

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

📅 2025年3月28日(金) 9:00 ~ 11:15 📍 [F]4201(第4学舎 4号館 [2階] 4201)

[[F]4201-3am] 受賞講演・特別講演

座長：細川 三郎、神谷 真子、正岡 重行

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

9:00 ~ 9:30

[[F]4201-3am-01]

機能性近赤外光プローブの創製と細胞・生体イメージングへの応用

○蛭田 勇樹¹ (1. 慶大理工)

9:30 ~ 9:35

休憩

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

9:35 ~ 10:05

[[F]4201-3am-02]

柔軟な電子状態を示す外場応答性金属錯体の創出

○関根 良博¹ (1. 熊本大学)

10:05 ~ 10:10

休憩

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

10:10 ~ 10:40

[[F]4201-3am-03]

エネルギー変換を担う分子性触媒の反応機構的研究

○山内 幸正¹ (1. 九州大学)

10:40 ~ 10:45

休憩

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

10:45 ~ 11:15

[[F]4201-3am-04]

配位高分子を用いた複合型触媒系

○田部 博康¹ (1. 京都大学)

機能性近赤外光プローブの創製と細胞・生体イメージングへの応用

(慶大理工¹) 蛭田 勇樹¹

Development of Functional Near-Infrared Probes and Their Application to Biological Imaging
(¹Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio Univ.) ○Yuki Hiruta¹

Fluorescence and bioluminescence imaging are analytical techniques that enable the non-invasive acquisition of image-based information from live cells and animals in real-time with high spatiotemporal resolution. In particular, near-infrared (NIR) light offers high tissue penetration, making it suitable for deep tissue imaging. Furthermore, utilizing the NIR region allows for the simultaneous use of probes that emit in the visible spectral region, enabling applications in multicolor imaging. In this presentation, the development of highly practical and unique NIR fluorescent probes responsive to calcium ion (Ca^{2+}), magnesium ion (Mg^{2+}), and pH were reported.

Keywords : *Fluorescent Probe; Near-Infrared; Magnesium Ion; Calcium Ion; pH*

蛍光・生物発光イメージングは、生きた細胞、動物を非侵襲にリアルタイムかつ高い時空間分解能で、画像情報として捕える分析技術である。特に近赤外光は生体透過性が高いことから、生体深部のイメージングに応用できる。また、近赤外領域を利用することで、可視光域で発光するプローブを併用して利用でき、マルチカラーイメージングへの応用が可能である。本発表では、カルシウムイオン、マグネシウムイオン（以下 Ca^{2+} , Mg^{2+} ）および pH に応答する実用性の高いユニークな近赤外蛍光プローブ開発について報告する。

Ca^{2+} , Mg^{2+} などの2価金属カチオンは、細胞内および細胞間のシグナル伝達物質として重要な役割を果たしている。これら2価金属イオンとそれらに関連するシグナルを高い時空間分解能で同時に定量的にイメージングできれば、脳の高次機能の理解、神経・精神疾患の解明が期待される。 Mg^{2+} 選択性の高い独自の β -ジケトンリガンドを Mg^{2+} 認識部位、近赤外蛍光を持つSi-Rhodamineを色素骨格とするKMG-500シリーズを開発した。 Mg^{2+} と β -ジケトンとの化学平衡に基づき、 Mg^{2+} 濃度に応じた蛍光応答が得られた。さらに、ミトコンドリアの膜電位蛍光プローブのTMRE、ATP蛍光プローブのATeam (CFPとYFPのFRETセンサータンパク質)との併用により、4色での同時蛍光イメージングを行い、 Mg^{2+} 関連シグナルとの相関性の時空間的な可視化に成功した[1]。

定常状態における細胞内 Ca^{2+} 濃度は100 nM程度であり、解離定数 K_d が数百 nMである既存のリガンドを用いたプローブがイメージングに適している。しかし、刺激によっては、細胞内 Ca^{2+} 濃度が100 μM 程度まで変化するため、既存の Ca^{2+} プローブでは解離定数が低く、シグナルの飽和、濃度の過小評価につながってしまう。そこで、APTRAのカルボキシ基をホスフィン酸基に置換したAPDAPが Ca^{2+} に非常に選択性が高いが、低親和性(BAPTAより1000倍以上大きな解離定数)であることを見出し、 Ca^{2+} 低親和性蛍光プローブKLCAシリーズを開発した(図1)。既存のBAPTAベース

の Ca^{2+} プロブでは飽和してしまう $100\ \mu\text{M}$ から $10\ \text{mM}$ で大きな蛍光応答を得た。そこで、これまで BAPTA ベースの蛍光プロブでは定量イメージングが不可能であった高濃度の Ca^{2+} イメージングに応用した。神経細胞のグルタミン酸刺激による 2 段階の細胞内 Ca^{2+} 濃度上昇 (BAPTA ベースの Fluo-4 では 1 段階目で飽和) を可視化することに成功し、4 色での同時蛍光イメージングも達成した[2]。

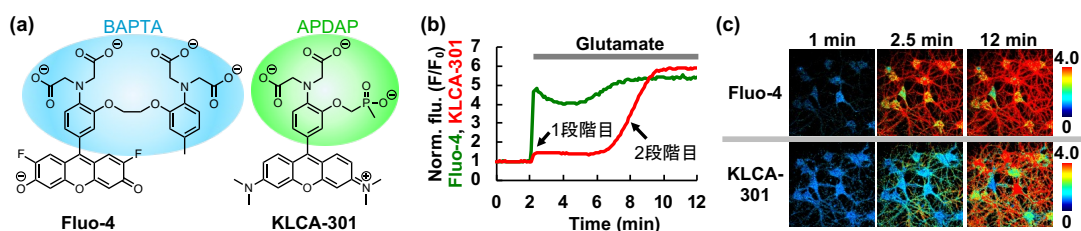


図 1 (a) Ca^{2+} 蛍光プロブによる (b, c) グルタミン酸刺激時の細胞 Ca^{2+} イメージング

近赤外蛍光色素として Si-Rhodamine のみならず、既に臨床応用されている ICG に代表されるシアニン色素も有用である。しかし、Si-Rhodamine と比べて、HOMO レベルが高く、PeT による応答機構の導入が難しい。これまでローダミンなどのキサンテン系色素の応答原理に用いられてきたスピロ環化平衡をシアニン色素に導入し、近赤外で超急激に pH 応答を示す IR シリーズを開発した[3]。分子内スピロ環化平衡は、求核性官能基が分子内電子欠損部位を攻撃してスピロ環を形成する平衡反応である。

開発した分子は、高 pH においてはシアニン色素骨格の共役系が分断された状態 (スピロ環閉環体) となり近赤外光を吸収せず、蛍光性を示さない。一方で低 pH においてはスピロ環開環体となり、シアニン色素本来の骨格が維持され、近赤外光を強く吸収・蛍光性を示す (図 2)。求核部位の強さ、側鎖の極性を考え論理的に分子設計することで、応答 pH を自在に制御でき、細胞内 pH の蛍光イメージングを可能とした。

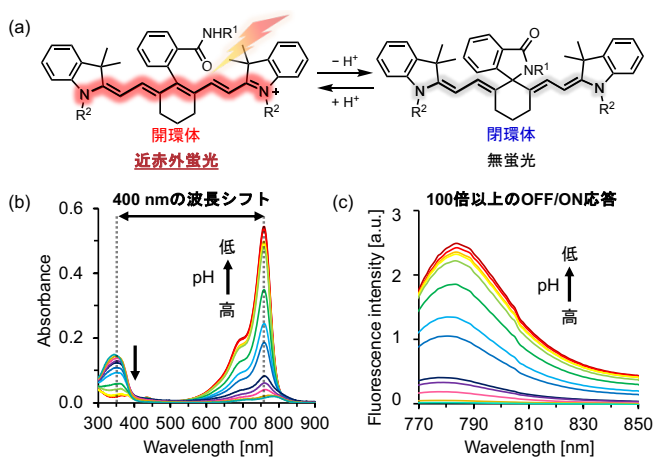


図 2 (a) IR シリーズの構造と pH 変化に伴う (b) 吸収スペクトル (c) 蛍光スペクトル

(1) Y. Hiruta et al., Near-Infrared Fluorescent Probes for Imaging of Intracellular Mg^{2+} and Application to Multi-Color Imaging of Mg^{2+} , ATP, and Mitochondrial Membrane Potential, *Anal. Chem.* **2020**, 92, 966–974. (2) Y. Hiruta et al., Development of Phosphinate Ligand-Based Low-Affinity Ca^{2+} Fluorescent Probes and Application to Intracellular Ca^{2+} Imaging, *Anal. Chem.* **2023**, 95(45), 16683–16691. (3) Y. Hiruta et al., Rational design of pH-responsive near-infrared spirocyclic cyanines: the effects of substituents and the external environment, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 5984–5987

柔軟な電子状態を示す外場応答性金属錯体の創出

(熊大院先導機構) ○関根 良博¹

Creation of external stimuli-responsive metal complexes exhibiting flexible electronic states
(Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University) ○Yoshihiro Sekine

The development of materials that exhibit electron transfer in the solid state is an important theme in materials science because it can lead to the expression of various physical properties associated with changes in structure, electronic state, and spin state. In particular, in the case of molecules or aggregates composed of redox-active electron donor (D) and acceptor (A) units, the control of the electron transfer between DA units is interesting because it can be expected to change not only the spin state but also various physical properties.

Therefore, I have tried to create new materials that can flexibly control the electronic and spin states using redox-active building blocks. In this presentation, I will discuss the synthesis and electronic properties of the stimuli-responsive metal complexes that exhibit flexible electronic states.

The first example is the two-dimensional Fe layers composed of tetraoxolene ligand. The Fe layers exhibited intra-lattice electron transfers between Fe and ligands, resulted in the magnetic property and conductivity changes. The solvation/desolvation process also control the electron transfer behavior through the changes of interlayer interactions.

Another example is the cyanide-bridged CoFe dinuclear complexes. The assembly of the redox-active Fe and Co building block yielded the dinuclear complexes, but it did not exhibit any electronic and spin state changes by external stimuli. However, after co-crystallization of chiral carboxylic acid molecules with the dinuclear CoFe unit forms the hydrogen-bonded assembly, with the activation of thermally driven intramolecular electron transfers.

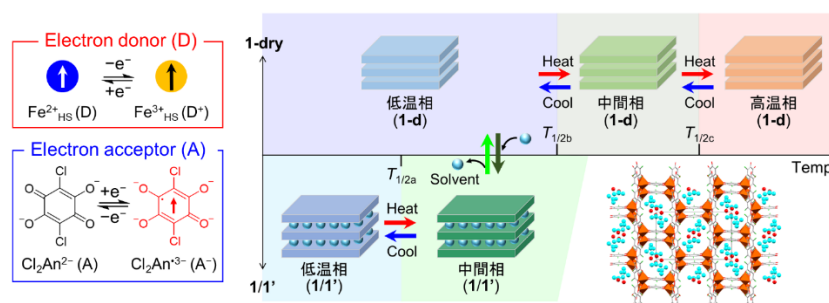
Keywords : Electron Transfers; Magnetic Switching; Electron Donor/Acceptor;

固体状態で分子内・分子間電子移動を示す物質群の開拓は、構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸物性の発現のみならず、外部刺激に応答し物性が可逆にスイッチングする機能性分子へと展開できるため、物質科学において重要なテーマの一つである。複数以上の金属イオンからなる金属多核錯体を示す物性は、金属イオンの「種類や数」、「酸化状態とスピン状態」、「配列および集積様式」に起因する。従って、これらを考慮した分子設計により、金属錯体は外場応答性や多重安定性を発現することができる。特に、酸化還元活性な電子ドナー(D)アクセプター(A)ユニットからなる分子もしくは集合体の場合、DA間における電子移動はスピン状態変化だけではなく、諸物性の変化が期待できることから興味深い。

そこで本講演者は、電子DA性を示す構築素子を用いて外部刺激によって電子状態やスピン状態を柔軟に制御可能な物質群の創出を目指した。本講演では、これまでに開発した柔軟な電子状態を示す外部刺激応答性金属錯体について議論する。

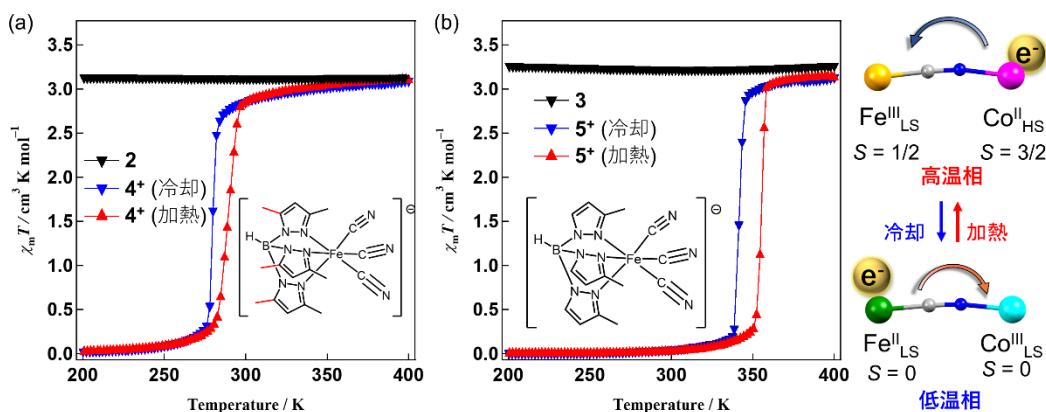
[1] テトラオキソレン架橋層状鉄錯体における外部刺激誘起格子内電子移動制御

温度変化により格子内原子価互変異性を示す Fe-ハニカム層状格子 (**1**) を新たに開発した (図)。この層状化合物は、 $T_{1/2} = 236 \text{ K}$ を境に 2 つの電荷秩序相を持ち、 $[(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_2(\text{L}^{2-})(\text{L}^{3-})_2]^{2-}$ ($T < T_{1/2a}$) と $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})(\text{L}^{2-})_2(\text{L}^{3-})]^{2-}$ ($T_{1/2a} < T$) で可逆に変換可能なことを見出した。原子価互変異性を示す Co/キノン誘導体からなる物質群はこれまで数多く報告されているが、Fe イオンを基盤とした二次元層における電子移動の発現はこれまでに報告例がなく、異なる磁気特性と新たな刺激応答性を示すことが分かった。層状かつ構成ユニットの電子状態に由来して、**1** は低温で $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}(\text{Cl}_2\text{An}^{3-})]_{\infty}$ からなる量子磁性を示した。さらに格子内の結晶溶媒を吸脱着した結果 (**1-dry**: 脱溶媒体、**1'**: 再吸着体)、多段階電子移動を伴って複数の電子状態を示すことを見出した (図)。この電子移動温度は、構成ユニットの化学修飾によって柔軟に制御可能であり、広範囲の温度域 ($\Delta 180 \text{ K}$) で電子移動を制御可能である。[1]



[2] シアン化物イオン架橋 CoFe 二核錯体の分子内電子移動制御

酸化還元活性な電子 DA として $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{tp}^*)]$ もしくは $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{tp}^{\text{Me}})]$ 、および $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ を選択し、自己集積化により CoFe 二核錯体を合成した (**2,3**)。磁気測定の結果、**2** および **3** は温度変化により電子状態変化を示さなかったが、キラルカルボン酸により二核錯体を水素結合集積化させた **4*** および **5*** は分子内電子移動を示し、磁気スイッチングが可能であることを見出した (図)。[2]



- 1) J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, W. Kosaka, H. Miyasaka et al, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 3610.
- 2) R. Fukushima, Y. Sekine, S. Hayami et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 35, 24238. (Supplemental Cover)

エネルギー変換を担う分子性触媒の反応機構的研究

(九州大学¹) ○山内 幸正¹

Mechanistic Studies on the Molecular Catalysis for Energy Conversion

(¹Kyushu University) ○Kosei Yamauchi

Energy conversion based on H₂ evolution from water [1] and CO₂ reduction into various chemicals [2-3] are the key technologies to solve the global warming and shortage of fossil fuels. It is also important to couple these reduction reactions with water oxidation [4] to convert solar energy into chemical energy. To fabricate water-splitting systems enabling higher solar energy conversion efficiency, it is of great importance to develop molecular systems promoting photocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) with high efficiency.

As part of the efforts in this area, we demonstrated that a cobalt N-heterocyclic carbene complex (**Co-NHC1**) promotes photochemical HER even with low driving force (150 meV). This is the first 3d-metal complex catalytically active in the classical aqueous photosystem consisting of [Ru(bpy)₃]²⁺ and methylviologen (MV²⁺). It was suggested that the HER by **Co-NHC1** proceeds via the concerted proton-electron transfer (CPET) to afford a hydridocobalt(III) intermediate (Co(II) + H⁺ + e⁻ → Co(III)(H)), but the overall mechanism leading to H₂ evolution was unknown.

We recently achieved the first demonstration of the Volmer-Heyrovsky-like molecular catalysis of HER, although such mechanism is often adopted by some metal electrodes. The detailed experimental and theoretical investigations unambiguously clarified that **Co-NHC1** and its methoxy-substituted derivative (**Co-NHC2**) undergo metal-centered CPET to yield the Co(III)(H) species as a key intermediate, as previously expected (Figure 1). The energy diagram developed by estimating the pK_a and redox potentials for the possible intermediates allows us to conclude that the following H₂ elimination also proceeds via the CPET path (Co(III)(H) + H⁺ + e⁻ → Co(II) + H₂) (Figure 2). This unique double CPET pathway has a close similarity to the metal-catalyzed HER through the Volmer step (M + H⁺ + e⁻ → M(H*)) followed by the Heyrovsky step (M(H*) + H⁺ + e⁻ → M + H₂). Interestingly, the structures of two intermediates involved in the 1st and 2nd CPET steps (i.e., Co(II) and Co(III)(H) species) are well superimposable to reveal that the consecutive CPET reactions are substantially minimized in the reorganization energy, which rationalizes the exceptional reactivity of Co-NHC catalysts.

Keywords : *Hydrogen Evolution Reaction (HER); Cobalt-NHC; Artificial Photosynthesis; Molecular Catalysts; Proton-coupled Electron Transfer (PCET)*

持続可能社会実現に向け、再生可能エネルギーの化学エネルギーへの変換技術の構築に大きな期待が寄せられている。天然は高度に制御された分子システムを用いエネルギー変換過程を確立しており、発表者は分子レベルのチューニングにより究極的な触媒機能の付与が可能な分子性触媒に着目し研究を行ってきた。特に、多彩な配位子系を持つ金属錯体触媒による可視光駆動、電気化学駆動、並びに熱力学的駆動の水素／酸素生成や CO₂ 還元反応に対しその反応機構に焦点を当て研究を展開してきた[1-4]。

本発表では環状 NHC 配位子 (NHC = N-heterocyclic carbene) を有するコバルト錯体の水素生成触媒作用に焦点を当てて紹介する。

以前、**Co-NHC1** (図 1a) は、水素生成の反応駆動力がわずか 150 meV である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ とメチルビオローゲンからなる古典的な光反応系において優れた触媒特性を示すことを明らかにした。これは、本光反応系で触媒活性を示す初の第一遷移金属錯体触媒である。**Co-NHC1** による水素生成反応は、ヒドリドコバルト(III)種 ($\text{Co(II)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Co(III)(H)}$) を与えるプロトン共役電子移動 (PCET) を経由して進行することが示唆されたが、水素ガスの生成に至る反応機構の全体像は不明であった。

そのような背景のもと、最近、発表者らは実験と計算の両面から詳細な反応機構的研究を行った (図 1) [1]。特に量子化学計算 (DFT) を用い作成したエネルギーダイアグラムから、協奏的な PCET として定義される CPET (concerted proton-electron transfer) に基づくヒドリド中間種の形成過程が、熱力学的に進行可能な唯一の反応経路であることが示された (図 1b)。すなわち、低原子価 Co(I) 種を経由する著名なコバロキシム系とは異なり NHC の優れた電子供与能によりコバルト中心が電子豊富となり、CPET を経て反応が進行するため優れた触媒特性を示すことを明らかにした。さらに興味深いことに、後続過程として Co(III)(H) 種への CPET に基づく H_2 生成も同様に熱力学的に許容される唯一の水素生成反応経路であることを見出した (図 1b)。この水素生成サイクルには

2つの化学種のみが関わり (図 1a)、さ

らに CPET 前後の構造を十分に重ね合わせることができるため、再配向エネルギーが低減でき電子移動の障壁が小さくなったと結論づけた。興味深いことに、金属電極上での水素生成反応機構として知られる Volmer-Heyrovsky 過程に類似しており、そのような反応経路で水素を生成する初の分子性触媒として報告した (図 1a)。

- [1]. K. Yamauchi*, K. Kawano, K. Yatsuzuka, K. Kawamura, M. Kan, K. Sakai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, DOI: 10.1021/jacs.4c10246.
- [2]. D. Lee, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 31597-31611.
- [3]. C. Liao, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *ACS Catal.*, **2024**, *14*, 11131-11137.
- [4]. Y. Aimoto, A. R. Parent*, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 16866-16877.

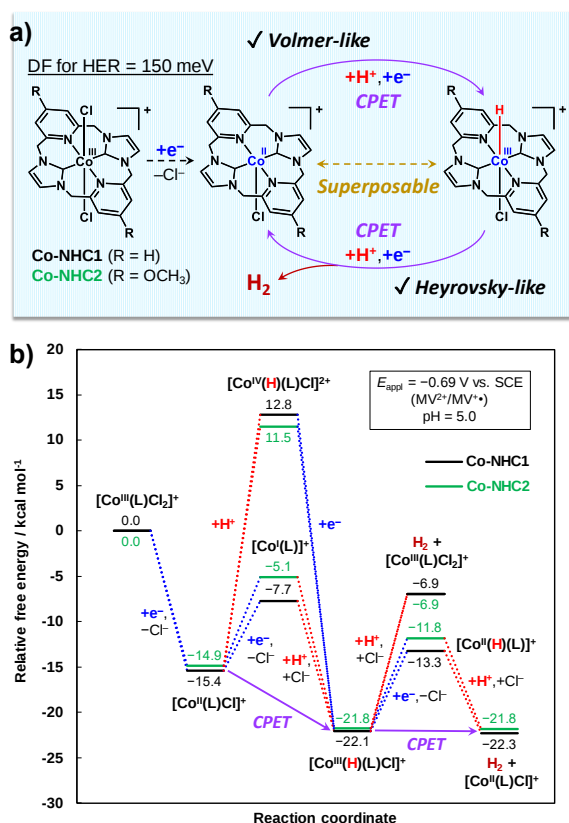


Figure 1. Mechanism of the HER by Cobalt-NHC.

配位高分子を用いた複合型触媒系

(京大高等研究院) 田部 博康

Composite catalytic systems consisting of coordination polymers
(*Institute of Advanced Studies, Kyoto University*) Hiroyasu Tabe

Heterogeneous catalysts consisting of multiple functional moieties are known as composite catalysts. Coordination polymers (CPs)/metal-organic frameworks (MOFs) are candidates as substrates of composite catalysts because CPs immobilize catalysts and functional species in their pores. Several classes of CPs exhibit ion conduction and phase transition, and these physical properties open a new direction to the design of composite catalysts. For example, a composite CP glass membrane was obtained by dissolving metalloporphyrin in $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{imidazolium})_2$ glass (**Zn-1g**). The obtained membrane showed photocatalytic CO_2 reduction ability without unexpected light scattering by the grain-boundary. A membrane-electrode assembly for CO_2 reduction has been prepared by compositing **Zn-1g** as a solid electrolyte, catalyst and gas-diffusion electrodes. We also scrutinized phase-transition behaviors of composites of two meltable CPs to obtain binary phase diagrams.

Keywords : metal-organic framework, CO_2 reduction, proton conductivity, phase transition

CO_2 還元、水や有機化合物の酸化は炭素循環社会における重要な反応である。これらの反応はアップヒル反応であり、熱や光、電気といった外部エネルギーを供給する必要がある。このうち光反応は、光増感剤、電子メディエータ、触媒といった成分を担体に複合化させることで可能になる。また電気化学反応では、外部回路から電子、電解質からプロトン (H^+) を触媒に供給できるよう複合化させることが求められる。いずれの場合も、複合化が適切でない場合、逆電子移動や副反応の原因となる。

講演者は、配位高分子を複合型触媒のプラットフォームとして利用した研究を進めてきた。 Co^{2+} 配位高分子表面近傍への $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+/3+}$ 吸着による水の光酸化、架橋配位子欠損により生じる配位不飽和二核サイトを活性点としたベンゼン水酸化反応はいずれも、配位高分子の細孔に触媒成分を複合化した例である^{1,2}。最近では、相転移やイオン伝導性といった物性を活用した複合型触媒の開発に取り組むとともに、合金などの既存の固体触媒材料を参考にした配位高分子複合体の物性評価を進めている。

(1) 錯体光触媒－配位高分子ガラス複合体を触媒とした光 CO_2 還元³

配位高分子は通常結晶性粉末であり、粒子表面での光散乱が課題となる。この課題は、配位高分子を粒界のない透明膜に加工すれば解決できる。 $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{imidazolium})_2$ (**Zn-1**) は加熱により融解し、急冷するとガラス化する (**Zn-1g**)。 **Zn-1** 融液にテトラフェニルポルフィリン鉄塩化物 ($\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$) を加えたのち、引き延ばし急冷することで 3–9 μm 厚の赤色透明膜を得た ($\text{Fe}/\text{Zn-1g-}n$, n は膜厚 [μm]、図 1a)。 $\text{Fe}/\text{Zn-1g-}n$ を犠牲的還元剤である BIH を含む CO_2 飽和溶液中で可視光を照射したところ、還元生成物である CO が観測された。膜厚増加に伴い CO

収量が増大したことから、膜内部まで CO_2 と BIH が拡散したこと、膜内部の鉄錯体も光を吸収し反応に寄与したことが分かった (図 1b)。

(2) 配位高分子膜－電極複合体 (MEA) を用いた気相 CO_2 還元

Zn-1g は無加湿環境でもプロトン (H^+) 伝導性を示すため、水が蒸発する 100°C 以上の反応系で固体電解質として利用できる。**Zn-1g** 自立膜を H 型セルの隔膜としたところ、 100°C 以上でも利用できることが分かった。また、**Zn-1g** 自立膜、ガス拡散電極および触媒層を複合化した MEA を用いた気相 CO_2 還元に取り組んだ。

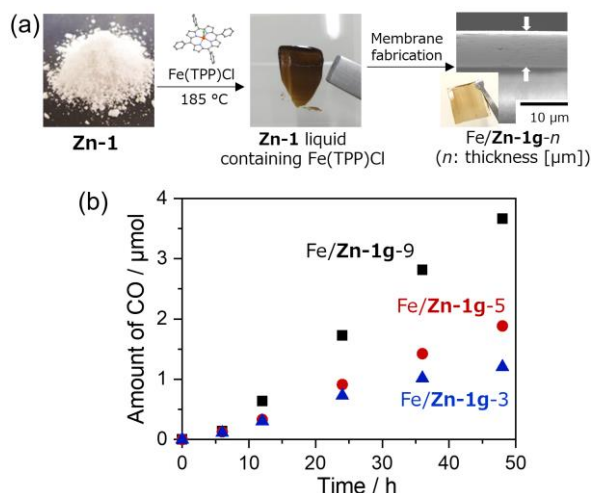


図 1. (a) Fe/Zn-1g- n の調製と断面 SEM 像。 (b) Fe/Zn-1g- n ($n=3, 5$ or 9) を触媒とした光 CO_2 還元における CO 生成量の経時変化。

(3) 配位高分子同士の複合化と二元系状態図作成⁴

元素の組成比に応じた触媒能向上や選択性創出、微細組織形成による耐久性向上や表面改質が起こることから、合金や金属間化合物は重要な複合型触媒材料である。合金や金属間化合物の構造や物性は、組成と状態の相関を示す状態図 (相図) を元に議論される。本研究では、二種類の配位高分子を機械的混合により複合化した物質を二元系配位高分子と定義し、その状態図を作成した。Ag(glutaronitrile)(BF_4) (**Ag-1**) と Ag(pimernitrile)(BF_4) (**Ag-2**) から得られる二元系配位高分子は、元の融点より低い融点を示し、共融比が 46:54、共融点が 100°C の共晶型平衡状態図が得られた。二元系配位高分子は新たな複合型触媒材料になるとともに、共融点である 100°C 付近にて潜熱蓄熱材としても利用できる。

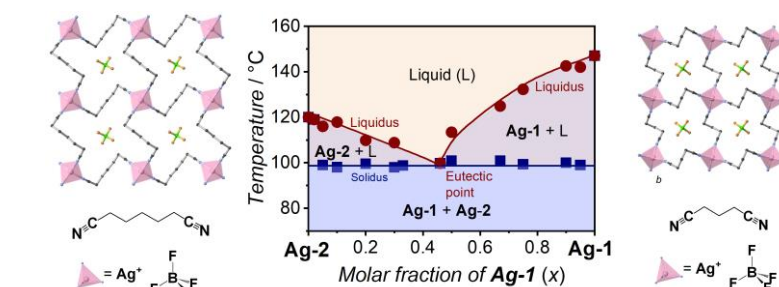


図 2. **Ag-1** (右)、**Ag-2** (左) からなる二元系配位高分子の状態図

- 1) H. Tabe, Y. Seki, M. Yamane, T. Nakazono, Y. Yamada*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, 14, 158–163.
- 2) H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada*, *Appl. Catal. B*, **2020**, 262, 118101.
- 3) H. Izu, H. Tabe*, Y. Namiki, H. Yamada, S. Horike*, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 11342–11349.
- 4) K. Aththawilai, H. Tabe*, K. Ohara, K. Kongpatpanich, S. Horike*, in revision.