

ペプチドデンドロン修飾金 25 核ナノクラスターの二重触媒作用によるアミンとアルキンの脱水素型クロスカップリング

(京大化研・京大院工) ○井芹 建太・上田 恭輔・磯崎 勝弘・中村 正治

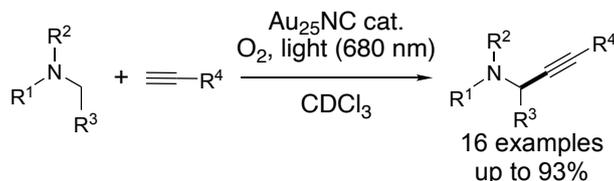
Dual Catalysis of Au₂₅ Nanocluster Functionalized by Peptide Dendron Thiolate toward Cross-Dehydrogenative Coupling between Amines and Alkynes. (*Institute for Chemical Research and Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kenta ISERI, Kyosuke UEDA, Katsuhiko ISOZAKI, Masaharu NAKAMURA

Peptide dendron thiolate-functionalized gold nanoclusters, [Au₂₅(SR)₁₈]⁻, exert dual catalysis upon photooxidative C–H alkynylation of amines to give propargyl amines. In the presence of the catalytic gold nanoclusters, tertiary amines and terminal alkynes were cross-coupled dehydrogenatively in CDCl₃ under an oxygen atmosphere and the visible light irradiation (680 nm), to give various propargylamine products. The dual-catalysis can be accounted for by the different roles of the kernel and staple moieties of the gold nanocluster.

Keywords : Gold Nanocluster; Dual Catalyst; Cross Dehydrogenative Coupling; Supramolecular Catalyst; Photocatalyst.

金ナノクラスターは、数十の金原子からなる核とそれを修飾する有機配位子から成り、金錯体や、金ナノ粒子、バルクの金とは異なる電子状態、反応性を持つことから高活性な触媒となる事が期待されている。最も盛んに研究されているチオラート保護金 25 核ナノクラスター (Au₂₅NC) は、末端アルキンの活性化を経た A³ カップリング反応の触媒として作用することが報告されている¹。我々の研究室では、これまでに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により保護された Au₂₅NC の合成を行い、その光触媒作用によりアミノアルコールの酸化的環化反応が効率よく進行することを見出している²。本研究では、Au₂₅NC がアミン類の光酸化と末端アルキンの活性化において二重触媒として働き、アミンとアルキンの脱水素型クロスカップリング反応が効率よく進行することを見出した。

触媒量の Au₂₅NC の存在下、第三級アミンと末端アルキンを酸素雰囲気において重クロロホルム中で混合し、680 nm の可視光照射を行った結果プロパルギルアミン生成物が得られた。アミン、アルキンそれぞれについて基質検討を行い、16 種類のプロパルギルアミン生成物が得られた。Au₂₅NC にアルキニル配位子を導入したクラスターを合成し、同ナノクラスターが光触媒、及び本反応における二重触媒として作用することを確認した。本講演では、ペプチドデンドロンチオラート配位子の超分子反応場としての作用、および反応機構研究に基づいた想定反応機構についても発表する。



- (1) (a) Li R.; Das, A.; Wang, S.; Chen, Y.; Jin, R. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 14298–14301. (b) Adachi, Y.; Kawasaki, H.; Nagata, T.; Obora, Y. *Chem. Lett.* **2016**, 45, 1457–1459.
- (2) Isozaki, K.; Nakamura, M. et al, *ACS Catal.* **2021**, 11, 13180–13187.