

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22550059

研究課題名（和文）

自然界の炭素固定を担うニッケル酵素類のモデル構築による反応機構の解明

研究課題名（英文）

Model Studies of Nickel Enzymes Included in Carbon Fixation Processes in Nature

研究代表者

松本 剛 (MATSUMOTO TSUYOSHI)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：50311717

研究成果の概要（和文）：アセチル CoA 合成酵素 (ACS) とメチル CoM 還元酵素 (MCR) のモデル研究を遂行した。ACS モデルについては、これまで二核ニッケルモデル錯体に導入していたジアニオン性のジアミンジチオラート配位子  $\text{dad}^{\text{Et}}$  から、テトラアニオン性のジアミドジチオラート  $\text{mbpa}$  への変更を検討し、酵素反応中間体のモデルと考えられる種々のニッケル二核錯体の合成に成功した。MCR については、サイクラムおよびその誘導体をニッケルに導入し、不活性状態の構造モデルとなるメチル CoM スルホナート配位ニッケル(II)サイクラム錯体や、活性状態のモデルであるニッケル(I)錯体を合成し、Me-S 結合活性化を検討した。

研究成果の概要（英文）：Nickel complexes modeling acetyl CoA synthase (ACS) and methyl CoM reductase (MCR) were synthesized in order to investigate their structures and reactions were to obtain clues to the unrevealed reaction mechanisms. Synthesis of a series of dinuclear nickel complexes having tetra-anionic diamido-dithiolate ligand  $\text{mbpa}$  modeling the plausible intermediates of the catalytic reaction was achieved. As for MCR model complexes, the nickel(II) cyclams coordinated by methyl CoM sulfonate as an inactive form model and the nickel(I) cyclams modeling the active reduced state were synthesized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ニッケル酵素・アセチル CoA 合成酵素・メチル CoM 還元酵素・チオラート・炭素固定・メタン生成

## 1. 研究開始当初の背景

ニッケルは生体内で重要な機能を担う金属であり、これまでに6つのニッケルを含む金属酵素が発見されているが、その4つが  $\text{CO}_2$  をエネルギー源とする嫌気性生物に存在している。さらに、そのうちの3つは、

炭素固定過程やメタン生成過程を直接担う酵素（後述）であり、残る1つは間接的にこの反応に関与し、 $\text{CO}_2$  還元に必要な電子を供給している [NiFe] ヒドロゲナーゼである。 $\text{CO}_2$  変換を直接担う3つのニッケル酵素は、アセチル CoA 合成酵素 (ACS)、メチ

ル CoM 還元酵素(MCR)、CO デヒドロゲナーゼ(CODH)で、それらが担う機能は生化学的には明らかにされていたが、その詳細な活性中心の構造や化学反応過程はほとんど未解明である。最近、それらのニッケルを含む活性中心の結晶構造が明らかにされつつあるが、その大多数は酵素機能を示さない安定な構造であり、実際に触媒反応がどのような反応機構で進行しているかを明らかにする手がかりは乏しい。またスペクトル解析によって金属中心の酸化数なども議論されているが、その正確な同定は困難で、EPR 測定も電子スピンを持たない種には無力である。このような状況下、期待されているのが錯体化学的アプローチによるモデル錯体研究である。ここでいうモデル研究とは、従来から生物無機化学分野で行われてきた構造模倣モデルの合成にとどまることなく、錯体化学の合成手法に有機金属化学の観点を導入し、酵素と同様の反応が進行すると予想される合理的設計に基づき、モデル反応を行って反応中間体を実際に観測、もしくは単離して、酵素反応の機構を明らかにすることをめざすものである。

## 2. 研究の目的

ニッケルを活性中心にもつ上記の酵素群は、いずれも極めて興味深く、かつ重要な化学反応を担っている。そこで本研究課題では、錯体化学と有機金属の知識を駆使し、上記3つの ACS, CODH, MCR の機構解明につながるモデル反応の構築をめざす。ACS については、すでに申請者らはモデル反応の構築に成功しているが、未解明の課題として、真の活性種のニッケルの酸化数は何価であるのか、またそれに関係してニッケルに結合している [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] クラスタはどのような役割を担っているのか、反応基質がどのような順序で作用するのかといった点が未解明のまま残されている。また CODH については、そのモデル研究自体が端緒についたばかりだが、本課題の方針としては、複雑な [NiFe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] 骨格全体を構築することにこだわらず、実際に酵素反応に必要な部位がどこであるのかを錯体化学の観点から見極め、単純化したモデル錯体を用いて機構解明をめざしたい。MCR については、これまでに Ni(I)種によるラジカル的 Me-S 結合切断反応を予備検討してきたが、その結果を踏まえ、結合活性化に必要なポイントを再検討し、モデル反応検討を通じて反応機構解明の端緒を拓く。

## 3. 研究の方法

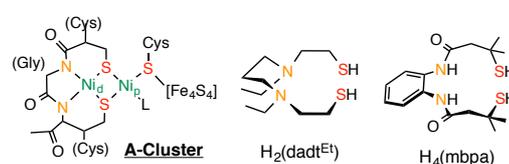
ニッケル酵素の生化学研究をすすめている海外の研究者と連絡を密にとり、ニッケル酵素のモデル反応を進めていく。アセチ

ル CoA 合成酵素は、これまでに得られた合成法の蓄積を生かし、酵素基質の作用順序や、活性中心に存在する [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] クラスタが果たす役割を明らかにし、酵素反応の全容解明を世界に先駆けて行う。メチル CoM 合成酵素については、酵素と同様の N<sub>4</sub> マクロサイクルであるサイクラム類を持つ Ni(I)錯体を合成し、Me-S 結合を選択的に Ni 上に近づけるとともに、S 上をスルホニウム化等で活性化することで、効率のよい Me-S 切断をめざす。これまでの検討で、アセチル CoA 合成酵素(ACS)のモデル研究については一定の成果が得られている。特に活性中心に存在するユニットのうち、チオラート架橋二核錯体部位のモデル合成については、これまでに合成のノウハウの蓄積がある。一方、CO-デヒドロゲナーゼ(CODH)とメチル CoM 還元酵素(MCR)については、いくつかの予備的検討を行っているものの、基本的には本研究課題で新たに取り組むこととなる。

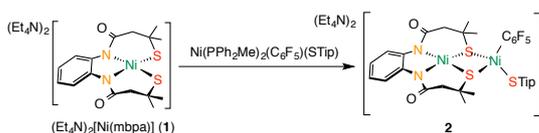
得られた化合物の同定に必要な各種スペクトル測定装置は、すでに所属研究室に存在し、いつでも利用可能である。モデル錯体を合成した後、反応を検討する段階では、それぞれの酵素の生化学研究を行っている研究者とのディスカッションが必要不可欠になる。タンパク結晶構造解析を中心に研究を進めている Fontecilla-Camps (仏)、Dobbek (独)、Thauer、島 (独)ら、また生化学研究で世界をリードする Lindahl、Ragsdale (米)らと意見交換を適宜行っており、今後もその進捗にあわせて議論を継続する。

## 4. 研究成果

(1)アセチル CoA 合成酵素のモデル研究  
CO とメチル基と CoA からアセチル CoA を合成するアセチル CoA 合成酵素(ACS)は、活性中心(A-Cluster)にはニッケル二核錯体部位と [4Fe-4S] クラスタを有する金属酵素である。[4Fe-4S] クラスタから遠い Ni<sub>d</sub> には主鎖の Cys-Gly-Cys 由来の 2 つのアミドと 2 つのシステインチオラートが N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 配位し、システインチオラートは Ni<sub>p</sub> に配位してニッケル二核ユニットを形成している。これまで N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 配位子としてジアミンジチオラート dadt<sup>Et</sup> を用いてモデル研究を進めてきたが、本研究では電子状態が実際の酵素により近いジアミドジチオラート配位子 mbpa を用い、ACS モデルとなるニッケル二核錯体の合成と反応を検討した。

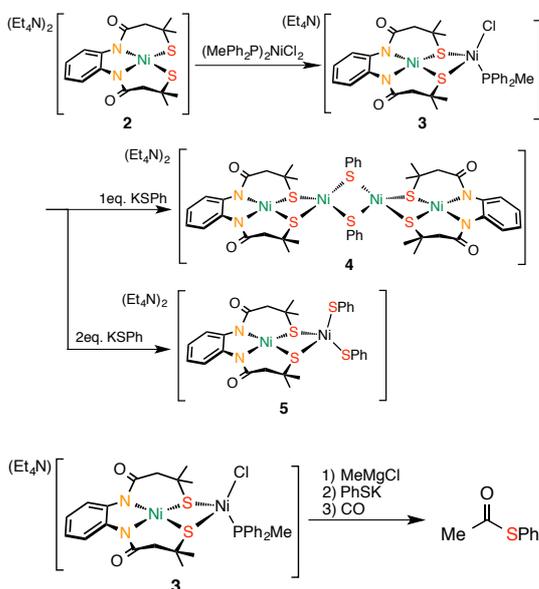


mbpa 配位子を有するニッケル錯体  $(Et_4N)_2[Ni(mbpa)]$  と  $Ni(PPh_2Me)_2(C_6F_5)(STip)$  を THF 中で反応させたところ、対応するニッケル二核錯体が生成し、X 線構造解析により分子構造を明らかにした。アリアルとチオラートを末端ニッケル上に併せ持つこの錯体は、酵素反応のよい中間体モデルであるため、CO との反応を検討したが、期待したチオエステル生成反応は進行せず、原料回収に終わった。



そこで、炭素配位子としてより反応性が高いと考えられるメチル基を導入すべく、置換活性なニッケル二核錯体の合成を行った。 $(Et_4N)_2[Ni(mbpa)]$  と  $Ni(PPh_2Me)_2Cl_2$  をアセトニトリル中で反応させると、錯体 **3** が収率 68% で得られた。錯体 **3** のホスフィンとクロリドはいずれも置換活性で、当量の KSPh を  $-40^\circ C$  で反応させると錯体 **4** が、2 当量の KSPh を加えると、錯体 **5** が生成することを ESI-TOF-MS と X 線構造解析により確認した。

そこで、錯体 **3** に当量の  $MeMgCl$  と KSPh を  $-50^\circ C$  で順次反応させ、ひき続き CO を加え、生成物を GC-MS によって分析したところ、 $PhSC(O)CH_3$  の生成が確認され、モデル反応が進行することがわかった



(2)メチル CoM 還元酵素のモデルとなる Ni(I)サイクラム錯体の合成と反応

メタン生成菌は二酸化炭素をメタンへ代謝する嫌気性生物で、メチル CoM 還元酵素 (MCR) はその代謝の最終段階において、

メチルスルフィドであるメチル CoM ( $MeSCoM$ )とチオールである  $HSCoB$  から、ヘテロジスルフィドとメタンを生成する反応を触媒する。最近、この反応が可逆であることが Thauer らによって明らかにされ、メタンオキシゲナーゼのように金属オキソ種を利用しなくても、メタンの C-H 結合が活性化できるという点で注目を集めている。MCR の活性中心にはニッケルコリノイド錯体  $F_{430}$  (Figure 1) が存在し、活性状態では Ni(I)の酸化状態をとると考えられているが、触媒反応機構は解明されていない。我々は  $F_{430}$  のモデル錯体として、N4 マクロサイクルであるサイクラム類を配位子とするニッケル錯体を用い、モデル構築を種々検討しているが<sup>2</sup>、今回 N 上にメチルチオエーテル部位をもつ dmbmc および bmtec 配位子を導入したニッケル 1 価錯体を合成し、Me-S 結合切断反応によるメタン生成反応を検討した。またその過程で、ニッケル(I)錯体の結晶構造が温度に依存して変化することを見いだした。

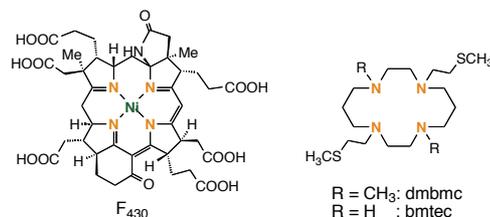
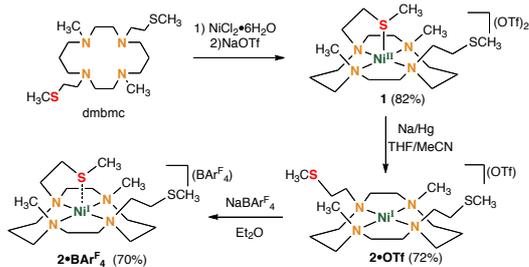


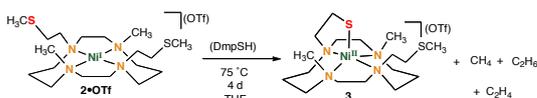
Figure 1. MCR の活性中心  $F_{430}$  (左) と本モデル反応で用いるサイクラム配位子(右)

塩化ニッケル(II)に dmbmc を加え、NaOTf で処理したところ、錯体 **1** が収率 82% で得られた。錯体 **1** は、4 つの N に加えて 1 つのチオエーテルがニッケルに配位した歪んだ四角錐構造をとる。錯体 **1** をアセトニトリル/THF 混合溶媒中、ナトリウムアマルガムにより還元したところ、ニッケル 1 価錯体  $2 \cdot OTf$  が得られ、さらに  $NaBAR_4^F$  を作用させると対アニオンがボレートに交換された  $2 \cdot BAR_4^F$  が生成した ( $Ar_4^F = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ )。X 線構造解析の結果、 $2 \cdot OTf$  と  $2 \cdot BAR_4^F$  は異なる結晶構造をとっていた。 $2 \cdot OTf$  のニッケルはチオエーテルと相互作用せず、歪んだ平面四配位構造であったが、 $2 \cdot BAR_4^F$  ではチオエーテルが配位した 5 配位四角錐型構造をとっていた。しかし  $2 \cdot BAR_4^F$  における Ni-S 距離は 1 に比べて非常に長いことから、チオエーテルの配位は弱いと考えられ、これら 2 つの構造の違いは結晶のパッキングに由来すると考えられる。また、両錯体は溶液状態において互によく似た電子スペクトルを与えることから、溶液中では同一の構造をとっていると考えられる。



錯体 **2•OTf** を THF 中 75 °C で 4 日間反応させたところ、エタンが 17%、メタンが 6% 生成し、同時にチオラート錯体 **3** が収率 21% で単離され、 $\text{CH}_3\text{-S}$  結合が活性化されることがわかった (Scheme 2)。主生成物がエタンであったことから、 $\text{CH}_3\text{-S}$  結合はホモリティックに切断されたことが示唆される。以前我々は、分子内にチオエーテル部位を持たないニッケル 1 価サイクラム錯体とチオエーテル類の反応を検討したが、 $\text{C-S}$  結合の活性化は全く進行しなかった。N4 配位 Ni(I)錯体は電子豊富でチオエーテルが配位しにくく、反応が進行しなかったと考えられるが、**2•OTf** では  $\text{CH}_3\text{-S}$  部位が分子内に存在するため、チオエーテル部位は分子内でニッケル中心に近づき、反応が進行したと考えられる。この結果は、酵素反応においても  $\text{MeSCoM}$  のチオエーテル部位がニッケル 1 価中心に近づくことの重要性を示しており、そのために、基質は活性中心近傍に存在するアミノ酸残基と相互作用して、適切な位置に固定されるものと考えられる。

同様の反応を、系中にかさ高いチオールである  $\text{DmpSH}$  ( $\text{Dmp} = 2,6\text{-dimesitylphenyl}$ ) を加えて行ったところ、メタンの収率は 31% へ大きく向上し、エタンはごく少量しか生成しなかった。この結果は、酵素反応においてもメタン生成に  $\text{HSCoB}$  が必要であることとよく一致している。なお、チオエーテル上のメチルプロトンに重水素化した錯体  $2\text{-d}_6\text{•OTf}$  を用いた場合、 $\text{CD}_3\text{H}$  が選択的に生成したことから、生じたメタンはメチルチオエーテル部位に由来することが確認されている。また一連の反応では少量のエチレンが検出されているが、これはチオエーテル上の  $\text{Me-S}$  結合ではなく、逆側の  $\text{S-CH}_2$  結合が活性化されて生成したものと考えられる。



DmpSH	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	<b>3</b>
-	6%	17%	2%	21%
5 eq.	31%	trace	2%	17%

2 級アミンを配位子内を持つ  $\text{bmtec}$  配位子を用い、同様の検討を行った。ニッケル 1 価  $\text{bmtec}$  錯体 **4•OTf** は加熱しなくても容易に  $\text{CH}_3\text{-S}$  結合を活性化し、配位子上のアミンプロトンに水素源としてメタンが 30% 生成するとともにチオラート錯体 **5**、アミド錯体 **6** が生成した。**4•OTf** の Ni(II)/Ni(I) 間の酸化還元電位 (-1.35 V) は、 $\text{dmbmc}$  錯体 **2•OTf** の値 (-0.92 V) に比べて大きく負にシフトしているため、ニッケル 1 価中心からチオエーテルへの電子移動が進行しやすく、**2•OTf** に比べて高い  $\text{CH}_3\text{-S}$  切断活性を示したと考えられる。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) Zhang, C.; Matsumoto, T.; Samoc, M.; Petrie, S.; Meng, S.; Corkery, T. C.; Stranger, R.; Zhang, J.; Humphrey, M. G.; Tatsumi, K. “Dodecanuclear Ellipse and Decanuclear Wheel Nickel(II) Thiolato Clusters with Efficient Femtosecond Nonlinear Absorption”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4209-4212, 査読有 (*highlighted in the inside cover*).

DOI: 10.1002/anie.200907074

(2) Nishigaki, J.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Coordination of Coenzyme M and its Derivatives on Ni(II)(tetraazacycle) Complexes: A Model for the Active Site of Methyl Coenzyme M Reductase”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5011-5017, 査読有 (*highlighted in ChemView online magazine*).

DOI: 10.1002/ejic.201000801

(3) Matsumoto, T.; Itakura, N.; Nakaya, Y.; Tatsumi, K. “Dihydrogen Activation by Sulfido-Bridged Dinuclear Ru/Ge Complexes: Insight into the [NiFe] Hydrogenase Unready State”, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1030-1032, 査読有 (*invited paper to the issue “Hydrogen”*).

DOI: 10.1039/c0cc03391j

(4) Nishigaki, J.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Coordination of Methyl Coenzyme M and Coenzyme M at Divalent and Trivalent Nickel Cyclams: Model Studies of Methyl Coenzyme M Reductase Active Site”, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3690-3697, 査読有.

DOI: 10.1021/ic202686x

(5) Terada, T.; Wakimoto, T.; Nakamura, T.; Hirabayashi, K.; Tanaka, K.; Li, J.;

Matsumoto, T.; Tatsumi, K. "Tridentate Thiolate Ligands: Application to the Synthesis of the Site-Differentiated [4Fe-4S] Cluster having a Hydrosulfide Ligand at the Unique Iron Center", *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 920-929, 査読有 (*highlighted in the inside cover*).

DOI: 10.1002/asia.201200039

(6) Nishigaki, J.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. "Model Studies of Methyl CoM Reductase: Methane Formation via CH<sub>3</sub>-S Bond Cleavage of Ni(I) Tetraazacyclic Complexes Having Intramolecular Methyl Sulfide Pendants.", *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5173-5187, 査読有 (*highlighted in the coverage*).

DOI: 10.1021/ic300017k

[学会発表] (計 31 件)

- (1) 1:3 Site-Differentiated [4Fe-4S] Clusters Carrying a Tridentate Thiolate Ligand and a Carboxylate, T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, The 9<sup>th</sup> Joint Seminar –University of Münster and Nagoya University, 2010年5月24-25日, 名古屋
- (2) Ligand Substitution Reactions of the Chloride-Coordinated [3:1] Site-Differentiated [4Fe-4S] Clusters, D. Liu, T. Matsumoto, K. Tatsumi, Nagoya University Global COE in Chemistry 3<sup>rd</sup> Annual Symposium, 2010年6月16日, 名古屋
- (3) [4Fe-4S] Clusters Coordinated by the Tridentate Thiolate TempS<sub>3</sub><sup>3-</sup> and a Monodentate Thiolate/Carboxylate Ligand, T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, Nagoya University Global COE in Chemistry 3<sup>rd</sup> Annual Symposium, 2010年6月16日, 名古屋
- (4) メチルCoM還元酵素のモデルとなるNi(I)サイクラム錯体, 松本剛、西垣潤一、巽和行, 第37回有機典型元素化学討論会, 2010年11月25-27日, 東室蘭
- (5) A Model Reaction of Methyl Coenzyme M Reductase: Methane Formation via CH<sub>3</sub>-S Bond Activation of Ni(I) Cyclam Complexes Having Methylthio-Substituted Pendant Chains, J. Nishigaki, T. Matsumoto, K. Tatsumi, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月15-20日, ホノルル、ハワイ
- (6) Synthesis and Redox Properties of [1:3] Site Differentiated [4Fe-4S] Clusters Coordinated by Carboxylates and Imidazoles, T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010

年12月15-20日, ホノルル、ハワイ

- (7) Dinuclear Nickel Complexes Modeling of the Active Site of Acetyl CoA Synthase: A Mechanistic Insight, T. Matsumoto, M. Ito, K. Tatsumi, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月15-20日, ホノルル、ハワイ (依頼講演)
- (8) Dinuclear Ni(II)-Ni(II/I/O) Complexes Coordinated by Diaminedithiolate (dadt<sup>Et</sup>)<sup>2-</sup> and Diamidodithiolate (mbpa)<sup>4-</sup>: Active Site Models of Acetyl CoA Synthase, A. Oana, T. Matsumoto, S. Arae, M. Ito, K. Tatsumi, International Symposium on Chemistry of Reductases IV, 2011年1月20-21日, 名古屋
- (9) CH<sub>3</sub>-S Bond Cleavage of Ni(I) Cyclam Complexes Having Methylthioether Pendant Chains: A Model Reaction of Methyl Coenzyme M Reductase, J. Nishigaki, T. Matsumoto, K. Tatsumi, The 1<sup>st</sup> International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2011年1月24-25日, 札幌
- (10) Dinuclear nickel complexes having diamidodithiolate ligand mbpa: model studies of acetyl CoA synthase, T. Matsumoto, 15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC15) 2011年8月7-12日, Vancouver, Canada (招待講演)
- (11) アセチルCoA合成酵素のモデルとなるジアミドジチオレート配位ニッケル二核錯体, 松本剛・小穴彩香・小澤由佳・巽和行, 第58回有機金属化学討論会, 2011年9月7-9日, 名古屋
- (12) 分子内チオエーテルを持つニッケル(I)サイクラム錯体: 温度変化による4配位から5配位への可逆的構造変化, 西垣潤一・松本剛・巽和行, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月17-19日, 岡山
- (13) 嫌気性生物の炭素固定に関連する金属酵素のモデル研究-アセチルCoA合成酵素の反応機構解明, 松本剛, 統合物質創製化学推進事業第2回統合物質シンポジウム「化学合成力と機能創出」, 2011年11月7-8日, 名古屋 (招待講演)
- (14) 生体内に存在する不均等配位 [4Fe-4S] クラスターのモデル構築, 松本剛・寺田玲季・中村友彦・巽和行, 第38回有機典型元素化学討論会, 2011年12月7-9日, 金沢
- (15) T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, G. Kehr, G. Erker, "[3:1] Site-differentiated [4Fe-4S] Clusters: Structure and

Spectroscopic Analysis”, The 14th Joint Seminar University of Münster – Nagoya University, Oct 1-2, 2012, Nagoya

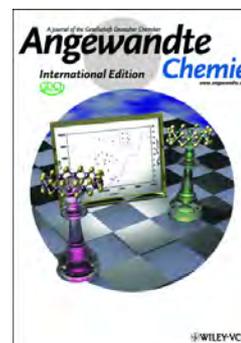
- (16) T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Synthesis of [3:1] Site-differentiated [4Fe-4S]<sup>+</sup> Cluster Having Tridentate Thiolate TefpS<sub>3</sub><sup>3-</sup> by the Reduction of [4Fe-4S]<sup>2+</sup> Cluster with NaBH<sub>4</sub>”, The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Molecular Functions in Complex Systems”, Dec 10-11, 2012, Nagoya
- (17) T. Nakamura, T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Synthesis of [4Fe-4S]<sup>2+</sup> and [4Fe-4S]<sup>+</sup> Clusters Carrying a Tridentate Thiolate Ligand and a Carboxylate” The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Molecular Functions in Complex Systems”, Dec 10-11, 2012, Nagoya
- (18) K. Tanaka, T. Nakamura, T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Synthesis and Reactions of [3Fe-4S] Clusters Having Tridentate Thiolate: A Model Study of CO Dehydrogenase Active Site”, The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Molecular Functions in Complex Systems”, Dec 10-11, 2012, Nagoya
- (19) R. Osu, Y. Ozawa, A. Oana, T. Matsumoto, and K. Tatsumi, “Dinuclear nickel complexes having diamido-dithiolate mbea: Models studies of acetyl CoA synthase”, The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Molecular Functions in Complex Systems”, Dec 10-11, 2012, Nagoya
- (20) 寺田玲季・松本剛・巽和行「三座チオラート配位子を導入した[4Fe-4S]クラスターと水素化ホウ素ナトリウムの反応」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日-23日、富山
- (21) 中村友彦・寺田玲季・松本剛・巽和行「三座チオラート配位子と1つのカルボキシラートが配位した[1:3]不均等配位[4Fe-4S]<sup>2+</sup>および[4Fe-4S]<sup>+</sup>クラスターの合成」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日-23日、富山
- (22) 田中香帆・中村友彦・寺田玲季・松本剛・巽和行「COデヒドロゲナーゼ活性中心のモデル錯体をめざした三座チオ

ラート配位[3Fe-4S]クラスターの合成と反応」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日-23日、富山

[その他]

成果は論文誌の表紙等に取り上げられた。

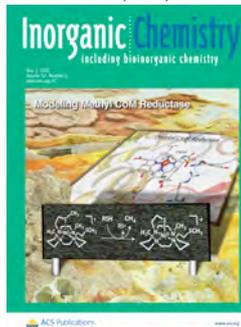
- (1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4209-4212 の中表紙



- (2) *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 920-929 の中表紙



- (3) *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5173-5187 の表紙



## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 剛 (MATSUMOTO TSUYOSHI)  
名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：50311717

### (2) 研究分担者なし

### (3) 連携研究者なし