

【2013 年度学会賞等選考結果報告】

〔学会賞〕



受賞者名：城所 俊一 氏（長岡技術科学大学・教授）
業績題目：タンパク質の熱力学的安定性と分子機能の精密熱量測定
Precise Calorimetry for Thermodynamic Stability and Molecular Function of Proteins

タンパク質分子は、特定の立体構造を形成し、特定の物質と結合し特定の化学反応の触媒としての機能を発現する。しかし、立体構造の安定化機構や分子機能発現機構には未解明の部分が残されている。城所俊一氏は、タンパク質の立体構造安定性や分子機能を熱力学的に記述することを目指して、以下のような成果を上げてきた。

城所氏は、示差走査熱量測定（DSC）で得られる熱容量の温度関数を用いた熱力学的解析法の開発に取り組んできた。タンパク質の立体構造転移の熱力学的解析法を開発し、2状態解析から多状態解析、解離・会合過程を含む多状態解析法を完成させた。この方法を用いて様々なタンパク質の立体構造転移を解析することで、DSC がタンパク質の熱力学的安定性の精密評価法として最も有効な方法であることを実証した。

また、等温滴定熱量測定法（ITC）を用いて溶媒組成を変化させることでエンタルピー変化が直接測定できることに注目し、タンパク質のエンタルピーを pH の関数として測定・解析する測定法「等温酸滴定熱量測定法」を開発し、これまで測定が困難であったエンタルピー変化の小さな構造転移の熱量測定を可能にした。さらに、圧力摂動熱量測定法により得られるタンパク質の根膨張係数の温度関数と DSC から得た熱容量関数とを用いることで、タンパク質の多状態転移に伴う部分分子体積の多状態解析法を完成した。

さらに、タンパク質の分子機能に関して、ITC の動的な測定原理を利用することにより、酵素の触媒作用によって進行する化学反応速度を時間の関数として評価できることを示し、ミカエリス・メンテンの速度式でタンパク質分解酵素の酵素活性パラメータを決定する方法を開発した。この方法を、酵素反応とそれに付随する非酵素的反応とを区別して評価する方法に発展させた。これらの分子機能の精密評価が、タンパク質の分子設計の最も重要な手法であることを指摘し、「物理的摂動法」として提唱するとともに、触媒機能を高めたタンパク質分解酵素の創成に成功した。

以上のように城所氏は、DSC を用いたタンパク質の多状態転移の解析法と ITC による酵素反応測定法を提案し、タンパク質の熱測定に貢献した。よって城所俊一氏の業績は日本熱測定学会賞に値するものと認められた。

〔学会賞〕



受賞者名：戸田 昭彦 氏（広島大学・教授）
業績題目：熱測定による状態遷移過程のキネティクス解析手法の開発
Development of New Analysis Methods in Thermal Transition Kinetics

高分子の結晶化や融解は材料の物理的性質に影響するため重要な熱的現象で古くから議論が行われてきた。高分子結晶は準安定で、その融解温度域では融解と再結晶化や再組織化が同時進行し、吸熱・発熱過程が入り乱れた複雑なキネティクスを示すため、現象の理解は結晶化に比べて遅れていた。

戸田明彦氏は、1次相転移キネティクスが過冷却度や過加熱度に強く依存することに着目し、周期的温度変調が転移速度の周期的応答を引き起こし、実効的な動的熱容量にそのキネティクスが現れるとの解釈に基づき、結晶化、融解、固相転移、化学反応における実効動的熱容量の振る舞いの定量的な解釈に成功した。

特に高分子結晶の融解過程では各キネティクスの特性時間の違いを利用して、実効動的熱容量に現れる応答を分離し、融解キネティクスの過加熱度依存性を多くの高分子で検討した。高分子によって、融解速度係数が線形の過加熱度依存性を示すものや、指数関数的な依存性を示すものがあることを見出した。前者は熱拡散によって律速された融解キネティクスを、後者はこれまで考慮されていない活性化障壁の存在を意味し、高分子結晶に特異的な融解キネティクスである。戸田氏は、準安定状態にある高分子結晶の融解は平衡融点以下の温度で起こり、再結晶化・再組織化との競合下で進行するため、このような活性化障壁を持つ特異なキネティクスが起こると提案した。

さらに、定速昇温による融解過程キネティクスを解析し、融解ピーク温度が昇温速度のべき乗に依存することを示した。これにより、過加熱によるピークシフト量を定量的に評価することが可能になり、昇温速度を 0 に外挿した温度をその高分子の融点として決定できることとなった。結晶性高分子の融点決定法の標準的な手法を提案したことは大きな功績である。

以上のように戸田氏は、結晶化、融解などの一次相転移や化学反応のキネティクスについて、温度変調 DSC 法、定速 DSC 法、超高速 DSC 法による測定結果の新たな解析手法を提案し、その有効性を明らかにした。特に、従来法では定量的な解析が困難であった結晶性高分子の融解過程に代表される広い移転点分布を持つ複雑な系のキネティクスについて、定量的な評価が可能であることを明らかにした。よって戸田明彦氏の業績は日本熱測定学会賞に値するものと認められた。

[奨励賞]



受賞者名：清水 由隆 氏（産業技術総合研究所・主任研究員）
 業績題目：標準化のための熱的研究とそのイオン液体への応用
Calorimetric Studies for Standardization and Their Application to Ionic Liquids

熱測定のための標準物質、特に熱分析の認証標準物質は正確な測定を行うために必要である。清水由隆氏は、熱測定を利用した認証標準物質開発とイオン液体の標準化ならびに熱的研究の分野で成果を収めている。

日本では計量法トレーサビリティ制度によって、国家標準までの計量計測トレーサビリティが保証された標準物質が供給されている。清水氏は断熱型熱量計や DSC を用いた純度測定を行うと共に認証標準物質の開発手順を構築した。現在、この方法で開発された高純度有機標準物質 28 品目が認証され供給されている。とくに、清水氏は、ほとんど手に入らない状態が続いていた DSC の低温域での認証標準物質としてシクロヘキサンを開発した。この標準物質を用いて本会のメンバーによるラウンドロビンテストが行われ、その成果は論文として広く公開されている。今後、この標準物質を用いて低温域での測定精度の向上が期待されている。

イオン液体は塩でありながら室温で液体でありまた高温でも蒸気圧が低い物質で、様々な分野での応用が期待されている。しかし、イオン液体の物性は文献でもばらつきが見られ、データの信頼性が乏しかった。このため、国際純正・応用化学連合は「イオン液体の熱力学および輸送特性の標準化」を図るプロジェクトを実施した。清水氏はこのプロジェクトに参加し、共通試料の熱容量データを報告した。測定した熱力学諸量は米国 National Institute of Standards and Technology の Ionic Liquid Database に登録されている。

イオン液体は工業的な期待が大きい反面、物性の理解が余り進んでおらず、たとえば低融点の起源すら不明であった。清水氏は代表的なイオン液体である 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホニルアミド $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の断熱型熱量計を用いた熱容量測定を行い、熱力学諸量のアルキル鎖長依存性から、短鎖長の $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の低融点化の主要因が結晶相の低エントロピーにあることを明らかにした。

以上のように清水氏は、「標準化」と「熱測定」をキーワードとして、標準物質開発や精密な熱力学データの提供などを行い、測定結果の信頼性確保に向けた研究を行うと共に、培った熱力学諸量の測定能力をイオン液体に応用し、イオン液体の結晶相の特異性を指摘するという学問的成果を上げてきた。よって清水由隆氏の業績は日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。