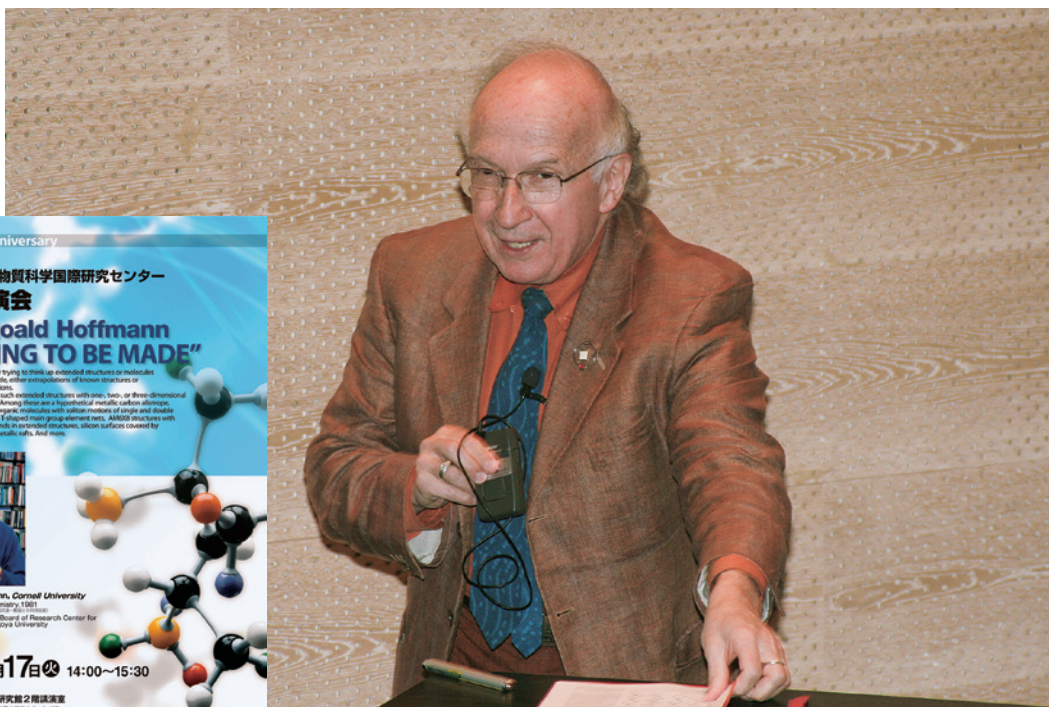




Reports and Communications of RCMS Activities  
Reports and Communications of RCMS Activities  
Reports and Communications of RCMS Activities  
Reports and Communications of RCMS Activities  
Reports and Communications of RCMS Activities

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


平成21年5月  
第10号



10th Anniversary  
RCMS

名古屋大学 物質科学国際研究センター  
**特別講演会**  
**Prof. Roald Hoffmann**  
**"WAITING TO BE MADE"**

There are many reasons for trying to build up extended structures or molecules that have not yet been made, either as specimens of known structures or completely new constructions. In this lecture a number of such extended structures with one-, two-, or three-dimensional periodicity will be shown. Among these are a hypothetical metallic carbon allotrope, organic fullerenes - cage-like molecules with carbon nodes of single and double bonds, some space-filling T-shaped main group element nets, AIBN structures with quadruple metal-metal bonds in extended structures, silicon surfaces covered by two-dimensional organometallic cells. And more.



Prof. Roald Hoffmann, Cornell University  
- Nobel Laureate in Chemistry (1981)  
- Robert A. Welch Foundation Research Fellow  
- International Advisory Board of Research Center for Materials Science, Nagoya University

日時 平成21年 3月17日 14:00~15:30

会場 豊田記念物質科学研究館2階講演室  
名古屋大学豊田記念物質科学研究センター  
〒464-8602名古屋市中種区不老町1-1

連絡先 物質科学国際研究センター事務局 豊田記念物質科学研究館1階 TEL: 052-789-6907

## CONTENTS

関一彦先生のご逝去を悼む.....	2
ロールド ホフマン教授：物質科学国際研究センター特別講演会.....	4
第4回物質合成シンポジウム.....	6
5th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture and the 1st Global COE International Symposium ...	7
第3回若手フォーラム.....	8
第6回ミュンスター大学・名古屋大学共同セミナー.....	9
第2回物質科学フロンティアセミナー.....	10
外国人客員教授紹介.....	11
RCMSセミナー一覧.....	12
ミュ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
特別記事：下村脩先生のノーベル賞受賞.....	22
スタッフリスト.....	24

## 関一彦先生のご逝去を悼む

理学研究科物質理学専攻教授の関一彦先生が、本年6月30日に満60歳の若さで急逝されました。関先生は平成3年に名古屋大学理学部化学科の教授に赴任されて以来、物性化学で赫々たる業績をあげられ、我が国の物理化学分野を先導されてきました。とりわけ、有機物質薄膜や界面の電子状態と機能に関する研究では世界のパイオニアとして活躍され、日本学術振興会の国際交流事業である先端研究拠点事業を、米国やドイツなどと連携して立ち上げられた矢先でした。関先生は、高い見識をもつ真の学者であり、諸事に対して実に真摯な姿勢で対応されてきました。学会活動や学術行政に深く関わられるととも

に、本学物質理学専攻と物質科学国際研究センターの運営に尽力され、また、理学研究科の副研究科長の重責を担われていました。名古屋大学の教育研究における指導者として、今後の活躍を囑望されていた時期に関先生を失ったことは誠に残念なことです。同僚として、その失望感を言葉にあらわすことができません。大変お元気であられた関先生が白血病で突然倒れられ、帰らぬ人となられたことに世の無常を感じます。心からご冥福をお祈りいたします。

(巽 和行)



▲2003年12月17日 名古屋大学東京フォーラムにて



▲2007年11月 お誕生日を研究室にて





▲追悼会にてお別れの言葉を述べる巽センター長



### 関一彦（せき・かずひこ）

東大理学部化学科卒業（1970）。同大理学系研究科化学専攻修了（1975）、理学博士。学振奨励研究員をへて分子研物性化学部門助手（1978-86）。その後広大理学部物性学科助教授（1986）、名大理学部化学科教授（1991）、名大物質科学国際研究センター教授（1998）をへて2005年より名大大学院理学研究科教授。専門は有機固体・薄膜・界面の物性化学。21COE「分子機能の解明と創造」拠点リーダー（2002-2007）、学振先端研究拠点事業「有機エレクトロニクス関連薄膜・界面の電子構造と電子過程」日本側コーディネーター（2007-2008）などを務める。2008年6月30日ご逝去。享年60歳。

# 物質科学国際研究センター 特別講演会

Prof. Roald Hoffmann

*“Waiting to be Made”*

平成21年3月17日（火）

名古屋大学物質科学国際研究センターの創設10周年の節目に、センターと大学間連携事業による特別講演会が開催され、米国コーネル大学のロールド・ホフマン教授に“Waiting to be Made”というタイトルでご講演いただきました。

ホフマン教授は理論化学の立場から、有機化学や無機化学の幅広い分野におよぶ数多くの功績をあげられています。1963年には理論計算の重要な手法である拡張ヒュッケル法を発表し、計算化学の発展に大きな貢献をされました。また1965年にウッドワード教授とともに発表したウッドワード・ホフマン則では、分子軌道の対称性の概念に基づいて、実際の化学反応の立体選択性をみごとに説明し、この功績が高く評価され、福井謙一教授とともに

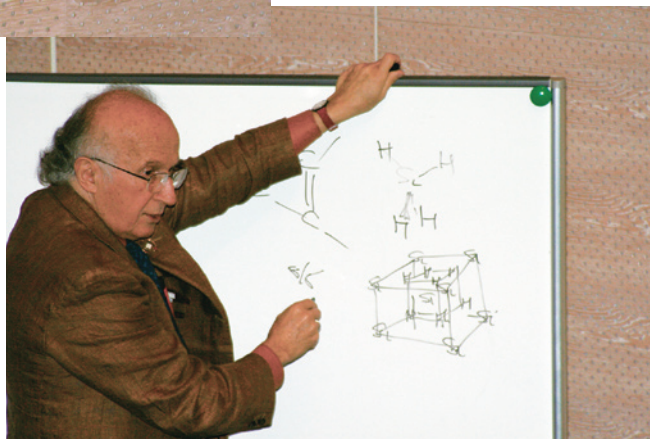
に1981年にノーベル化学賞を受賞しておられます。

今回の特別講演に先立って、ホフマン教授は異教授と共に名古屋大学総長の平野眞一先生を表敬訪問し懇談され、その後センター内のノーベル賞展示室を見学されました。またセンター内の研究室を訪れ、学生や研究員に笑顔で挨拶されるなど、ホフマン教授のあたたかな人柄を感じる事ができました。

講演会では、学生にも十分理解できるようにと、丁寧かつわかりやすい説明をすることに心を砕かれ、芸術家としての一面を持つホフマン先生らしい表現力豊かなトークに、会場を埋めた聴衆一同が引き込まれました。講演後の質疑応答では、ホワイトボードを使いながら熱のこもったやりとりが行われるなど、多くの人々が影響を受ける素晴らしい講演会となりました。



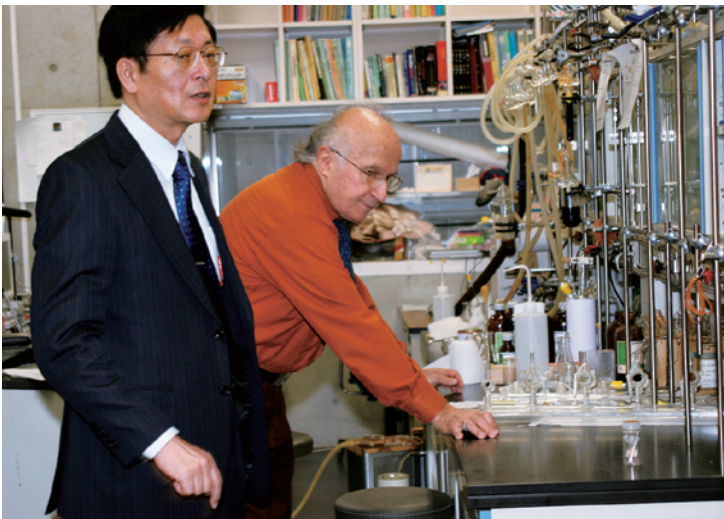
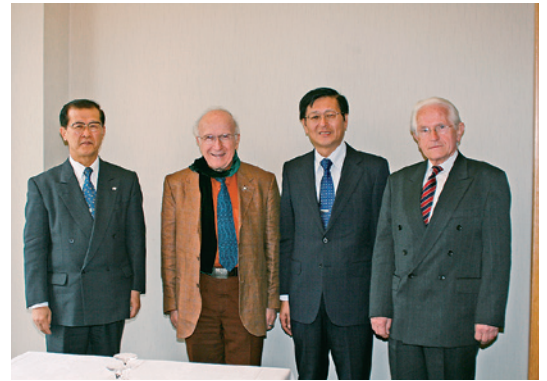
▲講演する Hoffmann 教授







▲平野総長と対面して



▲研究室を訪れて

〈ホフマン教授略歴〉

Prof. Roald Hoffmann  
ロールド ホフマン

1937年7月18日 ポーランド生まれ：アメリカ人  
1958年 コロンビア大学 卒業  
1962年 ハーバード大学にて博士号取得  
1965年より コーネル大学にて教鞭をとる  
現職 コーネル大学化学科 教授

〈主な受賞歴〉

- \* 25以上の名誉博士号  
(平成15年3月 名古屋大学より名誉博士号授与)
- \* アメリカ化学会より唯一人、3つの違う部門からのアメリカ化学会賞を受賞
- \* 1981年 ノーベル化学賞受賞 (福井謙一教授との共同受賞)



▲科学史研究者として知られている川島慶子准教授 (名古屋工業大学) とラボアジェ夫人の研究について会談



## 大学間連携事業・第4回物質合成シンポジウム

平成21年1月23日（金）24日（土）

名古屋大学野依記念物質科学研究館にて

平成20年度の物質合成シンポジウムが、「合成化学とナノ科学の接点」をテーマに、1月23日（金）24日（土）にわたり名古屋大学にて開催された。

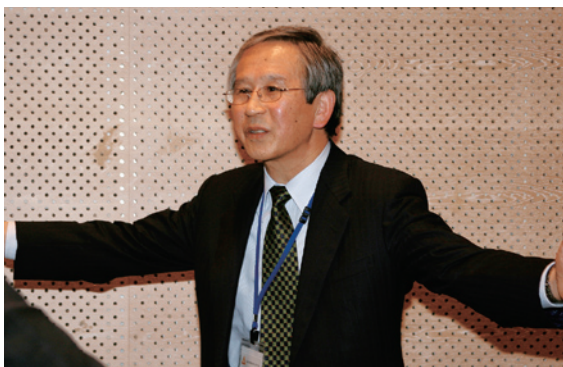
京都大学・名古屋大学・九州大学の代表者各3名ずつによる研究報告に加え、今回の特別講演は、飯島澄男先生（名城大学大学院理工学研究科・名古屋大学特別招聘教授）の「グラフェン構造の動的観察」と題した講演、また春田正毅先生（首都大学東京教授）の「金クラスター触媒によるグリーンケミストリー」と題した講演が行われた。熱心に聞き入る各大学代表の研究報告に対しては、活発な質疑応答が繰り広げられ、特別講演においては、大勢の学生や研究者が名古屋大学内外から参加し、講演会場は座席がなくなり立ち見の参加者もでてくるなど、多くの観衆であふれた。

ポスターも45件の発表があり、ポスターセッション時には、このシンポジウムにオブザーバーとして参加した大学間連携事業の評価委員である、岩村秀先生（日本大学大

学院）、村井眞二先生（JSTイノベーションプラザ大阪 館長）、伊藤健児先生（名古屋大学名誉教授）、新海征二先生（九州大学名誉教授）、および名古屋大学物質科学国際研究センター客員教授である山本嘉則先生（東北大学・原子分子材料科学高等研究機構 機構長）らがポスター発表者に対し、いろいろな質問やアドバイスをする場面がみられ、ポスターセッション会場からも、今回のシンポジウムでは大変大きな結果が得られた2日間であった。

\*各大学からの発表者は次の通りである。

- 〈名古屋大学〉 北村雅人教授、伊丹健一郎教授、松下未知雄准教授
- 〈京都大学〉 島川祐一教授、時任宣博教授、吉田弘幸助教
- 〈九州大学〉 君塚信夫教授、吉澤一成教授、小林元康助教



▲特別講演：春田正毅先生



▲特別講演：飯島澄男先生





## 5th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture and the 1st Global COE International Symposium

2009年1月13日-14日の二日間にわたって、名古屋大学シンポジオンに於いて、名古屋大学ジョイントシンポジウム「第5回平田義正先生追悼記念レクチャー・第1回分子機能の解明と創造に関するグローバルCOE国際シンポジウム」が開催された。本グローバルCOEプログラムとしては今回が初めての全分野を包括する国際会議であり、メンバーからの研究成果の報告とともに、国内外から一流の研究者をお招きして4件の基調講演、3件の招待講演が行われた。

初日は、平野眞一本学総長の挨拶、拠点リーダーの渡辺芳人教授による開会の辞の後、Ian Dance教授（オーストラリア南ウェールズ大学）による基調講演によって幕を開けた。続いて、菊地和也教授（大阪大学）による招待講演と2件の成果報告が行われた。

午後には、第5回平田義正先生追悼記念レクチャーが開催された。山口茂弘教授より本レクチャーシップの趣旨が説明された後、今回のレクチャーシップ受賞者であるScott J. Miller教授（米国エール大学）に対して中西香爾教授（米国コロンビア大学教授、平田先生追悼事業会会長）よりメダルが授与され、Miller教授による記念講演が行われた。さらに、2件の成果報告に続き、Scott E. Denmark教授（米国イリノイ大学）による基調講演が行われた。

2日目には、Kim R. Dunbar教授（米国テキサスA&M大学）による基調講演の後、西川恵子教授（千葉大学）の招待講演および2件の成果報告が行われた。同日午後には、Myongsoo Lee（韓国 延世大学）の招待講演および2件の成果報告が行われ、最後にTimothy P. Lodge教

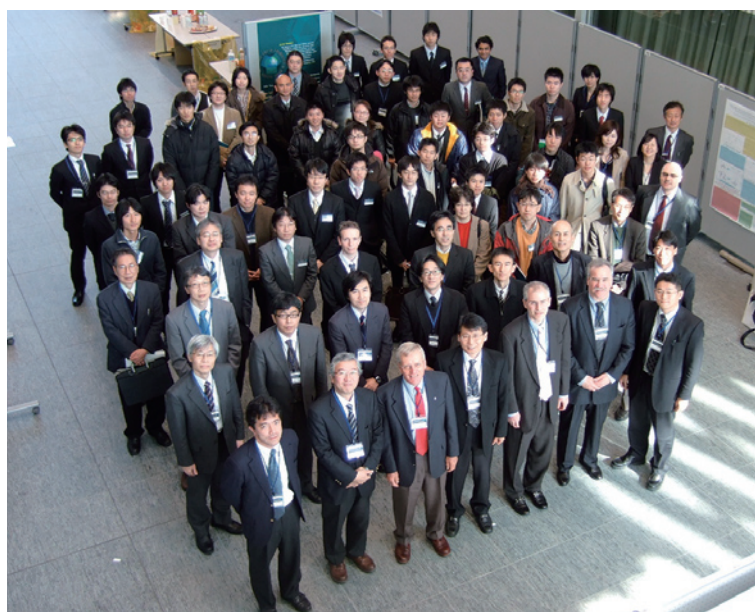
授（米国、ミネソタ大学）の基調講演にて幕を閉じた。

本シンポジウムには、学内外からおよそ300名が参加し、二日間を通じて活発な議論が交わされた。本グローバルCOEプログラムの主題である新規物質機能の創出と生体機能の理解を目指す研究における成果発信の場として、また、国際的な研究ネットワークのハブ拠点形成へ向けて絶好の機会となった。さらに、初日の午後に行われたポスターセッションでは学内外から74件の発表があり、参加学生の間でも活発な議論が行われた。また、同日の夜には、豊田講堂にて懇親会が持たれ、会に出席した研究者から学生まで多数参加し、打ち解けた雰囲気の中、さらに有意義な交流の場となった。中西香爾教授による手品の余興には平野総長、Miller教授、Denmark教授も参加し、会場が一体感に包まれた。

（深澤 愛子）



▲中西香爾教授（左）とScott J. Miller教授（右）



## 大学間連携事業・第3回若手フォーラム

2008年11月21日-22日の二日間にわたって、福岡市の志賀島休暇村に於いて、大学間連携事業若手フォーラムが開催された。本フォーラムは、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、九州大学先導物質科学研究所が連携して推進する「物質合成研究拠点機関連携事業」の中でも、特に若手研究者のための交流会・研究会と位置づけられている。一昨年の京都（第1回）、昨年名古屋（第2回）に続いて今回が第3回目の開催であり、教員・博士研究員あわせて29名の若手研究者に加え、3名のオブザーバーの先生方（成田吉徳先生、吉澤一成先生、巽 和行先生）のご参加を賜り、活発な意見交換がおこなわれた。

進行はセミナー形式で、名古屋大学から5名、京都大

学から3名、九州大学から5名が口頭発表をおこなった。発表内容は、各研究室の研究報告のみならず研究シーズの紹介や本連携事業に関する進捗状況報告など盛り沢山であった。研究分野は多岐にわたり、異分野間の交流としての色が強かったが、いずれの講演にも多くの質問があり活発な意見交換がなされた。また、オブザーバーの先生方からも、研究を推進していくための多くの貴重なアドバイスを頂いた。今回のフォーラムは泊まり込み形式でおこなったこともあり、フリーディスカッションは深夜にまで及び、研究者間の連携と親睦を大いに深める結果となった。現在進行中の連携研究の発展に加えて、新たな連携研究のきっかけとして本フォーラムが機能していることから、大変意義深いフォーラムであったといえる。

（深澤 愛子）





## 第6回ミュンスター大学・名古屋大学共同セミナー

平成20年10月2日・3日、名古屋大学にて第6回日独共同セミナーが開催されました。今回の共同セミナーでは特別テーマとして「日本とヨーロッパの近代化学の歴史」をきっかけ、山本明夫東京工業大学名誉教授を招き“East meets west. On the progress of chemistry and chemical industry in Japan and in the west.”というタイトルでご講演をいただきました。双方の学生、教員の研究発表に加えた新たな試みに、ドイツ人参加者、日本人参加者が興味深く聞き入り、大変充実した共同セミナーとなりました。

今回の開催にあたっては、ドイツDFGから国際事業担当者のMs. Marie-Luise Legelandがミュンスターからの参加者と共に来学し、また日本学術振興会からも村田直樹理事が参加されお言葉を述べられるなど、この日独プ

ログラム名古屋-ミュンスターの期待度の大きさがあらわされました。

今回はミュンスター大学から教員7名、学生7名の総勢14名が来日して、各研究室と研究に関するディスカッションを行う等、セミナー共々大変素晴らしい開催となりました。

先には、第5回ミュンスター大学・名古屋大学共同セミナーが平成20年5月1日・2日ミュンスター大学にて行われ、名古屋からの参加者がミュンスター大学を訪れ、セミナー参加の他に、平成20年度の派遣・研究計画などを打ち合わせる等、綿密な計画のもとで本プログラムは実施されています。

(日独 担当)



▲特別講演：山本明夫先生



▲日本人学生発表：横井紀彦



▲ドイツ人学生発表：Wilhelm Hemme

## 第2回物質科学フロンティアセミナー

2009年3月12および13日の2日間にわたり、物質科学フロンティアセミナーが開催された。このフロンティアセミナーは、名古屋大学G-COE「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」が主催して定期的に開催しており、今回は第2回目にあたる。このセミナーの特徴の一つは、若手教員および大学院学生が中心となって企画および運営を行うことであり、今回もセミナーのテーマの決定、会期の決定・告知から当日の会場運営までを全て若手が中心となって行った。今回、セミナーのテーマとして掲げたのは「ナノ物質科学の最前線:作る、見る、測る」である。ナノレベルで物質を科学するナノ物質科学は、広範な研究領域にまたがっており、そのアプローチもさまざまである。しかし、新規物質を作り出すこと、その構造を原子レベルで観察すること、さらにその物性を精密に測定すること、つまり、「作る、見る、測る」が基本となっていることは論を待たない。このどれが欠けてもナノ物質科学の健全な進展は望めないだろう。今回、テーマに「作る、見る、測る」を含めたのはこのような思いからである。これに対応して、作る、見る、測る、それぞれに一流の成果を挙げておられる先生方を計9名招待して講演をお願い

するとともに、若手講演と題して本学の博士課程の学生3名に研究発表をしていただいた。セミナーが行われた2日間、有機、無機、錯体合成に立脚した新規物質の創製に関する話題から、電子顕微鏡、プローブ顕微鏡を用いた構造観察、さらにはナノレベルでの電気伝導測定、電子・発光デバイスへの応用など非常に幅広い講演を聞くことができた。会議は合計で120名以上の参加者を集め、2日間を通して活発な議論が交わされた。また、初日の夜には、懇親会が80名以上の参加者を得て開催され、お互いに交流を深めるとともにさらなる議論が交わされた。今回のセミナーは、大学院生や若手教員がさまざまな分野の一流の研究成果に触れ、大いに刺激されたということに加えて、学会等で会う機会が少ない異分野の研究者同士が討論する機会を与えることができたという点でも非常に有意義であったと考えられる。実際、この会に出席したことを契機として、新たな共同研究が始まった例も伝え聞いている。今後、このフロンティアセミナーをきっかけとして、さらなる研究の輪が広がることを祈念したい。

(G-COE担当)



▲北浦 良准教授



会場風景▶



## 外国人客員教授紹介

### Prof. Tzi Sum Andy Hor

ツイン・サン・アンディー ホー教授  
(シンガポール国立大学)



滞在期間 平成20年4月2日～平成20年6月13日  
研究テーマ「不斉遷移金属錯体の合成およびその触媒機構解明」

アンディー・ホー教授は1956年に香港でお生まれになりました。渡英して1979年にインペラルカレッジを卒業後、オックスフォード大学大学院にて1983年に博士を取得されました。その後、エール大学にて博士研究員をされ、

1984年にシンガポール国立大学の講師になられました。同大学にて上級講師、準教授になられ、2000年に教授に昇進し、現在に至っております。この間、多くのフェロウシップを取得するとともに、1999年にはロンドン大学からも博士を授与されております。シンガポール大学の副総長や化学科部長、シンガポール国立化学研究所の所長等も勤められ、化学行政にも重要な貢献をされております。「有機金属化学」を専門とされ、とくに立体・電子・軌道的観点から金属錯体の詳細な構造化学的研究をされており、国際的に大変に高く評価されています。先生の滞在期間中、「錯体触媒化学」を共通鍵ワードに、物質科学国際研究センター有機物質合成研究分野で開発しました「水素化」や「脱水的エーテル合成」の機構解明研究を推進するとともに、有機金属化学大学院講義を介しまして化学科の学生への教育にも貢献していただきました。毎週、有機合成化学グループの月例報告会にも参加いただき、無機化学的観点から私どもの研究に多大なる助言をいただきました。温かな人柄から多くの学生が先生をしたって客員教授室の方へも度々、訪れているようでした。帰国前にはご家族も来日され、家族ぐるみでの親密な交流をすることができました。帰国後も電子メール等で連絡をしつつ、機構研究をすすめている状況にあります。

(北村 雅人)

### Neil Robertson 教授 (Senior Lecturer, 現在Reader)

ニール・ロバートソン教授  
(エジンバラ大学化学科、英国)



滞在期間：平成20年4月1日～平成20年6月26日  
研究テーマ「分子性金属錯体の電子物性開拓」

Neil Robertson博士(英国・エジンバラ大学)は、平成20年4月から6月にかけて、物質科学国際研究センター客員准教授として滞在されました。Robertson先生は $\pi$ 共役有機分子や錯体の磁性、導電性、及びそれらを用いた色素増感太陽電池の研究など、多岐にわたる分野で精力的な研究を展開されている研究者です。今回の滞在では、最新の研究に関する講演会のほか、分子性機能物質

に関する話題を中心とした大学院講義を御担当頂くとともに、分子機能化学研究室で週2回行われる研究室セミナーにも欠かさず参加され、熱心なコメントを頂くなど、様々なレベルで研究教育に携わって頂きました。また、滞在中も御自身で金属錯体の合成・物性測定の実験を継続されましたが、実験研究の現場における生のやり取りを経験したことも、学生には貴重な財産となりました。本学以外にも、東京大学や北海道大学において講演や集中講義を行われるなど、名古屋を拠点に国内の研究者との交流も積極的に進められました。

滞在中のディスカッションから、お互いのグループが開発してきた特徴的な分子や実験手法を生かした共同研究がいくつも立ち上がり、そのうちの有機エレクトロニクスに関するプロジェクトが科学技術振興機構の戦略的国際科学技術協力推進事業「日英研究交流」(平成21～23年度)に採択されるなど、帰国された後も協力関係がさらに発展的に継続する予定となっています。今後3年間、学生を含めて毎年数名が相互に短期滞在して研究交流を深める計画で、英国に願っても無い足がかりを得ることが出来ました。Robertson先生御自身も打ち合わせのために毎年来日される予定で、名古屋大学にとっての馴染みの顔の一人となられることと思われま

(松下 未知雄)

## RCMSセミナー

平成20年5月22日 Professor Albert W.M. Lee  
(Hong Kong Baptist University (NTT))  
CaSH, Camphor Sulfonyl Hydrazines as Organocatalysts in Enantioselective Synthesis

平成20年5月28日 Professor Wolfgang Buckel  
(Max Planck Institute for Terrestrial Microbiology)  
Anaerobic Energy Conservation from Amino Acids and its Application to Biotechnology



平成20年6月2日 Professor E. Peter Kündig  
(University of Geneva)  
New Ligands and Transition Metal Catalysts for Asymmetric Synthesis

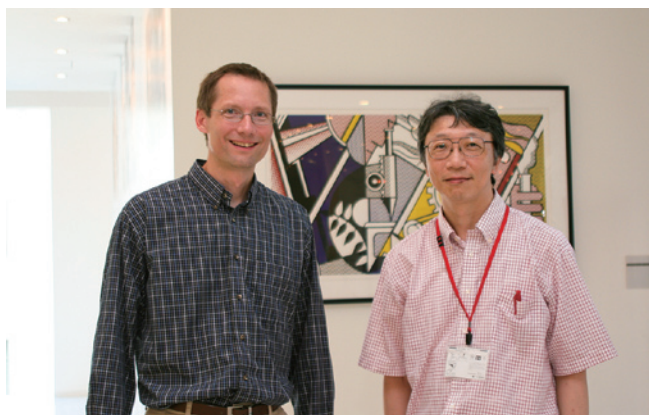
平成20年6月2日 Professor T.S. Andy Hor  
(National University of Singapore)  
Structural Insights of Active Metal Catalysts from New Hybrid Ligands

平成20年6月25日 Dr. Neil Robertson  
(University of Edinburgh)  
New Dyes for Dye-Sensitised Solar Cells

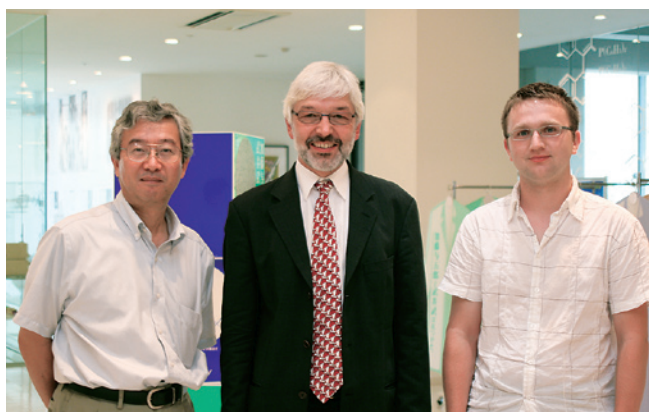


---

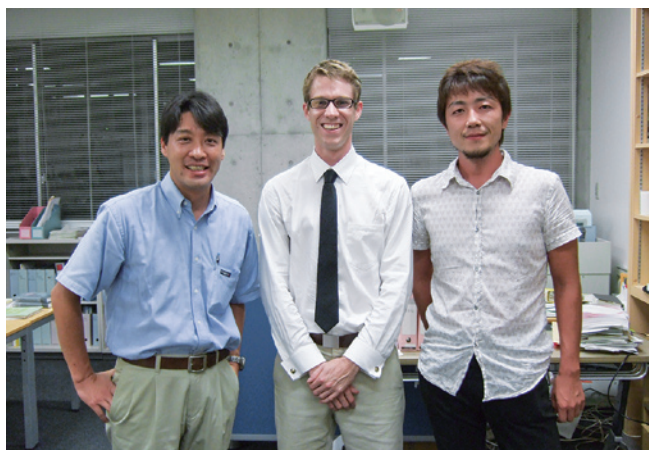
平成20年7月22日 Dr. John A. Schlueter  
(Materials Science Division, Argonne National Laboratory)  
Controlling Structure, Electron Spin and Transport Through Hydrogen Bonds



平成20年7月22日 Professor Peter Comba  
(Universität Heidelberg Anorganisch-Chemisches Institut)  
New pathways of nonheme-iron-catalyzed oxidation processes



平成20年8月29日 Noah Z. Burns  
(Department of Chemistry The Scripps Research Institute Laboratory of Phil S. Baran)  
"Haouamine A: Proof of Absolute Configuration and Further Chemical Insights Gained Through Total Synthesis"



平成20年9月1日 Professor Maria José Calhorda  
(University of Lisbon, Portugal)

Mo(VI)complexes as reducing agents in hydrosilylation and hydrogen activation: a DFT study



平成20年9月3日 Professor Masami Suganuma  
(Research Institute for Clinical Oncology, Saitama Cancer Center)  
Relationship between cancer promoter and carcinogenesis



平成20年9月8日 Professor Martin Kotora  
(Charles University, Czech Republic)  
Synthesis of Estrone Based on Organometallic Reactions





---

平成20年9月17日 Professor Gerhard Erker  
(Universität Münster, Germany)  
Metal-free Catalytic Dihydrogen Activation



平成20年10月6日 Professor William D. Jones  
(Department of Chemistry, University of Rochester, USA)  
Strong C-H and C-C Bond Cleavage Reactions Using Homogeneous Transition Metal Complexes



平成20年11月5日 Professor David B. Berkowitz  
(Department of Chemistry, University of Nebraska, USA)  
Advances at the Interface of Asymmetric Synthesis and Mechanistic Enzymology

平成21年1月27日 Professor Georg Süss-Fink  
(Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Switzerland)  
Water-Soluble Arene Ruthenium Complexes with  
Anti-Cancer Properties

## ミュンスター大学大学院生紹介



### Verena Trepohl

指導教員：Prof. Martin Oestrich

受入教員：伊丹健一郎 教授

滞在期間：平成20年1月8日～平成20年7月31日

研究テーマ：Catalytic Heterofunctionalization of Fullerenes and Electron-Deficient Olefins



### 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20年1月8日～平成20年3月2日

研究テーマ：Site-directed mutagenesis and reconstitution of Azurin with imidazole ligands modified with the heat-reponsive polymer Poly-N-isopropylacrylamide



### Matthias Quick

指導教員：Prof. Bernhard Wunsch

受入教員：伊丹健一郎 教授

滞在期間：平成20年2月1日～平成20年7月31日

研究テーマ：Synthesis of Thienoazepines through Catalytic Dehydrogenative Cyclization



### Christian Wiese

指導教員：Prof. Bernhard Wunsch

受入教員：渡辺芳人 教授

滞在期間：平成20年2月1日～平成20年7月31日

研究テーマ：Cytochrome P450BSbeta as a tool for the synthesis of chiral drugs



### 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20年8月4日～平成20年9月30日

研究テーマ：Synthesis of Boryl-Substituted  $\pi$  Conjugated Systems based on Intramolecular Nucleophilic Substitution





## Gerrit Lübbe

指導教員：Prof. Gerhard Erker

受入教員：巽 和行 教授

滞在期間：平成20年9月23日～平成21年3月31日

研究テーマ：Investigations in the coordination chemistry of Fe/S Clusters and synthesis of Boron Phosphorus Derivatives of [3]Ferrocenophanes as a potential System for Hydrogen Activation



## Philipp Böckmann

指導教員：Prof. Gerhard Erker

受入教員：渡辺芳人 教授

滞在期間：平成20年9月2日～平成21年3月31日

研究テーマ：Coordination of organometallic half-sandwich complexes into the apo-ferritin nanocage



## Kirsten Spannhoff

指導教員：Prof. Gerhard Erker

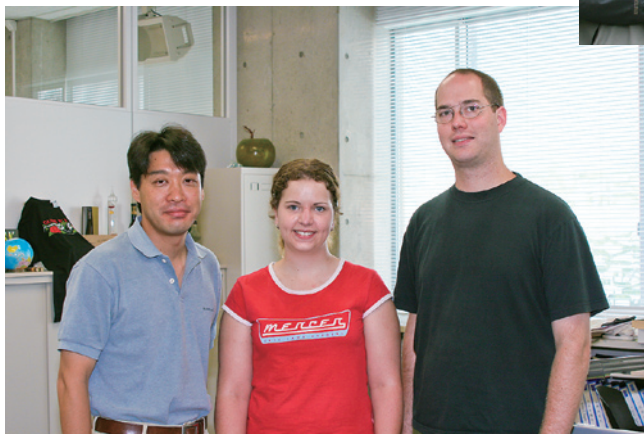
受入教員：巽 和行 教授

滞在期間：平成21年2月1日～平成21年6月5日

研究テーマ：Bis(/N/-arylphosphinimino)acetonitrile-derived complexes of iron and nickel



▲左から Gerrit、Kirsten、Krebs 客員教授



▲左から伊丹教授、Verena、Matthias

## 化学測定機器室レポート

平成20年度も「機器室利用状況」に示しますように化学系の研究室を中心に学内全体で56の研究グループと非常に多くの研究グループに利用していただきました。一年間に、利用登録して頂いている教職員、学生、研究者の皆さんの数は、約500人にのぼります。今後も、より使いやすい利用者の視点に立った機器室の運営を心がけていきたいと思っております。

今年度は、新規に導入した装置はありませんでしたが、H20年度総長裁量経費により、情報管理システムの構築として予約システム及び使用記録用コンピュータの更新と汎用NMRとして非常に需要の高い270MHzのNMR (GSX270) の制御用コンピュータの更新を行いました。以下、設置機種の紹介と利用状況の詳細について報告します。

### [設置機種の紹介]

#### 磁場型質量分析計 (JMS-700, 日本電子社製)

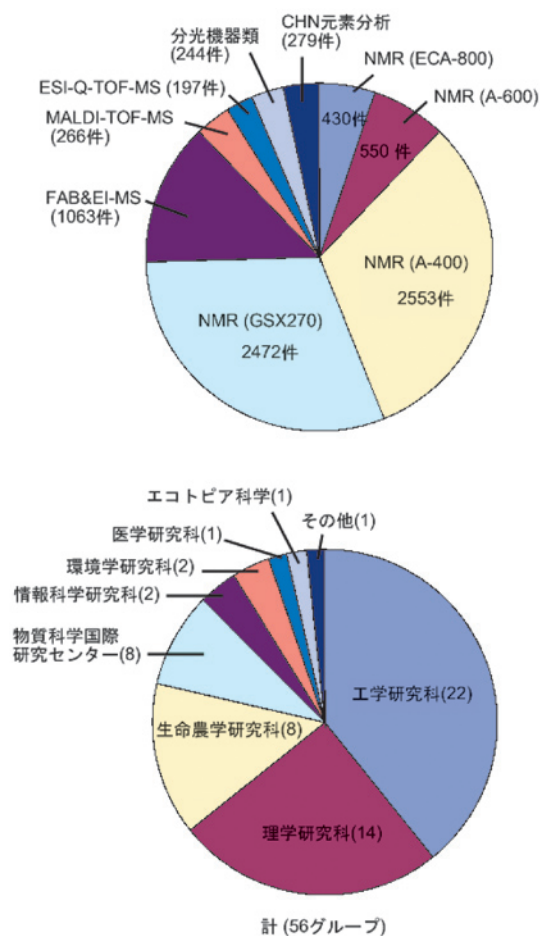
JMS-700は、目的に応じて分解能をワンタッチで変更することが可能で、オートチューニング機能と自動キャリブレーションシステムにより非常に簡単に測定の設定を行うことができるフルコンピュータ制御を特徴とする高分解能質量分析計です。化学測定機器室では、EI (Electron Ionization、電子イオン化) 法と高速中性子にXe原子を使ったFAB (Fast Atom Bombardment、高速原子衝突) 法のイオン化法に対応しています。EI法の測定では、プローブの先端にガラス管を使って試料を導入する直接測定法だけでなく、試料の導入をGCで行うGC-MS測定が可能です。高分解能測定での分子量範囲は、800程度までの測定が可能で、分子量が200から400程度の低分子量低極性分子の測定を最も得意としています。一方、FAB法の測定では、ポジティブモードとネガティブモードの切り換えが可能です。できる限り多くの化合物の測定がカバーできるように様々なマトリックスとNaIなどの添加物を取り揃えています。高分解能測定での分子量範囲は、3,000程度までの測定が可能で、分子量400から600程度の中分子量高極性分子の測定を最も得意としています。



磁場型質量分析装置 (JMS-700)

### [機器室利用状況]

平成20年度 (19年4月 - 20年3月) 1年間の利用状況について以下紹介します。測定機器別測定件数 (上図) 及び部局別利用状況 (下図)。





# 研究紹介

## フラビンを利用した光機能性分子の創製

フラビンは生体内において、FMN、FADなどの補酵素として存在する化合物である。フラビンは酸化還元活性な物質であり、蛍光性の酸化型と無蛍光の還元型が水溶液中において可逆的に変換可能であることが知られている (図1)。筆者は最近、フラビンの特性を利用した光機能性分子の開発を行っており、本稿ではその内の3つのトピックスについてご紹介したい。

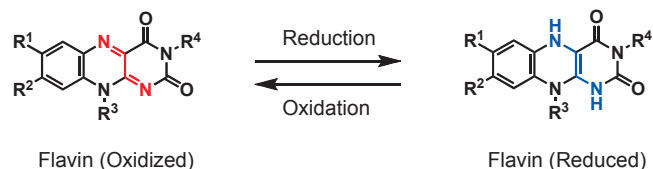


図1 フラビンの酸化還元

### 1. 人工DNA光修復酵素の開発<sup>[1]-[3]</sup>

太陽光に含まれる紫外光は生物の設計図であるDNAに損傷を起こし、損傷を受けたDNAは発癌や細胞死の原因になる。DNAの光損傷の代表例はシクロブタン型チミンダイマー 1 (T[c,s]T) (図2) であるが、藍藻類などの一部の生物は、可視光により光励起されたフラビンを利用した光電子移動反応により1を修復するDNA光修復酵素をもつことが知られている。

筆者らは、光のエネルギーを利用して1を正常な2つのチミン (d(TpT), 2) に修復する人工DNA光修復酵素3aを開発した (図2)。3aは、光増感部位としてフラビンを持ち、基質認識部位として、生理pH条件下で3aと安定な複合体を形成する12員環テトラアミンの亜鉛錯体 (Zn<sup>2+</sup>-cyclen) を持つ。また、フラビンとZn<sup>2+</sup>-cyclenとを連結するスペーサーには、天然の光修復酵素中に多く含まれるトリプトファン残基を導入した。

還元型の3aとT[c,s]Tを含む水溶液に、紫外・可視光 (>280 nm) を照射して、HPLCにより反応を追跡した結果、光照射により還元型フラビンアニオンから1への1電子移動が起こり、シクロブタン環が開裂して、正常なチミン二量体2へ回復することがわかった (図3)。3aを含まない場合および、基質認識部位を持たないriboflavinを加えた場合には、光回復反応はほとんど進行しなかった。また、トリプトファン残基を含まない化合物3bと3aとの比較から、トリプトファン残基は光修復反応自体には関与しないものの、隣接するフラビンの光安定性を高めていることが示唆された。

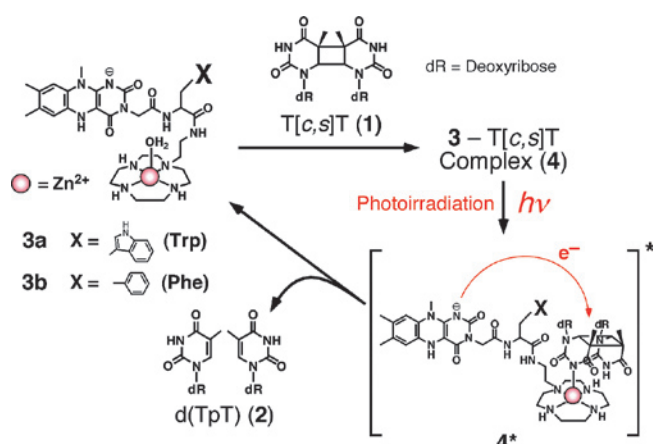


図2 人工DNAフォトリアーゼによるT[c,s]Tの光回復

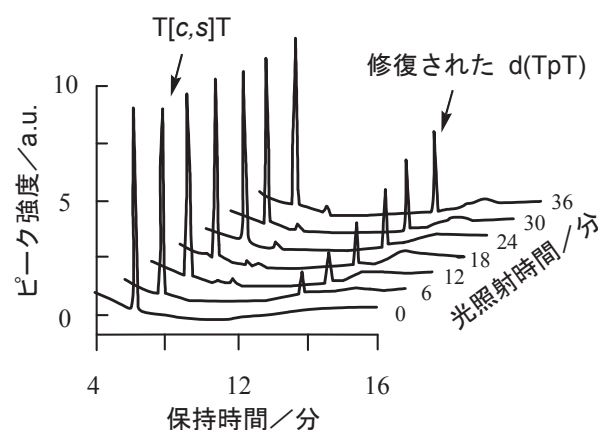


図3 3aを用いたT[c,s]Tの光回復反応のHPLCによる追跡

### 2. 酸化還元電位蛍光センサーの開発<sup>[4]</sup>

筆者らは、フラビンの酸化還元電位が生物の細胞質内の酸化還元電位 ( $E^\circ = -0.28 \sim -0.22$  V vs. SHE at pH 7.0) に近いことに着目し、化合物の蛍光強度変化により細胞内の酸化還元状態の変化を可逆に観測できる分子の開発を目指して、フラビンと蛍光色素BODIPYをプロリンで連結した化合物5を設計・合成した (図4)。5の蛍光

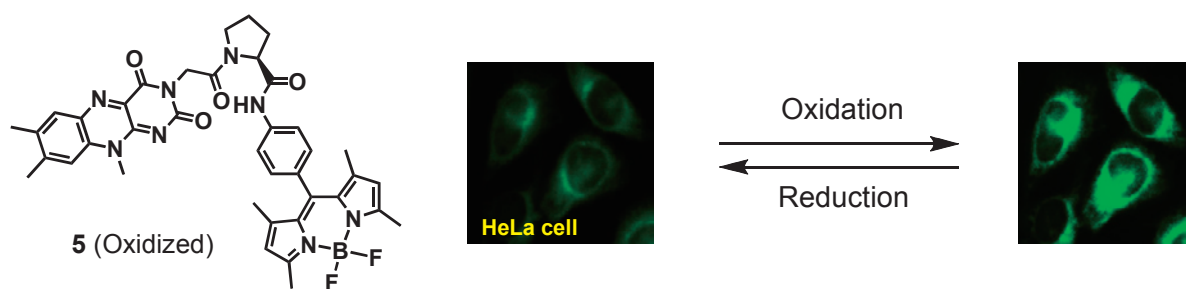


図4 5で染色した細胞の酸化還元状態の変化

強度は、DTTを用いたレドックスバッファー中において酸化還元電位の上昇とともに増大し、5の蛍光強度変化から水溶液の酸化還元電位が測定可能であることが明らかになった。また、5は細胞内に導入可能であり、細胞内の酸化状態に対応して蛍光強度が可逆に変化することがわかった (図4)。

現在までのところ、5による細胞内酸化還元電位の正確な決定には至っていないが、今後、5のフラビン部位の置換基をチューニングすることで、細胞内の微小な酸化還元状態の変化を正確に見積もることができる分子の開発につながると考えている。

### 3. フラビンを利用した超分子ナノ構造体の構築

筆者は現在、フラビンを構成要素として利用した超分子ナノ構造体の構築を行っている。フラビンは天然のDNA中のチミンと同じイミド部位を持つため、イミド部位と相補的な水素結合を形成する化合物を利用すれば、水素結合により会合したフラビン型超分子が構築可能で

ある。内部に分子を取り込むことが可能な空間を有するフラビン型超分子を構築し、その内部空間を利用して分子の化学変換を行うことを考えている。

### 参考文献

- [1] Y. Yamada, S. Aoki, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **11**, 1007-1023 (2006).
- [2] 山田泰之, 青木 伸, *化学と教育*, **55**, 84-87 (2007).
- [3] S. Aoki, Y. Tomiyama, Y. Kageyama, Y. Yamada, M. Shiro, E. Kimura, *Chem. Asian J.*, **4**, 561-573 (2009).
- [4] Y. Yamada, Y. Tomiyama, A. Morita, M. Ikekita, S. Aoki, *ChemBioChem.*, **9**, 853-856 (2008).

上記1, 2の研究は、東京理科大学薬学部青木伸教授のご指導のもと行ったものであり、この場をお借りして感謝申し上げます。

(山田 泰之)

## ロバストな分子触媒プロセスの開発を目指して

触媒反応による有機合成は基礎・応用の両観点から非常に魅力的な研究対象です。プラスチックや医薬品・農薬・機能性分子など身の回りの化学品のみならず、私たち生命を構成する有機物質の多くが触媒反応によって生み出されていることを鑑みれば、触媒が働く仕組みを分子レベルで理解することは、この世界がどのようにして多量・多種の物質を生み出し再構築し続けているのかを理解することにつながります。さらに、これらの知識に基づいてうまく触媒反応を設計できれば、あらゆる科学分野

や産業界から必要とされる新物質を創製し、入手容易な物質を原料として供給することができます。実際、触媒化学の技術は有用物質を生産する上で最も重要な経済性と環境負荷の問題を同時に解決できる唯一の方法論と考えられています。

このような背景から私は金属錯体を基盤とした分子触媒の開発を通じて、新しい分子変換手法の開拓に取り組んでいます。分子触媒とは、明確な構造を持つ分子性の触媒のことを指し、その構成元素と立体構造を合成化学



的に調節することで、触媒活性や反応選択性といった機能を精密に制御できる点が特徴です。多くの研究者達の努力にも関わらず、多様な環境下で高活性かつ高選択的に反応を進行させる分子触媒は少数にとどまっています。私はこうした課題を克服するロバストな分子触媒プロセスの開発を目指しています。

現在は特に水やメタノール、アンモニアなどの小分子を反応剤とする分子変換手法の開拓に焦点を当てて研究を行っています。有機合成反応は結合の組み替えによる分子の変換であることから、これら単純分子の変換機構における発見は学術的に基礎的かつ重要なものとなるはずで、その上、安価で入手容易な小分子を自由自在に活性化して効率的に有機分子へと導入することができれば社会的にインパクトの大きい、価値ある分子変換反応へと発展できると考えています。

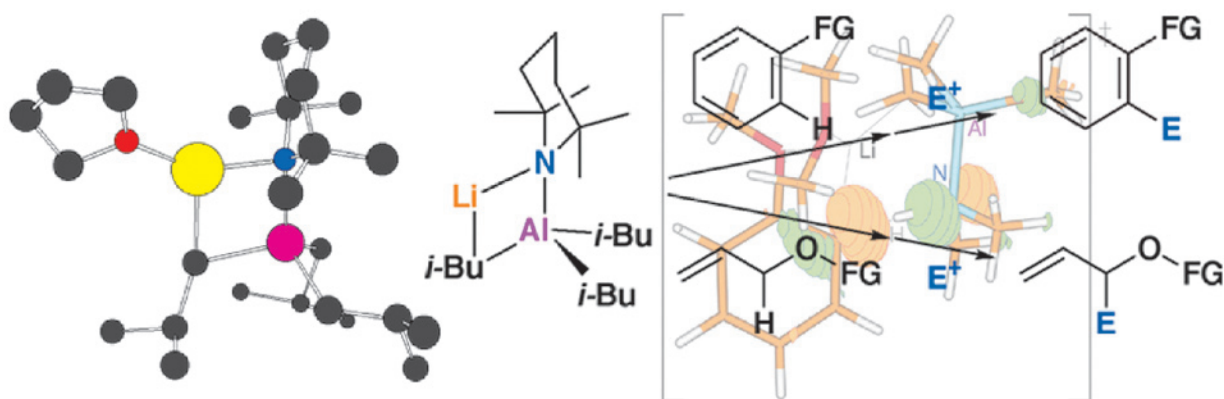
触媒設計ではこれまで行ってきた多核金属錯体<sup>[1]</sup>や強塩基性化合物<sup>[2]</sup>についての研究で用いた実験化学・理論化学・分光学に基づく機能性反応剤の設計手法を応用しています。特に、計算化学を用いた反応の遷移状態解析は、実験化学や分光学だけでは見落としがちな重要な概念を示唆します。例えば、求核性を抑えて塩基性のみ示

すようなリチウムとアルミニウムアミド混合錯体（アルミニウムアート塩基）の反応（図）では、その配位子元素の持つ軌道の広がりや金属のルイス酸の配位飽和度が反応選択性に影響していることが量子化学計算から示されました<sup>[1a, 1c]</sup>。また、二つの銅を持つチロシナーゼのモデル錯体の反応解析では、基底状態では同じように見えるそれぞれの銅イオンが反応の遷移状態では全く異なる性質（ルイス酸と酸化剤）を使い分けて反応を進行させることが示唆されました<sup>[1d]</sup>。こうした知見を活かしてロバストな分子触媒プロセスの開発と研究領域における新発見を目指します。

#### 参考文献：

- [1] (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16193-16200. (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12734-12738. (c) *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1921-1930. (d) *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 595-600.  
 [2] (a) *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1901-1906. (b) *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5267-5274. (c) *Chem. Commun.* **2008**, *32*, 3780-3782.

(中 寛史)



(図) アルミニウムアート塩基の構造とその反応

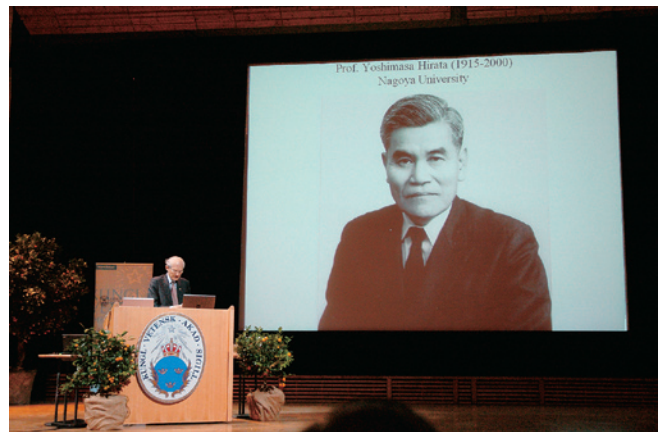
## 特別記事：下村脩先生のノーベル賞受賞

スウェーデン王立科学アカデミーは「The Nobel Prize in Chemistry 2008 “for the discovery and development of the green fluorescent protein, GFP”」を下村脩先生、マーチン・チャルフィー博士、ロジャー・チャン博士の3名に授与した。その原点は下村先生のGFP発見にある。先生は本学理学部化学科第三講座（有機化学）江上不二夫教授（1910-1982）の門戸をたたき、縁があって、平田義正先生（1915-2000）に師事する機会を得た。1955年当時、下村先生27歳、平田先生40歳、中西香爾先生（コロンビア大学名誉教授）30歳、後藤俊夫先生（本学名誉教授・1930-1990）25歳、山田静之先生（本学名誉教授）22歳、岸義人先生（ハーバード大学名誉教授）18歳であった。後に、平田先生が京都から名古屋にお呼びになる野依良治先生（本学特別教授・理化学研究所理事長・2001年ノーベル化学賞受賞）は17歳。パリトキシンの構造を決定される上村大輔先生（本学名誉教授・慶應義塾大学教授）は10歳だ。

平田研でのテーマは「ルシフェリン」の構造決定。ウミホタルの発光の基となる重要な化合物であるが、容易に酸化されてしまう。先進国でも20年以上も不成功に終わっていた難しい研究だ。故後藤先生とともにその難関に果敢と挑み、失敗と徹夜の繰り返しの中で、「水素雰囲気下での抽出法」を工夫し、実験開始わずか10ヶ月後にはその結晶化に成功した。分解分析のために濃塩酸を加えて一晩放置したことが功を奏した。本学図書1080805、博士論文（1959年8月18日受理）の要約に、「……分子式 $C_{21}H_{28}O_2N_6 \cdot 2HCl$ を有することを知った。」「……構造をIXと推定した。」とある。何か漲る力強さを感じた。この大成果を機に、プリンストン大学ジョンソン教授に招聘され、そこでオワンクラゲの発光物質の研究に没頭する。1961年6月から実験をはじめ、その年には極めて重要な物質を単離した。1万匹ほどのクラゲから得た約2ミリグラムの「イクオリン」とその副産物である「GFP」だ。光終わった抽出液を流しに捨てたら、



▲日本大使館にて 左から小林先生、益川先生、下村先生、平野前名大総長



▲ノーベルレクチャーより





また発光したその瞬間、天啓を得たという。海水のカルシウムイオンが発光を引き起こすことがわかり、新抽出法が考案された。「幸運の神様は、常に用意された人にもみ訪れる。」とパスツールの言にあるが、先生はまさにその人だ。1963年から2年間、助教授として本学理学部附属研究施設に勤務後、再渡米し、大規模採取・抽出によって十分な試料を得、発光機構を徹底的に追究した。イクオリンは球状タンパク質で、中心部にセレンテラジンというウミホタルルシフェリンに似た化合物を

含む。カルシウムイオン濃度が高いとその構造が変化し、青く発光する。その光をうけて、GFPは緑色の蛍光を放つ。応用を全く意識することなく「何故かどうしてか」を極めたこの化学は今や、生命科学研究を介して、人類の健康に大いに貢献している。

平田メモリアルレクチャー、名古屋大学レクチャーで先生のご講演を拝聴した。「謙虚」と「ほのぼのさ」のなかに「剛毅木訥」を感じた。若きころの門下生との記念写真のスライドを介して、我が恩師への思いを馳せるとともに、改めて、天然物有機化学の美しさに深く感銘した。ノーベル賞まで50年。長い道のりであるが、プロジェクト開始後、鍵結果をだすまでは1年かかっていない。論文数、特許数、発表力、教育力、社会貢献等々が評価され短期決戦が求められる世知辛い今の時代に、27歳の下村先生がタイムスリップしても、先生の強力な挑戦力、知的好奇心、もって生まれた鋭い感性、そして「師匠との出会い」があれば、やはり感動的な研究をされよう。先生の「基礎研究なくして革新的応用なし。」のお言葉に最大限の敬意を表するとともに、今回の受賞を心よりお祝い申し上げたい。

(北村 雅人)



▲2007年2月6日 野依記念物質科学研究館にて



## 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 教	若宮 淳志	(5750)	wakamiya@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助 教	田中 慎二	(2960)	tanaka@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	プラハン, プラスンカンティ	(2960)	pradhan@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	石橋 佳孝	(2960)	ishibashi@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
	准 教授	高木 秀夫	(5473)	htakagi@chem4.chem.nagoya-u.ac.jp
	助 教	山田 泰之	(2471)	yy@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 教	松本 正和	(3656)	matto@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助 教	宮田 耕充	(2477)	yas-miyata@nano.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
	准 教授	吉久 徹	(2950)	tyoshihi@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	中 寛史	(5904)	h_naka@chem.nagoya-u.ac.jp
共同研究分野 (平成20年度)	客員教授	山本 嘉則 (東北大学大学院理学研究科教授)		
	客員教授	ロバートソン, ニール (エジンバラ大学講師)		
	客員教授	ホー, ツインサンアンディ (シンガポール大学教授)		
化学測定機器室	室長・教授	山口 茂弘	(2291)	yamaguchi@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助 教	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	吉田 滂代	(3060)	yoshida@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
国際アドバイザーボード		ベルティニ, イヴァノ (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)		
		篠原 久典 (理学研究科) (2482)	nori@nano.chem.nagoya-u.ac.jp	
協力教員	教 授	遠藤斗志也 (理学研究科) (2490)	endo@biochem.chem.nagoya-u.ac.jp	
	教 授	伊丹健一郎 (理学研究科) (6098)	itami@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp	
	准 教授	大内 幸雄 (理学研究科) (2485)	ohuchi@mat.chem.nagoya-u.ac.jp	
	准 教授	斎藤 進 (高等研究院) (5945)	susumu@chem.nagoya-u.ac.jp	
	特別招聘教授	飯島 澄男 (6460)	ijimas@nagoya-u.jp	
センター事務	非常勤職員	木原 優子	(5907)	kihara@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤職員	杉本美也子	(5902)	sugimoto@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			