

2015A 期 採択長期利用課題の事後評価について - 4 -

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用推進部

2015A 期に採択された長期利用課題について、2017B 期に 3 年間の実施期間が終了したことを受け、第 64 回 SPring-8 利用研究課題審査委員会長期利用分科会 (2018 年 12 月 13、14 日開催) による事後評価が行われました。

事後評価は、長期利用分科会が実験責任者に対しヒアリングを行った後、評価を行うという形式で実施し、SPring-8 利用研究課題審査委員会で評価結果を取りまとめました。以下に評価を受けた課題の評価結果を示します。研究内容については本誌の「最近の研究から」に実験責任者による紹介記事を掲載しています。

なお、2015A 期に採択された長期利用課題 7 課題のうち 5 課題の評価結果は、「SPring-8/SACLA 利用者情報」Vol.23 No.3 (2018 年 8 月号) および Vol.23 No.4 (2018 年 11 月号)、Vol.24 No.1 (2019 年 2 月号) に掲載済みです。

- 課題 1 -

課題名	普遍元素を用いる高機能触媒の創製：先端放射光技術の包括的利用に立脚した触媒元素戦略の実現
実験責任者(所属)	高谷 光 (京都大学)
採択時課題番号	2015A0114
ビームライン	BL02B1、BL14B2、BL27SU、BL40XU
利用期間/配分総シフト	2015A~2017B/231シフト (BL02B1: 33シフト、BL14B2:90シフト、BL27SU: 54シフト、BL40XU: 54シフト)

[評価結果]

当該課題は、貴金属触媒を利用する現行の化学プロセスを Fe、Mn、Co、Ni、Cu 等の 3d 金属元素で代替する新しい触媒システム創製をめざし、Fe 触媒の分子構造、電子状態等の XAFS と単結晶 X 線回折による精密分析に基づいて触媒機構研究を行うもので、元素戦略の視点からも意義深い課題である。

中間生成物の XAFS 測定を可能とするために、送液

速度や液温の制御が可能で、かつ、高い有機溶剤耐性を備えたフローセルシステムを開発した。この開発により、NMR による構造解析が困難な Fe を含む複数の中間生成物の分子構造を BL14B2 及び BL27SU での XAFS 測定により明らかにした。また、BL02B1 と BL40XU での単結晶構造解析で決定した分子構造にもとづいて DFT 計算により定量的な XAFS スペクトルの検討を行ったことは、液中に溶解した分子の構造研究における XAFS の有用性への認知度向上に大きく貢献できたと認められる。

本課題実施以降に、掲載された論文 20 編、投稿中論文 6 編をはじめ、多数の学会発表も行われているように、得られた成果の発信に積極的に取り組んだ姿勢は高く評価できる。

当初計画と比較すると十分に達成できなかった事項も一部あるが、以上のように本課題の実施によって多数の成果が得られた上に、積極的な情報発信によって共同研究等を通じた放射光利用の拡大も認められることから、本課題は目的の大幅な達成に成功したものと高く評価する。

[成果リスト]

(査読付き論文)

- [1] SPring-8 publication ID = 31106
T. Katayama *et al.*: “Two-Step Synthesis of Boron-Fused Double Helicenes” *Journal of the American Chemical Society* **138** (2016) 5210-5213.
- [2] SPring-8 publication ID = 31335
Y. Bando *et al.*: “Ion-Pairing Assemblies Based on Pentacyano-Substituted Cyclopentadienide as a π -Electronic Anion” *Chemistry - A European Journal* **22** (2016) 7843-7850.
- [3] SPring-8 publication ID = 31815
W. Naito *et al.*: “Doubly *N*-Methylated Porphyrinoids” *Organic Letters* **18** (2016) 3006-3009.

- [4] SPring-8 publication ID = 32098
K. Isozaki *et al.*: “Synthesis and Applications of (ONOPincer)Ruthenium-Complex-Bound Norvalines” *Chemistry - An Asian Journal* **11** (2016) 1076-1091.
- [5] SPring-8 publication ID = 32099
R. Yoshida *et al.*: “ONO-Pincer Ruthenium Complex-Bound Norvaline for Efficient Catalytic Oxidation of Methoxybenzenes with Hydrogen Peroxide” *Organic & Biomolecular Chemistry* **14** (2016) 7468-7479.
- [6] SPring-8 publication ID = 32100
K. Isozaki *et al.*: “Synthesis of Gold Nanoparticles Bearing Supramolecular Interface for Highly Efficient Catalysts” *62nd Symposium on Organometallic Chemistry, Japan* **62** (2015) 119.
- [7] SPring-8 publication ID = 32103
R. Agata *et al.*: “Iron Fluoride/N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Cross Coupling-between Deactivated Aryl Chlorides and Alkyl Grignard Reagents with or without β -Hydrogens” *Synthesis* **47** (2015) 1733-1740.
- [8] SPring-8 publication ID = 32104
S. Nakajima *et al.*: “Synthesis, Structure and Reactivity of Aryliron Intermediates in Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction” *62nd Symposium on Organometallic Chemistry, Japan* **62** (2015) 160.
- [9] SPring-8 publication ID = 32105
S. Saito *et al.*: “Iron-Catalyzed Enantioselective Carbometalation of Azabicyclic Alkenes with Organozinc Reagents” *62nd Symposium on Organometallic Chemistry, Japan* **62** (2015) 164.
- [10] SPring-8 publication ID = 32106
Y. Aoki *et al.*: “Iron-Catalyzed C-H Amination of Aniline Derivatives” *63rd Symposium on Organometallic Chemistry, Japan* **63** (2017) 147.
- [11] SPring-8 publication ID = 32108
H. Takaya *et al.*: “Solution-Phase Structure Analysis of Molecular Catalysts Based on X-ray Absorption Spectroscopy” *化学と工業 (Chemistry and Chemical Industry)* **69** (2016) 391-393.
- [12] SPring-8 publication ID = 32114
Y. Haketa *et al.*: “Dipyrrolylpyrimidines as Anion-Responsive π -electronic Systems” *Organic & Biomolecular Chemistry* **14** (2016) 8035-8038.
- [13] SPring-8 publication ID = 33309
S. Nakatsuka *et al.*: “Divergent Synthesis of Heteroatom-Centered 4,8,12-Triazatriangulenes” *Angewandte Chemie International Edition* **56** (2017) 5087-5090.
- [14] SPring-8 publication ID = 33587
V. Lakshmi *et al.*: “Dimension-Controlled Assemblies of Anion-Responsive π -electronic Systems Bearing Aryl Substituents with Fan-Shaped Geometries” *Chemical Communications* **53** (2017) 3834-3837.
- [15] SPring-8 publication ID = 33589
R. Yamakado *et al.*: “Cooperatively Interlocked [2+1]-Type π -System-Anion Complexes” *Chemistry - A European Journal* **23** (2017) 4160-4168.
- [16] SPring-8 publication ID = 33597
Y. Sasano *et al.*: “Negatively Charged π -Electronic Systems by Deprotonation of Hydroxy-Substituted Dipyrrolyldiketone Boron Complexes” *Chemistry - An Asian Journal* **11** (2016) 3423-3429.
- [17] SPring-8 publication ID = 33872
H. Takaya *et al.*: “Synthesis and Structural Analysis of Ruthenium-bound Norvaline Peptides” *Chemistry Letters* **46** (2017) 665-668.
- [18] SPring-8 publication ID = 34939
K. Matsui *et al.*: “One-Shot Multiple Borylation toward BN-Doped Nanographenes” *Journal of the American Chemical Society* **140** (2018) 1195-1198.
- [19] SPring-8 publication ID = 35411
A. Kuno *et al.*: “Conjunction of Pyrrole and Amide Moieties: Highly Anion-Responsive π -Electronic Molecules Forming Ion-Free and Ion-Pairing Assemblies” *Chemistry - A European Journal* **23** (2017) 11357-11365.
- [20] SPring-8 publication ID = 36465
Y. Sasano *et al.*: “Deprotonated *meso*-hydroxyporphyrin as a Stable π -Electronic Anion: the Building Unit of an Ion-Pairing Assembly” *Dalton Transactions* **46** (2017) 8924-8928.
- [21] SPring-8 publication ID = 36861
H. Maeda *et al.*: “Ion-Pairing Assemblies of π -Electronic Anions Formed by Intramolecular Hydrogen Bonding” *Chemistry - A European Journal* **24** (2018) 8910-8916.

[22] SPring-8 publication ID = 36862
 S. Kaname *et al.*: “Cyclic Anion-Responsive π -Electronic Molecules That Overcome Energy Losses Induced by Conformation Changes” *Organic Letters* **20** (2018) 3268-3272.

[23] SPring-8 publication ID = 37216
 K. Isozaki *et al.*: “Rebust Surface Plasmon Resonance Chips for Repetitive and Accurate Analysis of Lignin-Peptide Interactions” *ACS Omega* **3** (2018) 7483-7493.

[24] SPring-8 publication ID = 37217
 M. Hirano *et al.*: “Mechanistic Insights on Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate” *ACS Catalysis* **8** (2018) 5827-5841.

[25] SPring-8 publication ID = 37218
 A. Yamaguchi *et al.*: “Discovery of 12-mer Peptides that Bind to Wood Lignin” *Scientific Reports* **6** (2016) 21833.

[26] SPring-8 publication ID = 37219
 S. Nakajima *et al.*: “Iron-Catalyzed Methylation of Arylboron Compounds with Iodomethane” *Chemistry Letters* **46** (2017) 711-714.

[27] SPring-8 publication ID = 37220
 S. Nakajima: “Mechanistic and Synthetic Studies on Iron-Bisphosphine-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Alkyl Halides” *Doctoral Thesis (Kyoto University)* (2017).

[28] SPring-8 publication ID = 37221
 R. Yoshida: “Development of Metalated Amino Acids and Peptides as Oxidation Catalysts and Application of Those to Selective Lignin Degradation” *Doctoral Thesis (Kyoto University)* (2018).

－ 課題2 －

課題名	サイト選択原子イメージングを基盤技術とした蛍光X線・光電子ホログラフィーの相乗利用研究領域の開拓・創成
実験責任者(所属)	林 好一 (名古屋工業大学)
採択時課題番号	2015A0116
ビームライン	BL13XU、BL25SU、BL39XU
利用期間/配分総シフト	2015A~2017B/238シフト (BL13XU: 126シフト、BL25SU: 61シフト、BL39XU: 51シフト)

【評価結果】

本課題においては、バルク測定に有効な蛍光X線ホログラフィーと表面観測に有効な光電子ホログラフィーという相補的な二つの手法を、装置開発から技術の確立まで成功させた。このような研究基盤の整備に貢献したことは、まさに長期利用課題の成果に相応しいと考えられる。また、同時に進行していた新学術領域科費「3D 活性サイト」の存在は、装置開発のサポートになっただけでなく、多くの招待講演という形で、成果発信にもつながり、本課題の進展を大きく加速したと思われる。この点で、非常にタイムリーな課題であった。

一方、中間評価の際に指摘された、二つの手法の相乗効果を示すという問題についても、これを克服するいくつかの成果を示した。グラファイト層間化合物KC₈に、わずかなCaドーピングすることにより、急激に超伝導転移温度が上がるメカニズムを解明した成果や、トポロジカル絶縁体のトポロジカル・非トポロジカル転移のメカニズムを解明する成果等である。特に、トポロジカル絶縁体は、現在ホットなトピックスであるとともに、表面とバルクの性質の違いが特徴的な物質であるため、本課題で確立した二つの手法を適用するのに非常に好適な対象である。この点で、今後の波及効果も十分期待できる。

上述のように、バルク測定のためのX線ホログラフィーと表面観測のための光電子ホログラフィーという二つの手法を確立するとともに、その相乗効果としての研究成果もあげており、本課題の目標は十分に達成されたと思われる。新しい研究基盤の整備に貢献したことから、長期利用課題の成果として高く評価できる。ただし、相乗効果による成果は、まだ出始めたばかりという感もあり、今後も一般課題等で継続していただくとともに、他の研究グループへの波及にも努めていただき、よりインパクトの高い成果の達成に期待したい。

【成果リスト】

(査読付き論文)

[1] SPring-8 publication ID = 30591
 K. Sugita *et al.*: “Development of Micro-Photoelectron Diffraction at SPring-8 BL25SU” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **14** (2016) 59-62.

- [2] SPring-8 publication ID = 32027
K. Kaminaga *et al.*: “A Divalent Rare Earth Oxide Semiconductor: Yttrium Monoxide” *Applied Physics Letters* **108** (2016) 122102.
- [3] SPring-8 publication ID = 32404
F. Matui *et al.*: “Photoelectron Holographic Atomic Arrangement Imaging of Cleaved Bimetal-intercalated Graphite Superconductor Surface” *Scientific Reports* **6** (2016) 36258.
- [4] SPring-8 publication ID = 33752
K. Kimura *et al.*: “In-Plane Positional Fluctuations of Zinc Atoms in Single Crystal $Mg_{8x}Zn_6Y_9$ Alloy Studied by X-ray Fluorescence Holography” *Materials Transactions* **58** (2017) 539-542.
- [5] SPring-8 publication ID = 34011
S. Fukami *et al.*: “Correlation Between High Gas Sensitivity and Dopant Structure in W-doped ZnO” *Physical Review Applied* **7** (2017) 064029.
- [6] SPring-8 publication ID = 35746
T. He *et al.*: “Pressure-Induced Superconductivity in $Ag_xBi_{2-x}Se_3$ ” *Physical Review B* **97** (2018) 104503.
- [7] SPring-8 publication ID = 35772
F. Matui *et al.*: “Photoelectron Holography and Photoelectron Diffraction Microscopy” *触媒 (Catalysts & Catalysis)* **59** (2017) 76-81.
- [8] SPring-8 publication ID = 35980
N. Happo *et al.*: “Improvement of Graphite Crystal Analyzer for Light Elements on X-ray Fluorescence Holography Measurement” *Japanese Journal of Applied Physics* **57** (2018) 058006.
- [9] SPring-8 publication ID = 36067
T. Fujiwara *et al.*: “Heteroepitaxial Barium-Doped $NaTaO_3$ Films on $SrTiO_3(001)$ Substrate” *Thin Solid Films* **658** (2018) 66-72.
- [10] SPring-8 publication ID = 37118
T. Nishioka *et al.*: “In-Plane Positional Correlations among Dopants in 10H Type Long Period Stacking Ordered $Mg_{75}Zn_{10}Y_{15}$ Alloy Studied by X-ray Fluorescence Holography” *Materialia* **3** (2018) 256-259.
- [11] SPring-8 publication ID = 37140
J. Stellhorn *et al.*: “Application of X-ray Fluorescence Holography to the Analysis of the Interior and Surface of an Yttrium Oxide Thin Film” *Surface and Interface Analysis* **51** (2019) 70-73.
- [12] SPring-8 publication ID = 37141
J. Stellhorn *et al.*: “A Valence-Selective X-ray Fluorescence Holography Study of an Yttrium Oxide Thin Film” *Journal of Applied Crystallography* **50** (2017) 1583-1589.
- [13] SPring-8 publication ID = 37186
K. Kimura *et al.*: “Local Structural Analysis of In-Doped Bi_2Se_3 Topological Insulator using X-ray Fluorescence Holography” *Surface and Interface Analysis* **51** (2019) 51-55.
- [14] SPring-8 publication ID = 37263
Y. Fujita *et al.*: “Mapping Nanometer and Micrometer-Scale Structures at Graphite Surface by Photoelectron Diffraction” *Surface and Interface Analysis* **51** (2019) 74-78.