

# 投稿論文要旨

2022年10月1日～2023年9月30日

## Decrease in serum levels of autotaxin in COVID-19 patients

T. Shimura\*, M. Kurano\*, K. Okamoto\*, D. Jubishi\*,  
H. Hashimoto\*, K. Kano\*, K. Igarashi, S. Shimamoto,  
J. Aoki\*, K. Moriya\*, Y. Yatomi\*

Annals of Medicine, 54(1), 3189-3200 (2022)

COVID-19 の 134 人の被験者と 58 人の健康な被験者の血清 ATX レベルを縦断的に測定し、時間経過と重症度および臨床パラメーターとの関連を調査した。血清 ATX レベルは、疾患の重症度に関係なく、COVID-19 のすべての患者で低下し、血清 CRP、D ダイマー、および SARS-CoV-2 抗体レベルと負の相関があった。ATX の調節は肺の炎症および線維症における LPA の生物学的特性を考慮すると免疫学的過剰反応を抑制するための代償的な生物学的応答であり、疾患の死亡率の重要な根底にあるメカニズムと考えられる。

## Utility of serum autotaxin levels for predicting posthepatectomy liver failure in hepatocellular carcinoma

Y. Uemoto\*, K. Taura\*, Y. Kimura\*, T. Yoh\*, T. Nishio\*,  
Y. Koyama\*, S. Seo\*, K. Okazaki\*, M. Nagao\*,  
K. Igarashi, E. Hatano\*

J. Hepatobiliary Pancreat. Sci., 30(6), 825-833 (2023)

肝細胞癌 (HCC) の肝切除を受ける患者 269 人において、オートタキシン濃度を測定し肝切除後肝不全 (PHLF) の予測能を検証した。オートタキシン濃度は、線維化ステージと有意に相関していた。PHLF グレード B 以上は 25 人の患者 (9.3%) で発生しており、4 つの変数 (オートタキシン、切除率、性別、および C 型肝炎ウイルス抗体陽性) からなる PHLF 予測モデルにおいて、0.8 の AUROC (95% 信頼区間 [CI]: 0.69-0.87) を示した。これは、ALPlat と切除率 (0.75、95% CI: 0.64-0.83) またはインドシアニングリーン保持テストと切除率 (0.72、95% CI: 0.61-0.81) に基づくモデルよりも優れており、オートタキシンは、HCC 患者の肝線維症と PHLF を予測するのに有用と考えられる。

## A Diagnostic Impact of Serum Autotaxin Levels in Patients with Bone Marrow Fibrosis

H. Nakazawa\*, H. Kaiume\*, K. Igarashi, T. Yamazaki\*,  
T. Umemura\*, N. Asano\*, T. Uehara\*, F. Ishida\*

Clin. Lymphoma Myeloma Leuk., 23(2), e117-124 (2023)

骨髄 (BM) 線維症はレチクリンおよびコラーゲン線維の沈着を特徴とし、一部の血液悪性腫瘍では予後不良となる可能性があるが、BM 線維症のバイオマーカーは臨床診療で利用できない。血液疾患においてオートタキシン (ATX) レベルを調査するパイロット研究として、198 人の血液疾患患者と 160 人の健康な被験者の ATX の血清レベルを分析した。対照群と比較して、ATX 比率 (ATX レベルを同性の対照被験者の ATX の平均値で割る) は患者、特に悪性リンパ腫の患者で有意に高く、BM 線維症を伴うリンパ腫患者の ATX 比は、BM 線維症を伴わない患者よりも有意に高かった。生検サンプルによるコラーゲン線維症指数は、ATX 比と統計的に有意な負の相関を示し、悪性リンパ腫患者を含む患者において、ATX 比が BM 線維症の診断バイオマーカーの候補となる可能性があることを示唆した。

## Rapid, simple, and effective strategy to produce monoclonal antibodies targeting protein structures using hybridoma technology

A. Sakaguchi\*, Y. Tanaka\*, E. Shoji\*, T. Takeshima\*,  
R. Sakamaki, T. Matsuba, Y. Kurihara\*

Journal of Biological Engineering, 17(24), 1-15 (2023)

ハイブリドーマ細胞膜上の B 細胞受容体と抗原の相互作用に基づいて、フローサイトメトリーを用いた「膜型免疫グロブリンによるハイブリドーマ選別法 (MIHS)」を開発し、立体構造認識抗体を取得した。また、MIHS 法の利点を保持した二次スクリーニングとして、ストレプトアビジンアンカー ELISA 選別法 (SAST) を提案する。EGFP に対するモノクローナル抗体を作製し、構造認識能を評価した結果、作製した全ての抗体が、立体構造認識抗体であった。さらに、これらの抗体は、変性した抗原に結合するものと結合しないものに分類された。また、一次スクリーニングとして MIHS 法でモノクローナル抗体を選別する場合、蛍光標識した標的抗原と蛍光標識した B 細胞受容体抗体でハイブリドーマを二重染色することで、より高親和性の抗体を選択できる可能性を見出した。MIHS と SAST を用いた 2 段階選別法によって、抗体医薬や抗体検査の開発の加速が期待できる。

### Postprandial fatty acid metabolism with coconut oil in young females: a randomized, single-blind, crossover trial

Y. Furuta\*, D. Manita, Y. Hirowatari\*, K. Shoji\*,  
H. Ogata\*, A. Tanaka\*, T. Kawabata\*

The American Journal of Clinical Nutrition, 117(6),  
1240-1247 (2023)

ココナッツオイル (CO) に含まれる脂肪酸の約 84% は飽和脂肪酸 (SFA) であり、SFA の約 47% は炭素数 12 のラウリン酸である。ラウリン酸の炭素鎖長は、中鎖脂肪酸と長鎖脂肪酸 (LCFA) の中間である。CO が血中の脂質関連物質にどのように作用するかを調べた。

3 種類の油 [CO (CO ミール)、中鎖トリアシルグリセロール油 (MCT ミール)、長鎖トリアシルグリセロール油 (LCT ミール)] を 30g ずつ含む 3 回の試験食を用いた (無作為対照単盲検クロスオーバー試験)。血液サンプルは、空腹時のベースラインと各試験食摂取後 8 時間、2 時間ごとに採取した。

ケトン体およびトリグリセリド (TG) の反復測定 ANOVA は、時間と試験食との間の交互作用を示した。ケトン体の Tukey の HSD 検定では、CO 食と LCT 食の間、MCT 食と LCT 食の間に統計的有意差が観察された。超低比重リポ蛋白コレステロール (VLDL-C) および中比重リポ蛋白コレステロール (IDL-C) の最大増加量と iAUC は、CO 食摂取群で最も低かった。CO に含まれるラウリン酸の特性は、 $\beta$  酸化の動態や血中 TG への影響を含め、MCFA と非常に類似していた。さらに、iAUC とピーク増加量に関して、VLDL-C と IDL-C は CO 食で最も低かった。空腹時の CO 摂取は TG、VLDL-C、IDL-C を増加させず、脂質異常症の予防に役立つ可能性が示唆された。

### 東ソー自動グリコヘモグロビン分析計 HLC-723GR01® の開発

真仁田大輔、池田貴文、荻野慎士、須貝龍久  
東ソー研究・技術報告、66、69-73 (2022)

世界の糖尿病人口は、約 5 億人 (2021 年) と推定され、またその増加率も加速傾向にあり、その抑制と対策が緊急の課題と考えられている。HbA1c は、血液中のヘモグロビンの中で糖と結合した割合を示す検査値であり、糖尿病の診断や治療に広く用いられるバイオマーカーである。我々は高速測定で主要異常 Hb を検知する Standard Short (Short) モードと、主要異常 Hb を分離し HbA1c 測定への影響を排除する Standard Long (Long) モードを備えた東ソー自動グリコヘモ

グロビン分析計 HLC-723GR01 (GR01) を開発した。本書では、GR01 の主な仕様や基本性能試験結果の一部について報告した。

### Ultra-Thin Layer Inside Separator Deposited by Spray Pyrolysis Using Methylaluminoxane Solution

M. Imai\*, T. Kubota\*, A. Miyazawa, M. Aoki\*, H. Mori\*,  
Y. Komaki\*, K. Yoshino\*

Crystal Research & Technology (2200203), Wiley-VCH GmbH (2022)

リチウムイオン電池の体積エネルギー密度向上を目的に、使用されているセパレータの薄肉化が図られている。一方で耐熱性向上を目的にセパレータの表面にセラミックスを主成分とした表面処理を 10 ~ 20  $\mu$ m 厚さで行うのが主流になっている。

本研究では、東ソー・ファインケム社製のメチルアルミノキサン (MAO) をセパレータ内部に含浸・酸化させることで、セパレータ厚さを増加させずに耐熱性を向上させる検討を行った。スプレー条件と MAO 溶液濃度の検討の結果、セパレータ微多孔内での酸化アルミの形成が確認され、高温環境下でのセパレータの熱収縮の改善が確認された。

### Development of oxide-based ceramic matrix composites with high thermal stability

Y. Nawata, I. Ohta, Y. Hirataka, I. Yamashita  
東ソー研究・技術報告、66、85-91 (2022)

セラミックス複合材料 (CMC) はセラミックス繊維とセラミックスマトリックスを複合化した複合材料で、損傷許容性を有し、ニッケル基合金の代替材料として航空機エンジンや発電用エンジンのタービン部材としての適用が検討されている。酸化物系 CMC は非酸化物系の CMC に対して耐酸化、耐腐食に優れ、比較的低コストであることからタービン部材のみならず汎用的な工業用耐熱部材への適用も期待されている。酸化物系 CMC の最大の課題は耐熱性が低いことであり、実用化の大きな障壁となっていた。酸化物系 CMC の耐熱性は、セラミックス繊維の耐熱性に依存する。そこで筆者らは粒成長を阻害する元素を繊維へ均質にドーピングする独自の耐熱化技術 (Uniform Doping Method: UDM) を開発し、酸化物系 CMC の大幅な耐熱性向上を実現した。この技術を用いて開発した 2 種類の酸化物系 CMC (TCA-01、TCM-01) は、大気中 1200  $^{\circ}$ C で 1000 時間熱曝露しても強度が低下することなく、従来の酸化物系 CMC に比べ高い強度、耐熱性を実現した。

開発した高耐熱酸化物系 CMC は高い機械特性を有し、従来の酸化物系 CMC や耐熱合金では困難な高温部位への適用が可能であり、タービンエンジン部材のみならず汎用的な耐熱部材として、エネルギー削減や CO<sub>2</sub> 削減関連技術への貢献も期待できる。

#### High thermoelectric power factors in sputter-deposited polycrystalline n-type BaSi<sub>2</sub> films

K. Kido\*, R. Yoshida\*, R. Koitabashi\*, H. Hasebe\*, Y. Yamashita\*, T. Ozawa\*, M. Mesuda, K. Toko\*, T. Suemasu\*

Jpn. J. Appl. Phys. 62 SD1008 (2022)

絶縁性窒化シリコン膜上に n 型多結晶半導体 BaSi<sub>2</sub> 膜をスパッタリング法により形成し、その電気的・熱電的特性を調べた。成長した膜の電子濃度は室温で約 10<sup>15</sup> ~ 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> であり、多結晶膜がランダムに配向しているにもかかわらず、電子移動度は 10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> より高かった。膜には高濃度の酸素 (1.5 × 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) が含まれていた。B ドープ n-BaSi<sub>2</sub> 膜では 309K で 386 μWm<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup> という大きな熱電力率が得られた。この値は、n-BaSi<sub>2</sub> について報告された以前の最高力率よりも約 8.6 倍高くなる。

#### Towards B-doped p-BaSi<sub>2</sub> films on Si substrates by co-sputtering of BaSi<sub>2</sub>, Ba, and B-doped Si targets

H. Hasebe\*, K. Kido\*, H. Takenaka\*, M. Mesuda, K. Toko\*, Dmitri B. Migas\*, T. Suemasu\*

Japanese Journal of Applied Physics 62, SD1010 (2023)

BaSi<sub>2</sub> は、薄膜太陽電池用途に新たに登場した材料の 1 つであり、不純物ドーピングによる導電率の制御は非常に重要である。B ドープ p-BaSi<sub>2</sub> 膜の形成は、分子線エピタキシーと真空蒸着によってこれまで検討されてきた。BaSi<sub>2</sub>、Ba、B ドープ Si ターゲットを同時スパッタリングし、Ar 雰囲気中 900°C または 1000°C で 5 分間ポストアニールすることにより、600°C で Si 基板上に B ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜を作製した。予想に反して、成長したままのサンプルと 900°C でアニールしたサンプルは n 型の導電性を示したが、1000°C でアニールしたサンプルは p 型の導電性を示した。n 型導電性の理由は、10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> 程度の酸素原子の存在を考慮した第一原理計算に基づいて考察する。B ドープ BaSi<sub>2</sub> の n 型導電性は、置換不純物である B 原子と O 原子の両方が同じ Si4 四面体内にある場合にのみ発現する。

#### Formation of NiO films by reactive sputtering and application to BaSi<sub>2</sub> heterojunction solar cells as

#### hole-selective interlayer material

H. Takenaka\*, H. Hasebe\*, K. Kido\*, R. Koitabashi\*, M. Mesuda, K. Toko\*, T. Suemasu\*

Japanese Journal of Applied Physics 62, SD1011 (2023)

半導体 BaSi<sub>2</sub> は、薄膜太陽電池用途にとって魅力的な機能を備えている。この研究では、シミュレーションと実験の両方によって、NiO/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合太陽電池の正孔輸送層としての NiO の可能性を検討した。NiO 層を形成するための成膜条件を見出すために、さまざまな O<sub>2</sub> 対 Ar ガス流量比で NiO ターゲットをガラス基板上にスパッタリングした。NiO 膜の正孔濃度は、主に堆積中の基板温度によって 10<sup>17</sup> ~ 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> の範囲に制御された。その後、次元シミュレーションソフトウェア (AFORS-HET v2.5) を使用して、NiO/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合太陽電池を設計した。変換効率率は、厚さ 400nm の n-BaSi<sub>2</sub> 吸収層で 16% を超えた。実際に高周波スパッタリング法によりガラス基板上に NiO/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合太陽電池を形成し、BaSi<sub>2</sub> 膜中で光生成したキャリアが BaSi<sub>2</sub> のバンドギャップに相当する約 900nm より短波長の内部量子効率スペクトルに寄与することを実証した。

#### Performance of proton exchange membrane fuel cells with microporous layer hydrophobized by polyphenylene sulfide at conventional temperature and cold start

W. Shixue\*, Z. Qian\*, Y. Fan\*, L. Yue\*, Y. Zhu\*, A. Miyazawa, S. Ozaki

International Journal of Hydrogen Energy, 48(13), 5237-5249 (2023)

固体高分子形燃料電池に使用されるマイクロポーラス層 (MPL) 構成部材への当社 PPS 樹脂の適用性を検討した研究報告。MPL は電池触媒層に隣接するガス透過性と導電性を有する 50 μm 厚さの部材であり、カーボンと PTFE でできている。

PTFE の代わりに PPS 樹脂を用いて MPL が作成可能であることが確認された。

また、気孔率や導電性も従来品と同等な特性を有することが確認された。燃料電池の重要課題である氷点下環境からの自立発電起動は従来品と比べて良好な特性が確認された。

#### Structural design of BaSi<sub>2</sub> solar cells with a-SiC electron-selective transport layers

D. Rui\*, S. Aonuki\*, H. Hasebe\*, K. Kido\*, H. Takenaka\*, K. Toko\*, M. Mesuda, T. Suemasu\*

Japanese Journal of Applied Physics 62, SD1015 (2023)  
 厚さ 5nm の a-SiC 層でキャップされたスパッタ堆積多結晶 BaSi<sub>2</sub> 膜は、高い光応答性を示した。これは、a-SiC 層が BaSi<sub>2</sub> の表面酸化を防ぐキャップ層として機能することを意味する。測定された吸収端、a-SiC 層の電子親和力、TiN 層の仕事関数に基づいて、a-SiC は BaSi<sub>2</sub> 光吸収層の電子輸送層 (ETL) として機能すると考えられる。BaSi<sub>2</sub> 太陽電池の構成を SiC 中間層/TiN コンタクト構造とし正孔輸送層として厚さ 10nm の p+-BaSi<sub>2</sub> 層を使用し、BaSi<sub>2</sub>-pn ホモ接合太陽電池のデバイス性能に及ぼす BaSi<sub>2</sub>/a-SiC 積層構造の影響を一次元デバイス シミュレーター (AFORS-HET v2.5) で確認した。a-SiC ETL は光生成キャリアを効果的に分離し、正孔をブロックしながら電子の輸送を可能にし、厚さ 500nm の BaSi<sub>2</sub> 光吸収層で 22% の効率を確認した。

#### Direct Conversion of Low-Concentration CO<sub>2</sub> into N-Aryl and N-Alkyl Carbamic Acid Esters Using Tetramethyl Orthosilicate with Amidines as a CO<sub>2</sub> Capture Agent and a Catalyst

H. Koizumi\*, K. Takeuchi\*, K. Matsumoto\*,  
 N. Fukaya\*, K. Sato\*, M. Uchida, S. Matsumoto,  
 S. Hamura, J. Hirota, M. Nakashige, J. Choi\*  
 J. Org. Chem. 2023, 88(8), 5015-5024 (2023)

<https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02326>

火力発電所等排ガスの低濃度 CO<sub>2</sub> から、金属・金属錯体触媒不要で DBU を CO<sub>2</sub> 捕集・触媒として使用し、Si アルコキシド再生可能試材を使ったカーバメート合成法を開発した。従来報告していた Ti アルコキシド + Zn 触媒に比べ簡便な方法となっている。収率はサンプルにより幅があるが 45 ~ 89% で、工業的に有用と考えられるジイソシアネート合成可能なジカルバメート合成にも成功している。

#### Fabrication and characterization of a high-electron-mobility transistor using a sputtering buffer layer on a Si substrate

Y. Ueoka, Y. Suemoto, M. Kiuchi\*, T. Takahashi\*,  
 M. Shimizu\*, M. Mesuda

Journal of Crystal Growth, 616, 127259 (2023)

HEMT was developed using a high-purity gallium nitride (GaN) sputtering target. Two layers of sputtered GaN/aluminum nitride (AlN) were used instead of conventional superlattices (SLs) as stress-relaxing structures in GaN on Si devices. AlGaN/GaN

layers were deposited on the GaN/AlN/Si templates by metal-organic chemical vapor deposition to construct a channel of HEMTs. To the best of our knowledge, this is the first demonstration of HEMTs without SLs achieved using sputtered GaN/AlN buffer layers, instead of normal buffer layers obtained via chemical vapor deposition on Si substrates.

#### Enhanced Thermoelectric Properties of SrSi<sub>2</sub> Composite Films with Cubic and Layered Polymorphs

K. Aoyama\*, T. Shimizu\*, H. Kuramochi, M. Mesuda,  
 R. Akiike, T. Katase\*, Y. Kimura\*, H. Funakubo\*  
 ACS Appl. Energy Mater. 2023, 6, 6593-6597 (2023)

SrSi<sub>2</sub> 複合膜は、安定な cubic phase と準安定な layered phase の混合により、熱電性能が大幅に向上する。SrSi<sub>2</sub> 膜中の cubic phase と layered phase の分率を堆積温度を変えることによって制御した。700 °C で堆積された膜は、semimetallic cubic phase と少量の metallic layered phase で構成され、室温付近で 0.4 を超える高い性能指数 ZT を示した。この値は、cubic SrSi<sub>2</sub> バルク多結晶について以前に報告された値より 8 倍大きい。これらの大きな値はフィルムの微細構造に起因しており、powerfactor を低下させることなく熱伝導率を低減させる事で達成した。

#### アフィニティクロマト法による抗体医薬品の構造および活性分析

田中 亨、村中和昭、井出輝彦

ぶんせき、2022(11)、465-469 (2022)

抗体医薬品は 2000 年頃よりガンや自己免疫疾患などの治療薬として実用化され、17 兆円 (2020 年、世界) を超える巨大市場を形成している。抗体医薬品が作用するためには、抗体とエフェクター細胞の表層に発現する Fc 受容体 (特に、FcγRIIIa) との相互作用が重要であり、その際に抗体医薬品に付加する糖鎖の構造が影響することが知られている。

一方で、抗体医薬品は CHO 細胞などの培養細胞で生産されるが、その糖鎖構造は不均一であり、かつ 1 分子に 2 ヶ所の修飾を受けることから非常に多様な分子種の混合物となっている。そのため、医薬品の品質のバラつきを抑制し、糖鎖構造の組成比を一定に制御するための生産技術や品質管理技術が求められている。当社では、FcγRIIIa を充填剤に固定化した HPLC 用分析カラム TSKgel FcR-IIIa-NPR を開発し、アフィニティクロマト法による抗体医薬品の成分分析に成功

した。本法によれば、抗体医薬品を前処理なしに直接分析でき、糖鎖構造と Fc $\gamma$ RIIIa への親和性に基づく組成比の情報が得られる。本稿では、本分析カラムの仕様や基本的性質、医薬品分析への応用例を紹介する。

#### 大腸菌を用いたトリ骨髄芽球症ウイルス逆転写酵素生産技術の開発

野口 惇、牧野友理子、佐藤 寛、井出輝彦  
東ソー研究・技術報告、66、11-15 (2022)

トリ骨髄芽球症ウイルス (AMV) 逆転写酵素は、バイオテクノロジー分野における重要な酵素の一つであり、COVID-19 や結核などの感染症検査や研究用に使用されている。AMV 逆転写酵素の成熟型は  $\alpha\beta$  ヘテロ二量体であり、 $\beta$  サブユニットとその切断産物である  $\alpha$  サブユニットで構成されている。本研究では、AMV 逆転写酵素の  $\alpha$  サブユニット遺伝子を含まず  $\beta$  サブユニット遺伝子のみを含むプラスミドで形質転換した組換え大腸菌を用いて、AMV 逆転写酵素  $\alpha\beta$  ヘテロ二量体の新規かつユニークな生産方法を開発した。

AMV 逆転写酵素  $\beta$  サブユニット遺伝子は、大腸菌コドンに最適化し、大腸菌 W3110 株でシャペロンタンパク質をコードする遺伝子を共発現させずに発現させた。70 時間以上の長時間培養により、 $\beta$  サブユニットから  $\alpha$  サブユニットの形成が促進され、 $\alpha\beta$  ヘテロ二量体が産生された。産生された  $\alpha\beta$  ヘテロダイマーは 2 段階のカラムクロマトグラフィーで高純度に精製された。精製された  $\alpha\beta$  ヘテロ二量体は、感染症遺伝子検査試薬において、天然型と同様に機能することを確認できた。

本法は、活性型 AMV 逆転写酵素を効率的に生産することが可能であり、感染症検査試薬の安定供給を通して、人々の健康へ貢献することが期待される。

#### アデノ随伴ウイルス受容体 AAVR を利用した新規 AAV アフィニティークラムの開発

牧野友理子、渡邊和哉、吉田浩平、栗原健人、田中 亨、井出輝彦  
東ソー研究・技術報告、66、17-26 (2022)

アデノ随伴ウイルス (Adeno Associated Virus ; AAV) は、直径 20-30nm のパルボウイルス科に属する非病原性のウイルスである。AAV の内部に、治療用遺伝子を挿入した AAV ベクターは、医薬品として広く開発されている。様々な種類 (血清型) が存在し、大部分は AAV 受容体 (AAVR ; KIAA0319L) との結合を介して細胞へ侵入して感染する。したがって、AAVR と

の相互作用により AAV の分離が可能となれば、感染能や AAVR との結合性を有する AAV を精製・分析できる。

そこで著者らは、AAVR の大腸菌発現系を構築し、進化工学的手法により耐酸性を向上させた耐酸型 AAVR (AVR) を創成した。次に、AVR をリガンドとしたアフィニティークロマトグラフィーカラム (AVR カラム) を開発した。AVR カラムを使用し、様々な AAV を中性で結合させ、pH を下げて AAVR を変性させて AAV を溶出した。AAV は単一のピークを示し、ピーク面積による AAV の定量を可能にした。また、AAVR を介して感染する幅広い血清型 (AAV1、2、5、8、9、rh10 等) を検出できる一方、AAVR を介さずに感染する AAV4 はカラムに吸着せず、AAVR を介した感染性を評価できることが示唆された。さらに、培養液中の AAV を検出することに成功し、AAV 精製不要のモニタリングが可能となった。

#### iPS 細胞分離剤の開発

栗原 桃、丸山高廣、林 政浩、伊藤博之  
東ソー研究・技術報告、66、27-38 (2022)

ヒト iPS 細胞 (hiPSC) を利用した再生医療において、hiPSC 由来の細胞治療製品に残存する未分化細胞に起因する腫瘍形成は重要な課題であり、安全性確保の点で、細胞治療製品の製造工程で残存する未分化細胞を除去する必要がある。また、hiPSC 由来の細胞治療製品の安定生産には、hiPSC の品質を維持することが重要であるが、多能性が失われた細胞を選択的に除去し、高品質な hiPSC を精製する方法は依然として確立されていない。これらの課題を解決するため、我々は hiPSC 表面に存在する糖鎖に結合する BC2LCN レクチンに着目し、BC2LCN レクチンを担体に固定化した BC2LCN レクチンカラムを開発した。hiPSC 由来の細胞治療製品モデルとして、ヒト間葉系幹細胞 (hMSC) と hiPSC の混合物を BC2LCN レクチンカラムで処理した結果、簡便な操作により短時間で hiPSC を除去するのに有効であることが示唆された。さらに、多能性が失われた細胞を含む hiPSC を BC2LCN レクチンカラムで処理することにより、カラム処理前よりも未分化度の高い hiPSC が得られることを見出し、高品質な hiPSC を得るにも非常に有効であることが示唆された。

#### TSGel FcR-III A-NPR を用いた血中 IgG 分離パターン測定による疾患検査法の開発

秋山泰之、森本篤史

東ソー研究・技術報告、66、75-79 (2022)

抗体の活性に関わる Fc レセプター (FcR) の中でも、抗体依存性細胞傷害活性 (ADCC 活性) に深く関与している Fc  $\gamma$  RIIIa を担体表面に固定化した、アフィニティ分析カラム TSKgel FcR-IIIa-NPR を用いたヒト血中抗体の測定法を構築した。本カラムは抗体医薬品の品質管理や品質向上に向けて商品化した製品であるが、ヒト血中抗体においても適用可能であることを実証した。本手法により、血中抗体の糖鎖構造に基づく ADCC 活性の違いを迅速、簡便に明らかにすることが可能となり、検体間の血中抗体分離パターンの相違や変動を基に、疾患の発生、進行評価にも応用できることを見出した。

### Biophysical Characterization of the Contribution of the Fab Region to the IgG-Fc $\gamma$ RIIIa Interaction

H. Kosuge\*, S. Nagatoishi\*, M. Kiyoshi\*,  
A. Ishii-Watabe\*, Y. Terao, T. Ide, K. Tsumoto\*

*Biochemistry*, 62(2), 262-269 (2023)

細胞表面受容体 Fc  $\gamma$  RIIIa は、免疫反応のみならず、治療用抗体の有効性にとっても極めて重要である。IgG の Fc 領域と Fc  $\gamma$  RIIIa との相互作用は明らかにされているが、最近まで Fab 領域は相互作用に関与しないと考えられていた。生物物理学的な観点から Fab 領域の影響を評価するために、組換え Fc  $\gamma$  RIIIa を用いて表面プラズモン共鳴解析を行った。van't Hoff 解析の結果、パパイソ消化 Fc フラグメントと Fc  $\gamma$  RIIIa との相互作用に比べ、市販の全長リツキシマブと Fc  $\gamma$  RIIIa との相互作用は、結合エンタルピーがより有利で、結合エントロピーがより不利で、オフ速度が遅いことが明らかになった。同様の結果は、IgG1 分子と Expi293 細胞によって産生された IgG1-Fc フラグメントの解析からも得られた。さらなる検証のために、マルトース結合タンパク質結合 IgG1-Fc フラグメント (MBP-Fc) も調製した。MBP-Fc の結合エンタルピーは、Fc  $\gamma$  RIIIa との相互作用における IgG1-Fc 断片の結合エンタルピーとほぼ等しく、MBP のような Fab ドメインの代替物は IgG-Fc  $\gamma$  RIIIa 相互作用に積極的に寄与しないことが示された。本研究は、Fab 領域が Fc  $\gamma$  RIIIa と直接相互作用し、有利な結合エントロピーを犠牲にして、結合エンタルピーの増加と解離速度の減少をもたらすことを強く示している。

抗体凝集体の測定を目的とした微粒子定量技術の開発  
古川琴浩、片山晃治

ぶんせき、2023(4)、154-157 (2023)

抗体医薬品は、薬効が高く近年注目されている一方、品質管理の観点から、抗体凝集体を評価する必要性が世界で認識されてきている。しかし、0.1 ~ 2  $\mu$  m の領域における王道の分析手法はなく、新規技術の開発が期待されている。

そこで、本研究では、0.1 ~ 2  $\mu$  m 領域の粒子を定量する新規技術開発に取り組んだ。Pinched-Flow Fractionation 法による粒子分離技術と、コールター法による粒子検出技術を統合することにより、当該領域の粒子を定量可能な技術開発を実現した。さらに、市販抗体医薬品を用いてその抗体凝集体が検出可能であること、抗体凝集体が経時的に変化していく様子を確認することができた。

### Dehydrogenation of ethane to ethylene on Pt/zincosilicate

T. Iizuka\*, T. Miura\*, M. Sano\*, T. Hayashi,  
M. Hanaya, T. Miyake\*

*Catalysis Today*, 410, 231-236 (2023)

Dehydrogenation of ethane to ethylene was investigated on Pt/MFI-type zincosilicate. The catalyst was characterized with XRD, nitrogen adsorption/desorption isotherm, TEM, XAS, NH<sub>3</sub>- and 2,6-dimethylpyridine-TPD. Conversion close to the equilibrium conversion with high ethylene selectivity > 99% was attained on 0.05% Pt/zincosilicate catalyst. The stability of catalyst was high with Pt/zincosilicate. Location of Pt was studied comparing NH<sub>3</sub>- and 2,6-dimethylpyridine-TPD, and it was revealed that Pt near the zeolite pore mouth was responsible for the high and stable catalytic performance.

### Inkjet-Printed High-Performance Organic Thin-Film Transistors

S. Oku, T. Fukuda, S. Yumino, J. Lee

*SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 54(1), 1049-1051 (2023)

既存のフォトリソグラフィ技術とインクジェット印刷を組み合わせた有機薄膜トランジスタ (OTFT) を実証した。本方法で作製した OTFT は、最大 2cm<sup>2</sup>/Vs のホール移動度と 10<sup>8</sup> を超える非常に大きな電流オンオフ比を示した。また、様々なバイアスストレス試験において、しきい値電圧のシフトは 1V 程度であり、良好な安定性を示した。これらの結果は、東ソーが開発した様々な有機 TFT 材料を組み合わせても、デバイスとして適切に機能することを実証している。特筆すべきは、インクジェット印刷を採用することで、材

料の使用効率を向上させ、従来のトランジスタより工程数を大幅に削減できることである。このような材料と技術を構築することは、材料消費量、廃液、真空装置の削減につながり、最終製品のコスト削減につながるだけでなく、ディスプレイ製造におけるCO<sub>2</sub>排出量削減とカーボンニュートラル実現に大きく貢献することが期待できる。

#### A Flexible, 2.4-GHz Wireless Ion Sensor System Using Printed Organic Amplifiers with 3-V Single Supply

R. Shiwaku, H. Matsui\*, Y. Hommura\*, Y. Takeda\*, K. Nagamine\*, S. Tokito\*

Adv. Electron. Mater., 2300396 (2023)

有機薄膜トランジスタ (OTFT) デバイスを 2.4GHz Bluetooth Low Energy (BLE) などの無線データ伝送システムと統合することは、多数のセンサーに基づく IoT エコシステムを活性化するために重要な要件である。従来の OTFT 回路は出力インピーダンスが数 MΩ と高く、BLE モジュールと接続することが困難であった。本研究では、出力インピーダンス 50 kΩ を有し、BLE と接続可能な有機増幅回路をデジタル印刷法で作製。さらに、印刷型ナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) センサー、印刷型有機増幅回路、無機受動素子、BLE モジュール、3V シート型バッテリーから構成されるワイヤレス、リアルタイム、フレキシブルな Na<sup>+</sup> センシングデバイスの駆動実証をした。有機増幅回路によって Na<sup>+</sup> 濃度の感度は 53.7 mV/dec から 242.5 mV/dec へ向上し (4.5 倍)、データは BLE ワイヤレス通信を介してリアルタイムでタブレットに送信することに成功した。本センシングデバイスの応用先として、パッチ型ウェアラブルセンサデバイスが期待される。

#### タイヤ用新規石油樹脂の開発

由里貴史、内田良樹

アロマティックス、74(秋季)、152-157 (2022)

CO<sub>2</sub> 排出削減の流れが加速する中、自動車業界ではより一層の低燃費性 (電気自動車では低電費性) が求められている。電気自動車では車両重量の増加によりガソリン車よりタイヤの耐摩耗性が要求される。本稿では、当社が新たに開発したタイヤ用新規石油樹脂について紹介する。開発した石油樹脂はタイヤの低燃費性とウェットグリップ性を両立し、更に耐摩耗性も向上する。ガソリン車だけでなく、電気自動車用の安全性と環境負荷低減に大きく貢献することを目指す。

#### ポリエチレン製医療容器の薄肉化

中尾英誉、太田奈恵、濱 晋平、石原広崇

東ソー研究・技術報告、66、81-84 (2022)

容器包装分野では世界的にプラスチック使用量削減の動きがある。日本では 2022 年 4 月にプラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律が施行され、2030 年までにワンウェイプラスチック容器排出量を累積 25% 排出抑制することが環境省より告示された。医療容器の場合、衛生面からリサイクルが難しく、排出量を削減するには薄肉化が有効である。本稿では、輸液バッグおよび輸液ボトル向けに開発した、25% 薄肉化しつつも、強度、耐熱性および水蒸気バリア性を維持することが可能なグレードを紹介する。

#### Improvement in Processability for Injection Molding of Bisphenol-A Polycarbonate by Addition of Low-density Polyethylene

Y. Kuroda, K. Suzuki, G. Kikuchi, N. Moonprasith\*, T. Kida\*, M. Yamaguchi\*

Materials, 16(2), 866 (2023)

低せん断粘度の LDPE を添加した PC のレオロジー特性と射出成形性を評価した。LDPE 添加により、特に高せん断速度領域でせん断粘度が大幅に低減。この減少は、ダイ壁上の滑りに起因するものではなく、PC と LDPE 間の界面滑りに起因すると考察した。また、この粘度低下により、射出成形時の流動性向上だけでなく成形品のソリも大幅に低減され、LDPE 添加により射出成形性が向上することを見出した。

#### Sintering evolution monitoring of ultra-high-molecular-weight polyethylene

Y. Zhou\*, T. Ohnishi, A. Lesser\*

Journal of Polymer Science, In press.

超高分子量 PE パウダーを圧縮成形する際の各工程における体積変化を in-situ にて観察し、パウダー溶融前の α 転移が圧縮成形の初期段階で重要な役割を果していることを見出した。未加圧状態で α 転移を通過する場合には、大きな体積膨張が観察され、昇温前の予備成形時の残留応力が関係している。それに対し、in-situ で体積変化を観察可能なようにカスタマイズした圧縮成形装置を用い加圧状態で α 転移を通過させる場合には、体積は減少し緻密化が促進されることがわかった。さらに、本検討では、圧縮成形時の各工程にて、室温での緻密化、α 遷移を経た加熱中の緻密化、結晶融解を伴うエンタルピーの体積変化および等温焼結中の非平衡融体のエントロピー的体積変化から成るメル

トエクスプロージョン、加圧下での再結晶化の5つの異なるプロセスがあることを特定した。本評価方法は、長年商業的に行われている超高分子量PEパウダーの圧縮成形時の各工程における成形条件の影響とそのメカニズム解明に活用できることが期待される。

### 半導体洗浄薬液用ポリエチレン容器の要求品質と開発動向

石原広崇

先端半導体製造プロセスの最新動向と微細化技術ーリソグラフィ、エッチング、CMP、洗浄ー、601-605 (2023) 半導体の集積度 (回路幅微細化技術) が年々向上するのに伴い、半導体製造に必要な薬液中の不純物への品質要求が一層厳しくなっている。本稿では、半導体洗浄薬液用高密度ポリエチレンに要求される品質 (微粒子数、金属含有量など) について説明し、1,000L コンテナ (IBC) および 20L 小型容器向けに開発したグレードについて紹介する。

### 高耐久熱可塑性ポリウレタンエラストマー

米村隆平、太田 太、横田博栄

東ソー研究・技術報告、66、93-97 (2022)

熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) は、強靭さと柔軟性を兼ね備えた素材であり、各種産業部材に利用されている。TPU の耐油性、耐水性、耐熱性などの耐久特性は、構成するソフトセグメントによって大きく変化する。我々は、カーボネート骨格をソフトセグメントとする TPU を開発した。開発品は、耐久性に優れ部材の薄肉化を可能にするとともに、高温加工時の熱劣化が小さく、再加工後も高い物性を維持できるため、循環型社会に貢献する材料として期待できる。

### Adhesion to Untreated Polyethylene and Polypropylene by Needle-like Polyolefin Crystals

Y. Shiraki, M. Saito\*, N. L. Yamada\*, K. Ito\*,

H. Yokoyama\*

Macromolecules, 56(6), 2429-2436 (2023)

従来接着が困難であった未処理のポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) といったポリオレフィン (PO) へ接着できるポリウレタン (PU) 接着剤を開発した。相溶の窓 (miscibility window) 理論に基づいて設計した PU は、熱処理によって PE や PP と相溶し、界面混合相を形成する。この混合相を冷却すると、相分離と競合して混合相内で PO の再結晶化が起き、接着界面に針状 PO 結晶を形成する。この針状結晶によって

接着界面が物理的に強固に固定されることで、接着を達成できる。PU/PO 接着界面での相溶現象は中性子反射率 (NR) および動的二次イオン質量分析法 (D-SIMS) によって定量的に確認した。この新奇な接着方法である“釘打ち接着”を利用することで、PO を含む混合プラスチック廃棄物を分別することなくメカニカルリサイクル可能となることが期待できる。

### ポリウレタンの設計と成形

城野孝喜

機能性ポリウレタンの開発と応用 (シーエムシー出版)、ポリウレタン科学の基礎編、第3章ポリウレタンの設計と成形、24-30 (2023)

ポリウレタンは、ウレタン結合を有する高分子の総称であり、一般にポリイソシアネートと水酸基を有するポリオールとの重付加反応により得られる。ポリウレタンの特徴は、原料の選択に基づく化学構造に加え、ウレタン基が水素結合により凝集したハードセグメントと、ポリオールを主成分とするソフトセグメントからなる相分離構造によって硬度や物性を制御できることである。

本章では、代表的な製造方法であるワンショット法とプレポリマー法によって得られるポリウレタンの構造と物性について概説した。

### 二環式3級アミンを用いた NOx 耐久性 CO<sub>2</sub> 分離・回収技術の開発

山本 敦、藤井亮太郎、迫田孝太郎、藤原裕志、柳瀬 学

JACI ニュースレター、2022(83)、2 (2022)

昨今、世界的な脱炭素の潮流が加速する中、化石燃料の使用時に発生する CO<sub>2</sub> を削減するシステムへの需要が高まっていくことが予想される。その中で、特にアミンを用いた化学吸収法による CO<sub>2</sub> 回収システムが注目されている。しかしながら、排気ガス中に含まれる窒素酸化物 (NOx) に対して耐久性が低いという課題があった。そこで、東ソーは課題解決に向けて、CO<sub>2</sub> 回収用アミンの開発に取り組み、水への溶解性が高い水酸基を有する二環式3級アミン (RZETA) を見出し、高い NOx 耐久性と CO<sub>2</sub> 回収性能を示す CO<sub>2</sub> 回収用アミンを開発した。本成果は NOx 耐久性 CO<sub>2</sub> 分離・回収技術としてカーボンニュートラルの実現への貢献が期待される。

### Continuous Flow Synthesis of 2-Imidazolidinone from Ethylenediamine Carbamate in



### Ethylenediamine Solvent over the CeO<sub>2</sub> Catalyst: Insights into Catalysis and Deactivation

R. Fujii, M. Yabushita\*, D. Asada\*, M. Tamura\*, Y. Nakagawa\*, A. Takahashi\*, A. Nakayama\*, K. Tomishige\*

ACS Catalysis, 13, 1562-1573 (2022)

エチレンジアミン (EDA) に CO<sub>2</sub> を反応させて得られるエチレンジアミンカルバメート (EDA-CA) から、EDA 溶媒中、酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) を不均一系触媒として用い、固定床流通式反応器を用いて 2-イミダゾリジノン (EU) のフロー合成を行った。以前報告した回分式反応器を用いたバッチ反応では、EDA-CA から生成した EU が溶媒の EDA と逐次的に反応し副生成物を与えるため、EU 収率が 62% と低かった。一方、フロー反応では、高選択的に EU を得ることが可能であった (収率 94%)。この EU 選択性の違いは、フロー反応ではバッチ反応より低い溶媒/触媒量比で反応が行えるためであることが、詳細な速度論的実験により明らかとなった。また、フロー反応の長期連続運転では CeO<sub>2</sub> 触媒の失活が確認された。反応後の触媒の詳細な分析の結果、触媒表面にポリウレア様有機化合物が堆積し、触媒活性の低下を招いていることが示唆された。

### Lithium-Mediated Mechanochemical Cyclodehydrogenation

K. Fujishiro\*, Y. Morinaka, Y. Ono, T. Tanaka, L. T. Scott\*, H. Ito\*, K. Itami\*

Journal of the American Chemical Society, 145(14), 8163-8175 (2023)

脱水素環化反応は多環芳香族炭化水素、多環複素芳香族化合物、ナノグラフェンの合成に必要な反応である。なかでも、金属カリウムを大量の溶媒中で用いるアニオン性脱水素環化反応は、ピナフチル誘導体からリレン構造を得るための唯一無二の反応であり、代替法が存在しないことやその有用性から合成化学者を魅了してきた。本稿では、メカノケミカル法によって金属リチウムを媒介とするアニオン性脱水素環化反応を初めて実現し、ナノグラフェン類の効率的な合成法を開発したので報告する。この反応は、室温、空気下でも扱いやすい金属リチウムワイヤーを用いて安全に容易に行うことができる。加えて、溶媒の使用を添加剤レベルに抑えた固体～懸濁反応が可能であり、従来の有機溶媒中での反応に比べてコスト的にも環境的にも優しい方法を実現した。この新たなユーザーフレンドリーかつエコフレンドリーな合成手法を

用いて、様々なビアリール化合物の脱水素環化における基質範囲、反応機構、グラムスケール合成を検討した。さらに、複数反応点での多点同時脱水素環化反応により、新規ナノグラフェンの合成を実証し、特に、難溶性で合成未踏であった世界最長無置換リレンであるクインタリレン ([5] リレン) の合成にも効力を発揮することを明らかにした。

### Solidification/stabilization and risk assessment of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash: A review

Z. Zhang\*, C. Zhao\*, Y. Rao\*, C. Yu\*, Z. Luo, H. Zhao\*, X. Wang\*, C. Wu\*, Q. Wang\*

Science of the Total Environment, 892, 164451 (2023)

Incineration is currently the most common method of treating municipal solid waste. Municipal solid waste incineration fly ash (MSWI FA) contains a high concentration of toxic heavy metals (HMs), making it a hazardous waste. A series of detoxification treatments are required to reduce the toxicity of fly ash. Furthermore, the environmental risk of MSWI FA after treatment is becoming a cause of concern. This paper reviews the primary ash properties, pH, liquid/solid ratio, and other factors (microorganism, type of leaching agents, etc.) that affect the leaching of HMs from MSWI FA, compares and summarizes the most widely applied solidification/stabilization (S/S) techniques. In particular, models and methods for the environmental risk assessment and prediction of HMs are classified and described in detail. Finally, the inadequacy of current S/S techniques for MSWI FA is pointed out, which may be useful for upcoming studies on this topic.

### 【ポリウレタンの原料 編】 第3章 触媒

森岡佑介、小林礼実、徳本勝美

機能性ポリウレタンの開発と応用、67-87 (2023)

ポリウレタンフォームの製造において、触媒は、ポリオールとイソシアネートの反応を促進するだけでなく、フォームの物性にも大きな影響を与えるため、触媒種の選択及びその使用量を適切に設定することが極めて重要である。ポリウレタンフォームの用途は多岐に渡り、特に触媒に求められるニーズは近年多様化してきている。本稿では、アミン触媒の活性機構、軟質フォーム用エミッション低減触媒 (RZETA)、硬質フォーム用 HFO 発泡剤対応触媒の開発動向等について

て紹介する。

### Improvement of Stability of CeO<sub>2</sub>-Based Catalysts by Mn Doping for the Synthesis of 2-Imidazolidinone from Ethylenediamine Carbamate

R. Fujii, M. Yabushita\*, Y. Li\*, Y. Nakagawa\*, K. Tomishige\*

ACS Catalysis, 13, 11041-11056 (2023)

酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) は、エチレンジアミン (EDA) と CO<sub>2</sub> を反応させて得られるエチレンジアミンカルバメート (EDA-CA) から、2-イミダゾリジノン (EU) を合成するための有効な不均一系触媒として働くことが見出されている。しかし、触媒耐久性に課題があった。本研究では、CeO<sub>2</sub> へ第二金属を添加し、従来の CeO<sub>2</sub> 触媒よりも耐久性に優れた不均一系触媒の開発を試みた。その結果、CeO<sub>2</sub> よりも優れた触媒耐久性を有している Mn ドープ CeO<sub>2</sub> (Mn 仕込み量 = 1 wt%) の開発に成功した。Mn を CeO<sub>2</sub> にドープすることで、触媒表面の酸点密度が低下し、被毒物質であるポリウレア様化合物と触媒表面の相互作用が抑制され、触媒耐久性が向上することが示唆された。

### Fast Synthesis of CHA-type Zeolite Using Dealuminated Amorphous Aluminosilicates with High Reactivity

Y. Sada\*, S. Miyagi\*, M. Yoshioka, T. Ishikawa, Y. Naraki, T. Sano\*, T. Okubo\*, T. Wakihara\*

Chemistry Letters, 52, 691-695 (2023)

通常のアモルファスアルミノシリケート原料を用いる場合に比べて、ローシリカナアルミノシリケートを脱アルミした原料を用いると CHA 型ゼオライトの結晶化が高速化することを見出した。また低 OH 条件でも結晶化できることが分かった。

### ゼオライトの吸着特性を利用した自動車排ガス浄化技術

中尾圭太

脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の開発動向、120-127 (2023)

ゼオライト特有の吸着機能及びそれを活用した自動車排ガス浄化技術全般を解説。

ゼオライトを吸着材に用いた炭化水素浄化技術に焦点を当て、これまでに検討されてきた吸着材の特徴をトルエン吸脱着データと共に紹介した。このような吸着材には炭化水素吸着性能と共に耐熱性が求められるが、当社にて開発した Cu 担持ゼオライト (Cu/HCT)

が水熱耐久処理後であっても優れたトルエン吸着能を有することを示した。

### めっき排水の処理技術について 亜鉛処理剤を中心に

服部正寛、山本典正、羅 中力

表面技術、74(8)、25-27 (2023)

めっき排水に代表される亜鉛、銅、クロムといった重金属を含む排水は、その重金属を排水基準値以下に処理した後、放流することが義務付けられている。しかし、めっき業は、排水処理を妨害する成分を多く含み、従来の排水処理剤では、亜鉛を排水基準値以下に処理困難なため、唯一暫定基準が設けられている。今回、排水基準を達成可能な優れた亜鉛処理性能を示す TP-Z1 を開発したため、その特長と実際のめっき工場での適用事例について紹介する。

### Mechanistic insights into CeO<sub>2</sub>-catalyzed direct synthesis of diethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and ethanol assisted by zeolite and 2,2-diethoxypropane

T. Chang\*, M. Yabushita\*, Y. Nakagawa\*, N. Fukaya\*, J. Choi\*, T. Mishima, S. Matsumoto, S. Hamura, K. Tomishige\*

Catalysis Science & Technology, 13(17), 5084-5093 (2023)

CO<sub>2</sub> とエタノールを直接かつ非還元的に変換してジエチルカーボネート (DEC) を形成することは、その厳しい平衡によって制限されており、通常、平衡を生成物側にシフトさせるために脱水剤が必要である。以前、2,2-ジエトキシプロパン (DEP) と H-FAU の 2 つの添加剤の組み合わせが、効果的な脱水システムとして機能し、DEC 合成を促進することを発見したが、その実際の機能は不明なままであった。本研究では、DEP と H-FAU の役割と触媒機構全体を、詳細な速度論的研究と拡散反射赤外フーリエ変換 (DRIFT) 分光法によって調べた。その結果、CO<sub>2</sub> とエタノールまたは DEP から炭酸エチル種が CeO<sub>2</sub> 表面に生成することが示唆された。一方、DEP は反応速度を決定するステップには関与せず、H-FAU 表面に容易に吸着して活性化される。エタノール分子は、DEC 合成におけるもう一つのエトキシ源として働く。全体として、CeO<sub>2</sub> 上の炭酸エチル吸着種、H-FAU 上の活性化された DEP 種、およびエタノール分子は DEC 合成の速度決定ステップに関与することが示唆された。

### Ultra-high toughness zirconia ceramics

K. Matsui\*, K. Hosoi, B. Feng\*, H. Yoshida\*,

Y. Ikuhara\*

PNAS, **120**(27), e2304498120 (2023)

ジルコニアの機械特性はセラミックスの中では最も優れているが、靱性はまだ金属材料のレベルには到達していない。ここでは、東ソーが開発した『Zgaia 1.5Y-HT』が、高強度を維持して、従来のジルコニアセラミックスの靱性を大幅に上回っていることを実証した。また、最先端の電子顕微鏡を駆使した原子レベルでの微構造解析により、機能発現の組織形態を明確化した。

#### Tetragonal phase stabilization and densification in AC flash-sintered 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals with high toughness

F. S. Ong\*, K. Nambu\*, K. Hosoi, K. Kawamura, H. Masuda\*, B. Feng\*, K. Matsui\*, Y. Ikuhara\*, H. Yoshida\*

Journal of the European Ceramic Society (in press)

電場利用焼結技術であるフラッシュ焼結 (Flash sintering) はセラミックス粉末成形体に対して直流または交流電場を印加して緻密化を促進される手法であり、国内外で盛んに研究されている。そのフラッシュ焼結を用いて、東ソーが開発した高靱性を実現するジルコニア 1.5YSZ の緻密化に成功した。論文中では、フラッシュ焼結で作製した 1.5YSZ と従来の焼結で作製した 1.5YSZ の特性を比較している。

#### 歯科用ジルコニア粉末

永山仁士、今井健史

セラミックス, **58**(9), 600-603 (2023)

ジルコニア製補綴物は、デジタル技術革新を追い風に 2004 年頃から市場が広がり始め、今では一般的な材料の一つとして世界的に認知されるようになった。本稿では、歯科 (補綴) 用途のジルコニア開発の歴史と最新の技術動向及び開発製品について紹介する。

#### Generation of nanopore structures in yttria-stabilized zirconia by femtosecond pulsed laser irradiation

Y. Yamamuro\*, T. Shimoyama, J. Yan\*

Journal of Materials Research and Technology, **23**, 1155-1176 (2023)

Femtosecond pulsed laser irradiation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) was performed to investigate the feasibility and fundamental characteristics of nanopore structure fabrication. Numerous nanopores were successfully generated on the YSZ surface with only

a single laser pulse shot by controlling laser power near the ablation threshold. The nanopore generation mechanism involves light focusing by the convex shape of a crystal grain and ablation inside the grain.

#### FcR カラムに直結した質量分析計によるインタクト抗体の糖鎖解析

藤田洋志、阿部真由美

東ソー研究・技術報告, **66**, 47-55 (2022)

抗体医薬品として広く利用されている免疫グロブリン G (IgG) は、Fc 領域に糖鎖付加部位を含み、発現宿主によって付加する糖鎖の種類や組み合わせが大きく異なる。Fc 領域に付加した糖鎖構造が抗体依存性細胞傷害 (ADCC) 活性に強く影響することが報告されており、抗体医薬品の製造・開発におけるリスク要因と考えられている。

我々は、東ソー株式会社が販売しているアフィニティ分析カラム TSKgel® FcR-III A-NPR による抗体の分離と質量分析計 (Q-ToF/MS) による検出を組み合わせることで、IgG に付加した状態の糖鎖構造と ADCC 活性を評価する技術を構築した。本技術を用いて市販のモノクローナル抗体 (mAb) を解析し、コア Fuc の欠損及び末端 Gal 付加量の増加に相関した FcR カラムとの親和性の向上が確認された。さらに、市販の抗体薬物複合体へ適用し、モノクローナル抗体と同様の結果を得ることができた。

#### SEC における多角度光散乱検出器と示差屈折率検出器との間の遅延間体積の精密測定法

松本良憲、植田佳世\*、春日 翔\*、榎本航之\*、菊地守也\*、鳴海 敦\*、川口正剛\*

分析化学, **71**(10・11), 579-588 (2022)

SEC-MALS は、高分子の絶対分子量や回転半径等の基礎特性値を評価する分析装置として広く利用されている。MALS と示差屈折率計 (RI) 間の検出器間体積 (IDV) は測定値の信頼性に関わる重要なパラメーターであるが、これまで信頼性の高い決定法は知られていない。本論文では、信頼性の高い IDV 値の決定方法を報告する。

分子量が 1 万～110 万の標準ポリスチレン (PSt) に対して、25 °C、流速 0.1～1.0 mL/min にて SEC-MALS 測定を行い、IDV に及ぼす流速と分子量の効果を評価した。SEC カラム内および検出器間のバンドブロードニング効果は van Deemter 式を用いて評価された。信頼性の高い IDV 値は、バンドブロードニング効果を最小限にしたときに得られた。決定された

IDV 値は、従来法よりも 24% 小さい値であった。決定した IDV 値でセットアップした SEC-MALS は、分子量分布が広い試料はもとより、分子量分布が狭い標準 PSt の重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$ 、さらには微分重量分布関数の絶対値を高精度で与えることが示された。

#### UV 照射ポリエチレンモデル試料を用いたマイクロプラスチック劣化挙動の解析

生田久美子、高尾和也、松本良憲、雪岡 聖\*、片岡弘貴\*、田中周平\*

分析化学, 71 (10・11), 589-593 (2022)

近年、マイクロプラスチック (MPs) による環境問題が大きく取り上げられ、環境中における MPs の生成メカニズムについて研究が進められている。プラスチックが環境中のどこで、どの程度の劣化履歴 (紫外線など) を受けて MPs 化しているのかを把握することが MPs 流出抑制に繋がると考えられるが、劣化履歴を調べる方法は確立されていない。MPs は微量、微小であることから劣化状態の解析手法が限られるが、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 及び微小硬度計を用いることで劣化状態の評価手法を構築した。本研究では、UV 照射したポリエチレンをモデル試料として適用し、カルボニルインデックス、分子量及び硬度から劣化の指標を得た。次に、環境中から採取した MPs を指標と比較することで MPs の屋外曝露年数を推定した。

#### 入門講座「分離技術：原理から最新技術まで」

～サイズ排除クロマトグラフィー～

香川信之

ぶんせき, 2023(7), 252-258 (2023)

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) とも呼ばれ、高分子の分子量測定を行う手法として、高分子の構造解析には不可欠な液体クロマトグラフィーである。本稿では、その分離の原理、検出器の構造と特性、さらに解析方法などについて解説した。

#### Delay Volume in SEC-MALS Enabling More Precise Molecular Characterization of Macromolecules Having Narrow and Broad Molar Mass Distributions

Y. Matsumoto, M. Kikuchi\*, K. Ueda\*, K. Enomoto\*, A. Narumi\*, S. Kawaguchi\*

Polymer Journal, 55, 239-251 (2023)

SEC-MALS は、高分子の絶対分子量や回転半径等の

基礎特性値を評価する分析装置として広く利用されている。MALS と示差屈折率計 (RI) 間の検出器間体積 (IDV) は測定値の信頼性に関わる重要なパラメーターであるが、これまで信頼性の高い決定法は知られていない。本論文では、信頼性の高い IDV 値の決定方法を報告する。

分子量が 1 万～110 万の標準ポリスチレン (PSt) に対して、25℃、流速 0.1～1.0 mL/min、カラム充填材径 5～30  $\mu$ m の条件にて SEC-MALS 測定を行い、IDV に及ぼす流速と分子量の効果を評価した。SEC カラム内および検出器間のバンドブロードニング効果は van Deemter 式を用いて評価された。信頼性の高い IDV 値は、バンドブロードニング効果を最小限にした、すなわち流速と  $M_w$  を 0 外挿した時に得られた。決定された IDV 値は、従来法よりも 25% 小さい値であった。決定した IDV 値でセットアップした SEC-MALS は、分子量分布が広い試料はもとより、分子量分布が狭い標準 PSt の重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$ 、さらには微分重量分布関数の絶対値を高精度で与えることが示された。

#### Effect of adding lithium chloride on the radical copolymerization of lithium p-styrenesulfonate and acrylamide

H. Uesaka\*, Y. Suzuki\*, S. Ozoe, Y. Shigeta,

A. Matsumoto\*

Polymer Journal, in press (2023)

Radical copolymerization of Lithium p-styrenesulfonate (LiSS) was investigated using acrylamide (AAm) as the comonomer in water at 60℃ in the presence of various salts as additives. A large amount of lithium chloride was added to the copolymerization system, promoting the polymerization reactivity of LiSS. The addition of lithium bromide and sodium bromide suppressed the copolymerization of LiSS and AAm. The interactions between lithium cations and functional groups in the monomers and polymers that benefit the copolymerization reactivity is discussed.

#### Radical Copolymerization of Lithium p-Styrenesulfonate Followed by Homopolymerization of A Less-Reactive Comonomer with Spontaneous Delay

H. Uesaka\*, Y. Suzuki\*, S. Ozoe, Y. Shigeta,

A. Matsumoto\*

Polymer, in press (2023)

Radical copolymerization of lithium p-styrenesulfonate (LiSS) was investigated in aqueous media under various comonomer, initiator, and solvent conditions. The copolymerization of LiSS with acrylamide (AAm) provided random copolymers with LiSS-rich composition at an earlier stage of the reaction, then the homopolymerization of AAm started with spontaneous delay after the almost consumption of LiSS at a conversion over 95%. The reaction mechanism and kinetic features for the two-step polymerization are described in detail.

### 東ソー・ファインケムのハロゲン利用技術と機能性製品群

長崎順隆、曾我真一

有機合成協会誌、81(5)、521-523 (2023)

東ソー・ファインケム(株)は、ハロゲン化学と有機金属化学をコア技術として、独創的な製品開発を行い事業展開している。特にハロゲン化学においては全ハロゲン元素の取扱い技術と広範囲の有機合成技術を工業スケールで実施可能な特徴を有する。本論では臭化水素を活用した位置選択的臭素化及びフッ化水素を活用した特徴的なフッ素化技術を概説するとともに、本技術を活用した製品群を紹介する。

### Synthesis and characterization of a polystyrene-type polymer bearing a cyclic perfluoroalkylene group

T. Hisa\*, Y. Kanno\*, T. Shirai, T. Oshiki\*, Y. Mizuhata\*, N. Tokitoh\*, H. Fukumoto\*, T. Agou\*

Polymer, 265, 125588 (2023)

パーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物は、魅力的な材料特性を示すことが期待できる。環状パーフルオロアルキレン基- $(CF_2)_4$ -を有するスチレン誘導体を合成し、重合して対応するポリマーを得た。このスチレン誘導体は、I- $(CF_2)_4$ -I と 3'-ブromo-4'-ヨードアセトフェノンとのウルマンカップリング、ケトン部分の還元、続く脱水反応によって得た。スチレン誘導体のフリーラジカル重合により、数平均分子量 ( $M_n$ ) が  $1.1 \times 10^4$ 、分散度 (DI) が 3.1 のポリマーが得られた。合成したポリマーの耐熱性 ( $T_{d10\%}$  359 °C、 $T_g$  149 °C) は、以前に報告された  $n$ - $C_4F_9$  置換ポリスチレン ( $T_{d10\%}$  296 °C、 $T_g$  19 °C) よりも高かった。環状パーフルオロアルキレン置換ポリスチレンは、 $n$ - $C_4F_9$  置換ポリスチレンに匹敵する撥水撥油性を示したことから、一般的に用いられるパーフルオロアルキル基の代わりに

環状パーフルオロアルキレン基を導入することで、撥水撥油性を有する耐熱性ポリマーを開発できる可能性が示唆された。新規ポリマーは、高い耐熱性が要求される光学ポリマー材料などへの応用が期待できる。

### Antimicrobial and Ion-exchange Property of Layered $KHSi_2O_5$ Compounds Prepared Using Amorphous Silicon Dioxide ( $\alpha$ - $SiO_2$ ) Blocks

S. Ariyapala\*, I. Withanage\*, N. Kumada\*, T. Takei\*, H. Horikoshi

J. Ion Exchange, 33, 112-117 (2022)

産業廃棄物の石英ガラス端材を原料として、水熱合成により層状ケイ酸塩 ( $KHSi_2O_5$ ) を合成。合成したケイ酸塩を母材とし、 $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$  イオン交換した材に関して抗菌性について検討。

$Ag$  と  $Cu$  の M/Si 比 (M= $Ag$  or  $Cu$ ) は、それぞれ 0.03 ~ 0.50 及び 0.01 ~ 0.32 であった。

抗菌性の評価は、2種類の標準的な細菌 (黄色ブドウ球菌と大腸菌) を用いて阻止円法により行った。

$Ag$ - $KHSi_2O_5$ 、 $Cu$ - $KHSi_2O_5$  共に、 $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$  による良好な抗菌特性を示した。

$Ag$ - $KHSi_2O_5$  は、大腸菌と比べてブドウ球菌に対して高い抗菌性を示したが、 $Cu$ - $KHSi_2O_5$  は、逆に大腸菌に対して高い抗菌性を示した。

### Hydrothermal synthesis of hydrated layered polysilicate magadiite from coarse quartz glass blocks

N. Saito\*, N. Kumada\*, T. Takei\*, H. Horikoshi

J. Ceram. Soc. Jpn., 131, 488-490 (2023)

石英ガラス端材を原料として、水熱合成によるマガディアイト合成に関して検討。

合成条件として、150 °C で  $SiO_2/NaOH/H_2O$  比約 4.4/1.0/81.1 で合成できることが分かった。原料の粒子径が  $<1000 \mu m$  でマガディアイトに結晶化したが、それ以上だと非晶質のままだった。また、粒径が小さくなると、副生成物としてケニヤイト及び  $\alpha$  水晶が生成し、最適な粒径は、 $10 \mu m \sim 1000 \mu m$  であることが明らかになった。

