

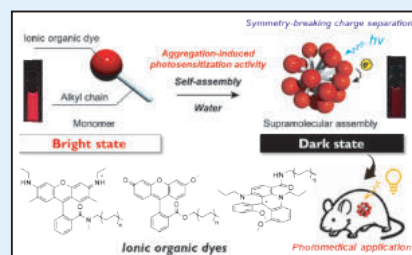
## ▶ 光化学ディビジョン

### 分子集合が創発する 励起状態が切り拓く光医療の新展開 Emergent Excited States Generated by Molecular Assemblies: Opening a New Frontier in Photomedicine

光線力学療法 (Photodynamic therapy; PDT) は、光増感剤が光を吸収し、励起状態を経て生成する活性酸素種やラジカル種が病巣を破壊することで治療効果を発揮する光医療として発展してきた。また PDT は、病巣破壊にとどまらず、細胞死に伴う免疫原性の変化を介して、生体が本来有する免疫応答を活性化し得ることも示されている<sup>1)</sup>。PDT の鍵となるのは、光吸収後に生成する三重項状態や電荷分離状態であり、これらは治療効果を生み出す光化学反応において中心的な役割を担っている。近年では、PDT の反応様式や時間スケールが免疫系との相互

作用に影響を与える可能性が示唆されており、免疫活性化の観点から治療効果を高めようとする潮流が広がっている。

筆者らは、イオン性有機色素分子の集積により生じる光誘起対称性破壊型電荷分離 (Symmetry-breaking charge separation; SB-CS) によって形成される電荷分離状態が、高い PDT 活性につながることを見いだした<sup>2,3)</sup>。さらに、この分子集合誘起 SB-CS をレドックス活性なイオン性有機色素に適用することで、その集合体が細胞内部で持続的な酸化還元反応を引き起こし、腫瘍内部の低酸素環境下においても優れた PDT 効果を示すことを明らかにした<sup>4)</sup>。本手法は、免疫系に作用する治療戦略とも親和性が高く、分子集合が創発する励起状態は PDT を「生体応答を引き出す医療」へと進化させる新たな



基盤となることが期待される。

- 1) Y. Cai et al., *Signal Transduct. Target. Ther.* **2025**, *10*, 115.
- 2) H. Shigemitsu et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11843.
- 3) H. Shigemitsu et al., *JACS Au* **2022**, *2*, 1472.
- 4) Y. Imuro et al., *ChemRxiv*, **2026**. doi: 10.26434/chemrxiv.10002016/v1

重光 孟 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) 高分子・バイオ材料研究センター

© 2026 The Chemical Society of Japan

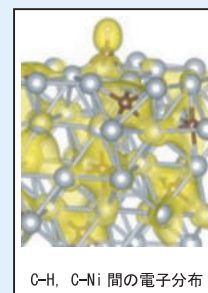
## ▶ 理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン

### 金属炭化物微粒子触媒の 活性発現機構の理解の深化 Deepening the Understanding of Catalytic Activity in Metal Carbide Nanoparticle Catalysts

理論計算手法の進歩により、様々な実在化合物の電子状態や構造、物性などが第一原理的に明らかにされるようになってきた<sup>1)</sup>。その結果、「理論計算」と「実験」の両面からメカニズムを解明し、新たな材料設計へとつなげることを目的とした共同研究が活発化している。本稿ではこの一例として、金属炭化物微粒子の触媒活性に関する理論と実験の共同研究を紹介する。炭化ニッケル微粒子は、水素発生や水素化反応において、特定の条件下で白金をも凌駕する高い触媒活性を示すことが知られている<sup>2)</sup>。一方で、この

化合物中の炭素の電子状態については、これまで詳細には明らかにされてこなかった。最近になって、密度汎関数理論に基づく研究により、その電子状態が明らかとなった<sup>3,4)</sup>。具体的には、炭化ニッケルは、①共有結合性、②イオン結合性、③金属性の3種類のバンドを有し、表面準位を形成するのは共有結合性バンドであること、さらに、この炭素は一般的な  $sp^3$  混成軌道を形成せず、 $p$  軌道としての性質を強く保持していること、そして反応中の C-Ni、C-H 間には共有結合が形成されること (図) が示された。これらの理論的知見は、実験的に観測されている高い触媒活性をよく説明しており、また、炭化ニッケルの触媒作用を理解する上で、炭素を含む共有結合的相互作用の検討が

重要であることを示唆している。この  $p$  軌道による C-Ni/H 共有結合という概念は、金属炭化物触媒の活性発現機構の解明のみ



C-H, C-Ni 間の電子分布

ならず、新規触媒開発に向けた設計指針の構築にも大きく寄与すると期待される。

- 1) 北河康隆ほか, *フロンティア* **2020**, *2*, 66.
- 2) X. Fan et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 7470.
- 3) S. Yamaguchi et al., *Chem.-A Eur. J.* **2024**, *30*, e202303573.
- 4) K. Tada et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2026**, *28*, 1118.

北河康隆 大阪大学大学院基礎工学研究科

© 2026 The Chemical Society of Japan

## ▶ 分析化学ディビジョン

### 温度スイング型レアメタル分離回収 Temperature-Swing Separation and Recovery of Rare Metals

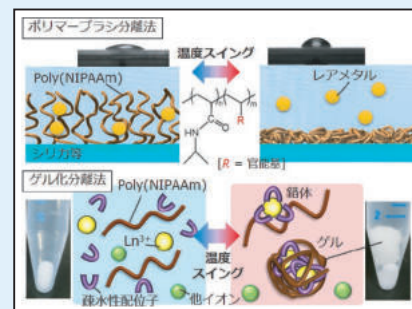
我が国の資源セキュリティを確保するためには、希少金属元素（レアメタル）を迅速簡便かつ高効率にリサイクルする技術の確立が不可欠であるが、既存の分離手法は長時間・多段の化学操作が必要で二次廃棄物が生成する等の課題がある。そこで筆者らは、温度応答性ポリマーの相転移特性を活用した温度スイング型分離法の開発を進めている。

Poly(*N*-isopropylacrylamide) [poly(NIPAAm)]等の温度応答性ポリマーとfブロック元素の配位サイトとなり得るモノマーとの共重合ポリマーをシリカ粒子表面等に固定化した“ポリマーブラシ吸着材”を創製した。ポリマーの相転移温度

以下にて溶液中のランタノイドイオン ( $\text{Ln}^{3+}$ ) を選択的に吸着させた後、温度を人肌程度に上げるだけで  $\text{Ln}^{3+}$  を脱離回収させることに成功した<sup>1,2)</sup>。

レアメタル含有廃液に poly(NIPAAm) と疎水性抽出剤とを投入して攪拌し、ポリマーの相転移温度前後に溶液温度をスイングするだけで、poly(NIPAAm) をゲル状態へ変化させ、そのゲル内に金属錯体として分離回収することも実現した。抽出剤の選択により、 $\text{Ln}^{3+}$  や白金族イオン ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ) 等、様々なレアメタルに適用できる<sup>3,4)</sup>。回収した poly(NIPAAm) ゲル化物は冷水に浸すだけで水に再溶解するため、逆抽出操作も容易である。

作業・環境負荷低減に資する新しい分離手法として、さらなる発展が期待される。



- 1) T. S. W. Tan et al., *RSC Appl. Poly.* **2026**, doi: 10.1039/D5LP00239G
- 2) K. C. Park et al., *React. Chem. Eng.* **2018**, 3, 48.
- 3) K. C. Park et al., *React. Funct. Polym.* **2014**, 79, 36.
- 4) K. Saga et al., *Anal. Sci.* **2019**, 35, 4661.

塚原剛彦 東京科学大学総合研究院

© 2026 The Chemical Society of Japan

## ▶ 分析化学ディビジョン

### 海底堆積物内 pH の時空間計測を 可能にする ISFET アレイセンサ An ISFET Array Sensor for Spatiotemporal Measurement of pH in Marine Sediments

人間活動による  $\text{CO}_2$  の排出量増加により地球温暖化や海洋酸性化が進行し、生物多様性の高いサンゴ礁を含む海洋生態系に深刻な脅威を与えている<sup>1)</sup>。サンゴ礁の維持には  $\text{CaCO}_3$  の生成と溶解のバランスが重要である。特にサンゴ礁生態系内で広範囲を占め、海洋酸性化の影響を受けやすい砂質堆積物の溶解メカニズムを解明することが急務であるが、従来のガラス電極式 pH センサでは、堆積物内の pH の時空間分布を連続的かつ長期間測定することが困難であった。

この問題を解決するために、筆者らは

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  を感応膜とするイオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET) アレイ pH センサを開発し、これを堆積物内に埋設することにより、高解像度かつ長期間の pH モニタリングを可能にした<sup>2)</sup>。

サンゴ礁堆積物中で 24 時間の pH モニタリング試験の実施および室内実験とフィールド観測の両方で評価したセンサの性能を従来のガラス電極式 pH センサと比較した結果、本センサを用いて安定した pH 測定を実施できることが確認された。また、開発した ISFET アレイ pH センサは、高価で壊れやすく長期モニタリングに適さない従来のガラス電極式 pH センサの代替となり得る低コストかつ耐久性の高い pH センサである。しかし、さらなる測定精度の向上のためには、

感応膜のスパッタ条件やアニール処理の最適化および測定環境の影響を補正するデータ処理技術の導入が必要である。

本研究で提案した ISFET アレイ pH センサを用いる観測手法により、高解像度の鉛直 pH プロファイルの取得が可能となるので、本センサは砂質堆積物の化学的役割の定量的評価やサンゴ礁生態系における炭素循環の解明に大きく貢献すると期待される。

- 1) K. J. Kroeker et al., *Glob. Change Biol.* **2013**, 19, 1884.
- 2) Y. Ogawa et al., *Limnol. Oceanogr.: Methods* **2025**, 23, 624.

中嶋 秀 東京都立大学大学院都市環境科学研究科

山本将史 東京都立大学大学院都市環境科学研究科

茅根 創 東京大学大学院工学系研究科

© 2026 The Chemical Society of Japan