

金属錯体による酸素：酸素結合の開裂と生成の動的制御

著者	鈴木 正樹
著者別表示	Suzuki Masatatsu
雑誌名	平成17(2005)年度 科学研究費補助金 特定領域研究 研究概要
巻	2004 2005
ページ	2p.
発行年	2018-03-28
URL	http://doi.org/10.24517/00060514



[◀ Back to previous page](#)

金属錯体による酸素-酸素結合の開裂と生成の動的制御

Research Project

Project/Area Number	16033222
Research Category	Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas
Allocation Type	Single-year Grants
Review Section	Science and Engineering
Research Institution	Kanazawa University
Principal Investigator	鈴木 正樹 金沢大学, 自然科学研究科, 教授 (20091390)
Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)	古舘 英樹 金沢大学, 自然科学研究科, 助手 (40332663)
Project Period (FY)	2004 – 2005
Project Status	Completed (Fiscal Year 2005)
Budget Amount *help	¥4,800,000 (Direct Cost: ¥4,800,000) Fiscal Year 2005: ¥2,400,000 (Direct Cost: ¥2,400,000) Fiscal Year 2004: ¥2,400,000 (Direct Cost: ¥2,400,000)
Keywords	合成化学 / アルキルパーオキシ錯体 / ニッケル三価オキシ錯体 / スーパーオキシ錯体 / 酸化反応 / 水酸化反応 / 酸素活性種 / 反応中間体 / 金属酵素モデル / 結晶構造 / 酸素錯体 / 生物無機化学 / ラジカル反応

Research Abstract

本研究では,生体系での酸素活性化金属タンパクや合成化学的に重要な酸化触媒の機能発現機構の解明を目的として,三脚型4座配位子(Me₂-tpa=tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine)を含むbis(μ-hydroxo)dinickel(II)錯体([Ni₂(OH)₂(Me₂-tpa)₂]²⁺(1))と過酸化水素との反応により配位に組み込んだ6-メチル基がカルボン酸およびアルコールへと酸化される動的過程を調べた。低温での反応により酸素活性種を含む一連の反応中間体の単離,構造解析及び反応性の研究に成功し以下の結果が明らかとなった。すなわち錯体1と過酸化水素との反応でbis(μ-oxo)dinickel(III)錯体([Ni₂(O)₂(Me₂-tpa)₂]²⁺(2))が生成する。この錯体2は,配位子Me₂-tpaの6-メチル基の水素原子を引抜きラジカル(Me-tpa-CH₂·)を生成し,このラジカルは酸素分子と反応して配位子のペルオキシラジカル(Me-tpa-CH₂OO·)を生成する。このペルオキシラジカルは,錯体2と過酸化水素との反応で生成したbis(μ-superoxo)dinickel(II)錯体([Ni₂(O₂)₂(Me₂-tpa)₂]²⁺(3))と反応して,(μ-hydroxo)(μ-alkylperoxo)dinickel(II)錯体([Ni₂(OH)(Me₂-tpa)(Me-tpa-CH₂OO[·])]²⁺)を生成する。このペルオキシ基(Me-tpa-CH₂OO[·])の酸素-酸素開裂により配位子のアルデヒド(Me-tpa-CHO)が生成し,Cannizzaro反応によるアルデヒドの不均化反応によりカルボン酸とアルコールが生成することが明らかとなった(Inorg.Chem. in press)。

Report (2 results)

2005 Annual Research Report

2004 Annual Research Report

Research Products (9 results)

	All	2006	2005	2004
	All	Journal Article	Book	
[Journal Article] Sequential Reaction Intermediates in Aliphatic C-H Bond Functionalization Initiated by a Bis(μ-oxo)dinickel(III) Complex				2006 ▼
[Journal Article] Structure and Dioxygen-reactivity of Copper(I) Complexes Supported by Bis(6-methylpyridin-2-yl-methyl)amine Tridentate Ligands				2005 ▼
[Journal Article] Mass Spectrometric and Spectroscopic Studies on Hydrolysis of Phosphoesters by Bis(μ-acetato)-μ-phenolato Dinuclear Metal(II) Complexes (Metal=Mn,Co,Ni, and Zn)				2005 ▼
[Journal Article] Structural and Spectroscopic Characterization of (μ-Hydroxo or μ-oxo)(μ-peroxo)diiron(III) Complexes : Models for Peroxo Intermediates of Non-Heme Diiron Proteins				2005 ▼
[Journal Article] Synthesis and Reactivity of a (μ-1,1-Hydroperoxo)(μ-hydroxo)dicopper(II) Complex : Ligand Hydroxylation by a Bridging Hydroperoxo Ligand				2005 ▼
[Journal Article] Reversible O-O Bond Cleavage and Formation of a Peroxo Moiety of a Peroxocarbonate Ligand Mediated by an Iron(III) Complex				2005 ▼
[Journal Article] Structure and Dioxygen-reactivity of Copper(I) Complexes Supported by Bis(6-methylpyridin-2-yl-methyl)amine Tridentate Ligands				2005 ▼
[Journal Article] Formation and Characterization of a Bis(μ-alkylperoxo)dinickel(II) Complex as a Reaction Intermediate for Oxidation of Methyl Group of Me ₂ -tpa Ligand to Carboxylate and Alkoxide Ligands				2004 ▼
[Book] 生物無機化学				2005 ▼

