

# 金属錯体による酸素: 酸素結合の開裂と生成の動的制御

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-06-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Suzuki, Masatatsu メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00060514">https://doi.org/10.24517/00060514</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



[◀ 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

<b>Project/Area Number</b>	16033222
<b>Research Category</b>	Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas
<b>Allocation Type</b>	Single-year Grants
<b>Review Section</b>	Science and Engineering
<b>Research Institution</b>	Kanazawa University
<b>Principal Investigator</b>	<b>鈴木 正樹</b> 金沢大学, 自然科学研究科, 教授 (20091390)
<b>Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)</b>	古舘 英樹 金沢大学, 自然科学研究科, 助手 (40332663)
<b>Project Period (FY)</b>	<b>2004 – 2005</b>
<b>Project Status</b>	Completed (Fiscal Year 2005)
<b>Budget Amount *help</b>	<b>¥4,800,000 (Direct Cost: ¥4,800,000)</b> Fiscal Year 2005: ¥2,400,000 (Direct Cost: ¥2,400,000) Fiscal Year 2004: ¥2,400,000 (Direct Cost: ¥2,400,000)
<b>Keywords</b>	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(Me<sub>2</sub>-tpa=tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine)を含むbis(μ-hydroxo)dinickel(II)錯体([Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>-tpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(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([Ni<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>-tpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(2))が生成する。この錯体2は,配位子Me<sub>2</sub>-tpaの6-メチル基の水素原子を引抜きラジカル(Me-tpa-CH<sub>2</sub>・)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-CH<sub>2</sub>OO・)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([Ni<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>-tpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(3))と反応して,(μ-hydroxo)(μ-alkylperoxo)dinickel(II)錯体([Ni<sub>2</sub>(OH)(Me<sub>2</sub>-tpa)(Me-tpa-CH<sub>2</sub>OO<sup>•</sup>)]<sup>2+</sup>)を生成する。このペルオキシ基(Me-tpa-CH<sub>2</sub>OO<sup>•</sup>)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				<b>2006</b> ▼
[Journal Article] Structure and Dioxygen-reactivity of Copper(I) Complexes Supported by Bis(6-methylpyridin-2-yl-methyl)amine Tridentate Ligands				<b>2005</b> ▼
[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)				<b>2005</b> ▼
[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				<b>2005</b> ▼
[Journal Article] Synthesis and Reactivity of a (μ-1,1-Hydroperoxo)(μ-hydroxo)dicopper(II) Complex : Ligand Hydroxylation by a Bridging Hydroperoxo Ligand				<b>2005</b> ▼
[Journal Article] Reversible O-O Bond Cleavage and Formation of a Peroxo Moiety of a Peroxocarbonate Ligand Mediated by an Iron(III) Complex				<b>2005</b> ▼
[Journal Article] Structure and Dioxygen-reactivity of Copper(I) Complexes Supported by Bis(6-methylpyridin-2-yl-methyl)amine Tridentate Ligands				<b>2005</b> ▼
[Journal Article] Formation and Characterization of a Bis(μ-alkylperoxo)dinickel(II) Complex as a Reaction Intermediate for Oxidation of Methyl Group of Me <sub>2</sub> -tpa Ligand to Carboxylate and Alkoxide Ligands				<b>2004</b> ▼
[Book] 生物無機化学				<b>2005</b> ▼

