

木 村 恵 一 氏

(Keiichi KIMURA) 和歌山大学システム工学部教授)

1948 年大阪市に生まれる。1971 年大阪大学工学部応用化学科卒業。1976 年大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程を修了し、学位論文「高分子金属錯体を開始剤とするビニル重合」により工学博士の学位を得る。同年大阪大学工学部助手、1987 年同講師、1992 年同助教授。1998 年和歌山大学システム工学部教授。2004~2007 年和歌山大学地域共同研究センター長を併任。2007 年より和歌山大学評議員を併任。1980~1981 年ニューヨーク州立大学(シラキュース)博士研究員(文部省在外研究員)として「ポリ(クラウンエーテル)に関する研究」に従事。2003 年度日本分析化学会近畿支部長。1981 年度日本分析化学会奨励賞受賞。



【業績】

機能性大環状配位子を用いる高選択性および高感度分離・分析化学の新展開

木村恵一君は、優れた分子認識システム構築のための人工ホスト分子としてクラウンエーテルなど数々の有機分子を駆使し、分離・分析化学における超高選択性と超高感度の実現に挑戦している。ここ数年は、より高度な分子認識に基づく分離・分析化学の研究も展開した。その成果を数多くの研究論文や著書で発表し、また、その業績は、招待講演や実用化などによっても高く評価されている。以下に同君の主な研究成果を3項目に要約して紹介する。

1. 次世代イオンセンサーのための高性能ニュートラルキャ リヤー感応膜の創製

優れた選択性を示すことで有望視されているニュートラルキャリヤー型イオンセンサーのために、同君は数多くのニュートラルキャリヤーを分子設計し、国内外から高い評価を受けてきた $^{1)2}$ 。なかでも、極めて高いイオン選択性を示すビス(クラウンエーテル)型ニュートラルキャリヤーの創成とそれを用いたイオン選択性電極の実用化は特筆に価する $^{3)\sim6}$ 。たとえば、ビス(12 - 1

一方,同君は感応膜材料の開発でも顕著な成果を挙げている。ニュートラルキャリヤー型イオンセンサーの一般的な感応膜である可塑化ポリ塩化ビニル膜に代わる感応膜材料,すなわち有害な可塑剤を使用せず,生体適合性なども備えた,環境や人に優しい感応膜材料を開発した8⁽⁵⁾-⁽¹²⁾。ゾルーゲル感応膜では、ニュートラルキャリヤーなどが溶出しないためセンサーの長寿命化が図れる上,究極のイオンセンサー感応膜であるニュートラルキャリヤー化学結合型感応膜を容易に実現できる⁽¹³⁾-⁽⁶⁾。さらに,典型的な分子配向材料である液晶をニュートラルキャリヤー型イオンセンサーの感応膜媒体に適用しイオン選択性を顕著に向上させるとともに⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾(18),熱や光などの外部刺激によって選択性が制御できる液晶感応膜イオンセンサーの開発にも成功した⁽¹⁹⁾。

2. 光応答性クラウンエーテルを用いる分離・分析効率の光 増幅

同君は、代表的なフォトクロミック化合物であるスピロベンゾピランにイオン認識部位としてクラウンエーテル環を導入した誘導体(クラウン化スピロベンゾピラン)を設計・合成し、その金属イオンとの錯形成反応の光制御が可能であることを発見した 20 ~ 26 。同君は、この光機能分子を用いて分離効率やイオン選択性の光増幅を実現し、光制御型の分離・分析化学を展開した 27 ~ 35 。たとえば、金属イオンの抽出 $^{-}$ 光度定量や膜輸

送分離に応用し、光照射による金属イオン抽出能の顕著な向上やイオン選択性制御を実現した。また、この光機能分子を含むミセルを用いて金属イオンセンシングを展開し³⁶⁾、環境にやさしい溶媒系での分離・分析およびその光制御の道を切り拓いた。

3. 化学修飾探針を用いる原子間力顕微鏡による単分子センシングの試み

同君は、弱い人工ホストーゲスト相互作用を化学修飾探針を備えた原子間力顕微鏡(AFM)で検討し、単分子センシングの可能性を追求した^{37)~41)}。たとえば、探針と基板をそれぞれクラウンエーテルおよびアンモニウムイオンによって化学修飾した AFM システムにおいて、クラウンエーテルとカチオンとの錯形成反応に起因する明確な付着力を認め、世界で初めて人工ホストーゲスト系錯形成反応の単一力評価に成功した。この成果は、究極の高感度分析である単分子センシングやその二次元画像化につながるものとして評価されている。

上記の木村恵一君の研究業績は、従来の分析化学に有機合成化学、光化学、高分子化学、材料化学的なセンスを持ち込み、新しい分析化学分野を開拓したものとして評価され、特に分子認識に基づくセンサー化学、光増幅型分析化学およびナノ分析化学の新展開に寄与するところが大きい。したがって、同君の業績は学会賞に十分値するものと考える。

〔熊本大学教育学部 木原壯林〕

文 献

1) Anal. Chem., **62**, 1510 ('90). 2) Anal. Sci., **12**, 67 ('96). 3) J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **95**, 91 ('79). 4) ibid., **132**, 99 ('82). 5) Anal. Chem., **56**, 2369 ('84). 6) Anal. Sci., **12**, 67 ('96). 7) J. Am. Chem. Soc., **106**, 6978 ('84). 8) Anal. Chem., **64**, 2508 ('92). 9) Sens. Actuators, **B22**, 195 ('94). 10) Anal. Chem., **67**, 2401 ('95).

11) Pure Appl. Chem., **67**, 1085 ('95). 12) Anal. Chim. Acta, **463**, 31 ('02). 13) Anal. Chem., **69**, 2379 ('97). 14) ibid., **70**, 4309 ('98). 15) ibid., **73**, 1605 ('01). 16) J. Mater. Chem., **10**, 1819 ('00). 17) Anal. Chem., **74**, 5544 ('02). 18) Anal. Sci., **20**, 1165 ('04). 19) Chem. Commun., **2005**, 5226. 20) J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1992**, 613.

21) J. Phys. Chem., **96**, 5614 ('92). 22) Anal. Chem., **71**, 2922 ('99). 23) J. Am. Chem. Soc., **122**, 5448 ('00). 24) Macromolecules, **34**, 2262 ('01). 25) J. Org. Chem., **67**, 2223 ('02). 26) Macromolecules, **37**, 1871 ('04). 27) Anal. Chem., **74**, 2522 ('02). 28) 分析化学, **52**, 419 ('03). 29) J. Am. Soc. Mass Spectr., **14**, 1110 ('03). 30) J. Am. Chem. Soc., **119**, 2062 ('97).

31) Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, 2452 ('97). 32) Anal. Chem., 77, 1999 ('05). 33) Anal. Sci., 21, 403 ('05). 34) J. Computer Aided Chem., 7, 1 ('06). 35) Bull. Chem. Soc. Jpn., 76, 225 ('03). 36) Chem. Lett., 2000, 928. 37) J. Am. Chem. Soc., 125, 4560 ('03). 38) Langmuir, 20, 3259 ('04). 39) J. Am. Chem. Soc., 127, 3026 ('05). 40) Anal. Sci., 22, 521 ('06).

41) 分析化学, 55, 369 ('06).

ぶんせき 2007 8 **409**

鈴 木 孝 治 氏

(Koji SUZUKI 慶應義塾大学理工学部教授)

1954年10月8日東京に生まれる。1977年3月慶應義塾大学工学部卒業,1982年慶應義塾大学大学院工学研究科博士課程修了(工学博士取得)。1982年慶應義塾大学理工学部助手,1988年同専任講師,1993年同助教授,1998年同教授,現在に至る。2002年4月より慶應義塾大学理工学部中央試験所所長(兼務)。1990~1992年スイス国立工科大学(ETH)客員教授。Anal.Sci.編集委員,日本分析化学会理事,Anal.Sci.特集号ゲストエディターを歴任。1989年日本分析化学会奨励賞,1997年日本化学会学術賞,2003年慶応義塾大学義塾賞,2005年日本空気清浄協会賞・技術賞,2005年日立環境賞・優良賞受賞。



【業績】

化学センシング分子およびデバイスの創製と実用化

鈴木孝治君は、「分子認識機能を有する新規分子創製から実際に役に立つ高性能化学センサーデバイスを構築する」という考え方に基づき、特定の化学物質や化学環境に感応して特性が鋭敏に変化する様々なセンシング分子の設計・合成、及びそれらを利用した化学センサーデバイスやシステムの実用化までの研究を推進してきた。それらの成果は国際的にも高く評価されており、バイオ・医療計測や環境計測に役立っている。以下に同君の主な業績を要約し、紹介する。

1. イオノホアおよびイオンセンサーの開発

イオノホア分子の設計・合成について、リチウム1)、ナトリ ウム $^{2/3)}$, カルシウム $^{4)}$, マグネシウム $^{4)}$, アンモニウム $^{5/6)}$, 銀77などのイオンに対して世界最高の選択性をもつ分子を設 計, 合成した。これらはイオンセンサー (イオン選択性電極) に実用化され、臨床検査や水質モニターなどに役立っている。 イオノホア分子では、目的とするイオンを選択的に捉える分子 構造に加えて、妨害となるイオンに対して捉えにくい構造を作 るという新たな発想から高いイオン選択性の分子を設計、合成 している。イオン選択性電極開発80~100のほか、イオン選択性 オプトードを新たな情報機能色素開発11)~14)と平行して創製 し,光ファイバー型¹⁵⁾¹⁶⁾,フィルム薄膜型^{17)~23)},光導波路 型 24 , フローリアクター型 25 ~ 27 , マイクロファイバー型 28 , 表面プラズモン測定型29)などの様々なセンサーデバイスの開 発を行った。薄膜型イオンオプトードでは、目視により明確な 変色とイオン定量を可能にする色情報分析法(デジタルカラー アナリシス)を創案している30)31)。加えて、蛍光応答型の高 選択性イオノホア分子を新たに設計, 合成し32)33), 細胞内マ グネシウムイオン濃度のイメージングが可能な分子プローブを 創製している34)~37)。

2. 表面プラズモン共鳴 (SPR) センサーの開発

SPR 現象を画像情報として検出でき、マルチチャンネル測定や流体測定などができる二次元 SPR イメージング装置および、光吸収、蛍光、電気化学、SPR 現象を 1 台の装置で計測することができる高感度光導波路型 SPR 装置を企業とともに開発し、実用化した $^{38)39}$ 。さらに、近接場光学顕微鏡のファイバープローブ作製技術を利用した SPR センサーや走査型溶液顕微鏡としての超微小光・電気化学ナノプローブを開発した $^{39)40}$ 。加えて、SPR 測定では、測定感度を増幅できる光吸収型 SPR(物理増幅法)や微粒子による感度増幅法(化学増幅法)を考案している $^{41)\sim44}$ 。

3. 質量分析プローブ (マスプローブ) の開発

質量分析 (MS) 高感度検出を行うため, あらかじめ電荷 (四級アミン) 部位を有するラベル化分子 (マスプローブ) を 創製し, 質量分析の高感度化を実現した。これまでに, カルボキシル基, アミノ基, 水酸基, カルボニル基をもつ試料および

DNA の検出を目的とするマスプローブの設計と合成を行い、高感度検出を可能とした⁴⁵⁾。タンパク質の網羅的かつ定量的な分析が可能なマスプローブを設計、合成し、これを用いて高感度イムノアッセイを実現した。このマスプローブは、光照射により切断された質量検出部位の分子量(低分子量)の強度を質量分析計で測定することにより、本来高分子量である抗原あるいは抗体の種類と量の分析が可能となるユニークな分子である⁴⁶⁾。

上記以外にもシックハウスガス検出用のホルムアルデヒド呈色試薬 47 、がん検出目的の磁気共鳴イメージング用造影剤 (MRI プローブ) 48 、1分子で複数重金属定量ができる単分子マルチセンサー 49 などがある。複数のセンサーから得られるデータをニューラルネットワーク演算処理し、ハードウェアとしての化学センサーだけでは選択的な検出が困難な試料をソフトウェアと融合してはじめて定量を可能とする次世代型センサー(スマートケミカルセンサー)を提案し 50 、人の舌感覚をもつ味覚センサーを構築している 51 。

以上,鈴木孝治君の化学センシング分子と化学センサー開発は,独創的かつ先導的な研究であり,分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔兵庫県立大学名誉教授 寺部 茂〕

文 献

1) Anal. Chem., **65**, 3404 ('93). 2) ibid., **68**, 208 ('96). 3) J. Am. Chem. Soc., **127**, 6956 ('05). 4) Anal. Chem., **67**, 324 ('95). 5) ibid., **72**, 2200 ('00). 6) ibid., **74**, 4845 ('02). 7) ibid., **68**, 4166 ('96). 8) ibid., **62**, 936 ('90). 9) Anal. Chim. Acta, **280**, 197 ('93). 10) ibid., **304**, 171 ('95).

11) Anal. Chem., **70**, 1255 ('98). 12) Anal. Chim. Acta, **373**, 271 ('98). 13) Anal. Chem., **71**, 259 ('99). 14) Anal. Chim. Acta, **482**, 19 ('03). 15) Anal. Chem., **61**, 382 ('89). 16) Anal. Chim. Acta, **237**, 155 ('90). 17) Anal. Chem., **67**, 1315 ('95). 18) ibid., **65**, 2704 ('93). 19) Sens. Act. B, **29**, 378 ('95). 20) Anal. Sci., **13**, 429 ('97).

21) Anal. Sci., 14, 127 ('98). 22) Anal. Chem., 73, 5339 ('01). 23) ibid., 79, 1237 ('07). 24) Anal. Chim. Acta, 342, 31 ('97). 25) ibid., 299, 179 ('94). 26) Anal. Sci., 10, 615 ('94). 27) Anal. Chem., 68, 3871 ('96). 28) ibid., 71, 3558 ('99). 29) ibid., 74, 6106 ('02). 30) ibid., 72, 465 ('00).

31) Anal. Chem., 74, 5766 ('02). 32) Perkin Trans. 2, 2001, 2309. 33) Angew. Chem., 114, 3131 ('02). 34) Anal. Chem., 74, 1423 ('02). 35) J. Am. Chem. Soc., 126, 16353 ('04). 36) Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res., 1744, 19 ('05). 37) J. Am. Chem. Soc., 117, 10798 ('05). 38) Biosens. Bioelectron., 17, 783 ('02). 39) Meas. Sci. Technol., 17, 3184 ('06). 40) Anal. Chem., 78, 1904 ('06).

41) Anal. Chem., **74**, 696 ('02). 42) ibid., **74**, 6323 ('02). 43) ibid., **74**, 6106 ('02). 44) Sci. Tech. Adv. Mater., **7**, 150 ('06). 45) Anal. Sci., **20**, 475 ('04). 46) Chem. Rec., **6**, 100 ('06). 47) Environ. Sci. Technol., **37**, 5695 ('03). 48) J. Am. Chem. Soc., **128**, 15090 ('06). 49) Org. Lett., **7**, 2857 ('05). 50) Anal. Chem., **76**, 5726 ('04).

51) Anal. Chem., 77, 7908 ('05).

410 ぶんせき 2007 8

中島 憲一郎 氏

(Kenichiro NAKASHIMA 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科教授)

1947 年 1 月 7 日長崎に生れる。1971 年長崎大学薬学部卒業。1973 年長崎大学大学院薬学研究科修了。同年長崎大学薬学部助手。1983 年同助教授。1996 年同教授。1999 年長崎大学大学院薬学研究科・臨床薬学独立専攻教授。2001~2005 年長崎大学薬学部長・薬学研究科長。2002 年長崎大学大学院医歯薬学総合研究科教授。1981 年薬学博士(九州大学)。1985~1986 年文部省在外研究員(米国カンザス大学)。日本分析化学会九州支部長、本部理事、日本臨床化学会九州支部長、*Biol. Pharm. Bull.* 編集委員,*Biomedical Chromatography* 編集委員等を歴任。2005 年クロマトグラフィー科学会学会賞受賞。



【業績】

蛍光及び化学発光検出高速液体クロマトグラフ法の開発と薬物の実用分析

中島憲一郎君は、分析試薬の開発から実用分析への展開に至る完結型の研究を目指して、高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法を利用した基礎及び応用研究を推進してこられた。薬物は生物活性な化合物であるが、生体の生理活性化合物と同様、生命活動に深くかかわり、時として生命にとってのリスク要因ともなる。中でも覚せい剤等の違法薬物は、そのリスクが大きく社会問題となっている。同君は、HPLC の優れた分離能と蛍光及び化学発光検出の高感度性を利用して、生物・生理活性な化合物を高感度かつ簡便に計測するため、まず蛍光及び化学発光試薬を開発し、その薬物分析への適用を図り、実用分析へと展開した。中でも、覚せい剤等の違法薬物の実用分析に力を注いでいる。これらの多くの成果は、国際的にも高く評価されている。以下に同君の主な成果を要約して紹介する。

1. 蛍光及び化学発光試薬の開発と **HPLC** への適用^{1)~18)}

1960 年代後半に非常に強い発光を生じる反応として、過シュウ酸エステル化学発光が見いだされたが、それ以降、その分析化学的な応用研究はほとんどなされていなかった。そこで同君は本反応を利用して HPLC の高感度検出化に着手した。まず、過シュウ酸エステル化学発光の効率化を図るため、基質となる蛍光物質やアリールシュウ酸エステルの合成を行い、過酸化水素をピコモルレベルで計測可能な蛍光試薬や長時間発光を可能とするアリールシュウ酸エステルを開発した。これらは、HPLC 法や FIA 法等に利用され、多くの生物・生理活性な化合物の計測法が開発された。更に、蛍光ラベル化試薬の開発を進め、アルデヒド基やアミノ基などの有用なラベル化剤を開発したが、これらの一部は市販品としても利用されている。

2. 違法薬物の HPLC 分析法の開発と実用への展開^{19)~36)}

違法薬物の乱用による事件・事故の多発,人の健康への悪影響は世界的に大きな社会問題である。同君は違法薬物の乱用による人への健康リスクを予防する上で,高感度な分析法の開発が不可欠であると考え,蛍光あるいは化学発光検出 HPLC 法の開発を進めた。乱用被疑者の尿,血液あるいは下着(汗)中の覚せい剤の高感度 HPLC 法を開発し,メタンフェタミンやその代謝物の同時定量を行って,覚せい剤摂取を証明した。また,覚せい剤は光学異性体であり,乱用される覚せい剤がほぼ d-体であるのに対し,体内で l-体を生じる医薬品が存在することから,キラル分離法を確立し,摂取薬物の区別を可能とした。一方,尿や血液は短期間の薬物摂取を証明できるのに対し、毛髪は長期間の摂取歴を証明するのに好都合な試料であ

る。同君は毛髪中の覚せい剤、合成麻薬、食欲抑制剤の超高感度な蛍光あるいは化学発光 HPLC 法を開発し、毛髪 1 本で摂取歴を推定可能とした。さらに、科捜研、麻薬取締官事務所あるいは病院などの施設との共同研究により、覚せい剤等の乱用者毛髪試料を多数分析し、長期の摂取歴を明らかにして、その高い実用性を示した。

3. 違法薬物の相互作用に関する研究37)~40)

違法薬物では、原料が混在したり、意図的に複数の化合物が混合されていたりして、予期せぬ副作用が発現することも考えられる。同君は、薬物動態学的な相互作用を調べるため、マイクロダイアリシス法を利用する分析法を検討し、いくつかの相互作用を明らかとした。マイクロダイアリシス法を利用する違法薬物の薬物動態学的相互作用の研究は少なく、今後、本研究手法が法中毒学的研究や薬理学的研究にも役立つものと期待される。

以上、中島憲一郎君の蛍光及び化学発光検出 HPLC 法の開発と薬物の実用分析に関する研究は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔共立薬科大学 金澤秀子〕

文 献

1) Analyst, 114, 1413 ('89). 2) Biomed. Chromatogr., 4, 105 ('90). 3) Analyst, 115, 1477 ('90). 4) Anal. Sci., 7, 709 ('91). 5) ibid., 7, 715 ('91). 6) J. Pharm. Biomed. Anal., 10, 979 ('92). 7) Biomed. Chromatogr., 7, 56 ('93). 8) J. Chromatogr., 619, 1 ('93). 9) J. Chromatogr. B, 661, 205 ('94). 10) Anal. Chim. Acta, 303, 103 ('95).

11) Biomed. Chromatogr., **9**, 216 ('95). 12) Chem. Pharm. Bull., **44**, 1525 ('96). 13) Anal. Sci., **12**, 807 ('96). 14) J. Liq. Chrom. & Rel. Technol., **20**, 2377 ('97). 15) Dyes & Pigm., **38**, 127 ('98). 16) J. Chromatogr. B, **724**, 189 ('99). 17) Analyst, **126**, 1963 ('01). 18) Anal. Chim. Acta, **502**, 39 ('04). 19) J. Chromatogr., **530**, 154 ('90). 20) Biomed. Chromatogr., **6**, 149 ('92).

21) J. Chromatogr. B, **695**, 251 ('97). 22) J. Chromatogr. A, **798**, 325 ('98). 23) J. Chromatogr. B, **712**, 105 ('98). 24) Analyst, **123**, 2333 ('98). 25) ibid, **124**, 493 ('99). 26) Biomed. Chromatogr., **13**, 543 ('99). 27) J. Forensic Sci., **45**, 708 ('00). 28) Biomed. Chromatogr., **14**, 293 ('00). 29) J. Liq. Chrom. & Rel. Technol., **24**, 57 ('01). 30) Biomed. Chromatogr., **15**, 457 ('01).

31) J. Chromatogr. B, **763**, 79 ('01). 32) Biomed. Chromatogr., **17**, 471 ('03). 33) Forensic Sci. Int., **146**, 39 ('04). 34) Fluorescence, **20**, 210 ('05). 35) Biomed. Chromatogr., **20**, 1380 ('06). 36) Anal. Bioanal. Chem., **387**, 1983 ('07). 37) J. Chromatogr. B, **791**, 291 ('03). 38) Eur. J. Pharm. Sci., **22**, 209 ('04). 39) J. Pharm. Biomed. Anal., **34**, 643 ('04). 40) Current Pharm. Anal., **1**, 127 ('05).

ぶんせき 2007 8 **411**