

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288027

研究課題名(和文) 双安定性によるO-O結合の可逆的開裂を鍵とする実用酸化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of practical oxidation catalysts based on bistability that promotes reversible O-O bond scission

研究代表者

小寺 政人 (Kodera, Masahito)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：00183806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：6-hpaの二核鉄(III)錯体とH₂O₂の反応で、パーオキシ二核鉄(III)錯体が生じ、O-O結合の開裂により高スピン二核鉄(IV)錯体を与えることを明らかにした。これらはsMMOの酸素活性化過程で生じるパーオキシ中間体Pと酸化活性種Qに類似しており、このhigh-spin二核鉄(IV)の電子状態は酸化活性種Qを再現する唯一の例である。さらに詳細な共鳴ラマンスペクトルの追跡によって、1分以内にパーオキシ二核鉄(III)錯体が生成し、3分でO-O結合の開裂により高スピン二核鉄(IV)錯体が生じることがわかった。その構造変化により真の活性種であるanti-dioxo-体が生じることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We clarified mechanism of dioxygen activation by diiron complex on the basis of resonance Raman and electronic absorption spectral studies, detailed kinetic studies, DFT calculations, kinetic isotope effect (KIE), and catalytic oxidation of alkane. The rate constants increased proportionally to the substrate concentration in low substrate concentration. In high substrate concentration, however, the rate constants converge to the same value regardless of the kind of substrate. This is explained by a two-step mechanism, where anti-oxodioxodiiron(IV) is formed via syn-to-anti transformation of the syn-dioxo form, and reacts with substrate as the oxidant. The anti-dioxo form is 620-fold more reactive in the C-H bond cleavage of ethylbenzene than the most reactive diiron system reported so far. The KIE with toluene/D₈-toluene is 95 at -30 °C, and the largest in diiron systems reported so far. The diiron complex efficiently catalyzes the oxidation of various alkanes with H₂O₂.

研究分野：錯体化学

キーワード：非ヘム二核鉄酵素 可溶性メタンモノオキシゲナーゼ カルボキシトリッチな二核化配位子 酸化触媒 二核鉄錯体 パーオキシ二核鉄(III)錯体 オキシジオキシ二核鉄(IV)錯体 アルカン水酸化

1. 研究開始当初の背景

金属酵素の中には、活性中心に多核金属構造を持つ酸素原子添加酵素が多数存在する。研究代表者は、それらの多核金属酵素の中でも活性中心に二核鉄を持つ可溶性メタンモノオキシゲナーゼ (sMMO) に注目し、その高い酸化活性を再現する金属錯体の開発を目指してきた。sMMO は二核鉄の活性部位で効率的に酸素分子を活性化し、これにより生じる酸化活性種はメタンをメタノールに水酸化することができる高い酸化能力と高い選択性を示す。sMMO の酸素活性化では、活性中心の二核鉄(II)に O_2 分子が結合してパーオキシ二核鉄(III)中間体 P が形成され、その O-O 結合の開裂により高スピンオキシ二核鉄(IV)中間体 Q が生じると推定されている。またこの中間体 Q がメタンを直接的に水酸化する酸化活性種であると考えられている。しかし、sMMO そのものを用いた研究では、これらの不安定中間体の検出に限界があり、P から Q への変換機構や真の酸化活性種の構造は不明であった。

そこでモデル化合物としてパーオキシ二核鉄錯体や高原子価二核鉄錯体を合成し、これらの錯体の構造や反応性を明らかにする研究が Que, Lippard, 鈴木らによって報告された。Que らは、tpa 配位子 (tris(2-pyridylmethyl)amine) の二核鉄(III)錯体と過酸化水素との反応により、パーオキシ二核鉄(III)が生成すること及びその分解過程でジ- μ -オキシ二核鉄(III)(IV)錯体が生じることを報告した。さらに tpa 配位子の3つのピリジル基に電子供与性のジメチルメトキシ基を導入した配位子を用いてジ- μ -オキシ二核鉄(IV)錯体の生成に成功している。しかし tpa 及びその誘導体は単核化配位子であり、溶液中では二核構造を特異的に安定化することができず、単核錯体と二核錯体の平衡混合物になってしまう。さらに tpa の様な単核化配位子の錯体が集積して二核構造を形成した場合は、最安定構造の形成に落ち込んでしまうため、パーオキシ二核鉄と酸化活性種との間に可逆性を発現させることは困難であった。実際にこれらの研究では、sMMO の P から Q へのスムーズな変換を再現できておらず、Q の電子状態を再現する高スピン状態をとるオキシ二核鉄(IV)錯体は合成されていなかった。

本研究の開始当初、我々はすでに tpa ユニットをエチレンSpacerでつないだ構造を持つ bis-tpa 型の 6-hpa 二核化配位子を合成し、6-hpa 配位子が溶液中で二核鉄を安定に保持するとともにエチレンSpacerの柔軟性により、二核構造を維持したままで容易に様々な構造変化を起こすことを見出していた。これらの利点を生かして、我々は 6-hpa 配位子を用いてパーオキシ二核鉄(III)と高スピンオキシ二核鉄(IV)の間で可逆的な相互変換を見出した。これは (1) パーオキシ二核鉄(III)と高スピンオキシ二核鉄(IV)の可逆的相互変換とともに、(2) sMMO の酸化活性種 Q と

同じ電子状態である高スピン状態をとるオキシ二核鉄(IV)状態を実現した唯一の合成錯体であり、sMMO の機能モデルとして有用性が高いといえる (*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 13236-13239)。この相互変換が可能になったのは 6-hpa 配位子がパーオキシ二核鉄(III)と高スピンオキシ二核鉄(IV)の両者を共に安定化できる双安定性を実現したことによると考えられる。

2. 研究の目的

活性中心に鉄や銅などの酸化還元活性金属の多核構造をもつ sMMO や pMMO などの多核金属酵素は O_2 分子を結合し、これを活性化して高選択的に基質酸化反応を触媒している。これらの酸素活性化ではいずれも O_2 分子の O-O 結合の開裂を経て反応が進行し、多核金属構造がこれを促進している。多核金属酵素では、 O_2 分子の活性化に複数の金属が関与して (1) O_2 分子が結合するときの O_2 親和性を高め、(2) パーオキシ中間体の O-O 結合開裂を促進し、(3) 酸化活性種の高原子価状態を多数の金属上に分散して安定化することによって高い酸化活性を持つ酸化活性種を比較的低い活性化エネルギーで生じさせることを可能にしていると考えられる。このように多核金属酵素の酸素活性化は単核金属を持つ金属酵素に比べて効率的に行われる。従って、効率的な酸素活性化を実現する分子システムを構築するためには多核金属酵素のこれらの優れた特徴を再現する合成金属錯体を開発することが必要である。

実際に sMMO そのものを用いた研究では、不安定中間体の分光学的検出やキャラクタリゼーションが困難であり、酸素活性化機構におけるパーオキシ中間体の O-O 結合の開裂とこれに伴う酸化活性種の生成など、不明な点が多い。また MMO をはじめとして活性中心に多核金属構造を持つ一原子酸素添加酵素の中にはメタンやベンゼンなどの高難度酸化基質の高選択的酸素化を触媒する。この高い酸化能力は実用触媒開発の観点から注目されている。実際に、これらはベンゼンの直接酸化によるフェノール生成やメタンのメタノールへの変換などの工業化学的に重要な反応と関連している。従って、 O_2 活性化を促進する多核金属錯体の開発は多核金属酵素の作用機序の解明に有用であるとともに、実用的な高性能酸化触媒を開発するための基礎研究としても重要である。

そこで本研究では、活性中心に二核鉄や二核銅を持ち、高い基質酸化能力を示す sMMO や pMMO などの一原子酸素添加酵素の構造と機能に注目し、その酸素活性化 (sMMO ではパーオキシ二核鉄(III)中間体 P の生成と、その O-O 結合の開裂による高スピンオキシ二核鉄(IV)酸化活性種 Q の生成) を再現する二核金属錯体を合成し、これをモデル化合物として用いて酸素活性化機構を解明すること、さらにこれを触媒として用いてベンゼンやア

ルカンのような高難度酸化基質の高速・高効率な酸素化を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究目的を実現するための合成金属錯体を開発するには次に示す概念に基づいた配位子設計が必要である。研究背景に示したように合成金属錯体を用いて酵素のような高速・高効率な反応を実現するためには、その反応過程で生じるすべての中間体を安定化し、各反応段階の活性化エネルギーを低下させることが重要である。これに対して1つの中間体だけを安定化した場合は、その中間体の次の段階の反応の活性化エネルギーが高くなり、その山を越えることができなくなる。すなわち、その中間体は dead-end となって反応が停止してしまう。この考えに基づいて sMMO の酸素分子活性化を見てみると、そのスムーズな反応の理由としてパーオキシ二核鉄(III)中間体と高スピンオキシ二核鉄(IV)酸化活性種という構造の異なる2つの状態を共に安定化する配位環境の存在が示唆される。これに対して我々は、6-hpa 二核化配位子がパーオキシ二核鉄(III)と高スピンオキシ二核鉄(IV)の両者を共に安定化する双安定性を実現することを見出している。従って、6-hpa 配位子及びその誘導体の二核化配位子を合成し、それらの二核鉄錯体を用いれば、酸素活性化機構を詳細に明らかにすることができると考えられる。

また、ベンゼンやメタンのような高難度酸化基質を酸素化するためには高活性な酸化活性種を生じさせる必要がある。しかし、高活性な酸化活性種はエネルギー的に不安定であり、その生成過程の活性化エネルギーは一般に高い。従って、酸化活性種を生成する反応が律速段階となって、反応速度は遅くなると予測される。このような反応をスムーズに進捗させるには、反応温度を高く設定する必要がある。しかし金属酵素は室温付近で高活性な酸化活性種を生じ、高難度酸化基質を常温で選択的に酸化している。ここで重要になるのが金属の多核構造であると考えられる。

これらの柔軟な配位子構造による双安定性の発現や多核構造の導入による高原子価酸化活性種の生成を容易にするなどの目的を実現する研究方法として次に3点を検討する。

(1) 6-hpa 配位子の二核鉄錯体を用いて酸素活性化機構を詳細に解明する。(2) 6-hpa 配位子の誘導体である様々な新規二核化配位子を開発してその様々な二核錯体を用いて酸素活性化と基質酸素化を最適化する。(1)と(2)の結果から得られる情報に基づき、最終的に(3) 酸素活性化及び基質酸素化に最適化された二核錯体を用いてベンゼンやアルカンなどの高難度酸化基質の高速・高効率な酸素化を実現する。実際に実用触媒の開発を視野に入れ、二核金属錯体を触媒として用いた高難度酸化基質の酸化反応を試みる。これらの研究は実用的な酸化触媒の開発に資するための基盤情報を提供でき、ここで得られる

研究成果は実用的な酸化触媒を開発するための基礎研究として重要である。

具体的には、パーオキシ二核鉄(III)から高スピンオキシ二核鉄(IV)への変換過程及び酸化活性種である高スピンオキシ二核鉄(IV)の反応性を最適化する。この研究では、はじめに 6-hpa 配位子の二核鉄錯体を用いてパーオキシ二核鉄(III)を生成し、その O-O 結合の開裂により高スピンオキシ二核鉄(IV)が生じる反応機構を詳細に明らかにする。次に高スピンオキシ二核鉄(IV)の反応を最適化することを試みる。このために、高い酸化活性を示す高スピンオキシ二核鉄(IV)錯体の電子的・構造化学的最適化を試みる。その具体的な方法として 6-hpa 二核化配位子の柔軟な構造を作り出している **1,2-dipyridylethane** 構造をもつ二核化配位子に電子効果として 6-hpa のペンダントピリジル基にニトロ基やシアノ基などの電子吸引基、またはメチル基とメトキシ基などの電子供与基を導入する。また sMMO の活性部位の carboxylate-rich 配位環境を模倣するため、**1,2-dipyridylethane** 構造をもつカルボン酸含有の H₂BPG₂E 二核化配位子を合成する。このカルボン酸含有 H₂BPG₂E 二核化配位子の錯体は、基質の過剰酸化防止の観点からも重要であると考えられる。

4. 研究成果

(1) 二核鉄(III)錯体を用いたパーオキシ二核鉄(III)錯体からトリオキシ二核鉄(IV)高スピン($S = 2$)酸化活性種への変換過程の分光学的追跡と基質酸化反応

我々は、6-hpa 二核化配位子の二核鉄(III)錯体 [Fe(μ -O)(H₂O)₂(6-hpa)](ClO₄)₄ (**1**)と H₂O₂ の反応で生じる中間体を単離し、固体のメスバウアースペクトルの温度変化を測定し、パーオキシ二核鉄(III)錯体 [Fe(μ -O)(μ -O₂)(6-hpa)]²⁺ (**1a**)からトリオキシ二核鉄(IV) high-spin ($S=2$) 錯体 [Fe(μ -O)(O)₂(6-hpa)]²⁺ (**1b**)への可逆的な変換を報告した。**1b** は high-spin 二核鉄(IV)錯体であり、sMMO の酸化活性種 Q と同じ電子状態をとるため、高い反応性が期待された。

1分後に 826 cm⁻¹、3分後には 821 cm⁻¹ にバンドが現れた。また ¹⁸O ラベルした過酸化水素 H₂¹⁸O₂ を用いると、これらはそれぞれ 775 cm⁻¹ (-51)、778 cm⁻¹ (-43) にシフトした。1分後と3分後のバンドはそれぞれ **1a** の O-O 伸縮と **1b** の Fe=O 伸縮に帰属された。これは二核鉄の系でパーオキシ二核鉄(III)錯体の O-O 結合が開裂する瞬間を捉えた初めての例である。錯体 **1b** によるアルカンの C-H 酸化活性は既報の二核鉄錯体よりも 620 倍高かった。また **1b** の速度論的同位体効果 (KIE) は toluene/*d*₈-toluene に対して 95 と大きく、sMMO の KIE 値に匹敵した。さらに錯体 **1** はシクロヘキサンの水酸化を高効率に触媒し、H₂O₂ 当たりの収率は 98% であり、高い触媒活性を示した。

さらに H₂BPG₂E 二核化配位子の二核鉄(III)

錯体 $[\text{Fe}(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BPG}_2\text{E})](\text{TfO})_2$ (**2**)と H_2O_2 の反応で生じる中間体を単離し、メスバウアー測定によりパーオキシ二核鉄(III)錯体**2a**からトリオキシ二核鉄(IV) **high-spin** ($S=2$)錯体**2b**への可逆的変換を観測した。BPG₂Eのカルボキシラト基が配位した**2**から生じる中間体は6-hpaの**1**から生じる中間体と比べてパーオキシ二核鉄(III)の割合が増加した。**1**, **2**の結晶構造の比較や分光学的測定からカルボキシラト基を導入すると、配位空間の効果でパーオキシ二核鉄(III)が安定化されることがわかった。カルボキシラト基によりO-O結合の開裂しやすさを制御できるという事実は重要である。また**2**は H_2O_2 を酸化剤とするアルケンのエポキシ化を効率的に触媒した。カルボキシラト基が配位した二核鉄錯体を触媒とする H_2O_2 によるアルケンの効率的なエポキシ化が効率的に進行したのはこれが初めての例であり、重要な結果である。酸化剤としてOxone (KHSO₅)を用いて**2**から直接**2b**を生じさせると、アルケンのエポキシ化が10分以内に終了した。このことから**2b**の反応性は非常に高いことが示された。この様にO-O結合の開裂を配位子の構造によって制御すると共に、高い酸化活性を示す二核鉄錯体の開発に成功した。現在、側鎖に様々なペンダント基を導入した二核鉄(III)錯体の研究を通して配位子の電子効果や立体効果を検討している。

(2) 6-hpa 配位子を用いた二核銅(II)錯体が触媒する H_2O_2 を酸化剤とする高速高効率な基質酸化反応

フェノールは重要な工業化学原料であり、クメン法により生産されている。しかし、その変換率はベンゼンあたり5%と低い。そこでベンゼンから1段階で直接的にフェノールに変換できる触媒の開発が望まれていた。しかしベンゼンは高難度酸化基質であり、この直接酸化によるフェノールへの変換は困難な反応である。これを達成するためには、高い酸化活性を示す酸化活性種を生じさせる必要がある。また、一般に高活性の酸化活性種は酸化生成物の過剰酸化を起こしやすい。ここで大切になるのは高選択的な反応の実現である。酵素反応は高選択的に目的とする生成物だけを与える。MMOではメタンはメタノールにまたベンゼンはフェノールに選択的に酸化される。そこで我々は、pMMOの活性中心に存在する二核銅構造に注目し、その機能を再現する二核銅錯体の開発を目指した。これを達成するために、ここでは6-hpa配位子の二核銅(II)錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$ (**3**)を合成した。この錯体**3**を触媒として用いて、過酸化水素を酸化剤とするベンゼンのフェノールへの選択的水酸化に成功した。

実際に60 mmolのベンゼン存在下、1 μmol の**3**を触媒、120 mmolの H_2O_2 を酸化剤とし

て用いて50°C、MeCN中で反応を行った。ベンゼンは高効率・高選択的にフェノールに変換され、1時間当たりの触媒回転頻度は1010 (h^{-1})、触媒回転数は40時間で12550回(フェノール生成量12.5 mmol)に達し、ベンゼンからフェノールへの変換率は22%、フェノール選択性は95%であった。この結果はクメン法のおよそ4.4倍収率が高く、わずか1 μmol の錯体から12.5 mmolのフェノールを選択的に合成できた。tpa単核化配位子の単核銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**)を用いて同様の条件下で反応を行った場合、触媒回転数は40時間で2500回であり、二核銅中心が特異的に反応を加速していることがわかった。

また**3**はシクロヘキサンをはじめとする不活性アルカンに対しても酸化力を有することが明らかになり、1時間当たりの触媒回転頻度はおよそ2000回と非常に高い活性を示した。従って**3**は今までに例のない高性能酸化触媒であといえる。これは二核銅錯体の特異的に高い酸化活性を示した結果として重要である。本系は実用触媒として応用される可能性が高く、さらに現在はメタンの水酸化触媒としての応用を検討している。

二核銅錯体**3**によるベンゼン水酸化の反応機構の知見を得るために、様々なベンゼン誘導体の酸化生成物解析、電子スペクトル、共鳴ラマンスペクトル、DMPOによるラジカル捕捉実験、DFT計算を行った。その結果パーオキシ二核銅錯体のO-O結合が均一開裂して、copper-bound oxyl, superoxyl radicalが生じる反応機構が見出された。本系をさらに発展させ、6-hpa配位子の側鎖ピリジル基の4位に様々な置換基の導入した二核化配位子の中で電子求引基を導入したもので非常に高いフェノール生成活性が得られている。

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19件)

- (1) Specific Enhancement of Catalytic Activity by a Dicopper Core: Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide, Tomokazu Tsuji, Antonius Andre Zaoputra, Yutaka Hitomi, Kaoru Mieda, Takashi Ogura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Hiroyasu Sato, Masahito Kodera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press, (2017) 査読有
- (2) DNA Cleavage through Reductive Dioxide Activation by Iron-Bleomycin Mimics with Carboxamido Ligation: Correlation between DNA Cleavage Efficacy and Redox Potential, Akiko Nomura, Yuji Iwamoto, Kengo Arakawa, Akihiro Kashida, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi, *Chem. Lett.*, in press, (2017).

- 査読有
- (3) Cellular Application of Cell-membrane Permeable Fluorescent Zinc Probe Having a Cationic Peptide Tail, Akiko Nomura, Akihiro Kashida, Masahito Koderu, Yutaka Hitomi, *Peptide Science*, 173-174, (2017). 査読有
- (4) Formation and High Reactivity of the anti-Dioxo Form of High-Spin μ -Oxodioxodiiron(IV) as the Active Species That Cleaves Strong C-H Bonds, Masahito Koderu, Shin Ishiga, Tomokazu Tsuji, Katsutoshi Sakurai, Yutaka Hitomi, Yoshihito Shiota, P. K. Sajith, Kazunari Yoshizawa, Kaoru Mieda, Takashi Ogura, *Chem. Euro. J. (Hot Paper)*, **22**, 5924-5936, (2016). 査読有
- (5) Effect of central metal ions on the cytotoxicity of metalloporphyrins having a cationic peptide tail, Akiko Nomura, Natsumi Ohashi, Ryosuke Miyachi, Masahito Koderu, Yutaka Hitomi, *Peptide Science*, 261-265, (2015). 査読有
- (6) Uncaging a Catalytic Hydrogen Peroxide Generator through the Photo-Induced Release of Nitric Oxide from a $\{\text{MnNO}\}^6$ Complex, Yuji Iwamoto, Masahito Koderu, Yutaka Hitomi, *Chem. Commun.*, **51**, 9539-9542, (2015) 査読有
- (7) Mononuclear Nonheme Iron(III) Complexes that Show Superoxide Dismutase-like Activity and Antioxidant Effects against Menadione-Mediated Oxidative Stress, Yutaka Hitomi, Yuji Iwamoto, Akihiko Kashida, Masahito Koderu, *Chem. Commun.*, **51**, 8702-8704, (2015) 査読有
- (8) Gold Nanoparticles Coated with Manganese-Porphyrin that Effectively Shorten the Longitudinal Relaxation Time of Water Molecules Depending on the Particle Size, Yutaka Hitomi, Kazuki Aoki, Ryosuke Miyachi, Junya Ohshima, Masahito Koderu, Tsunehiro Tanaka, and Fuminori Sugihara, *Chem. Lett.*, **12**, 1901-1903 (2014) 査読有
- (9) Synthesis, Stability and Reactivity of the First Mononuclear Nonheme Oxoiron(IV) Species with Monoamido Ligation: A Putative Reactive Species Generated from Iron-Bleomycin, Yutaka Hitomi, Kengo Arakawa, Masahito Koderu, *Chem. Commun.*, **50**, 7485-7487, (2014). 査読有
- (10) Development of Green-Emitting Iron Complex-Based Fluorescent Probes for Intracellular Hydrogen Peroxide Imaging, Yutaka Hitomi, Toshiyuki Takeyasu, Masahito Koderu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 819-824 (2014). 査読有
- (11) Nucleophilic Ring-opening of meso-Substituted 5-Oxaporphyrin by Oxygen, Nitrogen, Sulfur, and Carbon Nucleophiles, Kazuhisa Kakeya, Masakatsu Aozasa, Tadashi Mizutani, Yutaka Hitomi, Masahito Koderu, Yuka Kawahara, Yutaka Hitomi, Takashi Nomura, Takashi Ogura, Yoshio Kobayashi *J. Org. Chem.*, **79**, 2591-2600 (2014). 査読有
- (12) Roles of carboxylate donors in O-O bond scission of peroxodiiron(III) to high-spin oxodiiron(IV) with a new carboxylate-containing dinucleating ligand, Masahito Koderu, Tomokazu Tsuji, Tomohiro Yasunaga, Yuka Kawahara, Tomoya Hirano, Yutaka Hitomi, Takashi Nomura, Takashi Ogura, Yoshio Kobayashi, P. K. Sajith, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, *Chem. Sci.*, **5**, 2282-2292 (2014). 査読有
- (13) Electronic Tuning of Nitric Oxide Release from Manganese Nitrosyl Complexes by Visible Light Irradiation: Enhancement of Nitric Oxide Release Efficiency by Nitro-Substituted Quinoline Ligand, Yutaka Hitomi, Yuji Iwamoto, Masahito Koderu, *Dalton Trans.*, **43**, 2161-2167 (2014). 査読有
- [学会発表] 招待講演 (計 14 件)
- (1) Masahito Koderu, Bioinspired dimetal complexes: extremely high catalytic activity for the oxidation of benzene with hydrogen peroxide, 8th Asian Biological Inorganic Chemistry, December 4-9, 2016, Auckland (New Zealand). (Invited lecture)
- (2) Masahito Koderu, Formation and high reactivity of anti-dioxo form of high-spin μ -oxodioxodi-iron(IV) that cleaves a strong C-H bond, 42st International Conference on Coordination Chemistry, July 2-8, 2016, Brest (France). (Invited lecture)
- (3) Masahito Koderu, Formation and High Reactivity of High-Spin Anti-Dioxo Diiron(IV) as the Real Active Species to Cleave a Strong C-H Bond, 2nd Japan-Singapore-Taiwan Trilateral Symposium in Coordination Chemistry, Golden Jubilee Chemistry Conference on August 6-8 2015, NUSS Kent Ridge Guild House, Singapore. (Invited lecture)
- (4) Masahito Koderu, Highly reactive anti-dioxo high-spin diiron(IV), 19th International Conference of Cytochrome P450, Jun 12-15, 2015, National Olympics Memorial Youth Center, Tokyo (Japan). (Invited lecture)
- (5) 小寺政人, sMMO の高い酸化力を再現する二核鉄錯体触媒の開発, 分子研研究会, 2015 年 1 月 6-7 日, 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター (愛知県・岡崎市) (招待講演)
- (6) Masahito Koderu, High-Spin Oxodiiron(IV) Active Species $[\text{O}=\text{Fe}(\text{IV})]_2\text{O}$ that Cleaves Strong C-H Bond: Formation Mechanism and Efficient Alkane Oxidation with H_2O_2 , 7th Asian Biological Inorganic Chemistry

Conference, 30 November-5 December, 2014, Gold Coast (Australia). (Invited lecture)

- (7) 小寺政人, 非ヘム二核鉄酵素の酸素活性化を再現する二核鉄錯体, 第51回錯体化学若手の会近畿支部勉強会, 2014年12月9日, 大阪大学(大阪府・大阪市)(招待講演)
- (8) 小寺政人, 高いアルカン酸化活性をもつ高スピン二核鉄(IV)オキシの生成, 第45回中化連秋季大会, 2014年11月29, 30, 中部大学(愛知県・春日井市)(招待講演)
- (9) Masahito Koderu, Formation and Reactivity of Anti-Dioxo High-Spin Diiron(IV) Active Species $[O=Fe(IV)]_2O$, 2nd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, September 16-19, 2014, Tokyo (Japan). (Invited lecture)
- (10) Masahito Koderu, Role of Carboxylate Donors in O-O Bond Scission of Peroxodiiron(III) to High-Spin Oxodiiron(IV) with a New Carboxylate-containing Dinucleating Ligand, 41st International Conference on Coordination Chemistry, July 21-25, 2014, Singapore. (Invited lecture)

他 4 件

〔学会発表〕(計 80 件)

- (1) Antonius Andre Zaoputra, Tomokazu Tsuji, Yutaka Hitomi, Masahito Koderu, Direct Oxidation of Benzene to Phenol with H_2O_2 Catalyzed by Dinickel Complexes Stabilized by Dinucleating Ligands, 42st International Conference on Coordination Chemistry, July 2-8, 2016, Brest (France).
- (2) Yuki Kadoya, Kenta Aso, Katsuki Fukui, Yutaka Hitomi, Masahito Koderu, DNA cleavage activity and Cell Insertion of Dinuclear Metal Complexes as Ant-Cancer Drugs, 42st International Conference on Coordination Chemistry, July 2-8, 2016, Brest (France).
- (3) Shinya Hachigata, Kou Kitayama, Tomokazu Tsuji, Yutaka Hitomi, Masahito Koderu, Development of Dicopper Complexes as a Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell: Control of the Redox Potential, 42st International Conference on Coordination Chemistry, July 2-8, 2016, Brest (France).
- (4) Katsutoshi Sakurai, Masahito Koderu, Electronic effect of ligand on high-spin μ -oxodioxodiiron(IV), 42st International Conference on Coordination Chemistry, July 2-8, 2016, Brest (France).

他 76 件

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 小寺政人, 「フロンティア生物無機化学」(伊東忍、青野重利、林高史 編著) 527 (80-169)、三共出版、2016年12月1日

- (2) 小寺政人, 「クライトン生物無機化学」(Robert R. Crichton 著、塩谷光彦 監訳) 354 (228-238)、東京化学同人、2016年3月30日

〔産業財産権〕

出願状況(計 4 件)

- 名称: 二核化配位子又は二核金属錯体
発明者: 小寺政人、福井克樹、角谷優樹
権利者: 学校法人同志社
種類: 特許
番号: 特願 2017-031307
出願年月日: 2017年2月22日
国内外の別: 国内
名称: フェノール系化合物の製造方法
発明者: 小寺政人、辻朋和
権利者: 学校法人同志社
種類: 特許
番号: 特願 2016-087637
出願年月日: 2016年4月26日
国内外の別: 国内
名称: フェノール系化合物の製造方法
発明者: 小寺政人、アントニウスアンドレザ オブトラ、辻朋和
権利者: 学校法人同志社
種類: 特許
番号: 特願 2015-184828
出願年月日: 2015年9月18日
国内外の別: 国内
名称: 燃料電池用電極触媒およびそれを用いた燃料電池用電極並びに燃料電池
発明者: 小寺政人、辻朋和、北山航
権利者: 学校法人同志社
種類: 特許
番号: 特願 2015-060382
出願年月日: 2015年3月24日
国内外の別: 国内
取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.doshisha.ac.jp/~mkodera1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小寺 政人 (KODERA MASAHITO)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 00183806