科学研究費助成專業 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: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2014~2016

課題番号: 26630414

研究課題名(和文)安価な酸化剤を用いる効率的な酸化反応媒の開発

研究課題名 (英文) Development of efficient oxidation catalysts with cheap oxidants

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):sMMOはメタン資化細菌に含まれ、酸素分子を活性化してメタンからメタノールへの酸化を触媒する非へム二核鉄酸化酵素である。sMMOの機能を再現する高い酸化活性を示す金属錯体の開発が必要である。sMMOの二核鉄に配位する豊富なカルボキシラト基の効果を明らかにするため、それを模倣したモデル研究が注目されている。我々はアルカンの酸化反応において高い触媒能を持つ二核鉄錯体Fe2Lglyを合成し、それを触媒としたアルカンの高速・高効率・高選択的水酸化反応に成功した。本研究では、Fe2Lglyなどのカルボン酸含有二核鉄錯体を用いてシクロへキサンやアダマンタンの高効率・高速水酸化反応に成功した。

研究成果の概要(英文):Soluble methane monooxygenases (sMMO) are nonheme diiron enzymes that catalyze oxidation of various organic compounds. Diiron centers of sMMO are coordinated by two imidazole donors of His residues and by four carboxylate donors of Glu residues. In this study we synthesized four different carboxylate-rich dinucleating ligands, 1,2-bis(N-benzyl-2-aminomethyl-6-pyridyl)ethane-N,N'-diglycine (H2Lgly), 1,2-bis(6-aminomethyl-2-pyridyl)ethane-N,N'-di-(norleucine) (H2Lnle), 1,2-bis(6-aminomethyl-2-pyridyl)ethane-N,N'-di(N-methylnorleucine) (H2LMenle), 1,2-bis(N-(9-anthracene)-2-aminomethyl-6-pyridyl)ethane (H2Lanthracenegly). These ligands form divident the characteristic base of alkanes with m-CPBA as an oxidant to show high A/K ratio, large turnover number, large turnover frequency in the catalytic oxidations. These are attained by the carboxylate-rich coordination environment.

研究分野: 生物無機化学 bioinorganic chemistry

キーワード: 可溶性メタンモノオキシゲナーゼ 酸素分子活性化 安価な酸化剤 カルボキシル基含有二核化配位子 アルカン水酸化 カルボキシラト基の効果 A/K比 触媒回転数

1.研究開始当初の背景

可溶性メタンモノオキシゲナーゼ(soluble methane monooxygenase, sMMO)はメタン資化 細菌の細胞質に含まれる可溶性の酸化酵素である。メタン資化細菌はメタンだけをエネルギー源および炭素源として使用して生育る菌であり、このメタンを一原子酸素化合うこのメタンはその C-H 結合のが sMMO である。メタンはその C-H 結合双ルギーが 104 kcal/mol と大きく、また双のをルギーが 104 kcal/mol と大きく、また双の接岸による酸化反応が最も困難なアルカンである。sMMO はこのメタンを高速高効率的にメタノールへ一原子酸素化する酵素であり、その活性中心には二核鉄を持つ非へム二核鉄酸化酵素である。

メタン資化細菌は様々な炭化水素を水酸化 することができるが、メタン以外のアルカン をエネルギー源および炭素源として利用する ことはない。一方、sMMO は様々な炭化水素 の一原子酸素添加反応を効率的に触媒するこ とができるため、合成化学的立場からの応用 価値が注目されてきた。 sMMO は、酸素分子 を酸化剤として用いている為に最も安価な酸 化剤を使って、合成化学や工業化学において 有用なアルコール、エポキシド、フェノール などを産出できる高い可能性をもった一原子 酸素添加酵素である。はじめにメタン資化細 菌から sMMO を単離せずに、培養した菌その ものを利用する研究が試みられたが、メタン をメタノールに変換しても、これはさらにホ ルムアルデヒドに変換されて同化する反応経 路が速やかに進行する為にメタノールの生産 には利用できない。またメタン以外の炭化水 素は、特異的な基質ではないので効率的な酸 化システムとしては組上げる事ができていな い。この様な状況から、sMMO を単離してこ れを工業化学的に利用する試みが検討された。 しかしsMMOは、還元酵素、調節タンパク質、 水酸化酵素の3つの酵素からなる複合タンパ ク質であり、これらが結合開裂を繰り返しな がらメタンの酸化反応を効率的に触媒してい る。従って、これらの複合酵素の活性を制御 する事は困難であり、sMMO の取扱いが難し く、酵素自身を用いた反応システムは非効率 であるので応用には限界がある。

sMMO を利用した効率的な酸化反応システムを組上げる為には、sMMO の酸素活性化機構を明らかにする事が重要であり、これまでに多くの研究が行われてきた。sMMO の酸素活性化は、その還元体である二核鉄(II)が酸素分子と反応してパーオキソ中間体 P となり、この O-O 結合が壊裂する事によって活性種 Q が生成し、この活性種 Q が生成し、この活性種 Q がきなりされて酸化活性種 Q が生成し、この活性種 Q がきえられている。しかし、活性種 Q は反応にが高く、非常に不安定であるため、メスバクトルや EXAFS などの様々な分光学的手法を用いても十分には同定されていな

L1

研究代表者は、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そのものを用いた研究には限界があるので、sMMOの配位環境を模倣した低分子量のモデル化合物を用いた研究が盛んに行われてきた。低分子量で単純な構造を持つモデル化合物は不安定な生体酵素と比較して扱いやすいという利点がある。

今回は sMMO のモデル化合物を設計するにあたって、その構造に注目した。sMMO は X線結晶構造解析により活性中心は 4 つの Gluのカルボキシラト基と 2 つの His のイミダゾール基が配位した二核鉄からなり、それぞれの鉄イオンは 6 配位構造をとっていることが分かっている。この鉄に配位しているカルボキラト基は、配向を変化し位置を僅かに変制を変化させる。これはカルボキラトシフトと呼ばれている。このように sMMO の豊富なカルボキシラト基は酸素分子の活性化に重要な役割を果たしている。

sMMO の構造を模倣したカルボン酸含有二核鉄(III)錯体が以前にも報告されているが、モデル研究としてくつかの問題があった。具体的には、単核化配位子を用いた集積型錯体の研究では、溶液中において二核鉄構造の安定性が低いために単核錯体と二核錯体の混合物として存在し、二核鉄酵素である sMMO の機能モデルとしては問題があった。二核構造を溶液中で安定化する事ができる内因性アルコール架橋基を持つ二核化配位子を持つ研究が報告されているが、この内因性架橋基が鉄-鉄間距離を固定するため、パーオキソ中間体や酸化活性種において鉄-鉄間距離が変化する sMMO の機能モデルにはなりにくい。

研究代表者は内因性架橋基を持たないへキサビリジン二核化配位子を用いた安定な二核鉄錯体 $[Fe_2(O)(AcO)_2(hexpy)](ClO_4)_2$ (1)を開発し、m-CPBA を用いたアルカンの水酸化反応において高い触媒能力を持つことを報告している。

2.研究の目的

sMMO は、水素原子の引抜きが最も困難なアルカンであるメタンを高速高効率にメタノールへと一原子酸素化する反応を触媒する非ヘム二核鉄酸化酵素である。その高い酸化能力は様々な有機化合物の酸化反応にも適用でき、応用価値は非常に高いと考えられる。しかし、sMMO そのものを用いた実用触媒の開発には限界があり、その配位環境を模倣した錯体触媒の研究が注目されている。

しかし sMMO の二核鉄の carboxylate-rich な配位環境を模倣した錯体の研究は遅れている。本研究では、carboxylate-rich な配位環境を再現した二核化配位子の二核鉄錯体を開発して、そのアルカン酸化触媒の開発を目指した。

3.研究の方法

本研究では 1,2-bis(2-pyridyl)ethane 部位の 両側にα-アミノ酸を導入したカルボン酸含有 の様々な新規二核化配位子 1,2-bis(*N*-benzyl-2-aminomethyl-6-pyridyl)ethane -N,N'-diglycine $(H_2L_{gly}),$ 1,2-bis(6-aminomethyl-2-pyridyl)ethane-N,N'-dinorleucine $(H_2L_{nle}),$ 1,2-bis(*N*-methyl-6-aminomethyl-2-pyridyl)ethan e-N.N'-di-norleucine $(H_2L_{nle}^{Me}),$ 1,2-bis(N-methylanthracene-2-aminomethyl-6-pyridyl)ethane-N,N'-diglycine (H₂L^{Ant} gly)を合成した。さらに、これらを用いてカル 。 ボキシラトリッチな二核鉄錯体[Fe₂(O)(AcO)₂ (L_{gly})] $(\mathbf{Fe_2L_{gly}})$, $[Fe_2(O) (AcO)_2(L_{nle})] (\mathbf{Fe_2L_{gly}})$, $[Fe_2(O)(AcO)_2(L_{nle}^{Me})]$ $(\mathbf{Fe_2L^{Me}_{nle}}),$ $[Fe_2(O)(AcO)_2 (L^{Anthracene}_{gly})] (Fe_2L^{Ant}_{gly})$ (Figure 1-3)を合成した。本研究では、これらの錯体を 触媒として用いて、m-CPBA を酸化剤とする アルカン類の酸化反応を検討した。これによ り、これらのカルボキシラトリッチな配位環 境を持つ二核鉄錯体は、様々なアルカンの水 酸化反応に対して高い酸化活性を示す事が明 らかになった。これらの結果から、カルボキ シラトリッチな配位環境だけでなく、これら の配位子によって提供される疎水性側鎖によ る触媒の高い疎水性がアルカンの水酸化反応 に重要な役割を持つことを明らかにすること を目的とした。

4. 研究成果

(1) 基質酸化反応

アミノ酸としてベンジルグリシンを導入した錯体 Fe₂L_{gly}を触媒として用いた水酸化反応では、主生成物としてシクロヘキサノール、副生成物としてシクロヘキサノンや -カプロラクトンなどが生成した。これらの生成物は順に逐次的に生成し、シクロヘキサノールは触媒反応関与しないバイヤー・ビリガー酸化によるものである。反応開始後 20 分では、シクロヘキサノールの収率は 57%、酸化生成物の全収率は 71%と非常に速い反応であり、A/K 比は 32 と高い選択性が得られた。

$$\frac{\text{cat. / }m\text{-CPBA}}{\text{MeCN,CH}_2\text{Cl}_2} + \frac{\text{OH}}{\text{MeCN,CH}_2\text{Cl}_2} + \frac{\text{OH}}{\text{Cl}_2} + \frac{\text{OH$$

Scheme 1 Hydroxylation of cyclohexane catalyzed by Fe_2L_{gly}

次に、基質にアダマンタンを用いて酸化反応を行ったところ主生成物に 1-アダマンタノール、副生成物として 2-アダマンタノールや 2-アダマンタノンなどが生成した。反応開始 60 分では、1-アダマンタノールの収率は 57%、3°/2°比は 11 であった。反応速度では シクロヘキサンの反応と比べて少しだけで していた。これはアダマンタンの溶解度が小さいことが原因と考えらに 50 仮応溶液中の濃度が低いため、錯体とられる。しかし実際には TOF は 289 と速い反応あり、Fe₂L_{gy} はアダマンタンに対しても高選択的、高効率に反応を触媒することが示された。

Scheme 2 Hydroxylation of adamantane catalyzed by Fe_2L_{gly}

同様に、cis-および trans-1,2-ジメチルシクロへキサンの酸化反応を行ったところ、主生成物として trans-1,2-ジメチルシクロへキサノール、cis-1,2-ジメチルシクロへキサノールが生成し、高速、高収率な触媒能力が見られた。しかし、生成物は立体保持でなく、cis 体のアルコールの収率が trans 体のアルコールの収率より大きかった。この結果は C-H 結合の水素を引き抜いた後で起こる酸素のリバウンドが遅く、生じた炭素ラジカルの反転が起こり、より立体障害の少ない cis-1,2-ジメチル構造から酸素原子のリバウンドが起こったことを示唆している。

$$\frac{\text{Fe}_2 \text{L}_{gly} / \text{m-CPBA}}{\text{MeCN-CH}_2 \text{Cl}_2}$$

$$\frac{\text{Fe}_2 \text{L}_{gly} / \text{m-CPBA}}{\text{MeCN-CH}_2 \text{Cl}_2}$$

$$\text{trans}$$

$$\frac{\text{Fe}_2 \text{L}_{gly} / \text{m-CPBA}}{\text{MeCN-CH}_2 \text{Cl}_2}$$

$$\text{trans-3°-ol}$$

$$\text{cis-3°-ol}$$

Scheme 3 Hydroxylation of dimethylcyclohexane catalyzed by Fe_2L_{gly}

次にアミノ酸としてノルロイシンを導入した錯体 $\mathbf{Fe_2L_{nle}}$ を触媒としてシクロヘキサンの反応では、 \mathbf{TOF} は 271、 $\mathbf{A/K}$ 比は 20 となり、 $\mathbf{Fe_2L_{gly}}$ を触媒とした時と比べて、 \mathbf{TOF} も選択性も低下した。反応開始後 20 分で反応が完結し、シクロヘキサノールの収率は 34%、 \mathbf{Total} の収率は 59%となり、 $\mathbf{Fe_2L_{gly}}$ を触媒とした方が高かった。ここで、 2 つの錯体 $\mathbf{Fe_2L_{gly}}$ と

Fe₂L_{nle} の側鎖アルキル基の炭素数は、Fe₂L_{gly} は両側にベンジル基がついているので 12 個、Fe₂L_{nle} は両側にブチル基がついているので 8 個となり、Fe₂L_{gly} の方が側鎖アルキル基の疎水性が高い。このことから側鎖アルキル基の疎水性が高いほどアルコールの収率、選択性が上がったといえる。これは基質であるシクロヘキサンが近づきやすい環境となり、反応性が上がったことが原因と考えられる。

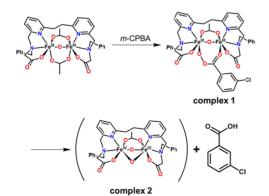
続いて $\mathbf{Fe_2L^{Me}}_{nle}$ を触媒としてシクロヘキサンの水酸化反応を行った。始めは $\mathbf{Fe_2L_{nle}}$ と同条件で水酸化反応を行ったが、 $\mathbf{Fe_2L_{nle}}$ を用いた場合とあまり収率に差が見られなかった。しかし、メチル基を導入していることで錯体の疎水性があがり、基質を今までの倍の 30 mmol まで溶かすことができた。それによりシクロヘキサノールの収率の増加が確認された。これは基質濃度の増加により錯体と基質の衝突頻度が増えたことが原因だと考えられる。

Table 1 The oxidation of cyclohexane with m-CPBA catalyzed by various complexes

complex	A (%)	K (%)	ε-C (%)	Total (%)	TON
Fe ₂ L _{alv}	57	3.6 (1.8)	7.3 (2.4)	71	1500(2400)
Fe ₂ L _{gly} Fe ₂ L ^{Me} _{nle}	50	15 (7.5)	7.2 (2.4)	73	838(1200)
Fe ₂ L _{nle}	34	13 (6.5)	11 (3.6)	59	650(1200)

(2) 酸化反応メカニズム

二核鉄錯体を触媒とするアルカンの酸化反応において、副生成物として m-クロロ安息香酸の生成が GC で確認された。これは m-CPBA の O-O 結合がヘテロリティックに開裂したことを示している。 m-クロロ安息香酸の生成から Scheme 4 のような酸化反応メカニズムを考察 した。 まず錯体のアセテート部位が m-CPBA が交換し complex 1 のような構造をとり、その後、m-CPBA の O-O 結合がヘテロリティックに開裂して complex 2 のような構造をとると考えられ、これがアルカンの水素の引き抜きを起こしていると考えられる。



Scheme 4 Structure of the active site diiron center of sMMO

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) 查読有
- (2) DNA Cleavage through Reductive Dioxygen 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). 查読有
- (3) Cellular Application of Cell-membrane Permeable Fluorescent Zinc Probe Having a Cationic Peptide Tail, Akiko Nomura, Akihiro Kashida, <u>Masahito Koder</u>a, Yutaka Hitomi, *Peptide Science*, 173-174, (2017). 查読有
- (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 Kodera, 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). 查読有
- (5) Effect of central metal ions on the cytotoxicity of metalloporphyrins having a cationic peptide tail, Akiko Nomura, Natsumi Ohashi, Ryosuke Miyachi, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi, **Peptide Science**, 261-265, (2015). 查読有
- (6) Uncaging a Catalytic Hydrogen Peroxide Generator through the Photo-Induced Release of Nitric Oxide from a {MnNO}⁶ Complex, Yuji Iwamoto, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi, Chem. Commun., 51, 9539-9542, (2015) 查読有
- (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 Kodera, Chem. Commun., 51, 8702-8704, (2015) 查読有
- (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 Ohyama, <u>Masahito Kodera</u>, Tsunehiro Tanaka, and Fuminori Sugihara, *Chem. Lett.*, **12**, 1901-1903 (2014) 查読有
- (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 Kodera, Chem. Commun., 50, 7485-7487, (2014). 查読有
- (10) Development of Green-Emitting Iron Complex-Based Fluorescent Probes for Intracellular Hydrogen Peroxide Imaging, Yutaka Hitomi, Toshiyuki Takeyasu, Masahito Kodera, Bull. Chem. Soc. Jpn., 87, 819-824 (2014). 杳読有
- (11) Nucleophilic Ring-opening of meso-Substituted 5-Oxaporphyrin by Oxygen, Nitrogen, Sulfur, and Carbon Nucleophiles, Kazuhisa Kakeya, Masakatsu Aozasa, Tadashi Mizutani, Yutaka Hitomi, <u>Masahito</u> <u>Kodera</u>, Yuka Kawahara, Yutaka Hitomi, Takashi Nomura, Takashi Ogura, Yoshio Kobayashi *J. Org. Chem.*, 79, 2591-2600 (2014). 查読有
- (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 Kodera, 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). 查読有
- (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 Kodera, Dalton Trans., 43, 2161-2167 (2014). 查読

[学会発表]招待講演(計14件)

- (1) <u>Masahito Kodera</u>, 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) <u>Masahito Kodera</u>, 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) <u>Masahito Kodera</u>, 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 Kodera, 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 Kodera, High-Spin Oxodiiron(IV) Active Species [O=Fe(IV)]₂O that Cleaves Strong C-H Bond: Formation Mechanism and Efficient Alkane Oxidation with H₂O₂, 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) <u>小寺政人</u>,高いアルカン酸化活性をもつ 高スピン二核鉄(IV)オキソの生成,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) <u>Masahito Kodera</u>, 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 Kodera, Role of Carboxylate Donors in O-O Bond Scission of Peroxodi-Iron(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, <u>Masahito Kodera</u>, Direct Oxidation of Benzene to Phenol with H₂O₂ 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, <u>Masahito Kodera</u>, 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 Kodera, 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, <u>Masahito Kodera</u>, 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) <u>小寺政人</u>、「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) <u>小寺政人</u>、「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:<u>小寺政人</u>、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

オプトラ、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