二核鉄酸素錯体の開発とその酸化・酸素化触媒能の研究

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2022-06-17
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 鈴木, 正樹, Suzuki, Masatatsu
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00066444

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

二核鉄酸素錯体の開発とその酸化・酸素化触媒能の研究

Research Project

All

Project/Area Number

06640718

Research Category

Grant-in-Aid for General Scientific Research (C)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Field

Inorganic chemistry

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

鈴木 正樹 金沢大学, 理学部, 教授 (20091390)

Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)

林 宜仁 金沢大学, 理学部, 助手 (10231531)
上原 章 金沢大学, 理学部, 教授 (30019484)

Project Period (FY)

1994

Project Status

Completed (Fiscal Year 1994)

Budget Amount *help

¥2,400,000 (Direct Cost: ¥2,400,000)
Fiscal Year 1994: ¥2,400,000 (Direct Cost: ¥2,400,000)

Keywords

多核錯体 / μ-パーオキソ錯体 / 多核化配位子 / 鉄錯体 / コバルト錯体 / マンガン錯体 / 酸素錯体

Research Abstract

ヘムエリスリン(Hr)は星虫等の酸素運搬体として作用している2核鉄錯体である。現在,機能モデルとして可逆的酸素化能を有する錯体は,北島氏等が合成した錯体と,我々が合成した二種の錯体しか知られていない。鉄(II)錯体は酸素による不可逆的酸化を受けやすく,ヘムエリスリンでは不可逆的酸化に対する防御機構が働いている。本研究ではこの不可逆的酸化の防止が可能な機能モデルの構築を目指した。
本研究では,二核化配位子の立体的・電子的効果により可逆的酸素化能を有する二核鉄錯体の合成に成功した。特にPh-bimp錯体([Fe_2(Ph-bimp)(OBz)O_2]^<2+>:Ph-bimp=2、6-[bis(3-methyl-4、5-diphenylimidazolylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenolate)では室温でも数時間程度安定な酸素錯体が得られた。これら酸素錯体中の酸素の配位形式はHrの場合とは異なるが,酸素が可逆的に脱着する優れた機能モデルの構築が可能となった。また合成錯体の酸素化反応の熱力学的パラメータの測定が初めて可能となった。その結果,これら合成錯体の室温での酸素親和性は,Hrにくらべ10^4倍程度低いことがわかった。この原因として合成錯体のエントロピー変化は,Hrに比べ不利であることが明かとなった(合成錯体:ΔS=-297--310J/mol・K;Hr:ΔS=-75--84J/mol・K)。このことは,タンパク部によるエントロピーの効果が大きく作用していることを示唆しており,今後配位環境の合目的分子設計と同時に反応場の分子設計をも取り入れた反応系の構築が必要である。

Report (1 results)

1994 Annual Research Report

Research Products (4 results)

All Other

All Publications (4 results)

[Publications] Y.Maeda,Y.Tanigawa,N.Matsumoto,H.Oshio,M.Suzuki,andY.Takashima: "Mossbauer Spectra and Structure of Dinuclear Iron(II,III)Complex[Fe_2(bpmp)(ena)_2](BF_4)_2 of a Septadentate Polypyridine Ligand(Hbpmp):An Example of Fast Electron Interchange" Bull.Chem.Soc.Jpn.,. 67. 125-130 (1994)

[Publications] H.Kawasaki,M.Kusunoki,Y.Hayashi,M.Suzuki,K.Munezawa,M.Suenaga,H,Senda,andA.Uehara: "Synthesis,Characterization,and Magnetic Property of a Novel Dimer of Di(μ-oxo)manganese Dimers with Two Coordinated Water Molecules in(III,IV,III,IV)Oxidation State." Bull.Chem.Soc.Jpn.,. 67. 1310-1319 (1994)

[Publications] T.Kayatani,Y.Hayashi,M.Suzuki,and A.Uehara: "μ-peroxo Dicobalt Complexes Containing an Unsymmetrical Dinucleating Ligand:Synthesis,Characterrization,and Oxygen Affinity." Bull.Chem.Soc.Jpn.,. 67. 2980-2989 (1994)

[Publications] Kusunoki,T.Ono,M.Suzuki,T.Noguchi,A.Uehara,T.Matsusita,H.Oyanagi,and Y.Inoue: "X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy and Electron Paramagnetic Resonance Studies on the Molecular Structure and Electronic State of the Mn Cluster in Photosynthetic Water-Splitting Enzyme" Synchrotrn Radiation in the Bioscienes,Oxford Press,New York,B.Chance et al.Ed.,. 284-293 (1994)

URL: https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-06640718/

Published: 1994-03-31 Modified: 2016-04-21