

固体表面での高効率有機分子変換を可能にする金と他元素の協働触媒作用

(都立大都市環境) ○三浦 大樹

Cooperative catalysis of gold and other elements enabling highly efficient organic transformations over solid surface (*Tokyo Metropolitan Univ.*) ○Hiroki Miura

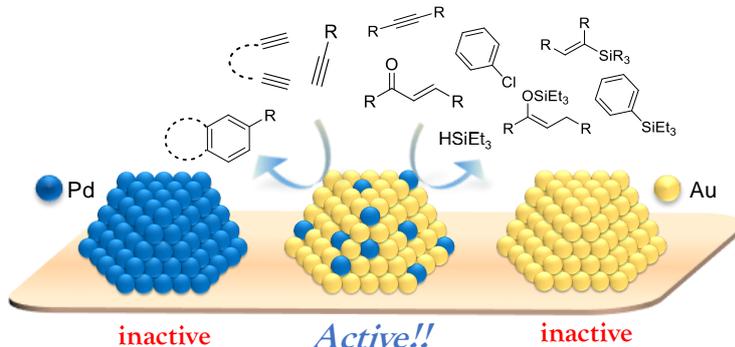
Recently, much attention has been paid to the cooperation of two or more catalytic components enabling synthetic reactions that cannot proceed by using a single catalytic component. In this study, we successfully developed various efficient organic transformations on solid surfaces by utilizing cooperative catalysis of gold and other elements, such as cooperative catalysis between Au and Pd on PdAu alloy nanoparticles and between Au nanoparticles and acid-base site on supports.

Keywords : Cooperative catalysis; Gold nanoparticles; Acid and base; Organic synthesis

二種以上の触媒種が協働的に作用することで、一種類の触媒を用いた場合には進行しない触媒反応を実現できることが近年種々報告されている。本講演では合金ナノ粒子表面での Au と Pd の協働触媒作用や、Au ナノ粒子と担体上の酸塩基点との協働触媒作用など、固体表面上での異種元素協働触媒作用を積極的に利用することにより、種々の効率的な触媒的分子変換の開発に成功した例について紹介する。

[1] 合金ナノ粒子表面で隣接する Pd と Au の協働による効率的有機分子変換反応¹⁾

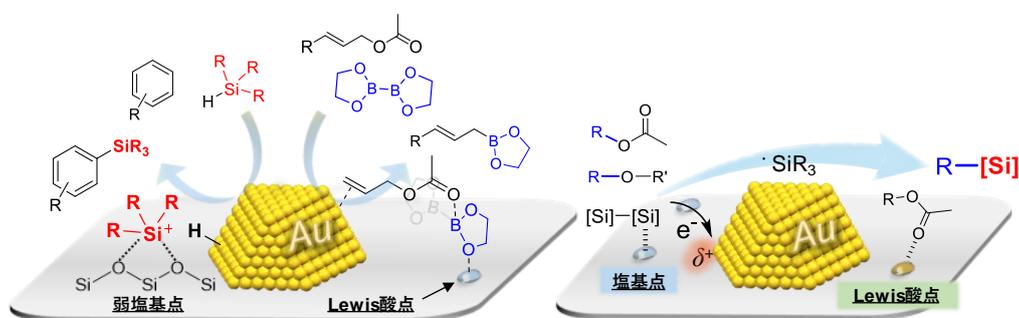
PdAu 合金ナノ粒子触媒が Pd あるいは Au 単独のナノ粒子触媒ではほとんど進行しない C-Si 結合あるいは C-C 結合形成に対して優れた触媒活性を示すことを明らかにした。X 線吸収分光法をはじめとする種々の分光学的手法による PdAu 合金触媒の構造・電子状態解析および速度論実験に基づく反応機構解析を詳細に検討することで、合金表面で隣接した Pd と Au が求電子剤と求核剤の発生サイトとなり、種々の不飽和化合物のヒドロシリル化に極めて高い触媒活性を示すことを明らかにした²⁾。さらに、隣接 PdAu 種は酸化還元サイトおよびルイス酸サイトとしても協働的に機能し、アルキンの [2+2+2] 付加環化反応³⁾ や塩化アリールの選択的シリル化⁴⁾ を効率的に進行させることも見出した。



[2] 金ナノ粒子と担体の酸塩基点の協働触媒作用による効率的有機分子変換反応

担持金属触媒は酸化還元特性やルイス酸性を示す金属ナノ粒子に加えて、担体である金属酸化物上に酸塩基点を豊富に有する点で非常に魅力的な材料である。Au ナノ粒子は1電子酸化還元能やソフトなルイス酸性など特異な触媒機能を示すことから、他の元素との協働触媒作用により特異な触媒機能の発現が期待される。Au ナノ粒子を表面酸性質をもつ金属酸化物に担持した触媒を用いるとアリルエステルの $C(sp^3)-O$ 結合のボリル化が極めて効率的に進行することを明らかにした⁵⁾。反応機構解析により、エステル基質がソフトルイス酸である Au ナノ粒子に、ボロン酸エステルが担体上のハードルイス酸点によって同時に活性化されることで反応が効率的に進行する異種ルイス酸協働触媒系であることが明らかにした。一方、Au ナノ粒子を SiO_2 に担持した触媒では、 SiO_2 表面の極めて弱いルイス塩基性と、Au ナノ粒子のソフトルイス酸性の協働によって、ヒドロシランから高反応性のシリルカチオンが発生し、それにより芳香族 $C(sp^2)-H$ 結合の求電子的なシリル化が効率的に進行した⁶⁾。

両性金属酸化物である ZrO_2 に金ナノ粒子を担持した触媒とケイ素源としてジシランを用いることで、エステルやエーテルに含まれる極めて安定な $C(sp^3)-O$ 結合を $C(sp^3)-Si$ 結合へと効率的に変換することができる⁷⁾。反応機構解析により、Au ナノ粒子が塩基点によって活性化されたジシランを1電子酸化することで反応性の高いシリルラジカルを発生させ、それが酸点によって活性化されたエステルを攻撃することで安定な $C-O$ 結合の開裂を誘発することを明らかにした。このように、金ナノ粒子とその周辺に存在する酸塩基点を活用することで、従来にない触媒反応の開発が可能になることを実証した。



- 1) Miura, H.; Shishido, T. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 346–352. (Highlight Review)
- 2) Miura, H.; Endo, K.; Ogawa, R.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1543–1553.
- 3) Miura, H.; Tanaka, Y.; Nakahara, K.; Hachiya, Y.; Endo, K.; Shishido, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6136–6140.
- 4) Miura, H.; Masaki, Y.; Fukuta, Y.; Shishido, T. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2642–2650.
- 5) Miura, H.; Hachiya, Y.; Nishio, Y.; Fukuta, T.; Toyomasu, H.; Kobayashi, K.; Masaki, Y.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 758–766.
- 6) Miura, H.; Hirata, R.; Toyomasu, T.; Shishido, T. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 4705–4713.
- 7) Miura, H.; Doi, M.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Nishio, H.; Shishido, T. *ChemRxiv* **2022**, preprint. DOI:10.26434/chemrxiv-2022-5nbzs