

疎水ポケットを持つ二核銅錯体の合成、構造、メタン酸化触媒活性 (同志社大院理工¹, CREST²) ○藤川 恭祐¹・人見 穰¹・小寺 政人^{1,2}

Synthesis, structure, and methane oxidation by dicopper complex with hydrophobic pocket(¹*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*, ²*CREST*) ○ Kyosuke Fujikawa¹, Yutaka Hitomi¹, Masahito Kodera^{1,2}

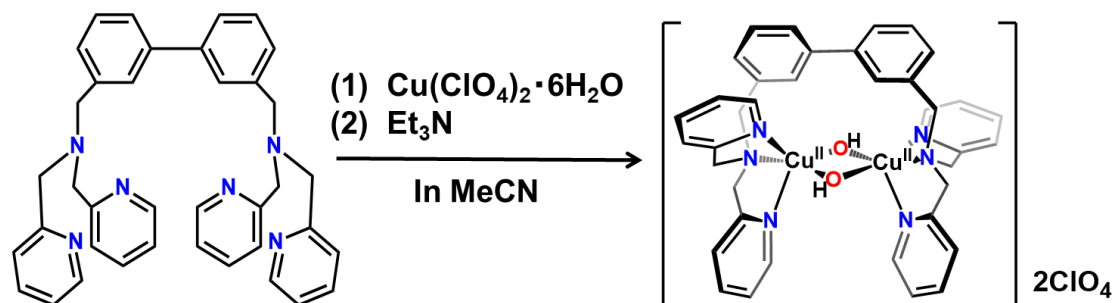
Selective conversion of methane to methanol is a difficult chemical process due to the strong C-H bond and easy overoxidation. This is catalyzed by sMMO and pMMO, Fe and Cu methane monooxygenases, under ambient conditions. Cu₂(μ-O•) species were proposed by DFT studies as the active species of methane oxidation by pMMO and Cu ion exchange zeolite.^[1,2] Thus, we have focused on multicopper complexes as the methane oxidation catalysts.

In previous work, we found that a copper complex of Medpa tridentate ligand, [Cu(Medpa)]²⁺ (**1**) gives a large TOF 120 min⁻¹ in the cyclohexane oxidation with H₂O₂ and proposed that **1** reacts with H₂O₂ to form Cu^{II}₂(μ-O•)(μ-OH) as the active species. In this study, we synthesized a new dinucleating ligand L, having two dpa units connected by a biphenyl tether. It forms a dicopper complex [Cu₂L(μ-OH)₂]²⁺ (**2**). The crystal structure revealed that a hydrophobic pocket is located between the dicopper center and the biphenyl group. **2** efficiently catalyzed the methane oxidation with H₂O₂. Here, we report the synthesis, crystal structure, and methane oxidation.

Keywords; methane oxidation; dicopper complex; dinucleating ligand; H₂O₂-activation; hydrophobic pocket

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、鉄及び銅酵素である sMMO や pMMO はこの反応を常温、常圧で触媒する。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、我々はマルチ銅錯体に注目して研究を行ってきた。

これまでに我々は、三座配位子 Medpa の単核銅(II)錯体[Cu(Medpa)]²⁺(**1**) が H₂O₂ によるシクロヘキサン酸化を TOF 120 min⁻¹ という高速で触媒することを見出し、その酸化活性種として Cu(II)₂(μ-O•) を提案した。本研究では、dpa をビフェニルテザーでつないだ新たな二核化配位子 L を合成した。これは、二核銅錯体[Cu₂L(μ-OH)₂]²⁺(**2**) を生成した。**2** はメタン酸化(TON:50)、シクロヘキサン酸化(TON:1200)において高い反応性を示した。今回は、**2** の合成、構造、メタン酸化活性などについて報告する。



[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