

学会賞

澤田正實氏 (大阪大学助教授, 理学博士)



〔業績〕 キラル認識マスマスペクトロメトリーの開拓と応用についての研究

澤田正實氏は1964年大阪大学理学部高分子学科を卒業、1966年大阪大学大学院理学研究科修士課程(有機化学専攻)を終了、博士課程在学中の1968年同学助手(産業科学研究所)奉職のため同課程を中退、1972年に大阪大学より理学博士の学位を授与され、1982年より大阪大学助教授として産業科学研究所材料解析センターに所属している。以来、同氏は材料解析センターのソフト、ハード両面における活性化と種々の機器分析法の実践的啓蒙に組織をあげて不断の努力を傾けられ、サービス業務のみならず先導的研究を継続されてきたことは学内外を問わず広く知られている。

特筆すべきは、微量で迅速に分子量や会合体関連イオンの情報が得られる質量分析法の最大の特徴を活かしつつ、それまでは容易でないとされていた質量分析法を用いるキラリティーの問題に黎明期の1988年頃から現在まで継続して取り組まれ、定量的扱いを含めて成果を impact factor の高い雑誌に着々と公表されてきたことである。エナンチオメリックな関係をジアステレオメリックな関係に移してキラル識別を達成する有機化学の手法、ホスト-ゲスト相互作用に基づく会合体形成、FABイオン化によるマトリックス条件下の会合体イオン生成、同位体標識によるジアステレオマー相互の質量数識別、標識・非標識エナンチオマーから構成される等モルホスト/ゲストベア試薬を用いる競争的会合イオン形成、などの概念を駆使・創案・融合して研究は進展してきた。

キラル認識マスマスペクトロメトリー研究の初期には、アキラルな基準ホスト共存下での競争的なホスト-ゲスト会合体イオンの相対ピーク強度比を指標とする「相対ピーク強度(RPI)法」を提案し、基準ホストを介して複数枚のマスマスペクトル上にエナンチオマー相互のキラリティーの違いを描き出すことに成功した。本質的にアキラルな方法論である質量分析法のハンディーをRPI法で克服したことは注目し、以後海外でもキラル認識に関する定量データ獲得の方法論となった。中期では、同位体標識法を効果的に利用して会合イオン生成時の3成分競争系を巧みに設定することにより、1枚のマスマスペクトルからキラル識別を達成しうる簡便かつ直接的な「エナンチオマー標識(EL)-ゲスト法」を提案した。本法は実験の単純さと得られる指標の明解さから一挙に広く知られることになった。この新しい方法論を駆使して、人工のキラルクラウンエーテルや天然の糖、抗生物質などのホスト化合物の各種アミノ酸、アミンゲストに対するキラル認識能の定量データを次々に報告し、NMR法やUV法で得られるキラル認識能との対応関係を明らかにした。これにより、気相イオン検出法を用いて、液相中のキラル認識化学の進歩に大いに貢献した。後期にはさらに「エナンチオマー標識(EL)-ホスト法」を提案し、エナンチオメリックな関係にある標識・非標識ホストベア化合物(試薬)を巧みに設計・合成し、4成分競争系を用いて、光学純度未知の合成アミン類やアミノ酸エステル類の光学純度を決定することに成功した。ごく最近では、キラルカルボン酸類に対するキラル認識能検出に研究対象が拡がってきている。

同氏のアプローチの底流にあるのは、同氏の初期の著名な研究成果となっている湯川-都野式で知られる直線自由エネルギー関係に関する研究での定量的扱いのノウハウであると推察される。液相との違いはあっても実験研究で培われた測定精度向上の精神とともに、気相イオン化の本質に迫る実験データの緻密な解釈は氏独自のものである。

日本質量分析学会誌にはキラル識別の総説のほか、原著論文としてアミノ糖の相互識別例、イオン化法の比較により固体マトリックス条件下でのキラル識別の適用限界が見いだされたことなど、最新の成果を英文のみならず一部を邦文でも発表するなど、学会員への啓蒙にも氏のきめ細かな配慮が払われている。

同氏の業績は国内のみならず海外においてもまた広く知られている。Mass Spectrometry Rev. に総説を発表したほか、Org. Mass Spectrom. の Silver Jubilee 特集号、Int. J. Mass Spectrom. の Molecular Recognition 特集号に Invited Contributor として寄稿している。さらに、2000年8月の15th IMSCでの招待講演

で R. G. Cooks (当時国際質量分析学会会長) をして Prof. Sawada の pioneering work と言わしめた例を引用するまでもなく (本学会誌 2000 年 5 号の紹介記事参照), マススペクトロメトリーによる光学純度決定の取り組みは世界の流行の最先端の様相を呈しつつあり, 同氏が中心となってその端緒を拓いた業績は高く評価される。2001 年からは *European Journal of Mass Spectrometry* の Editor in Japan を担当している。

同氏は会員として学会, 討論会で毎年活発に研究発表を行ってきたほか, 1997 年度から 2000 年度まで 2 期継続して学会委員を勤め, 1999 年には質量分析総合討論会を主催し, 前年総合討論会と改称された事業を名実ともに充実させ, 次年度に引き継ぐなど, 学会の発展にも寄与している。

以上のように, 同氏はキラル認識マススペクトロメトリーの開拓にいち早く取り組み, 新しい方法論を次々と提案し, マススペクトロメトリーによるキラル認識化学という新局面を開いた点で, 国の内外で高く評価されている。同氏の卓越した業績はまさに日本質量分析学会学会賞にふさわしいものとしてここに認められた。

主要文献リスト

- 1) M. Sawada, L. Ouyang, Y. Takai, H. Yamada, and T. Hanafusa, Complexation between Saccharide and Ammonium Ion in Gas Phase. Regarding Stereochemical Effects of Methoxy Groups at Permethylated Monosaccharides on Stabilities of the Cluster Ions in FAB Mass Spectrometry. *Chem. Lett.*, 1743-1746 (1989).
- 2) M. Sawada, L. Ouyang, Y. Takai, H. Yamada, T. Hanafusa, T. Kinoshita, and T. Mochizuki, Complexation between Monosaccharide and Potassium Ion in Gas Phase: A Correlation between Relative FABMS Peak-Intensities and Gas Phase Stabilities of the Cluster Ions. *Chem. Lett.*, 1361-1364 (1990).
- 3) M. Sawada, L. Ouyang, Y. Takai, H. Yamada, M. Shizuma, T. Kinoshita, T. Mochizuki, and T. Hanafusa, 1 : 1 Adduct Ion Formation of Permethylated Mono-saccharides with Organic Cations on FAB Mass Spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1243-1252 (1991).
- 4) Y. Takai, M. Shizuma, Y. Okumura, Y. Hidaka, T. Hanafusa, S. Takahashi, and M. Sawada, An Ordering of Complexation Abilities for a Series of Permethylated Aldopyranoses with Metal Cations in Solution: ¹H-NMR Relaxation Probes. *Chem. Lett.*, 1451-1454 (1991).
- 5) M. Sawada, M. Shizuma, Y. Takai, H. Yamada, T. Kaneda, and T. Hanafusa, Enantioselectivity in FAB Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4405-4406 (1992).
- 6) M. Sawada, M. Shizuma, Y. Takai, H. Yamada, T. Tanaka, Y. Okumura, Y. Hidaka, T. Hanafusa, and S. Takahashi, 1 : 1 Adduct Ion Formation of Simple Carbohydrates in FAB Mass Spectrometry: Comparison among *O*-Acetyl, *N*-Butyl, and *O*-Methyl Modifications. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1275-1279 (1992).
- 7) M. Sawada, Y. Okumura, M. Shizuma, Y. Takai, Y. Hidaka, H. Yamada, T. Tanaka, T. Kaneda, K. Hirose, S. Misumi, and S. Takahashi, Enantioselective Complexation of Carbohydrate and Crown Ether Hosts with Organic Ammonium Ion Guests in FAB Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 7381-7388 (1993).
- 8) M. Sawada, Y. Okumura, H. Yamada, Y. Takai, S. Takahashi, T. Kaneda, K. Hirose, and S. Misumi, Cross Chiral Examinations of Molecular Enantioselective Recognition by FAB Mass Spectrometry: Host-Guest Complexations between Chiral Crown Ethers and Chiral Organic Ammonium Ions. *Org. Mass Spectrom.*, 28, 1525-1528 (1993).
- 9) M. Sawada, Chiral Mass Spectrometry. "Biological Mass Spectrometry: Present and Future," ed. by T. Matsuo, Y. Seyama, R. M. Caprioli, and M. L. Gross, Wiley, New York, Chapter 3.19, pp. 639-646 (1994).
- 10) Y. Takai, Y. Okumura, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi, M. Shiro, M. Kawamura, and T.

- Uchiyama, Binding Characteristics of a New Host Family of Cyclic Oligosaccharides from Inulin: Permethylated Cycloinulohexaose and Cycloinuloheptaose. *J. Org. Chem.*, **59**, 2967–2975 (1994).
- 11) M. Sawada, Y. Okumura, Y. Takai, M. Mishima, and Y. Tsuno, Trimethylsilyl Cation Affinities of Permethylated Monosaccharides and Simple Crown Ethers in the Gas Phase Using ICR Mass Spectrometry. Interconnections with FAB Ionization Mechanisms. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 225–235 (1994).
 - 12) M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, T. Kaneda, K. Kamada, T. Mizooku, K. Hirose, Y. Tobe, and K. Naemura, Chiral Recognition in Molecular Complexation for the Crown Ether–Amino Ester System. A Facile FAB Mass Spectrometric Approach. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2497–2498 (1994).
 - 13) M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, S. Hirayama, T. Kaneda, T. Tanaka, K. Kamada, T. Mizooku, S. Takeuchi, K. Ueno, K. Hirose, Y. Tobe, and K. Naemura, Chiral Recognition in Host–Guest Complexation Determined by the Enantiomer-Labeled Guest Method Using Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7726–7736 (1995).
 - 14) M. Sawada, Y. Takai, T. Kaneda, R. Arakawa, M. Okamoto, H. Doe, T. Matsuo, K. Naemura, K. Hirose, and Y. Tobe, Chiral Molecular Recognition in Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Chem. Commun.*, 1735–1736 (1996).
 - 15) 澤田正實, FAB マススペクトロメトリーを用いるキラル分子認識の研究. 質量分析, **45**, 439–458 (1997).
 - 16) M. Sawada, Chiral Recognition Detected by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, **16**, 73–90 (1997).
 - 17) M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, J. Nishida, T. Kaneda, R. Arakawa, M. Okamoto, K. Hirose, T. Tanaka, and K. Naemura, Chiral Amino Acid Recognition Detected by Electrospray Ionization and Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry Coupled with the Enantiomer-Labeled Guest Method. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 701–710 (1998).
 - 18) M. Sawada, M. Shizuma, Y. Takai, H. Adachi, T. Takeda, and T. Uchiyama, Measurement of Chiral Amino Acid Discrimination by Cyclic Oligosaccharides: a Direct FAB Mass Spectrometric Approach. *Chem. Commun.*, 1453–1454 (1998).
 - 19) M. Sawada, H. Yamaoka, Y. Takai, Y. Kawai, H. Yamada, T. Azuma, T. Fujioka, and T. Tanaka, Determination of Enantiomeric Excess for Amino Acid Ester Salts Using FAB Mass Spectrometry. *Chem. Commun.*, 1569–1570 (1998).
 - 20) M. Sawada, H. Yamaoka, Y. Takai, Y. Kawai, H. Yamada, T. Azuma, T. Fujioka, and T. Tanaka, Determination of Enantiomeric Excess for Organic Primary Amine Compounds by Chiral Recognition FAB Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, **193**, 123–130 (1999).
 - 21) M. Sawada, M. Harada, Y. Takai, K. Nakano, M. Kuroda, and R. Arakawa, Measurement of Chiral Recognition Properties of Crown Ethers using Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 141–144 (2000).
 - 22) 澤田正實, 西脇 剛, 山岡寛史, 山田 等, 高井嘉雄, 荒川隆一, アミノ糖類の立体異性体識別: エナンチオマー標識ホスト法を用いるキラル認識 FAB マススペクトロメトリー. 質量分析, **48**, 231–237 (2000).
 - 23) 澤田正實, 萩田耕司, 今村浩之, 田淵啓之, 淀谷真也, 梅田真記, 高井嘉雄, 山田 等, 山岡寛史, 広瀬敬治, 戸部義人, 田中壽一, 高橋成年, 有機アミン塩類に対するクラウンエーテル類のキラル認識能: エナンチオマー標識ゲスト法を用いる FAB マススペクトロメトリー. 質量分析, **48**, 323–332 (2000).
 - 24) M. Sawada, Y. Yamauchi, M. Shizuma, Y. Takai, K. Nakano, M. Kuroda, and R. Arakawa, Chiral Recognition of 18-Crown-6-tetracarboxylic Acid toward Amino Acids and Organic Amines by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. A Comparison with Capillary Electrophoresis. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 380–386 (2000).

- 25) M. Sawada, Y. Takai, H. Yamaoka, H. Imamura, H. Yamada, K. Hirose, Y. Tobe, T. Tanaka, and S. Takahashi, Enantiomeric Excess Determination of Primary Amines by Chiral Recognizable Host-Guest Interactions Using FAB Mass Spectrometry: An Enantiomer-Labeled Host Method. *Eur. J. Mass Spectrom.*, **7**, 447-459 (2001).