

新規アミデート二核銅錯体の合成、構造、アルカン酸化触媒活性

(同志社大理工¹、同志社大院理工²、CREST³) ○下村一輝¹・市川菜摘²・藤川恭祐²・人見穰^{1,2}・小寺 政人^{1,2,3}

Synthesis, structure, and catalytic activity in the alkane oxidation of new amidate dicopper complexes (¹Department of Molecular Chemistry, and, ²Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University) ○ Kazuki Shimomura,¹Natsumi Itikawa,² Kyosuke Fujikawa,² Yutaka Hitomi,^{1,2} Masahito Kodera^{1,2,3}

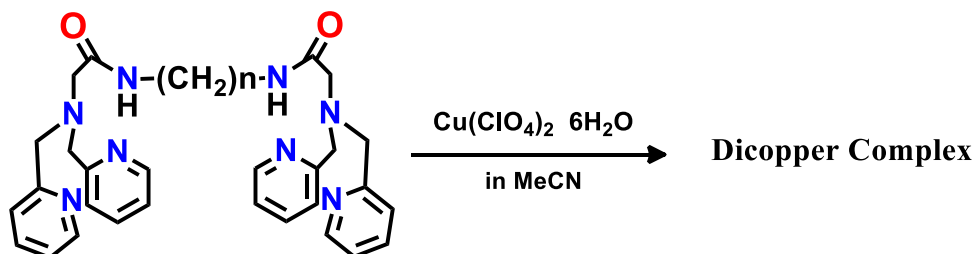
Selective conversion of methane to methanol is a difficult chemical process due to the strong C-H bond and easy overoxidation. This is catalyzed by sMMO and pMMO, Fe and Cu methane monooxygenases, under ambient conditions. Cu₂(μ-O•) species were proposed by DFT studies as the active species of methane oxidation by pMMO and Cu ion exchange zeolite.^[1] Thus, we have focused on multicopper complexes as the methane oxidation catalysts.

We found that a dicopper complex of dinucleating amide ligand having a cyclohexane tether shows relatively high TON in the alkane oxidation. In this study, we synthesized new diamide dinucleating ligands (H₂L2 and H₂L3) which have C2 and C4 tether to optimize the Cu•••Cu distance and degree of freedom for catalytic activity. These ligands form dicopper complexes **2** and **3**. Here, we report the synthesis, structures, and catalytic activity of dicopper complexes **2** and **3**.

Keywords : Dicopper(II) complex, Alkane oxidation, methane oxidation, reaction mechanism

メタンのメタノールへの選択的酸化は困難な化学プロセスである。一方、鉄および銅酵素である sMMO や pMMO はこの反応を常温、常圧下で触媒する。DFT 計算から Cu₂(μ-O•) が pMMO や Cu イオン交換ゼオライトによるメタン酸化の活性種として提案されている^[1,2]。そこで我々は、より高いメタン酸化活性を示す触媒の開発を目指してマルチ銅錯体に注目して研究を行ってきた。

最近、我々はシクロヘキサンをテザーとするジアミド配位子の二核銅錯体 **1** がアルカン酸化を触媒して高い TON を示す事を見出した。本研究では、触媒活性における最適な銅-銅間距離やスペーサーの自由度を検討するため、長さの異なる直鎖の C2 または C4 テザーに置換した新規ジアミド型二核化配位子 H₂L2 と H₂L3 を合成し、これらの二核銅錯体 **2, 3** を得た。今回は、これらの錯体の合成、構造、触媒活性について報告する。



[1] K. Yoshizawa, et. al., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7907–7917

[2] Edward I. Solomon, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 19, 7531–7540