

## 電子スピン共鳴法

### 6. 電子スピン共鳴 (ESR) 研究とともに歩んだ50年

#### Electron Spin Resonance Spectroscopy

#### 6. 50 Years with Electron Spin Resonance (ESR) Research

##### 【はじめに】

本稿では、私が関わった電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance、ESR) の研究を紹介して、本シリーズの最終回としたい。

##### 【ESR との出会い】

ESR に初めて出会ったのは卒業研究 (1969年) であったので、付き合いは50年以上になる。卒研では非水溶液中における金属錯体の電極反応機構の研究を行っていた。ポーラログラフ法で推定された低酸化数錯体の生成を確認するために、指導教授の田中信行先生 (東北大学理学部化学科) の勧めで、隣の研究室の先生に指導を受け、ESR 測定を試みた。アセトニトリル中のトリス (2,2'-ビピリジン) 鉄(II)錯体の場合、鉄の酸化数が+I、0、-I 価の錯体の ESR 信号を捉えることができた。その時の感動は今でも忘れることはない。これを端緒として今に繋がる ESR 研究が始まった。

##### 【山形大学に着任しての市販の X-バンド ESR 装置による研究】

山形大学工学部に最初に導入された装置は、私が山形大学工業短期大学部に着任した翌年の昭和51年、特別設備費で購入していただいたものである。その装置は日本電子製 X-バンド ESR 装置 (FE3X、1700万円) であり、100万円もの維持費が10年以上も配分された。大学執行部の手腕の賜物である。ESR における測定対象は、試料の形状、すなわち、気体、液体、固体を問わないため、この装置を使って最初に行ったことは、身の回りにあるものを手当

たり次第に測定したことである。コーヒー豆、紅茶や緑茶の茶葉、スギ花粉、タバコと煙、生葉や枯葉、サルノコシカケ、冬虫夏草、炭や石炭、などなど枚挙に遑がない。このような無謀とも思える測定を通して、身の回りにはラジカルを始めとする常磁性物質が沢山存在することを認識することができた。

##### 【新規 ESR 法の開発研究が始まる】

さて、私の ESR 研究において最大の飛躍の年となったのが1983年である。この時代は、生体内に発生する活性酸素・フリーラジカルに注目が集まっていて、生体を生きたままで測定して活性酸素を検出する生体計測用 ESR 法に期待が寄せられていた。しかし、X-バンド ESR 装置で測定できる水溶液の量はわずか0.1 mL であり、大容量でかつ水分の多い生体試料を室温で測定することは不可能であった。その突破口を開いたのが、1983年の ESR 討論会で扁平コイル型共振器を使う方法でラット尾部の測定を行った発表であった。早速この情報を、本学工学部に着任されていた鎌田仁教授にお伝えしたところ、すぐに科研費に申請するようにとのお話をいただいた。急いで書類を作成して (当時は手書き) 申請。1984-1986 (昭和59-61) 年度の試験研究として総額1610万円の科研費が採択された。目標は、ラットやマウスの丸ごと測定ができる生体計測用 ESR 装置の開発である。分担者として、電気電子工学科の鈴木道也教授、小野光弘助教授 (当時) を始めとするマイクロ波工学を専門とされていた教職員の方々が装置開発を担当していただき

った。彼らは、前述の X - バンド ESR 装置をベースに、1 GHz 以下のマイクロ波（最終的に 700 MHz）ユニット部と独自に開発したループ・ギャップ共振器を組み込んだ **L-バンド ESR 装置** を構築した。1984 年度中には、ラットに投与したラジカルの ESR 信号を観測することに成功。次いで、米沢電線（株）の協力で、フリーラジカルの生体内分布画像を取得するために、三次元磁場勾配用コイルをもつ **ESR-CT システムの開発** を開始、情報工学分野の先生方が開発した画像処理技術を駆使して、ラット頭部における体外投与ラジカルの三次元分布画像を得ることができた。その後、システムの高速度化や高機能化を図り、生体の目標部位におけるフリーラジカルの動的変化を追跡できる **時系列画像法** および **局所マイクロ波法による時空間計測法** を開発した。さらに、目標部位におけるフリーラジカルの ESR スペクトルを測定することができる **磁場焦点法による時空間計測法** の研究も進めた。もちろん忘れてならないのは、装置開発で協力いただいた日本電子（株）の技術者と動物実験を担当された福島県立医科大学の先生方である。結果として、3 年間の研究で当初の目標を超える大きな成果を得ることができた。この成果は、その後山形県テクノポリス財団付設生物ラジカル研究所の設立にも貢献した。互いに研究協力を蜜に行うことで、装置の高感度化、高速化、高精度化が図られ、世界でも類を見ない生体計測用 ESR 時空間計測システムが完成した。ラットやマウスの丸ごと測定、動物皮膚や植物葉の聴診器様測定、体内の内視鏡的測定を可能とする性能を有し、体外から様々な機能をもつスピンプローブ剤（ニトロキシルラジカルが多用）を投与して、生体内の目標部位におけるプローブ剤の動的変化から、生体機能として最も重要な生体内レドックスバランスの知見が得られるようになったのである。開発した ESR 時空間計測法を図 1 にまとめて示す。

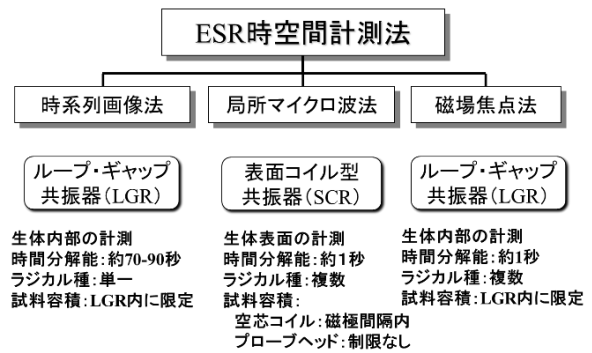


図 1. 開発した ESR 時空間計測法

### 【終わりに】

以上の研究に対して、2011 年の電子スピソ学会賞を受賞した。優れた指導者との出会い、多くの共同研究者や学生さんのお陰である。改めてここに感謝の意を表し、筆を置かせていただく。また、6 年間の長い間、ESR にお付き合いいただき、ありがとうございました。

本紀要は、本校の教員が実践力のある技術者や経済人を地域に送り出すため、日ごろ行っている教育研究活動の一端を纏めたものである。これらの情報は、教員のお互いを理解し次の展開を進めるための糧となるだけではなく、多くの皆様に読んでいただくことによって、本校の教育研究活動をご理解いただくのみならず、皆様と本校教員との共同研究・技術相談などが、今後より一層推進されることを期待している。

山形県立産業技術短期大学校庄内校 校長  
尾形 健明