

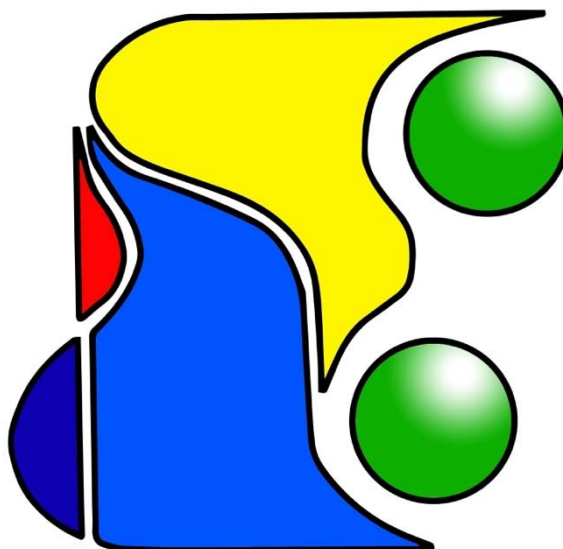
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(February, 2020)



SPACC ニュースレター
(2020年2月号)

目次

1. 柴原隆志先生の瑞宝中綬章ご受章によせて

岡山理科大学フロンティア理工学研究所 赤司 治夫

2. SPACC26 開催報告

関西学院大学 理工学部 橋本 秀樹

3. 2018 年先端錯体工学研究会奨励賞 受賞者の声

花王株式会社マテリアルサイエンス研究所、関西学院大学理工学研究科
宮里 遼

4. 2019 年度先端錯体工学研究会学生研究奨励賞 受賞者の声

大阪市立大学大学院 理学研究科 藪根 夏希
東京工業大学 未来産業技術研究所 末永 祐磨

5. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

1. 会員のご受章によせて

柴原隆志先生の瑞宝中綬章ご受章によせて

岡山理科大学フロンティア理工学研究所
赤司 治夫

令和元年春の叙勲で、岡山理科大学の柴原隆志名誉教授が、瑞宝中綬章（教育研究功労）を受章されました。誠にめでたうございます。心よりお祝いを申し上げます。先生は、長年にわたって「研究と教育は一体」との信念のもと、学生諸君との対話を重んじ、化学の面白さを伝えることに全力を注いでこられました。特に学生に対しては大学院進学を積極的に勧め、34年間にわたる岡山理科大学在職中、錯体化学研究室において、50名の修士課程理学研究科化学専攻修了生を育成し、博士課程理学研究科材質理学専攻においては、主査として学位審査を行った学位認定者は8名にも上っております（錯体化学研究室から7名、他大学教員の研究生1名）。研究室の卒業生は大学や企業で、また公務員、教員として幅広い分野で活躍しています。今回のご受章は、先生が錯体化学のご研究と岡山理科大学の学生の教育に心血を注いで取り組まれた賜物であると存じます。



柴原隆志先生 近影

今回、柴原先生の瑞宝中綬章受章を祝して、先生のご経歴を振り返りながら、先生の教育・研究者としてのご業績を紹介させていただきたいと思います。

先生は、昭和38年3月京都教育大学を卒業し、同年4月大阪府立の高等学校教諭として教員生活を開始されました。昭和44年4月大阪市立大学大学院（森正保教授研究室）に進学、昭和49年3月、理学博士の称号を受けられた後は、英国リーズ大学（A. G. Sykes教授研究室）で博士研究員として2年間研鑽を積まれました。ご帰国後、大阪市立大学研究員になられたのち、昭和53年4月、黒谷寿雄教授とともに岡山理科大学理学部講師に着任され、助教授を経て、昭和61年4月に岡山理科大学教授にご就任されました。その後、岡山理科大学大学院理学研究科長、岡山理科大学図書館長を歴任され、平成24年3月定年にて退職されるまで、学生の教育と錯体化学の研究に努めてこられました。平成24年4月から同大学理学部特任教授、さらに平成26年4月に岡山理科大学名誉教授になられ今日に至っておられます。

先生は、特に新規錯体合成の研究に力を入れ、「硫黄は酸素と類似しつつもソフトであって特異な性質をもち、錯体においても酸素の場合とは著しく異なる性質をあたえる」ことに注目し、硫黄が還元力をもつこと、モリブデンが電子授受を容易に行うこと、また硫黄との親和性が金属の種類により異なることに着目した独創性に富む手法によって、人間や他の多くの生物にとって必須元素であるモリブデンを含む多種多様な新規硫黄架橋多核金属錯体の合成方法を開拓され、硫黄架橋モリブデン錯体の

「金属取り込み反応」(図 1, 2) [1]や「有機小分子との反応」(図 3,4) [2]など硫黄架橋多核金属錯体の特異な反応性を見いだされました。金属取り込み反応により生成したモリブデンと鉄を含んだ区画をカラムクロマトグラフィーにより分取できたとき、先生とともに喜び合ったことを昨日のように思い出しています。また酸素や硫黄を架橋とする系統的な多核金属錯体群を創出し [3]、構造の決定と物性の研究を包括的に行うことで、独創的な研究分野を開拓するとともに、モリブデンと同族の硫黄架橋タングステン錯体も数多く合成・構造決定・物性測定をされました [4]。先生は環境問題にも関心をもたれ、企業と連携して硫黄架橋錯体を用いた産業廃棄物からの水銀の回収も行われました [5]。そのほか強い蛍光を発するケイ素錯体なども見出されております [6]。

先生の研究成果は研究者の強い関心を集め、多くの研究者がこの分野の研究に参加参集しました。なお、先生は研究を始められた当初から、錯体の研究においては構造と性質を合わせて研究することが必須と考え、昭和 61 年には四軸型単結晶自動回折装置 AFC - 6 (理学電気 (株)) を導入されるなど、当時はまだ特殊な技術が必要だった X 線回折装置を用いた単結晶構造解析に積極的に取り組まれことも特記されるべきだと思われまます。

錯体化学の分野で多数の論文を発表し、国際的にも高い評価を受け、国内および諸外国で招待講演を行うとともに、他大学での非常勤講師および外部評価委員としての多数の依頼も受けられました。また上記研究の功績により、日本化学会学術賞 (平成 7 年) および錯体化学会功績賞 (平成 27 年) を受賞し、その後、日本化学会永年会員、錯体化学会名誉会員となり、現在に至っておられます。先端錯体工学研究会では長年にわたり副会長を務めていただきました。

今回、柴原隆志先生が瑞宝中綬章をご受章なされましたことは、先生の門下生一同にとりましても大変誇らしく喜ばしいことでした。先生の今後ますますのご健勝とご多幸をお祈りいたしております。

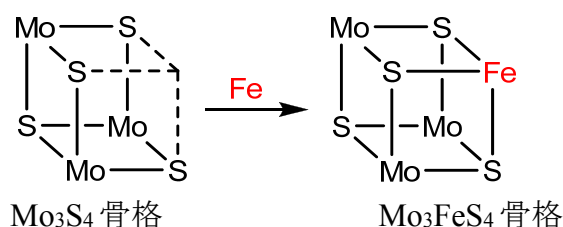


図 1. 硫黄架橋三核モリブデン錯体の鉄取り込み反応 (他の配位子省略)

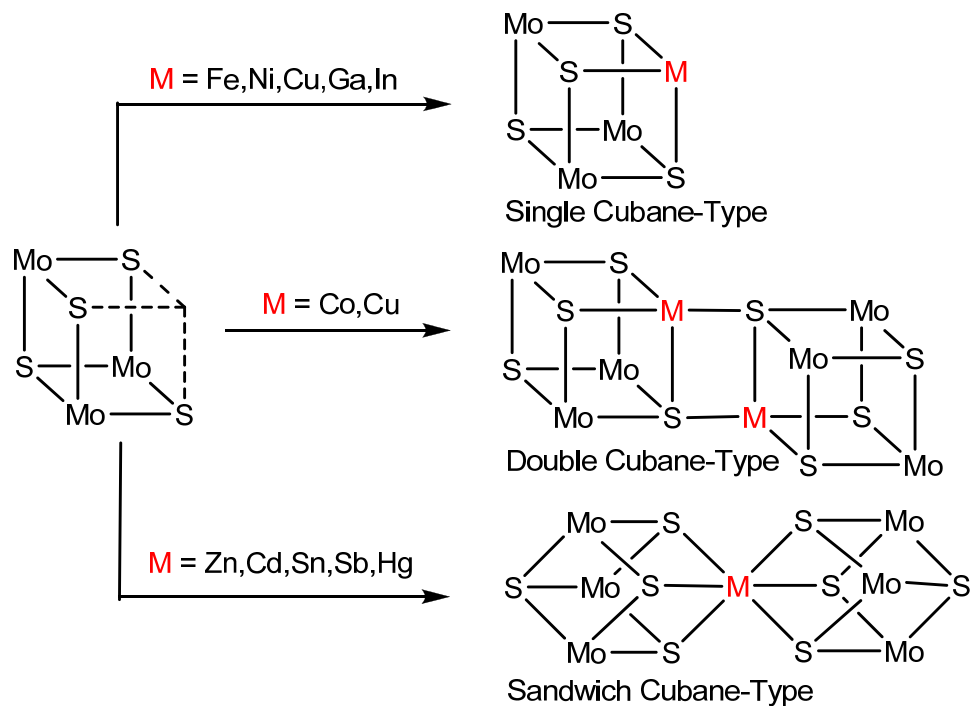
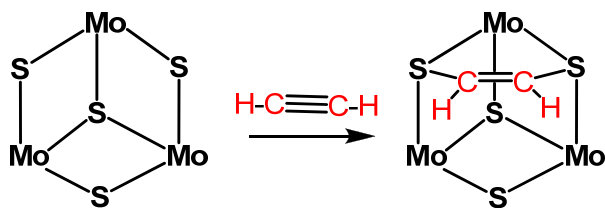


図 2. 硫黄架橋モリブデン三核錯体の金属取り込み反応（他の配位子省略）



Mo_3S_4 骨格

図 3. 硫黄架橋三核モリブデン錯体のアセチレンとの反応（他の配位子省略）

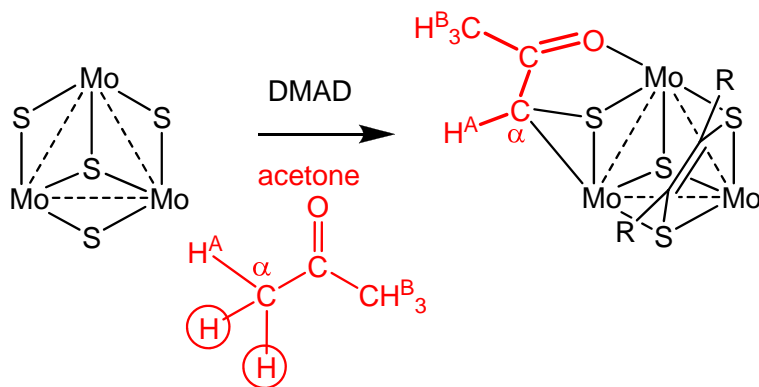


図 4. 硫黄架橋三核モリブデン錯体によるアセトンの 2 水素脱離反応（一部の配位子省略）

参考文献

- [1] (a) T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, Cubane-type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ Aqua Ion and X-ray Structure of $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{NH}_3)_9(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1342-1343(1986).
(b) H. Akashi, T. Shibahara, Novel Cubane-Type Molybdenum-Tin Cluster Complexes $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_4\text{SnS}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{8+}$ and $\text{Mo}_3\text{SnS}_4(\text{aq})^{6+}$, *Inorg. Chem.*, 28, 2906-2907(1989).
(c) T. Shibahara, Syntheses of sulfur-bridged molybdenum and tungsten coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 123, 73-147(1993).
(d) H. Akashi, K. Isobe, T. Shibahara, Synthesis and characterization of twin cubane-type molybdenum – rhodium – sulfur cluster, $[\{\text{Mo}_3\text{RhCp}^*\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{O})\}_2]^{8+}$. X-ray structure of $[\{\text{Mo}_3\text{RhCp}^*\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{O})\}_2](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 44, 3494-3498(2005).
- [2] (a) T. Shibahara, G. Sakane, S. Mochida, Carbon-Sulfur Bond Formation through the Reaction of Sulfur-Bridged Molybdenum Clusters with Acetylene. X-ray Structures of $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10408-10409(1993).
(b) T. Shibahara, K. Kawamoto, A. Matsuura, H. Takagi, T. Nishioka, I. Kinoshita, and H. Akashi, Removal of Two Hydrogen Atoms from Ketones or Aldehydes: Reaction of Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Molybdenum Cluster with Acetone, Acetaldehyde, or Acetylacetone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 87, 4, 459-469 (2014). (BCSJ Award Article)
- [3] (a) T. Shibahara, H. Kuroya, K. Matsumoto, S. Ooi, A Novel Cubane-Type Mo_4S_4 Cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 789-791(1984).
(b) T. Shibahara and H. Akashi, (checked by A. Toupadakis, D. Coucouvanis), Sulfur-Bridged Cubane-Type(Mo_4S_4) and Incomplete Cubane-Type ($\text{Mo}_3\text{O}_{4-n}\text{S}_n$; $n=1-4$) Molybdenum Aqua Ions, *Inorg. Synth.* 29, 260-269(1992).
- [4] (a) T. Shibahara, Y. Izumori, R. Kubota, H. Kuroya, Preparation of Tungsten(V) Aqua Ion, $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{aq})^{2+}$, and X-ray Structure of Di- μ -sulfido-bis[(cysteinato)-oxotungstate(V)] Ion, $[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2]^{2-}$, *Chem. Lett.*, 2327-2330(1987).
(b) T. Shibahara, M. Yamasaki, G. Sakane, K. Minami, T. Yabuki, A. Ichimura, Syntheses and Electrochemistry of Incomplete Cubane-Type Clusters with M_3S_4 Cores (M=Mo, W). X-ray Structures of $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{W}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{bpyH})_5[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 31, 640-647(1992).
(c) M. Maeyama, G. Sakane, R. Pierattelli, I. Bertini, and T. Shibahara, Adduct of Acetylene at Sulfur in an Oxygen- and Sulfur-Bridged Open Cubane Cluster Complex of Tungsten, *Inorg. Chem.*, 40, 2111-2119 (2001).
- [5] (a) R. Yoshida, S. Ogasahara, H. Akashi, T. Shibahara, Crystal structural diversity of sulfur-bridged cysteinato dimolybdenum(V) complexes: The influence of counter metal cations *Inorg. Chim. Acta*, 383, 157-163(2012).
(b) 廃棄物の水銀回収方法特許第 3429753 号 (平成 15 年 5 月 16 日登録)

柴原隆志 愛甲博美 田中康宏

(c) 水銀の固体化－水銀含有固化物の長期安定管理に関する研究 特別電源所在県
科学振興事業受託研究 (平成25年－平成26年)

愛甲博美 柴原隆志

[6](a) K. Kawamoto, H Akashi, M. Yamasaki, T. Shibahara, Fluorescent fluoro silicon(IV)
complexes with Schiff base ligands, *Chem. Lett.*, 42, 389-391(2013).

SPACC26 を終えて

関西学院大学 理工学部

橋本 秀樹

e-mail: hideki-hassy@kwansei.ac.jp

2019年12月12日から14日の期間、英国グラスゴー大学の Bower Building において、SPACC26 国際シンポジウムが開催されました。この会議を主催して頂きました、Richard J. Cogdell 教授に心から感謝の意を表したいと思います。また、竹田理化工業株式会社さま、富士化学工業株式会社さま、アスタリアル株式会社さまより、絶大なご援助を頂戴でき、本国際シンポジウムを実り有るものにすることができました。関係者一同、感謝の念に尽きません。また、はるばる日本から英国での国際シンポジウムに馳せ参じて頂きました参加者の皆さま方に心より御礼申し上げます。こちらの準備不足のせいで、至らぬ点多々有ったかとは存知ますが、ご容赦頂けると幸いです。12月のグラスゴーは、明るくなるのが午前9時半過ぎ、暗くなり始めるのが午後3時半過ぎと日照時間が極めて短く、また雨が降ったり止んだり、表に出ると寒さで手足が悴むと言う典型的なスコットランドの悪天候でしたが、この事が返って、参加者が会議中に余所に出歩くことなく、温かい会場で真摯にサイエンスの討議に傾注し、親睦を深める（人の温もりが分かる）良い機会を与えてくれたのでは無いかと思います（笑）。



本国際シンポジウムへの参加者総数は51名で、うち日本からの参加者は40名に上りました。会議は、プレナリー講演2件、Award講演4件、招待講演15件、一般講演1件で構成されました。会議初日は、新進気鋭の女性研究者代表として、関西学院大学・橋本研の浦上千藍紗講師に招待講演をお願いしました。SPACC26開催に関する多大なる労苦を主催者である私が強いたせいか、良い講演をされたのですが、制限時間一杯まで、熱烈講演をされたために質疑応答の時間が無くなってしまおうと言うハプニング（自爆テロ？）からスタートしました。が、これが功を奏したのか、それ以降の講演では皆さん質疑応答の時間を残して講演を終了して頂くことができたので、英国での開催ではありましたが、Japanese standardの緊張感のあるシンポジウムとなりました（苦笑）。初日の第2講演者には、金沢大学の川本圭祐先生の招待講演を予定していたのですが、残念ながら不慮の事故により12月1日にご逝去されましたので、代わりに私が川本先生の講演時間を使って追悼をさせて頂きました。川本先生のお人柄、功績を偲び、参加者全員で、今は天国に居られる川本先生に愛のメッセージを送ることができたと思います。川本先生の追悼講演直後ではありましたが、川本先生の教え子の一人である金沢大学 M2 院生の鎌倉宗太郎氏による一般講演が続きました。精神的に難しい状況であったにも関わらず、大変立派な講演をされたのが印

象的でした。鎌倉氏は、その成果が認められ、審査委員満場一致で学生講演賞を受賞されました。お見事です。きっと川本先生が、天国からエールを送っておられたのだと思います。その後は、中井先生、松村先生、御厨先生の招待講演が粛々に行われ、初日のランチタイムとなりました。

グラスゴー大学は、グラスゴー市の West End（高級住宅街）に位置しており、大学の周りにはパブやレストランが沢山あります。なので、今回のシンポジウムでは、1時間半程度のランチタイムを設けており、参加者の皆さんにはグラスゴーでのパブランチをゆっくりと堪能して頂くことができましたと思います。昼からビールを片手にパブランチを楽しみ、サイエンス談義に花が咲いたことと思います。参加者同士の親睦も自ずと深まったのではないのでしょうか（笑）。ランチタイムの空き時間に、Cogdell 先生のご厚意で、有志を集めてグラスゴー大学の見学ツアーを実施して頂きました。グラスゴー大学は、創立 660 年を越える歴史を持つ由緒正しい大学です。英国では、オックスフォード大学とケンブリッジ大学に続いて 3 番目に古い大学です。絶対温度の単位になっている Sir Lord Kelvin や、非線型光学の分野で有名な Kerr、経済学者の Adam Smith などの著名人を輩出しています。ハリーポッターの映画に出てくるお城のような学舎も印象的です。

初日の午後は、グラスゴー大学化学教室の Leroy Cronin 教授のプレナリー講演からスタートしました。正直、圧巻でした。英国全体の統一選挙があり、Cronin 先生の意図されている方向に票が集まるのかどうかでヤキモキされている様子でしたが、講演は流石の一言に尽きました。長年研究されているポリオキシメタレートの話からスタートし、Chemputer という天才的発想とそれを実践する奇才ぶりを遺憾なく発揮して頂きました。Chemputer が本当に実用化されたら、合成化学の世界は随分と変革を遂げるのではないかと予感させる講演内容でした。日本からの参加者の方々も大変興味深く拝聴されていました。

Cronin 先生のプレナリー講演の後は、SPACC Award セレモニーとそれに続く受賞講演がありました。今回は、当初ポスター発表で申し込みをした学生会員のうち希望するものには、選抜の後に特別講演を行う機会を与えると言う企画を実施しました。応募者多数の中から、大阪市立大学 M1 院生の藪根夏希さんと東京工業大学の D1 院生の末永祐磨さんに特別講演の機会が与えられました。おめでとうございます。これに続いて、花王株式会社マテリアルサイエンス研究所の宮里遼氏による、先端錯体工学研究会技術賞の受賞講演が、そして東京大学大学院工学系研究科の岩崎孝紀先生による、先端錯体工学研究会奨励賞の受賞講演がありました。お二方とも圧巻の講演をされ、格の違いを見せつけられた感じで、参加している学生さん達への良い刺激となったと思います。本稿を読んでいる若手会員（自称でも可）の方々にも是非、我もと続いて頂きたいと思います。

初日の最後は、翌日に開催されるポスター発表のためのショート・プレゼンテーションがありました。各人 2 分の持ち時間を生かして、十二分に御自身の研究成果をアピールされたと思います。ただし、プレゼン用のスライドの枚数が多すぎて尺に収まらなかった学生さんも居られたので、次回からは改善されることを望みます。2 分なので多くて 2 枚、ベストは 1 枚に上手く成果をまとめられるようにされた方が良いと思います（老婆心ながらのコメント）。

ショート・プレゼンの後は、参加者の皆で（和気藹々と）シンポジウム会場の机と椅子の配置を変えて、懇親の場を持ちました。主催者の Cogdell 先生の采配により、スコットランド料理と飲み物がふんだんに振る舞われました。参加者全員が堪能できたと思います。実際、後述するように、この日余った食べ物と飲み物は、翌日にも有効活用されることとなります。極めつけは、

やはり「命の水」でしょう。ゲール語で「Whisky」と言う、大変美味しい飲み物です。この日は、特別に Glen Farclas のビンテージボトルが振る舞われました。Slainte mhor (スランジ・バー) ←ゲール語で「健康を祝して、大いなる幸福を」という意味で、乾杯の時に使います。懇親会の後は、三々五々で皆さん夜のグラスゴーの街に繰り出された様子です。ちなみに、私は Cogdell 先生、西岡会長らと一緒にウィスキーパブでグラスゴーの夜を堪能したような記憶がありますが、定かではありません。(自爆)

シンポジウム2日目は、京都大学大学院工学研究科の阿部竜先生にプレナリー講演をお願いしました。阿部先生は私と同じく、岡山大学の沈先生が代表を務められている新学術領域研究(革新的光-物質変換)の計画班の班長および総括班員を務められています。現在推進している新学術領域研究の内容紹介から始まり、御自身が活躍されている研究分野である半導体光触媒を用いた水の酸化的完全分解について、最新の研究成果も交えた非常に分かり易いご講演を頂きました。これには、グラスゴー大学からの参加者も圧倒されていたのが印象的でした。阿部先生には、SPACC の存在とその意義を十分にご理解頂いた様子で、今後も何らかの形でご支援頂けるものと期待しています。阿部先生のプレナリー講演の後は、SPACC に初参加となる壺井先生に続いて、世良博士、神戸先生、船橋先生の招待講演が粛々に行われました。その後、グラスゴー大学の Cronin 先生のグループから Forgan 先生と Lang 先生の招待講演が行われ、2日目のランチタイムとなりました。

ランチタイムの後は、ポスター発表の時間でした。合計で 20 件のポスター発表がありました。ポスター賞に応募した学生さん達は、誰が審査員なのか知らされておらず、ポスター発表を聴きにいられた先生方に少しでも好印象を与えようと、猛烈に自身の研究成果をアピールしていました。結局、栄誉あるポスター賞は、関西学院大学橋本研究室の2名の修士院生(井上泰貴さん、堀内滉太さん)に授与されることになりました。審査に当たってくださった先生方に感謝です。

ポスター発表の後は、再び講演に戻り、グラスゴー大学の Bell 先生、Vilà-Nadal 先生の招待講演、それに続いて宮村先生と松本先生の招待講演があり、Closing となりました。Closing では、各賞の授与が厳粛に執り行われた後に、Cogdell 先生から参加者への感謝のスピーチがありました。会場係を担当してくれた橋本研の学生さん達 (Hashimoto army) に労をねぎらう言葉がかけられました。印象的だったのは、今回で 26 回目となる SPACC 国際シンポジウムの創始者である矢野重信先生(奈良女子大学名誉教授)に、最高の賛辞が贈られたことです。特に若い学生さん達の活動を支援する SPACC のあり方に敬意を表してくださいました。感謝です、というか流石 Cogdell 先生と思わせる一幕でした。また、この国際シンポジウムの縁の下の力持ちとして多大なる尽力してくれた関西学院大学の浦上千藍紗先生と橋本研秘書の車佳哉さんに Cogdell 先生からの贈り物(グラスゴー大学のマグカップ)が授与されました。その後、次回 SPACC27 の主催者である、高知大学の松本健司先生より挨拶がありました。次回は「カツオのタタキ」を食べに高知に来てくださいと言うことで、猛烈に高知のアピールを頂きました。皆さん、是非、次回も一緒に楽しみましょう。



Closing でめでたくお開きとなるところでしたが、2日目の夜に何と2回目の懇親会を開催することとなりました。SPACC26の開催は、ちょうどクリスマスシーズンと重なったため、レストラン等の予約を取ることが困難な状況でした。そこで、主催関係者のみで、最初は、近所のイタリア料理レストランでピザを買い込んで、身内だけでささやかな慰労会を行う予定でした。ところが、Cogdell先生の注文が秘書さんに正しく伝わらなかったせいか、大量のピザが搬入されてしまったのです。前夜の懇親会の料理や飲み物も沢山残っていたので、三々五々で帰ろうとしていた参加者にお声掛けして、再び懇親の場を持つことができました。想定外のハプニング(?)でしたが、とても有意義かつ楽しいピザパーティーを行うことができました。Cogdell先生に再び感謝です。

以下、SPACC26国際シンポジウムの後日譚です。例年、SPACCの最終日(3日目)はネットワーキングと称して、研究者同士の交流を深めて今後の共同研究の発展に役立てることが企画されています。SPACC26にご参加頂いた皆さんは、この大切な1日を利用して有意義な時間を過ごされたという噂で聞いています。私達(関西学院大学橋本研究室のメンバー、大阪市立大学西岡先生のグループのメンバー、東京理科大学宮村先生、花王株式会社宮里さん、大阪大学の船橋先生、金沢大学の鎌倉さんの計19名)は、3日目はグラスゴーから電車でエディンバラに移動し、カールトンヒル、ウィスキー博物館、エディンバラ城を視察し、スコットランドの歴史と文化を勉強すると同時に地域経済に貢献してきました。私自身、以前グラスゴーに住んでいた事もあり、勝手知ったる余所の国なので、ツアーコンダクターをさせて頂きました。夜のエディンバラ城はライトアップが施されており、超寒かった点を除けば大満足の視察でした。行きは、ウィリアム・ウォレス(メル・ギブソン主演の映画ブレイブ・ハートの主人公)の活躍で有名なファルカーク経由でエディンバラに向かい、帰りは別ルートでグラスゴーに戻りました。宮村先生は、大の鉄道マニアで、この路線の選択に大変満足されていた様子です。宮村先生は、NHKの深夜ラジオで世界各地の鉄道の紹介をされているようで、今回のエディンバラツアーも先生の番組でご紹介頂けるそうです。

あなたの出で立つのも帰るのも、主が見守ってくださるように。

今も、そしてとこしえに。[詩編 121:8]

先端錯体工学研究会技術賞を受賞して

—水分解のための半導体光触媒へのグローバルおよびターゲット解析—

花王株式会社マテリアルサイエンス研究所、関西学院大学理工学研究科

宮里 遼

e-mail: miyasato.ryou@kao.com

2018 年度の先端錯体工学会技術賞を賜ったこと、大変光栄に思っております。会長の西岡孝訓先生をはじめ、ご推薦いただきました関西学院大学橋本秀樹先生、選考いただきました先生方に深く感謝申し上げます。2019 年 12 月 12 日~14 日に英国グラスゴー大学にて開催された The 26th International SPACC Symposium において、授賞講演を行わせて頂きました。これまでの成果は、共同研究先である橋本先生、研究室メンバーおよび社内メンバーの皆様にご尽力いただいた賜物です。その概要と、我々花王の取り組み、人工光合成に対する個人的な想いについて紹介させていただきます。なお、本研究に使用した手法は対象材料への汎用性が高く、錯体等の無機結晶へも適用可能と考えております。

人工光合成は、水と二酸化炭素(CO₂)を原料として、太陽光エネルギーにより有用な資源へと変換する技術である。とりわけ CO₂フリーな水素製造法として、水を分解し水素を製造する光触媒が注目されているが、その変換効率向上、即ち光触媒活性向上が課題である。本研究では、水分解反応の活性支配因子を明らかにするため、半導体光触媒のキャリア移動解析を、天然光合成におけるエネルギー移動の解析手法¹⁾を用い、以下のアプローチで取り組んだ(図 1)。まず、対象光触媒の水分解活性を評価。次に、光励起キャリアのシグナルに由来する過渡吸収スペクトルを測定。得られたデータセット(ナノ秒時間分解可視吸収スペクトル)を、ターゲットモデルに基づき多成分にフィッティングし、そのスペクトル形状と寿命を特定²⁾。これら解析結果と、触媒活性との関係を検討した^{3,4)}。我々は、解析より得られたスペクトル形状と寿命が、光触媒活性に対して重要な因子なのではないかと考えた。まず最も汎用的な水酸化反応用の光触媒として、ルチル型酸化チタンを選定した³⁾。容易に入手可能な 4 種について比較を行うと、異なるモルフォロジーを有するものの、結晶子径や比表面積と活性との間に明確な相関は無かった。一方でキャリア特性を上述の通り調べると、最も低活性な試料では、表

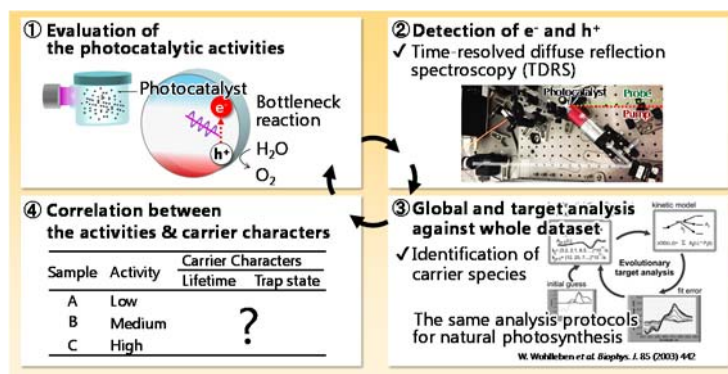


図 1. 光触媒解析のアプローチ概念図

面ホールのスペクトル形状が他試料と大きく異なり、短波長側(高エネルギー側)に吸収を持っていた。これは、スペクトル形状がトラップ状態を表し、短波長に吸収を持つ表面ホールは深くトラップされ失活した状態であることを示唆している。更に、同等のエネルギー吸収を持つ表面ホールでは、寿命が長いほど高活性であることがわかった。触媒内のキャリア失活が遅いほど水分解反応が促進されやすいのは容易に解釈可能で、これを定量化できた事は興味深い。

次に、光触媒活性を決める要因がキャリアのスペクトル形状と寿命だけかどうかについて、リン酸銀(Ag_3PO_4)を対象に取り組んだ⁴⁾。様々な粒径の水分解活性を比較すると、最適な粒子径が存在した。過渡吸収スペクトルデータセットを解析した結果、得られたスペクトル形状から、いずれの粒径においても表面キャリアが十分反応に利用できる状態(浅くトラップされていること)を確認した。一方、表面キャリア寿命に対して、粒子が小さすぎても大きすぎても短くなり、最適な粒子径が存在していた。しかし、水分解活性と表面キャリア寿命には相関がなかった。よって、 Ag_3PO_4 では、表面キャリア寿命に加え別の因子も活性に影響を及ぼすことが判明した。別の因子として、適切なキャリアの表面密度があるのではないかと推察している。表面密度が高すぎるとキャリア再結合が生じてしまい、低すぎると水酸化に十分なキャリアが貯まらないため、最適な表面密度をもつ粒子径が存在すると解釈している(図2)。以上、本研究のようなグローバル解析を用いることで、光触媒のキャリア特性について、活性のポテンシャルと寿命とを同時に明らかに出来、触媒設計に対し有用なツールとなり得ることがわかった。

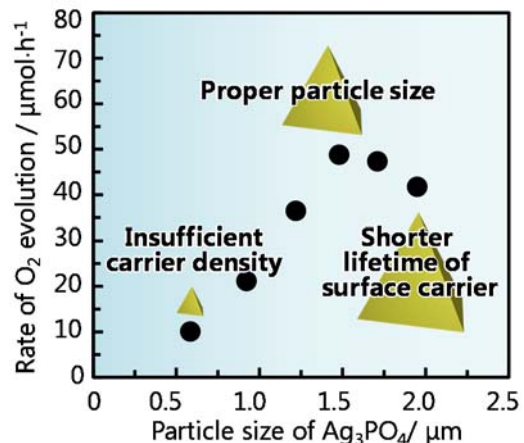


図 2. Ag_3PO_4 粒子サイズと活性との関係

最後に、花王がなぜ人工光合成に取り組んでいるのかについて説明させていただきます。人工光合成は持続可能社会の実現に欠かせず、我々は化学メーカーとして、これに取り組まない理由はないためです。人工光合成は化学原料をつくる技術ですが、自社商品原料のサステナビリティは ESG 視点で極めて重要です。お客様が我々の商品を選び、使用してもらうことによってサステナブル社会に貢献できる事が望みです。サステナブルな素材を作るうえで、人工光合成は必須の技術と考えています。ではなぜ、光触媒材料の調製だけではなく、反応メカニズム解析に取り組んでいるのか。これについては、花王のモノづくりに対するクセのようなものです。花王では「よきモノづくり」と言われる企業マインドがあるのですが、よきモノづくりは「本質研究」からしか生まれないとされています。水分解用の光触媒材料についても、エネルギー変換効率を向上させるために何が必要かを徹底的に追求して触媒設計指針を得ることが、遠回りに見えて実は最短ルートなのだと信じ取り組んでいます。幸運なことに、天然

光合成の初期エネルギー過程について極めて緻密な解析を行われている橋本秀樹先生に出会うことができ、全面的なご協力のもと少しずつではありますが本質理解のための知見を得られています。私は、人工光合成は日本が世界に先駆けて実現すべきと考えております。資源のない日本で、有用な化学資源を作り出せる絶好のチャンスではないでしょうか。グローバルな資源問題ももちろんですが、少子高齢化社会を迎える日本を再活性化させるために、我々世代は何としてでも結実させる責任があります。そのためには産学官が連携し日本がワンチームとして団結することが不可欠で、私は少しでもその懸け橋として役割を担えればと思ひ、今後も研究に励んで参ります。



授賞式の様子。西岡会長(左)と受賞者(右)。

- 1) V. Sundström, T. Pullerits, *J. Phys. Chem. B* 103, 2327-2346 (1999)
- 2) R. Miyasato, M. Fujiwara, H. Sato, T. Yano, H. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A*, 358, 452-458 (2018)
- 3) R. Miyasato, M. Fujiwara, H. Sato, T. Yano, H. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 712, 123-127 (2018)
- 4) R. Miyasato, M. Fujiwara, H. Sato, T. Yano, H. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett. X*, 2, 100023 (2019)

学生研究奨励賞を受賞して

大阪市立大学大学院 理学研究科 物質分子系専攻
 藪根 夏希

e-mail : yabune@sci.osaka-cu.ac.jp

この度は、The 26th International SPACC Symposium にて Young Investigator Award 2019 (Takeda Rika Kogyo Co. Ltd)を賜り、大変光栄に存じます。指導教員である西岡孝訓先生をはじめ、多くの先生のご指導のおかげでこのような賞をいただくことができ、深く感謝しております。また、このような大変名誉のある賞に選んでいただきましたこと、先端錯体工学研究会の皆様にも厚く御礼申し上げます。以下に、この場をお借りして私の研究について簡単に紹介させていただきます。

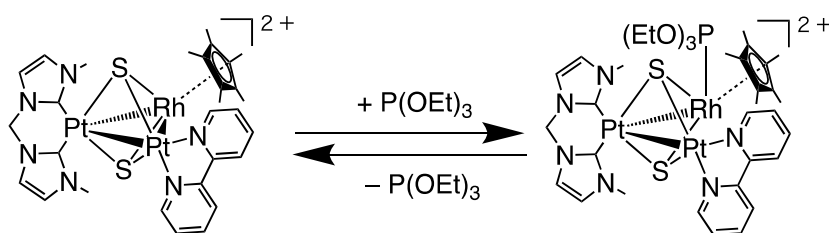
受賞研究タイトル

「Reaction of Metal–Sulfide Cores of Trinuclear Complexes」

【概要】 クラスター価電子数が 48 である三重架橋硫黄配位子をもつ三核錯体は、3つの金属間結合をもち、一般的に酸化還元活性である。これらの錯体中の 3つの金属イオンと 2つの硫化物配位子により構成されている金属–硫黄コアの反応性は、金属中心が 18 電子則を満たした閉殻構造をとるために、一般的に低いことが知られている。本研究では、N-ヘテロ環カルベン(NHC)配位子の利用や三核錯体の非対称化により金属–硫黄コアの反応性の向上を試み、二電子供与体や金属イオンと反応させることに成功した。

酸化還元活性な異核 Pt₂Rh 錯体は、二電子供与体 1 分子と反応し 50 電子錯体を与える。この錯体では、Rh(III)部位が形式的に 5 配位で配位不飽

和であるため、反応基質を補足する反応サイトの役割を担うことが可能で、Pt₂Rh 錯体では、二電子供与体の配位により Rh(III)部位が一般的な 6 配位となる。そこで、二電子供与体として P(OEt)₃ を反応させ電気化学的性質の調査を行った。サイクリックボルタモグラムの詳細な検討により、50 電子錯体の一電子還元後に生成する 51 電子錯体から P(OEt)₃ が解離し 49 電子錯体となる後続反応が起きることや、後続反応で生成した 49 電子錯体の再酸化により 48 電子錯体が再生することを明らかにした^[1]。さらに、二電子供与体として CO を用いて 48 電子錯体との反応の調査を行なっている。今後、CO、NO、H₂S などの二電子供与体との反応により得られる錯体の



Scheme 1. 48 電子錯体と P(OEt)₃ の反応

電気化学的性質を調査することにより、混合気体の同時センシング錯体への応用に展開していく。

また、二座キレート型 NHC 配位子をもつ等核 Pt_3 錯体は、 d^{10} 金属イオンである銀 (I)イオンを反応させることにより Pt_3AgPt_3 型の七核クラスターを与えることを見いだした。この構造では Pt_3AgPt_3 型七核クラスター中の全ての金属イオンが 18 電子則を満たしていることから、この七核クラスターの生成は、等核 Pt_3 錯体による他の d^{10} 金属イオンの取り込みが可能であることを示唆している。 d^{10} 金属イオンは一般的に無色であるため吸収スペクトルによる検出が困難であるが、酸化還元活性な Pt_3 錯体への取り込みの利用で、電気化学的な検出への応用が期待できる。

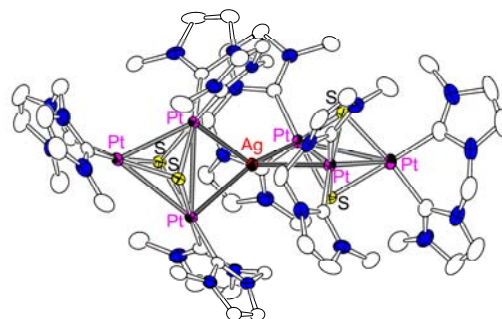


Fig 1. Pt_3AgPt_3 型七核クラスターの構造

[1] N. Yabune, R. Monju, H. Nakajima, and T. Nishioka, *Chem Lett.* **2019**, 48, 1511-1514.



大阪市立大学 M1 藪根夏希さん



東京工業大学 D1 末永祐磨さん

2019 年度先端錯体工学研究会学生研究奨励賞 授賞式の様子

SPACC 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」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しています。

学生研究奨励賞を受賞して

東京工業大学 未来産業技術研究所
末永 祐磨
E-mail: suenaga@plasma.es.titech.ac.jp

2019年12月にグラスゴーで開催された The 26th International SPACC Symposium において Yong Investigator Award を授与して頂き、大変光栄に思っています。今回の受賞は、指導教員である沖野晃俊先生はもちろん、共同研究者の皆様やこれまでにご指導頂いた多くの先生方のおかげと大変感謝しています。また、本シンポジウムと先端錯体工学研究会の運営を担ってくださっている方々、委員会の皆様、本賞をご協賛くださいました竹田理化学工業株式会社に御礼申し上げます。

受賞研究タイトル「Investigation of bactericidal effect by interval plasma bubbling」

受賞理由となったプラズマバブリング法とは、大気圧低温プラズマを精製水に直接バブリング導入することでプラズマ中の活性種を水中に導入、または水分子から新しい活性種を生成し、それらを用いて水中での殺菌や表面処理を行う方法です。我々はこれまでに O₂, CO₂, N₂, Ar, He, Air など様々なガス種のプラズマプラズマを用いて殺菌実験を行い、CO₂ プラズマバブリングが高い殺菌能を示す事などを明らかにしてきました。しかし、CO₂ プラズマバブリングの殺菌ではプラズマバブリングを停止すると時間経過とともに水中の活性種が減少し、20分程度で殺菌能も失われてしまいました。このため、殺菌能を維持するためには活性種を導入し続ける必要がありました。長時間の連続動作のプラズマバブリングではガスの使用量が多くなり、プラズマ生成部の熱負荷も問題となってきます。そこで本研究では、一定時間間隔でプラズマバブリングを行う、間欠動作プラズマバブリングを考案し、基礎的な実験を行いました。

図1に開発した間欠動作プラズマバブリング装置を示します。この装置では、様々なガスのプラズマの安定生成とプラズマ生成時間やインターバル時間の制御が可能です。この装置を用いた表面付着細菌の殺菌実験では、約 10⁷ CFU の大腸菌が付着したステンレス片を、プラズマ生成3分間-休止時間1分間を繰り返す間欠動作によ

って処理しました。その結果、12分間の処理で生存菌数を3桁以上の減少させる効果を確認しました。これは連続動作で処理した場合とほぼ同等の殺菌効果であり、間欠動作プラズマバブリングの有効性を確認できました。今後は、間欠動作プラズマバブリングによる表面付着細菌への高速殺菌を実現し、医療器具殺菌への実用化をめざしたいと考えています。

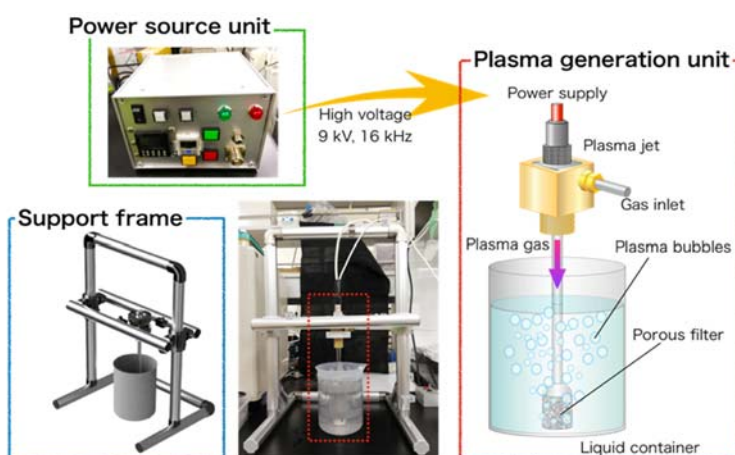


図1 間欠動作プラズマバブリング殺菌装置

(日程変更あり) 第27回 SPACC 国際シンポジウム開催のご案内

高知大学理工学部
松本 健司

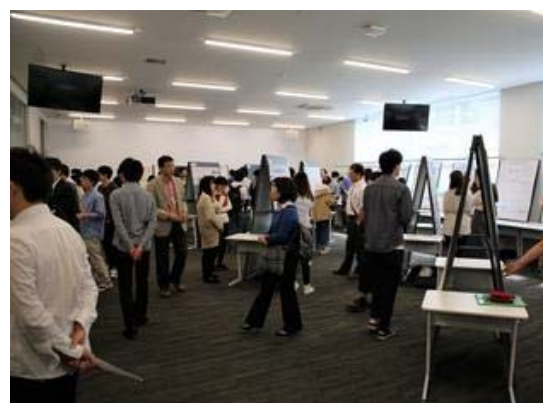
2020年10月31日(土)～11月2日(月)^注の日程で、高知工科大学永国寺キャンパスにおいて、第27回 SPACC 国際シンポジウム (SPACC27) (担当: (高知工科大学) 小廣和哉・伊藤亮孝、(高知大学) 松本健司) を開催いたします。会場となる高知工科大学永国寺キャンパスは広くて、近代的な教室を備え、快適な発表をしていただけるものと思います。会場は高知市の中心街である「はりまや橋」に程近いところにあり、近隣には多くのホテルがあり会場へのアクセスも抜群です。また、会場近くには観光名所である高知城をはじめ、多くの飲食店やお店が集まった「ひろめ市場」や商店街もあり、特に、新鮮な鰹を薫の炎で炙った「鰹のタタキ」をはじめとする様々な料理や各種地酒が絶品です。会期中の滞在も含めて楽しんでいただけるものと思います。

多くの皆様のご参加をお待ちしております。

(注) SPACC ニュースレター2020年1月号等にて、会期日程を2020年11月28日(土)～11月30日(月)とご案内させていただきましたが、諸事情により、上記の通り、日程を変更することになりました。関係の皆様方におかれましては、ご迷惑をおかけいたしましたことを深くお詫び申し上げます。



講演会場



ポスター会場



高知城



高知名物 鰹の塩タタキ(上)と土佐巻き(下、鰹のタタキを海苔巻きにしたもの)

協賛

日本化学会 第 100 春季年会

特別企画

「質量分析が拓く次世代の革新的医療技術」

SPACC 会員が株式会社島津製作所との共同
で企画を行なっております。

場所: 東京理科大学 野田キャンパス

日時: 2020 年 3 月 22 日(日)

9 時半～12 時半

会場: S6 会場 講義棟 K703 教室

担当: 松村 有里子 (東京医療保健大学・院)

主催

The 27th International SPACC
Symposium (SPACC27)

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス

会期: 2020 年 10 月 31 日(土)～11 月 2 日 (月)

担当: 小廣和哉 (高知工科大)

伊藤亮孝 (高知工科大)

松本健司 (高知大学)

詳細は、事務局までお問い合わせください。

2020 年 SPACC 総会開催のお知らせ

日本化学会第 100 春期年会の会期中に 2020
年 SPACC 総会を開催いたします。ご欠席の場
合は、議決を議長に一任する旨、事務局までご
連絡下さいますようお願いいたします。

日時: 2020 年 3 月 23 日(月) 13 時～

場所: 貸会議室 BRAINS

<https://www.magicalights.co.jp/brains/access/>

(柏駅徒歩5分程度)

編集後記

新型コロナウイルス感染症(COVID-19)
が世間を賑わせていますが、会員の皆様
におかれましては学位論文審査や入学試
験、次年度の準備等ご多忙であるかと思
います。SPACC は 3 月が年度始めとな
り、日本化学会会期中に SPACC 総会が
開催されます。特別企画に足を運んでい
ただくとともに、総会にもご出席いただきま
すようよろしくお願いいたします。次号は
2020 年度の第1号のニュースレターとな
り、4 月に発行いたします。

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



信頼・実績 No.1 !

超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled

分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



竹田理化工業株式会社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511
 東京支店 TEL.03(5489)8521
 西東京支店 TEL.042(589)1192
 千葉支店 TEL.043(441)4881
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041
 湘南支店 TEL.0463(25)6891
 横浜支店 TEL.045(642)4341
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937
 高崎支店 TEL.027(310)8860
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602



**Fuji Chemical
Industries**



AstaReal
Be you, Just healthier

For People, Society, and the Future



Striving for Better Health Around the World

Pursuing Innovation to Create New Products and Services

- Contract Pharmaceutical Ingredients
- Contract Spray Drying Service
- Pharmaceutical Manufacturing and Contract Manufacturing
- Excipient Manufacturing and Sales
- Natural Astaxanthin