

疎水ポケットを持つ六座配位子の二核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

(同志社大理工) ○林 佑希哉・藤川 恭祐・小寺 政人

Synthesis, structure, and methane oxidation of a dicopper complex with hexadentate ligand having a hydrophobic pocket

(Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha Univ) ○Yukiya Hayashi, Kyosuke Fujikawa, Masahito Kodera

It has been reported that copper complexes of bidentate and tridentate amine ligands react with H_2O_2 in a 2:1 ratio to form $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ and bis- $\mu\text{-oxo}$ dicopper complexes. However, the H_2O_2 activation by these complexes in the catalytic reactions is still unclear. We studied cyclohexane (CyH) oxidation with H_2O_2 catalyzed by monocopper complex $[\text{Cu}(\text{Medpa})(\text{X})_2]^{2+}$ (**1**) of *N*-methyldi(2-picolyl)amine (Medpa) tridentate ligand. The reaction of **1** with a large excess of H_2O_2 added at once caused Fenton type reaction to produce $\text{HO}\cdot$, and fast CyH oxidation occurred in the initial reaction, but the TON was low where $\text{HO}\cdot$ nonspecifically oxidized Medpa ligand of **1**. Meanwhile, in the reaction when H_2O_2 added dividedly, $\mu\text{-O}\cdot$ bridged dicopper active species was mainly formed, and TON in CyH oxidation increased significantly. A dicopper complex $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ (**2**) with a new hexadentate ligand L, two dpa units linked by a biphenyl group, gave large TON in CyH oxidation even when a large excess of H_2O_2 was added at once because it mainly forms a $\mu\text{-O}\cdot$ bridged dicopper active species but not $\text{HO}\cdot$. In this study, a new hexadentate ligand L1 having a hydrophobic pocket as a methane binding site was synthesized. Here, we report the synthesis of L1 and its dicopper complex (**3**).

Keywords : Dicopper(II) complex; H_2O_2 activation; Alkane oxidation; methane oxidation

二座や三座のアミン系配位子では銅錯体と H_2O_2 が 2:1 の比で反応し、 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$ や bis- $\mu\text{-oxo}$ 二核銅錯体が生成することが報告されている。しかし、これらの錯体を触媒として用いた反応については不明な点が多い。我々は、*N*-methyldi(2-picolyl)amine (Medpa)三座配位子の単核銅錯体 $[\text{Cu}(\text{Medpa})(\text{X})_2]^{2+}$ (**1**)が触媒する H_2O_2 によるシクロヘキサン(CyH)酸化を詳細に調べた。**1**は大過剰の H_2O_2 を一度に加えた反応では、Fenton 反応が主反応で $\text{HO}\cdot$ を生成し、反応初期に高速の CyH 酸化が起こるが、**1** の Medpa 配位子が非特異的に酸化されて失活するため、TON は低い。一方、 H_2O_2 を少量ずつ加えた反応では $\mu\text{-O}\cdot$ 架橋構造を持つ二核銅酸化活性種が主に生成し、CyH 酸化に対する **1** の TON は大きく増加した。2つの di(2-pyridylmethyl)amine (dpa)をビフェニル基でつないだ新規六座二核化配位子 L の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ (**2**)は大過剰の H_2O_2 と反応しても $\mu\text{-O}\cdot$ 架橋構造を持つ二核銅酸化活性種が主に生成するために配位子は酸化されず、CyH 酸化で高い TON を示した。本研究では、 $\mu\text{-O}\cdot$ 架橋構造を持つ二核銅酸化活性種の近傍にメタン結合部位として疎水場を導入するために新規六座二核化配位子 L1 を合成した。今回は、L1 及びその二核銅錯体(**3**)の合成について報告する。