



Reports and Communications of RCMS Activities
Reports and Communications of RCMS Activities

〒464-8602名古屋市千種区不老町
TEL & FAX: 052-789-5902

平成19年3月
第7巻 第1号



▲ 21世紀COE-RCMSコンファレンスにて

CONTENTS

21世紀COE-RCMS国際会議	2
第3回平田義正記念講演会	3
第2回物質合成シンポジウム	4
第2回物質合成フォーラム	5
大学間連携・第1回若手フォーラム	6
第3回有機化学および第4回無機化学若手研究会	6
第2回ミンスター大学・名古屋大学共同セミナー	8
RCMSセミナー	9
客員教授および特任准教授紹介	12
ミンスター大学大学院生紹介	16
化学測定機器室レポート	18
研究紹介	19
スタッフリスト	24

COE-RCMS 国際会議

—Elucidation and Creation of Molecular Functions—

平成19年1月10日～11日の二日間にわたって、物質科学国際研究センターと名古屋大学21世紀COEプログラム「物質科学の拠点形成：分子機能の解明と創造」の共催によるCOE-RCMS国際会議「Elucidation and Creation of Molecular Functions」が、名古屋大学野依記念学术交流館で開催された。この国際会議は、本年度で終了する名古屋大学21世紀COEプログラム「物質科学の拠点形成：分子機能の解明と創造」の集大成として、基調講演の野依良治教授(理研, 名大(本センター特別顧問))および飯島澄男教授(名城大, AIST, NEC)をはじめ、国内外から最先端の研究を行っている著名な研究者を招聘して開催された。

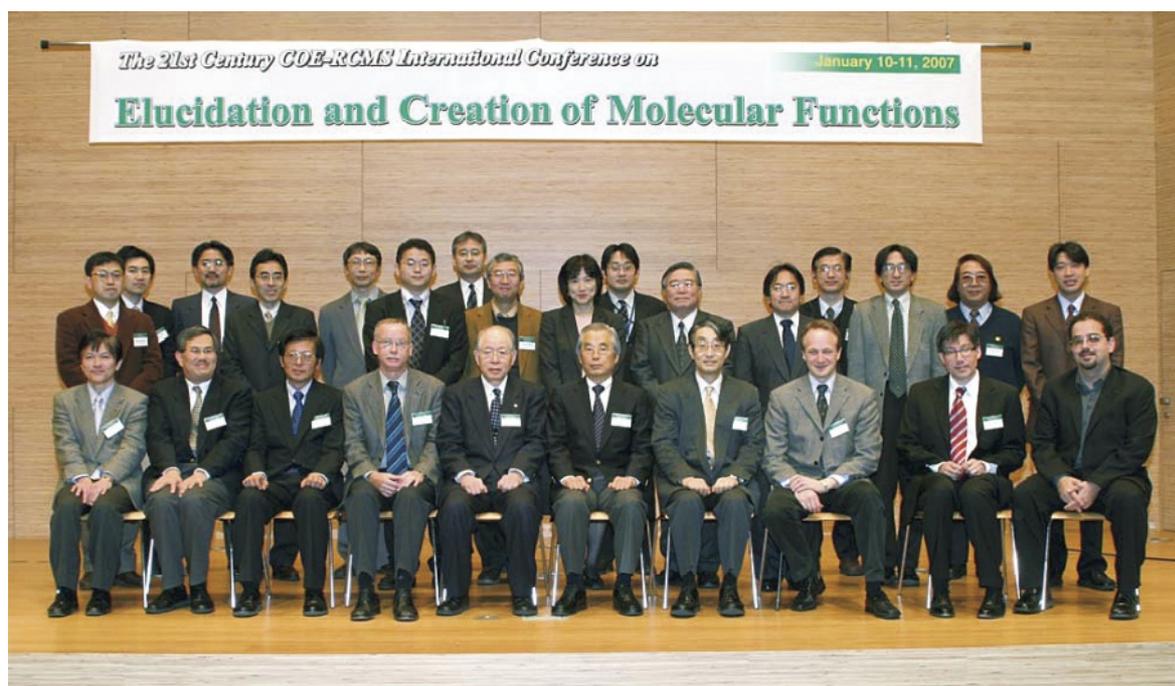
初日は平野眞一総長の挨拶の後、関一彦教授(COEリーダー)がCOEメンバーの紹介とこれまでのCOE-RCMS国際会議の歴史について紹介された。続いて、野依教授による基調講演が行われた。本講演で野依教授は、これからの社会における化学者の役割の重要性と目指すべき方向性について、グローバルな視点から熱く語られた。その後、午前中には、プリンストン大のE.J.Sorensen教授と理研の袖岡幹子主任研究員により、有機合成反応についての招待講演が行われた。Sorensen教授は、カルボニル基およびDiels-Alder反応に焦点をあてた多重結合生成を含む数々の天然物化合物の合成について発表された。袖岡博士は、独自に開発したキラルなパラジウム錯体を用いて、パラジウムエノレートを鍵とする高エナンチオ選択

的Michael付加反応, Mannich型反応, アルドール反応およびフッ素化反応について発表された。

午後には、野依記念学术交流館の1階においてポスターセッションが行われた。ポスター発表には、センターとCOEメンバーの研究グループを中心に、名工大、岐阜大、分子研、静岡大など学外からも多数参加し、合計で76件もの発表が行われた。内容の充実した発表が多く、一般参加者ならびに招待講演者らと発表者の間で熱のこもった活発な議論が行われた。

ポスターセッションの後は、テーマを生命科学に移し、マックスプランク生物学研究所所長のF.Ulrich Hartl教授、東京工業大の濡木理教授による講演が行われた。Hartl教授はシャペロンがアシストするタンパク質のホールディングについて、鮮やかな動画を用いた迫力ある発表が行われた。また、濡木教授は、CCA付加酵素-tRNAとCTPならびにATP複合体の結晶構造解析により、CCA配列が付加される動的過程について鮮やかな発表をされた。続いて、テーマをナノカーボンの科学に移して、篠原久典教授が、単層カーボンナノチューブにポリイン分子を閉じ込めた“polyyne-peapod”の合成と物性についての研究成果報告が行われた。初日を締めくくる最後の講演として、飯島澄男教授による基調講演が行われ、カーボンナノチューブの発見から高分解能TEMによる最新の研究成果までお話して頂いた。

同日の夜には、ポスター会場でもある野依記念学術交



流館1階にて、バンケットを開催した。海外からの招待講演者をはじめ160名を超す参加者があり大盛況であった。また、午後のポスターセッションに引き続き、バンケットでもポスターを前に活発な議論が夜遅くまで交わされた。

二日目は、Aachen工科大の奥田純教授の講演に始まり、東大の水野哲孝教授、続いてカリフォルニア大Berkley校のF. Dean Toste教授が、金属錯体の触媒の化学の最近の研究について発表された。奥田教授は、ビス（フェノラート）金属錯体を触媒に用いた立体選択的重合反応について発表された。水野教授はタングステンなどのポリオキソ金属錯体を触媒に用いた酸素あるいは過酸化水素によるエポキシ化反応について発表された。また、Toste教授はホスフィン配位子もつ1価の金錯体を触媒とする新しい転位反応や付加反応など、最近の研究成果も含めて発表された。

午後には、まず、山口茂弘教授により、典型元素を鍵としたラダー型 π 共役系の新規合成法の開発とその物性に関する成果報告が行われた。続いて、Würzburg大学のF. Würthner教授が、メタロシアニンやペリレンビスイミドなど色素分子の自己組織化に基づく超分子色素の化学について発表された。続いて、東京大学の濱口宏夫教授は、酵母生細胞中ミトコンドリアの代謝活性変化をラマン分光法によりin vivoで追跡しその時間変化に関する研究について発表された。最後に、関一彦教授が、紫外光電子分光法および逆光電子分光法を用いたジフェニル



-s-インダセノージフェナレン（IDPL）の占有および被占有電子構造に関する研究成果報告を行ない、盛会のうちに閉会となった。

本国際会議には、分子科学研究所・名古屋工業大学・名古屋市立大学など他大学からも多数の参加があり参加人数は300人以上にものぼり、二日間を通じて活発な議論が交わされた。本COEプログラムの締めくくりに国際会議にふさわしく極めて高水準の会議であった。なお、本国際会議は、化学教室の有機化学研究室、反応有機化学研究室、特別研究室、有機合成グループの学生諸君の多大な協力があったはじめて運営できたものであり、この場を借りて感謝の意を表したい。

（若宮 淳志）

第3回平田義正メモリアルレクチャー

平成19年2月6日（火）、野依記念物質科学研究館の野依記念講演室にて第3回平田義正メモリアルレクチャーが開催されました。平田義正本学名誉教授はウミホタルやフグ毒の研究を通して、我が国の天然物化学の研究を世界最高の水準に高める上で多大な貢献をされました。またその門下からはコロンビア大学の中西香爾教授、ハーバード大学の岸義人教授をはじめ、化学、生物学の幅広い分野で活躍する研究者が数多く輩出されています。平田義正先生追悼記念事業会は平成12年に亡くなられた先生の業績を称え、また有機化学分野の一層の飛躍を期して設立されました。同会は平成16年より年1回、新進気鋭の若手研究者を海外より招いてその功を表彰し、記念講演会を催しています。第3回にあたる今回は、米国スクリプス研究所のPhil S. Baran博士がレクチャーシップ受賞者に選出されました。なお本会は、社団法人日本化学会および名古屋大学21世紀COEプログラム「物質科学の拠点形成：分子機能の解明と創造」の共催を得て開催され、学内外から150名以上の参加がありました。

今回は国内外の天然物化学、生物有機化学の著名な研究者や若手研究者の発表も交えたシンポジウム形式でおこなわれました。最初に中西香爾教授（米国、コロンビア大学）にロドプシンと視覚に関する最新の研究について講演いただきました。午後には、北将樹博士（名古屋大学）の海洋共生藻のユニークな生物活性物質の発見、上田実教授（東北大学）の動く植物の謎に迫る動的天然物化学の講演が続きました。さらにWei-Min Dai教授（香港科技大）は閉環メタセシス反応を鍵段階に用いた海洋天然物の合成研究について、David O' Hagan教授（英国、セントアンドリュース大）は放線菌で見いだされたフッ素化合物の生合成研究についてそれぞれ発表されました。

続いて、下村 脩教授（米国、フォトプロテイン研究所）には、生物発光の化学に関して講演していただきました。下村教授はかつて平田研究室で助教授として名大に在任しておられました。その後、米国に渡りオワンクラゲの発光タンパク質を発見されます。以来、生物発光研究の第一人者として長年活躍し、平成19年1月には朝日賞を受

賞されました。下村教授が発見されたGreen Fluorescence Protein (GFP) は遺伝子発現のツールとして、今日の生命科学研究には欠かせないものであります。今日の生命科学研究分野の発展は著しく、ゲノミクス、ケミカルバイオロジーなどの新研究領域が次々と生まれています。しかし、その発展の礎には化学を基盤とする研究者の不断の努力によって達成された、微量生理活性物質の単離や構造、機能解明があったことは言うまでもないでしょう。下村教授には、ルシフェリン研究に携わるきっかけとなった平田研究室時代の懐かしいエピソードも交えて、これまでの約50年間の研究について興味深い講演をしていただきました。

休憩を挟んだ後、第3回平田義正メモリアルレクチャーに先立ち、上村大輔教授（名古屋大学）よりBaran博士

のこれまでの業績について説明があり、次いで本事業委会長の中西香爾教授からBaran博士にメダルが授与されました。Baran博士には“The Catalytic Cycle of Discovery in Total Synthesis”という題目で、ステファシジン類をはじめ、複雑な骨格の天然有機化合物の全合成について、その魅力を存分に語っていただきました。

閉会後は、学内のレストラン花の木に於いて懇親会が持たれ、会に出席した研究者から学生まで多数参加し、ビール片手に打ち解けた雰囲気の中、さらに有意義な交流の場となりました。中西教授による、恒例の手品の余興もますます健在で、一層の盛り上がりの中、閉幕となりました。

(北 将樹)



▲第3回平田義正メモリアルレクチャー



▲授与式

第2回物質合成シンポジウム

平成19年1月15、16日の2日間、京都大学化学研究所に於いて、三大学大学間連携事業主催の第2回物質合成シンポジウムが開催されました。化学研究所所長 江崎先生の挨拶をかわきりに、名古屋大学からは巽和行先生、山口茂弘先生、上野の三名が研究報告を行い、京都大学からは金光義彦先生、佐藤直樹先生、東 正樹先生の三名、九州大学からは丸山 厚先生、高原 淳先生、塩田淑仁先生の三名による研究進捗状況の説明がありました。三大学からの参加総数は100名をこえ、45件のポスター発表も含めた活発な議論が展開されました。特に今回の

副題が「機能性材料を指向した物質合成の化学」であることから、発表内容は無機・有機合成化学を主軸に、バイオ、材料、表面、理論など多岐にわたるばかりではなく、各大学間での共同研究の成果も多数報告され、質疑応答も専門的なものに留まらず、あらゆる分野からの鋭いコメントもあり、大いに盛り上がりました。さらに、両日の最後には世界をリードする著名な研究者の特別講演も設けられ、初日の京都大学大学院工学研究科北川進先生の「配位空間の化学—夢から現実への道」と題するご講演では、多孔性金属錯体によるナノサイズの空間構造を分子レベ

ルで精密に制御し、圧力、温度等の物理的な環境操作だけでは達成困難な、酸素やアセチレン分子の凝集状態の実現を中心としたお話がありました。また、二日目の特別講演では、九州大学大学院工学研究院 入江正浩先生による「光に反応する分子・高分子・結晶」のお話があり、フォトクロミック分子の単一分子光メモリの実現から、これまでは困難と考えられていた、構造変化を伴いながら結晶状態においてフォトクロミック反応する単結晶光誘起変形の最近の結果等も交えて、非常に興味深い話題を提供していただきました。今回のシンポジウムの発表は基礎研究から応用まで広範囲にわたり、ここでのディスカッションが、今後の三大学間のさらなる共同研究推進に大きな役割を果たすと考えられます。



▲講演風景

(上野 隆史)

第2回物質合成フォーラム 「ナノ粒子の合成と新しい機能性」

第2回物質合成フォーラム「ナノ粒子の合成と新しい機能性」が平成18年7月14日(金)、京都大学化学研究所大セミナー室を会場にして開催されました。平成17年度より、物質創造研究のさらなる充実を目指し、名古屋大学物質科学国際研究センター、京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター、九州大学先端物質化学研究所の3大学機関による物質合成研究拠点機関連携事業(文部科学省)が推進されています。本物質フォーラムは、この連携事業により主催されたもので、今回は主にナノ分野の研究者が集まり、近年ますます重要な研究領域となってきたナノ粒子に関する最新のトピックスを合成から触媒、物性、理論に至るまで講演しました。40名近い参加者の中には民間の方も含まれており、本フォーラムに対する関心の高さを物語っています。まず、金光義彦先生(京大化研)が開会の辞と「ナノ粒子の魅力と広がる可能性」というタイトルでナノ粒子が示す特異な分光特性についてご講演されました。続いて以下5名の先生方によるご講演が行なわれました。(吉川浩史(名大物質国際研)「サブミクロン球殻クラスターの合成と性質」、春田正毅(首都大学東京)「新触媒物質としての金：ナノ構造がもたら

す福音」、小林浩和(九大先端物質研)「金属ナノ粒子を基盤とした新しい水素機能性材料の探索」、山本真平(京大化研)「 SiO_2 -Nanoreactor法による Ll_0 -FePtナノ微粒子の合成」、間宮広明(物材機構)「磁石が集団として織りなす多様な振舞」。具体的には、新しい機能性という点で、吉川、山本がナノ粒子の磁氣的性質、春田がナノ粒子の触媒活性、小林がナノ粒子の気体吸蔵特性、間宮がナノ粒子の磁気挙動に対する理論的解釈をお話しました。どのご講演においても研究の背景から詳しくお話しいただき、論文などには未公表のデータを含まれるなど、普段の学会では聞く事の出来ない内容であり、ナノ粒子研究における最新のトレンドを吸収することができたと思います。質疑応答も活発に繰り広げられ、研究者間の情報交換も密に行なわれたと感じています。なお、懇親会などはありませんでしたが、コーヒープレークの時間を利用して、お互いに親睦を深めることができました。

(吉川 浩史)

大学間連携・第1回若手フォーラム

本センターでは平成17年度より、我が国の物質合成研究の一層の発展・充実に資する新たな連携研究推進システムを構築すべく、京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センターと九州大学先導物質化学研究所と協力し、物質合成研究拠点機関連携事業（以下、大学間連携）を文部科学省特別教育研究経費の支援で開始した。

この大学間連携のさらなる発展のためには、若手研究者による若手研究者のための交流会・研究会の実施と活用が不可欠である。昨年度は、3大学の若手研究者（博士後期課程の学生、博士研究員、助手、助教授が中心）

が京都・修学院にて第1回若手フォーラムを1泊2日のセミナー形式で行った。本フォーラムは各大学、各研究者のもつ研究シーズ（材料や手法）についての講演発表と意見交換をするという形をとった。また、フリーディスカッションは深夜にまでおよび、若手研究者間の懇親を大いに深める結果となった。また、これをきっかけとして、いくつかの連携研究が開始されたことから、大変意義深いフォーラムであったといえる。

（伊丹 健一郎）



第3回有機化学若手研究会

平成18年12月1日（金）、2日（土）の二日間にわたり、野依記念物質科学研究館講演室、およびケミストリーラウンジにて第3回有機化学若手研究会が開催された。本研究会では、本COEプログラムの教育的側面に掲げられている若手研究者の育成を十分に考慮し、大学院生が主体となって企画・運営する、まさに「学生による手作りの会」を目指した。特に今回は、有機系若手研究者の高いアクティビティを内外に示すとともに、学生を中心とした活発な議論が展開されることを目的とした。

大学院生を中心とした打ち合わせを重ね、近年有機化学分野で先導的な研究を行っている比較的若手の研究者の中から講演者の先生方を選出し、以下に示す8名の先生方にご講演頂いた。最新の研究成果のみならず、研究の着想に至るまでの経緯、また研究の裏話など、大変興味深いお話を各先生方から拝聴することができた。

・招待講演者（五十音順、敬称略）

井上将行（東北大院理）、内山真伸（理研）、大井貴史（名大院工）、岡本晃充（理研）、國信洋一郎（岡山大院自然科学）、酒井隆一（北里大水産）、忍久保 洋（京大院理）、依光英樹（京大院工）

また、本COEプログラム有機系若手研究者の高いアクティビティを示すことを目的とし、博士後期課程学生および博士研究員による研究発表の機会を設け、下記に示す4名の若手研究者にご講演頂いた。



▲ポスターセッション風景

・若手講演者（五十音順，敬称略）

犬塚俊康（有機化学研究室），遠藤恒平（特別研究室），佐分 元（有機合成化学グループ），鈴木善丈（反応有機化学研究室）

ポスターセッションでは本COE有機系研究室15件，学内他部局10件，他大学5件，計30件の発表を募ることができた。活発な討論が展開されることを期待し，参加者全員にポスター賞投票権を与え，化学科有機系および部局外から各1件ポスター賞を選出し，閉会時に表彰式を行った。

以上のように，本研究会では「学生による手作りの会」を目指し，大学院生を中心として企画・運営を行った。結

果，学科内・学科外から137名という多数の参加者を募ることができた。講演会およびポスターセッションにおいては，学生自ら質問する場面も多く見られ，また懇親会においては多数の若手研究者が講演者の先生方に積極的に話をし，大変良い刺激を受けることができた。研究発表，一流の若手研究者とのディスカッション，研究会の運営などを通して，大学院生に一研究者としての自覚を持たせるとともに，本COEプログラム有機系のアクティビティの高さを内外に示すことができたと考えられる。

（高村 浩由）

第4回無機化学若手研究会「生物学と無機化学の接点」

平成18年12月22日～23日，野依記念物質科学研究館において第4回無機化学若手研究会が開催された。

21世紀COEの重点課題である若手研究者の育成（研究者相互の刺激による研究の活性化と研究会の企画，運営に必要な知識の蓄積）を目的として，理学部化学科と物質科学国際研究センターは，若手研究会を毎年開催している。ここで紹介する無機化学若手研究会も今年で第4回を数え，これまで年ごとに設定したテーマに基づく講演会と討論が行なわれてきた。

4回目となる2006年度は，「生物学と無機化学の接点」と題し，生物学から生体機能関連化学（特に生物無機化学）の分野で現在活発に活躍される研究者を学内外から講師に迎え，講演，討論，ポスターセッションを行なった。「生命現象」を対象としながらも研究分野ごとの手法の違い，発想の違い，求める情報の違いに新たな驚きと興味が起こり，講演後には，活発な討論が行なわれた。また本会に参加した学生ならびに若手研究者による研究発表（口頭およびポスター）での相互討論も行なわれ，とかく学科内でも希薄となる研究室間の理解が若い世代で実現できた。

本研究会は，名古屋大学近隣の名古屋工業大学，名古屋市立大学からも多くの参加者を集め，若手による若手のための研究会であったためか，ざっくばらんな意見交換も活発に行なわれた。このような若手研究者による研究会の主体的運営は，次世代を担う研究者の「今」を刺激するとともに，「未来」へ向けた学内外を含む縦横の連携構築・強化に大いに役立ったものと考えられる。以下は，本研究会で講演いただいた方々の氏名（敬称略）と講演題目である。

招待講演：

和田 亨 先生（分子科学研究所 錯体化学実験施設）
「ルテニウム—ジオキソレン錯体による水およびアミン類の酸化的活性化」

岡村高明 先生（大阪大学大学院 理学研究科）

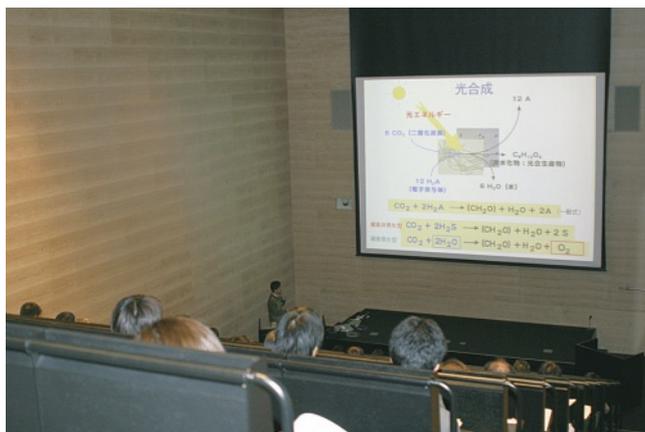
「分子内NH...S水素結合を持つモリブデン・タングステン酵素モデル錯体」

藤田祐一 先生（名古屋大学大学院 農学研究科）

「クロロフィルの環構造を決定づけるニトロゲナーゼ類似酵素」 高橋康弘 先生（大阪大学大学院 理学研究科）

「細胞内で鉄硫黄クラスターの形成を担う超分子複合酵素系」 南部宏暢 先生（太陽化学（株））

「ナノマテリアルを用いた人工酵素の可能性とその周辺技術」 蒲池利章 先生（東京工業大学 大学院生命理工



学研究科)

「膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの精製と性質」 中村暢文 先生(東京農工大学大学院共生科学技術研究院)
「タンパク質の化学修飾による非水溶媒への可溶化」

若手講演:

伊藤幹直(無機化学研究室・D2) 高谷信之(生物無機化学研究室・PD) 山口浩史(分析化学研究室・M1)
猪股智彦(名古屋工業大学大学院工学研究科・PD)

(中島 洋)

第2回ミュンスター大学・名古屋大学合同IRTGシンポジウム

平成18年9月4日、5日の二日間にわたって、表題のシンポジウムがミュンスター大学を会場に開催された。IRTGとは、International Research Training Groupの略で、ミュンスター大学と名古屋大学間で、大学院生を中心とする若手研究者を国際的な共同研究を通じて育てることが最大の目的になっている。今回のシンポジウムでは、名古屋大学の大学院生である下川賢一郎君と佐分 元君も発表に加わっている点が、これまでと大きく異なる。二人の発表は、研究内容のみならず英語による発表も上手で、本国際共同事業が順調な滑り出しをしていることを実感させる内容であった。

シンポジウムは、巽 和行教授の開会の辞に引き続き、ミュンスター側教員8名、名大側6名に加えて、ゲストスピーカーとして京都大学の吉田潤一教授も発表に加わられた。ドイツ流(?)で、聞き手が拍手の代わりにテーブルをげんこつで「どんどん」と叩く様子は、実に厳粛であり、興味をそそられるものであった。口頭発表の合間には、ポスターセッションが行われ、ミュンスターに派遣されている名大生の研究発表も活発に行われ、元気に研究に打ち込んでいる姿は、実にすがすがしいものであった。本プログラムを通じて、両国の若手研究者が自然な雰囲気の中で共同研究を実施し、将来にわたって、親しい友人

として交流を続けて欲しいものである。

研究会で疲れた頭をリフレッシュさせるために、初日の夜は、年季の入ったビアホールで地ビールと郷土料理に舌鼓を打ち、日独の親密な交流を深め、楽しい一夜を過ごすことが出来た。

二日目の午後は、共同研究の打ち合わせにほとんどの時間を費やしたが、その頃、ミュンスターと日本から派遣されている学生諸君はバーベキューパーティーの準備をしてくれていて、おにぎりや焼き鳥まで準備してくれるサービスぶりであった。

話は変わるが、ミュンスターには大きな空港がないために、フランクフルトなどから列車で移動する必要がある。僕の場合、デュッセルドルフ経由で、ミュンスターに夜の10時頃に到着予定を組んでいた。列車の時刻表は、インターネットを通じてあらかじめ把握していたつもりであったが、デュッセルドルフで乗る予定の列車が時間を過ぎても到着しなかった。ホームで聞くと、それは日曜日は走らない列車であることが分かるなど、一瞬ひやっとしたが、他の乗客に乗り継ぎを教えてもらいながら、何とか夜の11時にはミュンスターに到着できた。

(渡辺 芳人)



RCMSセミナー

平成18年4月26日 Prof. Bernt Krebs (University of Münster, Germany)
Type 3 Copper Proteins and Model Complexes-Catechol Oxidase and its Relation to Hemocyanin and Tyrosinase

平成18年5月25日 Prof. Sason Shaik (The Hebrew University, Israel)
Two-state Reactivity-A General Reactivity Paradigm in Organometallic and Bioinorganic Chemistry

平成18年5月27日 Prof. Christian Minot (University of Pierre et Marie Curie, CNRS, France)
Reactivity of Metal Oxides, Theoretical Approaches

平成18年7月22日
Dr. Kazuhiko Nakamura (Nagoya University, Japan)
Chemistry of Phosphonothrixin, a Natural Product Containing a C-P Bond

Dr. Fatma Pinar Sahin (Hacettepe University, Turkey)
Studies on Turkish Sideritis L. species

Dr. Masaki Kita (Nagoya University, Japan)
Studies on Mammalian Venoms ?Shrew and Platypus?
Prof. Jiayi Xu (Peking University, China)

Synthesis of Structurally Diverse Substituted Taurines
Prof. David St Clair Black (University of New South Wales, Australia)
New Unnatural Structures Related to Indole Alkaloids and other Natural Products

平成18年8月28日 Prof. Wolfgang Weigand (Friedrich-Schiller-University Jena, Germany)
Cyclic Oligosulfides as Versatile Compounds in the Coordination Chemistry

平成18年10月5日 Prof. Cathleen M. Crudden (Queen's University, Canada)
Heterogeneous Catalysis with Immobilized Pd Complexes and Homogeneous Catalysis with Homogeneous Complexes of Rh

平成18年10月2日 Prof. Dr. Martin Oestreich (University of Münster, Germany)
Facets of Stereoselective Organosilicon Chemistry

平成18年10月26日 Prof. Dr. Armido Studer (University of Münster, Germany)
New applications of Nitroxides in Synthesis and for the Modification of Surfaces

平成18年11月21日 Prof. Richard Göttlich (University of Gießen, Germany)
Chloroamines: versatile reagents in synthesis

平成18年12月6日 Prof. Weng Kee Leong (National University of Singapore, Singapore)
The Chemistry of Heteronuclear Clusters Containing Osmium, Ruthenium and Iridium

平成18年12月21日 Dr. Berthold Fischer (University of Münster, Germany)
Metal Ions and Pterins: a Fascinating Combination in Nature. —a Promising Recipe for Medicine and Catalysis—

平成19年1月18日 Prof. Dr. Hans-Ulrich Humpf (Institut für Lebensmittelchemie Universität Münster, Germany)
Mycotoxins: Chemistry, biological activity and food safety aspects

平成19年1月19日
Prof. Heinz-Bernhard Kraatz (University of Saskatchewan, Canada)
Designing Peptide Structures
Prof. Lutz Ackermann (Ludwig-Maximilians-University München, Germany)

Metal-Catalyzed Coupling Reactions: From Air-Stable HASPO Preligands to C-H Bond Activations

The 2nd joint IRTG SYMPOSIUM between Nagoya University and University of Münster

平成 18 年 9 月 4 日, 5 日

Prof. Thomas Hofmann (University of Münster, Germany)

Non-Enzymatic C-Glycosylation of Polyphenols

Prof. Yoshihito Watanabe (Nagoya University) Design of Heme Enzymes; High Valent Intermediates and Oxygenation

Prof. Martin Oestreich (University of Münster, Germany) Stereoselective Organosilicon Chemistry

Prof. Kunio Awaga (Nagoya University) Electrical and Magnetic Properties of Organic Radicals

Prof. Wilhelm Hemme (University of Münster, Germany) NMR Studies of Intermolecular Interactions in Inclusion Compounds

Prof. Jun-ichi Yoshida (Nagoya University) Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis Through Microreactors

Prof. Ernst-Ulrich Würthwein (University of Münster, Germany) Oligonitriles: New Branched, Bridged and Sterically Fixed Examples and their Metal Complexes

Prof. Shigehiro Yamaguchi (Nagoya University) The Chemistry of Ladder π -Electron Materials

Prof. Richard Göttlich (University of Münster, Germany) Chemistry of Aminosulfonic Acids in Germany and Japan

Mr. Saburi Hajime (Nagoya University) Catalytic Dehydrative Allylation of Alcohols

Mr. Ludger Tebben (University of Münster, Germany) Synthetic Entries to Potential Organocatalysts based on [3]Ferrocenophanes

Assoc. Prof. Yukio Ouchi (Nagoya University) Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on Ionic Liquids and Related Materials

Dr. Ryo Kitaura (Nagoya University) Structure and Properties of Atoms and Molecules Confined in Nano-space

Prof. Bernhard Wunsch (University of Münster, Germany) Conformationally Restricted Receptor Agonists

Mr. Shimokawa Kenichiro (Nagoya University) Synthesis of (-)-Ternatin, a Highly N-methylated Cyclic Heptapeptide that Inhibits Fat Accumulation

Prof. Armido Studer (University of Münster, Germany) Functionalized Cyclohexadienes as Reagents in Organic Synthesis

Prof. Kazuyuki Tatsumi (Nagoya University) Activation of Dihydrogen Relevant to Hydrogenase

21 世紀 COE-RCMS コンファレンス

Nagoya University 21st Century COE-RCMS International Conference on Elucidation and Creation of Molecular Functions

平成 19 年 1 月 10 日, 11 日

Prof. Ryoji Noyori (RIKEN & Nagoya University) Pursuing Practical Elegance in Chemical Synthesis

Prof. Erik J. Sorensen (Princeton University) Rapid Formation of Molecular Complexity in Natural Product Synthesis

Prof. Mikiko Sodeoka (RIKEN) Enantioselective Catalysis Based on Palladium Enolate Chemistry

Prof. F. Ulrich Hartl (Max Planck Institute of Biochemistry) Understanding Chaperone-Assisted Protein Folding

Prof. Osamu Nureki (Tokyo Institute of Technology) Structural Basis for Highly Specific Chemical Reaction in the Genetic Code Translation

Prof. Hisanori Shinohara (Nagoya University) Carbon Nano-Peapods: the Synthesis and Characterization

Prof. Sumio Iijima (Meijo University) Science and Technology of Nano-Carbon Materials

Prof. Jun Okuda (RWTH Aachen University) Stereoselective Polymerization Catalysts Based on Bis(phenolato) Metal Complexes

Prof. Noritaka Mizuno (University of Tokyo) Fine Control of Structures and Functions of Polyoxometalates and the Application to Catalyses

Prof. F. Dean Toste (University of California, Berkeley) Development and Applications of Gold(I)-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis

Prof. Shigehiro Yamaguchi (Nagoya University) Ladder
pi-Electron Materials with Main Group Elements
Prof. Frank Würthner (University of Würzburg) Supramo-
lecular Dye Chemistry: Functional Assemblies and Materi-
als Inspired by Nature

Prof. Hiro-o Hamaguchi (University of Tokyo) Living Cell
Chemistry: A New Frontier
Prof. Kazuhiko Seki (Nagoya University) Occupied and
Unoccupied Electronic Structures of Functional Organic
Materials

3rd YOSHIMASA HIRATA MEMORIAL LECTURE

平成19年2月6日(火)
中西香爾(コロンビア大) Recent Studies on Ginkgolides
北 将樹(名古屋大) Bioactive Metabolites from
Symbiotic Marine Dinoflagellates
上田 実(東北大) Natural Products Chemistry of Plant
Movement –Molecular Dynamism Inducing Biological
Phenomenon–
Wei-Min Dai (香港科技大) Total Synthesis of Marine
Natural Product Amphidinolide Y by Using a RCM Strategy

David O'Hagan (セントアンドリュース大) Fluorome-
tabolite Biosynthesis in Streptomyces Cattleya.
Enzymatic Fluorination
下村 脩(フォトプロテイン研究所) Bioluminescence
Study from Cypridina Luciferin to Aequorin and the
Green Fluorescent Protein: Importance of Imidazopyrazi-
none in Bioluminescence
Phil S. Baran (スクリプス研究所) The Catalytic Cycle of
Discovery in Total Synthesis

第2回物質合成シンポジウム 機能性材料を指向した物質合成の化学

平成19年1月15日, 16日
巽 和行(名古屋大学) 還元系金属酵素の有機金属・
クラスター化学
上野隆史(名古屋大学) 蛋白質高次構造体を分子基盤
とする化学
塩田淑仁(九州大学) 密度汎関数理論による触媒・酵
素反応へのアプローチ
金光義彦(京都大学) 機能性ナノ物質の量子光物性開
拓
東 正樹(京都大学) ビスマス・鉛-3d遷移金属ペロ
ブスカイトにおける磁強誘電体の探索
北川 進(京都大学) 配位空間の化学-夢から現実へ
の道

丸山 厚(九州大学) 核酸機能を制御する高分子材料
設計
高原 淳(九州大学) 高分子ナノクグラフト層を用い
た金属酸化物・無機材料の表面特性制御と機能化
佐藤直樹(京都大学) 有機半導体の多様性とその薄膜
の構造と電子構造の相関
山口茂弘(名古屋大学) 典型元素を機軸とする機能性
パイ電子系の創製
入江正浩(九州大学) 光に応答する分子・高分子・結
晶

外国人客員教授紹介

Prof. Cathleen M. Crudden

キャサリン・クラッデン教授
(クイーンズ大学, カナダ)



滞在期間：平成18年10月1日～平成18年12月22日
研究テーマ「遷移金属錯体触媒の基礎と応用に関する研究」

キャサリン クラッデン博士(カナダ・クイーンズ大学化学科)は、平成18年10月から12月にかけて物質科学国際研究センター客員助教授として滞在されました。Crudden教授は均一系、不均一系を問わず遷移金属触媒を用いた有機合成の分野で著名な方で、精力的に教育研究活動を展開されています。今回の滞在では、分子触媒研究分野を中心として、様々な研究教育活動に携わって頂きました。

講演会、大学院集中講義、研究発表交流会を通じて、Crudden教授の幅広い化学に触れることができ、教員・博士研究員・学生すべてのレベルで大変有意義であったといえます。また、分子触媒研究分野で毎週行っている研究報告会や雑誌会にも参加して頂き、我々の研究に対しても多くの貴重な指導・助言をして頂きました。特に、学生にとっては英語で発表・議論する絶好の機会となりました。また、非常に密度の濃い議論から、いくつかの共同研究の種が生まれ、今後も教員・学生の相互派遣を行うことになりました。さらに特筆すべきは共同研究の輪が分子触媒研究分野以外の研究室にまで広がったことであります。例えば、化学科の篠原教授、Crudden教授、伊丹助教授による議論を発端にナノカーボン材料合成に関する共同研究がスタートしました。

本学以外の活動にも積極的で、例えば早稲田大学、豊田中央研究所、岐阜大学、慶応大学での講演・集中講義、蓼科有機化学国際会議や京都有機化学国際会議へ我々と共に参加して頂くなど、国内外の研究者との交流をさらに深められました。とにかく、3ヶ月とは思えない程、濃密かつ有意義な滞在であったと断言できます。帰国されてからも折に触れて便りを下さるなど、接触が続いています。ますますの御活躍を祈ります。

(伊丹 健一郎)

Prof. Josef Takats

ジョセフ・タカツ教授
(アルバータ大学, カナダ)



滞在期間：平成17年2月1日～平成17年5月31日
研究テーマ「有機金属錯体による小分子の活性化」

ジョセフ タカツ教授は1942年にハンガリーでお生まれになり、カナダ・モントリオール大学を1965年に卒業後、1969年にマサチューセッツ工科大学で博士の学位を取得されました。その後、ミネソタ大学とアルバータ大学で助

教授を務められ、1988年よりアルバータ大学教授に昇任されるとともに、2001年からは同大学の大学院副学長も務めておられています。専門研究分野は有機金属化学であり、なかでも非常に不安定で扱いが困難なランタニド錯体の化学を精力的に開拓され、基本的な化合物群の合成から、触媒的な応用まで幅広い研究を展開されています。今回名古屋においては、これらランタニド錯体の合成をご教授いただくとともに、ヒドロゲナーゼモデル錯体の構築にお力を貸していただき、脱CO反応に必要な低温光反応の立ち上げを共同で行っていただきました。また、学生の教育にもご助力いただき、大学院向けに英語での有機金属化学の講義を開催し、英語レポートの採点、添削をしていただきました。研究室においても、積極的に研究報告会に参加され、多くのアドバイスをいただきました。化学に対して大変厳しい反面、非常に紳士的でやさしいお人柄で、研究が行き詰まっているような学生を見つけると声をかけ、激励して下さる場面も見受けられました。帰国された後も密に連絡をとり、ランタニド錯体の研究では共同研究も進めています。

(巽 和行)

Prof. Bernt Wolfgang Krebs

バート・ウォルフガング・クレブス教授
(ミュンスター大学, ドイツ)



滞在期間：平成18年2月9日～平成18年5月15日
研究テーマ「金属酵素の活性中心と機能」

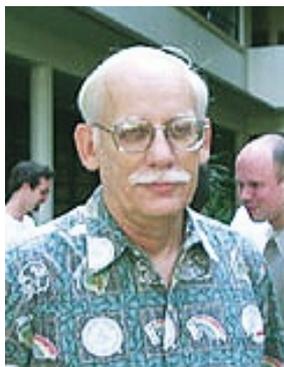
バート クレブス教授は1938年にドイツ・ゴータでお生まれになり、1962年にゲッティンゲン大学を卒業後、

1965年に同大学で博士の学位を取得されました。学位取得後はブルックヘブン国立研究所で博士研究員をつとめ、その後ゲッティンゲン大学助手、講師を経、キール大学で助教授、1974年にはビールフェルド大学教授、さらに1977年からはミュンスター大学教授を務めておられます。研究分野は多岐にわたり、基礎的な遷移金属チオラート錯体の研究を初めとして、固体金属触媒、生物無機化学などの分野でも活躍されており、さらには金属タンパク質の結晶構造解析や物理化学的測定も自ら行っておられます。我々の研究室でも金属酵素のモデル錯体研究をすすめており、その遂行に携わっていただきました。とくに、チオラート錯体の構築方法については具体的なアドバイスを多くいただき、研究をすすめる上で大きな推進力となりました。またミュンスター大学とは共同大学院も設立しており、研究面のみならず、教育システム構築についての積極的な意見交換を行うとともに、相互の大学間の親睦を深める良い機会にもなりました。

(巽 和行)

Prof. Roger Earl Cramer

ロジャー・エール・クレマー教授
(ハワイ大学, アメリカ)



滞在期間：平成18年9月15日～12月14日
研究テーマ「遷移金属錯体の構造化学」

ロジャー クレマー教授は1969年に米国イリノイ大学で博士の学位を取得され、ハワイ大学で助教授、準教授を務められた後、1980年には同大学で教授に昇任され

ました。その後1986年からは同大学化学科学科長を併任され、2006年には名誉教授の称号を授与されておられます。研究分野は遷移金属錯体の合成と物理化学的手法による考察であり、有機金属化学から生物無機化学にわたる広範な金属錯体を研究対象にし、とくにウランやアクチニド錯体の研究では多くの業績をあげておられます。今回名古屋では、クレマー教授が長年の経験から培ってきた単結晶X線構造解析の知識をご教授いただくとともに、解析が不十分であった我々の多くの測定データを正しく解析し直していただきました。解析の際には、測定を行った学生を同席させ、どのように構造解析を行うべきかについて、丁寧にご指導いただきました。全く同じような説明を、苦にする様子もなく各学生に個別におこなう姿勢には、頭が下がる思いです。また、大学院生向けの英語での化学の授業なども行っていただき、研究、教育の両面で大変お世話になりました。

(巽 和行)

Prof. Christof Wöll

クリストフ・ヴェル教授
(ポッフム大学, ドイツ)



滞在期間 平成18年11月19日～平成19年2月28日
研究課題 有機界面の構造と電子構造

Wöll (ヴェル) 教授は1959年生まれ。ゲッチンゲンにあるマックス・プランク流体力学研究所で大学院時代を過ごされ、有名なテニース教授の指導下に、He原子の

散乱で固体表面の構造を調べる研究で学位を取得されました。その後米国のIBMサンホセ研究所で博士研究員として過ごされ、ドイツに戻ってハイデルベルグ大学のM. グルンツェ教授の助教授として、有機固体の表面や固体表面への有機分子の吸着・堆積の研究に従事されました。1997年に正教授としてポッフム大学に移られ、ベルリンのシンクロトロン放射光施設 BESSYも駆使しながら、同様の分野で御活躍中です。最近はドイツにおける有機電界効果トランジスターの重点研究の代表者も務めておられます。今回の物質科学国際研究センターでの滞在では、類似の研究を行っている本センター協力教員の関教授とも自己組織化単分子膜についての共同研究を展開され、大阪で開催された有機界面に関する国際会議に出席された他、同教授のもう一つの研究の柱である金属酸化物表面の研究について総説を執筆、完成させられました。この他国内の関連分野の研究者とも交流を深められ、有意義な滞在であったと思われま。

(阿波賀 邦夫)

客員教授紹介

齋藤 軍治 教授



就任期間：平成18年4月～平成20年3月

平成18年度より、京都大学大学院理学研究科の齋藤軍治教授を物質科学国際研究センターに客員教授としてお迎えしています。齋藤教授は、昭和20年北海道のお生まれで、昭和47年に北海道大学で松永義夫先生の御指導の下で理学博士を取得されました。その後6年間博士研究員としてアメリカ、カナダへ留学され、昭和54年に岡崎

分子科学研究所の助手、昭和59年に東京大学物性研究所の助教授を経て、平成元年に京都大学理学部化学科教授、平成6年より現職の大学院理学研究科教授に就任されました。また、平成10, 14, 15, 17, 18年にはフランスのRennes第1大学客員教授、平成18年から京都大学低温物質科学センター長を兼任しておられます。

先生は有機物及び有機-無機複合集合体に様々な電子機能を付与させる物質開発研究を展開しておられます。例えば、有機物の設計可能性を利用してBEDT-TTFをドナーとする錯体を設計・合成し、実際にこの化合物が安定な超伝導を持続することをはじめ示されました。有機導体の開発研究に大きく貢献しておられます。また、それらの物性の評価と構造解析により、構造と物性の相関や分子間相互作用の理解を深め、斬新な概念を提案し、化学、物理および関連研究分野に世界的な波及効果を与えておられます。先生の独創的な御研究が評価され、昭和62年に井上學術賞、昭和63年に仁科記念賞、平成3年に日本表面科学論文賞、平成16年に日本化学会賞、平成17年にBCSJ論文賞を受賞されています。

先生は平成元年に第1回ISSP(物性研究所)国際会議

議長,平成13年に第4回ISCOM国際会議議長を務められ,平成14年から21世紀COEプログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」拠点リーダーとしても尽力されています。分子科学研究所運営協議員,日本化学会常議員,日本化学会代議員,文部省(文科省)学術国際局科

学官,(財)国際高等研究所企画委員会委員,学術振興会研究開発専門委員会委員,独立行政法人日本学術振興会国際事業委員会委員など学会や社会活動における多くの要職にも就いておられます。

(吉村 正宏)

特任准教授紹介

Dr. Berthold Fischer

ベルトホルド・フィッシャー教授
(ミュンスター大学,ドイツ)



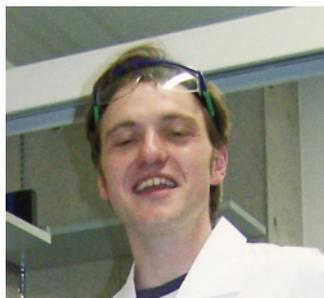
期間 平成19年2月1日～
専門:無機化学

平成19年2月1日に特任准教授・国際コーディネーターとしてベルトホルド・フィッシャー氏が着任されました。フィッシャー氏は1959年3月14日ドイツ・ヴェンデル

スハイムで生まれ,1987年にトゥービンエン大学を卒業後,1991年に同大学で博士の学位を,2000年にボッフム大学で大学教授資格(Habilitation)を取得されました。1994年からボッフム大学で分析化学のグループリーダーを勤め,スイスのチューリッヒ大学,米国アリゾナ大学,ドイツのイエナ市にある分子生物研究所(IMB)でも研究生生活を送られました。1998年からは豊富な国際知識とマネージメント能力を十分に発揮して数々のプロジェクト,研究機関,大学等の教育機関にて研究組織の立ち上げや運営に携わってこられ,2002年から2005年には,シンガポールのドイツ科学技術研究所(GIST)にて,ミュンヘン大学と連携する産官学パートナーシップでアジア・欧州間の橋渡し役を果たされました。また,来日前までドイツ・ミュンスター大学にて,名古屋大学との日独共同大学院プログラムのマネージャーになりました。大変明るくおおらかな性格に合わせたような容姿からも,頼れる人柄を感じる事が出来ます。これからの物質科学国際研究センターおよび理学研究科物質理学専攻のグローバル化に向けて,大いに貢献していただけるものと期待されます。

(巽 和行)

ミュンスター大学大学院生紹介



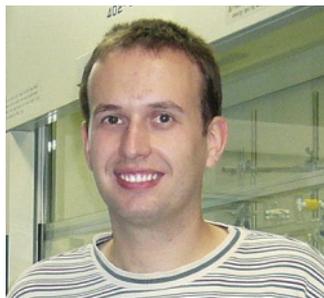
Ludger Tebben

指導教員：Prof. Gerhard Erker

受入教員：斎藤 進 准教授

滞在期間：平成18年4月6日～6月12日

研究テーマ：Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Potential Organocatalysts based on [3] Ferrocenophanes.



Daniel Kracht

指導教員：Prof. Bernhard Wunsch

受入教員：斎藤 進 准教授

滞在期間：平成18年5月1日～10月31日

研究テーマ：New Catalyst Candidates for the Kinetic Resolution of Secondary Alcohols.



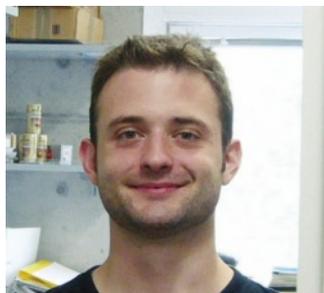
Ralph Holl

指導教員：Prof. Bernhard Wunsch

受入教員：北村雅人 教授

滞在期間：平成18年5月1日～10月31日

研究テーマ：Development of Asymmetric 1,4-Addition Reactions Using New Chiral Azole-based Ligands.



Samuel Duncker

指導教員：Prof. Richard Göttlich

受入教員：斎藤 進 准教授

滞在期間：平成18年5月4日～10月31日

研究テーマ：Novel synthetic routes to aminosulfonic acids and application in organocatalysis.



Simon Janich

指導教員：Prof. Ernst-Ulrich Würthwein

受入教員：山口茂弘 教授

滞在期間：平成18年6月3日～12月3日

研究テーマ：Synthesis of Photophysically Active Nitrogen-Containing Polyenes.



Jochen Niemeyer

指導教員：Prof. Gerhard Erker

受入教員：渡辺芳人 教授

滞在期間：平成18年9月2日～19年2月28日

研究テーマ：Molecular Design of Protein Cages for Organometallic Complexes.



Andre Job

指導教員：Prof. Gerhard Erker

受入教員：山口茂弘 教授

滞在期間：平成18年10月9日～19年2月25日

研究テーマ：Synthesis of Boryl-Substituted π Conjugated Systems based on Intramolecular Nucleophilic Substitution.



Nadine Rosenberger

指導教員：Prof. Armido Studer

受入教員：渡辺芳人 教授

滞在期間：平成18年11月22日～平成19年5月31日

研究テーマ：Thermally Dependent Regulation of Electron Transfer in Copper Protein Bearing External Ligand Modified with Heat Responsible Polymer.

化学測定機器室レポート

化学測定機器室は、野依研究館3階、理学館地階および1階の計3カ所に設置されている分析機器を管理・運営しています。今回は最近更新された機器と利用状況について報告します。

[更新した設置機器]

赤外分光光度計を日本分光社製FT/IR6100へと更新しました。本装置は7800-3500カイザーの間で測定が可能であり、バックグラウンド補正の機能が付いているので、これまでに比べて格段に測定が容易となっています。積算型測定を得意としており、超微量サンプルでも高感度で測定できます。従来通りのKBrセルやNaCl板測定だけではなく、高分子フィルムなどが測定可能な全反射測定のアタッチメントを新たに購入したので、低分子を始め高分子まで幅広いサンプルを測定することが可能となりました。赤外スペクトル測定およびデータ処理をPC上で行えるので、測定データをプレゼンテーションで利用するなどレポートをまとめる際にも便利となりました。



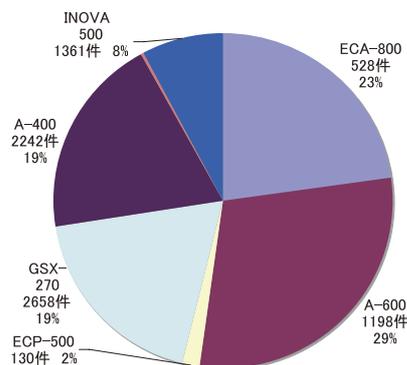
赤外分光光度計 (FT/IR6100)

[機器室利用状況]

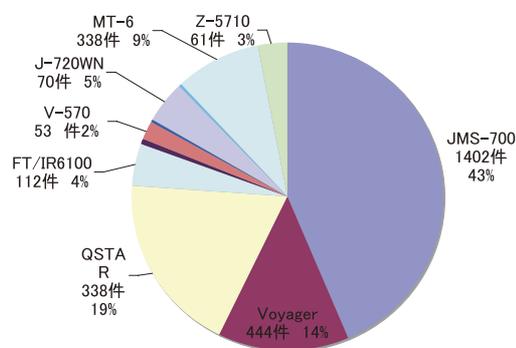
平成17年度（17年4月～18年3月）1年間の利用状況について以下紹介します。

800MHzと600MHzといった超高磁場核磁気共鳴装置は多次元測定を得意としており、測定に要する時間も数日に及ぶため、利用状況の半数以上を占めております。400MHzや270MHzの装置は一回あたりの測定時間は平均1時間以内であるので、多くの利用者により測定されているため、測定の回転率が高く利用率が高い特徴があります。

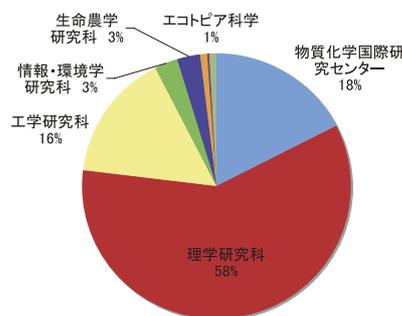
そのほかの機器では、質量分析装置の利用率が非常に高く（76%）、平均測定時間が1～2時間であるので、多くの利用者が測定していることがわかります。



核磁気共鳴装置の測定件数と稼働時間の内訳



その他の分析装置の測定件数と稼働時間の内訳



部局別利用状況

機器室の部局別利用状況を見ると、本センターと理学研究科と工学研究科からの利用で92%を占めていることがわかります。

[化学測定機器室よりメッセージ]

質量分析装置（JMS-700）のプローブを、転倒して破損しないように独自に改良するといった、利用者の利便性を追求した対応を積極的に取るようにしています。その他、測定における相談など、遠慮なく声をかけてください。

（久世 雅樹）

研究紹介

環状チアジラジカルおよび関連物質における物性探求

野依・白川の例をみれば分かるように、分子性物質の合成を基盤とする我が国における機能性物質開拓は、国際的に見て極めて高い競争力をもつ。有機半導体や伝導性プラスチックに代表される分子伝導体研究と並び、また国内の研究者が牽引してきたという意味でも共通しているのが分子磁性研究である。これは、1967年の伊藤による多重項カルベンが発見を機に、有機物を中心とする分子性物質の磁気特性が広範に研究されたもので、1991年の筆者らによる世界初の有機強磁性体の発見や、光磁石・単分子磁石の開拓など、次々と画期的な成果がもたらされた。そして、より強い磁性を求めて強く多次元的な分子間力が追及され、半ば必然的に局在と非局在の狭間に見られる特徴的な電子特性が引き出されつつある。分子磁性と伝導体研究の融合から「新有機半導体研究」とでも呼ぶべき研究ステージが生まれつつある。

我々が進めている環状チアジラジカルおよび関連物質の研究は、まさに多次元的で強い分子間力を求める分子設計から出発している。これまでの研究成果をいくつか紹介する。TTTAは室温近傍で常磁性高温相と反磁性低温相の間で構造相転移を起こす。この相転移は室温を含む温度幅100K近くのヒステリシスを伴うことから、TTTAは室温で双安定性を示す。この転移を光や圧力によっても制御できることを実証し、分子双安定性からスイッチングやセンサー機能への展開を提案した。BBDTA塩の研究では、この分子が転移温度7Kの有機強磁性体や41Kの有機無機複合フェリ磁性体の構成成分となることを示した。この転移温度は分子系としては極めて高く、特に前者はバルクの有機強磁性転移温度としては世界最高である。

上記の特性は局在スピンの起因したものであるが、最近では分子間の電子移動が関与する諸現象も見出している。BDDTA₂・[Co(mnt)₂]は、室温ではBDDTA⁺ 2分子と[Co(mnt)₂]²⁻ 1分子から構成される。温度を下げると、200K付近で[Co(mnt)₂]²⁻からBDDTA⁺ 1分子への電子移動を伴う構造相転移を起こす。このような現象は、電荷移動錯体の中性-イオン性相転移に近いが、この系の場合、電荷移動後に[Co(mnt)₂]¹⁻とBDDTA⁰の間に配位結合が形成される新規性がある。これは、BDDTAがもつカウンターカチオンおよび配位子としての相反する2面性が、電荷移動相転移として顕在化したものと解釈できる。

電解結晶化によって得られたNT₃・GaCl₄は、結晶中で顕著な電荷秩序（結晶学的に非等価な分子上での電荷の不均化）を生じている。このため、金属伝導を与えやす

い3:1組成にもかかわらず、半導体特性を示す。この系において電流-電圧曲線を調べたところ、室温でしかも100V/cmという低電場で負性抵抗現象を観測した(図1)。負性抵抗とは、試料への印加電圧が増えるに伴いその伝導度が爆発的に増加する非線形伝導に起因するもので、本系のように室温・低電場というマイルドな条件での発現は、有機系ではほとんどない。これは、電場印加に伴う電荷秩序状態の部分融解と解釈され、電場下のEPR測定もこれを支持した。

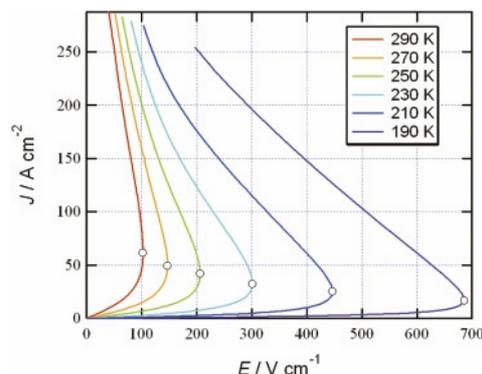
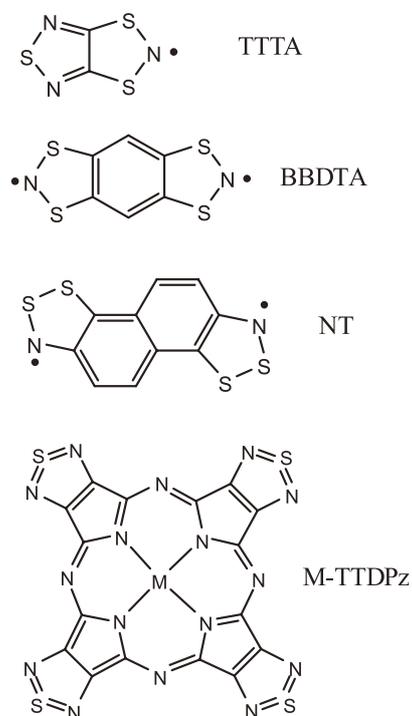


図1 NT₃ (GaCl₄)の電流-電圧曲線。○印で示した大きい電場を越えると、曲線の傾きが負になる負性抵抗現象が観測された。

ラジカル系ばかりでなく、チアジアゾール環をもつ化合物の物性探求も進めている。ポルフィラジン誘導体M-TTDPzには、フタロシアニンと同程度の安定性に加え、多次元的な分子間力が期待される。この系の結晶成長に挑戦したところ、S \cdots N接触、配位結合、 π - π 相互作用など、この系がもつ強い自己集積能を反映した三種類の結晶形が得られることが分かった。このうち α 型と名づけた構造は、S \cdots N接触により2次元シート構造が形成され、これが π スタックしている(図2)。この構造は薄膜化に最適と考えられたことから、真空蒸着法による製膜を試みた。その結果、基板の種類によらず、図2の2次元面を基板に平行にしながらい積することが分かった。この膜を支持電解質水溶液中で電気化学的に還元・酸化したところ、顕著なエレクトロクロミズムを伴う可逆的な変化が

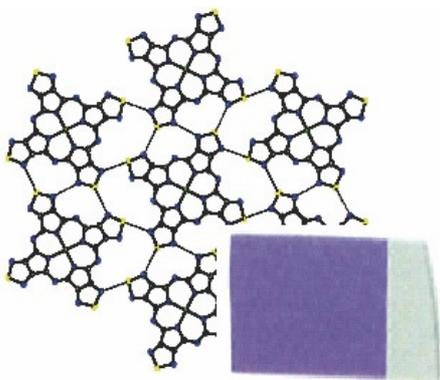


図2 M-TTDPzにおける α 型の結晶構造とその薄膜(Si(100)上、厚さ100 nm)。

みられた。このような電気化学的なプロセスに対しての安定性は、やはりこの分子の強い自己集積能を反映するものだろう。このほか、チアジラジカル系においても製膜できることを見出している。

当初は有機強磁性を目指した環状チアジラジカルおよび類縁物質の研究だが、強磁性はもちろん、強く多次元的な相互作用を反映した特性を次々と見出すことができた。特に、この系が局在と非局在電子系の狭間にあるという理由による非線形伝導の開拓と薄膜化の成功は、デバイス展開への道を切り開くものと期待している。

関連論文

1. Y. Umezono, W. Fujita, K. Awaga
“Coordination bond formation at charge-transfer phase transition in (BDTA) $_2$ [Co(mnt) $_2$]”,
(2006) *J. Am. Chem. Soc.*, 128, pp. 1084-1085.
2. K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga, and T. Inabe,
“Low-field negative resistance effect in a charge-ordered state of thiazyl radical crystals”,
(2006) *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, pp. 4515-4518.
3. Y. Suzuki, M. Fujimori, H. Yoshikawa, K. Awaga
“Packing Motifs and Magneto-Structural Correlations in Crystal structures of Metallo-Tetrakis (1, 2, 5-thiadiazole) porphyrazine Series, TTDPzM (M=H $_2$, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)”
(2004) *Chem. Euro. J.*, 10, pp. 5158-5164.

(阿波賀 邦夫)

革新的有機合成をめざした分子触媒化学

～有機物質合成研究分野と分子触媒研究分野～

サイエンスの発展における新物質創製の担う役割は極めて大きい。材料科学においても生命科学においてもこの点は同じである。ものづくりの基本となる有機合成化学は、多くの分子変換法の提供や有用物質の生産を通じて化学のみならず周辺科学全体に大きな貢献をしてきたが、学問的にも物質科学の基盤技術としても今後のさらなる発展と進化が期待されている。触媒化学の技術は有用物質を経済的かつ環境保全、省資源、省エネルギー的に生産する唯一の論理的方法である。本センターの有機物質合成研究分野および分子触媒研究分野では、新しい分子触媒の開拓を通じて精密化学合成に新たな潮流と高水準な学術的基盤を築くことを目指している。恒久的に重要な新概念触媒を開発するとともに、生命科学や材料科学の

進展と理解に寄与する機能性物質(生理活性物質、光電子機能性材料)の設計・合成・評価を通じて、基礎から応用までを見据えた総合的な物質合成研究を推進している。本稿では、有機物質合成研究分野および分子触媒研究分野で行っている最近の代表的な分子触媒研究について概説する。

廃棄物を出さないアルコールの保護・脱保護^[1]

保護基の化学は、多段階有機合成の戦略策定から実施効率まで大きな影響力をもつ。中でも特に、アルコールの保護・脱保護は有機合成においては不可欠な基本的反応であるが、金属ハロゲン化物などの不要な廃棄物を出さない環境調和型反応の開発が俟たれていた。有機物質合

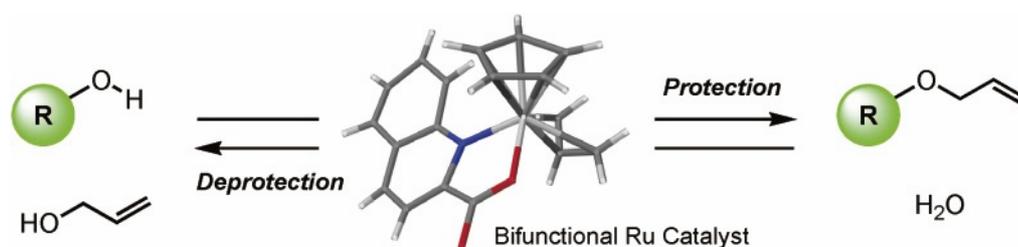


図1 ルテニウム触媒を用いたアルコールのアリル化反応と脱アリル化反応

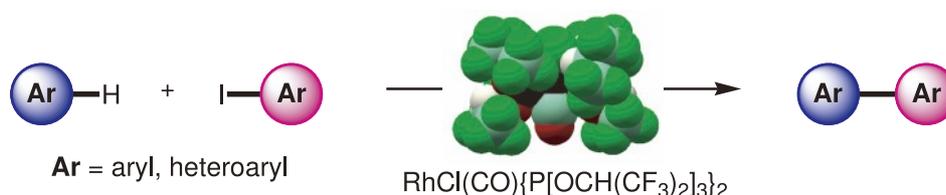


図2 ロジウム触媒を用いた芳香環C-H結合の直接アリール化反応

成研究分野では、数ある保護基の中で単純で高い耐酸性・耐塩基性をもつアリル基に着目し、アルコールの保護・脱保護（アリル化・脱アリル化）を可能にする環境調和型ルテニウム触媒を開発した（図1）。

アリルエーテルの切断反応を取り上げ、これまで当研究分野で独自に提唱していた「ドナー・アクセプター型二官能性触媒」の概念を取り入れた作業仮説のもとに、自動合成装置を用いて遷移金属錯体と配位子を行列的に探索した。その結果、 $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ と2-キノリンカルボン酸の1:1混合触媒系が有効であることを見出した。アルコール系溶媒を用いなければ逆反応を触媒してアルコールを脱水的にアリル化することもできる。基質の一般性も極めて高く、ペプチド、ヌクレオシド等に対しても選択的なアリル化・脱アリル化が可能である。環境問題が顕在化する現在、高い生産性・一般性・選択性と限りなくゼロに近いE-ファクタ（副生成物/目的生成物比）を併せもつ本法への注目度は極めて高い。

炭素-水素結合の触媒的直接変換^[2]

ユビキタスな炭素-水素結合の触媒的直接変換法の開拓は、昨今世界中で精力的に展開されている最重要課題のひとつであるが、その技術水準は未だ発展途上である。

分子触媒研究分野では、最近、芳香環の炭素-水素結合を直接アリール化できる新しいロジウム錯体触媒を開発することに成功した（図2）。すなわち、芳香族化合物と芳香族ヨウ化物を電子求引性ホスファイト $\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ を補助配位子にもつロジウム触媒と炭酸銀の存在下で作用させると、芳香環炭素-水素結合での直接カップリングが進行し対応するビアリール化合物が収率よく得られる。本反応はチオフエン、ピチオフエン、フラン、ピロ

ール、インドールなどのヘテロ芳香族化合物のみならず、ベンゼン誘導体でも進行することが明らかとなった。

材料科学、生命科学、薬剤開発における最も重要な構造単位のひとつであるビアリール骨格を、合成化学的に最も理想的な炭素-水素結合の触媒的直接変換によって構築した意義は明白である。この成果はサイエンス誌で取り上げられるなど注目を集めているが、本研究のもつ本質的意義の氷山の一角を示すに過ぎない。この指導原理を多彩なユビキタス結合の触媒的直接変換に拡張できれば、有機合成の技術的力量も格段に向上し、壮大な可能性が広がると考えている。

参考文献

1. (a) M. Kitamura, S. Tanaka, and M. Yoshimura, *J. Org. Chem.*, 67, 4975-4977 (2002). (b) S. Tanaka, H. Saburi, Y. Ishibashi, and M. Kitamura, *Org. Lett.*, 6, 1873-1875 (2004). (c) H. Saburi, S. Tanaka, and M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 1730-1732 (2005). (d) S. Tanaka, H. Saburi, and M. Kitamura, *Adv. Synth. Catal.*, 348, 375-378 (2006). (e) S. Tanaka, H. Saburi, T. Murase, M. Yoshimura, and M. Kitamura, *J. Org. Chem.*, 71, 4682-4684 (2006).
2. S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, and K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11748-11749 (2006); *Science*, 313, 1364 (2006) (editors' choice).

（伊丹 健一郎）

蛋白質高次構造体を分子基盤とする化学

近年の材料科学の発展に伴い、化学反応を制御するための様々な基盤分子が求められている。本研究では、蛋白質を「精密な化学反応場を提供する分子基盤」としてとらえ、蛋白質の持つ構造的、動的特徴を生かした、金属イオンの関与する様々な化学システムの構築と体系化に取り組んでいる。蛋白質のもつ緻密な機能と構造を化学的に理解することによって、原子レベルからの分子設計が可能となり、従来の合成高分子や、蛋白質の表面化学修飾では実現できない機能をもつ金属イオン/超分子複合体の構築に成功してきた。

1. 蛋白質複合化を利用した非天然錯体の電子伝達制御

蛋白質複合体からなる生体電子伝達システムに組み込まれた非天然金属錯体への円滑な電子伝達が可能であることを実証した (図1a)。既に報告している金属錯体と蛋白質の複合化法を利用し (1-3)、ヘム分解酵素であるヘムオキシゲナーゼ (HO) とシトクロムP450還元酵素 (CPR) 複合体に、様々な鉄 Schiff 塩基錯体を組み込んだところ、電子の通り道に水素結合を導入した場合に CPR から鉄 Schiff 塩基錯体への電子伝達速度の大きな加速が見られた (図1b右)。この結果は、天然に保存された水素結合 (図1b左) を利用することで、電子伝達複合体に存在する非天然金属錯体の活性化に成功した最初の例である。

2. 蛋白質複合体空間中の金属錯体結合の解明と反応制御

次に、pHや熱に非常に安定な球状蛋白質であるフェリチンを用い、その直径8nmの内部空間への様々な金属化合物の導入と反応制御を行ってきた (4)。特に、Rh (nbd) 錯体が複合化したフェリチンの結晶構造解析に成功し、金属錯体が結合する前後の蛋白質構造を比較し、アミノ酸の構造変化と金属錯体の結合が連動していることを見いだした (図2a)。加えて、この複合体を用いたフェニルアセチレンの重合反応では、フェリチン内部空間へのモノマー取り込み量が規制され、分子量が制御される結果が得られている (図2b)。これらは、金属錯体への配位によって生じるアミノ酸側鎖の動的変化をとらえた初めての例であり、バイオミネラリゼーションを利用した金属材料作成を目指す蛋白質の研究に基礎的知見を与えるものである。

3. 生体ナノマシン「バクテリオファージT4」を用いた機能分子作成

バクテリオファージT4は50種類以上もの部品蛋白質から構成されている生体ナノマシンである。これらの部品蛋

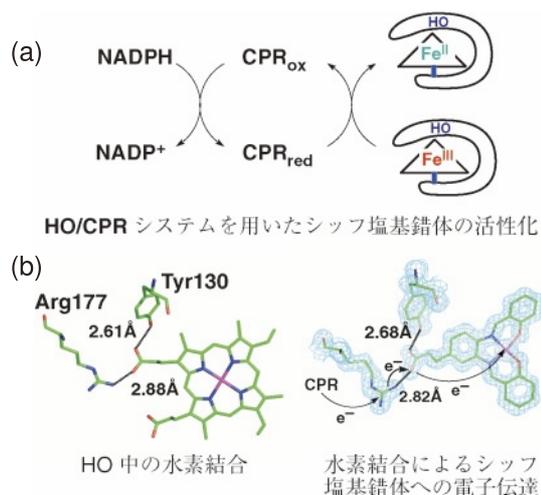


図1. 電子伝達サイクル(a)と活性中心構造(b)

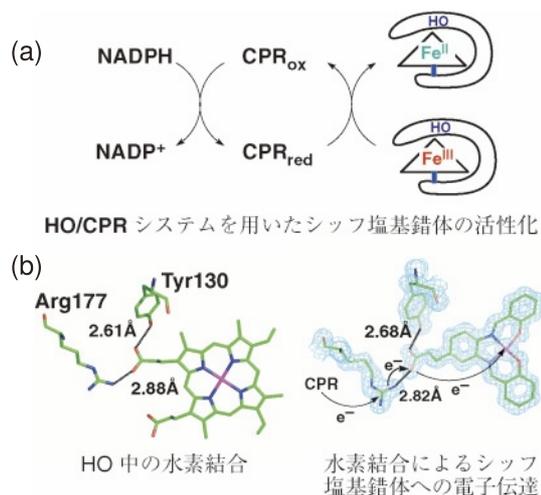


図2. 球状蛋白質フェリチン内部でのRhイオン結合に伴う構造変化(a)とRhoフェリチン複合体を用いたフェニルアセチレンの重合反応(b)

白質には、化学合成することが困難であり、かつ分子ブロックとして汎用性が高い精密な高次構造体も存在する。例えば、チューブ構造体である、バクテリオファージT4 gene product 5 (gp5) 三量体は、自発的に複合化し、直径2.6nm、長さ14nmのチューブを形成する (図3a)。さらに、gp5の3量体の上端には、別途合成されるgp27が3つ自己集合して外径8nm、高さ5nmのトーチとなり、T4ファージベースプレート部位に組み込まれる。そこで、この (gp27-gp5)₃の高次構造体の三次元空間制御に焦点を絞る、金ナノ微粒子への結合を利用したgp5ナノチューブのテトラポッド集積体の合成や (5)、gp5とgp27の複

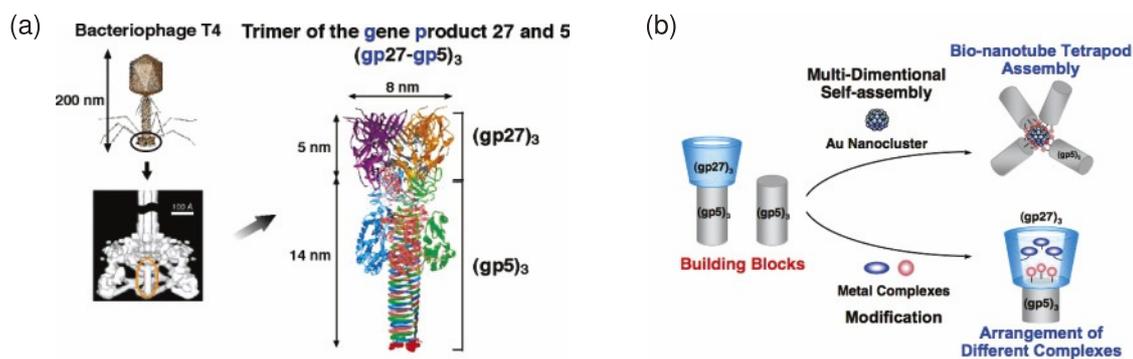


図3. バクテリオファージT4部品蛋白質構造(a)と機能分子作製法(b)

合化を利用した金属錯体の反応制御等の新しい機能分子作成法を進めている (図3b)。

これらの結果は、蛋白質の基盤分子としての有用性を示すばかりではなく、化学合成困難な高分子構造体の作成技術として、電子、バイオ産業へインパクトのある技術を提供できるものと考えられる。

- (1) T. Ueno et al. *J. Organomet. Chem.* 692, 142 (2007)
- (2) T. Ueno et al. *Pro. Natl. Acad. Sci. USA.* 103, 9416 (2006)
- (3) T. Ueno et al. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6556 (2005)
- (4) T. Ueno et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1005 (2004)
- (5) T. Ueno et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4508 (2006)

(上野 隆史)

スタッフリスト

センター長	教授	巽 和行 (2474)	i45100a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp
特別顧問	特別教授	野依 良治	
有機物質合成研究分野	教授	北村 雅人 (2957)	kitamura@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	助手	北 将樹 (2479)	mkita@org.chem.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	シエンダージェ, デイパック (2960)	sendage@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	田中 慎二 (2960)	tanaka@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
無機物質合成研究分野	教授	巽 和行 (2474)	i45100a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp
	助教授	高木 秀夫 (5473)	htakagi@chem4.chem.nagoya-u.ac.jp
物質機能研究分野	教授	阿波賀邦夫 (2487)	awaga@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助手	松本 正和 (3656)	matto@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助手	菅井 俊樹 (2477)	sugai@nano.chem.nagoya-u.ac.jp
	助手	金井 要 (3657)	kaname@mat.chem.nagoya-u.ac.jp
生命物質研究分野	教授	渡辺 芳人 (3049)	p47297a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp
	助教授	吉久 徹 (2950)	tyoshihi@biochem.chem.nagoya-u.ac.jp
	助手	若宮 淳志 (5750)	wakamiya@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	ホオン, チェンユアン (2953)	cyhuang@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	中戸川万智子 (2489)	msakoh@biochem.chem.nagoya-u.ac.jp
分子触媒研究分野	特別教授	野依 良治 (2956)	noyori@chem3.chem.nagoya-u.ac.jp
	助教授	伊丹健一郎 (6098)	itami@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助手	吉村 正宏 (6106)	yoshimura@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
共同研究分野	客員教授	齋藤 軍治 (京都大学理学研究科教授)	
	客員教授	ヴェル, クリストフ (ボッフム大学教授)	
	客員教授	クレマー, ロジャー (ハワイ大学教授)	
	客員教授	クラッデン, キャサリン (クイーンズ大学助教授)	
	客員教授	クレブス, バート (ミュンスター大学教授)	
化学測定機器室	室長, 教授	上村 大輔 (3654)	uemura@chem3.chem.nagoya-u.ac.jp
	助手	久世 雅樹 (3072)	kuse@cic.nagoya-u.ac.jp
	技術職員	前田 裕 (3069)	maeda@cic.nagoya-u.ac.jp
	技術職員	尾山 公一 (3069)	oyama@cic.nagoya-u.ac.jp
	研究支援推進員	永住 周 (3060)	nagazumi@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
国際コーディネーター	特任助教授	フィッシャー, ベルトホルド (6085)	fisher@chem.nagoya-u.ac.jp
国際アドバイザーボード		ベルティニ, イウァノ (フィレンツェ大学教授) グルンツェ, ミカエル (ハイデルベルグ大学教授) ホフマン, ロールド (コーネル大学教授, ノーベル化学賞受賞者) カガン, アンリ, ポリ (パリ南大学教授) シーゲル, ヘルムート (バーゼル大学教授) 辻 篤子 (朝日新聞社論説委員)	
協力教員	教授	篠原 久典 (理学研究科) (2482)	nori@nano.chem.nagoya-u.ac.jp
	教授	遠藤 斗志也 (理学研究科) (2490)	endo@biochem.chem.nagoya-u.ac.jp
	教授	関 一彦 (理学研究科) (4138)	tkmail@cic.nagoya-u.ac.jp
	助教授	大内 幸雄 (理学研究科) (2485)	ohuchi@mat.chem.nagoya-u.ac.jp
	助教授	小谷 明 (理学研究科) (2485)	b42170a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp
センター事務	事務職員	稲田 美華 (5907)	fujii.mika@post.jimu.nagoya-u.ac.jp
	非常勤職員	木原 優子 (5907)	kihara@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤職員	戸谷 真理 (6200)	totani@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤職員	池戸 梨乃 (6200)	ikedo@chem.nagoya-u.ac.jp
	非常勤職員	平松 寛子 (5902)	hiramatsu@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	研究支援推進員	丹菊 園恵 (5908)	tankiku@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
事務支援組織		理学部・理学研究科技術部 理学部・理学研究科事務部	