

高 谷 光（准教授）（2019 年 12 月 1 日～2022 年 2 月 28 日）
（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、常磁性の触媒活性種や高活性で不安定な活性種の「その場観XAFS」の開発を目的とした研究を推進してきた。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不安定な反応活性種の溶液軟X線吸収分光法の開発に成功した。具体的には、鉄触媒クロスカップリング反応の触媒活性種であるアリール鉄錯体やGrignard反応剤の溶液XAFS測定を行うために、各種有機溶媒に高い耐性を有するピーク樹脂製フローセルを開発した。このセルでは、金蒸着されたSiN薄膜を窓材として用いており、金線で窓材をアースすることによって有機溶媒の送液によって発生・蓄積する静電気を除去できる。そのため、従来型フローセルで問題となっていた静電気によるノイズやベースラインのドリフトを抑え、長時間安定して溶液XAFS測定を行える。また、上記フローセルを用いるXAFS測定では、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できる。さらに、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、系中に生成する反応／触媒活性種の「その場観察」が可能であるという特徴を有する。2021年度では、不安定なFe/Ni触媒種のFe-L/Ni-L端および有機マグネシウム反応剤（Grignard試薬）のC-K/O-K端の溶液XAFS測定に成功した。2022年度では、有機化学における未解決の反応機構・活性種問題を解決するために、触媒種／反応種を拡張し、さらにフローリアクタを用いて反応過程のXAFS観察を行いたい。
- 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、このよう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。2021年度は、UVSORの赤外／THzビームライン(BL1B)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、マイクロ波照射下でのテラヘルツ測定に成功した。2022年度では、マイクロ波効果のプローブ分子として知られるニトロベンゼン類を用い、テラヘルツ分光によるマイクロ波特異的効果の直接検出に取り組みたい。
- 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/ π 型相互作用が支配的であることを明らかにした。2022 年度では、分子動力学計算および ITC によるリグニン認識機構の解明に取り組むとともに、マイクロ波／ボールミルによる木質バイオマスの高効率／高選択的な分解反応の開拓を行う。

B-1) 学術論文

- T. MATSUYAMA, S. KIKKAWA, Y. FUJIKI, M. TSUKADA, H. TAKAYA, N. YASUDA, K. NITTA, N. NAKATANI, Y. NEGISHI and S. YAMAZOE**, “Thermal Stability of Crown-Motif $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ and $[\text{MAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ (M = Pd, Pt) Clusters: Effects of Gas Composition, Single-Atom Doping, and Counter Anions,” *J. Chem. Phys.* **155**(4), 044307 (8 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0059690
- L. ADAK, M. JIN, S. SAITO, T. KAWABATA, T. ITOH, S. ITO, A. K. SHARMA, N. J. GOWER, P. COGSWELL, J. GELDSETZER, H. TAKAYA, K. ISOZAKI and M. NAKAMURA**, “Iron-Catalysed Enantioselective Carbometalation of Azabicycloalkenes,” *Chem. Commun.* **57**, 6975–6978 (2021). DOI: 10.1039/d1cc02387j
- H. KOBAYASHI, K. OKADA, S. TOKUDA, E. KANAO, Y. MASUDA, T. NAITO, H. TAKAYA, M. YAN, T. KUBO and K. OTSUKA**, “Separation of Saccharides Using Fullerene-Bonded Silica Monolithic Columns via π Interactions in Liquid Chromatography,” *Sci. Rep.* **10**, 13850 (9 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-70904-3
- T. IWASAKI,* Y. HIROOKA, H. TAKAYA, T. HONMA and K. NOZAKI,*** “Lithium Hexaphenylrhodate(III) and -Iridate(III): Structure in the Solid State and in Solution,” *Organometallics* **40**(15), 2489–2495 (2021). DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00248
- Y. YAMADA,* K. MORITA, T. SUGIURA, Y. TOYODA, N. MIHARA, M. NAGASAKA, H. TAKAYA, K. TANAKA, T. KOITAYA, N. NAKATANI, H. ARIGA-MIWA, S. TAKAKUSAGI, Y. HITOMI, T. KUDO, Y. TSUJI, K. YOSHIZAWA and K. TANAKA**, “Close-Stacking of Iron-Oxo-Based Double-Decker Complex on Graphite Surface Achieved High Catalytic CH_4 Oxidation Activity Comparable to that of Methane Monooxygenases,” *ChemRxiv* chemrxiv.14728860.v1 (2021). DOI: 10.26434/chemrxiv.14728860.v1
- R. TAKAHASHI, A. HU, P. GAO, Y. GAO, Y. PANG, T. SEO, J. JIANG, S. MAEDA, H. TAKAYA, K. KUBOTA and H. ITO**, “Mechanochemical Synthesis of Magnesium-Based Carbon Nucleophiles in Air and Their Use in Organic Synthesis,” *Nat. Commun.* **12**(1), 6691 (10 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-26962-w
- S. TAJIMA, A. MURANAKA, M. NAITO, N. TANIGUCHI, M. HARADA, S. MIYAGAWA, M. UEDA, H. TAKAYA, N. KOBAYASHI, M. UCHIYAMA and Y. TOKUNAGA**, “Synthesis of a Mechanically Planar Chiral and Axially Chiral [2]Rotaxane,” *Org. Lett.* **23**(22), 8678–8682 (2021). DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02983
- K. ISOZAKI, R. UENO, K. ISHIBASHI, G. NAKANO, H. YIN, K. ISERI, M. SAKAMOTO, H. TAKAYA, T. TERANISHI and M. NAKAMURA**, “Gold Nanocluster Functionalized with Peptide Dendron Thiolates: Acceleration of the Photocatalytic Oxidation of an Amino Alcohol in a Supramolecular Reaction Field,” *ACS Catal.* **11**(21), 13180–13187 (2021). DOI: 10.1021/acscatal.1c03394

B. WATANABE, K. MAKINO, M. MIZUTANI and H. TAKAYA, “Synthesis and Structural Confirmation of Calibagenin and Saxosterol,” *Tetrahedron* **91**, 132194 (2021). DOI: 10.1016/j.tet.2021.132194

Y. MATSUKAWA, A. MURANAKA, T. MURAYAMA, M. UCHIYAMA, H. TAKAYA and Y. M. A. YAMADA, “Microwave-Assisted Photooxidation of Sulfoxides,” *Sci. Rep.* **11(1)**, 20505 (7 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-99322-9

M. UEDA, M. KIMURA, S. MIYAGAWA, M. NAITO, H. TAKAYA and Y. TOKUNAGA, “Two- and Four-Armed Hetero Porphyrin Dimers: Influence of the Number of Arms on the Stability and Specific Recognition Behaviour,” *Org. Biomol. Chem.* **20(2)**, 387–395 (2022). DOI: 10.1039/D1OB01694F

B-4) 招待講演

H. TAKAYA, “Microwave-Assisted Ni-Catalyzed Coupling Reactions,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

高谷 光, 「マイクロ波による有機合成反応制御」, 第 52 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, オンライン開催, 2021 年 10 月.

高谷 光, 「X線吸収分光による均一系触媒反応機構の解明」, 日本化学会第 11 回 CSJ 化学フェスタ「大型研究施設を用いた化学研究・材料開発」, オンライン開催, 2021 年 10 月.

高谷 光, 「X線吸収分光による均一系触媒反応機構の解明」, 第 128 回触媒討論会, 香川大学, オンライン開催, 2021 年 9 月.

B-5) 特許出願

特許第 6544595 号, 「フェノール誘導体の製造方法」, 渡辺 隆司, 中村正治, 高谷 光, 福田健治, 下平晴記 (京都大学, 太陽日酸 (株)) (登録日 2019 年 6 月 28 日).

特許第 6544596 号, 「フェノール誘導体の製造方法」, 渡辺隆司, 中村正治, 高谷 光 (20%), 福田健治, 勝山 勇 (京都大学, 太陽日酸 (株)) (登録日 2019 年 6 月 28 日).

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).

京都大学量子ビーム分析アライアンス講師, X線吸収分光担当 (2021).

学会の組織委員等

日本化学会春季年会 CIP 企画委員 (2015–2021).

第 5 回 SPring-8 先端放射光技術による化学イノベーション研究会／第 62 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ「先端放射光分析が拓く低炭素社会実現のための化学イノベーション」, TKP 京都四条烏丸カンファレンスセンター (2021.7.9).

日本化学会第 102 春季年会 ATP 企画 T1C 「インフォマティクスの基礎」幹事 (2022).

日本化学会第 102 春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——XAFS の基礎と応用」代表幹事 (2022).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

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).

高輝度放射光研究センター SPring-8 課題審査委員 (学術審査：回折・散乱) (2021–).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2021).

科学技術振興機構 (JST) 創発的研究支援事業書類審査委員 (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 (2019–2022).

その他

国際化学オリンピック IChO 2021 (幹事国日本)「バーチャルツアー in SPring-8」企画製作責任者 (<https://www.icho2021.org/jp/icho2021/>) (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」，2022年1月.

京都大学工学部工業化学科，「有機分光学」，2021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」，2021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」，2021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).
科研費基盤研究(C)，「植物バイオマス循環資源化のためのメタル化ペプチド人工酵素の創製」，高谷 光 (2021年–2023年).

岩谷直治記念財団岩谷科学技術研究助成，「マイクロ波–光創発による木質バイオマスの循環資源化」，高谷 光 (2021年).

日本ベーリンガーインゲルハイム『エクソソームの医療応用への挑戦：新たな治療薬を患者さんへ届けるために』研究助成，「Large-scale and convenient exosome production by high-purity microwave-induced cellular secretion」，高谷 光 (2021年).

科学技術振興機構研究開発最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 (本格型)：with/post コロナにおける社会変革への寄与が期待される研究開発，第4分野 (アグリ・バイオ)，「糖鎖認識 PEG 誘導体を用いた糖たんぱく質の糖鎖に基づく精密分離技術の開発」 (代表：久保拓也)，高谷 光 (分担者) (2021年–2023年).

科学技術振興機構 CREST 研究「新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出」領域，「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」 (代表：伊藤 肇)，高谷 光 (共同研究者) (2021年–2023年).

B-11) 産学連携

共同研究，日本メジフィジクス (株)，「 α 線放出型がん治療薬の開発」，高谷 光 (2021年–2022年).

共同研究，ENEOS (株)，「潤滑油成分の物性・構造解析」，高谷 光 (2019年–2021年).

共同研究，四国化成工業 (株)，「硫黄化合物の高度分析」，高谷 光 (2021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–2021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。