

▶ 錯体化学・有機金属化学ディビジョン

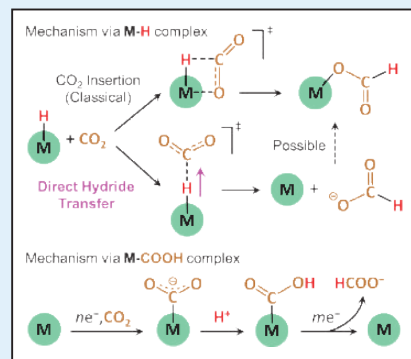
ギ酸生成錯体触媒の反応機構 Reaction Mechanism of Molecular Catalysts for Formate Formation

今年の夏も記録的な猛暑となり、地球温暖化対策の重要性が改めて浮き彫りとなっている。温暖化の主要因とされる二酸化炭素 (CO₂) の削減と有用化合物への変換技術の確立は、まさに喫緊の課題である。CO₂ の還元反応では多様な生成物が得られるが、中でも2電子還元による一酸化炭素 (CO) またはギ酸 (HCOOH) の生成は比較的制御が可能とされ、有望な手法として注目されている。特に液体のギ酸は高いエネルギー密度を有し水素キャリアとしても期待されている。

分子性触媒によるギ酸 (イオン) 生成については、金属ヒドリド錯体 (M-H) を中間体とする経路が多く、主要な機構とされる。一方、CO₂ の金属中心

(M) への配位とプロトン化を経てカルボン酸錯体 (M-COOH) を形成し、続く M-C 結合の開裂によりギ酸を生成する経路も提唱されている¹⁾。前者の機構では、M-H 錯体に対する CO₂ 挿入反応を経てフォルメート錯体 (M-OCOH) が形成されるという反応経路が漠然と信じられてきた。

このような背景の下、水/有機溶媒混合系でのロジウム錯体触媒による CO₂ の光化学的な変換が報告され、83% の高選択性でギ酸生成が達成された²⁾。この反応機構は主に量子化学計算により解析され、M-H 錯体への CO₂ 挿入ではなく CO₂ への直接的なヒドリド移動によるギ酸生成が示され²⁾、別のニッケル錯体触媒でも同様な反応機構が提唱された³⁾。フォルメート錯体を与える反応系においても直接的ヒドリド移動が関与する可能



性が示されており、今後の実験的な検証が期待される。

- 1) H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* **1987**, 6, 181.
- 2) D. Lee, K. Yamauchi, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 31597.
- 3) C. Liao, K. Yamauchi, K. Sakai, *ACS Catal.* **2024**, 14, 11131.

山内幸正 九州大学高等研究院

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 生体機能関連化学・バイオテクノロジーディビジョン

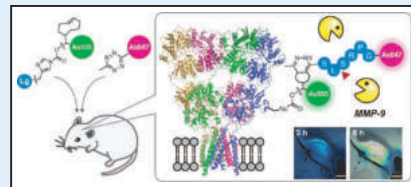
脳内の特定受容体上で 蛍光センサーを化学合成 In-brain Synthesis of Receptor-based Fluorescence Sensors

脳内でのシナプスを介した情報伝達の調整機構の1つに、分泌性プロテアーゼによる神経細胞近傍の細胞外マトリックスの分解がある。しかし、実際に活動している脳内のいつ・どこで・こういった種が活性なのかの詳細は明らかになっていない。

筆者らは、脳内において重要な役割を果たすプロテアーゼ MMP-9 に対する蛍光センサーを、天然に存在する神経伝達物質受容体上で構築し、生きたマウス脳内での活性イメージングに初めて成功した¹⁾。具体的には、筆者らがこれまでに開発してきた脳内で特定受容体を修飾する

有機化学 (脳内リガンド指向性化学)²⁾と、高速クリック反応を組み合わせることで、興奮性シナプスに局在するグルタミン酸受容体上に MMP-9 に応答する蛍光センサーを化学合成した。これにより、特定受容体近傍の MMP-9 活性を、脳内での空間情報を保ったまま高分解能で検出できた。この方法では、脳の活動に依存したプロテアーゼ活性の変化も検出可能になるため、シナプス伝達におけるプロテアーゼ活性の役割解明に向けた有用な方法論と期待される。

今後、MMP-9 のみならず様々な生体活性種に対するセンサーの拡張や、化学修飾の基体となる受容体の拡張を行うことで、脳機能を分子レベルで解析するための有用な研究ツールとなることが期待できる。また、本研究では脳内での化学



反応に適した反応剤の設計指針も得られており、「脳内有機合成化学」とも言える新しい研究フィールドを切り拓いていく上での重要な成果でもあると考えている。

- 1) S. Sakamoto et al., *Nat. Synth.* **2025**, doi:10.1038/s44160-025-00815-6
- 2) H. Nonaka et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2024**, 121, e2313887121.

野中 洋 京都大学大学院工学研究科

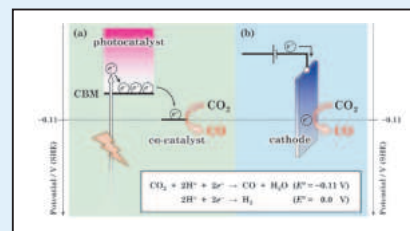
© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 触媒化学ディビジョン

光や電気をエネルギー源として二酸化炭素を選択的に還元するための触媒開発 Development of Catalysts for the Selective Reduction of Carbon Dioxide using Light or Electricity as an Energy Source

カーボンニュートラルの実現に向けて、二酸化炭素（以下、CO₂）の排出量を低減させることも重要であるが、再生可能エネルギーをエネルギー源として、一度排出されたCO₂を再び利用できる化合物に変換できれば、本質的なCO₂削減に貢献することができる。筆者らは、光エネルギーもしくは電気エネルギーを用いてCO₂を還元する光触媒反応（図a）と電解反応（図b）の高性能化を目指して、触媒開発を進めている。光触媒反応の場合には、照射によって生じた励起電子が伝導帯下端（CBM）から助触媒（co-catalyst）に移動し、助触媒

上でCO₂が還元されると考えられる。そのため、高性能化には助触媒の精密設計が重要である。一方、電解反応の場合には、電源装置からカソードに電子が注入されCO₂還元が進行する。したがって、光触媒反応における助触媒開発と、電解反応におけるカソード触媒開発は、非常に似通った設計指針の下で進めることができる。どちらの場合も、注入された電子を選択的にCO₂還元に用いるために、競争的に進行するH₂生成を抑制することが必要である。筆者らは、超音波還元法によりAg助触媒を担持し、さらに助触媒表面をCr種で被覆すると、CO₂光還元活性が飛躍的に向上することを報告した¹⁾。また、14員環型ヘキサアザCo錯体がCO₂電解還元優れた性能を示し、低濃度CO₂をカソードに供給した場合



にも、H₂生成よりもCO₂還元が優先して進行することを報告した²⁾。今後は、双方で得られた知見を相補的に組み合わせ、CO₂還元の高性能化を実現したいと考えている。

- 1) K. Kawata et al., *ACS Catalysis* **2025**, 15, 4081.
- 2) T. Inada et al., *Catal. Sci. Technol.* **2024**, 14, 391.

井口翔之 京都大学大学院工学研究科

© 2025 The Chemical Society of Japan

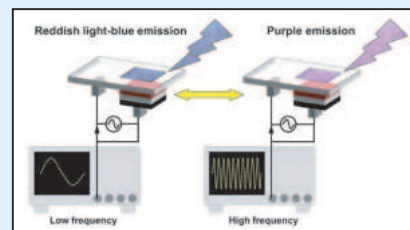
▶ 有機結晶ディビジョン

環境変化を発光色で検出する外部刺激応答型デバイス A Stimuli-Responsive Device for Detecting Environmental Changes via Emission Color Variation

近年、分子レベルの秩序構造に基づき、光・熱・圧力などの外部刺激に応じて発光や発色変化、相転移を示す有機結晶が、スマートマテリアルとして注目を集めている。筆者らは、有機結晶に見られる刺激応答性に着想を得て、デバイス応用を目指して研究を進めている。特に、機械的耐久性および環境安定性に優れた無機ELの一種である分散型ELとの組み合わせによるデバイス実装に取り組んでいる¹⁾。分散型ELは、微量のCuやMnをZnSなどの無機粒子にドープレ、電界印加によって面発光を示すデバイスである。

これまでに、分散型ELをセルロースナノファイバー製フィルム上に形成し、網飾り（切り紙）加工を施すことで、フィルムの伸張に応じて発光の照射方向を動的に制御できることを明らかにした²⁾。これらの優れた安定性を活かし、透明電極層と発光層間に、フルオラン系色素およびジアリールスルホン系顕色剤をカプセル化したサーモクロミック層を導入し、温度変化に伴う発光色制御を実証した³⁾。最近では、周波数に応じて発光色が緑から青へと変化するZnS:Cu蛍光体と、ローダミンをはじめとする複数の有機蛍光色素を発光層内に共存させ、周波数によってエネルギー移動効率を制御し、明瞭な発光色変調を達成した（図右上）⁴⁾。

これらの研究は、有機結晶分野で蓄積されてきた「刺激に応じて材料の光物性



を制御する」という概念をデバイス実装したものであり、刺激応答性光機能材料の応用先の1つとして期待される。

- 1) 常安翔太ほか, 日本印刷学会誌 **2022**, 59, 131.
- 2) K. Uetani et al., *NPG Asia Mater.* **2021**, 13, 62.
- 3) S. Tsuneyasu et al., *J. Soc. Inf. Display* **2021**, 29, 207.
- 4) S. Abe et al., *J. Soc. Inf. Display* **2025**, 33, 353.

常安翔太 東京工芸大学工学部工学科

© 2025 The Chemical Society of Japan