

## 担持 0 価金ナノ粒子触媒によるアルキニルカルボン酸の分子内環化反応におけるナトリウム塩添加効果

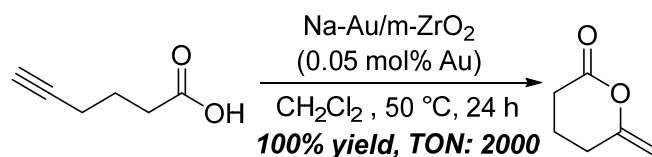
(九大院理<sup>1</sup>・都立大<sup>2</sup>・JASRI<sup>3</sup>) ○山本英治<sup>1</sup>・黄 啓安<sup>1</sup>・池田孝明<sup>1</sup>・川相誓也<sup>1</sup>・春口一騎<sup>1</sup>・村山美乃・石田玉青<sup>2</sup>・本間徹生<sup>3</sup>・徳永 信<sup>1</sup>

Effect of Sodium Salt Additives on Intramolecular Cyclization of Alkynoic Acids Catalyzed by Au(0) Catalysts Supported on Metal Oxides (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Kyushu University*, <sup>2</sup>*Graduate Course of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*, <sup>3</sup>*Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)*) ○Eiji Yamamoto,<sup>1</sup> Qi-An Huang,<sup>1</sup> Takaaki Ikeda,<sup>1</sup> Seiya Kawai,<sup>1</sup> Kazuki Haruguchi,<sup>1</sup> Haruno Murayama,<sup>1</sup> Tamao Ishida,<sup>2</sup> Tetsuo Honma,<sup>3</sup> Makoto Tokunaga<sup>1</sup>

The intramolecular cyclization of alkynoic acids is an important reaction with high atomic efficiency that gives useful enol lactones. However, existing heterogeneous catalysts still leave room for improvement in terms of reusability and simplicity of catalyst preparation. In this study, we found that ZrO<sub>2</sub>-supported Au(0) catalysts effectively promoted the cyclization of 5-hexynoic acid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 50 °C (100% yield, TON = 2000). Furthermore, catalyst characterization by XAFS, XPS, and TEM revealed that a very small amount of Na salt has a greater effect on the catalytic activity than the particle size or electronic state of the Au nanoparticles. In the presentation, the details of the reaction mechanism will be also discussed based on kinetic experiments.

**Keywords :** *Au Nanoparticles; Alkynoic Acids; Intramolecular Cyclization; Sodium Salt Additives; Heterogeneous Catalysis*

アルキニルカルボン酸の分子内環化は、合成中間体として有用なエノールラクトンを与える原子効率の高い重要な反応である。しかし、既存の不均一系触媒には再利用性や触媒調製の簡便さの観点から改善の余地が残されていた。本研究では、実用性が高く、簡便に調製可能な固体触媒の開発を目指して種々検討を行った結果、ZrO<sub>2</sub>担持Au(0)ナノ粒子触媒(Na-Au/m-ZrO<sub>2</sub>)がCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、50℃の条件下で5-ヘキシノ酸の環化反応を効果的に促進することを見出した(100%収率、TON=2000)。さらに、XAFS、XPS、TEMによる詳細な触媒のキャラクタリゼーションを行った結果、本反応系では、金ナノ粒子の粒子径や電子状態よりも極少量のNa塩の有無が触媒活性に大きな影響を与えることを明らかにした。また、この触媒を用いて流通式反応を検討したところ、反応の総TONは最大9000まで到達した。講演では、重水素同位体効果を含む速度論実験などの結果も踏まえて反応機構の詳細について議論する予定である。



### ■ Detailed Mechanistic Studies

• XPS, TEM, XAFS, Kinetic study

### ■ Flow System Available

• total TON = up to 9000