日本化学会 第102春季年会 (2022)

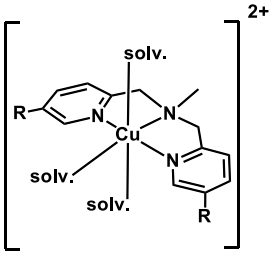
Medpa 三座配位子およびその誘導体の単核銅錯体が触媒する H2O2 による高速アルカン酸化

（同志社大理工、同志社大院理工 [1]）○藤川　恭祐 [1]・川橋　桃瑛 [2]・人見　穣 [1,2]・小寺　政人 [1,2]

Rapid Alkane Functionalization With H_2O_2 Catalyzed by Monocopper Complexes With Medpa Tridentate Ligand and its Derivatives ([1]*Undergraduate School of Science and Engineering, Doshisha University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Kyosuke Fujikawa, [1] Momoe Kawahashi,[2] Yutaka Hitomi, [1,2] Masahito Kodera[1,2]

Cu-enzyme particulate methane monooxygenases (pMMO) catalyze conversion of methane to methanol via O_2-activation at ambient conditions. It is proposed that pMMO has one or two Cu(II) ions at the active center, but the reaction mechanism and reactive species have not been clarified yet. We have developed various copper complexes to mimic the active site and function of pMMO. In this work, we found that monocopper complexes with Medpa and its 5-substituted derivatives $[Cu(II)(Medpa^{5\text{-}R})(MeCN)]^{2+}$ (R = H (**1**), CH_3 (**2**), CF_3 (**3**)) catalyze rapid oxidation of cyclohexane with H_2O_2. Stopped-flow technique showed the formation of a highly reactive peroxodicopper intermediate in the initial stage of reaction. Here, we report the spectroscopic and kinetic studies for the cyclohexane oxidation catalyzed by **1**-**3**.
Keywords : monocopper(Ⅱ)complex; cyclohexane oxidation

自然界では、メタン資化細菌に存在する膜結合型の銅酵素である pMMO が酸素分子を活性化してメタンからメタノールへの変換を触媒している。pMMO の活性中心には単核または二核銅が存在するとされているが[1,2]、その詳細な反応機構や酸化活性種は不明のままである。我々は、三核銅(Ⅱ)錯体が H_2O_2 によるアルカン酸化を高速で触媒することを見出した。今回は、この三核錯体に含まれる三座配位構造に着目した。本研究では、三座配位子 Medpa、このピリジン 5 位にメチル基、またはトリフルオロ基を導入した $Medpa^{5\text{-}R}$ を用いた単核銅(Ⅱ)錯体$[Cu(Medpa^{5\text{-}R})(MeCN)]^{2+}$ (R = H (**1**), CH_3 (**2**), CF_3 (**3**))が、H_2O_2 によるシクロヘキサン酸化を高速で触媒することを見出した。速度論解析、並びに電子スペクトルの結果より反応初期に酸化活性種として非常に高活性な二核銅ペルオキシド錯体が生成することを見出したので報告する。



1)W.-H. Chang, H.-H. Lin, I-K. Tsai, S.-H. Huang, S.-C. Chung, I-P. Tu, S.S.-F. Yu, S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143,* 9922-9932
2)M. O. Ross, F. MacMillan, J. Wang, A. Nisthal, T. J. Lawton, B. D. Olafson, S. L. Mayo, A. C. Rosenzweig, B. M. Hoffman, *Science*,**2019**,*364*, 566–570

Fig. 1 The chemical structures of **1**-**3**
R = H (**1**), CH_3 (**2**), CF_3 (**3**)

© The Chemical Society of Japan