喜多村昇先生の指導のもと、マイクロメートルサイズの微小液滴における光化学反応に関する研究を進め、2002年3月に学位を取得致しました。大学時代は様々な実験テーマに携わる機会を得まして、修士課程では固液界面における光異性化反応の全反射分光法による解析、博士課程ではレーザートラッピング法を用いた単一液滴におけるレーザー発振や光置換反応過程の解析などと、研究室の名称は分析化学講座なのですが、およそ分析化学らしくない研究をしておりました。</p> <p>1年間のポストドク期間を経て、2003年に現所属の京都大学工学研究科に移りまして、大塚浩二先生の指導のもと、キャピラリー電気泳動/マイクロチップ電気泳動に関する研究を遂行することとなりました。京都大学赴任直後に、吉田キャンパスから桂キャンパスへの移転という大仕事がありまして、研究室の大がかりな引っ越しに携われたことは貴重な経験であったと思います。桂移転後より、光学異性体やタンパク質などの高性能分離システムの開発、磁気微粒子や金ナノ微粒子に基づく新規分離・検出法の開発、新規オンライン試料濃縮法の開発、質量分析用ナノスプレー一体型マイクロチップの開発、動電クロマトグラフィー分析のための新規擬似固定相の探索、熱レンズ顕微鏡検出の適用による非蛍光性試料の分離検出システムの構築やオンライン試料濃縮法との組み合わせによる高感度化などについて研究を進めております。</p> <p>ということで、私の“分析化学らしい”研究のキャリアは7年ほどでありまして、まだまだ勉強すべきことが多くありますので、近畿支部の皆様のご指導ご鞭撻を賜りますよう、宜しくお願い申し上げます。</p>	



(2010 年度 常任幹事)

氏名 (よみがな)	鈴木 茂生 (すずき しげお)
所属	近畿大学 薬学部 医療薬学科
タイトル	薬学と分析化学
<p>平成 22 年度の常任幹事を仰せつかりました。今までは学会に参加させて頂くばかりで、学会運営はほとんど経験がありません。先輩諸氏のご指導を仰ぐばかりです。</p> <p>ところで、薬学部が六年制へと移行したことを皆さんはご存知でしょうか？既に当時の一期生は今や 5 年生となり、本年度から長期実務実習に参加しています。本校では学部教育充実の一環として、六年制の学生さんは 3 年生の後期から研究室へ配属されます。毎年 10 名ほどの学生さんが配属されるので、既に 20 名の学部学生さんが在籍されています。しかし、配属学生の多くが臨床薬剤師を目指しており、実験の指導がやり辛いと感じています。一方、医薬品業界では 2010 年問題、いわゆる主力医薬品の特許切れを迎え、多くの製薬メーカーが医薬品開発の合理化を目的に組織を根本的に見直そうとしています。その結果、従来からあった分析部門などの統廃合が進んでいるようです。大学では分析系の先生方のご退任が相次いでおりますが、後任と思われた若い先生が残れないようです。本当に薬学の分析化学を取り巻く環境は厳しいばかりです。ところが、最近、縁あって企業の研究者の方の学位申請のお手伝いをさせて頂くことになったのですが、非常に優秀な方で、数ヶ月毎の来訪の際にお茶を飲みながらの会話の中からテーマを選び、どんどん形にしていくのです。そこではたと気がついたのですが、昔の研究室では教員はセミナーなどを通じて夢を語り、新人は研究に当たって先輩の作業を真剣なまなざしで見つめていました。薬学では分野分析を専門とされている方が多いのですが、教育という観点からはもっと方法論を重視し、技術の修得に重きを置くべきです。その過程で身についたものはその若者にとって一生の財産になるはずで、本会が分析化学を専門とする方々の教育・研究の核として今後も機能して頂くことを願ってやみません。</p>	



(2010 年度 幹事)

氏名 (よみがな)	末吉 健志 (すえよし けんじ)
所属	京都大学 大学院工学研究科 材料化学専攻
タイトル	よろしく願い申し上げます。

平成 22 年度より日本分析化学会近畿支部の幹事を仰せつかりました京大院工・助教の末吉健志と申します。大塚浩二先生率いる材料化学専攻・材料解析化学研究室に一期生として配属された後、修士課程、博士後期課程、博士研究員とお世話になり続け、平成 21 年度からは助教として採用していただき、現在に至ります。専門分野は、学生時代から続けている電気泳動分析および微小空間における分離分析です。助教着任後は公務も増加し、自分で実験することがめっきり少なくなりましたが、それでも学生さんたちと日々ディスカッションしながら楽しく研究を進めております。とは言っても、教員としても研究者としてもまだまだ未熟者ですので、当面は「教育(おしえそだてる)」ではなく「共育(ともにそだつ)」を自らの課題として努力する所存です。



また、最近やっと専門分野以外の学問に目を向ける余裕が生まれてきたこともあり、いかに自分が何も知らないか、ということが分かってまいりました。今後は支部活動や学会活動およびそれらに付随する飲み会などを通して、異分野の先生方と交流し、見聞を広げ、自分の研究および自分自身の枠を拡大していきたいと思っております。このように、まだまだ半人前の私ですが、日本分析化学会近畿支部、ひいては日本分析化学会全体の発展のために、微力ではありますが幹事として尽力させていただきますので、今後とも暖かい目で見守って下さいますようよろしく願い申し上げます。

***** 日本分析化学会近畿支部 *****

あとがき：第 19 号の発行は、当初は 7 月末から 8 月初旬の間を予定しておりましたが、編集担当者の都合により 9 月まで大幅にずれ込んでしまいました。お詫び申し上げます。講演会の講演者の方々には講演要旨を、新幹事の方々には自己紹介を執筆していただきました。寄稿していただいた皆様に心より感謝いたします。よりよい紙面にするために、ぶんきんニュースでは皆様のご意見・ご要望をお待ちしています。(向井 浩)