



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20年5月  
第9号



▲ 名誉博士称号授与式にて

## CONTENTS

名古屋大学 名誉博士称号授与式 (ロベルト・フーバー博士) .....	2
Global COE Symposium .....	4
第2回物質合成国際会議 .....	6
第3回物質合成シンポジウム .....	7
大学間連携・第2回若手フォーラム .....	8
平成19年度 大学間連携事業 .....	8
第4回ミュンスター大学・名古屋大学共同セミナー .....	9
第1回物質科学フロンティアセミナー .....	10
RCMSセミナー .....	11
外国人客員教授紹介 .....	12
ミュンスター大学大学院生紹介 .....	14
化学測定機器室レポート .....	16
研究紹介 .....	17
スタッフリスト .....	20

# 名古屋大学 名誉博士称号授与式

## (ロベルト・フーバー博士)

平成20年3月11日(火)、野依記念物質科学研究館において、ドイツ・マックスプランク生物学研究所名誉所長のロベルト・フーバー博士に、名古屋大学名誉博士称号が授与されました。

フーバー博士は、紅色光合成細菌のもつ膜タンパク複合体の三次元構造解析に成功し、光合成機構の解明に革命的な進展をもたらした業績が高く評価され、1988年にノーベル化学賞を受賞されました。本学への招聘は、物質科学国際研究センターとの学术交流の一環としてなされ、フーバー博士の偉大な業績と本学における顕著な教育、学術上の貢献に対し、名古屋大学名誉博士称号を授与する運びとなったものです。

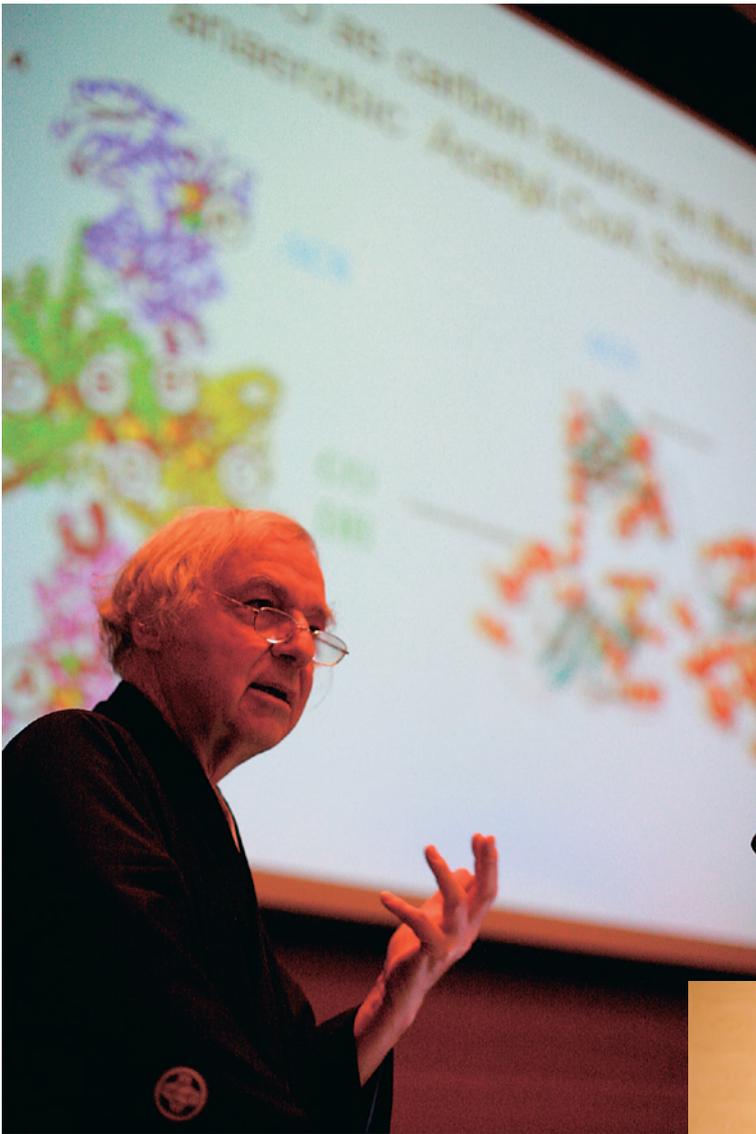
物質科学国際研究センター到着日に、センター7階の特別教授室前にてフーバー博士と野依特別教授の二人のノーベル賞受賞者がお祝いと挨拶を交わす場面がありました。フーバー博士は滞在中、センター2階のノーベル賞展示室なども見学され、野依特別教授がグスタフ国王からメダルを受け取る写真を見られた際には、「私の受賞の年までは、国王との握手は受け取る賞状の下でしていたん

だ。しかし、それではカメラマンから手がよく見えないという事で、握手を賞状の上でするようになったんだよ。」とセンタースタッフの手を取り、その当時の様子を再現するという一幕もありました。受賞の一ヶ月程前に、ノーベル財団から写真を送る様に連絡があった時には、ああノーベル賞かもしれないと思った、という話も懐かしそうにされました。

名誉博士称号授与式当日は、羽織・袴で臨まれたフーバー博士に、同じく正装の名古屋大学の平野眞一総長から名誉博士記と記念品(名古屋大学の名入り木製置き時計と机上置き校旗)が贈呈され、続いて物質科学国際研究センターからも記念品(七宝焼の皿、胡蝶蘭:写真)が送られました。平野総長の式辞に対し、フーバー博士からの本学に対するお礼の言葉があり、それに引き続き、今回の授与式に花を添える三人の大師範の記念琴演奏が披露されました。その後、「Life on Carbon Monoxide」というタイトルで基調講演をされ、平野総長や近藤理学研究科長を始め会場にいたすべての聴衆が、博士の熱のこもった話に魅了された時を過ごしました。

(巽 和行)





### 〈フーバー先生略歴〉

Robert Huber

1937年2月20日ドイツ・ミュンヘン生まれ（70歳）。1960年にミュンヘン工科大学を卒業後、1963年に同大学で博士号を取得。1972年にマックスプランク生物学研究所所長に就任し、1976年からはミュンヘン工科大学教授を兼任。2005年よりマックスプランク生物学研究所名誉所長。シンガポール国立大学、カーディフ大学（英国）の客員教授などを兼任。

受賞歴：ノーベル化学賞、ケイリンメダル（イギリス生化学会）、ライナスポーリングメダル、マックスティシュラー賞（ハーバード大学）他多数



▲記念の琴演奏



▲センター到着時に野依特別教授と

# Global COE Symposium on Dioxygen Activation by Metalloenzymes and Models

平成20年3月20日、21日の二日間にわたって、標記国際会議をグローバルCOE（化学）と物質科学国際研究センターの共催で開催した。この国際会議は、前年7月に発行されたAccounts for Chemical Research誌の特集号「Dioxygen Activation by Metalloenzymes and Models」の執筆者全員を講師とするシンポジウムを開催し、当該分野における日本国内のCOE機関としての名古屋大学をアピールすると共に、同分野の研究者による活発な討議の場を提供することを目指したものであった。約6ヶ月の準備期間ではあったが、18名中17名の執筆者が参加した国際会議となった。なお、当日の講演要旨集としてAcc. Chem. Res誌を参加者に配布した。

Acc. Che. Res.の執筆者による講演であり、その内容は非常に興味深いものであったが、その中でも特に注目すべき講演をいくつか紹介する。

ミネソタ大学のJohn Lipscomb教授は、カテコールジオキシゲナーゼによるカテコールの分解過程を、蛋白質の結晶中で追跡し、これまで30年以上にわたって議論の的であった単寿命中間体の直接観測に初めて成功し、その具体的なデータを発表した。ジョンホプキンス大学の

Keneth Karlin教授は、シトクロームオキシデーゼのモデル錯体による不安定中間体の構造について最新の研究成果を発表した。この課題では、九州大学の成田教授の研究成果も取り入れられており、両者による活発な議論が展開された。ノースウエスタン大学のAmy Rosenzweigは、銅イオンを含むメタンモノオキシゲナーゼの結晶構造解析、同サンプルの酵素活性などに基づき、銅イオンの活性サイト数について議論を行っている。韓国梨花女子大学のNam教授は、鉄ポルフィリンと非ヘム鉄錯体モデルによる高原子価オキソ錯体の構造・反応性の比較を行い、金沢大学の鈴木は、鉄、銅、ニッケル中心によるさまざまな還元状態にある酸素分子の構造決定と反応について発表を行っている。MITのSteve Lippard教授は、鉄イオンが活性中心を構成しているメタンモノオキシゲナーゼの反応機構と、中間体の構造について、モデル系と酵素系の研究結果を比較しながら、詳細な研究成果を発表した。講演者と題目を文末にまとめた。

焦点を絞った今回の国際会議は、出席者にとっても酸素活性化機構について集中して議論を行う場となり、有意義な会議となった。



近年、海外から招聘する研究者に対して、居住地証明書がない場合、航空券や宿泊費などに対する現金支給が20%の課税対象になったことに伴い、米国、英国、フランスなど証明書取得が煩雑、かつ、時間がかかる国の研究者の旅券手配をわれわれが行ったが、スケジュールの確定などに手間取るなど、今後の手続きについていくつか

の反省材料が得られた。最後に、関係者の多大の努力に対して、この機会にお礼をいたします。

平成20年3月20日、21日  
(渡辺 芳人)



<Global COE web site>  
<http://gcoe.chem.nagoya-u.ac.jp/>

#### **Titles and speakers:**

Finding Intermediates in the O<sub>2</sub> Activation Pathways of Non-Heme Iron Oxygenases, J. D. Lipscomb

Non-Heme Fe(IV) Oxo Intermediates-1, Carsten Krebs

Understanding How the Thiolate Sulfur Contributes to the Function of the Non-Heme Iron Enzyme Superoxide Reductase, Julie A. Kovacs,

Dioxygen Activation at Non-Heme Iron: Insights from Rapid Kinetic Studies, Elena V. Rybak-Akimova

High-Valent Iron(IV) Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions, Wonwoo Nam

Reactivity of High-Valent Iron Oxo Species in Enzymes and Synthetic Reagents: A Tale of Many States, Sason Shaik

Reactivities of Oxo and Peroxo Intermediates Studied by Hemoprotein Mutants, Yoshihito Watanabe

Heme Copper/Dioxygen Adduct Formation, Properties, and Reactivity, Kenneth D. Karlin

Structural and Mechanistic Insights into Methane Oxidation by Particulate Methane Monooxygenase,  
Amy C. Rosenzweig

Monooxygenase Activity of Type 3 Copper Proteins, Shinobu Itoh

Mononuclear Cu-O<sub>2</sub> Complexes: Geometries, Spectroscopic Properties, Electronic Structures, and Reactivity,  
William B. Tolman

Ligand Effects on Dioxygen Activation by Copper and Nickel Complexes: Reactivity and Intermediates, Masatatsu Suzuki

O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O Activation by Bi-, Tri-, and Tetranuclear Cu Clusters in Biology, Edward I. Solomon

Dioxygen Activation at Monovalent Nickel, Charles G. Riordan

Corrolazines: New Frontiers in High-Valent Metalloporphyrinoid Stability and Reactivity, David P. Goldberg

Role of Proton-Coupled Electron Transfer in O-O Bond Activation, Daniel G. Nocera

Substrate Trafficking and Dioxygen Activation in Bacterial Multicomponent Monooxygenases, Stephen J. Lippard.

## 第2回物質合成国際会議

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ました。

平成19年8月7日、京都大学百周年時計台記念館国際交流ホールにおいて、第2回物質合成国際会議を開催しました。尾島巖教授（State University of New York at Stony Brook, USA）、Ilan Marek教授（Technion-Israel Institute of Technology, Israel）、Peter Kündig教授（University of Geneva, Switzerland）、横澤勉教授（神

奈川大学）、Nobert Krause教授（Dortmund University, Germany）らに招待講演をして頂き、有機合成化学分野におけるトップランナーの先生方に最新成果を提供して頂きました。本大学間連携メンバーからは、村田靖次郎准教授（京都大学）渡辺芳人教授（名古屋大学）、稲永純二教授（九州大学）が、研究報告を行いました。評価委員の先生方からも沢山の激励のお言葉を頂きました。夕方より行われたポスターセッションとミキサーでは、43件のポスター発表があり、極めて活発な議論が展開されました。これをきっかけに、いくつかの連携研究が開始されたことから、大変意義深い国際会議であったといえます。

（伊丹 健一郎）



### Program

#### Opening Address

Prof. Norihiro Tokitoh (Vice Director, Institute for Chemical Research, Kyoto University)

#### Lecture 1

Prof. Iwao Ojima  
(State University of New York at Stony Brook, USA)  
Rapid Construction of Fused Heterocycles and Carbocycles by Catalytic Cyclizations and Cycloadditions”

#### Lecture 2

Prof. Ilan Marek  
(Technion-Israel Institute of Technology, Israel)  
“New Methods for the Preparation of Enantiomerically Pure all-Carbon Quaternary Stereocenters”

#### Lecture 3

Prof. Yasujiro Murata (Kyoto University)  
“Synthesis and Properties of Endohedral Open-Cage Fullerenes”

#### Lecture 4

Prof. Yoshihito Watanabe (Nagoya University)  
“Construction of Organometalloproteins”

#### Lecture 5

Prof. Peter Kündig (University of Geneva, Switzerland)  
“New Chiral Ligands and New Catalysts for Organic Synthesis”

#### Lecture 6

Prof. Junji Inanaga (Kyushu University)  
“New Approaches toward Dynamic Control of Chirality”

Lecture 7

Prof. Tsutomu Yokozawa (Kanagawa University)  
“Synthesis of Well-Defined pi-Conjugated  
Polymers by Catalyst-Transfer Chain-Growth  
Polymerization”

Lecture 8

Prof. Nobert Krause  
(Dortmund University, Germany)  
“Golden Opportunities in Catalysis”

Poster & Mixer

Closing Remarks

Prof. Fumiuyuki Ozawa (Institute for Chemical  
Research, Kyoto University)



## 第3回物質合成シンポジウム 「物質合成への学際的アプローチ」

平成20年3月15、16日の2日間、九州大学百年講堂に於いて、大学間連携事業主催の第3回物質合成シンポジウムが開催されました。本事業は、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、九州大学先導物質化学研究所が連携して推進しており、本シンポジウムでは各機関から研究成果の報告、ならびに2件の特別

講演が行われました。成果発表は各大学から3名が口頭発表を行い、名古屋大学から齋藤進先生、大内幸雄先生、深澤愛子先生、京都大学からは小澤文幸先生、横尾俊信先生、山本真平先生、九州大学からは成田吉徳先生、山内美穂先生、木戸秋悟先生が講演されました。また連携研究の成果を含む56件のポスター発表も行われました。シンポジウム両日の最後には特別講演が行われ、初日には九州大学・新海征治先生が「多糖 ( $\beta$ -1,3-グルカン) にまつわる有機化学、高分子化学、物理化学、そして生物科学 —偶然の発見から起業まで」という演題で講演をされました。分子認識を利用した興味深い膨大な研究成果を紹介していただくと同時に、それらの研究を応用にまで展開するためには様々な分野の研究者や企業と共同研究を行うことが極めて重要であることを実例をもって説明されました。2日目にはミュンスター大学名誉教授である Bernt Krebs 先生が「Metalloenzymes with Dinuclear Active Sites: Purple Acid Phosphatases and Copper Type-3 Proteins」と題した特別講演を行い、自らの研究と併せて酸化酵素の生物無機化学研究の歩みを紹介されました。いずれの講演も大変興味深く、研究成果への化学的興味のみならず、研究をいかに推進するかという点で非常に示唆に富んだものであり、参加者一同興味深く拝聴させていただきました。

本シンポジウムの参加者総数は100名を超え、講演、ポスター発表、懇親会を通じて積極的な意見交換が行われ、事業推進者間の連携と親睦を深める大変重要な機会となると同時に、さらなる新規連携研究を立ち上げる上で重要な契機となったと思います。

(巽 和行)



## 大学間連携・第2回若手フォーラム

一昨年、関西セミナーハウス（京都）で開催された第1回目に引き続き、平成19年11月2、3日の両日、物質科学国際研究センターで大学間連携・第2回若手フォーラムを開催しました。前回は、メンバーの自己紹介と研究紹介が主な目的でしたが、今回は、発表人数や時間配分に余裕を持たせ、込み入った議論ができるようなプログラム構成とし、メンバー間の共同研究の進捗状況や新しい提案について積極的にディスカッションする場の提供に心がけました。参加人数は九州大学10名、京都大学6名、名古屋大学12名の計28名であり、そのほとんどが、助教と博士研究員であることと、分野が計算化学、有機合成、錯体化学、高分子、材料科学、生体関連化学と多岐にわたるために、それぞれの発表に対して、あらゆる角度から鋭い質問やアドバイスが飛び交う充実したフォーラムとな

りました。また、夕方からの交流会も、現在直面している諸問題や、将来の研究者像等について、異なる立場や状況から様々な意見がゆきかう場となりました。このように、分野も状況も異なる少数の若手研究者が集まり、互いの研究に対して議論する場を設けるのは、通常、非常に困難ですが、この大学間連携を通して実現する事ができました。これからも、定期的開催する事によって、新しい研究者ネットワークを構築し、これまでにない革新的な研究分野を開拓していく足がかりになることを願います。

最後に、あらゆる面でサポートしていただきました、関係部署の諸先生方、ならびに、名古屋大学物質科学国際研究センターの木原優子氏にこの場を借りて感謝申し上げます。

（上野 隆史）



▲若手フォーラムでの一コマ



## 平成19年度 大学間連携事業

第2回物質合成国際会議	平成19年8月7日	（京都大学百周年時計台記念館）
第2回若手フォーラム	平成19年11月2・3日	（名古屋大学野依記念物質科学研究館）
第3回物質合成フォーラム	平成19年11月7日	（京都大学化学研究所）
第4回物質合成フォーラム	平成19年11月17・18日	（自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター）
第5回物質合成フォーラム	平成20年3月11・12日	（名古屋大学野依記念物質科学研究館）
第3回物質合成シンポジウム	平成20年3月15・16日	（九州大学医学部百年講堂）

〈大学間連携事業 web site〉 <http://jointproject-cscri.rcms.nagoya-u.ac.jp>

## 第4回ミュンスター大学・名古屋大学共同セミナー

平成19年9月6・7日、ドイツ・ミュンスター大学にて第4回日独共同セミナーが開催されました。今回は現地ミュンスターに名古屋大学から山本進一副総長が参加され、日本学術振興会からも国際事業部研究協力第二課の丹生久美子課長が参加されました。セミナー前には、ミュンスター大学Prof. Dr. Ursula Nelles学長、Dr. Marianne Ravenstein 副総長を始め、DFGの国際事業部よりDr. Priya Bondre-Beil氏も加わり、日独双方のコーディネーターの巽教授、Erker教授らを交えての懇談の場がもうけられました。

ミュンスター大学は、約4万人の学生が学ぶドイツで3番目に大きな大学です。外国の大学とは約400の協定を結んでおり、留学生の数は約3,800人。工学以外はほぼ全てのコースがありそのレベルも高いとされています。懇談では、双方の大学について、また広く日本とドイツの教育についても活発に意見交換がなされました。

共同セミナーは、今回がミュンスターで開催される2回目となりますが、このセミナーには日本から教員6名と学

生5名が講演者として参加し、また現地に滞在中の名古屋大学の学生がポスター発表者としても参加しました。会場となった大教室にはミュンスター大学の学生が多数つめかけ、それぞれ専門分野の教員の発表に真剣な眼差しを向けていました。発表後の質疑応答では、激しい議論が展開される場面もありましたが、その反面、それぞれの参加者が一つの研究に対する発展的な考えをお互い述べ合い、認め合うなどの場面もみられました。

セミナー後には、ミュンスター大学の学生達が、名古屋から参加した日本人学生達をミュンスターの町に案内するなど、学生間での独自の交流も見受けられました。学生の中には、海外での、そして英語での研究発表が初めての学生もいましたが、ドイツ人学生らのホスピタリティーにふれ、「今度は長期派遣でミュンスターへ来たい」という意欲をみせていました。

今回もこの共同セミナー開催は、日独プログラムをまた大きく一歩前進させて終了いたしました。

(日独 担当)



〈日独共同大学院プログラムweb site〉  
<http://irtg.rcms.nagoya-u.ac.jp/>

## 第1回物質科学フロンティアセミナー

平成20年1月11日（金）、12日（土）、野依記念物質科学研究館の野依記念講演室およびケミストリーギャラリーにおいて、第1回物質科学フロンティアセミナー～精密分子設計に基づく機能創出～が開催されました。本研究会は、名古屋大学グローバルCOEプログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」における若手研究者の教育の一環として開催され、二日間で、200名を越える参加者が集まる盛会となりました。今回は、テーマを「精密分子設計に基づく機能創出」として、分子の構造と機能発現との相関関係に焦点をあてて、有機化学および無機化学を問わず幅広い分野から第一線で活躍している先生方を講師に招きました。また、北村雅人教授（物質科学国際研究センター）のご配慮により、ちょうど来日する予定があった米国Virginia大学のSantos博士にも講演をお願いすることができ、国際的な研究会となりました。

初日は、拠点リーダーの渡辺芳人教授（物質科学国際研究センター）から、本プログラムおよび本セミナーの開催趣旨についての説明があり、本学若手研究者に対する激励の挨拶で開幕しました。続いて、西林仁昭先生（東京大学）、高尾俊郎先生（東工大）、松永茂樹先生（東京大）、

瀧宮和男先生（広島大）による4件の招待講演に加えて、本学博士課程の学生による2件の若手講演が行われました。2日目には、山下誠先生（東京大）、Webster Santos先生（Virginia大）、清野秀岳先生（東京大）、磯野寛之先生（東北大）による4件の講演と1件の若手講演が行われました。また、1日目の午後に開催したポスター発表では、学内外から36件の発表があり、参加学生の間でも活発な議論が交わされました。1日目の夜には、ケミストリーラウンジにて140名の参加者が集う盛大な懇親会が開催されました。懇親会では、学生が招待講演の先生を取り囲んで質問するなど、学生の積極的な姿勢が見られました。また、学生同士でも研究科の枠を越えて交流するいい機会となったようです。

本会でも、これまで21世紀COEプログラムで開催してきた若手研究会の趣旨を引き継いで、座長は学生が行うなど、博士課程の学生が主体となって会を運営しました。各講演では学生からの積極的な質問があり、会は大いに盛り上がりました。

（若宮 淳志）



## RCMS セミナー

平成19年4月18日 Prof. Gerhard Erker  
(University of Münster, Germany)

Metallocenes in Bio-Organometallic Chemistry: Some results from an Emerging Field

平成19年5月8日 Prof. Suning Wang  
(Queen's University, Canada)

Polyfunctional Organoborons and their Metal Complexes: Lewis Acidity, Photophysical Properties and Applications

平成19年5月31日 Prof. Carlo Mealli  
(ICCOM-CNR, Italy)

Experimental and Computational Studies on Molecular Hydrogen Activation on Mononuclear and Binuclear Transition Metal Systems

平成19年7月26日 Prof. David Tanner  
(Technical University of Denmark)

Towards the Total Synthesis of Norzoanthamine

平成19年7月30日 Prof. Bernhard Breit  
(Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Germany)

Probing New Methods and Concepts in Organic Synthesis and Homogeneous Catalysis

平成19年9月13日 Prof. Frank Schreiber  
(University of Tübingen, Germany)

High resolution studies of organic adsorbates on metal crystals: Molecular distortions and their implications for the electronic structure

平成19年10月11日 Prof. Philipp Güthlich  
(Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany)

In situ spectroscopy on Mars – NASA rovers with Mainz spectrometers find evidence for water

平成19年10月22日 Prof. Ming-Hua Xu  
(Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science)

New Development in Asymmetric Synthesis of Highly Optically Active Amines and Aminoalcohols

平成19年11月7日 Prof. Jean-Pierre Genet  
(Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis-Academic and Industrial Applications

平成19年12月19日 Prof. Bart Jan Ravoo  
(University of Münster, Germany)

Building with molecules: Synthesis of nanoscale systems

平成19年12月21日 Prof. Chao-Jun Li  
(McGill University, Canada)

Our future challenges in Chemistry Synthesis

平成20年2月4日 Prof. Bernt Krebs  
(University of Münster, Germany)

Dinuclear Metalloenzymes and Their Biomimetic Models: Purple Acid Phosphatases and Copper Type-3 Proteins  
Chloroamines: versatile reagents in synthesis

平成20年2月13日 Prof. Bernhard Wünsch  
(University of Münster, Germany)

Monocyclic and bicyclic sigma receptor ligands

平成20年2月13日 Prof. Shyamalava Mazumdar  
(Tata Institute of Fundamental Research, India)

Studies on Cytochrome P450cam: Spectroscopic Aspects

平成20年3月10日 Prof. Eva Rentschler

(Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany)

From proteins to magnets - the interplay of unpaired electrons

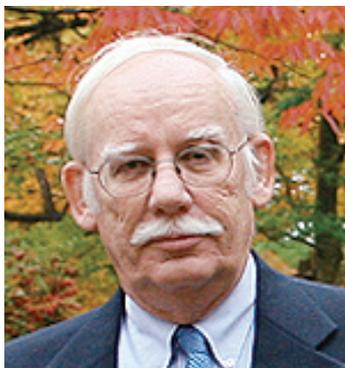
平成20年3月13日 Prof. Frank Glorius  
(University of Münster, Germany)

N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis and Other Reactions.

## 外国人客員教授紹介

### Prof. Roger Earl Cramer

ロジャー・エール・クレマー教授



滞在期間：平成19年9月25日～12月20日  
研究テーマ「遷移金属錯体の構造化学」

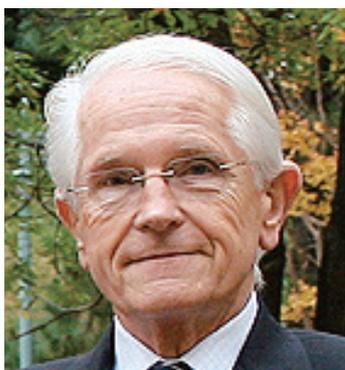
昨年度に引き続き、ロジャー クレマー教授に客員教授として滞在していただく機会を得ました。クレマー教授は1969年に米国イリノイ大学で博士の学位を取得され、ハワイ大学で助教授、準教授を務められた後、1980年には同大学で教授に昇任されました。その後1986年か

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。当センター滞在中は、大学院講義などを通じて大学院教育に貢献していただきました。我々の研究室においては、研究室セミナーなどを通じて多くのアドバイスを頂くと同時に、前年度に引き続いて単結晶X線構造解析の知識を我々にご教授いただき、解析できなかったデータや、解析不十分であった多くの測定データを正しく解析し直していただき、大変助かりました。データの中には、化合物自体の構造が間違っていたものなども見付き、正しくX線構造解析を行うことの重要性を再認識させられました。また解析の際には測定を行った学生を同席させ、X線構造解析の原理から実践にいたるまで、懇切丁寧にご指導いただき、我々の構造解析のスキルアップにご尽力いただきました。同時に、ネイティブスピーカーとして投稿論文の英語を添削していただく他、日々の会話を通じて我々の英語力向上にも多大な貢献をしていただきました。帰国後も時折メールで連絡をとっており、様々な面で引き続き我々の研究を助けていただけるものと思っております。

(松本 剛)

### Prof. Bernt Wolfgang Krebs

バート・ウォルフガング・クレブス教授



滞在期間：平成19年10月16日～平成20年2月15日  
研究テーマ「金属酵素の活性中心と機能」

昨年度に引き続き、バート クレブス教授に客員教授として滞在していただきました。クレブス教授は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、ブルックヘブン国立研究所での博士研究

員を経てゲッティンゲン大学助手、講師を務め、キール大学で助教授、1974年にはビールフェルト大学教授、さらに1977年からはミュンスター大学教授を務めてこられました。退職した現在も、ミュンスター大学はもちろん、専門分野である生物無機化学に関連する学会などにおいて重要な役割を担っておられます。ご滞在中は、無機化学講義を通じて大学院の教育に貢献していただきました。我々の研究室で遂行している金属酵素のモデル錯体研究にも、研究室セミナーや個別のディスカッションを通じて多くのアドバイスをいただき、研究をすすめる大きな推進力となりました。また当センターが推進しているミュンスター大学との共同大学院の研究教育体制について、より実効性のある共同大学院をめざして前年度に引き続き意見交換を行い、相互の大学間の連携をより一層深めることができました。滞在中は学外においても積極的に活動され、名古屋工業大学や金沢大学を訪問され、講演も行いました。今後も緊密な連携を保ち、引き続き大学院の研究教育に貢献していただけるものと確信しております。

(松本 剛)

## Prof. Chao-Jun Li

チャオジュン・リー教授  
(McGill大学化学科、カナダ)



滞在期間：平成19年12月5日～平成20年2月22日  
研究テーマ「炭素-水素結合の触媒的 direct 変換」

Chao-Jun Li 教授 (McGill大学化学科、カナダ) は、平成19年12月から約3ヶ月、物質科学国際研究センター客員教授として滞在されました。Li教授は、有機合成化学をご専門とし、特に水中有機反応、グリーンケミストリー関連化学において極めてインパクトの大きな仕事を展開されています。2001年の米国大統領表彰 (グリーンケミストリー表彰) に代表される数々の受賞とともに、2007年にはトムソン社の“Fast-Breaking Paper” やアメリカ化学会の“Top 5 Most Current Hot Papers”にも選出

されています。

今回の滞在では、有機化合物の炭素-水素結合を直接的に変換し有用な有機骨格を構築する新しい分子触媒の開発をめざし、物質科学国際研究センターの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。講演会や研究会を通じて、Li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。

本学以外の活動にも積極的に参加して頂きました。例えば、分子科学研究所、北海道大学、東北大学、東京大学、理化学研究所などでご講演して頂きました。また本学化学系が推進するGlobal COE主催の様々な行事にも積極的に参加して頂き、交流を一層深めることができました。とにかく、3ヶ月弱とは思えない程、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)



▲特別研究室の教員・学生から歓迎を受けるLi教授

## ミュンスター大学大学院生紹介



### Florian Eweiner

指導教員：Prof. Gerhard Erker

受入教員：巽 和行 教授

滞在期間：平成19年4月5日～平成19年10月3日

研究テーマ：Synthesis of Heterobimetallic Complexes derived from Half-Sandwich Tungsten Trisulfide



### Wilhelm Hemme

指導教員：Prof. Hellmut Eckert

受入教員：阿波賀邦夫 教授

滞在期間：平成19年5月1日～平成19年10月31日

研究テーマ：Inorganic-organic hybrid systems based on stable free radicals



### Ludger Schmiech

指導教員：Prof. Thomas Hofmann

受入教員：上村大輔 教授

滞在期間：平成19年5月31日～平成19年8月31日

研究テーマ：Identification of bitter taste compounds and polyacetylenic compounds in carrots



### Daniela Keller

指導教員：Prof. Thomas Hofmann

受入教員：上村大輔 教授

滞在期間：平成19年5月31日～平成19年8月31日

研究テーマ：Screening for antagonists of angiotensin II receptor from cocoa beans



### Benedikt Cramer

指導教員：Prof. Hans-Ulrich Humpf

受入教員：上村大輔 教授

滞在期間：平成19年10月2日～平成19年12月31日

研究テーマ：Experimental approach to synthesize stable isotope labeled ochratoxin A



### Verena Trepohl

指導教員：Prof. Martin Oestrich

受入教員：伊丹健一郎 准教授

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 Wünsch

受入教員：伊丹健一郎 准教授

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 Wünsch

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



▲富士登山に挑戦



▲Field tripにて陶芸体験



▲ドイツ DFG から国際部長来学

## 化学測定機器室レポート

平成20年4月に、理学研究科の渡辺芳人教授が、前任の上村大輔教授の退職に伴い、化学測定機器室室長として着任されました。今後も、渡辺室長のもと、ますます充実した機器の管理運営および教育・研究を行っていきたいと考えています。

機器室は、平成16年度に物質科学国際研究センターに配置されて以来4年が経ちましたが、この間に充実した核磁気共鳴装置 (NMR)、質量分析装置、元素分析、種々の分光機器群、情報検索システムのシステムが周知されたことに伴い、名古屋大学のほとんどの部局から利用されるようになりました。昨年度 (H19年度) の実績では、化学系の研究室を中心に、「機器室利用状況」に示すように学内全体で58の研究グループに利用されています。以下、昨年度に新しく導入・更新した機器と利用状況について報告します。

### [設置機器の導入・更新]

#### (i) 質量分析装置の導入

smartbeam搭載MALDI-TOF/TOF型質量分析装置のBruker社製ultraflex IIIを、G-COE (拠点リーダー: 渡辺芳人教授) の協力を得て、新規に導入いたしました。これまでも、化学測定機器室には、窒素レーザー搭載MALDI-TOF型質量分析装置として、PE Biosystems社製のVoyager DE PRO がありましたが、これに比べ圧倒的な性能を誇ります。

smartbeamレーザーは、焦点を10 μmから80 μmの範囲でコンピューター制御可能で、照射は、1-200 Hzの範囲で繰り返し率を調節できるため、非常に高感度かつ高分解能の測定が実現できます。また、PAN™ (panoramic) テクノロジーにより、広範囲において高分解能を実現し、迅速なプレカーサーイオン選択とLIFTテクノロジーにより、瞬時にMS/MS測定が可能となりました。さらに、サンプルを載せたプレートの移動が非常に高速で、測定にストレスを感じることがなくなり、コンピューターがUSB対応になったため、データの持ち出しがより簡単になりました。

#### (ii) 分光機器の制御システム更新

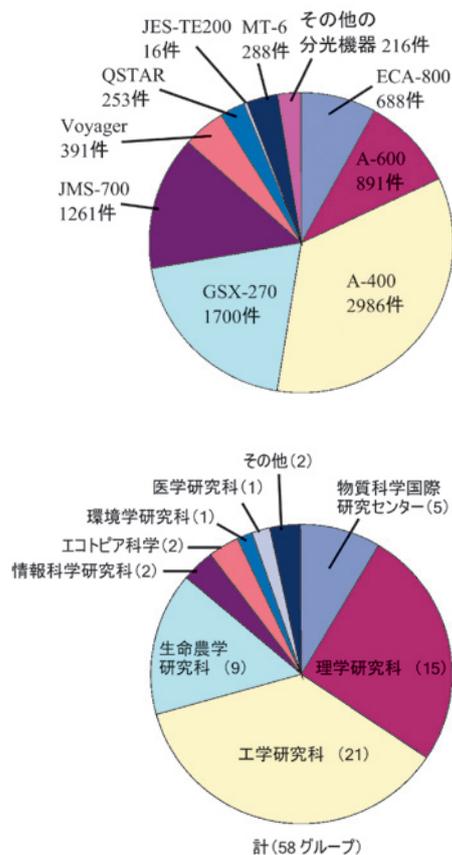
円二色性分散計 (J-720WN (JASCO)) と紫外・可視分光光度計 (V-570 (JASCO)) について、制御コンピューター及びプリンターを更新したため、コンピューターの操作性やデータの持ち出し及び印刷の利便性が向上しました。



MALDI-TOF/TOF型質量分析装置 (ultraflex III)

### [機器室利用状況]

平成19年度 (18年4月-19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

## 表面科学的アプローチによる有機デバイス関連界面の電子構造の解明

すでに実用化されている有機電界発光素子（有機EL素子）をはじめとし、有機電界効果トランジスター（OFET）、有機太陽電池など有機半導体膜を利用した電子デバイスの動作は、必ず電極から有機半導体膜への電荷注入や、有機半導体膜から電極への電荷取り出しを伴う。この事は、有機半導体膜が、まさに電極金属の表面と接する界面（有機／金属界面）における膜構造や、電子構造が、デバイス特性に大きな影響を与える事を示している。これらの微視的な理解は有機デバイスの動作原理の解明だけではなく、デバイスの特性向上や、新規材料への指針を与えるものと考えられる。

そこで、我々は、表面科学的な手法を用いる事によって、有機／金属界面の膜構造、電子構造の解明を行っている。特に、金属表面上に形成される単分子層の有機分子は、金属表面の電子系と相互作用するために、孤立分子の電子構造とは異なる電子構造を持つ場合が多く見受けられる。このような界面特有の電子構造は、その上に積層されてゆく多分子層と電極金属との電子単位接続をも決定するために、我々は、その成因の微視的な理解目指し、研究を進めている。

図1、2に、有機単分子層の構造の研究の例を示した。図1は、安定なn型特性を示すOFET材料である、フッ素化亜鉛フタロシアニンの単分子層を無機半導体であるGeS(001)表面上に成長させた時の基本格子構造を、低速電子線回折、角度分解光電子分光、及び軟X線吸収分光を用いて決定した結果である。[1] フタロシアニン分子はGeS(001)表面の格子と整合性のある格子構造をとる事が分かる。これは、この系において、分子の吸着に分散力が重要な役割を果たしている事を示しており、分散力の利得のために、分子系と基板表面の格子が整合するものと解釈できる。亜鉛フタロシアニン分子も同様の整合性の取れた格子構造を取る事が分かっているが、フッ素化亜鉛フタロシアニンより小さな格子構造を取る事。この事は、フッ素化亜鉛フタロシアニンの分子末端のフッ素による分子間斥力の結果、より安定な大きな格子構造をとると考えられ、

分子設計によって、単分子層構造をコントロールできる可能性を示している。図2に示したのは、有機レーザーデバイスの材料として研究が行われているp-セキシフェニル(p-6P)分子の単分子層をグラファイト基板上に成長させた薄膜のSTMである。先のフタロシアニン分子と異なり、異方性が高い分子構造のために、分子の構成する格子点がグラファイトの格子と整合する事が不可能であるために、非整合な格子構造が実現している。しかし、分散力による吸着エネルギーの利得を得るために、5×1のp-6P分子の超構造がグラファイトの格子と整合性を持つ事が分かった。[2] このように、有機半導体分子の単分子層構造は、基板の格子に強く影響を受けるが、一方で、有機分子間の相互作用が、構造決定の一因となる場合もあり、分子設計によって膜構造制御を行い、一次元分子鎖などの特異な超構造を形成できる可能性を示している。

次に、界面電子構造の研究例を図3に示す。PCBMは可溶性C<sub>60</sub>誘導体であり、バルク有機太陽電池における代表的な電子輸送材料である。太陽電池の陽極界面を想定して、Ag基板上に作成したPCBM薄膜の光電子分光(UPS)-逆光電子分光(IPES)スペクトルを示す。横軸は束縛エネルギーを示し、原点はAg基板のフェルミ準位である。UPS-IPESスペクトルは第一次近似では、試料の一電子状態密度を示す。一番下のスペクトルはAg基板のスペクトルである。4.2 nmのPCBM膜で、2 eV、-1 eVに観測されるピークは、それぞれPCBMのHOMO、LUMOに対応する。0.80 nmのスペクトルは界面電子構造を示しているが、PCBM由来の構造は4.2 nmのものとは異なり、フェルミ準位により近づいている。また、フェルミ準位に強度を有する金属的な状態も形成されている事が分かる。これから、PCBM/Ag界面では、PCBMとAg表面電子との混成相互作用に起因する界面に特有な電子構造が形成されており、PCBM膜からの電子取り出しや、注入と言った現象を支配していると考えられる。

このように、UPS-IPESを使用してフェルミ準位近傍のHOMOやLUMOと言った膜の電気伝導に関与する電子構

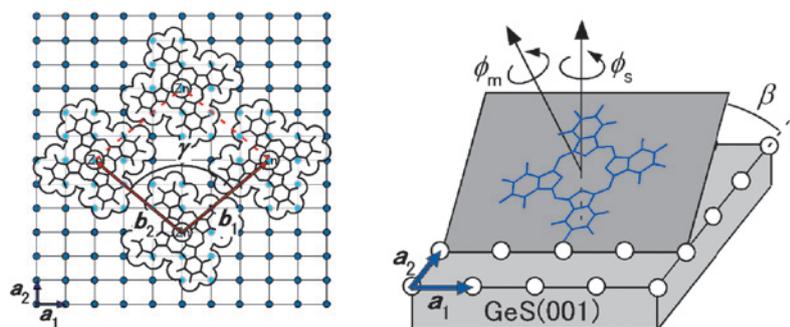


図1. GeS(001) 面上に成長させたフッ素化亜鉛フタロシアニンの膜構造。  
 $a_1 = 0.43$  nm、 $a_2 = 0.364$  nm、 $\gamma = 99.5^\circ$ 、 $\beta = 12.5 \pm 2.5^\circ$ 、 $\phi_m = 20 \pm 1.5^\circ$ 、 $\phi_s = 95 \pm 5^\circ$

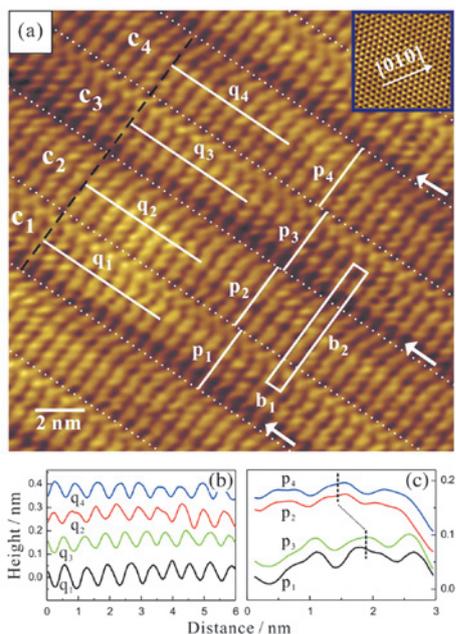


図2. グラファイト表面上に成長させた $\alpha$ -6P単分子層のSTM像。

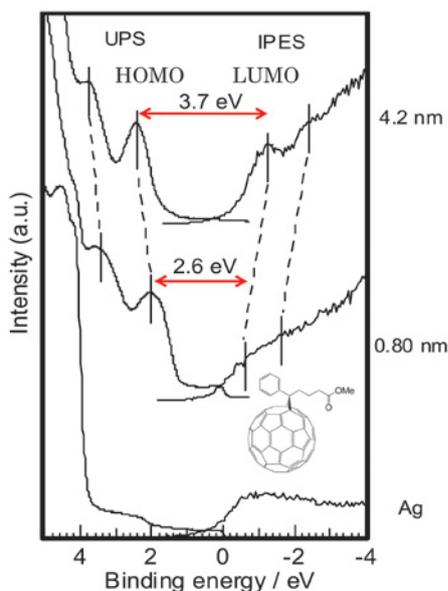


図3. Ag (多結晶) 基板上に成長させたPCBM薄膜のUPS-IPESスペクトルのPCBM膜厚依存性。

造を直接測定する事のできる研究グループは世界的に見ても少なく、我々の強みの一つとなっている。

最後に、より不活性な分子が金属基板上に吸着したときに、金属表面の電子系とどのような相互作用をするのかについての研究例を示す。このような系は物理吸着系と呼ばれ、最も単純な分子吸着のモデルを与えるが、一般の分子の場合にも有用な知見を与える。図4に $n^-$ アルカン (TTC:  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ ) 分子の単分子層をAu(111) 表面上に成長させた時に、Au(111) 表面に存在する二次元表面自由電子系(ショックレー状態) がどのような反応を示すかを観測した結果を示す。(a) に示した $\Gamma$ 点を中心としたショックレー状態の自由電子的なエネルギーバンド分散は、(b) でTTC

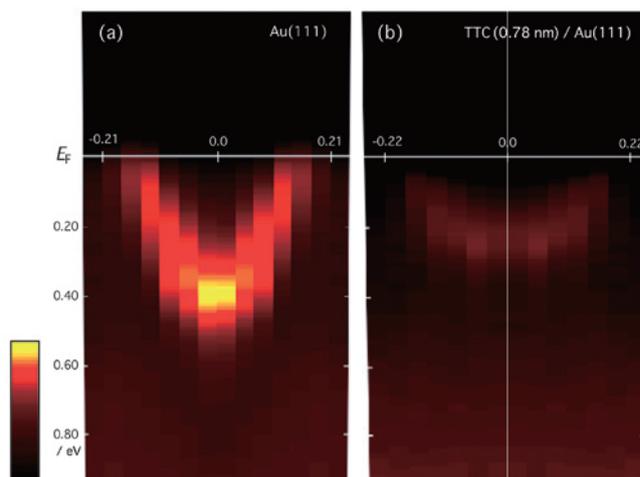


図4. (a) Au(111) 表面の角度分解光電子分光 (ARUPS) によるエネルギーバンド分散、(b) Au(111) 表面上に成長させた TTC単分子層のARUPSによるバンド分散。ショックレー状態の分散が平坦なる事は、分子吸着に伴う表面電子密度の変化は無く、表面電子の有効質量が倍程度に増大している事を示している。

吸着に伴って不安定化し、分散の曲線が平坦に変化している事が分かる。これは、金属表面の二次電子系がTTCの大きなHOMO-LUMOギャップと、Au(111) 面のsp-ギャップの間の井戸に閉じ込められた状態を示している。TTCは9e VものHOMO-LUMOギャップを持つために、表面電子系と電荷移動を伴う相互作用をするとは考えにくく、このような表面電子系の反応は、吸着した分子の波動関数と表面電子の波動関数の重なりから生じるパウリ反発などが、表面電子系の再構成に重要な役割を果たしている事を示している。このような再構成に伴って、Au(111) 表面の真空準位は0.7 eVも変化する事も観測された。この事は、吸着分子が不活性な場合においても、金属表面電子系との相互作用が界面電子構造に影響を及ぼし、両者の電子準位接続決定の大きな決定要因となる事を示している。

我々は、その他にも新規に合成された電子機能性材料の電子構造の決定など、分子設計そのものに指針を与えるための研究、[3] 新規有機半導体デバイスの開発や、真空中におけるデバイス特性評価等の研究も推進している。[4] (金井 要)

#### 参考文献

- [1] E. Kawabe, K. Kanai, K. Seki et al., *Surf. Sci.*, 602 1328 (2008),
- [2] Z. H. Wang, K. Kanai, K. Seki et al., *Thin Solid Films*, 516 (9) 2711 (2008),
- [3] 例えば T. Nishi, K. Kanai, K. Seki et al., *Chem. Phys. Lett.*, 455 213 (2008),
- [4] 例えば S. D. Wang, K. Kanai, K. Seki et al., *Organic Electronics*, 7 457 (2007).

## 水の謎を探る

宇宙から地球を眺めると、そこに見えるのは広大な海、極地の巨大な氷原、そしてその上空を覆う雲、これらすべてが水でできており、むしろ「水球」と呼ぶのがふさわしい。水は地球表面の大部分を覆い、地表の温度を調節し、生命に必要な栄養を溶かしこみ、物質の循環をうながして、血液とも言うべき様々な役割をはたしている。一方、太陽系の他の惑星と見比べると、液体が表面の大部分を覆う惑星はほかにはない。外惑星は水の宝庫だが、ほとんどが凍結している。大半の物質が固体や気体で存在する星では、化学反応が遅いため、生命が生まれたとしてもその進化はとほうもなく遅いだろう。このように水が豊富な環境で、地球上の生命は液体の水を反応媒質として、あるいは輸送媒質、冷却剤、構造物として、その性質を余す所なく利用し尽くしている。私たち自身も水の星に生まれ、水とともに進化し、水に日々身近に接しているので見過しがちだが、水はいろいろな変わった性質をもつ物質である。結晶の密度が低く（氷は水に浮かぶ）、4℃以下に冷却すると膨張しはじめ、分子の大きさのわりに融点が高く、熱容量が大きく、静電気に引きよせられ、非常に多様な結晶構造をとる。こういった性質を、生存競争に勝ち抜くのに利用できるなら、生命は間違いなくその性質を利用してきただろう。だとすれば、水がどのような性質を持つかを知ることは、私たちが生きているしるしを理解する上で欠かせない。

液体の水の中では、水分子は水素結合と呼ばれる柔軟な結合で互いに結びつき、3次元的につながったネットワークを形成している。この結合がなければ、水のような軽い分子は常温ではたちまち揮発し、液体ではいられない。温度が低いほど、水分子は互いに水素結合で強く結びつくが、個々の水分子は4本しか結合を持つことができないので、ぎゅうぎゅうとつまんだ混んだ構造をとるよりも、隙間の大きい構造をとろうとする。このことが、水が4℃以下で膨張しはじめ、また氷が水に浮く原因である。

水の変った性質のほとんどは、実は水分子そのものの性質というよりも、この水素結合ネットワークの「つながり方」=トポロジーに由来している。したがって、水を知ることはネットワークのつながり方やその変化の様子を知ることに他ならない。しかし、実験的手法では今のところ、水素結合の有無までは見えてもネットワークのつながり方まではわからない。そこで、私たちは、分子シミュレーションを行い、コンピュータの中で水の物性を再現し、そこに計算機解析を駆使して、たくさん水分子がからんだ複雑な構造や運動の中に隠された秩序や規則を見つけ出してきた。

例えば、水のネットワークのつながりが次第に変化して氷やメタンハイドレートができる過程、逆に氷が融解して

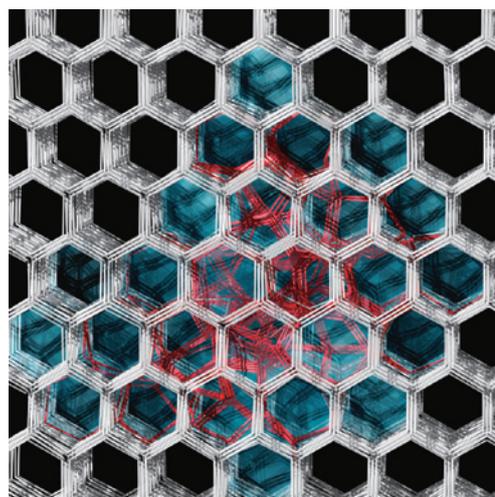


図1. 氷の正六角形の構造の内部に乱れた液滴ができて、融けはじめる瞬間をシミュレーションで捉える。

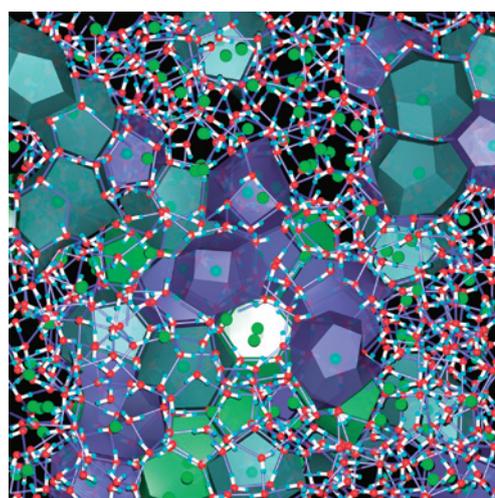


図2. 水に溶けこんだメタン分子（緑色の球）を水分子がかご状にかこんで、メタンハイドレートの結晶ができる瞬間をシミュレーションで再現する。

水に変わる過程、水を過冷却（0℃よりも低温に冷やすこと）すると膨張して物性が急激に変化する過程、水や氷の中の水素イオンが高速に移動する過程、あるいは水が他の物質を溶かし込み、あるいは析出する過程など、水とそれ以外の物質では機構が大きく違い、水に特化した説明が求められる現象を選んで解析を行っている。

このように特殊さが強調される水だが、水と同じようにネットワークを形成する物質（例えばシリコン、シリカガラス）もまた、様々な点で水と共通した性質を持っている。ネットワーク形成性物質に共通な物理を見付け、水の様々な変わった性質に統一的な説明を与えることが私たちの目標である。

（松本 正和）

## 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
	非常勤研究員	ブラハン, 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)
物質機能研究分野	准 教 授	高木 秀夫 (5473)	htakagi@chem4.chem.nagoya-u.ac.jp
	教 授	阿波賀邦夫 (2487)	awaga@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	助 教 助 教	松本 正和 (3656)	matto@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
生命物質研究分野	助 教	金井 要 (3657)	kaname@mat.chem.nagoya-u.ac.jp
	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
	助 教	若宮 淳志 (5750)	wakamiya@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	竹澤 悠典 (2953)	takezawa.yusuke@a.mbox.chem.nagoya-u.ac.jp
	非常勤研究員	キャン チャオ (5750)	qzhao@mbox.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
	准 教 授	伊丹健一郎 (6098)	itami@mbox.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19年度)	客員教授	斎藤 軍治 (京都大学大学院理学研究科教授)	
	客員教授	クレーマー, ロジャー (ハワイ大学教授)	
	客員教授	クレブス, バート (ミュンスター大学教授)	
	客員教授	リー, チャオ ジュン (マックギル大学教授)	
化学測定機器室	室長・教授	渡辺 芳人 (3049)	p47297a@nucc.cc.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 滯代 (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)	
協力教員		辻 篤子 (朝日新聞社論説委員)	
	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)	seki@mat.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
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	吉川 葵 (5902)	yoshikawa@os.rcms.nagoya-u.ac.jp
	非常勤職員	戸谷 真理 (6200)	totani@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	