

研究種目： 特定領域研究
 研究期間： 2006 ～ 2009
 課題番号： 18065013
 研究課題名（和文） カルコゲン架橋二核骨格をもつ酵素活性中心モデル錯体の合成と触媒機能
 研究課題名（英文） Catalysis of Active Site Models of Metalloenzymes
 Containing Dinuclear Metal Chalcogenide
 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

研究成果の概要（和文）：多核金属錯体を活性中心にもつ還元系酵素の触媒反応機構解明と触媒反応への展開をめざし、最も基本的なカルコゲン架橋二核錯体を含む[NiFe]ヒドロゲナーゼとアセチル CoA 合成酵素をモデルとする研究を行った。その結果、S/OH 架橋 Ge/Ru 二核錯体がヒドロゲナーゼと同様に常温常圧で水素分子を活性化することを見だし、その機構の詳細を明らかにした。アセチル CoA 合成酵素については、Ni 二核錯体を用いて酵素触媒反応サイクルを人工構築することに成功し、その機構を解明した。

研究成果の概要（英文）： We have synthesized hetero-dinuclear complexes modeling of the active sites of [NiFe] hydrogenase and acetyl CoA synthase to elucidate the mechanisms of the enzyme functions. The dinuclear Ge/Ru complex bridged by S/OH activates dihydrogen molecule under mild conditions, and their reaction mechanism was investigated. The studies of dinuclear nickel complexes indicates a plausible mechanism of the catalytic pathway of acetyl CoA synthase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	8,000,000	0	8,000,000
2007 年度	8,000,000	0	8,000,000
2008 年度	8,000,000	0	8,000,000
2009 年度	8,000,000	0	8,000,000
年度			
総計	32,000,000	0	32,000,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：二核錯体・カルコゲニド・金属酵素活性中心・モデル反応・協奏機能触媒

1. 研究開始当初の背景

生体内には遷移金属カルコゲニドを活性中心にもつ金属酵素が存在し、それぞれが H₂, CO, CO₂, N₂ などの小分子活性化をはじめとする重要かつ興味深い触媒反応を担っている。最近、それら金属酵素の結晶構造が明らかになりつつあるが、反応機構解明につながる手

がかりは乏しい。酵素活性中心においては、複数の金属と架橋カルコゲニド配位子が協奏的に分子変換を行っていると考えられ、その機構解明を行う上で、活性中心をモデル化した錯体化学的検討は重要な意味をもつと考えられる。

2. 研究の目的

金属酵素において複数の金属や配位子が協奏的に基質を活性化していると考えられるが、その機構はほとんど未解明である。本研究では、その基本的な構造となるカルコゲン架橋二核金属錯体を活性中心にもつ[NiFe]ヒドロゲナーゼおよびアセチル CoA 合成酵素をターゲットとし、そのモデルとなる二核錯体を合成して反応機構を明らかにするとともに、触媒反応への展開を探ることを目的とする。

[NiFe]ヒドロゲナーゼは水素分子を活性化して2つのプロトンと電子に可逆に変換する酵素であり、その反応は生物化学的だけでなく、エネルギー利用の観点から工業的にも注目されている重要な反応である。一方アセチル CoA 合成酵素は、CO とコバラミン由来のメチル基とチオールである CoA を基質として、アセチルチオエステルであるアセチル CoA を合成する反応を担っており、CO を炭素源とする触媒的な有機化合物合成という観点でも重要である。

3. 研究の方法

(1) [NiFe]ヒドロゲナーゼのモデル構築

ヒドロキシル基で架橋されたゲルマニウム-ルテニウム二核錯体が、[NiFe]ヒドロゲナーゼとよく似た形式で水素分子を効率よく活性化することがわかっている。そこで、反応機構を明らかにするために、その置換基の電子的影響や溶媒効果を検討し、反応の本質を探るとともに、異なる2つの金属の役割と架橋カルコゲン部分がなぜ必要なのかについて知見を得る。

(2) アセチル CoA 合成酵素のモデル構築

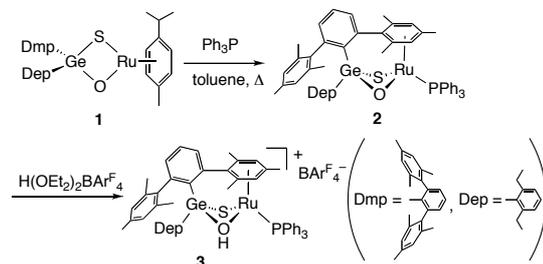
酵素活性中心と同様の N_2S_2 型配位子である $dadt^R$ が配位した単核二価ニッケル錯体 $Ni(dadt^R)$ を用い、適切な二価ニッケル錯体を加えることによって二核 $Ni(II)$ - $Ni(II)$ 錯体を合成する。また同時に酵素の反応活性状態のモデルとなる二核 $Ni(II)$ - $Ni(0)$ 錯体や $Ni(II)$ - $Ni(I)$ 錯体の合成も検討する。 $Ni(0)$ ユニットとしては $Ni(cod)_2$ や $Ni(PR_3)_4$ を用いる。一方、 $Ni(I)$ 錯体は報告例に限られていることから、 $Ni(II)$ - $Ni(I)$ 合成に際しては、 $Ni(I)$ 錯体の合成も検討する。

4. 研究成果

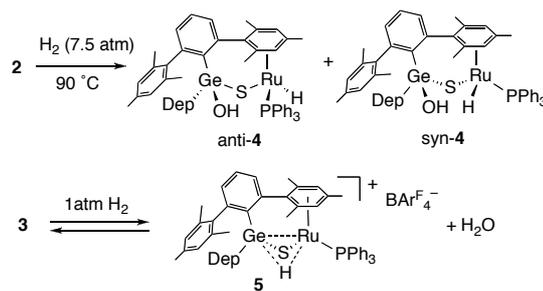
(1) ヒドロゲナーゼのモデル構築

①カルコゲニド架橋ゲルマニウム-ルテニウム二核錯体の合成：かさ高い置換基を有するゲルマニウムカルコゲノール $Dmp(Dep)Ge(SH)(OH)$ と $RuCl_2(p\text{-cymene})$ から得られる錯体 **1** を Ph_3P 存在下トルエン中で加熱したところ、 $p\text{-cymene}$ の脱離をともなって分子内の Dmp 上の一方向の Mes 基がルテニウム上に η^6 配位した錯体 **2** が橙色結晶として高収率で得られた。

錯体 **2** に $H(OEt_2)_2BARF_4$ [$Ar^F = 3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3$] を加えたところ、架橋オキソ部位が選択的にプロトン化された錯体 **3** が高収率で得られた。

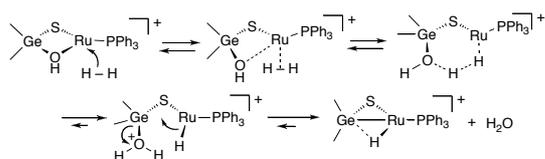


②水素分子の活性化反応：錯体 **2, 3** を用いて水素分子活性化を検討した。錯体 **2** は 7.5 atm の水素加圧下 90 °C でゆっくりと水素分子と反応し、2つの立体異性体である錯体 *anti*-**4** と *syn*-**4** が生成した。これらの生成物は、いずれも $Ru-O$ 結合の切断にともなって、水素分子がプロトンとヒドリドへとヘテロリテックに開裂された錯体である。*syn*-**4** は近接した位置にプロトンとヒドリドを有するが、加熱しても水素分子の脱離は進行せず、この水素活性化は非可逆である。一方、錯体 **2** をプロトン化して得られた錯体 **3** と水素分子の反応は室温常圧で速やかに進行し、架橋ヒドロキシル基が水として脱離するとともにゲルマニウム-ルテニウム結合を有するカチオン性ルテニウムヒドリド錯体 **5** が黄色の結晶として収率 90% で得られた。本反応を $^1H\text{-NMR}$ で追跡したところ、水素活性化反応は約 7 時間で終了し、定量的に錯体 **5** が生成していることが $^1H\text{ NMR}$ スペクトルによって確認された。このサンプルをアルゴン下で加熱すると、水素の発生をともなって再び錯体 **3** が生成した。従って本反応は可逆である。

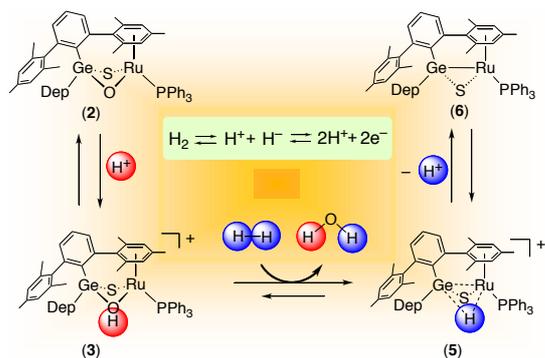


この反応は次のスキームに示したように進行すると考えられる。すなわち、架橋オキソ配位子がプロトン化されたことによって $Ru-OH$ 結合の開裂が容易になり、水素分子が $Ru-O$ 間でプロトンとヒドリドへとヘテロリテックに活性化され、プロトンはゲルマニウム上のヒドロキシル基と結合して水分子となり、ヒドリドはルテニウム上に結合したと考えられる。なお、ルテニウム上のホスフィン配位子を電子供与性の PEt_3 に代えると反応が大きく加速されたことから、反応の律速段

階は水分子の脱離と考えられる。



錯体 **5** のヒドリド配位子は比較的酸性度が高く、 NMe_4OH との反応ではヒドリドがプロトンとして脱離した錯体 **6** が収率 85% で得られた。この反応は可逆であり、錯体 **6** に $\text{H}(\text{Et}_2\text{O})\text{BAr}^{\text{F}}_4$ を作用させると定量的に錯体 **5** が生成した。この結果は、錯体 **3** が水素を 2 つのプロトンと 2 電子に可逆に変換できることを示す興味深い結果である。

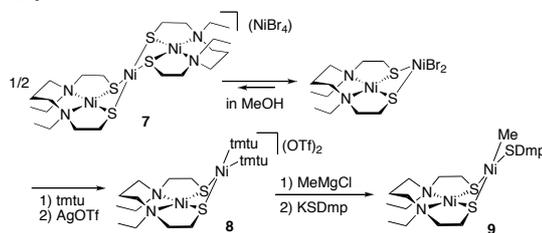


(2) アセチル CoA 合成酵素のモデル構築

①二核ニッケル(II)モデル錯体の合成: Ni_2S_2 配位子を持つ単核ニッケル錯体 $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})$ に $\text{NiBr}_2(\text{EtOH})_4$ を加えて得られる三核ニッケル錯体 $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})]_2(\text{NiBr}_4)$ (**7**) はニッケル二核錯体の有用な前駆体であり、例えば **7** に 4 モル当量のアレーンチオラートを作用させると、チオラートが配位した二核錯体 $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})\text{Ni}(\text{SAr})_2$ が高収率で得られる。錯体 **7** の溶液中での構造に知見を得るべく、重メタノール中で磁化率を Evans 法によって求めたところ、**7** の対アニオン $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ から予想される値に比べてはるかに小さい値 ($\mu_{\text{eff}} = 0.5 \mu_{\text{B}}$) を示した。また $^1\text{H NMR}$ スペクトルは 1 種類の生成物に帰属されるシグナルを与え、その化学シフトは対アニオンに $[\text{PF}_6]^-$ をもつ三核錯体 $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})]_2(\text{PF}_6)_2$ とは異なっていた。これらの結果は、**7** がメタノール中で末端にブロミドを持つ二核錯体 $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})\text{NiBr}_2$ との平衡にあり、その平衡が二核錯体側に偏っていることを示している。そこで、**7** のメタノール溶液にテトラメチルチオ尿素(tmtu)存在下で AgOTf を作用させたところ、tmtu が末端ニッケル上に配位した二核 $\text{Ni}(\text{II})\text{-Ni}(\text{II})$ 錯体 $[\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})\text{Ni}(\text{tmtu})_2](\text{OTf})_2$ (**8**) が収率 56% で得られた。

錯体 **8** の tmtu 配位子は置換活性であり、 MeMgCl と KSDmp ($\text{Dmp} = 2,6\text{-dimesitylphenyl}$) をそれぞれ 1 当量ずつ加えたところ、2

つの tmtu 配位子が順次置換され、末端ニッケル上にメチル基とチオラートが 1 つずつ導入された二核錯体 $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})\text{Ni}(\text{Me})(\text{SDmp})$ (**8**) が収率 77% で得られた。錯体 **3** は ACS 酵素反応の基質であるメチル基とチオラートを持っており、未だ観測されていない ACS 酵素反応の中間体モデルとして興味深い化合物である。



②アセチルチオエステル生成反応: 錯体 **8** の THF 溶液に室温で過剰の CO を加えたところ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SDmp}$ が収率 89% で得られ、同時に単核の $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})$ が定量的に生成した。一方、同反応を CO 下 -60°C で行い、3 分間かくはん後にヘキサンを加えてニッケル錯体を沈殿させたところ、上澄みからは $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SDmp}$ が、沈殿からは $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**9**) と $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})$ を 1:1 の比で含む結晶が得られ、アセチルチオエステル生成はニッケル二核錯体上での還元的脱離によって進行することが確認された。本反応は、ACS におけるアセチル CoA 生成過程のモデル反応であり、ACS の反応機構に重要な示唆を与える結果である。

③ACS 還元状態モデルと触媒サイクル

実際の酵素反応では、上記の錯体 **3** に相当する化合物は、還元状態の二核ニッケル錯体がメチルカチオン源であるメチルコバラミンと反応して生成すると考えられている。還元状態のニッケルの酸化数についてはまだ議論が残るところであるが、 $\text{Ni}_d(\text{II})\text{-Ni}_p(\text{0})$ もしくは $\text{Ni}_d(\text{II})\text{-Ni}_p(\text{I})$ の状態と考えられている。そこでまず二核 $\text{Ni}(\text{II})\text{-Ni}(\text{0})$ モデル錯体を合成し、メチルコバラミンのモデル化合物であるメチルコバロキシム **2** との反応を検討した。 $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})$ に $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を THF 中 -40°C で加え、 $\text{Ni}(\text{II})\text{-Ni}(\text{0})$ 二核錯体 $\text{Ni}(\text{dadt}^{\text{Et}})\text{Ni}(\text{cod})$ (**3**) を系中で調製した。この錯体 **3** は熱的に不安定なため、**2** を -30°C で加えて 37 時間かくはんし、チオラート KSDmp を加えると、メチル/チオラート配位二核錯体 **1** が収率 60% で得られた。

ACS のもうひとつの還元状態として提案されている $\text{Ni}(\text{II})\text{-Ni}(\text{I})$ 状態のモデルとなる二核錯体の合成についても検討を行った。まず原料となる $\text{Ni}(\text{I})$ チオラート錯体の合成を検討し、ニッケル 1 価アミド錯体 $\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{PPh}_3)_2$ とかさ高い DmpSH との反応で、単核のニッケル (I) 錯体 $\text{Ni}(\text{SDmp})(\text{PPh}_3)$ (**6**) が得られることを見いだ

した。
 そこで、**6** と Ni(dadt^{Et})の反応を行ったところ、目的とする二核 Ni(II)-Ni(I) 錯体である Ni(dadt^{Et})Ni(SDmp)(PPh₃) (**7**) が生成し、その構造を X 線構造解析によって明らかにした。錯体 **7** に -30°C でメチルコバロキシム **2** を 1 : 1 のモル比で加え、引き続き過剰の CO を作用させたところ、CH₃C(O)SDmp が 43% の収率で得られた。一方、同反応を 2 : 1 のモル比で行うと CH₃C(O)SDmp の収率は 90% に向上し、それ以上錯体 **7** の当量を増やしても収率は変化しなかった (なお収率はメチルコバロキシム **2** を基準とした値)。また **7** と **2** を 2 : 1 の比で反応させ、CO を加えずに生成物を単離したところ錯体 **1** が得られた。以上の結果から、**7** と **2** の反応は 2 : 1 の比で進行し、形式的には 1 当量の **7** は **2** と反応して錯体 **1** と Co(II)状態のコバラミンを生成し、もう 1 当量の **7** はすみやかに Co(II)コバラミンを還元して Co(I)コバラミンを与えたと考えられる。

④ ACS 還元状態に関する考察: 上記のように、二核錯体は Ni(II)-Ni(0) および Ni(II)-Ni(I) のいずれの酸化状態にあってもメチルコバロキシムと反応し、Ni(II)-Ni(II) 状態のニッケルメチル錯体を与えることがわかった。しかし、Ni(II)-Ni(I) 二核錯体 **7** を用いた場合は、メチルコバロキシムに対して 2 当量加える必要があり、酵素反応でも、メチルコバラミンとの反応では 2 電子を必要とすると考えられる。以前 Lindahl らは、構造解析されている安定な {Ni_d(II)-Ni_p(II)-[Fe₄S₄]²⁺} 状態の ACS を還元すると、2 電子が Ni_p を還元し、{Ni_d(II)-Ni_p(0)-[Fe₄S₄]²⁺} 状態になるという報告をした。しかし最近、この 2 電子還元が段階的に起こること、またその状態のメスバウワースペクトルに基づいて、2 電子のうち 1 電子が Ni_p を還元し、もう 1 電子が [Fe₄S₄] クラスタを還元した {Ni_d(II)-Ni_p(I)-[Fe₄S₄]⁺} 状態を提案している。我々の検討でも、Ni(II)-Ni(I) 二核錯体 **7** とメチルコバロキシムとの反応は、Ni(II)-Ni(0) 錯体 **3** を用いた時に比べて極めて速いことがわかっており、この結果は酵素触媒サイクルにおける {Ni_d(II)-Ni_p(I)-[Fe₄S₄]⁺} 状態の重要性を示唆しているのかもしれない。酵素機能の全貌を明らかにする上で、二核ニッケル部位と [Fe₄S₄] クラスタを連結した ACS 活性中心モデル錯体を合成することもひとつの課題であろう。

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 16 件)

(1) Matsumoto, T.; Ito, M.; Kotera, M.; Tatsumi, K. “A Dinuclear Nickel Complex Modeling of

the Ni_d(II)-Ni_p(I) State for the Active Site of Acetyl CoA Synthase”, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2995-2997, 査読有.

- (2) Hakoyama, T.; Niimi, K.; Watanabe, H.; Tabata, R.; Matsubara, J.; Sato, S.; Nakamura, Y.; Tabata, S.; Li, J.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K.; Nomura, M.; Tajima, S.; Ishizaka, M.; Yano, K.; Imaizumi-Anraku, H.; Kawaguchi, M.; Kouchi, H.; Suganuma, N. “Host plant genome overcomes the lack of bacterial gene for symbiotic nitrogen fixation”, *Nature* **2009**, 462, 514-517, 査読有.
- (3) Matsumoto, T. “Acetyl CoA Synthase, a Key Player of Carbon Fixation in Nature”, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2009**, 54, 38-51 (Review), 査読有.
- (4) Eweiner, F.; Senda, S.; Bergander, K.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S.; Fröhlich, R.; Aoyama, M.; Kawaguchi, H.; Ohki, Y.; Matsumoto, T.; Kehr, G.; Tatsumi, K.; Erker, G. “Evidence for a Rapid Degenerate Hetero-Cope-type Rearrangement in Cp*W(S)₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂”, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1830-1833, 査読有.
- (5) Ito, M.; Kotera, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Dinuclear Nickel Complexes Modeling the Structure and Function of the Acetyl CoA Synthase Active-Site”, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **2009**, 106, 11862-11866, 査読有.
- (6) Matsumoto, T.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. “Organometallic Chemistry in [NiFe] Hydrogenases: Synthesis of the Structural and Functional Models”, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2009**, 67, 540-553, 査読有.
- (7) Ito, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Synthesis and Reactions of Mono- and Dinuclear Nickel(I) Thiolate Complexes”, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2215-2223, 査読有.
- (8) Song, Y.; Ito, M.; Kotera, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Cationic and Anionic Dinuclear Nickel Complexes [Ni(N₂S₂)Ni(dtc)]ⁿ (n = -1, +1) Modeling the Active Site of Acetyl-CoA Synthase”, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 184-185, 査読有.
- (9) Ito, M.; Kotera, M.; Song, Y.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Structural Models for the Active Site of Acetyl-CoA Synthase: Synthesis of Dinuclear Nickel Complexes having Thiolate, Isocyanide, and Thiourea on the Ni_p Site”, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1250-1256, 査読有.
- (10) Matsumoto, T.; Matsui, Y.; Ito, M.; Tatsumi, K. “Synthesis of Ge₂NiS₄ Clusters and the Thermal Transformation to a Ge₄Ni₆S₁₂ Cluster”, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1901-1903, 査読有.
- (11) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Itakura, N.; Tatsumi, K. “A Functional Hydrogenase

- Model: Reversible Interconversion of H_2 and H_2O by a Hydroxo/Sulfido-Bridged Dinuclear Ruthenium–Germanium Complex”, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2458-2459, 査読有.
- (12) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Tatsumi, K. “Heterolytic Dihydrogen Activation by a Sulfido- and Oxo-Bridged Dinuclear Germanium-Ruthenium Complex”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1913-1915, 査読有.
- (13) Matsumoto, T.; Matsui, Y.; Ito, M.; Tatsumi, K. “Synthesis of *syn*-2,4-Dimercapto-1,3,2,4-dithiadigermetane and Its Application for Ge_2PdS_4 Cluster Synthesis”, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 607-613, 査読有. (*Highlighted in the Cover picture*).
- (14) Zhang, C.; Takada, S.; Kölzer, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Nickel(II) Thiolate Complexes with a flexible cyclo- $\{Ni_{10}S_{20}\}$ Framework.”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3768-3772, 査読有. (*Highlighted in the Frontispiece*).
- (15) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Tatsumi, K. “Synthesis of Oxo- and Sulfido-Bridged Germanium-Ruthenium Complexes and Reactions on the Chalcogenido Bridges.”, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4835-4845, 査読有.
- (16) Senda, S.; Ohki, Y.; Hirayama, T.; Toda, D.; Chen, J.-T.; Matsumoto, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. “Mono{Hydrotris(mercaptoimidazolyl)borato} Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Halides”, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9914-9925, 査読有.

[学会発表] (計 40 件) 招待講演は以下。

- (1) Matsumoto, T. “Dinuclear Nickel Complexes Modeling the Structure and Function of Acetyl CoA Synthase”, The 14th International Conference on Bioinorganic Chemistry (ICBIC 14), 2009 年 7 月 25–30 日 (名古屋)
- (2) 松本剛, “カルコゲン架橋複核錯体を利用した小分子活性化”, 日本化学会第 89 春季年会特別企画 “若手研究者が語る次世代生物無機化学”, 2009 年 3 月 27–30 日 (千葉)
- (3) Matsumoto, T. “Reversible H_2 Activation by Hetero-dinuclear Ru/Ge Complexes: A Functional Hydrogenase Model”, The 1st G-COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions, 2009 年 1 月 13–14 日 (名古屋)
- (4) Matsumoto, T. “Dihydrogen Activation by Dinuclear Ge-Ru Complexes Modeling [NiFe] Hydrogenase”, The 2nd International Symposium on Concerto Catalysis, 2008 年 4 月 18–19 日 (東京)
- (5) 松本剛, “ヒドロゲナーゼに学ぶゲルマニ

ウムルテニウム複核錯体の可逆な水素活性化”, 東京工業大学理学研究流動機構シンポジウム “元素の個性-どう見るか、どうつくるか、どう使うか-”, 2007 年 11 月 29–30 日 (東京)

- (6) Matsumoto, T. “Dinuclear Nickel Complexes modeling Acetyl-CoA Synthase”, The 13th International Conference on Bioinorganic Chemistry (ICBIC 13), 2007 年 7 月 15 日-20 日 (ウイーン、オーストリア)
- (7) Matsumoto, T. “Dihydrogen Activation by Chalcogenide-bridged Bimetallic Ru-Ge Complexes”, 第 1 回アジア国際シンポジウム, 2007 年 3 月 27 日 (大阪)
- (8) 松本剛, “ H_2 の活性化”, 第 56 回錯体化学討論会シンポジウム “小分子の活性化新展開”, 2006 年 9 月 16 日-18 日 (広島)
- (9) Matsumoto, T. “Enzymatic Reaction Models of [NiFe] Hydrogenase and Acetyl-CoA Synthase”, International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, 2006 年 8 月 25 日-26 日 (東京)

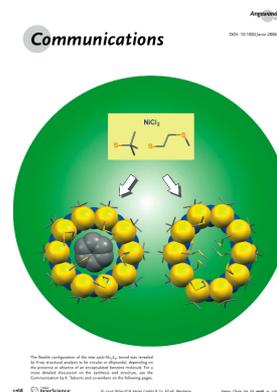
[その他]

成果の一部は学術雑誌の表紙などに採用され紹介された

- (1) Dalton Trans **2010**, 12 号の中表紙



- (2) Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 23 号の口絵 (Frontispiece)



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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号