

高 谷 光 (准教授) (2019 年 12 月 1 日着任)  
(クロスアポイントメント; 京都大学化学研究所)

萩原 久代 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 有機合成化学, 有機金属化学, ペプチド科学, X線吸収分光

A-2) 研究課題:

- a) X線吸収分光を基盤とする革新触媒の創製
- b) マイクロ波照射による有機反応促進機構の解明
- c) メタル化ペプチド基盤人工酵素を用いる木質バイオマスの循環資源化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液X線種分光と量子化学計算の融合によって, NMR等の従来の分析手法では困難な常磁性金属錯体触媒のその場観察手法の開発を目的とした研究を推進している。特に UVSOR (BL3U) において, 長坂博士と共同研究を行ない, 酸素や水分に対して敏感な不安定な触媒活性種の溶液軟X線吸収分光法の開発に成功した。具体的には, 鉄錯体触媒を用いるクロスカップリング反応の重要な中間体となるアリーール鉄錯体の有機溶媒溶液中での Fe L 端吸収測定を行うために, 有機溶剤に対して高い耐性を持つピーク樹脂製のフローセルを開発し, このセルに有機溶媒溶液の送液に伴い発生する静電気を除去するためにアースされた金蒸着 SiN 窓材を用いることで, フロー条件下で長時間安定して Fe L 端スペクトルの積算を行うことに成功した。本法では, 常に新鮮なサンプル溶液が供給されるため, 軟X線によるサンプルダメージを最小限に抑えることが可能である。また, フローリアクタを接続することで, 実際の反応に用いる試薬と触媒を流路内で反応させ, 系中に生成する触媒活性種のその場観察が可能となる。2020年度では, 別途調製・単離精製した触媒中間体を用いた溶液軟X線分光を行ったが, 2021年度では, フローリアクタの設計・製造と, これを用いた均一系錯体触媒の *in situ* 軟X線分光について詳細な検討を行いたい。
- b) マイクロ波照射化学合成は, 電熱ヒータ等の従来型の通常熱源を用いる反応と比べて, 1/10程度のエネルギー消費量で, 最大1000倍にも達する反応加速効果が得られること, 反応物質や触媒選択加熱による反応制御によって所望の物質のみを高選択的に合成できる優れた特徴を有する。しかしながら, この様な加速現象の発見から30年以上が経過した現在でも, マイクロ波照射によって化学反応が加速される分子科学的な機序は明らかになっていない。我々は, マイクロ波による反応加速現象の学理解明を目的として, 2020年度より分子研(田中, 長坂)と核融合研(加藤, 村上)の融合研究を立上げ, マイクロ波照射下における化学反応のその場観察と分子動力学・QM/MMによる分子挙動のシミュレーションについて基礎検討を行っている。2020年度は, コロナのためにマイクロ波装置の製造が遅れたが, UVSORの赤外/THzビームライン(BL1B/BL6B)の光学系に挿入できるマイクロ波反応装置の開発に成功した。加藤, 村上らとは軟X線スペクトル解析のため内核励起計算法について基礎検討を行った
- c) 木質バイオマスはリグニン, セルロース, ヘミセルロースを主成分とする夾雑な生体分子である。我々は, リグニンおよびセルロースを認識するペプチドと金属触媒を結合した人工酵素を開発し, これを用いて木質夾雑系からのリグニン/セルロース選択的な分子変換法の開発に取り組んでいる。2020年度には, リグニン認識能を有する12残基ペプチドに高い酸化能を有する Ru 錯体触媒を結合した人工酵素の合成に成功した。また, 蛍光異方性測定と分子動力学計算によってペプチドのリグニン認識においてペプチド残基とリグニン水酸基および芳香族骨格の水素結合

と CH/ $\pi$  型相互作用が支配的であることを明らかにした。2021 年度では、分子動力学計算によるリグニン認識機構について検討を行いたい。

B-1) 学術論文

**Y. KANAZAWA, T. MITSUDOME, H. TAKAYA and M. HIRANO**, “Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate: Synchrotron Radiation Sheds Light on the Cu Cycle Mechanism,” *ACS Catal.* **10**, 5909–5919 (2020). DOI: 10.1002/chem.202001438

**T. KIMURA, S. MIYAGAWA, H. TAKAYA, M. NAITO and Y. TOKUNAGA**, “Locking the Dynamic Axial Chirality of Biphenyl Crown Ethers through Threading,” *Chem. –Asian. J.* **15**, 3897–3903 (2020). DOI: 10.1002/asia.202001046

B-3) 総説, 著書

**H. TAKAYA**, “Mechanistic Studies on Microwave-Assisted Organic Reactions,” *Chemistry and Chemical Engineering* **73(3)**, 230–231 (2020). (in Japanese)

B-4) 招待講演

**H. TAKAYA**, “Recent Advances in Microwave-Assisted Organic Reactions,” 100<sup>th</sup> CSJ Meeting, Noda (Japan), March 2020.

**H. TAKAYA**, “Microwave-Assisted Organic Synthesis in Medicinal Chemistry,” Nihon Medi-Physics Co., Tokyo (Japan), February 2020.

**H. TAKAYA**, “DFT-XAS-Based Mechanistic Study on Homogeneous Transition-Metal Catalysis,” Special Lecture in IMS Organometallic Division, Okazaki (Japan), August 2020.

**H. TAKAYA**, “Microwave-Assisted Organic Reactions,” 433<sup>th</sup> RISH Symposium on Recent Advances on Microwave Technology, Japan (online), October 2020.

**H. TAKAYA**, “Recent Advances in Microwave-Assisted Organic Synthesis,” 101<sup>th</sup> CSJ Meeting, Japan (online), March 2021.

**H. TAKAYA**, “DFT-XAS-Based Mechanistic Study on Homogeneous Catalysis,” 58<sup>th</sup> SPring-8 Cutting-Edge Spectroscopic Analysis on Recent Advances High-Resolution X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Japan (online), March 2021.

B-5) 特許出願

JP2020-016437, “Synthesis of Asymmetric Diaryl Amines,” M. NAKAMURA, H. TAKAYA, H. KAWASAKI and S. NISHIDA (Kyoto University), 2020.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

SPring-8利用推進懇談会「SPring-8先端放射光技術による化学イノベーション研究会」代表 (2017–2021).

学会の組織委員等

日本化学会春季年会ATP企画委員 (2015–2021).

日本化学会第 101 春季年会ATP企画T1C「インフォマティクスで変わる化学合成」幹事 (2021).

日本化学会第101春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——微小単結晶・粉末・非晶質X線構造解析の基礎と応用」代表幹事(2021).

日本学術振興会産学協力研究委員会「電磁波励起反応場R024委員会」幹事委員(2018–2021).

学会誌編集委員

日本電磁場エネルギー応用学会機関誌編集委員(2019–2021).

#### B-8) 大学での講義, 客員

京都大学工学部工業化学科,「有機化学II」,2020年1月.

京都大学工学部工業化学科,「有機分光学」,2020年4月–8月.

京都大学大学院工学研究科化学系専攻,「先端有機化学」,2020年4月–8月.

京都大学大学院工学研究科化学系専攻,「物質変換化学」,2020年4月–8月.

#### B-10) 競争的資金

自然科学研究機構分野融合型共同研究事業,「マイクロ波による化学反応促進機構の解明」,高谷 光(2020年–2021年).

増屋記念基礎研究振興財団2020年度研究助成,「マイクロ波–光創発による未活用バイオマスの循環資源化」,高谷 光(2020年).

#### B-11) 産学連携

共同研究,日本メジフィジクス(株),「 $\alpha$ 線放出型がん治療薬の開発」,高谷 光(2020年).

共同研究,(株)ダイセル,「マイクロ波を用いるセルロース高度変換プロセスの開発」,高谷 光(2018年–2020年).

共同研究,(株)マンダム,「アミノ酸・ペプチド基盤毛髪改質剤の開発」,高谷 光(2018年–2020年).

共同研究,JXTG エネルギー(株),「鉄系重合触媒のXAFSによる系中解析」,高谷 光(2018年–2020年).

共同研究,抗菌化研(株),「アミン酸を含む銀抗菌剤の分析と開発」,高谷 光(2017年–2020年).

#### C) 研究活動の課題と展望

XAS 研究においては,触媒と反応基質を混合・反応させて任意のタイミングでXAS 測定が行えるフローリアクタの開発と,これを用いる均一系触媒反応機構に関する研究,およびマイクロ波照射下におけるin situ 反応解析に必要な溶液分光セルおよびUVSORの軟X線光源に挿入可能なマイクロ波反応装置の開発に注力した研究を行なう。また,これらXAS 測定から得られたスペクトルを用いた構造解析のために溶媒を含めた触媒活性種,反応機構解析のためにQM/MM による内核励起スペクトルシミュレーションに取り組む。