

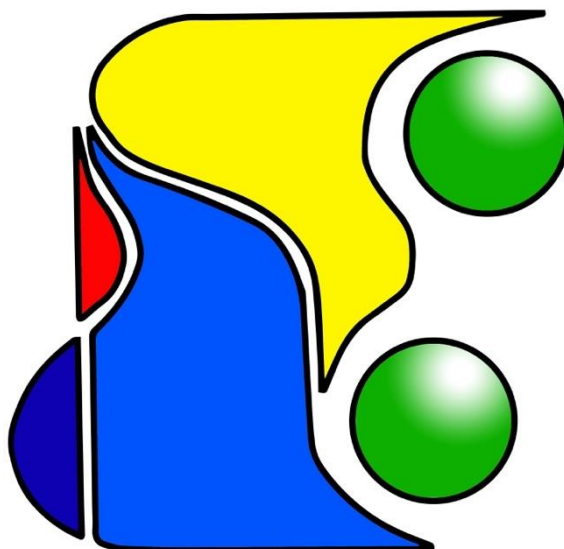
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(December, 2024)



SPACC ニュースレター
(2024 年 12月号)

目次

1. 2023 年度 先端錯体工学研究会奨励賞 受賞者 研究紹介
「金属酵素に学ぶ貴金属フリー電極触媒開発:
窒素ドーピンググラフェン配位子を持つ金属錯体における異種金属共存効果」
北海道大学 大学院地球環境科学研究院
加藤 優
2. 2024 年度 先端錯体工学研究会 若手研究奨励賞(竹田理化工業賞)
受賞者 研究紹介
「2024 年度 若手研究奨励賞(竹田理化工業賞)を受賞して」
東京工業大学(現東京科学大学) 未来産業技術研究所 電気電子系
博士後期課程 2 年 大澤 泰樹

「アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いた
高機能性ポリエステルの合成法開発と材料応用」
北海道大学 大学院総合化学院 高分子化学研究室
鈴木 涼太
3. Pacificchem 2025 Symposium のご案内
4. 2024 年度 各賞募集のお知らせ
5. 2025 年度 若手研究奨励賞(旧 学生研究奨励賞)募集のお知らせ

6. SPACC 一般会員及び学生会員ご入会のお願い

7. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

金属酵素に学ぶ貴金属フリー電極触媒開発:

窒素ドーピンググラフェン配位子を持つ金属錯体における異種金属共存効果

北海道大学 大学院地球環境科学研究院

加藤 優

e-mail: masaru.kato@ees.hokudai.ac.jp

金属，窒素ドーピングカーボン電極触媒 (M-N-C や M/N/C と表記，M = Fe, Co, Cu など) は錯体とカーボンブラックなどの混合物を高温加熱処理で合成される「窒素ドーピンググラフェン配位子を持つ金属錯体」である．M-N-C 電極触媒は，M, N, C を含む金属錯体とカーボンなどの混合物を出発原料とし，一般的には 500 °C 以上の高温加熱処理にて合成される．M-N-C は不均一構造を持つが，X 線吸収分光 (XAS) 測定，広角環状暗視野-走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察等により，グラフェンシート内部もしくはエッジ面に M-N_x 型の配位構造を有することが明らかになっている (Figure 1).¹ このような構造は，従来型カーボン担持金属錯体を電極触媒として用いた場合とは異なり，グラフェンを介した活性サイトへの円滑な電子移動を可能にする．

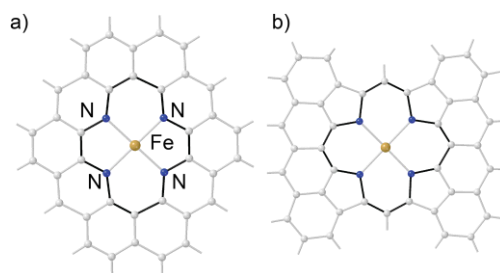


Figure 1. Proposed active sites of Fe-N-C: (a) FeN₄C₁₀ and (b) FeN₄C₁₂ structures

筆者らは，金属酵素であるラッカーゼやシトクロム *c* 酸化酵素 (CcO) に学んだ M-N-C 電極触媒の開発を進めてきた.²⁻⁶ ラッカーゼ模倣 Cu-N-C 電極触媒の開発に関しては，以前の SPACC ニュースレター³ で紹介したため，今回は，CcO の機能模倣電極触媒としての銅，鉄，窒素ドーピングカーボンナノチューブ ((Cu,Fe)-N-CNT) 電極触媒の開発と電気化学的酸素還元反応 (ORR) の活性および生成物選択性に対する異種金属共存効果の起源^{2,5} に関して紹介する．

なぜ CcO の機能模倣なのか？

CcO は私たちの体内にもあるミトコンドリアの内膜で ORR を触媒する膜貫通型の金属酵素である．CcO は活性サイトとして，Cu と Fe (ヘム) からなる二核金属錯体を持つ (Figure 2)．基質である O₂ 分子が H₂O

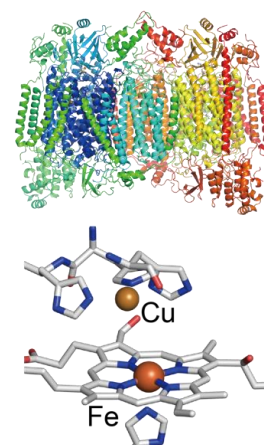


Figure 2. Crystal structures of the protein and its active site of cytochrome *c* oxidase (CcO) (PDB: 1OCC).

分子へと還元される過程で、Fe と Cu イオンにサンドイッチされた peroxo 中間体 ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-O-Cu}^{\text{II}}$) が生成し⁷⁻⁹, Fe と Cu サイトが共に ORR に関与していると考えられている. O_2 を効率よく活性化させる CcO のような活性サイトを人工電極触媒に組み込むことができれば, Pt 合金電極触媒などを上回る極めて高い ORR 活性が実現可能であると理論的に予想されている.¹⁰

CcO の特徴の 1 つが, 非常に高い生成物選択性である. ORR においては, 2 電子移動生成物である過酸化水素 (H_2O_2) と 4 電子生成物である H_2O が生成する. CcO における ORR 生成物の 99% 以上が H_2O になると言われている.^{11,12} その一方で, 一般的な Fe-N-C 電極触媒は酸性水溶液中で 10–20% の H_2O_2 が副生することが知られている.^{13,14} ORR 電極触媒は, 固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード (空気極) における使用が想定されているが, 副生する H_2O_2 は水溶液中に溶解している金属イオンなどと反応することで分解し, $\text{OH}\cdot$ 種などを生成, プロトン交換膜や触媒などを劣化させる原因となりうる.^{15,16} そのため, PEFC 用 Pt フリー ORR 電極触媒の開発においては, 活性向上だけでなく, 生成物選択性の向上も重要である.

CcO 機能模倣(Cu,Fe)-N-CNT 電極触媒開発

以前に筆者らが開発したラッカーゼに学んだ Cu-N-C タイプの電極触媒は, アルカリ条件では非常に高い ORR 活性を示したが, PEFC の反応条件である酸性条件下では ORR 活性が低かった.^{3,4} Cu-N-C に対し, Fe-N-C 電極触媒は Pt フリー電極触媒の中では酸性条件下でも比較的高い ORR 活性を示すことが知られていた. そこで, Cu と Fe の異種金属共存効果による ORR 活性および反応選択性の向上を予想し, CcO の機能模倣電極触媒の開発に着手した.

鉄錯体 hemin, 銅錯体 Cutrz, 単層カーボンナノチューブを出発物質として用い, 高温加熱処理により (Cu,Fe)-N-CNT 触媒を合成した (Figure 3a).² 合成した触媒の HAADF-STEM 像から, SWCNT 由来のチューブ形状が観察され, その表面には金属イオン由来のスポットを確認することができた (Figure 3b). この結果は, 窒素ドープグラフェンを配位子とした金属錯体様の活性サイトの形成を示唆している.

ORR 活性および生成物選択性を示すために, 回転リング・ディスク電極 (RRDE) を用い, 酸素雰

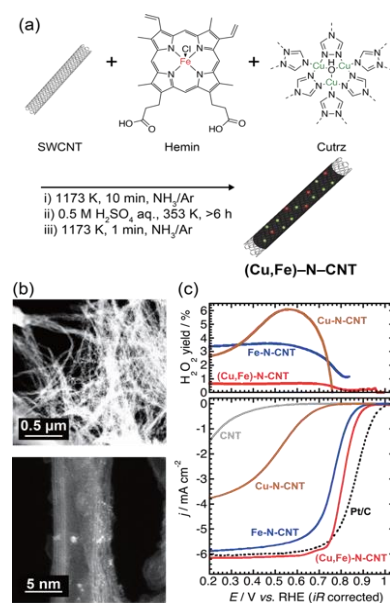


Figure 3. (a) Synthetic procedure and (b) HAADF-STEM images of (Cu,Fe)-N-CNT. (c) H_2O_2 yields determined from the ring currents and the current densities of the disk using RRDEs at 1600 rpm under oxygen. As electrolyte solutions, 0.05 M H_2SO_4 and 0.1 M HClO_4 aqueous solutions were used for non-Pt and Pt/C electrocatalysts respectively. Adapted with permission from Ref. 2. Copyright 2021, American Chemical Society.

困気下，酸性水溶液中 (0.05 M H₂SO₄ 水溶液) での対流ボルタンメトリー測定を実施した。その結果，単金属のみをドープした Fe-N-CNT や Cu-N-CNT に比べ，(Cu,Fe)-N-CNT が最も高い ORR 活性を示し (Figure 3c)，(Cu,Fe)-N-CNT のターンオーバー頻度 (TOF) を +0.80 V vs. RHE で 0.40 e⁻ site⁻¹ s⁻¹ と決定した。RRDE のリング電流から算出した(Cu,Fe)-N-CNT の H₂O₂ 発生率は 1%以下であり (Figure 3c)，異種金属共存効果により，ORR 選択性の向上を実現できた。このような異種金属共存効果の発現，すなわち CcO の機能模倣は，他の Fe-N-C 電極触媒にも適用可能であると考えられるため，今後，より高活性および高生成物選択性を実現するための重要な触媒開発戦略となりうると期待している。

異種金属共存効果における熱力学および速度論的考察

(Cu,Fe)-N-CNT の合成により CcO の機能模倣には成功したが，合成した触媒中にはカーボンに被覆された金属ナノ粒子が共存していた。このような金属ナノ粒子は，ORR や H₂O₂ 還元反応に不活性¹⁶であり，更には，酸性水溶液中で溶解し，プロトン交換膜の劣化を引き起こす原因となる Fe²⁺を徐々に放出する。^{15,17} また，XAS 測定などにおいて，量の多い金属ナノ粒子の強いシグナルが真の M-N_x 活性サイトのシグナルをかき消してしまうため，より詳細な活性サイト構造の理解や異種金属共存効果の起源の詳細に迫ることができなかった。

そこで加熱焼成時の金属ナノ粒子形成を抑制するために，シリカコーティング法¹⁸を採用し，(Cu,Fe)-N-CNT を合成した。⁵ 加熱処理前の鉄錯体，銅錯体，単層カーボンナノチューブの混合物をシリカ層でコートし，加熱処理することで金属ナノ粒子形成を抑制し，その後，フッ酸でシリカ層を除去することで(Cu,Fe)-N-CNT 電極触媒を得た。得られた触媒の STEM 観察により，シリカコーティング法による金属ナノ粒子形成の抑制を確認した (Figure 4a,b)。また，⁵⁷Fe メスバウアー分光測定により，γ-Fe のシングレットに由来するピークが確認されたものの，FeN₄ 活性サイトに帰属される 2 つのダブレットを確認することができた (Figure 4c)。その一方で，シリカコーティング法を用いなかった(Cu,Fe)-N-CNT においては，カーバイドや酸化物などのナノ粒子由来のシックスレットを多数確認した (Figure 4d)。

シリカコーティング法により合成した(Cu,Fe)-N-CNT の ORR 活性および生成物選択性を調べた結果 (Figure 4e)，TOF が +0.80 V vs. RHE で 0.66 e⁻ site⁻¹ s⁻¹ となり，⁵ 以前に合成した(Cu,Fe)-N-CNT の TOF (0.40 e⁻ site⁻¹ s⁻¹)² に比べ，ORR 活性が向上した。このような活性向上は，主に不活性な金属ナノ粒子の形成抑制によるものと考えている。

異種金属共存効果の支配要因を特定するため，ORR および H₂O₂ 還元反応の速度論解析^{19,20}による電子移動速度定数の決定と，自作の電気化学フローセル^{21,22}を用いた Fe および Cu K 吸収端における *in situ* XAS 測定およびその解析による各金属イオンの

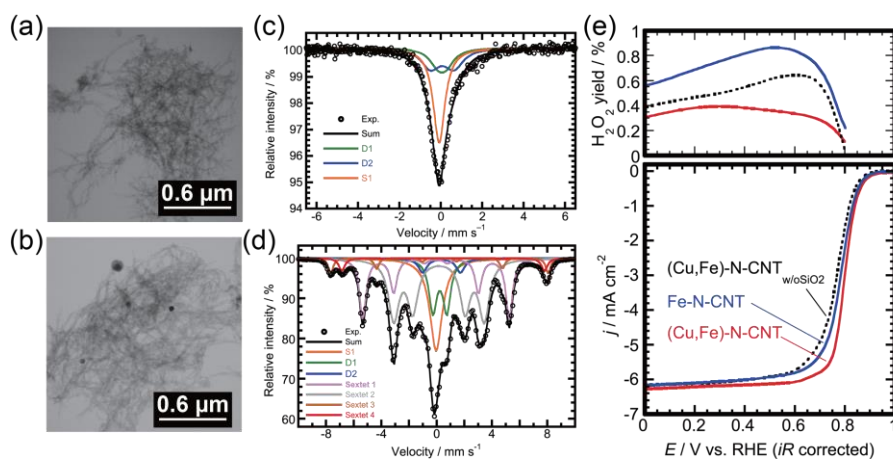


Figure 4. TEM images and ⁵⁷Fe Mossbauer spectra of (Cu,Fe)-N-CNT prepared (a,c) with and (b,d) without using the silica coating method. (e) H₂O₂ yields determined from the ring currents and the current densities of the disk using RRDEs at 1600 rpm in a 0.05 M H₂SO₄ aqueous solution under oxygen. Adapted with permission from Ref. 5. Copyright 2024, John Wiley & Sons.

酸化還元電位の決定を行った。⁵ 速度論解析の結果から、Fe-N-CNT 触媒では 2 電子還元と 4 電子移動過程との競合が見られるのに対し、(Cu,Fe)-N-CNT 触媒では 4 電子移動過程が支配的であった。その一方で、(Cu,Fe)-N-CNT と Fe-N-CNT の $E^{\circ}(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})$ は共に 0.65 V vs. RHE となり、両者で差がないことが明らかとなった。もし Fe と Cu 活性サイトが近接していれば、お互いが電子的に影響し合い、酸化還元電位が変化するはずであるため、(Cu,Fe)-N-CNT では、異種金属活性サイトが近接していないことを意味している。これらの結果から、(Cu,Fe)-N-CNT の ORR 活性および選択性における異種金属共存効果は速度論的要因が支配的であると結論づけた。

今後の展開

CcO の機能模倣 ORR 電極触媒として(Cu,Fe)-N-CNT を合成し、異種金属共存効果により H₂O₂ の副生を 1%未満に抑制することに成功した。また、電子移動速度定数と酸化還元電位の決定により、異種金属共存効果は速度論的要因が支配的であることを明らかにした。シリカコーティング法を用いることで(Cu,Fe)-N-CNT の TOF は+0.80 V vs. RHE で $0.66 \text{ e}^- \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となったが、最も高活性な既報の Fe-N-C 電極触媒の TOF (約 $2 \text{ e}^- \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ @0.8 V vs. RHE)^{23,24} や市販のカーボン担持 Pt ナノ粒子の TOF (約 $25 \text{ e}^- \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ @0.9 V vs. RHE) に比べると、まだ ORR 活性が低い。また、(Cu,Fe)-N-CNT は 1 回に合成できる触媒量が約 0.01 mg と少なく、より多くの触媒量が必要な PEFC の単セル発電試験 (膜/電極接合体の作製方法にもよるが、1 枚作製するのに 0.1~1 g の触媒が必要) にまで至っていない。

現在、ナノ反応場の空間制御による ORR 活性の更なる向上や PEFC 単セルでの評価へ向けた合成スケールアップに挑んでいる。また、より詳細な Cu と Fe 活性サイト構造を明らかにすべく、X 線発光分光測定^{25,26} などの先端分光計測法にも取り組んで

いる。金属酵素の機能模倣 M-N-C 電極触媒を PEFC で実用化させ、水素社会実現に少しでも貢献できればと考えている。

謝辞

本稿で紹介した成果は、北海道大学大学院地球環境科学研究院の八木一三教授と大学院環境科学の学生たちの熱意と、様々な研究者の方々との共同研究によって得ることができました。特に、HAADF-STEM 観察は平井直美氏 (北海道大)、錯体合成は松元香樹博士 (現三菱ケミカル)、小野田晃教授 (北海道大)、林高史教授 (大阪大)、XAS 測定は朝倉清高教授 (現立命館大)、⁵⁷Fe メスバウアー分光測定は三井隆也博士 (QST)、藤原孝将博士 (QST)、山本崇史准教授 (慶応大)、栄長泰明教授 (慶應大) に大変お世話になりました。本稿で紹介した成果は、スズキ財団、科研費 (JP16K20882, JP21K05124)、ナノテクノロジープラットフォーム (JPMXP09A17HK0073, JPMXP09A18HK0063, JPMXP09A19HK0030, JPMXP09A21HK0062, 北海道大; JPMXP09A21QS0021, QST)、マテリアル先端リサーチインフラ (JPMXP1222HK0033, JPMXP1223HK0012, 北海道大)、GREEN (MEXT)、ノーステック財団 (若手研究人材育成事業) の助成と、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務を受けて実施されました。また、実験データの一部は Photon factory (KEK) の BL12C (2021G083)、SPring-8 の BL11XU (2021B3593) にて取得しました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

1. H. T. Chung, D. A. Cullen, D. Higgins, B. T. Sneed, E. F. Holby, K. L. More and P. Zelenay, *Science*, 2017, **357**, 479-484.
2. M. Kato, N. Fujibayashi, D. Abe, N. Matsubara, S. Yasuda and I. Yagi, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 2356-2365.
3. M. Kato, *SPACC News Letter*, 2020, 2-4.
4. M. Kato, M. Muto, N. Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S.-i. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura and I. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 2358-2364.
5. M. Kato, D. Abe, S. Xie, S. Sato, N. Fujibayashi, K. Matsumoto, A. Onoda, T. Hayashi, T. Mitsui, K. Fujiwara, T. Yamamoto, Y. Einaga, C. A. Tadjell, Y. Kato, K. Asakura and I. Yagi, *ChemCatChem*, 2024, **16**, e202400017.
6. M. Kato, T. Murotani and I. Yagi, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 1213-1215.
7. M. Kato and I. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 2020, **18**, 81-93.
8. A. W. Schaefer, M. T. Kieber-Emmons, S. M. Adam, K. D. Karlin and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7958-7973.
9. F. Poiana, C. von Ballmoos, N. Gonska, M. R. A. Blomberg, P. Ädelroth and P. Brzezinski, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1700279.
10. C. H. Kjaergaard, J. Rossmeisl and J. K. Nørskov, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3567-3572.
11. J. P. Collman, N. K. Devaraj, R. A. Decréau, Y. Yang, Y.-L. Yan, W. Ebina, T. A. Eberspacher and C. E. D. Chidsey, *Science*, 2007, **315**, 1565-1568.
12. G. T. Babcock and M. Wikström, *Nature*, 1992, **356**, 301-309.

13. Y. Sun, L. Silvioli, N. R. Sahraie, W. Ju, J. Li, A. Zitolo, S. Li, A. Bagger, L. Arnarson, X. Wang, T. Moeller, D. Bernsmeier, J. Rossmeisl, F. Jaouen and P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 12372-12381.
14. J. Shen, Y. Wen, H. Jiang, S. Yu, C. Dong, Y. Fan, B. Liu and C. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2022, **126**, 10388-10398.
15. C. H. Choi, C. Baldizzone, J.-P. Grote, A. K. Schuppert, F. Jaouen and K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 12753-12757.
16. C. H. Choi, W. S. Choi, O. Kasian, A. K. Mechler, M. T. Sougrati, S. Brüller, K. Strickland, Q. Jia, S. Mukerjee, K. J. J. Mayrhofer and F. Jaouen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 8809-8812.
17. C. H. Choi, C. Baldizzone, G. Polymeros, E. Pizzutilo, O. Kasian, A. K. Schuppert, N. Ranjbar Sahraie, M.-T. Sougrati, K. J. J. Mayrhofer and F. Jaouen, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 3136-3146.
18. Y. J. Sa, D.-J. Seo, J. Woo, J. T. Lim, J. Y. Cheon, S. Y. Yang, J. M. Lee, D. Kang, T. J. Shin, H. S. Shin, H. Y. Jeong, C. S. Kim, M. G. Kim, T.-Y. Kim and S. H. Joo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 15046-15056.
19. A. Muthukrishnan and Y. Nabaee, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 22515-22525.
20. Y. Wu and Y. Nabaee, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, **25**, 100633.
21. Y. Zhuang, Y. Iguchi, T. Li, M. Kato, Y. A. Hutapea, A. Hayashi, T. Watanabe and I. Yagi, *ACS Catal.*, 2024, **14**, 1750-1758.
22. M. Kato, K. Kimijima, M. Shibata, H. Notsu, K. Ogino, K. Inokuma, N. Ohta, H. Uehara, Y. Uemura, N. Oyaizu, T. Ohba, S. Takakusagi, K. Asakura and I. Yagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8638-8641.
23. J. Woo, J. S. Lim, T. Lim, D. S. Baek, J. H. Kim, J. H. Lee, H. Y. Jeong, C. H. Choi and S. H. Joo, *EES Catal.*, 2023, **1**, 62-73.
24. H. Zhang, H. T. Chung, D. A. Cullen, S. Wagner, U. I. Kramm, K. L. More, P. Zelenay and G. Wu, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 2548-2558.
25. Z. Feng, S. Honda, J. Ohyama, Y. Iwata, K. Awaya, H. Yoshida, M. Machida, K. Higashi, T. Uruga, N. Kawamura, R. Goto, T. Ichihara, R. Kojima, M. Moriya, H. Notsu, S. Nagata, M. Miyoshi, T. Hayakawa and Y. Nabaee, *ACS Catal.*, 2024, **14**, 7416-7425.
26. V. Gridin, N. Segura-Salas, V. A. Saveleva, P. Theis, S. Haller, C. C. Ribeiro, K. Hofmann, R. Stark and U. I. Kramm, *ACS Catal.*, 2024, **14**, 10951-10963.

2024 年度 若手研究奨励賞(竹田理化工業賞)を受賞して

東京工業大学(現東京科学大学)未来産業技術研究所 電気電子系

博士後期課程 2 年 大澤 泰樹

e-mail: o-taiki@plasma.es.titech.ac.jp

このたび、The 29th International SPACC Symposium において Young Investigator Award 2024 (Takeda Rika Kogyo Co. Ltd) を受賞できたことを大変光栄に存じます。指導教員の沖野晃俊先生をはじめとした多くの先生方のご指導、ご協力のおかげでこのような素晴らしい賞をいただくことができました。心より感謝いたします。また、この賞に選出していただきました先端錯体工学研究会の皆様には厚く御礼申し上げます。

受賞研究タイトル

「Evaluation of inactivation effect and safety of plasma bubbled water for application to living organisms」

大気圧低温プラズマは、室温程度でありながら反応性の高い活性種を生成することができます^[1]。この活性種の中でも、酸化力の高いヒドロキシルラジカルやオゾンのような活性酸素種は殺菌効果も高く、液中に導入することで高い殺菌効果を示すことが知られています^[2]。本研究では、多孔質ガラスフィルタを用いてプラズマを細かい気泡として液中にバブリングし、活性種を液中に溶存させたプラズマバブル水 (Plasma Bubbled-up Water: PBW) を作製しました。そして、この PBW を用いて細菌やウイルスに対する不活化実験を行いました。この PBW に溶存する活性種は時間経過によって失活するため、残留毒性がなく二次的な洗浄が不要な洗浄液としての応用が期待できます。この PBW が細胞に与える毒性を調べるために、角膜細胞に暴露させた際の細胞の伸展具合を評価しました。

PBW を用いた不活化実験

PBW の作製方法と不活化実験の概要を図 1 に示します。病原体として、主に眼の感染症の原因である緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027) とアデノウイルス 8 型 (Adenovirus type8) に加え、口腔内の細菌である腸球菌 (*Enterococcus faecalis* ATCC29212) とミュータンス菌 (*Streptococcus mutans* ATCC25175) を使用しました。990 μ L の

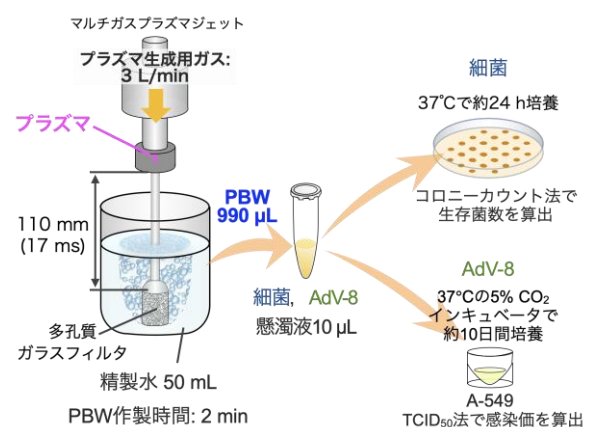


図 1 PBW の作製方法と不活化実験方法

PBWと10 µLの各病原体の懸濁液を混合させ、5秒間ボルテックスで攪拌させました。各細菌は段階希釈後に寒天培地に滴下し、37度のインキュベータで約24時間培養してコロニーカウントで生存菌数を算出しました。AdV-8は段階希釈後にA-549細胞に滴下し、37°CのCO₂インキュベータで約10日間培養し、TCID₅₀法を用いて感染価を算出しました。

酸素のプラズマバブリングで作製したPBWと、各細菌の菌液を混合させて得られた殺菌効果を図2に示します。酸素のPBWは全ての細菌に対して殺菌効果を示し、特に*S. mutans*に対しては最大で生存菌数を約4桁減少させる殺菌効果が得られました。

AdV-8に対する不活化効果を図3に示します。AdV-8は一般的に不活化されにくいノンエンベロープウイルスのため、主に消毒用として用いられる70%エタノールに30秒間暴露させても感染価が1桁程度しか減少しません^[3]。そのAdV-8に対して、酸素のPBWは感染価を約1桁減少させる不活化効果を示したため、消毒用エタノールと同等程度の不活化効果が得られたと考えられます。

酸素のPBWは、今回使用した全ての病原体に対して不活化効果を示しました。同時に、PBWを静置することで不活化効果が減衰することも確認できました。そのため、殺菌に寄与している活性種が時間経過で失活していると考えられます。

角膜上皮細胞に対するPBWの毒性評価

酸素のPBWが細胞に与える影響を調べるため、馬の角膜上皮細胞に対して酸素のPBWを暴露させました。また、毒性を示すコントロールとして、使用する濃度や頻度によって角膜上皮障害を誘発する報告^[4, 5]がされている塩化ベンザルコニウム(Benzalkonium Chloride: BAC)も細胞に暴露させました。このBACは、市販されている目薬に防腐剤として10⁻²~0.5%程度の濃度で含まれています。

処理サンプルは、馬の眼球の角膜を薄く削った角膜ディスクを使用しました。精製水と10⁻²%のBACを角膜ディスクに30秒暴露させ、酸素のPBWは30, 180, 300, 600秒暴露させて角膜ディスクを撮影することで角膜上皮細胞の伸展を評価しました。

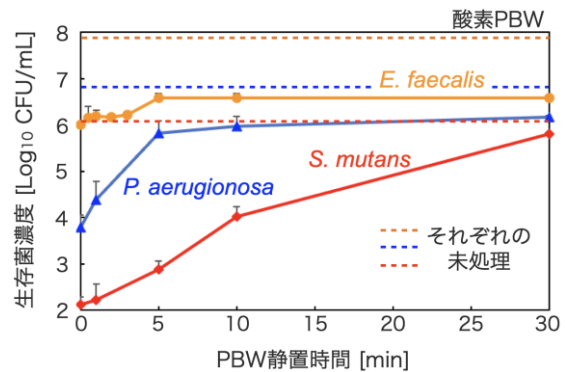


図2 各細菌に対して酸素PBWが持つ静置時間ごとの殺菌効果

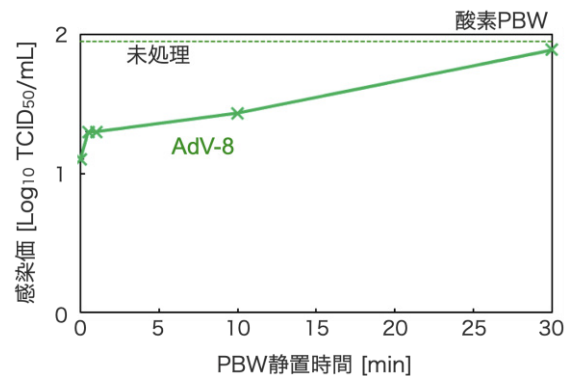


図3 酸素PBWが持つ静置時間ごとの不活化効果

図4に作製直後の角膜ディスク(0 h)と、各溶媒を暴露させて24時間後の角膜ディスク(24 h)の写真を示します。10⁻²%のBACは、24時間経過しても上皮細胞が伸展する様子が全く観測できなかったため、高い角膜上皮毒性を持っていることを確認できました。一方、酸素のPBWでは、角膜ディスクの周りに白い繊維状のものが同心円状に広がっているため、上皮細胞が問題なく伸展することがわかりました。そのため、今回の実験条件では酸素PBWは角膜上皮毒性を示さなかったため、生体への適用が可能であることが示唆されました。

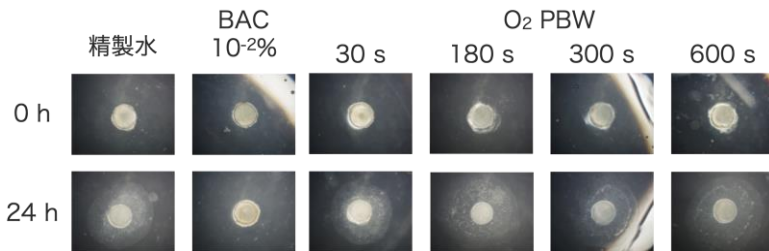


図4 各溶媒を曝露させたときの角膜上皮細胞の伸展の様子

まとめと今後の展望

酸素のPBWは、消毒用のエタノールと同等程度の不活化効果を示しました。また、PBWを静置することで殺菌効果が減衰したため、うがい薬や点眼薬として使用しても体内に悪影響を与えない可能性が示唆されました。角膜上皮細胞に酸素のPBWを暴露させた実験では、上皮細胞が問題なく伸展する様子を観測できました。以上の結果から、酸素のPBWは細胞への毒性を示さずに消毒用アルコールなどの化学薬品と同等程度の不活化効果を示したため、二次洗浄の必要がない洗浄液として生体に適用できる可能性が高くなってきました。

参考文献

- [1] T. Takamatsu, K. Uehara, *et al.*, *RSC Adv.*, 2014, 4, 39901-39905.
- [2] Y. Suenaga, T. Takamatsu, *et al.*, *Applied Science*, 2021, 11, 11674, 1-10.
- [3] H. Uzuner, A. Karadenizli. *et al.*, *Journal of Hospital Infection*, 2018, 100, 30-36.
- [4] 坂上吉一, 抗菌・抗ウイルス性能の材料の付与, 加工技術と評価, 技術情報協会, 2021, 1, 3-8.
- [5] S. Seino, Y. Takada *et al.* *Yakugaku Zasshi*, 2021, 1, 141, 35-39.

アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いた 高機能性ポリエステル合成法の開発と材料応用

北海道大学 大学院総合化学院 高分子化学研究室

鈴木 涼太

e-mail: suzuki.ryota.k4@elms.hokudai.ac.jp

この度は、2024年度 先端錯体工学研究会 若手研究奨励賞 (竹田理化工業賞) を賜り、誠にありがとうございます。先端錯体工学研究会会長である佐藤光史先生をはじめ、選考委員の先生方、ならびに先端錯体工学研究会の皆さまに心より感謝申し上げます。また、日々の熱心な指導とご助言をくださった佐藤敏文先生、磯野拓哉先生、Li Feng 先生、さらに研究を支えていただいている研究室メンバーのサポートがあってこそこの成果であり、心からお礼申し上げます。

私の研究は、ポリエステルの安全な合成法に焦点を当て、多様な構造の新規ポリエステルを”精密かつ安全”な方法で調整することを目指してまいりました。

現代社会では大量生産・大量消費されるプラスチックによる環境汚染や資源枯渇が深刻化しており、分解が可能なポリエステルの開発が求められています。なかでも、生分解性材料などに利用されるポリエステルが高い注目を集めており、ポリエステルの応用範囲拡大が急務となっています。本研究では、環状酸無水物とエポキシドを用いた開環交互共重合(ROAC)に着目し、複雑な原料合成を必要としない、ポリエステルのシンプルかつクリーンな合成方法の開発に成功しました (図 1)。本重合は 2 種類のモノマーの組み合わせを変更するだけで、様々な繰り返し構造のポリエステルを精密に合成することができます。また、従来の有機金属錯体触媒に代わり、人体や環境への安全性を重視した触媒系の開発を進めた結果、食品添加物としても使用される酢酸ナトリウムが優れた触媒活性を持つことを発見しました (図 2 上段)。本触媒はナトリウムイオンおよびカルボキシレート部分がそれぞれ、2 種類のモノマーおよび成長末端に配位することで重合が促進される二重活性化機構であることを解明しました (図 2 下段)。このように、アルカリ金属カルボン酸塩を用いた安全で精密なポリエステル合成法の確立に成功しました。

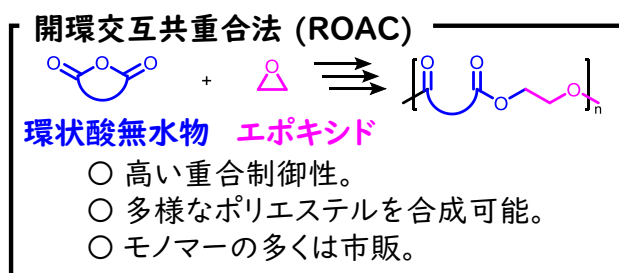


図 1. ROACの特徴

さらに、この重合システムを応用し、これまで合成されていなかった様々な機能性ポリエステルの開発にも成功しています（参考文献）。例えば、図3に示したようにコーティング剤や触媒として利用が期待されるハイパーブランチポリエステル、抗菌性能が期待されるアミノ基含有ポリエステルなどです。さらに、他のモノマーを用いた三元系共重合を行うことにより、熱可塑性エラストマーや接着剤といった実用的な材料の開発にも成功しています。今回得られた知見は今後、ポリエステル材料の安全な合成および材料用途の拡大に貢献することが期待されます。

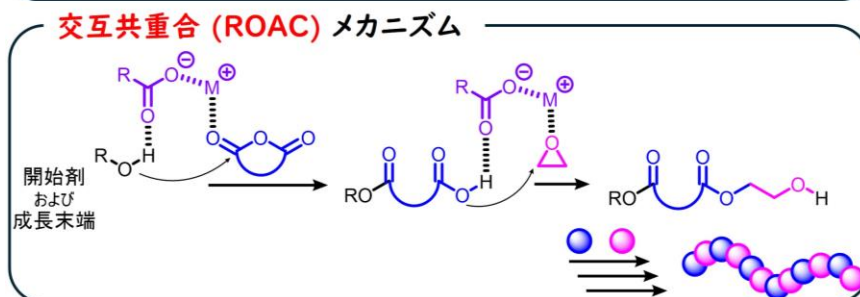


図2. アルカリ金属カルボン酸塩を用いた重合システム. 多段階の合成が必要なブロック共重合体をワンステップ合成可能!

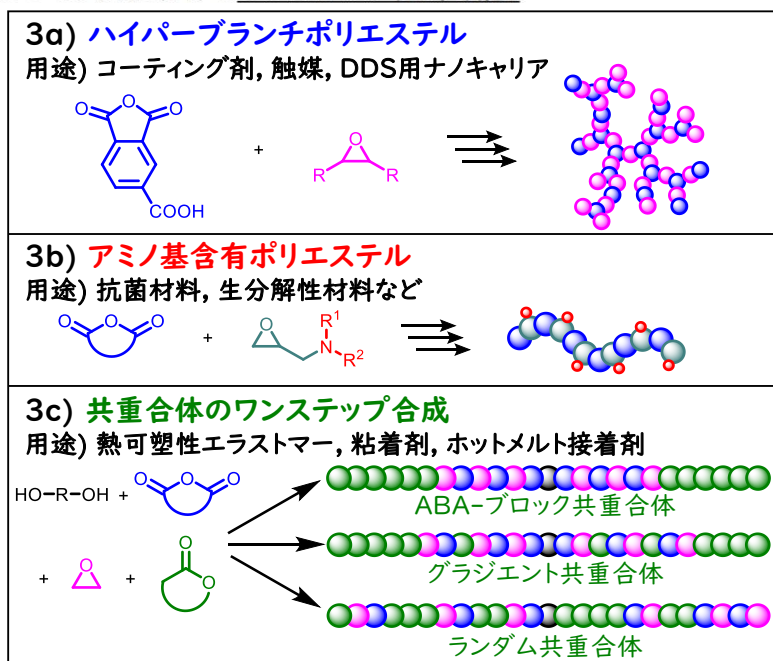


図3. 機能性ポリエステルと具体的な応用用途について

最後に、ここまでお読みいただきありがとうございました。当研究室では、他にも高分子に関する幅広い研究を行っております。ご興味を持っていただけましたら、ぜひHPや公式X(旧Twitter)もご覧ください！

参考文献：

1. Xia, X.; Suzuki, R.; Takojima, K.; Jiang, D.-H.; Isono, T.; Satoh, T. *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 5999.
2. Suzuki, R.; Xia, X.; Gao, T.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5469.
3. Suzuki, R.; Gao, T.; Sumi, A.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Li, F.; Isono, T.; Satoh, T. *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 3349.
4. Suzuki, R.; Miwa, T.; Nunokawa, R.; Sumi, A.; Ando, M.; Takahashi, K.; Takagi, A.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Li, F.; Isono, T.; Satoh, T. *Polymers* **2024**, *16*, 2767.

リンク：公式HP (<https://poly-ac.eng.hokudai.ac.jp/index.html>). 公式X (https://x.com/polychem_HU_J).

Pacificchem2025 シンポジウム

" New Approaches to Complex Molecular Architectures "のお知らせ

2025 環太平洋国際化学会議 (Pacificchem2025) におきまして、" New Approaches to Complex Molecular Architectures " と題したシンポジウムが開催されます。奮ってのご参加を宜しくお願いいたします。

趣旨 : A broad range of modern synthetic approaches exist toward small molecule synthesis. However, most of these methods are not efficient or require major adjustments when it comes to synthesis of complex molecular architectures, such as macrocyclic molecules, peptides, sugars, lipids, complex natural products etc. The symposium will focus on modern strategies toward assembly and modifications of complex molecular structures. The experts in the field will discuss specific challenges related to this field, provide recent developments, and identify the most prominent future directions.

日時 : 2025 年 12 月 17 日 (水)

会場 : Hilton Hawaiian Village

アブストラクト提出締切 :

日本時間 2025 年 4 月 2 日(水)

発表申し込み/アブストラクト提出 (1 月 9 日に開放されます) :

<https://pacificchem.org/technical-program/abstract-submission/>

シンポジウム世話人 :

Hiroyuki Nakamura, Ph.D., Institute of Science Tokyo, Japan

Vladimir Gevorgyan, Ph.D., University of Texas at Dallas, USA

Andrei K. Yudin, Ph.D., University of Toronto, Canada

2024年度
先端錯体工学研究会賞
先端錯体工学研究会奨励賞
先端錯体工学研究会技術賞
候補者募集要項

先端錯体工学研究会賞，先端錯体工学研究会奨励賞および先端錯体工学研究会技術賞の候補者について，会員によるご推薦をお願いいたします。

なお，2024年度の各賞の受賞年は2025年ですが，2024年度までの業績に対しての授賞となります。

各賞候補者の推薦方法

1. 提出書類

つぎの1)～3)の書類を電子メールまたは郵送でご提出願います。

1) 推薦者

A4版用紙(縦)2枚以内に横書きで，「先端錯体工学研究会賞授賞候補者推薦書」，「先端錯体工学研究会奨励賞授賞候補者推薦書」，あるいは「先端錯体工学研究会技術賞授賞候補者推薦書」と標記し，つぎの項目を記載

- ①推薦者:氏名，勤務先・役職，連絡先(住所，電話番号，FAX 番号，メールアドレス)
- ②授賞候補者:氏名，勤務先・役職，連絡先(住所，電話番号，FAX 番号，メールアドレス)，略歴
- ③授賞候補者の業績題目
- ④授賞候補者の業績概要および推薦理由

2) 業績リスト

A4版用紙(縦)に横書きで記入

3) 参考資料

推薦業績に係る参考資料(論文，総説，特許等)の別刷りまたはコピー

(5報以内，各5部，電子メールでの提出の場合は，pdfファイル)

2. 推薦の締切

2025年2月12日(水)必着のこと。

3. 推薦書類送付先

〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

工学院大学 教育推進機構 4号館3階 04-307室

先端錯体工学研究会 事務局 桑村直人

電話: 042-628-4075

e-mail: kuwamura@cc.kogakuin.ac.jp

5. 2025 年度 若手研究奨励賞（旧 学生研究奨励賞）募集のお知らせ

2025 年度 若手研究奨励賞募集要項

先端錯体工学研究会では、次世代を担う若い学生の研究を奨励するため、2019 年度より「学生研究奨励賞（2024 年度より「若手研究奨励賞」に改名）」を設け、本会分野である錯体関連およびバイオ・エンジニアリング関連の基礎および応用研究分野に関して、学術上優れた研究を行い、将来の発展を期待しうる学生会員を表彰することとなりました。本賞は、先端錯体工学研究会が関連する研究分野において、博士前期課程（修士課程）または博士後期課程（博士課程）において学生がそれぞれの立場で行った質の高い主体的な研究活動を積極的に評価、奨励するものです。学生の皆様には、下記要領で奮ってご応募されますようご案内申し上げます。

記

1. 賞の趣旨

先端錯体工学研究会に属する学生会員の研究を奨励するために、学術上優れた研究を行い、将来の発展が期待できる学生を表彰する。

2. 受賞者の決定方法

応募者の中から受賞者（若干名）を決定する。

3. 応募者の資格

応募者は、申請締切りまでに本会学生会員であり、過去に先端錯体工学研究会において、1 回以上口頭発表またはポスター発表（共同演者可）を行った、または本会のニュースレターに研究紹介を寄稿した学生とする。

4. 応募方法

応募用紙に所定の事項を記入後、SPACC 事務局宛、指導教員を同報（cc）として、応募用紙の電子ファイルをお送りください。応募が受領されますと、応募者と指導教員に受領通知を電子メールでお送りいたします。提出後、7 日経過しても受領通知の電子メールが届かない場合は、応募先までお問い合わせください。

5. 応募締切

2025 年 3 月 24 日（月）

6. 応募先及び問い合わせ先

先端錯体工学研究会事務局 桑村直人

jimukyoku@spacc.gr.jp

以上

6. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会をお待ちしております。ご希望の場合、1研究室あたり年会費 1,000 円で、20 名様まで入会・登録していただけます。SPACC が主催する国際会議において、講演賞・ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・学生会員 (1 口) 1,000 円

(1 研究室で 1 口につき 20 名まで)

・法人会員 (1 口)

維持会員: 10 万円

一般会員: 2 万円

振込先: 先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込

00130-7-773549

・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9900)

〇一九店 (店番: 019)

当座 0773549

*学生会員の場合:

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。

[入会手続]

・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究科

松村 有里子

7. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 30th International SPACC Symposium (SPACC30)

場所: Singapore (National University of Singapore) 会期: 2025 年 6 月 5 日～7 日

要旨投稿〆切: 2025 年 4 月下旬 予定

担当: 佐藤光史、永井裕己 (工学院大学)、Li Lu (National University of Singapore)

詳細は、追ってご連絡致します

主催

2025 SPACC 年会

場所: 琉球大学

会期: 2025 年 11 月上旬 予定

要旨投稿〆切: 2025 年 9 月下旬 予定

担当: 福本 晃造 (琉球大学)

詳細は、追ってご連絡致します

共催

Pacificchem 2025 シンポジウム

" New Approaches to Large Molecular Architectures "

会期: 2025 年 12 月 17 日(水)

会場: ハワイ, Hilton Hawaiian Village

アブストラクト提出締切: 2025 年 4 月 2 日(水)

シンポジウム世話人: Hiroyuki Nakamura; Vladimir Gevorgyan; Andrei Yudin

詳細は、追ってご連絡致します

編集後記

次年度 6 月には、30 回目の SPACC 国際会議が開催されます。学生の頃にエンカレッジいただきそのご縁で関わらせていただいている SPACC。隔年で海外での国際会議を主催しており、初めて国際会議で発表する学生にとってはとても良い機会となります。へテロな学術分野からなる集団ですので、発表分野は境界もなくて広く、温かい雰囲気があります。初めての方も是非一度飛び込んでいただければと思います。(桑村)

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子

高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-8060NX  ANALYTICAL INTELLIGENCE

Enhanced performance
Sensitivity and Robustness

- 世界最高クラスの感度と測定速度
- ダウンタイムを最小化する高い頑健性
- ワークフロー全体を効率化する操作性



高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-2050  ANALYTICAL INTELLIGENCE

SIMPLY EFFORTLESS

LCMS-2050は、装置サイズの大幅な小型化と、分析の高速化・高感度化の両立を実現したシングル四重極質量分析計です。極限まで小さくなったボディの中には、島津の技術が凝縮されています。LC検出器としての使いやすさとMSの優れた能力を掛けあわせて、完璧なユーザビリティを追求した質量分析計、それがLCMS-2050です。



LCMS-2050の特長や動画をWebでご紹介



Analytical Intelligenceは、島津製作所が提案する分析機器の新しい概念です。システムやソフトウェアが、熟練技術者と同じように操作を行い、状態・結果の良し悪しを自動で判断し、ユーザーへのフィードバックやトラブルの解決を行います。また、分析機器に対する知識や経験の差を補完し、データの信頼性を確保します。

Analytical Intelligence logoは、株式会社島津製作所の商標です。