

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：14401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22550060

研究課題名（和文） 非ヘム鉄型機能制御を付与した遷移金属活性中心による酸素活性化

研究課題名（英文） Dioxygen Activation on Transition Metal Centers Tuned by Mimicking Non-heme Iron Active Sites

研究代表者

船橋 靖博 (FUNAHASHI YASUHIRO)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：00321604

研究成果の概要（和文）：チロシンのフェノール残基を水酸化する二核銅酵素であるチロシナーゼの中間体モデルとして、基質結合型の $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種を合成し、分光学的にキャラクタリゼーションすることに成功した。基質が銅活性中心に結合することにより、酸化活性種の生成速度が加速されることも見出した。マンガン錯体や鉄錯体についても検討し、高原子価の酸化活性種に関する知見も得られた。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in synthesizing a substrate-binding dicopper $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ complex and characterizing it spectroscopically. We also found that substrate binding to the copper center could accelerate formation of the active dioxygen intermediate species. In the manganese and iron complex systems, we obtained several findings involving the corresponding high-covalent metal oxo species.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学（生物無機化学）

キーワード：酸素活性化、二核銅錯体モデル、チロシナーゼ、反応機構解析、非ヘム鉄型モデル、非ヘム鉄型オキシゲナーゼ、高原子価マンガン錯体

1. 研究開始当初の背景

卑近な遷移金属イオンを用いた低分子変換触媒の開発は、化学分野における重要な課題の一つである。そのエッセンスは、微量必須元素として遷移金属元素を含む蛋白質の活性部位に隠されている。例えば、生体における酸素の変換反応では、酸素運搬、酸素発生、酸素還元、酸素添加反応などの機能を有する蛋白質・酵素があり、その活性部位に含まれる遷移金属中心の分子設計と機能発現

のメカニズムは大変興味深い。

しかし、ごく限られた平凡なアミノ酸残基と金属イオンから成る非ヘム型の活性部位は、蛋白質から切り離すことはできず、その金属周りの構造を合成した配位子で置き換えたものは、もとの金属酵素活性部位とは異なるものである。したがって、非ヘム型金属活性中心の機能を低分子で再現するのは困難であると同時に、その単純に見える分子設計の本質も分かりにくい。

そこで、我々は『Entatic state』¹⁾と呼ばれる特殊な金属周りの構造に注目した。これは電子移動蛋白質に含まれる Type I 銅中心が、基底状態と遷移状態の差が殆ど無い擬四面体型構造を持っており、結晶場安定化エネルギーに依らず蛋白質環境によって規制された金属周りの構造を持つことである。我々は、このような共有結合性の低い構造は触媒反応を担う金属酵素活性中心においても適用されていると考え、まず Type III 銅モデルを構築することにした。

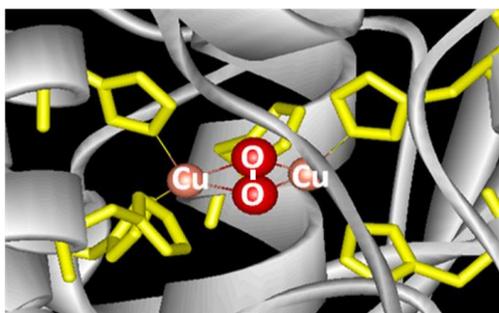


図1 Oxy-ヘモシアニン活性部位の結晶構造.

Type III 銅中心とは、二核銅中心構造であり、それを含むヘモシアニンとチロシナーゼは、それぞれ酸素運搬や基質の酸化のために酸素分子と結合する。これは北島らの合成した銅錯体モデルの検討により²⁾、酸素分子が side-on 型に結合した $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種を形成していることが明らかとなり、それは蛋白質自身の結晶構造によって確かめられた(図1)³⁾。これが発端となって、銅-酸素錯体の合成研究が進み、二核銅(II) $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種の O-O 結合が開裂し、より高原子価状態となった二核銅(III) bis($\mu\text{-oxo}$) 錯体の合成も報告されている⁴⁾。この段階的な酸素活性化を伴う二核金属活性中心の $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種と bis($\mu\text{-oxo}$) 種の相互変換は、O-O 結合の開裂と形成が起こるために、可溶性メタンモノオキシゲナーゼの酸素活性化や、光化学系 II における水の酸化反応にも関連がある。可溶性メタンモノオキシゲナーゼの二核鉄中心では、まず peroxo 中間体 (Compound P) が生成し、次に O-O 結合の開裂によって、メタンの酸化活性種である高原子価 Fe(IV)-oxo 種 (Compound Q) を生成する⁵⁾。光化学系 II における酸素発生中心では、いわゆる Kok サイクル⁶⁾によって高酸化状態となったマンガナルカルシウムクラスターが、O-O 結合形成して酸素を生成するはずであるが、その詳細は未だ不明である。

2. 研究の目的

これまで我々は『Entatic state』¹⁾と同様な規制された配位構造が、Type III 銅中心の周りにも施されているという作業仮説のもと

に、その反応機構解明のための精密なモデル錯体の構築を行うことを目的とした。そこで蛋白質環境を代用する支持配位子として、天然アルカロイドである(-)-Sparteine (Sp)とその誘導体である α -Isosparteine (αSp)を用いた。Sp と αSp は、組織化した配位子骨格を持つために、十分な d σ -p σ 軌道間の重なりが得られないことから、共有結合性の低い配位結合を金属中心と形成する。既に我々は、この性質を利用して、 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 型二核銅(II)錯体である $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\alpha\text{Sp})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{Bz})]\text{SbF}_6$ (Bz = benzoate) を合成することに成功した(図2)⁷⁾。

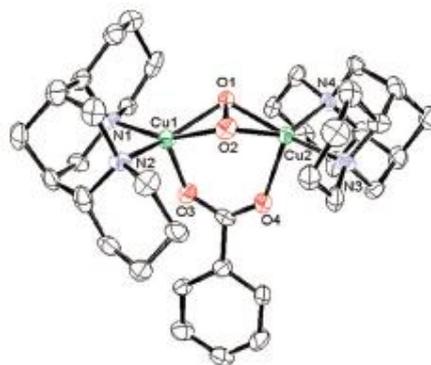


図2 $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\alpha\text{Sp})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{Bz})]^+$ の分子構造.

その分子構造は、カルボン酸の軸配位によって架橋された二つの銅中心が side-on 型でパーオキシイオンにも結合し、その部分が折れ曲がった butterfly 型構造であった。銅中心の支持配位子である αSp は、規制のある歪んだ配位によってその電子供与が弱く、銅中心のルイス酸性を高くして、Bz アニオンのイオニックな軸配位を促したと考えられる。ここで我々は、Bz が Type III 銅を有するチロシナーゼの基質である L-チロシンの阻害剤として働くことから⁸⁾、その配位様式は基質であるチロシンのフェノール残基と関連があると考えた。そこで本研究ではまず、チロシナーゼの Type III 銅と基質の反応機構解明のために構築したモデル化合物を用いて、(1) 二核銅-酸素錯体による基質の酸化反応の機構解析を行うことを目的とした。

さらに我々は、O-O 結合の開裂と形成を伴う $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種と bis($\mu\text{-oxo}$) 種の間の相互変換が、軸位の架橋カルボン酸である Bz の配位と脱離により制御できることを改めて明確に示している⁷⁾。白質環境でも、複核金属活性中心と酸素の反応の制御に、カルボン酸残基が強く働く可能性があり、大変興味深い。ここに至って我々は、可溶性メタンモノオキシゲナーゼの O-O 結合開裂を伴う段階的な酸素活性化と、光化学系 II の酸素発生中心における O-O 結合形成に関連する課題として、(2) 鉄ならびにマンガナル-酸素錯体の形成とその性質を目的として掲げること

した。ただし合成の都合により、単核の非ヘム鉄型モノオキシゲナーゼのモデル化合物として合成した鉄(II)ならびにマンガン(II)錯体と、過安息香酸との反応を追跡し、そこで生成する酸化活性種のキャラクタリゼーションを目的とした検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 二核銅-酸素錯体による基質の酸化反応の機構解析

現在、チロシナーゼの反応機構は、精密なモデル研究の検討から、基質である L-チロシンのフェノール残基が脱プロトン化してフェノレートイオンになり、 $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-O}_2)$ 中間体種の銅中心に配位したのち L-ドーパを生成するとされている⁹⁾。この際に銅に結合した酸素の求電子付加反応によりフェノール残基がカテコール残基になるが、その反応中間体は $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-O}_2)$ 種か $\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2$ 種のいずれかという議論が未解決である¹⁰⁾。

そこでまず、フェノールに酸素添加してカテコールを生成するフェノラーゼ活性がある我々の二核銅-酸素錯体系において¹¹⁾、その基質が結合した反応中間体の形成について各種分光学的ならびに速度論的な検討を行った。ここで比較的安定な中間体種を生成させるための基質のモデル化合物として 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluor-methyl)phenolate (**F₇-pMePhO**) を用いた。反応速度の実験では、ユニソク製の低温ダブルミキシング装置を備えたストップフロー・ラピッドスキニング装置を用いた。

(2) 鉄ならびにマンガン-酸素錯体の形成とその性質

まずマンガンの系としては、前駆体として $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Sp})\text{Cl}_2]$ を合成し、 Et_3N 共存下、*m*CPBA (*m*-Chlorobenzoic acid) との反応における中間体種のスペクトルの時間変化を、ストップフロー・ラピッドスキニング法を用いて紫外可視領域、赤外領域における測定を行った。つぎに鉄の系としては、前駆体として $[\text{Fe}(\text{Sp})(m\text{-Cl-OBz})_2]$ を合成し同様な検討を行った。

4. 研究成果

(1) 二核銅-酸素錯体による基質の酸化反応の機構解析

THF 中、 -80°C において $[\text{Cu}^{\text{I}}(\alpha\text{Sp})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{SbF}_6$ に対して酸素バブリングを行うと褐色溶液となり、 $\lambda_{\text{max}} = 320, 431 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10700, 19500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に LMCT 吸収帯が観測され、 $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\alpha\text{Sp})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (**1**) の生成を確認した。この bis($\mu\text{-oxo}$) 種 **1** に対して、電子吸引性の置換基を施したフェノール誘導体の **F₇-pMePhO** を、チロシナーゼの基質モデルとして 1 等量添加したところ、褐色溶液が濃青色溶液に変化し、 $\lambda_{\text{max}} = 379, 607 \text{ nm}$

($\epsilon = 15000, 1450 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に新たな LMCT 吸収帯を観測した。この可視領域の $\lambda_{\text{ex}} = 607 \text{ nm}$ のレーザーを用いた共鳴ラマンスペクトルの測定を行ったところ、 $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種由来の O-O 伸縮振動のピークを $\nu_{\text{O-O}} = 743 \text{ cm}^{-1}$ に観測し $^{18}\text{O}_2$ を用いて、同位体シフトも確認した ($\Delta\nu_{\text{O-O}}(^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2) = 40 \text{ cm}^{-1}$)。これらのことから、bis($\mu\text{-oxo}$) 種 **1** に対して **F₇-pMePhO** を添加することにより、 $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\alpha\text{Sp})_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-O}_2)(\text{F}_7\text{-pMePhO})]^+$ (**2**) が生成したと結論づけた。この新規の基質結合型 $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種 **2** は、我々が以前報告した二核銅(II) $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種である $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\alpha\text{Sp})_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-O}_2)(\text{Bz})]^+$ (**3**)⁷⁾ と類似の生成過程を示した。さらにこの基質結合型 $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種 **2** は、Butterfly 型 ($\delta = 132^\circ$) の **3** が、 $\lambda_{\text{max}} = 372, 745 \text{ nm}$ ($\epsilon = 195000, 1300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁷⁾ の LMCT 吸収帯と $\nu_{\text{O-O}} = 756 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{O-O}}(^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2) = 42 \text{ cm}^{-1}$) に O-O 伸縮振動を示すことなどに比べると、従来の典型的な $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種²⁾ に近い特徴を示した。したがって、基質結合型 $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種 **2** の二核銅酸素中心構造は平面的であることが示唆された。

さらに、我々は二核銅酸素付加体を生成する過程についても速度論的な解析を行った。銅(I)錯体と、阻害剤である **Bz** や、または基質モデルである **F₇-pMePhO** を共存させた条件でそれぞれ酸素と反応させ、その吸収スペクトル変化の時間分解測定を行った。その結果、**1** の生成では銅(I)錯体と酸素が反応する第一段階が律速 ($k_{1\text{obs}} = 10.7 \text{ s}^{-1}$) となったのに対し、外部配位子存在下で行った **2** と **3** の生成では、その第一段階が加速して、銅(II)スーパーオキサイド錯体と銅(I)錯体が反応する第二段階が律速となった ($k_{2\text{obs}} > 10^6$ ならびに $k_{2\text{obs}} = 2.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)。これは、**Bz** や **F₇-pMePhO** の作用によって、銅(I)中心の酸化還元電位が最大 0.9 V 程度負側にシフトして酸素との反応性が上昇したためである。酸素活性化中間体種として知られる $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-peroxo}$ 種の生成過程に、基質などの外部配位子が関与する可能性は一応指摘されていたが⁸⁾、本モデル系において実験的にその効果が示され、チロシナーゼの反応機構を

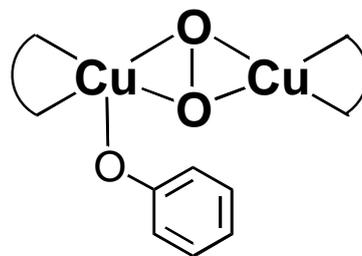


図3 基質であるフェノレートが配位した二核銅酸化活性種の構造。

考えるうえで大変興味深い。さらに、チロシナーゼでは基質結合型や阻害剤結合型の $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種は明確に観測された例がなく、モデルでもこの系のみである。特に基質であるフェノレート基の $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種に対する配位様式 (図 3) は、チロシナーゼにおけるより精密な反応機構の理解のために恐ろしく重要である。現在我々は、基質結合型 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ 種 2 の結晶化に成功し、X線構造解析を進行中である。

(2) 鉄ならびにマンガン-酸素錯体の形成とその性質

前駆体として $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Sp})\text{Cl}_2]$ を合成し、 CH_2Cl_2 中、 -40°C において、 Et_3N 共存下で $m\text{CPBA}$ (*m*-chloroperbenzoic acid) との反応を行った。得られた中間体種の吸収スペクトルでは、350, 415, 520 nm にピークを示し、生成速度定数は $k = 2.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ だった。ESR スペクトル(解析中)も含め、以前にマンガン(II)サレン系で報告された $\text{Mn}(\text{IV})=\text{O}$ と類似の性質を示した¹²⁾。この系を同様に時間分解 IR スペクトルに依り追跡したところ、脱プロトン化した $m\text{CPBA}$ がマンガン中心に結合したピークがまず 1652 cm^{-1} に観測され、吸収スペクトルの時間変化とほぼ同じ速度で減衰した。それと同時に、脱プロトン化した $m\text{CBA}$ (*m*-chlorobenzoic acid) がマンガン中心に結合したと見られるピークの増大を 1536 cm^{-1} に確認した¹³⁾。以上により、カルボキシレート基と **Sp** が結合した $\text{Mn}(\text{IV})=\text{O}$ 種の生成を検出したことが示唆された。前駆体として $[\text{Fe}(\text{Sp})(m\text{-Cl-OBz})_2]$ を合成し、 $m\text{CPBA}$ と同様な検討を行っており、430 nm に吸収極大を持つ短寿命中間帯種を検出した。詳細は省くが、マンガンの系と併せて、相補的に検討中である。

- 1) B. L. Vallee and R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **59**, 498 (1968).
- 2) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-Oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8975 (1989).
- 3) a) K. Magnus, H. Ton-That, *J. Inorg. Biochem.* **47**, 20 (1992). b) Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.*, **281**, 8981 (2006).
- 4) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science*, **271**, 1397 (1996).
- 5) A. M. Valentine, S. S. Stahl, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3876 (1999).
- 6) B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, **11**, 457 (1970).
- 7) Y. Funahashi, T. Nishikawa, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Yamaguchi, H. Arai, T. Ozawa, K. Jitsukawa, T. Tosha, S. Hirota, T. Kitagawa, H. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16444 (2008).
- 8) D. E. Wilcox, A. G. Porras, Y. T. Hwang, K. Lerch, M. E. Winkler, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4015 (1985).
- 9) S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6708 (2001).
- 10) L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science*, **308**, 1890 (2005).
- 11) S. Dong, J. Zhu, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2738 (2008).
- 12) T. Kurahashi, A. Kikuchi, Y. Shiro, M. Hada, H. Fujii, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6664.
- 13) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6010 (2013).

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 11 件)

- ① Z. Zhang, T. Suwabe, M. Ishikawa, Y. Funahashi, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, Highly Selective Binding of Nitric Oxide by Co^{III} and Fe^{III} Complexes, *Dalton Trans.*, **42**, 4470 (2013).
- ② D. Shiga, Y. Funahashi, H. Masuda, A. Kikuchi, M. Noda, S. Uchiyama, K. Fukui, K. Kanaori, K. Tajima, Y. Takano, H. Nakamura, M. Kamei, T. Tanaka, Creation of a Binuclear Purple Copper Site within a de Novo Coiled-Coil Protein, *Biochemistry*, **51**, 7901 (2012).
- ③ D. Shiga, Y. Hamano, M. Kamei, Y. Funahashi, H. Masuda, M. Sakaguchi, T. Ogura, T. Tanaka, Tuning the Geometries of a De Novo Blue Copper Protein by Axial Interactions, *T. J. Biol. Inorg. Chem.*, **17**, 1025 (2012).
- ④ T. Inomata, H. Eguchi, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Adsorption Behavior of Microbes on a QCM Chip Modified with an Artificial Siderophore- Fe^{3+} Complex, *Langmuir*, **28**, 1611 (2012).
- ⑤ Y. Funahashi, T. Toyama, K. Yoshii, T. Nishikawa, M. Kishida, Y. Kajita, T. Inomata, T. Ozawa, Y. Wasada-Tsutsui, H. Masuda, Magnetostructural Property of a Twisted Bis(μ -hydroxo) Dicopper(II) core and Its Relevance to Formation of an Active Dioxxygen Intermediate, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 01AJ07/1 (2011).
- ⑥ T. Ozawa, T. Shibayama, T. Yano, Y. Funahashi, H. Masuda, Nitrile Hydration by $\text{Co}(\text{III})$ Complex with Oxygenated S Atoms Inserted into Mesoporous Silica, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 01AJ04 (2011).
- ⑦ T. Inomata, Y. Nagai, N. Ohata, Y. Funahashi,

T. Ozawa, H. Masuda, Visible Light-induced Catalytic Oxidation Using Zeolite Encapsulating Two Distinct Metal Complexes, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 01AJ03 (2011).

⑧ B. Jasiewicz, T. Inazumi, Y. Inagaki, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Funahashi, H. Masuda, Synthesis and Crystal Structures of Iron(II) Dichloride Complexes with α -Isosparteine, β -Isosparteine and 2-Methylsparteine, *Journal of Molecular Structure*, **984**, 176 (2010).

⑨ D. Nakane, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, A Square-Planar Ni(II) Complex with an Asymmetric N2S2 Donor Set as a Model for the Active Site of Nickel-containing SOD: Structural Conversion Driven by Addition of a Strong Donor Ligand in the High Oxidation State, *Chem. Lett.*, **39**, 344 (2010).

⑩ D. Nakane, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, A Square-Planar Ni(II) Complex with an N2S2 Donor Set Similar to the Active Centre of Nickel-containing Superoxide Dismutase and Its Reaction with Superoxide, *Chem. Commun.*, **46**, 2142 (2010).

[学会発表] (計 3 3 件)

① 船橋 靖博、金属酵素モデルの最前線と展望、分子研研究会「生体配位化学の最前線と展望」、2013. 2. 5、分子科学研究所

② 船橋 靖博、Type III 銅型の二核銅-酸素中間体種の Entatic state モデル、東北大学卓越大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線; 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して」、2013. 2. 4、東北大学

③ 城田 剛志、外山 智章、小澤 智宏、猪股 智彦、船橋 靖博、増田 秀樹、歪んだ配位構造を持つ二核銅酸素錯体によるチロシナーゼ活性中間体、第 45 回 酸化反応討論会、2012. 11. 17、名古屋市立大学

④ 船橋靖博、Type III 銅蛋白質の二核銅中心構造を模倣したモデル錯体の性質、生物物質科学フォーラム、2012. 3. 10、北陸先端科学技術大学院大学

⑤ 船橋靖博、城田剛志、外山智章、和佐田祐子、猪股智彦、小澤智宏、久保稔、山口悟、小倉尚志、増田秀樹、2011. 7. 4、Phenolate-binding Dicopper Complex System as a Model of Tyrosinase、International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation (ADHOC2011)、Bankoku Shinryokan, Okinawa

⑥ 船橋靖博、城田剛志、外山智章、西川知秀、和佐田祐子、梶田裕二、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹、二核銅-酸素錯体の形成とチロシナーゼの反応機構との関連、第 38 回生体分子科学討論会 2011. 6. 23、筑波大学

⑦ 船橋 靖博、O₂-Activation on

Di/Tricopper Complexes as Biomimetic Model Systems、日本化学会第 91 春季年会 Asian International Symposium for Young Scientists (Division of Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry)、2011. 3. 28、神奈川大学

⑧ 船橋靖博、外山智章、永田光知郎、吉井孝太郎、西川知秀、福井健祐、梶田裕二、和佐田祐子、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹、Synthetic Approaches to Dicopper and Tricopper Centers for Constructing Biomimetic Model Compounds of Multicopper Proteins、2010. 12. 17、Honolulu, USA

⑨ 船橋靖博、分子状酸素の活性化能を有する多核銅中心の電子構造、第 4 回東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして」、2010. 12. 3、東北大学

⑩ 外山智章、吉井孝太郎、西川知秀、和佐田祐子、梶田裕二、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹、船橋靖博、チロシナーゼ反応メカニズム解明を目指した二核銅スバルテイン錯体におけるフェノラーゼ活性、第 43 回酸化反応討論会、2010. 11. 12、東京大学

⑪ 船橋靖博、蛋白質内で酸素に関わる二核銅中心の立体構造と電子構造、生物物質科学フォーラム、2010. 5. 26、北陸先端大東京サテライトキャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船橋 靖博 (FUNAHASHI YASUHIRO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00321604