



分子の構造が見えるからこそ できる有機合成化学へ

せがわ・やすとも

2005年東京大学工学部化学生命工学科卒（指導教員：相田卓三教授）、2007年東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻修士課程修了、2009年東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻博士課程修了、博士（工学）（指導教員：野崎京子教授）。2008年～2009年日本学術振興会特別研究員（DC1）、2009年～2013年名古屋大学物質科学国際研究センター助教（伊丹研究室）、2013年～2020年名古屋大学大学院理学研究科特任准教授およびJST ERATO伊丹分子ナノカーボンプロジェクトグループリーダー・研究総括補佐を経て、2020年4月より現職。

2020年4月1日付で生命・錯体分子科学研究領域錯体物性研究部門に着任いたしました。着任にあたり川合所長や研究主幹の飯野先生をはじめたくさんの方にご尽力いただいたことをこの場を借りて御礼申し上げます。楽しみにしていたお花見も新型コロナウイルス感染症の影響でなくなってしまい、分子研のみなさんとの交流がまだほとんどできておりませんので、紙面に自己紹介とさせていただきます。

私の研究分野は構造有機化学や有機合成化学といったくりになります。特徴的な電子構造をもつ有機化合物を合成してその機能を解明すること、また合成が困難とされる有機化合物の合成方法を開発することを目的としています。私の研究の最大のモチベーションは「作った分子の構造を見ること」で、それにはX線結晶構造解析という測定が欠かせません。

私のX線結晶構造解析との出会いは、修士課程にて行っていた「ポリリチウム」というホウ素化合物の研究にさかのぼります。ホウ素は一般に求電子的な性質をもつので求電子剤との結合形成反応が難しく、合成できるホウ素

化合物の種類が限られていました。これを解決するためにホウ素求核剤を新たに合成しようというテーマを野崎先生・山下誠先生の指導のもとで始めたのですが、この研究はホウ素とリチウムとの結合をX線結晶構造解析によって観測しなければならぬという高いハードルがありました。求核性ホウ素化合物「ポリリチウム」が発生しているであろう兆候は修士1年の8月にはNMRスペクトル測定や各種求電子剤との反応実験によって見えていたのですが、これでは直接的な証明にはならず、全体の分子構造も不明のままでした。X線結晶構造解析には0.1～0.2 mm程度の単結晶を作成する必要があり、これが分子によってとても難しく苦労することが多々あります。ポリリチウムの場合は空気中の酸素や水分と即座に反応して分解してしまうほど不安定な化合物なので、精製と再結晶はアルゴンで満たされたグローブボックスの中で行いました。1粒の単結晶を得るために精製と再結晶を半年以上繰り返し、修士2年の4月についてX線結晶構造解析でポリリチウムの構造を決定することに成功しました。実際に見てみると、思い描いていた以上

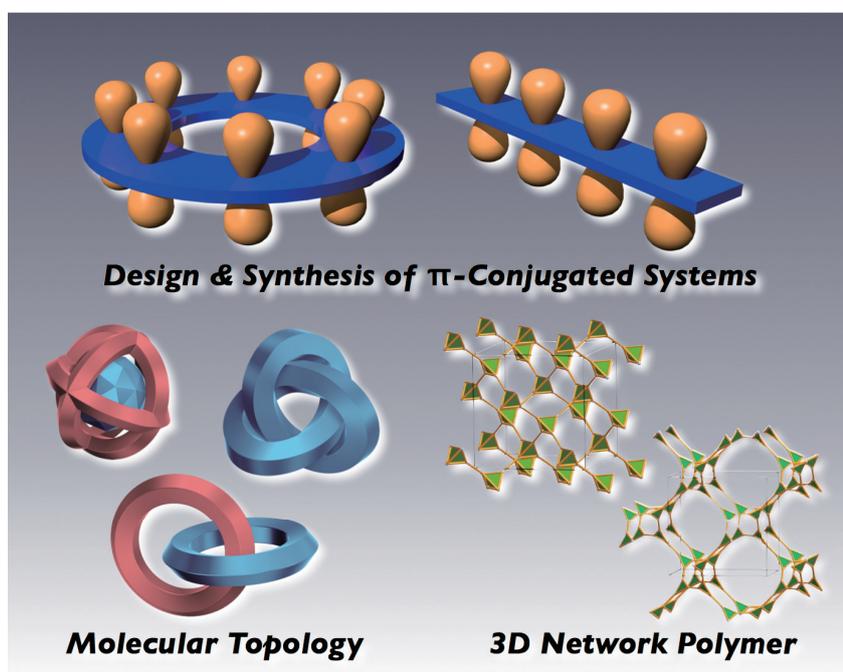
に美しくカッコいい分子がそこにあり、たいへん感動したのを今でも覚えています。その後は装置の使い方を学び、たくさんX線結晶構造解析をするために研究の方向性を決めていたように思います。

卒業後に、伊丹健一郎先生の主宰する名古屋大学理学研究科有機化学研究室に助教として着任し、その後立ち上がった伊丹ERATOプロジェクトに参画し合計10年半過ごしました。ここでは、後に「分子ナノカーボン」と呼ばれるようになる芳香族炭化水素分子の合成、およびそのような分子の合成を可能にする新反応開発に携わりました。ここでも分子の構造を確定するためにX線結晶構造解析が威力を発揮し、リング状分子「シクロパラフェニレン」、ベルト状分子「カーボンナノベルト」、結び目状分子「オールベンゼントレフォイルノット」など様々なカッコいい構造を見ることができました。構造が見える瞬間はいつも感動的ですが、研究室の10年来の悲願だったカーボンナノベルトの構造解析は研究室メンバーみんなの前で行い、ハイタッチして喜びました（動画→<https://youtu.be/cABZla9w0uo>）。X線結晶構造解

析は狙った分子が合成できたことを確認する手段として非常に有用だけでなく、想定外の構造が見えることもあり、そこから新しい化学が発展することがあります。「ジベンゾペンタレン」や「ワーブドナノグラフェン」といった分子は狙っていたものではなくたまたまできてしまったものなのですが、X線結晶構造解析によって明らかになった構造をもとに生成過程を推定し、これまで知られていなかった合成反応があることを発見しました。研究のアイデアについてはよく「自分だけが思いついたかと思っても世界に3人は同じことを考えている人がいる」と言われますが、その意味でも全く予想していなかった構造は新しい化学の扉である可能性が高く、X線結晶構造解析の醍醐味のひとつだと思っています。

一方で有機化合物のX線結晶構造解析には小さくても0.1 mm角の単結晶が必要で、これを得るために何ヶ月も苦労したり、また良い単結晶が得られないために構造が分からないままになっている分子もたくさんあります。最近、X線の代わりに電子線を用いた結晶構造解析法が有機分子にも適用可能であることが報告され、注目を集めています。電子線はX線よりも回折強度が高いため、1 μm 角以下の大きさの超微結晶でも構造解析できるとされています（長さ100分の1以下）。そこで当研究グループでは、電子線結晶構造解析を有機分子専用に立ち上げ、この測定法の改良およびこれを最大限に活用した有機合成化学を展開していきたいと考えています。3次元幾何構造をもつ有機共有結合結晶や、複雑な分

子トポロジーをもつ分子など、構造解析がボトルネックとなって十分な発展がなされていない分野はたくさんあるので、それらを解決する手段となることを期待しています。これまでの研究とも違う新しい挑戦なので試行錯誤の連続になると思いますが、これからもカッコいい構造を研究室メンバーと一緒に見る瞬間を楽しみに日々研究に邁進していきます。どうぞよろしくお願いいたします。





極短パルスで化学反応の 一瞬一瞬を切り出す

くらもち・ひかる

2007年東京工業大学理学部卒、2013年東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻博士課程修了、理学博士。理化学研究所基礎科学特別研究員、理化学研究所光量子工学研究領域研究員、科学技術振興機構さきがけ研究員を経て2020年4月より現職。楽しみは下手の横好きのギター（愛機はPeavey Wolfgang）と2歳の娘に遊んでもらうこと。

2020年4月1日付で協奏分子システム研究センターに着任いたしました。コロナ禍の下、公私ともに立ち上げが思うようにいかずやきもきました。最近になりようやく物事が動き始め胸をなで下ろしています。本稿執筆中には居室でムカデに足を咬まれたり、カミキリムシが侵入し部屋を飛び回るなど岡崎の自然からの洗礼には苦しんでおりますが、これからあれしよこれしよと想像に胸を膨らませながら新生活を楽しんでいます。着任・立ち上げに当たっては川合所長、協奏分子システム研究センターの秋山センター長、繁政技術課長、内山係長をはじめ所内外の皆様大変お世話になりました。また、物質分子科学研究領域の杉本准教授、櫻井助教には分子研・岡崎生活に関して沢山の助言をいただきました。心より厚く御礼申し上げます。本稿では自己紹介も兼ね、簡単にではありますが私のこれまでの研究について紹介したいと思います。

私の専門は時間分解分光による凝縮相分子の反応ダイナミクスの研究です。東京工業大学の市村禎二郎先生と鈴木正先生の下、ナノ秒時間分解分光を用いた核酸塩基誘導体の反応ダイナ

ミクスの研究で研究生活の第一歩を踏み出しました。不真面目な学生であった私はレーザーの派手さだけを見てなんとなくこの分野を選んだ気がしますが、レーザー分光と動的な過程を観ることの楽しさにもみるみる惹かれていきました。当時、核酸塩基の電子励起状態の寿命が数100フェムト秒と異様に短いことが超高速分光によって明らかにされ、その特異的な緩和過程の機構を解明すべく多くの実験・理論研究がトップジャーナルを賑わせていました。私は超高速緩和のおかげでその収率はわずかではあるものの遺伝損傷の主たる要因と考えられていた励起三重項状態の反応を観ていたのですが、これらの論文を読むうちにダイナミクスの一瞬一瞬を捉えることが出来る超高速分光への憧れが募っていきました。そして海外に出かけたこともあり、修士課程の間に1年間スウェーデンのBo Albinsson教授（チャルマーズ工科大）のグループに押しかけで入れていただき、超高速分光デビューを果たすことができました。フェムト秒レーザー触りたい放題、格安でヨーロッパ旅行し放題の充実した日々で、徹夜実験明けに鈍行列車に乗り込み20時間かけて北

極圏までオーロラを見に行ったのが良い思い出です。

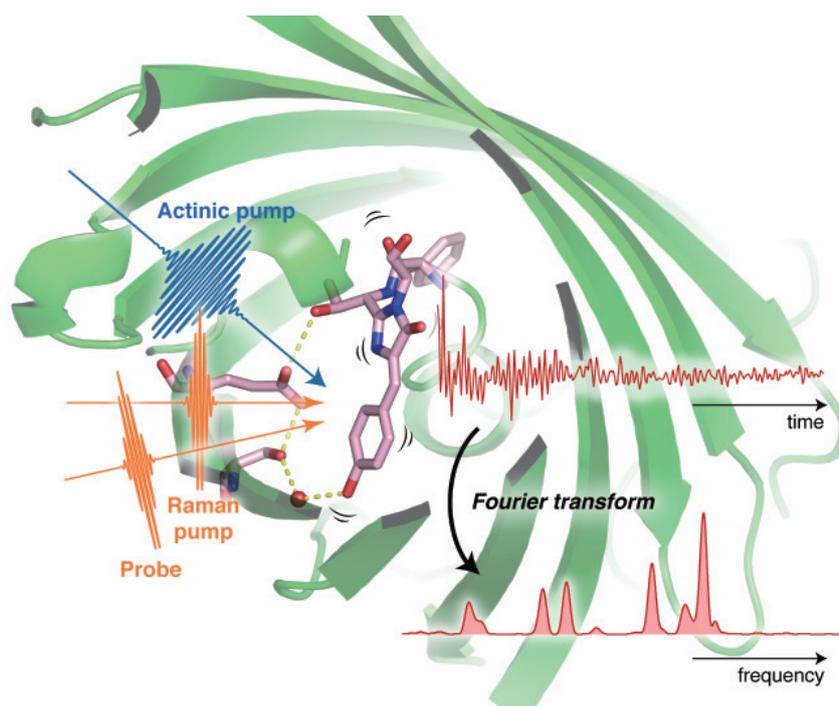
その後、帰国してからも超高速分光を続けたいと考えていたところ、理化学研究所の田原太平主任研究員の下で博士課程の研究を行う機会を得ました。田原さんは当時（今も？）分子科学界きっての強面として名を馳せていたでしょう、おかげさまで「え、ドクターで田原研行くの？頑張って（笑）」という激励を受けたりするなどして、理研入所前はかなりビビっていましたが、実際に入ってみると私は（良い意味で）ほとんど放牧状態で、まさに自由闊達と言える環境でのびのびと最先端の研究に没頭することが出来ました。特に竹内佐年専任研究員（現・兵庫県立大教授）からは超高速分光のイロハを懇切丁寧に伝授していただき、それが今の私の研究の土台となっています。田原研では最初、フェムト秒誘導ラマン分光（FSRS）という手法を利用した生体関連分子の超高速構造ダイナミクスの研究に取り組みました。超高速分光による反応研究では過渡種の電子吸収スペクトルの変化をもとにそのダイナミクスを議論するのが一般的ですが、この新しい手法を使い反応途中の分子

の構造変化（ラマンスペクトルの変化）をフェムト秒スケールで時々刻々観てやろうというものでした。しかしこれは手法そのものの根本的な問題もあり思ったようには上手くいかず、博士課程が終わりにさしかかる頃には暗礁に乗り上げてしまいました。そんな中、何とかデータを絞り出そうと当時埃を被っていた「時間分解インパルスラマン分光（TR-ISRS）」という実験に手を出しました。この手法は反応中間状態にある分子に分子振動の周期（10～500 fs）よりも短い時間幅を持った極短パルスを照射して分子を一斉に（コヒーレントに）励振し、これを直接時間領域で観測する事でフェムト秒スケールで進む分子構造の変化を追跡できる、田原研オリジナルのフェムト秒時間分解ラマン分光法です。ただ、非常に難しい実験であるため田原研でも殆ど使われておらず、また光褪色しやすく量も取れないタンパク質などの生体分子で実験は無理だろうとも思われ

ていました。ところが、フェムト秒誘導ラマン分光で大いに苦しめられ腕が上がっていたからでしょうか、やってみると光受容タンパク質のフェムト秒構造変化を示唆するようなスペクトル変化が見えたのです。「これだ！」と確信し、学位取得後から高安定6フェムト秒パルス光源の開発などをベースにこの手法の時間分解能・感度の極限化に取り組みました。その結果、光応答性タンパク質の機能発現に関わるフェムト秒構造変化の観測、化学結合が開裂・生成する過程の実時間観測など、様々な光反応過程における分子の一瞬一瞬の姿を捉え、その機構を明らかにすることができました。

さて、こうした一連のフェムト秒時間分解ラマン分光による研究が一段落したタイミングで分子研に着任することになりましたが、分子研ではこれまで取り組んで来た超高速分光計測を基盤技術としながら新規分光計測法の開発を推し進め、新しい反応研究を展開

していきたくて思っております。特に、多次元的なポテンシャルエネルギー曲面上を分子がどのように駆け巡りながら反応が進むのかを極限的な時間分解能で可視化し、さらには単一分子レベルでの反応ダイナミクスの理解に迫りたいと考えています。今度は自ら研究室を主宰し新しく研究を進めることになりましたが、今回あらためて自分の研究歴を振り返ってみると、これまで私は自分のやりたいことを好き放題やらせてくれる寛容寛大な人と環境に恵まれていたのだとつくづく感じます。表ではニコニコしながら先生方は自分のせいで一体何本白髪を増やしたのだろうと思うと頭が上がりません。私もこれまでご指導いただいた先生方を見習い自由闊達な研究・議論の場をつくり、その中から真に新しい研究を生み出せるよう一所懸命、誠心誠意取り組む所存です。これから色々とお世話になりますが、どうぞよろしくお願いいたします。





高エネルギー電子ビームを用いた新しい光の発生と利用開拓

たいら・よしたか

2011年～2012年 日本学術振興会 特別研究員 (DC2)

2012年3月 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 博士後期課程修了

2012年3月 博士 (工学) 取得

2012年～2018年 産業技術総合研究所 研究員

2016年～2018年 日本学術振興会 海外特別研究員

2018年～2020年 産業技術総合研究所 主任研究員

2020年4月に着任しました。若いうちにPIになれる貴重な機会を頂き、採用に関係された方々には深く感謝申し上げます。

私は、高エネルギーの電子ビームを用いた新しい光源開発と応用研究に取り組んでいます。この分野に足を踏み入れたきっかけは今でも鮮明に覚えています。修士課程在籍時には、名古屋大学理学研究科の素粒子実験を行っている研究室に所属していました。その研究室では固体飛跡検出器を取り扱っており、極端紫外光研究施設UVSORの750 MeV電子蓄積リングから漏洩する放射線を検出器に照射し、その感度を評価していました。初めてUVSORの装置を見たとき、こんな凄い装置が世の中にあるのかととても感動しました。私にとって幸運だったのは、UVSORの電子蓄積リングがテラスから一望できることでした。他の蓄積リングのように鉛の遮蔽壁で全てが覆われているものであったら、大きな関心を抱くことは無かったかもしれません。この分野へ進むことになった決定的な出来事は、高エネルギー電子ビームにレーザー光を当てるとガンマ線が発生するというを知り、それを固

体飛跡検出器に照射した実験を行った事でした。検出器ではガンマ線由来の飛跡が明瞭に捉えられており、電子ビームにレーザーを当てただけでガンマ線が発生するというその機構に大きな興味を持ちこの研究をしようと決意しました。博士課程から工学研究科に進学することになり、研究室に受け入れて下さった名古屋大学の曾田一雄教授と受託学生として受け入れて下さった分子研の加藤政博教授には大変感謝しております。学位論文のテーマは超短パルスガンマ線の発生と応用研究に取り組みました。この研究は現在も引き続き行っています。

電子ビームにレーザーを衝突させてガンマ線が発生する手法は、逆トムソン散乱と呼ばれます。リニアックや電子蓄積リングなどの電子加速器を用いてX線やガンマ線の発生が行われており、原子核物理実験などに利用されています。従来の方では、電子ビームとレーザーを正面衝突させていたのですが、私の研究では、図1に示すように電子ビームとレーザーを直角90度方向から衝突させています。電子ビームの横方向の長さが進行方向に対して1/100～1/1000になっているため

に電子ビームとレーザーの相互作用時間が短くなり、パルス幅サブピコ秒～ピコ秒の超短パルスガンマ線を発生することができます。この超短パルスガンマ線の利用研究として、陽電子計測の開発を行っています。

陽電子は、電子の反粒子で質量が同じですが電荷がプラスの粒子です。物質中で電子と出会うことで対消滅するという特徴があります。陽電子が消滅するまでの寿命は周囲の電子密度に依存するため、電子密度の低い欠陥で消滅すると陽電子の寿命が変化します。したがって、陽電子の寿命を測定することで、物質内部にあるナノメートル欠陥や空隙の大きさを非破壊で分析することができます。この陽電子計測は、放射性同位元素や電子加速器を使って発生できる陽電子を用いて約50年前から行われています。金属や高分子など様々な材料の測定が行われており、ナノメートルの欠陥や空隙が巨視的な材料の性能に強く影響していることが分かっています。

超短パルスガンマ線からも対生成と呼ばれる現象によって物質内部で陽電子を発生することができます。超短パルスガンマ線を用いた陽電子計測で

は、従来の陽電子源に比べて厚さ数cmの材料の測定が可能になることや、放射性同位元素の陽電子計測で問題になるバックグラウンドが無視できるほどに小さいこと、磁性材料の測定に利用できるスピンの偏極度の高い陽電子の発生が可能であるという利点があります。超短パルスガンマ線をういた陽電子寿命測定は、世界の放射光施設の中でもUVSORのみで行っている独自の技術であり、関係者の方々のご尽力によってユーザー運転中に利用できる状態です（図2）。今後は、寿命測定だけで

なく寿命運動量相関測定やスピン偏極陽電子の発生と計測技術の開発を行い、分析技術の拡充を図る予定です。

陽電子計測の他にも、超短パルスガンマ線のパルス幅計測、らせん波面を形成し軌道角運動量を運ぶ全く新しいガンマ線発生に関する研究やガンマ線の干渉性に関する研究も行っています。実験だけでなく、ガンマ線から陽電子が発生する一連のシミュレーションやガンマ線発生に関する理論計算も行っています。

今年度から始まったばかりの研究グ

ループですので、もちろんメンバーは私1人です。これから助教や学生を含めメンバーが増えていき、そして、新しい光源の開発と利用研究がどのように展開されていくのか、この先に何かあるのか、良い未来になるように努力したいと思います。

ガンマ線の発生



- 超短パルスガンマ線の発生と陽電子計測への利用展開
- 超短パルスガンマ線のパルス幅計測
- 軌道角運動量を運ぶガンマ線の発生と計測
- ガンマ線の干渉性に関する研究

図1 研究内容の概要。

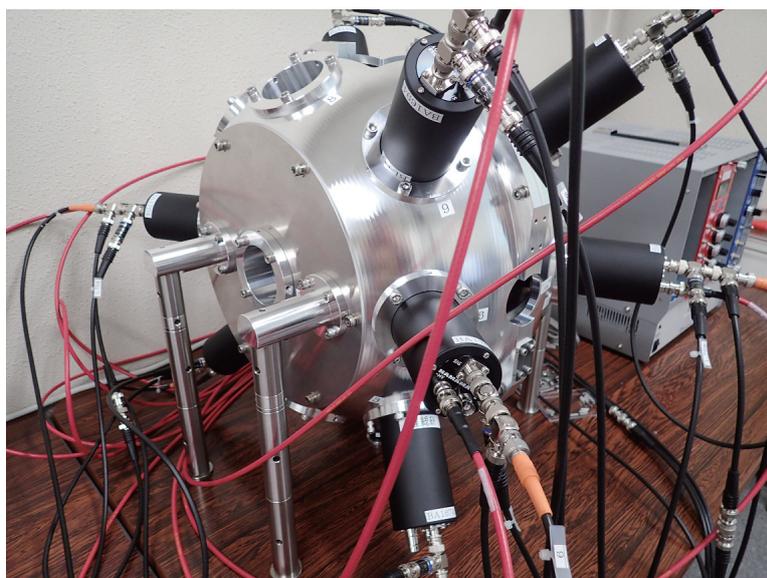


図2 陽電子寿命測定装置の外観。

新奇物性開拓のための 多次元分光計測法を目指す

きむら・しんいち

1988年東北大学理学部卒業、1991年東北大学大学院理学研究科修了後、日本学術振興会特別研究員(PD)、神戸大助手、分子研助手、神戸大助教授、分子研助教授/准教授を経て2013年より大阪大学大学院生命機能研究科教授、2020年より分子研教授（クロスアポイントメント）。

2020年4月より、クロスアポイントメント制度を利用させていただき、7年ぶりに復帰しました。これまで、助手、客員助教授、助教授/准教授として3度所属しましたので、今回で4つ目の分子研のポジションになります。大学院からこれまでの32年間にわたりUVSORで研究を行わせていただいております。分子研の中でも白い壁の方の建物はとても馴染みがあるのですが、今回の所属は研究系で、茶色の壁の研究棟に居室をもらったものの、まだ居心地があまりよくありません（笑）。

以前にUVSORにいた期間（2002～2013年）は、ちょうどUVSORの光源加速器がⅠ→Ⅱ→Ⅲとアップグレードされていった時期に相当します。光源が良くなると高性能なビームラインも必要になり、在職期間のほとんどでビームラインの建設を行っていました^[1]。ちょうどその時期は、放射光を使った角度分解光電子分光（ARPES）が世界的に広がっていた時期でもあり、UVSORの特徴である真空紫外光を使ったARPESビームラインBL7U SAMRAIを立ち上げ^[2]、鉄系超伝導体やトポロジカル絶縁体などの電子状態研究で多くの国際共同研究を行ってきました^[3]。その後、現職に異動してからは、これまで

と同様にトポロジカル物質などの放射光利用分光研究も行いつつ、パルスレーザーを用いて光触媒や強相関電子系などの時間分解分光も行っています。また、放射光やレーザーを使った分光と相補的な関係にある電子線を使った新しい分光法である内殻共鳴電子エネルギー損失分光法（rEELS）（図1）を開発し、これを用いた研究を開始しました。

さて、今回のクロスアポイントメントでは、任期の5年間に行うこととして2つの目標を立てました。1つ目はrEELSを高機能化しスピン分解に拡張して新しい分光法を確立することであり、もう1つは放射光実験の現場での学生への教育です。

物質の電子状態を観測する方法として、光電子分光や吸収・反射分光があります。これらの手法は、電子が相互作用の衣を着た「準粒子」の状態を観測するには最適で、昨今のエネルギー・波数・スピン・空間・時間のそれぞれの分解能の向上などでこれまで見ていなかった新しい情報が得られるようになってきました。私も、これまでにUVSORなどの放射光のビームライン開発やパルスレーザーを用いたX線やテラヘルツの時間分解分光を行ってきました。しかしながら、これらの

分光ではsourceはあくまで「電磁波」ですので、観測できるものに限界があります。例えば、バルクの伝導電子の性質を表す「電子集団励起（プラズモン）」の波数分散を、元素を選別して直接観測することは原理的に難しいです。そこで本研究では、このプラズモンをはじめとするさまざまな集団励起を、起源の元素を特定して、かつスピンや波数も分解して観測する方法として、共鳴効果を利用したスピン・角度分解の電子エネルギー損失分光（SAR-rEELS）の方法論を立ち上げることを計画しています。この方法論は、スピンの観測などに用いることを想定しています。さらに将来的には、光電子分光では観測できない非占有電子状態を、共鳴による元素の特定とスピン・波数分解で観測するスピン・角度分解共鳴逆光電子分光（SAR-rIPES）の開発も計画しています。

これらの分光法には、共通にスピン偏極電子源が必要です。我々は、名古屋大学の旧中西研・旧竹田研で開発されたGaAs/GaAsP歪超格子を用いた高輝度フォトカソード電子源の技術を使用させていただき、分光実験に最適化したものを導入し、数年かけて建設・改良を進めました。その結果、分光器



を問わずに、電子線のエネルギー 1.5 keV で約 100 meV のエネルギー幅の電子線 ($E/\Delta E \sim 15,000$) を得るまでになりました。このエネルギー分解能は、最先端の放射光分光器のエネルギー分解能に相当します。

この GaAs/GaAsP 歪超格子電子源は、他にないもう 1 つの特徴があります。それは、高いスピン偏極度です。通常用いられている GaAs 基板のスピン偏極度は最大でも 50% ですが、GaAs/GaAsP 歪超格子は、GaAs のスピン縮退したバンドを基板からの歪みによって分離することで、理想的には 100%、実際には 80% 程度のスピン偏極度が得られています。この高いスピン偏極度と高い単色性を持った電子線を

用いて、SAR-rEELS の開発を目指します。具体的には、スピン方向を自由に変え、かつ、エネルギー分解能を向上させることができるスピン回転子を開発して実装することを計画しています。ここでは、まだ開発が必要な部分が多くありますので、装置開発室に協力していただき、最適なものを開発していきたいと考えています。さらに、光電子分光に用いられている高分解能電子分析器と、将来的にはスピン検出器を組み合わせることを想定しています。

目標の 2 つ目である放射光の現場での学生の教育については、以下のようなことを考えています。SPring-8 が建設されてから 20 年以上が経ち、その後も小さな放射光施設が建設されました

が、放射光装置建設を経験した年代が上がって、その経験が後進に引き継がれなくなる恐れがあります。幸い、次世代放射光施設が仙台に建設されることになりましたが、放射光の装置を扱える研究室が激減している中、我々の研究室は、放射光の現場に若手を送り込める数少ない研究室の 1 つです。そこで、放射光のような大型装置に興味がある学生さんを UVSOR に長期間滞在してもらい、放射光の現場を実地に勉強してもらおうと考えています。

以上のように、クロアポの 5 年間で新しい研究と学生への教育を楽しんでいこうと思っています。どうぞよろしくお願いいたします。

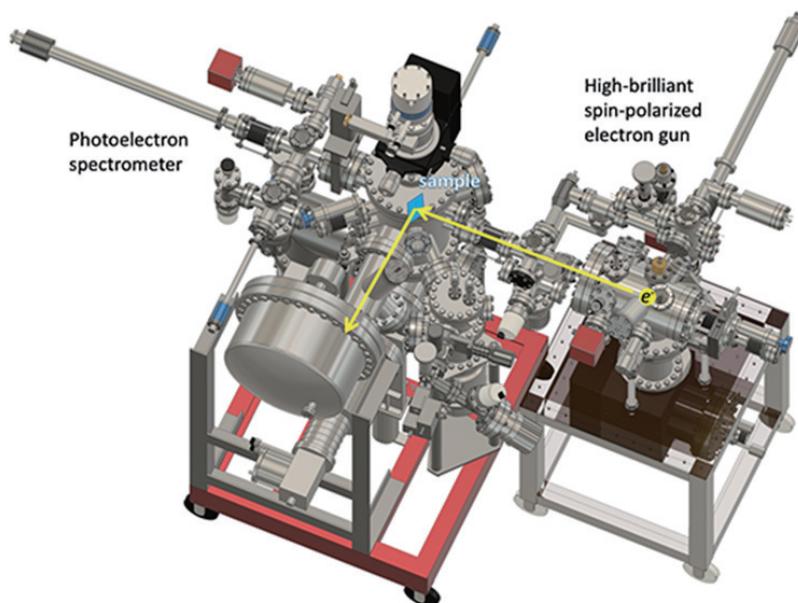


図 1 開発した共鳴電子エネルギー損失分光 (rEELS) 装置。高輝度スピン偏極電子源と電子分析器を組み合わせる rEELS を行う。

参考文献

- [1] 分子研レターズ 70 号 (2014), p. 39 分子研を去るにあたり.
- [2] 分子研レターズ 55 号 (2007), p. 24 新装置紹介「高分解能真空紫外角度分解光電子分光ビームライン: UVSOR-II BL7U」.
- [3] 分子研レターズ 57 号 (2008), p. 4 分子科学の最先端「放射光テラヘルツ分光および光電子分光による固体の局在から遍歴に至る電子状態」.

先端放射光計測を活用した 高度触媒の創出

たかや・ひかる

1998年に大阪大学大学院基礎工学研究科で博士（工学）取得したのち、同助教、2008年に京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター准教授、2019年12月よりクロスアポイントメント制度で分子科学研究所の准教授として着任しました。この間、2002年7月から文部科学省在外研究員として米国 Scripps 研究所（R. M. Ghadiri 研）に1年間滞在、2006年10月よりJST さきがけ「構造制御と機能」領域にて2010年3月までさきがけ研究員を兼務。

分子科学研究所と京大大学化学研究所のクロスアポイントメントで2019年12月付けで特別研究部門に着任しました。UVSOR利用が研究の推進に必須のため、分子研滞在時は、解良先生の光分子第三研究部門に居候をさせて頂いています。京都一岡崎を往復しながらの研究生活を軌道にのせられたのは、解良研やUVSORスタッフの方々のご助力あってのことで、この場を借りて心よりお礼を申し上げます。

自己紹介として分子研着任までの経歴や経緯を研究内容とともに紹介させて頂きたく思います。2008年に大阪大学から京都大学に異動してから、均一系触媒の反応機構研究のために溶液X線吸収分光（XAFS）を使うようになりました。2018年に魚住先生が分子研に呼んで下さって、川合先生をはじめ諸先生方とXAFS研究について議論をさせて頂いたことが、分子研にご縁を得るきっかけとなりましたので、XAFS研究を始めた経緯から自己紹介をしたいと思います。

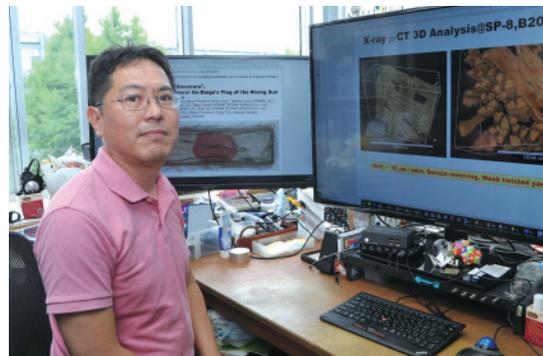
私は、クロスカップリング反応の開発者の一人である大阪大学基礎工学部の村橋俊一先生の研究室で1998年に学位取得しました。ですので、私の専門分野は有機化学・有機金属化学で、

主たる研究テーマは有機金属触媒を用いる有機合成反応の開発です。学生時代はルテニウムやイリジウムなどの錯体を使ったC-H結合活性化の研究をしていました。この分野では、錯体触媒といろいろな有機分子を反応させて、得られた生成物をクロマトグラフィーやNMRで分析する、ということを繰り返して反応を見つけるという研究スタイルが一般的です。そのため、UVSORの様な放射光施設とはかなり縁の薄い分野となります。それが、現在では月に2回はSPRING-8やUVSORで測定・実験をするようになりました。理由はいくつかあり、説明が少し長くなりますが、順を追って説明したいと思います。

XAFSという分光法の存在を知ったきっかけは、学生時代に村橋先生から、当時の研究に関連してニトリルC≡N三重結合の金属への配位形式について、ニトリルの窒素原子にルテニウムが配位する「end-on」型なのか三重結合部分に π 配位する「side-on」なのか決定する方法を調べよという宿題をもらったことです。その際に、渡邊巖先生らのグループがPFでニトリル化合物の金属表面への配位構造をXAFSで決定された研究の論文を見つけ、結晶解析に頼らずとも気相中や液相中で分子の構

造が決められるということを知りました。それ以来、気が向いた時にXAFSを使った金属錯体の構造解析について調べるようになりました。

実際に自分でXAFS測定をしたのは2008年に京大に異動してからとなります。京大での所属研究室の教授である中村先生が鉄触媒を使ったクロスカップリングをライフワークにされている関係で、反応機構研究のために学生時代に勉強したXAFSを使ってみたいと思い立ちました。水や酸素に対して不安定な鉄触媒は、有機金属の中でも取扱いが難しい錯体なのですが、ほとんどが常磁性でNMRを使った構造研究ができませんから反応機構がはっきりせず40年以上論争が続いていました。そこで溶液XAFSで鉄触媒の反応中間体の分析を試みたものの、当時は参考になる論文や研究がほとんど無く、かなり苦労しました。ところが幸運にも同じ京大の工学部にXASFで有名な田中庸裕先生がおられ、田中研の准教授だった穴戸哲也先生（現東京都立大）と学生だった朝倉博行先生（現田中研講師）が均一系ニッケル触媒反応のXAFS分析をされていて、手ほどきを受けることができ、研究を軌道に乗せることができました。その後、2012年



に九州大学の永島英夫先生がCRESTプロジェクト「有機合成用鉄触媒の高機能化」(玉尾皓平先生総括)を立ち上げられ、NMRが使えない常磁性鉄触媒の分析手段としてXAFSを軸に研究をやってみないかと誘って頂きました。このCREST研究で、溶液セルの開発や量子化学計算との融合など、専門家の先生方と共同研究を推進することができ、研究が大きく進展しました。お陰様で、溶液XAFSが、均一系触媒反応の活性種や中間体の構造決定のための強力な分析手段となり得ることを、この分野の研究者に広く認識してもらえました。このCRESTは当初SPring-8の硬X線ビームライン(BL14B2)でのFe K端のXAFSをメインに進めていましたが、途中で軟X線ビームライン(BL27SU)の為則雄祐先生と知己を得て、有機溶液中の鉄錯体のFe L端XAFSに取り組むことになりました。この軟X線XAFS研究が最終的にUVSORの長坂先生との共同研究や、クロスアポイントメントでの分子研着任に

繋がることとなりました。

分子研での研究ですが、UVSORの軟X線・赤外線光源を使った有機反応機構の解析を主軸に展開したいと考えています。第一には、上述の均一系触媒研究に関連して、3d金属触媒のL端XAFSを活用した機構研究を推進したいと思っています。現在までに、鉄触媒についてBL3Uの溶液セルを使った触媒活性種のFe L端XAFSの測定に成功していますが、今後はコバルト、ニッケル、銅など地殻含有量が大きく元素戦略において重要な触媒金属について軟X線XAFSの有効性や使いどころを示していければと思っています。特に、軟X線領域では、触媒金属中心だけでなく配位子に用いられている窒素、酸素、リン等のK端測定ができる点に着目しています。というのも、金属に直接配位した原子の情報を得ることは、硬X線XAFSはもちろんNMRでも難しいのですが、触媒活性の向上に必要な配位子の分子設計に必須の情報であり、溶

液軟X線XAFSの新たな可能性を示すうえで大きなアドバンテージとなると考えているからです。本研究に加えて、もう一つ取組みたく思っているのがマイクロ波照射下での有機反応加速機構の解明です。マイクロ波照射下で、様々な反応が加速されることは古くから知られており、電気ヒーター等の通常加熱に比べて制御が容易でエネルギー消費が少ないため、最近では産業応用が進んでいます。ところが、反応加速の分子科学的な機序については、様々な議論がなされてきましたにも拘わらず、発見(発明)から70年以上も未解決のままとなっています。我々は、振動電界による分子選択的な運動の励起がマイクロ波による反応加速の要因の一つであると考えていますが、この現象をUVSORの軟X線・赤外・テラヘルツ分光を利用して直接検出・観察することで、長年の議論に対して分子科学的に明快な描像に基づく解答を示したいと思っています。本研究は、分子研-核融合研との融合研究として2020年4月からスタートしたところですが、UVSORに限らず分子研の諸先生方からアドバイスやご協力を得て推進できればと思っています。

1) 軟X線分光

電子状態, 溶質-溶媒分子間相互作用

2) 赤外, テラヘルツ分光

分子内振動, 分子間相互作用, 超構造変化

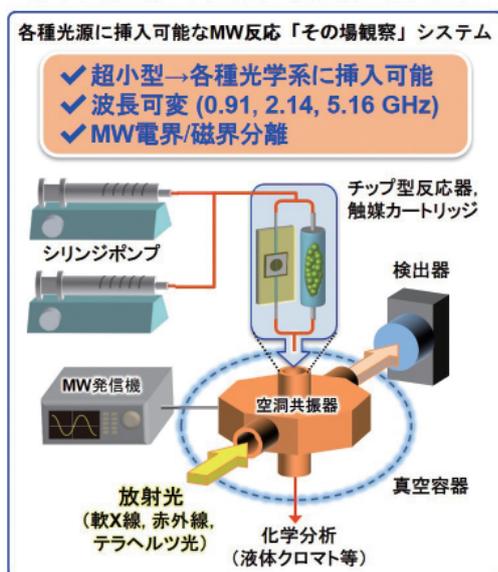


図1

Fe^{II} (Fe^{III})-based radical mechanism

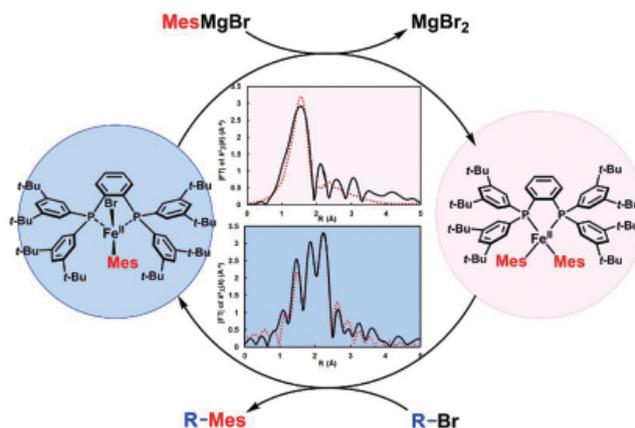


図2