

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360367

研究課題名（和文）炭化水素類の酸素酸化プロセス構築を指向した触媒デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of catalysts devices for selective oxidation of hydrocabons with O₂

研究代表者

引地 史郎 (HIKICHI SHIRO)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：10282857

研究成果の概要（和文）：酵素反応と同様な、温和な条件下での炭化水素類の選択酸化反応の実現を目指し、液相均一系で機能する錯体触媒および液固不均一系で機能する固定化錯体触媒を開発した。金属支持配位子の電子的特性を制御したニッケル錯体が、過酸化物を酸化剤としたアルカンの選択的水酸化に対し触媒活性を示すことを明らかにし、その反応中間体の構造及び反応特性を明らかにした。またニッケル錯体触媒に硫黄ドナー配位子を導入することで、分子内電子移動反応を引き金とする酸素分子活性化が進行することを見出した。さらに酵素の触媒活性点に類似した環境を有する固定化錯体触媒を開発し、過酸化水素を酸化剤とする炭化水素への酸素添加反応に適用可能であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Novel homogeneous and heterogeneous catalysts for biomimetic hydrocarbon oxidation process have been developed. Tuning the electronic property of the ligand of the nickel complex catalyst leads to achieve selective hydroxylation of alkane with organic peroxide. A thiophenolate complex of nickel(II) activates O₂ through intramolecular electron transfer from sulfur donor ligand to the nickel center. Also, novel immobilized metallocomplex catalysts based on the ligand mimicking the metal-supporting motifs found in the active site of the enzymes have been developed. The iron complex-immobilized catalysts exhibit the catalysis for hydrocarbon oxygenation with aqueous H₂O₂ at ambient temperature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：触媒化学，錯体化学，生物無機化学

科研費の分科・細目：プロセス工学，資源・触媒化学プロセス

キーワード：酸化反応，錯体触媒，固定化錯体触媒，酸素活性化，過酸化物，ニッケル，鉄

1. 研究開始当初の背景

アルカンや芳香族勘合物の水酸化反応に代表される炭化水素類への酸素添加反応は、合成化学的に極めて重要な反応であるが、依然として高難度選択酸化反応に分類されるものであり、低環境負荷型反応である酵素反

応と同様なしくみによる触媒反応系の構築は、グリーンケミストリーの達成に向けた重要な検討課題である。生体内における分子状酸素の活性化を経た炭化水素への酸素添加反応は鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酵素により触媒されている。これらの触媒

反応における活性種はきわめて高い酸化力を有する原子状酸素に類似した親電子的活性酸素種であるが、この活性種発生を熱力学的に優位に進行させるために必ず還元剤の消費を伴う。また触媒サイクルの過程で酸素分子を活性化することのできる低原子価金属種を発生させるために還元剤(電子)が必要であるものと考えられる。そこで本研究では温和な条件下での触媒的高難度選択酸化反応系の構築を目指して、生体系と同様な還元的酸化反応による炭化水素酸化プロセスの中核をなす新規触媒の開発を計画した。

還元的酸化反応系を構成する要素は、(i) 酸素分子の還元的活性化による活性酸素種の発生(酸素分子の2電子還元によるペルオキシ種の発生や、4電子還元によるオキソ種の発生)、(ii) 金属-活性酸素錯体による基質への酸素添加、(iii) 電子及びプロトンの供給(還元剤の活性化)であるが、これらを単一システムとして組みあげる上で考慮すべきことは、基質よりも還元剤が優先的に消費されて基質への酸素添加効率が低下してしまう、いわゆる非生産的酸化をいかにして抑制するかということである。この解決策として、① 予め還元された酸素分子に相当する過酸化物の活用、② 触媒活性点への還元剤の結合(配位)及びその結果生じた錯体における分子内電子移動反応により還元剤からの電子供給の達成、③ 反応特性の異なる触媒素子を組み合わせさせて“機能分担”させた多元触媒化すること、などが考えられる。

2. 研究の目的

温和な条件下での触媒的高難度選択酸化反応系の構築を目指して、生体系と同様な還元的酸化反応による酸化プロセスの中核をなす新規触媒の開発を行う。具体的には液相均一系での反応プロセスを念頭に置いた過酸化物を酸化剤とする触媒反応系や酸素分子と有機分子還元剤を組み合わせた触媒的酸化反応系の構築を行う。さらに多元触媒系の構築を念頭に置き、その基盤となる液-固不均一系触媒(固定化錯体触媒)の調製法を確立し、酸化触媒としての適用性を検証する。

3. 研究の方法

液相均一系で機能する錯体触媒については、酸化酵素の触媒活性点に類似した配位環境の構築が可能で、かつ分子設計に応じた触媒特性の制御ができるものと期待されるトリスピラゾリルボレート(=Tp^R; 図1(a))を金属支持配位子に用いた。また不均一系固定化錯体触媒の開発に当たっては、無機酸化物担体に共有結合を介した固定化を行うためのリンカー(連結基)を導入できるような分子設計を施したイミダゾリルボレート配位子(=L^X; 図1(b))を本研究で新たに開発した。

これらの配位子を用いて酸素分子や過酸化物を温和な条件下で活性化できるものと期待されるニッケル、コバルト、鉄などの遷移金属を導入した錯体触媒を調製し、その酸化触媒特性やその反応機構を検討した。

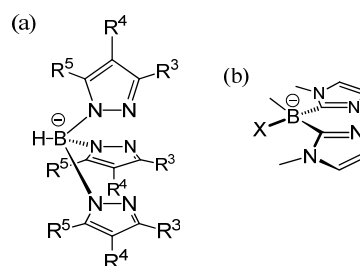


図2. 本研究で用いた金属支持配位子；
(a) Tp^R, (b) [B(lm^{M-Me})₂(Me)X]⁻ (= L^X)

4. 研究成果

(1) 過酸化物を酸化剤としたアルカン水酸化反応系の構築：酸素分子の2電子還元体に相当する過酸化水素及びその誘導体である有機過酸化物(XOOH; X = H, *tert*-Bu; 以下TBHPと表記, *meta*-Cl-C₆H₄-C(=O); 以下*m*CPBAと表記)を酸化剤とすることで、還元剤を併用せずとも触媒サイクルの構築が可能になる。そこで本研究では、過酸化物を酸化剤に用いて、酸化反応の中でも最も難易度が高いアルカンの選択的水酸化プロセスの構築を試みた。先行研究で種々のTp^Rを配位子とする+2価金属-ヒドロキソ錯体とXOOHの脱水縮合反応により対応する活性酸素錯体が生成することを明らかにしていることから、本研究では複核Ni(II)-架橋ジヒドロキソ錯体および周期表でニッケルに隣接するコバルト類縁体[(M^{II}Tp^R)₂(μ-OH)₂] (1(M)^R; M = Ni, Co)を触媒前駆体とした。

過酸化水素と1(M)^Rの反応により発生する複核高原子価金属オキソ錯体[(M^{III}Tp^R)₂(μ-O)₂]はきわめて高い反応性を有していることが先行研究により明らかとなっていたため、その触媒反応系への適用が期待されたが、残念ながら全く触媒反応は進行しなかった。これは配位子上のアルキル基に取り囲まれた反応活性点に外部基質が接近できないことに加え、配位子上の置換基が逐次的に酸化され、最終的には過酸化水素を活性化できない錯体へと変質してしまうためであることが判明した。そこで外部基質の触媒活性点への接近が容易な単核金属-活性酸素種の発生が期待される、TBHPおよび*m*CPBAの酸化剤としての適用性を検討した。

TBHPを酸化剤とした場合について、酸化耐性に優れる重水素化メチル基を有するTp^{(CD₃)₂Me}を配位子とするNi(II)およびCo(II)-ヒドロキソ錯体1(M)^{(CD₃)₂Me} (M = Ni, Co)を用いて中心金属と酸化活性の相関を検討した

ところ、Coの方が高活性であった。電子吸引基を導入した $\text{Tp}^{\text{Me}_2, \text{Br}}$ を配位子とした Co 触媒を用いた場合、電子吸引基を持たない Tp^{Me_2} を配位子とする触媒を用いた場合よりも反応速度は低下するものの、ケトンに対するアルコールの生成量比を表す A/K 値が増大することが明らかとなった(表 1)。このことは配位子への電子吸引性置換基の導入により Co(II)-アルキルペルオキシ種の安定性が増し、アルカン酸化に対するフリーラジカル種の寄与が減少したためと考えられる。

一方 *m*CPBA を酸化剤とした場合、Ni 触媒のみが活性を示し、しかもアルコールが主生成物であった。特に無溶媒反応では配位子に電子吸引性置換基を導入した場合にアルコール選択性が著しく向上した(表 1)。

表 1. 過酸化物を酸化剤とするアルカン酸化

tert-BuOOH (TBHP)
or
 m-CPBA

I(M)^{R} (M = Ni, Co)
40°C, Ar

R of Tp^{R}	R ³	R ⁴	R ⁵
(CD ₃) ₂ Me	CD ₃	Me	CD ₃
Me ₂	Me	H	Me
Me ₂ ,Br	Me	Br	Me
<i>i</i> Pr ₂	<i>i</i> Pr	H	<i>i</i> Pr

M and R of I(M)^{R}	生成物 (μmol)		A/K
酸化剤: TBHP 溶媒(C ₆ H ₅ CF ₃)あり, 酸化剤 100 等量			
Ni : (CD ₃) ₂ Me	n. d.	7.3	< 0.1
Co : (CD ₃) ₂ Me	21.3	43.7	0.5
無溶媒, 酸化剤 10 等量			
Co : Me ₂ ,Br	43	31	1.4
Co : Me ₂	34	60	0.6
酸化剤: <i>m</i> CPBA* 溶媒(C ₆ H ₅ CF ₃)あり, 酸化剤 10 等量			
Ni : Me ₂ ,Br	35.9	20.4	1.75
Ni : Me ₂	10.7	6.4	1.67
無溶媒**, 酸化剤 100 等量			
Ni : Me ₂ ,Br	210	4.0	52.5
Ni : Me ₂	227	7.0	32.4

*Co 錯体および Tp^{iPr_2} Ni 錯体は不活性

** *m*CPBA 溶解のため、微量の CH_2Cl_2 を添加

以上の触媒反応においては、 I(M)^{R} と酸化剤の反応により生成した単核金属-活性酸素

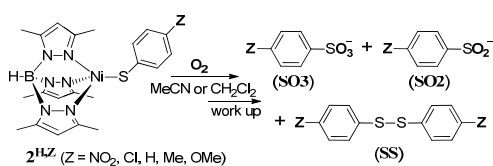
錯体がアルカン酸化の直接の活性種の前駆体となっている事が考えられた。そこでこの活性酸素錯体の検出・同定およびその反応特性を検討した。TBHP を酸化剤とした場合に生成する Ni(II)アルキルペルオキシ錯体については、かさ高い置換基を導入した Tp^{iPr_2} 配位子を用いることで錯体分子構造の決定に世界で初めて成功した。さらにピラゾリル基 4 位に電子吸引性置換基を導入した $\text{Tp}^{\text{iPr}_2, \text{Br}}$ 配位子を用いた錯体についても分子構造を明らかにした。両錯体について酸化反応特性を比較し、その分子構造には差異がないものの、配位子の電子状態に応じて反応性が変化することを明らかにした。一方アルカン水酸化が高選択的に進行する *m*CPBA を酸化剤とした反応系について、Ni(II)-アシルペルオキシ種の同定に世界で始めて成功した。そこでこのアシルペルオキシ錯体の熱分解過程の反応速度論解析や生成物分析等を行い、アルカンへの酸素添加反応がフリーラジカルを経由したものではなく酵素反応と同様に金属中心に配位した活性種によるものであることを明らかにした。

(2)ニッケル錯体による酸素分子活性化と含ヘテロ元素化合物への触媒的酸素添加反応：通常 Ni(II)種は酸素分子に対する親和性が低く、事実これまでに述べてきた Tp^{R} を配位子とする一連の Ni(II)錯体はいずれも酸素分子とは反応しない。しかし Tp^{R} に加えて導入する補助配位子の電子的特性を制御することで、中心金属の酸化状態や酸化電位を変化し酸素分子に対する還元的活性化能が発現することが期待された。そこで本研究では補助配位子として硫黄ドナーに着目した。これは Cytochrome P-450 などのアルカン水酸化酵素の活性点においては、硫黄ドナーからの電子供与により中心金属の酸化電位が低下して高原子価状態を採りやすくなるが、反面硫黄ドナーはソフトなルイス塩基であることによりソフトなルイス酸である低原子価金属種を安定化できるために、触媒活性を司る中心金属が多様な酸化状態を採り触媒サイクルが円滑に進行していることに基づいている。一方で硫黄化合物は酸化を受けやすいことから、金属に配位した場合には錯体分子内での電子移動反応を引き起こして金属中心の還元剤として機能することが考えられる。そこで本研究では取り扱いの容易さ等も加味して、チオフェノキシドを補助配位子とする Ni(II) 錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Tp}^{\text{Me}_2, \text{X}}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Z})](2^{\text{X,Z}})$ を設計し、その酸素活性化能および酸化触媒特性について検討した。

チオフェノキシ配位子の 4 位に種々の置換基を導入した Tp^{Me_2} 錯体 $2^{\text{H,Z}}$ (Z = NO₂, Cl, H, Me, OMe)の酸素分子に対する反応性を比較した。トルエンおよび CH_2Cl_2 中ではいずれの場合も錯体濃度に対する 1 次反応とし

て $2^{H,Z}$ が酸化されて消失していく様子が観測されたが、4位の置換基 Z の電子供与能が高くなるに従って反応が加速した。これら低極性溶媒中での反応速度は、 CH_2Cl_2 中での $2^{H,Z}$ の酸化電位と直線的な相関を示した。よって低極性溶媒中では酸素分子と錯体間での電子移動が律速段階であると考えられた。一方 MeCN 中では全ての錯体が速やかに酸素と反応したが、 $2^{H,NO_2}$ のみが錯体濃度に 2 次の依存性を示していた ($k_{obs} = 840 M^{-1}s^{-1}$ at 298 K)。さらに $2^{H,Z}$ と酸素の反応により生じるチオフェノキシ配位子由来の酸化生成物を分析したところ、 $2^{H,NO_2}/MeCN$ の場合においてのみ、硫黄への酸素添加が極めて高選択的に進行していることが判明した (表 2)。

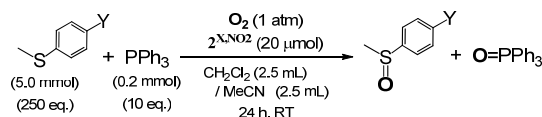
表 2. $2^{H,Z}$ のチオフェノキシ配位子の酸化



Z of $2^{H,Z}$	Ratio of SO ₃ /SO ₂ /SS	
	in MeCN	in CH ₂ Cl ₂
NO ₂	5 / 94 / 1	33 / 13 / 53
Cl	25 / 34 / 41	23 / 12 / 65
H	23 / 9 / 68	25 / 10 / 65
Me	21 / 16 / 63	20 / 16 / 64
OMe	10 / 20 / 70	10 / 18 / 72

ついで $2^{H,Z}$ の Ph_3P に対する酸素酸化触媒活性試験を実施したところ、 $2^{H,NO_2}/MeCN$ のみが活性であることが明らかになり、上述の結果と併せチオフェノキシ配位子上のニトロ置換基および溶媒に MeCN を用いることが特異な酸素活性化能発現には不可欠であることが確認された。なおスルフィドやアルケンのみを基質とした場合には対応する酸化生成物は全く得られなかったのに対し、 Ph_3P とチオアニソール (= $PhSMe$) の混合物を基質とした場合、 $Ph_3P=O$ とともにスルホキシド (= $PhS(=O)Me$) も生成した。またチオアニソールのフェニル基のパラ位に電子供与性 (-OMe) あるいは吸引性 (-Br) を示す置換基を導入し、スルフィドの電子的特性と反応活性の相関について検討したところ、スルホキシドの生成量はパラ位置換基の電子供与能の序列 (OMe > H > Br; 表 3) に一致していた。従って、反応初期に生成する活性種 A は易酸化性基質に対する酸素添加能しか示さない、ごく弱い親電子種であるのに対し、ホスフィンへの 1 原子酸素添加反応の結果

表 3. $2^{X,Z}$ の酸素酸化触媒活性



X of $2^{X,NO_2}$	Y	Yields of products	
		O=PPh ₃ (%)	MeS(=O)C ₆ H ₄ Y (μmol)
H	H	>99	27
Br	H	>99	5
H	Br	>99	24
H	OMe	>99	31

スルフィド酸化も可能な親電子性の高い活性種 B が発生していると考えられる (図 2)。

そこで Ni 中心での酸素活性化機構に関する知見を得ることを目的として、ピラゾリル基に電子吸引基である臭素を導入した $Tp^{Me_2,Br}$ を配位子とする Ni(II)-4-ニトロチオフェノキシ錯体 $2^{Br,NO_2}$ の酸素に対する反応性を $2^{H,NO_2}$ のものと比較したところ、 $2^{Br,NO_2}$ と酸素の反応速度は溶媒の種類によらず $2^{H,NO_2}$ の場合より速いことが判明した。また CH_2Cl_2 及び MeCN 溶液中での $2^{Br,NO_2}$ の酸化分解物を分析したところ、 $2^{H,NO_2}$ の酸化分解物と同様に、 CH_2Cl_2 での分解物ではジスルフィドが主生成物であったのに対し、MeCN 中での分解物は硫黄原子への酸素添加物が主生成物であったことより、両錯体の酸素活性化機構は同じであると推定される。さらに Ph_3P と $PhSMe$ の混合基質に対する酸化触媒活性について比較した。 $2^{Br,NO_2}$ を触媒とした場合、 $Ph_3P=O$ は定量的に生成したことより、錯体 $2^{Br,NO_2}$ も $2^{H,NO_2}$ と同様に酸素分子活性化能を有することが確認されたが、 $PhS(=O)Me$ の収率は低く、基質酸化能は低下していることが明らかとなった (表 3)。

以上の一連の結果に基づき、 $2^{X,NO_2}$ による酸素分子活性化機構を図 2 のように推定した。

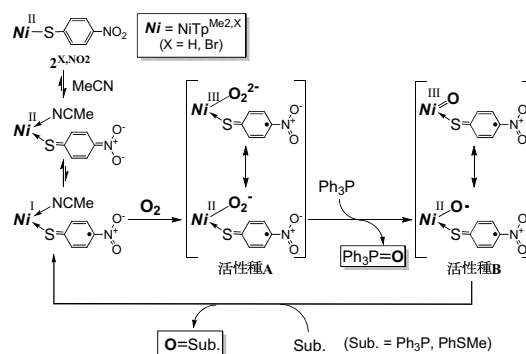


図 2. $2^{X,NO_2}$ による推定酸素活性化機構

電子吸引基を Tp^{R} 配位子に導入したことで、錯体 $2^{\text{Br,NO}_2}$ ではチオフェノキシ配位子から Ni(II) 中心への1電子移動による Ni(I) -チールラジカル種への異性化が起こりやすくなり、ここで生じた Ni(I) 中心への酸素分子の酸化的付加が速やかに進行する一方、生じた Ni -活性酸素錯体種の酸化力は、配位子に電子吸引基を含んでいない $2^{\text{H,NO}_2}$ に比べ低下したものと推測される。またチオフェノキシ配位子における4-ニトロ基は、キノイド様共鳴構造を安定化し、チールラジカルの解離を抑制していると考えられる。なお外部基質不在条件での MeCN 中における $2^{\text{X,NO}_2}$ と酸素の反応が2次反応であり、かつ硫黄原子上への酸素添加反応が選択的に進行したことは、 Ni(I) 中心に O_2 が酸化的付加した Ni(II) -スーパーオキソ種が他の $2^{\text{X,NO}_2}$ 分子の硫黄中心と反応したためと解釈できる。

以上の結果は遷移金属錯体種に配位可能な還元剤、すなわち酸化還元活性な補助配位子を導入することで新奇な酸化触媒が構築可能であることを示している。また生体内における含硫黄タンパク質の代謝経路と同様なチオールへの酸素添加反応が、遷移金属錯体による酸素分子の活性化を経て進行することが明らかとなり、このことは酵素反応の機構解明に寄与する知見であると考えられる。

(3) 酵素模倣型固定化錯体触媒の開発：分子変換機能を担う活性点の配位環境の制御に加え、基質認識等を担う活性点周囲の三次元空間の構造や雰囲気を制御することで酵素と同様な触媒活性が発現することが期待される。そこで錯体触媒の分子構造を損なうことなく、固体三次元構造体に導入することを目指して、 Tp^{R} と同様な配位特性を有する新規配位子 L^{X} の設計・開発を行った。 L^{X} は共有結合性の高い B-C 結合から構成されているために段階的な官能基導入が可能であり、活性点構造の精密制御と担体への固定化に必要な官能基導入が可能であった。

開発したビスイミダゾリルボレート配位

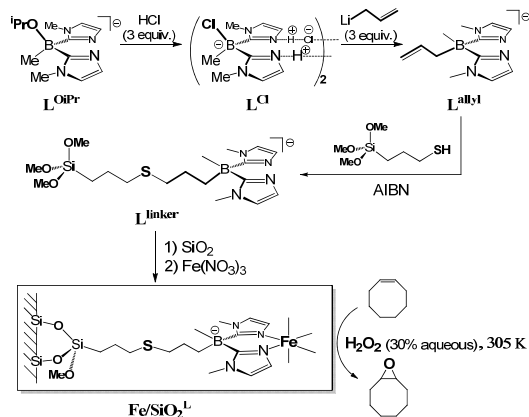


図3. 新規配位子 L による固定化錯体触媒

子 L は図3に示す経路により、シリカ担体への固定化を行うことに成功した。調製した配位子固定化担体 SiO_2^{L} に Fe(III) を導入した $\text{Fe/SiO}_2^{\text{L}}$ について、担体表面に形成された錯体種を検討したところ、①固定した配位子とほぼ等量の Fe(III) が固定されていること、②配位子で修飾したシリカ上に担持した Fe(III) イオンは弱アルカリ水溶液や過酸化水素水で処理しても溶出しないこと、が明らかになった。得られた $\text{Fe/SiO}_2^{\text{L}}$ について、過酸化水素を酸化剤としてアルケン酸化反応に対する触媒活性を検討したところ、金属イオンを溶出させることなく固体触媒として機能した(図3)。一方溶液中で L と $\text{Fe(NO}_3)_3$ の反応により錯体調製を行った場合には触媒活性を示さない $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_3]$ が優先的に生成した。従って $\text{Fe/SiO}_2^{\text{L}}$ において $\text{L} : \text{Fe} = 1 : 1$ であったこと、また触媒活性を示したという事実は、当初の計画通り配位子が適切な密度で固定されていることの効果であると解釈できる。

さらに L^{Cl} (図3参照) をカルボキシ基により化学修飾を施したシリカ (= $\text{SiO}_2^{\text{COOH}}$; カルボキシ基固定量 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) に作用させることにより、担体上に L とカルボキシ基が共存する配位子固定化担体 (= $\text{SiO}_2^{\text{COOH-L}}$; L 固定量 $0.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) を調製した。この $\text{SiO}_2^{\text{COOH-L}}$ およびその残留カルボキシ基の一部をメチルエステル化した $\text{SiO}_2^{\text{COOMe-L}}$ 、ならびにカルボキシ基のみが金属配位サイトである $\text{SiO}_2^{\text{COOH}}$ に Fe(III) を導入した触媒のアルケンへの酸素添加(エポキシ化およびアリル酸化)活性を比較したところ、 $\text{Fe/SiO}_2^{\text{COOH-L}}$ がもっとも高活性であった。この触媒において L/Fe はほぼ1であったことより、多くの酸化

酵素の触媒活性点と同様に L 由来のイミダゾリル基とカルボキシ基が同時に配位した単核 Fe 錯体種が形成されていると考えられる(図

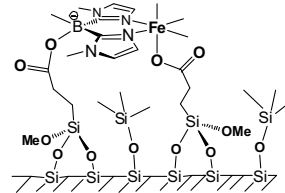


図4. $\text{Fe/SiO}_2^{\text{COOH-L}}$ における酵素類似活性点

4) のに対し、 $\text{Fe/SiO}_2^{\text{COOMe-L}}$ では $\text{L/Fe} > 2$ であり、担体表面に形成されている錯体種の構造の差異が活性の支配因子であることが判明した。

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8件)

- ① Shiro Hikichi, Koyu Fujita, Yoshitaka Manabe, Munetaka Akita, Jun Nakazawa,

- Hidehito Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, 2010, 5529–5537.
- ② Shiro Hikichi, Chiho Kobayashi, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita, Tuning the Stability and Reactivity of Metal-bound Alkylperoxide by Remote Site Substitution of the Ligand, *Chem. Asian J.*, 査読有, Vol.5, 2010, 2086–2092.
- ③ 引地 史郎, 中澤 順, 人工酵素の開発を目指した錯体触媒の分子設計, *触媒*, 査読無, Vol.52, No.4, 2010, 243–248.
- ④ Shiro Hikichi, Mami Kaneko, Yasuyuki Miyoshi, Noritaka Mizuno, Koyu Fujita, Munetaka Akita, Design, Synthesis, and Catalysis of Bio-inspired Immobilized Metallocomplex Catalyst, *Top. Catal.*, 査読有, Vol.52, 2009, 845–851.
- ⑤ Koyu Fujita, Munetaka Akita, Shiro Hikichi, Acetoxybis(imidazolyl)methylborate $[B(Im^{N-Mc})_2(OC(=O)Me)Me]^-$: Carboxylation of borane moiety of imidazolyl-based scorpionate, *Inorg. Chim. Acta*, 査読有, Vol.362, 2009, 4472–4479.
- ⑥ Shiro Hikichi, Hideho Okuda, Yoshiko Ohzu, Munetaka Akita, Structural Characterization and Oxidation Activity of a Nickel(II) Alkylperoxo Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol.52, 2009, 188–191.

[学会発表] (計 14 件)

- ① Shiro Hikichi, Design of bio-inspired homogeneous and heterogeneous oxidation catalysts (招待講演), 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pasifichem 2010), 2010年12月19日, Honolulu, Hawaii, U.S.A.
- ② Shiro Hikichi, Jun Nakazawa, Design of bio-inspired oxidation catalysts: Tuning the substrate oxidizing activity of nickel-oxygen complexes (招待講演), The 5th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, 2010年11月3日, Kaohsiung, Taiwan.
- ③ 引地 史郎, Bio-inspired酸化触媒の開発を目指して—分子設計とナノ構造制御— (招待講演), 第106回触媒討論会, 2010年9月17日, 甲府市 (山梨大学).
- ④ 引地 史郎, 新規ボレート配位子の開発と固定化錯体触媒への展開 (招待講演), 日本化学会第4回関東支部大会, 2010年8月30日, つくば市 (筑波大学).
- ⑤ 中澤 順, 奥田 秀穂, 引地 史郎, アルカン水酸化活性の向上を目指したニッケルおよびコバルト錯体触媒の分子設計, 第104回触媒討論会, 2009年9月30日, 宮崎市 (宮崎大学).
- ⑥ Shiro Hikichi, Hideho Okuda, Naoki Imamura, Akiyoshi Ishii, Jun Nakazawa,

- Bio-inspired alkane oxidation catalysts based on nickel complexes, 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, 2009年7月28日, 名古屋市 (名古屋国際会議場).
- ⑦ 奥田 秀穂, 引地 史郎, ニッケル錯体触媒のアルカン酸化活性の検討, 第41回酸化反応討論会, 2008年11月28日, 福岡市 (九州大学).
- ⑧ 引地 史郎, 金子 真実, 名畑 実有子, チオール修飾シリカを担体とする固定化錯体触媒の調製, 第102回触媒討論会, 2008年9月25日, 名古屋市 (名古屋大学).

[その他]

ホームページ等:

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/~hikichilab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

引地 史郎 (HIKICHI SHIRO)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号: 10282857

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

中澤 順 (NAKAZAWA JUN)

神奈川大学・工学部・特別助手

研究者番号: 70550888