

## レポート

## 第15回IUPAC 化学熱力学国際会議 (ICCT-98) 報告

本年1月からIUPACの熱力学委員会 (I.2 Commission) の委員を仰せつかったこともあり、表記国際会議報告のお世話を、僭越ながら徂俵がすることになった。分野のバランスも考慮して、上平初穂・上松公彦・田村勝利・長野八久の4名の方々をお願いしたところ快くお引き受けいただいた。いずれの先生方もサイエンスに重きを置いた読みごたえのある報告を書いて下さった。まず初めにお礼を申し上げたい。(大阪大学 徂俵道夫)

## ICCT-98の概要：日本の評価はこれでよいのか

ICCT-98は本年7月26日～31日にポルトガル第2の都市ポルトで開催された。本年はバスコ・ダ・ガマ率いる艦隊がインド航路を発見してから500年目に当たるようで、それを記念して首都リスボンで万国博覧会EXPO'98が開催されており、心なしか華やいた雰囲気が漂っていたように感じた。ポルトはポートワインで有名な街である。ドウロ河沿いの市街地は世界文化遺産に指定されており、歴史が肌で感じられる美しい街である(写真-1)。利便性を重視して2年前に大阪で開催した新興住宅地千里とは対照的であった。会場にはポルト大学理学部の化学および物理学教室(写真-2)の講義室と隣接のタウンホール(写真-3)が当てられたが、理学部は2年前に移転してきたばかりとのこ

とで真新しい建物であった。

会議はロッキーニ講演、特別講演、一般発表で構成され、発表形式は口頭、ポスター、ラウンドテーブルであった。会議のセッションは3つの範疇(セクション、シンポジア、ワークショップ)に分類されている。それぞれの内訳は以下のものであった。

## ロッキーニ講演：

Prof. S. I. Sandler (USA), "Chemical thermodynamics of the unusual".

## 特別講演：

- (1) Prof. J. C. G. Calado (Portugal), "The building up of phase diagrams".
- (2) Prof. J. A. R. Renuncio (Spain), "Calorimetry in the near-critical and supercritical regions. Nitrous oxide + hydrocarbon mixtures".
- (3) Dr. K. P. Murphy (USA), "Structural energetics of protease inhibition".
- (4) Prof. R. D. Weir (Canada), "Thermophysics of advanced engineering materials".
- (5) Prof. M. A. C. Stuart (The Netherlands), "Polymer brushes and small colloidal objects".
- (6) Dr. P. A. G. O'Hare (USA), "Thermochemistry of silicon-containing materials".

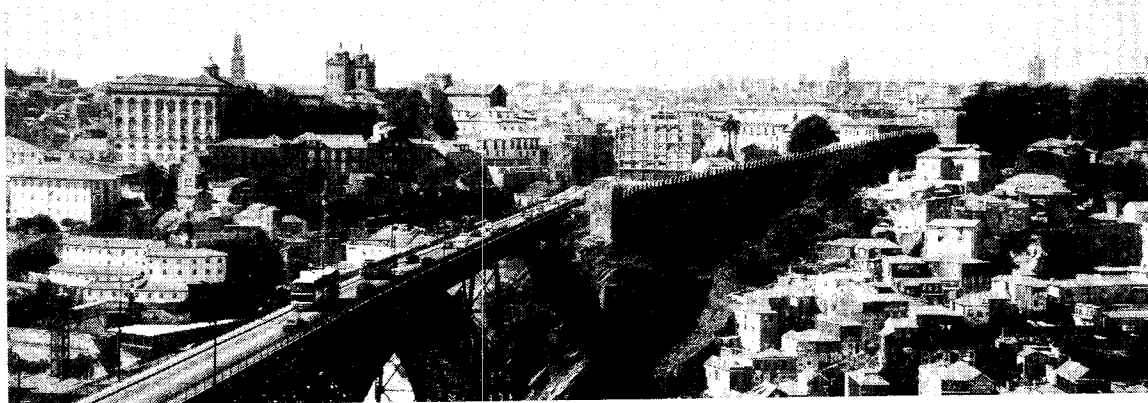


写真-1 世界文化遺産に指定されているドウロ河沿いの美しい街ポルト

(7) Dr. G. Jackson (UK), "A molecular approach to complex fluids, liquid crystals and polymers".

セッション：

発表件数を末尾に [口頭+ポスター=合計] の形で示した。

- (1) Phase equilibria, equations of state, fluids and statistical thermodynamics. [28+46=74]
- (2) Electrolytes and non-electrolyte solutions. [22+38=60]
- (3) Biothermodynamics, including pharmaceutical and medical applications [13+11=24]
- (4) Materials (Organic, inorganic, ceramics, metals, alloys, etc.) [15+25=40]
- (5) Organized solutions (Micelles, colloids, etc.) [5+7=12]
- (6) Thermochemistry-Molecular energetics [15+34=49]
- (7) Theoretical simulation methods [5+10=15]

シンポジア (2と3は欠番)：

- (1) Supercritical extraction [4+3=7]
- (4) Environment and pollution [1+6=7]

ワークショップ：

- (1) Advanced materials [3+5=8]
- (2) Vapor-liquid equilibria and related properties in binary and ternary mixtures of ethers, alkanes and alcohols [10+11=21]

参加者は40カ国から約370名であり、前回の大阪の6割であった。この内約2割が大学院生とのことだが、確かにポルトガル、スペインの学生が多く目についた。10名以上が参加した国名と人数は多い順に、ポルトガル(65)、スペイン(52)、日本(32)、フランス(19)、ポーランド(17)、英国(16)、ドイツ(15)、ブラジル(13)、チェコ(12)、米国(11)、イタリア(10)、ロシア(10)である。参加費援助が無

かったので、中国、インド、韓国などのアジアからの参加者は、日本を除き、残念ながら皆無であった。2004年の会議開催を希望している中国からは、代表者すら参加していなかった。これではI.2委員会での賛意を得るのも大変だと感じた。

ポルトガルやスペインは開催地という特殊事情があるので例外として、遠い日本からきわだって多い32名もの参加者があることに組織委員長のRibeiro da Silva教授も驚き、お目にかかるなり報告を受けた。ポルトガルが珍しいから参加したとか、前回の開催地が日本だったので会議に親近感を覚えたなどの理由も無いとは言えないが、私は日本における熱測定・熱分析の層の厚さのためだと確信する。一国でこれほど多くの会員を擁した熱関係の学会は他国には見られない。日本化学会編「第4版実験化学講座：4熱・圧力」(丸善、1992)や日本熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」(丸善、1998)のような見事な出版物を一つの国で出せる執筆層の充実ぶりは、他国にあるだろうか。

しかし残念ながら、会議での日本の役割や評価はあきれるほど低いものであった。日本の実力を考えれば、特別講演者や座長が何名かいてもよさそうだが、いずれも皆無であった。ICCT-98の直前に参加したストラズブルでの液晶国際会議では、130名の日本人が参加し、おおいに活躍の場を与えられていたことを思えば、ICCT-98での日本の有り様はまさに異様である。このようになってしまった事態を抜け出すには、若い研究者が次々と会議に参加し、ここに日本人ありとアピールすることしか無いであろう。会議の常連になる必要は決してないが、立派な研究成果が得られたときには、進んで国際舞台に出ることである。幸いなことに、平成11年度からは科研費の外国旅費の使用についての制限が撤廃されることになった。若者が国際会議に出席する際の最大のネックであった旅費の問題が、大幅に



写真-2 ポルト大学理学部物理学科棟

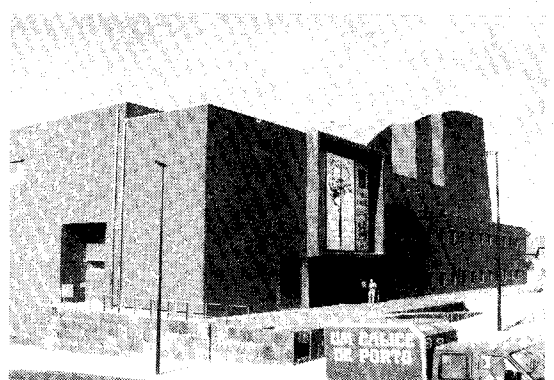


写真-3 特別講演の会場となったタウンホール

改善されることを歎びたい。さらに申せば、私共のような年配組は、若者を進んで推挙できる度量を持つことが大切だと痛感した。

会議に先立って開催されたI.2熱力学委員会に初めて出席した。1日目は朝から夕方まで、2日目は午前中全部が使われ、実にさまざまな議題が討議されたのには正直なところ驚いた。やはりIUPACの重みであろう。

(大阪大学 徂徠道夫)

### バラエティーに富んだ生物熱力学分野

以前にIUPACの化学熱力学国際会議に感じていた危惧は、若い発表者が少なく、年輩者が多いということだった。前回の大阪会議では、若い研究者の参加を増やすことに組織委員会が留意した。そのせいか、今回の国際会議では、若い発表者と参加者が前より多くなったように感じた。

会議の運営は大変おおらかで、翌日の行事予定や、会場からホテルまでのバス路線や停留所の名前を登録デスクで聞いても分からなかったり、なんとものんびりした感じを受けた。パンケットの帰りのバスがホテルの前には止まらず、最寄りの広場から、深夜、ホテルまで歩く冒険も経験した。しかし、全体的には組織委員会の熱意と努力によって会が運営された。

生物熱力学に関するSection 3のPlenary lectureはK. P. Murphy博士によって"Structural Energetics of Protease Inhibition"と題して行われた。Murphy博士は、タンパク質分解酵素エラスターゼとその阻害物質OMTKY3 (Turkey ovomucoid third domain)との結合を例にして、タンパク質間相互作用のエネルギーが何によって決定され、影響されるかを明らかにした。種々の環境条件 (pH, 温度など) で、滴定型カロリメトリーによって測定した熱力学関数と、立体構造に基づいた計算から得た熱力学関数との一致は見事なものであった。この結果は、結合を引き起こす因子の理解には立体構造のみでなく、熱測定が如何に重要であるかを実証している。

今回のこのセッションの発表件数は、口頭とポスター発表を併せて24件であり、前回(大阪)の約50件、前々回(フランス)の65件に比較して1/2~1/3と少なかった。その中、ヨーロッパの7ヶ国からの発表が主催国ポルトガルを含めて14件であったのに対して日本からは7件の発表があり、ずば抜けて多かった。発表の内容はこのセッションがカバーする分野の広さを反映して、大変バラエティーに富んだものであった。

モデルペプチドの水溶液中の熱容量測定から、変性状態の蛋白質の熱容量を論じたもの、ファージ由来のDNAとタンパク質のDSC、塩基対の相互作用の等温カロリメトリー

による測定、グリセロール-水混合系中でのシクロデキストリン (CD) とアルコールとのコンプレックス形成、TG-DTAを用いた食品中の水の活量。測定法については、分光学との同時測定ができる等温カロリメトリーによるバクテリアの成長の解析 (Wadsö 教授)、等温マイクロカロリメトリーを薬剤の compatibility、結晶化度とポリモルフィズムの研究に応用したもの、時定数の長い反応を測定する工夫 (Beezer 教授) など。その他に某老教授による哲学的な発表もあった。

日本からの発表は、蛋白質結晶の低温でのガラス転移 (阪大、宮崎裕司氏)、リゾチームの熱変性温度より低温での転移 (群馬大、滝沢俊治氏)、時間分解X線小角散乱の定速昇温測定によるニワトリリゾチームの構造転移の濃度依存性 (群馬大、平井光博氏)、転写制御蛋白質のDNA結合ドメインのアミノ酸置換と熱安定性の関係 (理研、上平初穂)、膜タンパク質の熱変性 (生命研、石村美雪氏)、DPPC-水系のサブゲル相の水分子挙動 (岡山理大、児玉美智子氏)、脂質 (PE) のラメラ間水のDSC、X線小角散乱、<sup>2</sup>H-NMR (岡山理大、青木宏之氏) であった。

今回の国際会議は、今後のこの部門の熱力学の方向性を示すよりは、研究発表のバラエティーの広さを感じたが、あらゆる分野で、水との関係・相互作用を考慮した発表が多かったことが印象に残った。

(理化学研究所 上平初穂)

### 実り多かった相平衡の分野

今回のポルトでの化学熱力学会議では、相平衡に関するSection 1が月曜~水曜にあり、気液平衡に関するWorkshop 2が木曜と金曜にあったので、木曜の午後ポルトの中心街を散歩したのを除いて、この二つの会場を中心に極めてまじめに出席した。

今回の会議での口頭発表では、OHPがカラフルになったことに目を奪われた。ワードのパワーポイントなどのソフトを利用したものと思うが、情報量が豊かで、非常に説得力があった。2年前の大阪での会議の折に、セッションチェアの人にカナダからメールが入り、オーラルにしてもらわないと渡航費の援助がもらえないので是非オーラルにして欲しいと頼んできた大学院生は、今回もオーラルで発表し、すばらしいOHPを作っていた。私も、9月初めにソウルで開かれたアジア熱物性会議で発表する私の研究室の学生にポルトでの話をして、OHPの多色化を強要し、オーラルでの発表に利用させた。

ロッシーニ講演のS. I. Sandler教授は、混合流体の状態方程式におけるWong-Sandler混合則の提唱者として化学工学では著名だが、今回の講演では、木星の大気の話から始

められ、環境問題解決の道具としての熱力学の役割などに触れられ、混合則についての話をされるなど、Sandler教授の哲学と研究業績の概要を理解できたような気がした。

Section 1では、Delft工科大学のT. de Loos教授とC. Peters教授の高圧相平衡の話は、Delftで実施されている研究の進展状況を知ることができ興味深いものであった。Uppsala大学のS. Saxena教授の講演は地球深部での相平衡の話であり、石炭ガス化プラントなどで繰り返されている反応と対比させ、合点がいくものであった。Nova de Lisboa大学のA. Aguiar-Ricardo博士は臨界点の決定をメニスカス消滅法ではなく、音速測定から求めるべきであると主張していた。

超臨界抽出に関するSymposia 1のラウンドテーブルは、火曜日の夕刻講義室を会場として開かれ、期待して出席したが、G. Schneider教授、Peters教授らによる超臨界流体工学に関するNATOサマースクールの報告に終始し、正直得るものが少ない感じであった。

Workshop 2はIUPACのプロジェクトの成果報告会であり、実りの多い講演会であった。わが国からも日大生産工学部の日秋俊彦助教授などが参加し、多くの成果をあげ、国際協力の実を示したことが理解できた。Canterbury大学のK. Marsh教授による展望報告は秀逸で、どの系も気液平衡のデータは多いが、他の物性の測定が少なかったことが報告された。過剰モル体積や過剰モルエンタルピー（混合熱）の測定、特にそれらの温度・圧力依存性に関する実測の必要性が認識できた。このプロジェクトに参加した各研究者の研究成果は、*Fluid Phase Equilibria*の特別号に収録される予定だそうである。

(慶應義塾大学 上松公彦)

### わが国の水溶液系と対照をなす有機溶媒系の研究

世界遺産に指定されたオポルトを町の中心部に持つ、というよりポートワインの、と言った方がわかりやすい、ポルトで開かれたICCT-98で私の興味のある溶液関係であるSection 2は第3日目からであった。また、私の発表するWorkshop 2（エーテル・アルカン・アルコールを含む二成分・三成分溶液の気液平衡および関連物性）も会期の後半4・5日目であった。

日本の溶液化学関係の学会では圧倒的に水溶液系、しかも、反応系が多く、有機溶媒系で、非反応系は殆ど見られないのであるが、ICCTでは、非反応系の有機溶媒の二成分あるいは三成分溶液を扱っているものが半分以上を占めていた。溶液関係はSection 2だけでなく、Workshop 2や、構造化溶液（ミセル、コロイドなど）を扱ったSection 5を含めると、発表件数の25%を越えている大きなセッション

である。本年の熱測定討論会では、溶液は一つのセッションとして認められなくなったようであるが残念である。熱測定学会もミセル・コロイドを含め、水溶液を扱う研究者を取り込まなければと思う。

Section 5は初日に行なわれたにもかかわらず、Section 1の状態方程式に関する講演を聞いて、聞き逃してしまったが、今回、溶液関係で私が気づいたことは、group contribution theory関係、UNIFAC、DISQUAC（注1）の取り扱いが日本に比べ目立って多いと思われることと、ここ数年の傾向として温度変化だけでなく圧力変化を取り扱っていくことが今後の溶液の方向かなと思われたことである。その究極としてsupercritical solutionの溶液物性がある。今回、Symposia 1: Supercritical Extractionは件数が少ないせいか私には気がつかないうちに終わっていた。（今までは、298.15 K, 1 atmだけを測ってればよかった？）group contribution theoryにも異性体を区別できない（branched, functional groupの位置の違いなど）など、不十分な所もあるが、ある程度の成果を挙げている。日本ではgroup contribution theoryは軽視されているようである。正統な溶液論として日本人にはなじまないのかもしれない。しかし、実験屋としては、純理論的な溶液論も重要であるが、こういう経験的な計算も必要である。

ポートワインの製法や種類、特に甘いポートワイン（トウニイ）は何を食べながら飲むとよいのか。思いがけない勉強もさせてもらった5日間であった。

(大阪市立大学 田村勝利)

### 分子エネルギー論の重要性と環境化学への応用

7月14日から24日まで同じくポルトガルにて開かれた「安定分子と反応中間体のエネルギー論」についての長い会議に出席した後、ポルトに移動しICCT-98に参加した。3週間もポルトガルを楽しめたおかげで、長年慣れ親しんだはずの日本の蒸し暑さに帰国後大変苦しめられる羽目になった。

さて、ICCT-98をお世話いただいたポルト大学のM. A. V. Ribeiro da Silva教授グループは燃焼熱測定で活躍する数少ないグループの一つであり、Molecular Energeticsの

（注1）UNIFAC (Universal fugacity and activity calculationの略) およびUNIQUAC (Universal quasi-chemicalの略) は、共にgroup contributionを計算して、溶液の熱力学量を予測するための理論。group contributionのparameterを色々なhomologの溶液を測定して求め、その値が測定した系にあてはまるかを計算してparameterを改良していく。

セッションの発表件数も多く、同じ燃焼熱測定に関わる私にとってICCT-98は楽しみの多い会議であった。Molecular Energeticsでは当然彼のグループの発表が大きい比重を占めた。実際、彼のグループはマイクロ燃焼熱測定装置1台を含む7台の燃焼熱測定装置を保有し、たくさんの学生が日夜燃焼熱測定を楽しんでいる(?)世界最大の燃焼熱測定グループであることは間違いない。同教授の関心事は一貫してヘテロ環の置換基効果にある。より多くの化学結合についてBensonのグループパラメータを提供することは必要な仕事ではあるし、決めるべきグループパラメータは無限にあるが、若い人たちにとっては退屈なことであろう。

私が Molecular Energetics 関連で注目した発表は、P. A. G. O'Hare 博士 (NIST) のフッ素燃焼熱測定によるけい素化合物の結合論 (Plenary Lecture) である。たった一つの標準生成エンタルピーを得るために費やされる労力の膨大さと、その値を信頼できるものにするために如何に徹底的な化学分析がなされるかを知るならば、一つ一つの標準生成エンタルピーの値が芸術作品のように見えてくる。J. F. Liebman 博士 (University of Maryland) はこれらの結

果をもとに、14族と16族からなる単純な無機化合物の多重結合エネルギーに非常に簡単な規則が存在することを明らかにした。無機化合物の化学結合論にとって不可欠であるフッ素燃焼熱測定がP. A. G. O'Hare 博士と共同研究者のI. Tomasziewicz 博士 (Polish Academy) だけによっていることは化学全体にとって深刻な問題ではなからうか。

Molecular Energeticsのセッションで水銀(II)ビスチオラートの関与する反応がG. G. Hoffmann 博士 (German Petroleum Institute) らにより取り上げられたのは大変に良かった。純粹に環境化学の立場からの発表であったが、一連の水銀化合物の化学結合論の重要性を知らしめる内容であった。今後のこのセッションの持ち方について、一つの示唆をあたえるものであろう。残念ながら世界的に見れば環境問題についての研究者自身の意識はまだ不十分であることが分かるのも、国際会議の一つの意味であろうか。開催地ポルトにおいてさえ、ポルトガルの環境関連法が未整備であるため、実験室の有害廃液が下水に垂れ流されていることを知った。

(大阪大学 長野八久)