

高 谷 光 (准教授 (兼任; 京都大学)) (2022 年 3 月 1 日 ~ 2022 年 3 月 31 日)
(教授 (兼任; 帝京科学大学)) (2022 年 4 月 1 日着任)

神谷 美穂 (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。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の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／メカノケミカル反応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

M. UEDA, M. KIMURA, S. MIYAGAWA, M. NAITO, H. TAKAYA and Y. TOKUNAGA*, “Four- and Two-Armed Hetero Porphyrin Dimers: Their Specific Recognition and Self-Sorting Behaviours,” *Org. Biomol. Chem.* **20(2)**, 387–395 (2022). DOI: 10.1039/D1OB01694F (Supramolecular chemistry in OBC)

H. KOBAYASHI, Y. MASUDA, H. TAKAYA, T. KUBO* and K. OTSUKA, “Separation of Glycoproteins Based on Sugar Chains Using Novel Stationary Phases Modified with PEG-Conjugated Boronic-Acid Derivatives,” *Anal. Chem.* **94**, 6882–6892 (2022). (Front cover)

A. MURANAKA, H. BAN, M. NAITO, S. MIYAGAWA, M. UEDA, S. YAMAMOTO, M. HARADA, H. TAKAYA, M. KIMURA, N. KOBAYASHI, M. UCHIYAMA and Y. TOKUNAGA, “Naked-Eye-Detectable Supramolecular Sensing System for Glutaric Acid and Isophthalic Acid,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95**, 1428–1437 (2022). (BCSJ Award)

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. YOKOYAMA, H. TAKAYA and M. SAKAMOTO, “¹⁴C Dating of Historical Japanese Musical Instrument Flute Sack,” *24th Radiocarbon Conference, 10th ¹⁴C & Archaeology Conference* (2022).

B-3) 総説, 著書

高谷 光, 「4章–11. 単結晶X線構造解析 (Single Crystal X-ray Structure Analysis)」, 「触媒総合辞典」, 朝倉書店 (2023).

B-4) 招待講演

高谷 光, 「文化財と放射光分析」, 京都大学「陶磁器の化学」第1回ワークショップ, 京都大学吉田キャンパス百周年時計台記念館, 京都市, 2022年10月.

高谷 光, 「反応性有機金属種の軟X線XAFS」, UVSOR シンポジウム 2022, 分子科学研究所, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎市, 2022年11月.

高谷 光, 「X線吸収分光による溶液中分子構造決定」, 筑波大学数理物質系セミナー, 筑波大学, つくば市, 2022年12月.

B-5) 特許出願

特許登録

特許第7072778号, 「イミダゾール誘導体の製造方法」, 渡辺 隆司, 中村正治, 高谷 光, 磯崎勝弘, フランチェスカ ピンチェラ, 福田健治 (京都大学, 太陽日酸 (株)) (登録日 2022年5月13日).

B-6) 受賞, 表彰

A. MURANAKA, H. BAN, M. NAITO, S. MIYAGAWA, M. UEDA, S. YAMAMOTO, M. HARADA, H. TAKAYA, M. KIMURA, N. KOBAYASHI, M. UCHIYAMA and Y. TOKUNAGA, 日本化学会論文誌BCSJ 賞 (2022).

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」主査委員 (2017-).

学会の組織委員等

日本化学会春季年会イノベーション共創プログラム (CIP) 企画委員 (2015-).

日本化学会第 102 春季年会 ATP 企画 TIC 「インフォマティクスの基礎」幹事 (2018-).

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 (2022-2023).

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「R024 電磁波励起反応場委員会」幹事委員 (2020-).

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-).

その他

京都大学分野横断プラットフォーム「陶磁器の化学」(<https://research.kyoto-u.ac.jp/gp/g069/>)で清水焼「陶菴」社会長, 社長および京都大学(佐々木, 井田, 宇治ら)と曜変天目茶碗における曜変発現メカニズムの科学的解明と量産化のための焼成条件の基礎技術開発に取り組んでいる。(<https://www.atpress.ne.jp/news/203342>)(2022).

B-8) 大学等での講義, 客員

京都大学量子ビームアライアンス, オンライン講義講師, 「X線吸収分光」, 2021年-.

中部大学工学部, 客員准教授, 2022年4月-2023年2月, 客員教授, 2023年3月-.

帝京科学大学生命環境学部, 「有機化学I」「有機化学II」「化学療法論」「生命科学基礎実験I」「生命科学基礎実験II」「1年次基礎ゼミ」, 2022年-.

理化学研究所, 客員研究員, 2022年4月-.

B-10) 競争的資金

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年度-2023年度).

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年度-2025年度).

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: 小林宏資), 高谷 光(分担者) (2021年度-2025年度).

令和4年度「産学公の森」推進事業補助金アールステージコース、「曜変天目茶碗」再現のための基盤要素技術の開拓事業」(代表：土淵善重貴(陶菴社長)), 高谷 光(共同研究者)(2022年度).

B-11) 産学連携

共同研究, 抗菌化研(株), 「新奇な抗菌性物質の開発と作用機序の解明」, 高谷 光(2022年).

共同研究, ENEOS(株), 「潤滑油成分の物性・構造解析」, 高谷 光(2022年).

共同研究, 本田技研工業(株), 高谷 光(2022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およびメカノケミカル条件での XAS 測定可能なセル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。