

ペプチドデンドロン超分子反応場を有する Au₂₅ ナノクラスターによるアルキン酸の触媒的環化反応

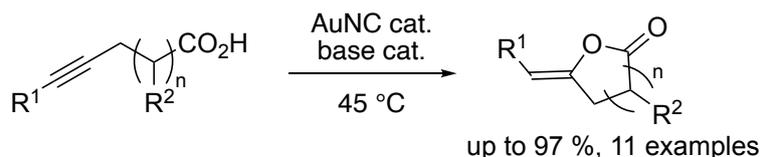
(京大化研・京大院工) ○上田 恭輔・磯崎 勝弘・中村 正治
 Cyclization of Alkynoic Acids Catalyzed by Au₂₅ Nanoclusters Bearing Peptide Dendron Supramolecular Reaction Field. (*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kyosuke Ueda, Katsuhiko Isozaki, Masaharu Nakamura

Peptide dendron thiolate ligands act as a hydrogen bonding supramolecular reaction field to accelerate the cyclization reaction of alkynoic acids catalyzed by [Au₂₅(SR)₁₈]⁻ nanoclusters: in the presence of the gold nanocluster (AuNC) catalysts, alkynoic acids were smoothly cyclized to afford corresponding alkylidene lactones. The reaction was 59 times faster than the reaction catalyzed by the AuNC bearing non-peptidyl phenylethanthiolates. Described herein are the screening of reaction conditions, the scope of substrates, and the reaction acceleration effect of hydrogen bonding reaction field.

Keywords: Gold Nanocluster; Catalyst; Cyclization Reaction; Supramolecular Reaction Field.

チオラート保護金ナノクラスターは単一組成の分子として単離可能であることから、様々な反応に対する触媒応用が研究されてきた。しかし、これらの金ナノクラスター表面における強固な金-チオラート結合が反応基質とクラスターとの直接的な相互作用を阻害するために、低触媒活性となることが課題とされてきた。我々は分子間相互作用により反応基質をクラスター表面に捕捉する超分子反応場を構築すれば、このような課題が解決できると考え、多数の水素結合点を有するペプチドデンドロンチオラート配位子をAu₂₅ナノクラスターに導入した場合、Au₁₃超原子コアの光増感作用に基づくアミノアルコールの酸化的環化反応が加速されることを見出し、超分子反応場構築の有効性を示した¹。本研究では、Au₂₅ナノクラスターの触媒反応における超分子反応場の効果を検証することを目的としてアルキン酸の触媒的環化反応を行った所、大幅な反応促進が観察され、ペプチドデンドロンチオラートが超分子反応場として作用していることが示された。

例えば、0.05 mol %のペプチドデンドロンチオラート修飾Au₂₅ナノクラスター、及び10 mol %のトリエチルアミン存在下、4-ペンチン酸をクロロホルム中、45 °C、24時間反応させた結果、環化生成物であるビニルラクトンが収率97%で得られた。反応速度解析の結果、同反応は配位子間水素結合を持たないフェニルエタンチオラート配位子を用いた場合に比べて59倍の反応速度向上を示すことが明らかとなった。本講演では、触媒反応における条件検討、基質適用範囲、会合実験に基づく水素結合反応場の効果について報告する。



(1) Isozaki, K.; Nakamura, M. et al. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13180–13187.