

## 7-4 生命・錯体分子科学研究領域

国内評価委員会開催日：平成 19 年 7 月 20 日～21 日，8 月 21 日～22 日

委員 山下正廣（東北大学大学院理学研究科，教授）  
西原 寛（東京大学大学院理学系研究科，教授）  
長野哲雄（東京大学大学院薬学系研究科，教授）  
西野武士（日本医科大学大学院医科生物化学分野，教授）

国外評価委員面接日：平成 19 年 9 月 10 日，8 月 21 日

委員 Dan DuBois (Senior Scientist, Pacific Northwest National Laboratory)  
Peter E. Wright (Professor, The Scripps Research Institute)

### 7-4-1 国内委員の評価（錯体分子科学分野）

委員 A

#### (1) 現状の問題

分子科学研究所が設立されてから 30 年以上が経過し，その間に「錯体化学研究所」設立に向けて錯体化学実験施設が開設された。その開設からおよそ 20 年が経過し，「生命・錯体分子科学研究領域」に改組された（あくまで錯体化学分野からの見方である）。分子科学研究所のような直轄研（全国共同利用研）は大学の附置研とも大学の講座制研究室とも違った研究体制と運営ならびに研究テーマ設定が要求される。このような変遷の中で，「生命・錯体分子科学研究領域」が今後どのような方向性を見いだすかを思索，決定する大変重要な時期を迎えている。

分子科学研究所の設立時は 10 年以上にわたって分子科学分野を中心に熱心な議論が古手や若手研究者の区別なく行われた。それは，分子科学研究所を設立した目的に適うものであった。その目的とは，当時の分子科学分野が世界的に，大型の測定装置やコンピューターを必要とする時期に向かいつつあり，それらの機器を各大学でばらばらに購入することは不可能だったため，分子科学のセンターとして分子科学研究所を設立し，そこに最新の大型機器を導入して全国共同利用研として全国の分子科学者が集まり，分子科学分野の研究者の世界トップレベルを維持することであった。更に分子研には化合物を合成し所内の測定研究者に試料を提供することを目的の一部として，関連領域や化学試料室も設置された。設立当時の分子研のスタッフは教授から助手まで錚々たるメンバーであり，身分の違いに関係なく朝早くから夜遅くまでサイエンスに対する熱い議論が毎日行われていた。その当時の助手が現在の日本の分子科学分野だけにとどまらず，化学会全体のリーダーとして活躍しているのを見れば先端のサイエンスを先導していたのは明らかである。また，数年前のノーベル賞受賞に関連する研究の一部が分子研化学試料室や関連領域で行われていたことから当時の高い研究レベルは明らかである。分子科学研究所設立の目的は十分に果たされていたと言える。

事態が変化し始めたのは設立後 20 年弱が経過した頃からであろうか？ その要因には外面的なものと内面的なものがある。外面的なものとして，各大学において大型の機器が購入できるようになり，分子研まで出張してきて測定する必要がなくなったことである。更に「科研費」を初めとして多様・多額な競争資金を個人が獲得できるようになり，その結果，一部の研究者は分子研で共同研究や「研究会」開催の必然性が薄れてきたのが外的要因としてあげられる。

内面的なものとしては，人事制度や運営制度，研究の方向性などの問題があげられる。助教には任期がつき，准教授は教授に昇任できない。よって上のポジションを得るには他の研究機関へ移らなければならないため，研究者の交流を促進する利点があるが，合成化学のような時間のかかる研究に取り組むにはリスクが大きい。また教授も含めて半講座制であるが，合成化学のようなマンパワーが必要な研究テーマは不利である。半講座が良い場合もあり，また

完全講座が良い場合も有るので、研究分野に応じて柔軟に研究室体制を変えられる制度を取り入れるのも一案であろう。また半講座であるにも関わらず、特定の教授に雑用が集中するのを防ぐためにも、マネジメントや広報を専任とする教員を雇用する対策も検討する必要があるだろう。一方、日本の研究・教育機関のなかでは、分子研教員の流動性は群を抜いて高いことは事実であり、そのために日本の殆どの分子科学研究者は何らかの形で分子研にかかわり合いを持っている。その意味で分子研の存在意義は今でも充分大きいし、影響力も大きい。

21世紀に入り、科学技術政策が大きく変わりつつある。例えば科研費のなかで「学術創成研究」がなくなり、「特定領域研究」が「新学術領域研究」へと小規模なものに改変されようとしている。このような中で分子研の存在意義は以下のような意味で重要になると考えられる。一つは「情報の集約と発信」である。直轄研の特徴を生かし情報収集を積極的に行い全国の分子科学研究者へ迅速かつ正確に発信することで分子研の存在意義は重要となる。また、特定領域研究がなくなることにより、分子研研究会の存在意義が増し、岡崎コンファレンスの重要性が増すと考えられる。このような研究会や会議への援助を増やすべきである。また、これまで特定研究により中小規模の大学の研究者は大いに助けられていたが、この機会が極端に減る可能性があり、全国大学共同利用機関としての分子研の役割は再び大きくなることから共同研究制度の充実と拡充が期待される。さらに、科学技術政策の中で「ナノ」、「バイオ」、「情報」、「環境」の重要性が強調されているが、教員の高い流動性から分子研では、この分野の研究組織の先取りは大学に比してはるかに容易であることから、積極的な対応により、21世紀にふさわしい分子研への変革が期待される。

このような過程の中で、「錯体化学実験施設」は当初は独立した「錯体化学研究所」設立に向けての準備段階として分子研内に施設として発足したが、「独立研究所」の可能性は皆無となり、「生命・錯体分子科学研究領域」に改組された。共同利用研の存在の正否はその分野のすそ野がどれだけ大きいか、かつそのすそ野の研究者たちのサポートがどれだけ得られるかに懸かっている。その意味で、全国の錯体化学者を巻き込んだ議論を、分子研がマネジメントの中核を担い、全国の広範な錯体化学者の組織である「錯体化学会」を核として進めることが重要である。これらの問題を解決するには、第一に「生命・錯体分子科学研究領域」が世界をリードする研究をすることである。この問題は、研究所にふさわしい研究テーマを行うことのできる研究者を集める人事を行うことで、ある程度の解決は可能である。第2番目としては全国の錯体化学者が共同利用研として分子研をどれだけ利用するかである。この問題も、現在、大学の運営費交付金は極端に減額されており、特に、中小規模の大学では科研費などの外部資金がなければ全く研究できない状況にある。このような状況から、分子研での共同研究や施設利用などを行うことで、大きく研究が発展することが期待できる大学の研究者を分子研の客員教授・客員准教授として採用し、それ相当の研究費を支給し、共同研究を行うことができれば、大学の苦しい研究資金状況も大幅に解決可能である。さらに共同実験のために分子研に同行した学生、大学院生が、分子研および総研大をよく理解する機会を与え、結果的に分子研の求心力を生み、錯体化学の全体の活性化に繋がると考えられる。このように、共同研究制度を質・量ともに、より充実させ財政的なサポートを全国の錯体化学者を分子研に集める努力をすることが必要である。

以上、述べたことは独断と偏見による部分も多いと思われるが今こそ、総点検をして21世紀の分子科学、錯体化学をリードするような研究所の展開に向けて日本中の分子科学者や錯体化学者を総動員して議論をすることが重要である。

## (2) 個別評価

今回、面接を行った、田中グループ、魚住グループ、川口グループ、永田グループ、櫻井グループのいずれも少人数の研究グループながらすべて平均値以上の研究成果をあげている。しかし、世界でトップかといわれればそれぞれ

課題が残されている。共通しているのは、もう少しグループが大きければもっと色々な方向の研究のテーマとアプローチが可能となり、大きな発展が期待されることである。総研大生を集めることや、博士研究員（PD）を増やすことなどの方法が考えられる。最低、10名の研究メンバーは必要である。また、共通的なキーワードとして、「触媒」や「エネルギー問題」があげられるがこれでグループ間の共同研究はできないか？ 共同研究ができれば「触媒」や「エネルギー問題」をキーワードとして世界的に「生命・錯体分子科学研究領域」のカラーが強調できるのではないか？

#### 田中グループ

炭酸ガス還元錯体触媒開発のために Ru - カテコール錯体に焦点を絞ってかなり良い成果が上がっている。他の金属、例えばイリジウムなどや他の有機配位子ではどうかなど研究の方向性は考えられるが、小グループのためにターゲットを絞らざるを得ない。研究体制の充実が課題である。

#### 川口グループ

多座フェノール配位子を持つ金属錯体を用いた小分子の活性化について大変素晴らしい成果が上がっておりつつある。早急に論文を作成し、良いジャーナルに外部発表をすべきである。

#### 魚住グループ

水中における不均一触媒、ナノ金属粒子の触媒、不斉触媒など、グリーンケミストリーを目指した研究が着実に行われている。共同研究における Lab-on-chip も将来性の有る研究テーマである。今後の展開が期待される。

#### 永田グループ

光合成を人工分子で行わせることはエネルギー問題などの観点で興味深い。そのアプローチとしてポリカルボン酸配位子やデンドリマーポルフィリン錯体などを用いた研究の今後の成果が期待される。早急に論文を発表すべきである。

#### 櫻井グループ

バッキーボールの最終目的はフラーレンの全合成と考えられる。世界中で一時期、取り組まれていたがいまだ誰も成功していない。このテーマに集中し世界初の全合成をすることは大変興味ぶかい。金属ナノクラスター触媒を用いた研究は所内での共同研究が上手く進んでおり、今後も追及すべきである。

---

委員 B

#### (1) 全般的な問題

国立大学の法人化、国の研究支援制度の改革に伴って、現在、産官学全ての研究者の状況が急速に変化している。この時期に、30年間、分子科学の中心としての役割を担い、かつ共同利用研として国内外の研究者を支援してきた分子科学研究所は変革の時期にある。その中の「生命・錯体分子科学研究領域」も、その前身である「錯体化学実験施設」が「錯体化学研究所」設立を目指していた経緯と離別し、新しい組織としての役割が求められている。具体的には、大別して二つの役割が考えられる。第一に、最先端の測定、解析、理論に基づく「物理化学」が主流の分子研の中で、合成化学を基盤とするユニークな研究グループの集まりである本研究領域が重要な役割を担っている。なぜ

なら、「物理化学」においても特殊な構造、優れた物性、特異な化学反応性を示す「分子」を対象とすることが不可欠であり、それらの分子を合成することのできる研究者と組むことが必要だからである。逆に、新しい分子や反応を見つければ、積極的に研究所内の解析、測定グループと共同研究をできる状況にある。第二に、「錯体化学」のまとめ役、牽引者としての役割も重大である。これまで錯体化学会の事務局として、日本の錯体研究者のネットワークの基点となり、特に若手を中心とする錯体化学者の集会を数多く開催してきた。それらの実績を踏まえ、これまで以上に拡大する錯体化学の発展のための拠点として様々な施策をリードする立場を築いてほしい。そのために、本研究領域の拡充を求めたい。

しかし、上記の両役割を果たすには、現在の本研究拠点の組織は不十分といわざるを得ない。最大の問題は、いまだに合成化学研究に必須な研究者数が絶対的に不足していることである。それは、単に絶対的な研究パワーの不足のみならず、研究室主宰者（教授、准教授）の事務的な負担（雑用）を過度に増加させる結果も招いている。それらの問題を解決するのは、本研究拠点の自助努力だけでは困難であり、総合的に分子研や総研大の制度・システムを改革する必要があるだろう。1 グループあたりのスタッフ数の増加、内外の共同研究の推進、積極的な外国人大学院生、ポスドクの勧誘、採用などにより、1 グループあたりの研究者数を10名程度までに増やす抜本的対策に取り組むことが切望される。

本領域の5つの研究グループのインタビューを2日にわたり行なったが、いずれのグループも本質的に上記のような研究者数の制限を受けている状況で、可能な最善の研究を行っているとの印象を受けた。すなわち、研究対象を新しい視点のもとに他の研究者と競合しにくい独創性の高いものに設定している。また、分子研内外の研究グループとの共同によって、研究の広がりを目指している。今後は、研究者数の課題をクリアするとともに、各グループの研究をいくつかの共通のキーワード（例えば、「エネルギー」、「環境」、「新反応」、「生体」など）でくくった新領域、融合領域の核としての立場を鮮明に打ち出し、錯体化学の新しい方向性を示す先鋭組織としてアピールされることを期待したい。

## (2) 個別評価

### 田中グループ

従来からライフワークとされている化学エネルギーと電気エネルギーの変換に関して、最近のCRESTの研究プロジェクトで非常に目覚ましい成果を挙げている。二大テーマのアルコールの酸素酸化反応の電気エネルギー系への変換およびCO<sub>2</sub>の光還元は、これまでの独自のアイデアの集大成となる成果が得られつつある。CRESTが終了したので、これらの研究を続けるための研究者数の確保が望まれる。

### 川口グループ

フェノキシド配位子の特性に着目して、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>などの小分子を巧みに活性化する独創性のある金属錯体の合成やユニークな反応の発見に成功している。今後、研究員を増やすことによって、見出した興味深い研究の種の発展が期待される。

### 魚住グループ

高分子錯体触媒の有用性を精力的に追求し、特にその疎水場効果を水中で利用した環境調和型触媒やマイクロチャネルリアクターへの応用展開など多彩なアイデアで、興味深い成果を挙げている。CRESTなどの大型外部資金の獲得などへも力を入れている。

#### 永田グループ

光合成系に焦点をあてた錯体化学を展開している。特に、生体系の構造もまだはっきりと分からない研究のハードルが高い酸素発生中心のモデルとなるマンガンクラスター錯体の合成的なアプローチに果敢にチャレンジしている点が評価される。国際共同研究による生体系の再構成などを積極的に続け、この分野の先端的な成果を挙げることを期待したい。そのためにも、今後、研究員を増やすことが望まれる。

#### 櫻井グループ

フラレーンの部分構造となるバッキーボウルの合成を、巧みな有機合成の組み合わせによって世界で最初に実現し、さらに色々な構造へ展開している点が評価される。そのほかに分子研内での、金属ナノ粒子の触媒反応などの共同研究に積極的にとりこんでおり、持ち前の有機合成のセンスとパワーを十分に発揮にしている。研究員の増加による大きな研究展開を期待する。

### 7-4-2 国内委員の評価（生命分子科学分野）

委員 C

#### (1) 当該研究領域の研究分野での分子研での役割、寄与と位置付け

分子科学研究所は、分子の構造と機能に関する実験的研究並びに理論的研究を行い、さらに分子の科学の研究を推進するために、その中核として全国の研究者の共同利用を目的に大学共同利用機関としての役割をミッションとして担っている。

生命・錯体分子科学研究領域においては、この領域の世界最先端の研究を行うと同時に、分子研・基生研・生理研の三研究所の岡崎共通研究施設である岡崎統合バイオサイエンスセンターに所属する教員もあり、学際領域にまたがる新しいバイオサイエンスを切り開くことが求められている。

このようなミッションに基づいて研究を遂行している下記の5グループから研究成果の報告を受けた。

総合的評価として、いずれも極めて質の高い研究をおこなっており、この分野での先端的研究に位置付けられる。学際領域の観点からも研究内容のオリジナリティーは高く、分子研の掲げる壮大なミッションに応えつつある。

惜しむらくは、いずれの研究内容も実験科学であることから、それなりの研究者数が必要であるにもかかわらず、一部のグループは研究者数が少ないため、爆発的に世界を席捲・先導できる迄には至っていないように見える。今後大学院生数の増加もあまり期待できないと予想されることから、この点が今後、生命・錯体分子科学研究領域が抱える課題として大きく顕在化してくるであろう。

なお、大学共同利用機関として生命・錯体分子科学研究領域がどのような役割を果たしたかについては十分には理解できなかった。

#### (2) 当該研究領域の研究内容と各研究グループに対する個別評価

青野グループ：青野グループは気体分子センサータンパク質を研究対象にしているが、分子生物学、分光学、錯体化学などの全く異なる実験手法を駆使して、この興味あるテーマに取り組んでいる。まさに学際研究である。気体分子である酸素、一酸化窒素、一酸化炭素などが転写調節など生体内での新たな役割を果たしていることを明らかにしつつ、その活性発現機構を詳細に分子レベルで解明した成果は特筆に値する。

桑島グループ：タンパク質のフォールディングの分子機構解明が研究テーマである。タンパク質は生命の現象の多

くを担っていることから、極めて大きなそして生命科学において根源的研究課題である。桑島グループはこのような競争が激しく、難しい研究テーマに取り組み、成果をあげている。同グループの報告論文の引用回数からも同グループの研究レベルの高さが窺える。研究の更なる発展も大いに期待できる。

藤井グループ：金属酵素の構造と機能の相関を研究課題としている。このグループは極めて少ない人数で、金属酵素活性部位のモデル錯体の合成と解析、金属酵素の機能改変などの研究に挑んでいる。得られた成果は興味深く、注目できるが、研究内容は人手に頼る要素が大きいと思われるので、更なる展開を図る上からはポストドクあるいは大学院生の確保、更に積極的な共同研究などが求められるであろう。分子研全体でこれを支援する体制も必要と思われる。

宇理須グループ：AFM, IRRAS, Fluorescence microscopy, computer simulation を用いて、リピッドと膜タンパク等あるいはアルツハイマー病との関連で Aβ の aggregation の解析を研究テーマとしている。また、イオンチャネルのバイオセンサーの開発もテーマの一つである。学際的でユニークな研究と思われる。しかしながら、私の専門とは異なるため正確な評価ができないのが残念である。具体的には、例えば新たなパッチクランプのバイオセンサーが開発できた暁には、世界的に見て電気生理学の分野でどれ程重要で汎用性のあるものとなるのか、十分には理解できなかった。成果の論文での発表に評価を委ねたい。

小澤グループ：生体分子の可視化が研究課題である。現在、アメリカ NIH のロードマップにおいても分子イメージングの重要性が唱えられている。生体分子の機能あるいは細胞内動態をリアルタイムで解析することは、細胞内ネットワーク解析などの基礎生命科学においても、また疾病との関わりから応用的生命科学研究においても重要である。この分野で小澤グループは他を圧倒しており、群を抜いている。スプリットタンパク質を用いて蛍光顕微鏡システムによる生体分子の細胞内動態観察は独創的であり、世界を先導していると言える。

### (3) この分野の国内、国外での研究分野としての重要度

上記したように、各グループともに国内外で重要と考えられている研究課題に取り組んでおり、些末で矮小なテーマではない。分野として極めて重要と考えられる。

### (4) この分野の発展はあるか、どのような方向か

この分野の研究は今後益々、*in vivo* 系に近づいて行くであろう。すなわち、酵素から細胞、細胞から生体組織、生体組織から個体 (*in vivo*) に研究に向かっていくことは必定。そして最終的に、酵素、受容体、遺伝子、糖、生理活性小分子などの生体分子の個体での動態を解析し、それらの機能の解析を化学の分子レベルで行うことになる。

### (5) 分子研の当該研究領域は今後どのように進むべきか

分子研の抱える問題は前述したように、少人数の研究員でどの様にして世界のトップを維持していくかであろう。

大学での研究に対する最近の国の政策は、まさに弱肉強食である。競争の資金を増やし、運営交付金を減らす方向にある。そして、実は総額は減っている。それに対して、分子研の研究資金は大学に比べ余裕があるように見える。この資金を総花的に配布するのではなく、研究を絞り込んでそこに研究員も投入してその領域の世界最高峰の研究を構築するのが、分子研の最も良い将来の方向であると思う。

研究所の方針には、卑近な例で恐縮であるが、いわゆる総合デパート方式と専門店（秋葉原）方式があると思う。人も研究費も潤沢にあれば、総合デパート方式で世界一を各領域で勝ち取れるかもしれない。しかしながら、最近では大型資金が、極く一部ではあるが大学にも出るようになってきており、大型資金で購入した装置機器で世界をリー

ドし続けることは至難の技である。分子研が今後とも人的資源が見込まれないのであれば、専門店方式でその分野の専門家を集め、研究分野に近い研究者同士で切磋琢磨することで、その分野の世界最高峰を維持することは可能であるとする。

委員 D

生体分子機能研究部門および生体情報研究部門の全体的な評価と意見

部門の教授 3 名および准教授 2 名のそれぞれの過去 5 年間ほどの論文発表および口頭による研究内容の説明および質疑による全体の評価および印象を報告させていただきます。

今まで分子科学研究所としては、大学にない突出した高度な分析機器や施設を有し、生物、化学、物理の境界領域を『分子科学』という切り口で研究を進め、大学等の研究機関の研究者との共同研究が行われ独特の大きな役割を果たしてきたと評価しています。しかし、生命科学分野はいまやその他の研究所（理化学研究所など）や大学において広範な研究者が分子科学の性格をもち、それぞれ大規模な研究に着手している状況にあるといえます。分子科学研究所としての特色とインパクトを与えるには難しい状況になりつつあるとも思われます。そのような状況にある当研究所の当部門については、個別の研究内容はそれぞれ特徴のある独自の研究領域や手法を持ち、国際的標準からみれば幾つかの部門は学問的には高い水準にあると評価できると思われませんが、研究全体の印象は、分子科学研究所の期待される役割から見ればまだ弱く、小さな大学のあるレベルがそろった研究集団という感じを否めません。もちろん生命科学の研究がえてして表面的に流れる傾向が日本全体の研究のなかで見られる中で、基礎的で本質的な課題を深める研究がある一面でなされており、分子科学研究所の特色としては評価できます。しかし、生命科学の研究は、全体としては総合科学と考えられるため、それぞれ個別の研究の水準とレベルの深さとともに、より多くの組織集団としての取り組みが期待されます。

次の事項をご検討いただければと思います。

1) 小さな研究者集団である当部門としては研究者の分野が分散しており、相互に深め合うのが難しい状況にあると思われます。現在のいくつかの研究の質の高さを考えれば、若く活発な研究者をスカウトしてより多くの独立した部門をつくり相互作用が深まるようにするか、それぞれの部門の研究者の数をマックスプランク研究所の一部門のように補強するかしないと外部へのインパクトも弱く内部的にも息切れするおそれがあります。現在は特に競争的研究資金が研究費の中心となりつつあり、その獲得のためにも重要と考えます。現在は若手の研究者の研究費は競争的研究資金でも重視されており、優れた若手にとってむしろより容易で潤沢である点も考慮が必要です。

2) 研究は人事が全てといっても過言ではありません。研究所の人事について言えば、今までは内部昇進はできない原則があったそうです。それは旧態依然として適当にしていれば内部昇格できるということの反省から取り入れた手法でしょうが、国内評価が重要なある時代では一定の役割をしたかも知れません。しかし、現在ではその内部昇格禁止の方法を採用していることが、むしろ保守的で、国内でのみ通用するような研究機関の権威と魅力の上に成り立つ仕方と思われます。即ち、自然と外部から優れた研究者が応募して集まる研究所の権威と魅力ある状況があれば成り立つ話と思われます。人事は選考と論文評価では不十分で、養成を含めた戦略が必要です。外部依存ばかりでなく、内部的活力を生み出す戦略をつくりだす必要があります。分子科学研究所が望まれる研究のレベルは世界一級の研究であり、研究費の体制も変わっているのですから、実力本位の選考をより積極的アグレッシブに取り入れるべきで、形式的ではなくより本質的に人事の戦略をとるべきだと思います。例えば、英国や米国の一部の活発な大学がおこなっ

ているような、独立して研究したがっている若手の准教授レベルをスカウトしその研究所在職中の研究状況を観察評価し、その証明された実力の評価に基づき、厳正に教授昇任の道をつくる仕方を取りいれるべきです。もちろん外部からすぐれた人材が教授として獲得することもあり得るので、一面的にはいえないのは当然ですが、外部からの応募者は実際に来てみればそれほどでないとか、外から判明しない別の評判の悪さが露呈するとかの危険性もあり得ます。重要なことは、内外区別なく真に実力本位をおこなうことであり、実際の研究の実施を厳正に評価し、それに基づく、本質的な人事を行うことであり、そのような人事が行われる体制づくりです。過去ではなく、採用した場所（分子研）での生まれた研究成果の評価を重視し、大きく発展する人材の養成を取り入れるべきではないかと思います。そうでないと本当に良い人は去りますし、良い人をスカウトできません。

3) それにしても、分子科学研究所は国内外の他の研究機関との研究者が来訪共同研究をするような施設の現代にふさわしい再設定とそれに相応する人員の確保が一方では戦略として望まれます。論文などの発表はどこの機関でも行われ、その研究機関の重要性を認識させるには限界があります。若手の研究者が体験的に認識するような体制と戦略（機器と人員を含め）の構築が望まれます。

### 7-4-3 国外委員の評価（錯体分子科学分野）

原文

Review of the Coordination Chemistry Group of the Institute for Molecular Science

Sep. 10, 2007

Dan DuBois

Fundamental Sciences Directorate

Pacific Northwest National Laboratory

Richland, WA USA

#### Overview of Activities

This report is the result of an on site review of the Coordination Chemistry Group of the Institute for Molecular Science (IMS) conducted on Sep. 10, 2007. The programs reviewed were those of Professor Koji Tanaka, Professor Yasuhiro Uozumi, Associate Professor Hidehiro Sakurai, Associate Professor Hiroyuki Kawaguchi, and Associate Professor Toshi Nagata. All of these programs are very basic and fundamental in nature, but all are also focused on providing the fundamental science required for achieving the sustainable and environmentally benign production of energy and materials necessary to maintain a high quality of life in our modern society.

Current production of energy and many useful materials (chemicals) is closely tied to the use of fossil energy reserves such as oil, natural gas, and coal. To accommodate the future energy and material needs of mankind without increasing the atmospheric concentration of CO<sub>2</sub> (a greenhouse gas) will require advances in our knowledge of how to produce fuels and chemicals from non-fossil sources such as solar, wind and nuclear energy and abundant raw materials such as water, carbon dioxide, nitrogen. In addition, the future production of fuels and chemicals from these non-fossil sources must be carried out with minimal impact on our environment. These are the considerations guiding the fundamental research efforts of the Coordination Chemistry Group. These efforts can be broadly divided into three areas. One is the development of catalysts for the interconversion of electrical energy and chemical energy.



A second area is the development of new materials, specifically carbon nanotubes, which can improve the efficiencies of fuel cells, photoelectrochemical cells, and other energy conversion devices. The third area involves green chemistry, or the ability to produce the chemicals we need in our daily lives with a minimal impact on the environment in terms of waste solvents and materials.

Non-fossil sources of energy include hydroelectric, solar, wind, nuclear, geothermal, and biomass. Although biomass can produce some of the fuels that will be needed in the future, this source of energy and materials is competitive with needs for agricultural and will only be able to supply a fraction of our future fuel and chemical needs. The other non-fossil energy sources all produce electricity and not fuels or chemicals as their primary product. As a consequence, this energy is not easily stored and results in a temporal mismatch between energy production and energy demand. Although batteries could in principle meet this storage requirement, the materials used in their construction and their energy densities will preclude their use on the scale required to replace fossil fuels. Scientific advances in the storage of electrical energy as chemical energy will be required to achieve energy storage on the enormous scales necessary to meet the demands of our modern society. This will necessitate the development of new catalysts for the electrochemical reduction of abundant small molecules such as  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , *etc.* to form  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , and  $\text{NH}_3$  with the concomitant production of  $\text{O}_2$ . It will also be necessary to reconvert this stored chemical energy back to electricity upon demand. It is these considerations that lead to the focus of several of the efforts of the coordination chemistry group (Tanaka, Kawaguchi, Nagata) on the development of molecular catalysts for the inter-conversion of small molecules and electrical energy. These reactions all require the development of new, highly efficient, and inexpensive catalysts that do not currently exist.

In addition to new catalyst development, efficient energy production and storage will require the development of new materials for fuel cells, solar cells, batteries, photoelectrochemical cells, and other devices. A limiting feature of many of these devices is the inability to control the transport of electrons and protons over nanometer to micrometer distances while interfacing these materials with the molecular scales of catalysts and the macroscopic scales required for device applications. The ability to control the structures, dimensions, and relative orientations of carbon nanotubes will play an important role in the development of superior electron transport properties in many energy conversion devices. The use of new fundamental synthetic approaches for precisely controlling the geometry and electronic properties of bucky bowls and ultimately carbon nanotubes is the focus of the research of Associate Professor Hidehiro Sakurai.

The ability to carry out chemical transformations efficiently (both in terms of energy and materials) will also play an important role in meeting the future needs for producing the chemicals without adversely impacting the environment. Ideally it is desirable to perform chemical reactions using either no solvent or an environmentally benign solvent such as water with very high selectivities and control of stereochemistry. The development of such processes is the focus of the research of Professor Yasuhiro Uozumi.

The independent and very distinct research efforts of the members of the Coordination Chemistry Group of the Institute for Molecular Science are complementary and their combined success will play an important role in providing the fundamental science required for a more energy secure and environmentally friendly future.

## Discussions of Individual Research Efforts

### Professor Koji Tanaka

Professor Koji Tanaka is the Director of the Coordination Chemistry Laboratory at IMS. His research focuses on the development of molecular catalysts for the reversible conversion between electrical energy and chemical energy. In particular, his work has focused on the development of molecular electrocatalysts for  $\text{CO}_2$  reduction, methanol oxidation, and water oxidation. He has made insightful

contributions that have earned him international recognition in each of these areas. He is widely published in top quality journals of the American Chemical Society, leading European journals such as *Angewandte Chemie* and others, as well as Japanese journals. He has received numerous invitations to present his work at various national and international meetings as a result.

Professor Tanaka is one of the most original and innovative chemists in molecular catalysis. A distinguishing feature of his work is the use of ligands of various types to assist or participate in the chemical transformations of various substrates. For example, in his development of water oxidation catalysts, catecholate or dioxolene ligands were incorporated as an integral part of the catalyst design. The ability of these ligands to undergo redox reactions separate from those occurring on the metal underlies much of the unique chemistry observed for his catalysts. Professor Tanaka was the first to recognize and demonstrate the important role such ligands could play in water oxidation catalysts. Water oxidation/O<sub>2</sub> reduction catalysis is an extremely active area of research at the present time, because this half-reaction is involved in all fuel production and fuel utilization schemes. Professor Tanaka's catalysts are certainly among the most effective and unique molecular catalysts currently known. His work will certainly form the basis of much future work by many other research groups - the best criterion by which to judge the importance of research contributions.

Professor Tanaka is also successfully using a similar approach for developing catalysts for methanol oxidation. Again the inclusion of redox active dioxolene ligands plays an important role in the ability of these catalysts to function as alcohol oxidation catalysts. Understanding these catalysts will provide a strong basis for future development of methanol fuel cells.

Many molecular electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> have been reported, and some of them exhibit high activities and relatively low overpotentials. However, the products produced by the most active catalysts are either CO or formic acid (two electron reductions). The development of catalysts that can more completely reduce CO<sub>2</sub> to methanol is highly desirable. Professor Tanaka is currently engaged in an effort to develop catalysts that are capable of achieving such so-called "deep reductions." Once again he is using a novel approach in which a ligand is being used to carry out an extremely important role in the catalytic cycle. In this case the ligand possesses a functional unit that is similar to the biological hydride (H<sup>-</sup>) relay NADH. The role of this hydride donor ligand is to supply an intramolecular hydride source that can deliver a hydride ligand to coordinated CO. Although a CO reduction catalyst based on this approach has not been developed yet, the approach is novel, and given Professor Tanaka's past successes with other difficult catalytic processes, it certainly has an excellent chance of success. More importantly, his research is demonstrating the importance and generality of using ligands to play an active role in multi-proton and multi-electron processes that are required for efficient conversion between electrical energy and chemical energy (*i.e.* fuel production and utilization reactions).

Important collaborations have been sought out and developed with chemists Jim Muckerman and Etsuko Fujita at Brookhaven National Laboratory in the US. These collaborations provide access to fast kinetic experiments and theoretical capabilities. Because of Fujita's and Muckerman's interest in developing molecular catalysts for the reversible conversion between electrical energy and chemical energy using their respective strengths in fast kinetics and theory, this collaboration with Professor Tanaka, who excels at catalyst design, is very natural and productive.

#### Associate Professor Hiroyuki Kawaguchi

Associate Professor Kawaguchi's research focuses on the activation of small molecules such as N<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> using early transition metals. In this research, efforts are being made to control the reactivity of the metal complexes (niobium, tantalum, and zirconium) by controlling the geometry of the complexes via ligand design. The ligands studied were either linear or tripodal tridentate phenoxide ligands. Impressive reactivity of these complexes with molecular nitrogen (N<sub>2</sub>) has been observed in which the triple bond

of dinitrogen has been completely cleaved. Protonation and alkylation of the resulting nitrido ligands has also been observed. In addition, cycles of stoichiometric reactions for producing ammonia from  $N_2$  and strong reducing agents followed by protonation have been demonstrated. These data clearly indicate that production of ammonia by these early transition metal complexes is feasible, but not catalytic.

Studies of low-valent ditantalum species resulted in intramolecular C–H and C–O bond cleavage reactions. In addition, an unprecedented coupling of six carbon monoxide ligands via C–C bond formation was observed upon the reaction of two low-valent ditantalum species with CO. Although the ligand resulting from the coupling of the six CO ligands has not yet been successfully removed from the metal, this result illustrates the ability of these low-valent early transition metal complexes to activate small molecules in new and exciting ways. In related chemistry, Zr complexes were used to demonstrate a cycle of stoichiometric reactions in which benzyl anions, two CO ligands, and  $H_2$  were used to generate allene derivatives, again demonstrating the ability to activate and couple CO molecules as well as cleave the C–O triple bond. Finally the reduction of  $CO_2$  to methane using triethylhydrosilane as the reductant has been demonstrated.

These results taken together demonstrate a remarkable ability of these low-valent early transition metal complexes containing triphenoxide based ligands to carry out the activation of a variety of small molecules. The observed reactions involve cleavage of extremely strong N–N and C–O triple bonds as well as remarkable and extensive C–C coupling reactions. These reactions are facilitated by the formation of strong M–O between the early transition metals and oxygen atoms, which require the use of highly energetic reagents to achieve cycle processes. Future studies will involve mechanistic studies that will provide additional insights on how these very interesting transformations occur, and hopefully lead to truly catalytic processes in which the unusual ability to cleave the strong triple bonds of CO and  $N_2$  are preserved, but that do not require high energy reagents currently used to achieve a cyclic process.

Frequent publications of the research results outlined above in a variety of first tier ACS journals and European journals is consistent with an excellent research program that is very competitive with other international research programs on activation of small molecules using early transition metal complexes.

#### Associate Professor Toshi Nagata

Associate Professor Nagata's research is ambitious in that it seeks to reproduce photosynthesis using artificial molecules. Such a project requires multiple activities, and he has focused on two. The light-harvesting portion of his research involves the study of dendrimers with Zn porphyrins at the core and with quinone molecules attached to the branches of successive generations of dendritic molecules. The purpose of this research is to provide a mechanism for matching catalytic rates for redox reactions such as water oxidation, which are relatively slow reactions, with the rates of the photon adsorption, charge separation, and recombination which are much faster than the catalytic reaction. The quinone molecules attached to the dendrimer are expected to function as a pool for accepting and releasing multiple electrons. This is a novel approach to matching the reactivity of catalyst and light harvesting components. In a first step towards realizing this goal, the photoreduction of the quinone pool to hydroquinones by irradiation of the zinc porphyrin/quinone dendrimer ensemble using thiophenol as a sacrificial electron donor has been demonstrated.

The next step in the construction of this photosynthetic ensemble is to couple the quinone pool to a redox catalyst. Efforts are underway to develop highly active water oxidation catalysts that mimic the structure and function of the oxygen-evolving complex (OEC), the enzyme that catalyzes  $H_2O$  oxidation in natural photosynthetic systems. To achieve this goal, a pre-organized ligand

template has been synthesized that is designed to position three Mn centers in an arrangement like that observed in the OEC. This result has been achieved using Fe as the metal rather than Mn. This result is in contrast to previous efforts in other laboratories that use two positioned carboxylate ligands and self-assembly in attempts to mimic the structure and function of the OEC. Future research will explore the incorporation of Mn and the addition of a fourth Mn center in an asymmetric position to mimic the structure and hopefully the function of the OEC.

The effort to achieve a fully functional artificial photosynthetic system is a daunting task that will require the careful design and assembly of a multi-component system in which a large number of functional components will have to be very carefully arranged in space and matched in energy. Although this research is ambitious, the structures of the individual components are well conceived, and the approach to the assembly of these components is an original and interesting one. The publication record is consistent with an active research program for this young researcher.

#### Associate Professor Hidehiro Sakurai

Associate Professor Sakurai's work is focused in two main areas: (1) the development of highly efficient and selective synthetic routes to buckybowls (curved fragments of buckyballs,  $C_{60}$ ), and (2) the exploration of gold nanoclusters as catalysts for organic transformations. In the first area, new and very elegant synthetic methods have been developed for the synthesis of sumanene and the homochiral trimethyl substituted sumanene. This synthetic methodology has required some very significant advances including the cyclotrimerization of chiral haloalkenes by Pd nanoclusters, the use of tandem ring opening and ring closing metathesis reactions, and low temperature electrolytic oxidation in the last step of sumanene synthesis. These studies have permitted the inversion barrier of sumanene (flipping from one bowl form to another) to be determined (21 kcal/mol). This elegant synthetic approach to sumanene derivatives forms a strong basis for the more long term goals of constructing larger bowls, bowls with precisely placed heteroatoms, and ultimately the controlled synthesis of high purity carbon nanotubes with specific structures. Such materials are not currently available, but would be of much interest for their potential use in a broad range of applications.

The second area of research under investigation is the use of poly(vinylpyrrolidone) stabilized Au nanoclusters as quasi-homogeneous catalysts in organic transformations. In this area an interesting size dependence has been observed for the catalytic aerobic oxidation of alcohols. These reactions also exhibit surprising structural specificity and selectivity that is very similar to that of molecular or homogeneous catalysts. This is unusual for what appears to be a surface catalyzed reaction. These unusual selectivity patterns suggest that the very small nanoparticles with diameters of 1–2 nm, the catalytic sites resemble those of single site molecular catalysts. Traditionally, synthetic organic chemists have not explored the utility of nano-catalysts in detail. These studies suggest that there may be much to be learned in the area of catalyzed organic transformations using metal nanoparticles and that both size and surface treatment will play an important role in catalyst performance.

This is a robust and active program in both areas under investigation. Numerous publications in *Science*, *JACS*, and other international journals reflect well on both the productivity and quality of the work being done. Overall the work is very creative and competitive at the international level.

#### Professor Yasuhiro Uozumi

The focus of this program is on green chemistry. In particular, Professor Uozumi's research deals with the development of heterogeneous catalysts for organic reactions that function in water with high efficiency and selectivity. One highly successful

approach to this goal has been the attachment of homogeneous metal complexes of Pd and Rh to supported phosphine ligands bound to poly(ethyleneglycol) (PEG) modified polystyrene (PS) particles (PEG-PS). This design allows for the formation of an amphiphilic region produced by the PEG region that is compatible with both water and organic substrates and a hydrophobic pocket formed by the metal complexes. This hydrophobic region provides a microreactor within the bulk aqueous phase that results in high local concentrations of organic reagents that facilitate the catalytic reaction. Using these PEG-PS beads modified with Pd and Rh phosphine complexes, a variety of known organic transformations that are normally conducted in organic solvents can be carried out in an aqueous solution, eliminating the need for an organic solvent. This method also results in a number of other significant advantages. Among these are the ability to easily recover the catalyst by simple filtration and to reuse the catalyst many times. It also results in the ability to use combinatorial methods for both catalyst development and for combinatorial screening of reactions for a large range of reagents. This method has been extended to the synthesis of chiral compounds with both high yields and high selectivities. Overall, this is an extremely powerful tool for achieving cleaner and safer organic reactions. Professor Ouzumi's work in this area has been recognized by his being awarded the Ministerial Award for Green Sustainable Chemistry and the Japan Chemical Society Award for Creative Research.

More recent work in collaboration with Dr. Yoichi Yamada involves the extension of the heterogenizing of homogeneous catalysts to the formation of catalytic membranes in microchannel reactors. Such approaches can have many advantages, such as much shorter reaction times and the facile separation of products.

In summary, Professor Ouzumi has made a substantial contribution in the area of 'green' chemistry that has resulted in publications in high quality journals and earned him international recognition in this area. These recognitions and accomplishments are a reflection of the high quality and productivity of his research group.

## Summary

The overall quality of the research programs of the Coordination Chemistry Group of the Institute for Molecular Science is excellent. The research covers a broad range of activities in the molecular sciences and is fundamental in nature. The scientific focus of these research projects suggest that they will contribute to improvements in energy production without emissions of greenhouse gases and to more environmentally benign methods for producing the materials that we need in our daily lives.

訳文

## 分子科学研究所錯体分子科学研究領域に関する報告 ( 2007 年 9 月 10 日 )

パシフィックノースウエスト国立研究所  
基礎科学総本部  
ダン・ドゥボア

## 活動についての概説

2007 年 9 月 10 日に実施した, 分子科学研究所錯体化学領域の点検評価に関する報告を述べる。対象研究は田中晃二教授, 魚住泰広教授, 櫻井英博准教授, 川口博之准教授, 永田央准教授によって推進されている内容である。全

ての研究は非常に基礎的研究であるが、同時に、現代社会におけるハイクオリティな生活を保つために必要な、持続的かつ環境調和的なエネルギー／物質生産の達成のための基礎科学を提供することにも焦点が向けられている。

現在、エネルギーや多くの有用物質（化成品）の生産は、石油、天然ガス、石炭といった化石エネルギー埋蔵量に依存している。大気中の二酸化炭素（グリーンハウスガス）濃度を増加させることなく、人類が将来必要とするエネルギー／物質生産のためには、太陽光や、風力、核エネルギー、または豊富に存在する水、二酸化炭素、窒素などの非化石原料からの、燃料や化成品の生産手法についてさらなる知識の進展が求められるであろう。さらに、将来における非化石原料からの燃料・化成品生産では、環境に対する負荷を最小限にすることが求められる。こうした観点を根本的な方向性として、錯体化学領域における研究は進められている。それは3分野に大別される。第1の分野は電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換のための触媒開発である。第2の分野は新素材、とりわけカーボンナノチューブの開発である。カーボンナノチューブは燃料電池、光電気化学電池、他のエネルギー変換デバイスの効率性を向上させることができる。第3の分野はグリーンケミストリーに関するもので、すなわち廃棄物（溶媒、化合物など）による環境に対する影響を最小限にしながら、日常生活に必要な化合物を生産する手法の開発に関する研究である。

非化石エネルギー源とは、水力発電、太陽光、風力、核、地熱、およびバイオマスを指す。バイオマスは相応量の燃料の生産は可能になるだろうが、バイオマス燃料源の多くは農産物としても必要であり、また供給できる燃料や化合物は必要量のごく一部にすぎないと考えられる。他の非化石エネルギー源は全て、一次生産物としては燃料や化合物ではなく電力を生産する。その結果、エネルギー貯蓄は容易ではなく、エネルギーの生産と需要との間に一時的なミスマッチを引き起こす。もちろん電池はこのエネルギー貯蓄の必要条件是満たしているものの、電池に用いられる材料やエネルギーの量を考えると、化石燃料を全て置き換えるほどのスケールで使用することはできないであろう。科学の発展によって電気エネルギーを化学エネルギーとして貯蓄することができるようになれば、現代社会の要求量を満たすだけの莫大なエネルギーを貯蓄することができるようになると思われる。これには、電気化学還元によって $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ などの無尽蔵な小分子から $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{NH}_3$ 、それと同時に $\text{O}_2$ を合成する新しい触媒の開発が必要である。また同時に、このように貯蓄された化学エネルギーを需要に応じて再び電気エネルギーに再変換することも必要である。これらの検討については、錯体化学領域のいくつかのグループ（田中G、川口G、永田G）によって小分子と電気エネルギーの相互変換のための分子触媒の開発に関して精力的に研究されている。これらの反応には全て、現在知られていない新しい、高効率でかつ安価な触媒の開発が求められている。

新触媒の開発だけではなく、効率的なエネルギー生産と貯蓄には、燃料電池、太陽電池、電池、光電気化学電池、あるいは他のデバイスのための新材料の開発も求められる。これらのデバイスの多くは、ナノメートルを超えマイクロメートルにまでいたる距離では、電子／ホール伝導制御が不可能であるという限界を抱えている。それは分子スケールの触媒とデバイス応用に要求されるマクロスコピックなスケールとの界面の問題である。カーボンナノチューブの構造、次元、相対配向制御を実現することは、多くのエネルギー変換デバイスの電気伝導性の向上にとって大きな役割を果たすこととなる。新たな基本的な合成手法によって、バッキーボール、そして最終的にはカーボンナノチューブの構造や電子的性質を精密制御しようというアプローチは櫻井英博准教授によって行われている。

効率的な化学変換（エネルギー、物質いずれの場合においても）を可能にすることもまた、将来環境に悪影響を与えずに化合物を生産する要求を満たす上で重要な役割を果たすであろう。理想的には、無溶媒、あるいは水などの環境調和型の溶媒を用いて化学反応を行い、なお且つ高い選択性立体制御が実現することが望ましい。このような手法の開発に関しては魚住泰広教授が中心に研究を行っている。

分子科学研究所錯体化学領域のメンバーによって各々独立かつ独自に進められている研究は相補的であり、その結

集した成果は、さらなるエネルギーの確保や環境調和が求められる将来のための基礎科学を提供するうえで重要な役割を果たすであろう。

#### 各研究成果に関する議論

##### 田中晃二教授

田中晃二教授は、分子研錯体化学領域の主幹である。研究内容は電気エネルギーと化学エネルギー間の可逆的変換のための分子触媒の開発である。特に、CO<sub>2</sub>還元、メタノール酸化、水酸化に対する電気化学的分子触媒の開発が中心である。田中教授はこれらの各々の分野において、洞察力に富んだ結果を残しており、既に国際的に認知されている。日本のジャーナルのみならず、アメリカ化学会のいくつかのトップジャーナル、*Angewandte Chemie*などのヨーロッパの先導的ジャーナルなどに数多く論文を報告している。その結果、国内外の学会から数多くの講演の招待を受けている。

田中教授は分子触媒の分野において、最も独創的かつ革新的な化学者の一人である。特筆すべき成果として、様々な基質の化学変換の補助的役割をする、あるいは化学変換に直接関与する多種多様な配位子の利用法を挙げることができる。例えば、水酸化触媒においては、カテコラート、ジオキソレン配位子が触媒設計において不可欠である。これらの配位子が持つ、金属上で起こるレドックス反応を切り離す能力が、彼の触媒で観測されるユニークな化学の多くの根底となっている。田中教授は、水酸化触媒においてこれらの配位子が重要な役割を果たすことを初めて認識し、立証した。水酸化/酸素還元触媒は、この半反応が全ての燃料生成と燃料利用スキームに含まれているために、現在極めて精力的に研究が行われている分野である。田中教授の触媒は現在知られている触媒の中でも、明らかに最も効率的かつ独創的な分子触媒の一つである。田中教授の成果は間違いなく、今後進められる他の研究グループの仕事の基礎——すなわち研究寄与の重要性を判断する上での最も良い基準——となるであろう。

さらに、田中教授は同様の手法によりメタノール酸化触媒の開発に成功している。ここでも同様にレドックス活性なジオキソレン配位子を導入することが鍵となり、アルコール酸化触媒活性を発現している。これらの触媒を理解することが、将来のメタノール燃料電池開発の非常に大きな基礎となっている。

二酸化炭素の電気化学還元触媒に関しては多くの報告例があり、その中には高い活性と比較的低い過電圧を示すものも報告されている。しかしながら、最も高活性を示す触媒による生成物は、一酸化炭素かギ酸（2電子還元）である。二酸化炭素をメタノールまで完全還元する触媒の開発が求められている。田中教授は現在、いわゆる「deep reduction」を可能にする触媒の開発に専心している。ここでも彼は新しいアプローチ、すなわち触媒サイクルにおいて極めて重要な役割を果たすような配位子の開発、を推進している。今回は、配位子内に生体内反応におけるヒドリド中継分子であるNADHと同様な官能基を導入している。このヒドリド供与配位子は、分子内反応によってヒドリドを配位子上から金属上に配位している一酸化炭素へ供給する役割を果たす。このようなアプローチに基づくCO還元触媒はこれまで開発されたことがないが、斬新であり、これまで田中教授によって行われてきた他の困難な触媒開発の成功過程を鑑みると、間違いなく成功の可能性が高い。より重要なのは、配位子に多プロトン、多電子過程に重要な役割を与えるという考え方が、重要かつ普遍的であることが示されている点にある。これらの多プロトン、多電子過程は、電気エネルギーと化学エネルギー間の変換（燃料生成/利用）において効率的におこることが求められている。

アメリカブルックヘイブン国立研究所のJim MuckermanとEtsuko Fujitaと重要な共同研究が行われ、成果をあげている。共同研究によって、高速速度論実験や理論研究が行われている。FujitaとMuckermanの関心は、彼らがそれぞれ得意としているこれら高速速度論実験や理論計算を用いた、電気エネルギーと化学エネルギー間の可逆的変換のた

めの分子触媒の開発にあるので、触媒デザインに秀でた田中教授との共同研究は極めて自然な流れであり、プロダクティブである。

#### 川口博之准教授

川口准教授は、前周期遷移金属を用いた  $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  などの小分子の活性化に関する研究を行っている。配位子のデザインにより構造制御を行うことで、金属錯体（ニオブ、タンタル、ジルコニウム）の反応性を制御している。ここで用いられている配位子は、直線状あるいは三脚型のフェノキシ配位子である。これらの錯体は分子状窒素に対して特筆すべき反応性を示し、窒素 - 窒素 3 重結合が完全に切断される。また生じたニトリド配位子に対するプロトン化やアルキル化なども観測されている。さらに、強還元剤とそれに続くプロトン化反応によって、分子状窒素からアンモニアへの化学量論的な反応サイクルが実現している。これらのデータは、触媒的ではないものの、前周期遷移金属錯体を用いたアンモニア合成が可能であることを明確に示している。

低原子価タンタル二核錯体を用いた研究では、分子内  $C-H$ 、 $C-O$  結合の切断反応が見いだされている。また、2 分子のタンタル二核錯体と一酸化炭素との反応においては、 $C-C$  結合の生成を伴って 6 分子の一酸化炭素がカップリングするという予期せぬ反応が観測されている。この 6 分子の  $CO$  の反応で生成した配位子はまだ金属から取り出すことには成功していないものの、この結果は、これらの低原子価前周期遷移金属錯体が新奇かつ驚くべき様式で小分子の活性化を行うことができることを示している。以上に関連した化学として、ジルコニウム錯体によって、ベンジルアニオン、2 分子の  $CO$ 、および  $H_2$  から、アレン誘導体を生成するという化学量論的反応サイクルも報告されている。この反応では、先の反応と同様  $CO$  が活性化されてカップリングすると同時に炭素 - 酸素 3 重結合も切断されている。また最後に、トリエチルヒドロシランを還元剤として用い、二酸化炭素からメタンを生成する反応も示されている。

以上の結果は全て、トリフェノキシドを基盤とする配位子を有する低原子価前周期遷移金属錯体が、様々な小分子の活性化に対して極めて高い活性を有していることを示している。観測された反応には、極めて強固な化学結合である窒素 - 窒素 3 重結合や、炭素 - 酸素 3 重結合の切断や、また驚くべきかつ多数の炭素 - 炭素結合生成反応などが含まれている。これらの反応は前周期金属と酸素間の強固な結合の生成によって促進されており、サイクルプロセスを実現するには高活性な試薬を必要とする。今後反応機構に関する研究が行われ、どのようにしてこれらの興味深い変換反応が進行しているかについての更なる知見が得られるであろう。そして、この強固な  $CO$  や  $N_2$  の 3 重結合が切断されるという異常な反応性を損なわずに、かつ現在の触媒サイクルで使われているような高活性な試薬を用いることなく、真の触媒反応が実現することが期待される。

前周期遷移金属錯体を用いた小分子の活性化に関する研究は、国際的にも様々な研究が行われている激しい競争分野であるが、その中で、以上に示した結果は既に論文としてアメリカ化学会のいくつかのトップジャーナルや、ヨーロッパのジャーナルに数多く報告されていることは、本研究が秀逸であることを物語っている。

#### 永田央准教授

永田准教授の研究は、人工的な分子を用いて光合成を再現しようとする野心的な内容である。このような研究の場合、多くの取り組みが必要であるが、彼はそのうち 2 点に焦点を絞って検討してきた。集光部位に関する研究では、亜鉛ポルフィリンをコアに有し、ブランチ部にあたるデンドロンの各世代にキノン分子を導入したデンドリマーについて検討を行っている。この研究の目的は、水酸化などのレドックス反応における反応速度にちょうどマッチした機構を実現することにある。このようなレドックス反応は、触媒反応よりも遥かに早い反応である光子吸収、電荷分離、



電荷再結合などに比べ、比較的遅い反応である。デンドリマーに導入されたキノン部位は多電子授受のプールとしての役割が期待される。これは触媒と集光部位との反応性を一致させる方法論として新しいアプローチである。このゴールを実現する第一歩として、チオフェノールを犠牲電子供与体として用いた、亜鉛ポルフィリン/キノンデンドリマー集合体の光励起による、キノンプール部位のヒドロキノンへの光還元反応が行われている。

この光合成集合体構築の次の段階は、キノンプールをレドックス触媒につなげることである。実際の光合成系において水酸化を触媒する酵素の酸素発生中心(OEC)に構造と機能を模倣した、高活性な水酸化触媒の開発が進行中である。OECで観測されているような配置で、3つのマンガン中心が位置するようにデザインされた、配位子のテンプレートをあらかじめ合成した。現段階ではマンガンではなく鉄を金属として用いている。これまで他の研究室によってカルボキシラートを二カ所有する配位子を用いて自己組織化するという手法でOECの構造や機能の再現が試みられてきたが、今回の試みはそれらの結果とは対照的である。OECの構造や、願わくは機能を再現できるように、今後は、実際に中心金属にマンガンを用い、さらに4番目のマンガン中心を不斉の位置に導入した系が検討されることになっている。

完全な人工光合成系を実現することは困難であり、数多くの機能部位が空間的にもエネルギー的にもマッチした形で非常に注意深く配置されていなくてはならないことから、これらの注意深いデザインと組織化が求められる。本研究は野心的であるが、個々の部位の構造はよく考えられており、各部位の組織化に対するアプローチは独創的で興味深いものである。論文発表状況は若い研究者の活発な研究に相応なものである。

#### 櫻井英博准教授

櫻井准教授の研究は以下の二分野に大別される。 バッキーボウル(C<sub>60</sub>などのバッキーボールの非平面部分構造)の高効率かつ選択的合成手法の開発、 有機変換反応触媒としての金ナノクラスターに関する研究。第1の研究においては、スマネンおよびホモキラルなトリメチル置換スマネンの、新規でエレガントな合成手法が開発されている。本合成手法は、Pdナノクラスターによるキラルハロアルケンの環化三量化反応、タンデム開環/閉環メタセシス反応、スマネン合成の最終段階における低温での電解酸化反応など、いくつかの重要な進展のもとに成り立っている。この研究によってスマネンの反転障壁(片方のボウル構造から他方のボウル構造へのフリッピング)を決定することができた(21 kcal/mol)。このスマネン誘導体へのエレガントな合成アプローチは、長期的目標である、より大きなボウルの合成、ヘテロ原子を精密に導入したボウルの合成、そして究極的には単一構造を有する高純度カーボンナノチューブの選択的合成に至るまでの全ての手法の根幹となるものである。これらの物質は未だ入手不可能であるものの、広範囲の応用に活用されることが期待される。

第2の現在進行中の研究内容は、ポリビニルピロリドンで安定化された金ナノクラスターの擬均一系触媒としての有機合成反応への利用である。ここでは、アルコールの触媒的空気酸化反応において興味深いサイズ依存性が観測されている。また、これらの反応では分子触媒や均一系触媒に酷似した驚くべき構造特異性、選択性が発現している。これは表面触媒反応ではあまり見られないことである。このような異常な選択性の発現は、直径1-2 nm程度の非常に小さなナノ粒子における触媒サイトは、シングルサイトである分子触媒と類似していることを示唆している。これまで有機合成化学者はナノ触媒の活用についてあまり深く追求してこなかった。以上の研究は、金属ナノ粒子を用いた触媒的有機合成反応研究には多くの課題が残されており、またサイズと表面処理が共に触媒活性に重要な役割を示すことを示唆している。

現在進行中のいずれの研究もしっかりとしており活発に行われている。多くの論文がすでにサイエンスやJACS,

他の国際ジャーナルに発表されており、これは本研究のプロダクティビティとクオリティをよく反映している。総合的に、本研究は非常に創造的で、国際的に競争力のある内容である。

#### 魚住泰広教授

本研究の中心はグリーンケミストリーである。特に、魚住教授の研究では水中で機能しかつ高い活性と選択性を示す不均一系有機反応触媒の開発が行われている。この目標に対する非常に成功した例として、ポリエチレングリコール (PEG) 修飾ポリスチレン (PS) 粒子 (PS-PEG) に結合した担持型リン配位子を用いた Pd や Rh の均一系金属錯体の導入が挙げられる。この設計によって、水と有機基質双方に親和性の高い PEG によってもたらされる両親媒性部位が生成し、金属錯体付近には疎水性ポケットが生じる。この疎水性部位が巨大な水相の中でマイクロリアクターとしての役割を果たし、結果として有機試薬が局所的に高濃度で濃縮され、触媒反応が促進されることになる。これら Pd や Rh のリン錯体で修飾された PEG-PS ビーズを用いることで、通常有機溶媒中で行われる多くの反応が水中で行うことができ、有機溶媒を使用する必要がない。本手法は他にも多くの重要な進歩をもたらしている。例えば、触媒が単なる過操作だけで簡単に除去することができ、また何度も再利用することができる。また、コンビナトリアル手法にも利用することができ、触媒開発においても、また広範囲の試薬を用いた反応のスクリーニングにおいても、本触媒によるコンビナトリアル手法を用いることができる。本手法は、キラル化合物の合成にも用いられており、高収率、高選択性を実現している。総じて、本手法は有機反応をよりきれいに、より安全に行うための極めてパワフルなツールであるといえる。この分野における魚住教授の業績に対して、グリーンサステナブルケミストリー文部科学大臣賞、日本化学会学術賞が授与されている。

山田陽一博士との最近の共同研究においては、均一系触媒の不均一化へと研究を展開し、マイクロチャンネルリアクター中での触媒膜の生成についての検討を行っている。このようなアプローチには、反応時間の短縮や、生成物の容易な分離など、多くの利点がある。

結論として、魚住教授は「グリーン」ケミストリーの分野において多大な貢献を果たしてきており、その結果、高クオリティのジャーナルへの論文発表が行われており、またこの分野において国際的に高く認知されている。このような認知と業績は、彼の研究グループの高いクオリティとプロダクティビティを反映している。

#### 総括

分子科学研究所錯体化学領域の研究内容の全体的なクオリティは素晴らしいものがある。分子科学の広範囲の領域を網羅しており、また基礎的である。各研究プロジェクトの注目点から判断すると、これらのプロジェクトは、グリーンハウスガスを排出せずにエネルギーを生産するための進歩や、日常生活に必要な物質の生産におけるより環境調和的手法に、貢献するものと思われる。

#### 7-4-4 国外委員の評価 (生命分子科学分野)

原文

General Comments about the Institute for Integrative Bioscience  
and Department of Life and Coordination-Complex Molecular Science

The IMS is internationally regarded as a center of excellence in the physical and molecular sciences. It is perhaps less well known

in the areas of biomolecular research than in the physical sciences and it is therefore worth considering what might be done to enhance the reputation and impact of IMS in the biosciences.

### Current Trends in Biomolecular Research

The current trend in the US is to encourage collaborative interactions between scientists to promote cross-disciplinary research, to develop new technologies, and to create new research directions. Both the National Science Foundation and the National Institutes of Health have evolved funding mechanisms to support and promote such collaborative research efforts. The NIH Roadmap, for example, aims to create new organizational models to stimulate interdisciplinary research and foster an integrated approach to advance our understanding of complex biomolecular and biological systems. Disciplines that have been identified as central to this effort include chemistry, structural biology, computational biology, molecular and cellular imaging, and nanotechnology. Much effort is being made, especially in research institutes, to create cohesive research programs that cross disciplines. Many institutions also strive to achieve critical mass in key research areas, emphasizing recruitment of scientists who bring different techniques to bear on related research problems. This strategy helps to increase the visibility and impact of an institution.

### Impact of the IMS in Biomolecular Science

The research performed by the laboratories that I visited in the Institute for Integrative Bioscience and the Department of Life and Coordination-Complex Molecular Science is uniformly outstanding. The individual laboratories are extremely well equipped with state of the art instrumentation and each group is making important and highly influential contributions in its own specialized field. However, the overall research program lacks cohesion and the individual laboratories largely work on unrelated projects. As a result, the overall impact of the IMS in the area of the biosciences is essentially the sum of the impact of each individual group. Increased focus and collaboration between groups would greatly increase the visibility of the IMS in this area, leveraging the current research effort so that the overall impact is much greater than the sum of its parts. All of the disciplines identified as central to the NIH Roadmap (chemistry, structural biology, computation and molecular simulation, molecular and cellular imaging, and nanotechnology) are well represented in the IMS, but there currently appears to be little communication or collaboration across disciplines. The potential already exists within the IMS, and the key technologies and resources are already in place, to make significant interdisciplinary advances in bioscience, provided that collaborative interactions between research groups can be promoted and financially supported.

While the laboratory facilities and instrumentation available to each research group are outstanding and the scientific staff are performing highly original and innovative research, many laboratories currently lack a critical mass of research personnel. The scientific output and reputation of IMS as an international center of excellence in molecular science could be greatly enhanced by increasing the number of junior scientists, postdoctoral fellows, and graduate students in the research programs. If there is a shortage of Japanese postdoctoral research associates, then it is important to look to other countries, especially other Asian countries, to recruit highly qualified postdoctoral researchers. Recruitment of additional postdoctoral fellows to IMS would greatly benefit individual research programs, would help bring in new ideas, and could provide a mechanism to enhance interdisciplinary collaborations. A second concern is the small number of graduate students at IMS. I gained the impression from my discussions that it is very difficult to recruit outstanding graduate students to IMS, in part because they tend to join the graduate schools at the universities from which

they receive their undergraduate degrees. A possible solution to this dilemma might be to increase the visibility of IMS in undergraduate institutions by establishing an outreach program. This might take the form of presentations at undergraduate colleges about the exciting science at IMS or introduction of a program in which senior undergraduate students are offered an opportunity to work in laboratories at IMS during the summer. Such undergraduate internships are common in US universities and research institutes.

Finally, it is important to consider how the reputation and impact of the IMS in the area of biosciences can be enhanced in future years. IMS is fortunate to have a nucleus of outstanding faculty whose research in the biosciences is at the highest level and who are achieving international recognition for their work. The recent addition of Professors Kuwajima and Kato to the biosciences program will go a long way towards increasing the visibility and impact of IMS in this field. Priority should be given to recruiting additional research groups working in complementary areas. Research areas that would complement existing programs include protein misfolding and disease, mass spectrometry based proteomics, structural biology of membrane proteins or macromolecular machines, single molecule spectroscopy of biomolecules, and systems biology. Single molecule spectroscopy, in particular, would tie in well with IMS' existing strength in spectroscopy and laser technology and would help to promote interdisciplinary collaborations. However, all of the above fields are rapidly growing and any one of them would interface well with existing research programs at the IMS and would greatly enhance the visibility and impact of the Okazaki Institute for Integrative Bioscience and the Department of Life and Coordination Complex Molecular Science.

Peter E. Wright

Cecil H. and Ida M. Green Investigator

Professor and Chairman

Department of Molecular Biology

The Scripps Research Institute

---

訳文

岡崎統合バイオサイエンスセンターと生命・錯体分子科学研究領域に関する一般的コメント

分子科学研究所（IMS）は、物理科学や分子科学の研究領域において国際的にも中核的研究機関と見なされている。しかし、生命科学の研究領域においては、恐らく、物理科学研究領域におけるほど有名ではない。したがって、生命科学における IMS の評判や影響力を上げるために何ができるかを問うことは考慮に値する。

#### 生体分子研究の現在の動向

米国の現在の動向は科学者間の共同研究による相互作用を促進することに向けられており、これによって、領域横断的な研究を促進し、新技術を開発し、新しい研究の方向性を創造することができる。米国国立科学財団（NSF）と国立衛生研究所（NIH）は、このような共同研究を支援し促進するための研究費補助制度を展開している。例えば、NIH のロードマップは、複雑な生体分子系や生物系の理解をより一層高めるために、学際的な研究を振興し、統合的アプローチを促進することができる新たな組織モデルの制定を目指している。このような取り組みの中心にあると見られる研究分野が、化学、構造生物学、コンピュータ生物学、分子細胞イメージング技術、ナノテクノロジーなどで

ある。領域を横断する分野融合的な研究プログラムを創出するために、多くの努力が特に研究所等においてなされている。さらに、多くの研究機関が、これらの鍵となる重要な研究分野を本格化するために努力しており、関連した研究上の問題の解決に向かう技術を持ったいろいろな科学者を採用すると強調している。かかる戦略は、研究機関の知名度と影響力の拡大に役立つ。

#### 生体分子科学における IMS の影響力

今回訪問した統合バイオサイエンスセンターと生命・錯体分子科学研究領域の研究室で行われている研究は一様に傑出している。個々の研究室は最先端の研究設備で大変よく整備されており、各研究グループはそれぞれの専門分野において重要でかつ大きな影響力のある業績を上げている。しかし、全体の研究プログラムはつながりに欠いており、個々の研究室は大部分互いに無関係な研究を行っている。その結果、生命科学分野における IMS の全体的な影響力は、実質上個々の研究グループの影響力の総和となっている。グループ間の興味の焦点を合わせ共同研究を促進するならば、現在の研究上の努力によって各グループの総和をはるかに超える大きな影響力を実現し、この分野における IMS の知名度を大幅に上げることができるかもしれない。NIH ロードマップによって中心課題と認められた学問分野のすべて（化学、構造生物学、計算機分子シミュレーション、分子細胞イメージング、ナノテクノロジー）が IMS においては十分な地位を占めているが、現在のところ異なる分野間のコミュニケーションや共同研究はほとんどないように見える。生命科学における学際的な前進を遂げるための可能性が既に IMS には存在し、鍵となる技術や人的資源も既にあるので、研究グループ間の共同研究を促進し研究費援助を行うことによってこれを実現することができる。

各研究グループが利用できる実験室設備や装置は大変優れており、研究員達は創造性高い革新的な研究を行っている一方で、多くの研究室が現在必要最少限の研究人員数を欠いている。研究プログラム中の若手研究者、博士研究員、大学院生の数を拡大することにより、分子科学の国際的な中核拠点としての IMS の科学的研究成果や評判を大幅に増強できるかもしれない。日本人博士研究員が不足しているなら、他の国々、特に、他のアジア諸国に目を向け、有能な博士研究員を募集することが重要である。IMS がより多くの博士研究員を採用すれば、それは個々の研究プログラムに大変役立つとともに、新しい考えを持ち込むことができ、学際的な共同研究を増強するためのメカニズムを提供することになるであろう。もう一つの心配事は IMS では大学院生が少ないことである。私は今回の議論の中で以下の印象をもった。つまり、一部には、日本の大学生は自らが卒業した大学の大学院に進学する傾向があるという理由のため、極めて優秀な大学院生を IMS で獲得するのは大変困難であるということである。このジレンマの可能な解決策は、アウトリーチ・プログラムを開設することによって、学部をもつ大学機関における IMS の知名度を上げることがかもしれない。これは、IMS のエキサイティングな科学に関するプレゼンテーションを大学の学部で行う、あるいは、上級学部生が夏に IMS の研究室で研究に参加する機会が提供されるプログラムを導入するなどの形式をとるかもしれない。このような学部学生のインターンシップは米国の大学や研究所では一般的である。

最後に、今後将来、生命科学分野において IMS の評判と影響力をいかにして高めることができるかを考えることは重要である。幸い IMS は、生命科学において研究が最も高い水準にあり、研究に関して国際的な認知を得ている、大変優れた核となる教授陣を持っている。生命科学プログラムへ桑島教授と加藤教授を最近加えたことは、この分野における IMS の知名度と影響力を拡大するのに大いに役立つであろう。相補的な研究分野で研究している研究グループをさらに補充することを優先しなければならない。既存のプログラムに相補的な研究分野とは、蛋白質ミスフォール

ディングと疾病，質量分析法を利用したプロテオミクス，膜蛋白質や巨大分子機械の構造生物学，生体分子の一分子分光法，システム生物学などである。特に，一分子分光法は，IMS に既存の分光法やレーザー技術の強みとよく結びつき，学際的な共同研究を促進させるであろう。しかしながら，上記の分野はすべて急速に成長しており，それらのいずれであっても IMS の既存の研究プログラムとうまく結びつけ，岡崎統合バイオサイエンスセンターと生命・錯体分子科学研究領域の知名度と影響力を大幅に向上させるであろう。

ピーター E. ライト

Cecil H. and Ida M. Green Investigator

教授，部門長

分子生物学部門

スクリップス研究所