

メタン酸化を目的とする多核銅錯体への疎水部位の導入

(同志社大理工¹、同志社大院理工²、CREST³) ○原田恵一朗¹・市川菜摘²・藤川恭祐²・人見 穰^{1,2}・小寺政人^{1,2,3}

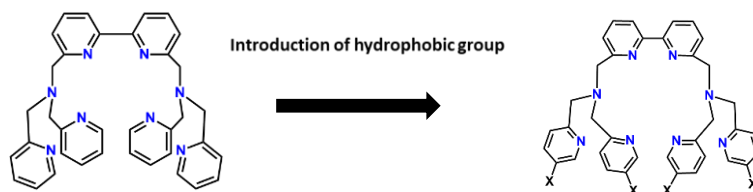
Multicopper Complexes Having a Hydrophobic Pocket to Enhance Methane Oxidation (¹Undergraduate School of Science and Engineering, Doshisha University, ²Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, ³CREST) ○Keiichiro Harada¹, Natsumi Ichikawa², Kyosuke Fujikawa², Yutaka Hitomi^{1,2}, Masahito Kodera^{1,2,3}

Particulate methane monooxygenases (pMMO) are Cu-containing membrane protein to catalyze the oxidation of methane to methanol in ambient condition. It is proposed that methane is concentrated in the hydrophobic membrane environment and methane binding site may play a key role in the selective oxidation. However, the active site structures, proposed as mono- and multi-copper sites, are still in controversy, and the O₂-activation mechanism and the active species have not been clarified yet.

Recently, we found that multicopper complex shows high catalytic activity in the methane oxidation with H₂O₂. A hexacopper complex **1** with 6-hpa^{C0} ligand showed the highest activity in our pMMO model compounds. In this study, we synthesized a multicopper complex **2** with a ligand 6-hpa^{C0-x} having a hydrophobic pocket and report the synthesis, structure, and catalytic activity of **2**.

Keywords: multicopper complexes, methane oxidation, catalytic activity

pMMO はメタン酸化細菌に含まれる膜結合型の銅酵素であり、常温常圧下でメタンからメタノールへの選択的酸化を触媒している。pMMO の構造や反応性に関する研究から、メタンは疎水的な膜環境に濃縮され、pMMO のメタン結合部位がメタンの選択酸化に重要な役割を持つことが提案されている。その活性中心の構造は、単核銅とマルチ銅の両者が提案されているが^[1,2]、まだ確定されておらず、酸素活性化の反応機構や酸化活性種は不明のままである。我々は H₂O₂ によるメタン酸化に対して多核銅錯体が高い触媒活性を示すことを見出した。その中で 6-hpa^{C0} 配位子の六核銅錯体 **1** が最も高い活性を示した。本研究では 6-hpa^{C0} に疎水部位を導入した配位子 6-hpa^{C0-x} の多核銅錯体 **2** を合成した。今回は **2** の合成、構造、及び触媒活性について報告する。



1) A. C. Rosenzweig, et al., *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 6194

2) S. I. Chan, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 9922-9932