

## ペプチドデンドロン修飾金ナノクラスターの二重触媒作用によるアミンの $\alpha$ -C-H アルキニル化反応

(京大化研・京大院工) ○井芹 建太・磯崎 勝弘・中村 正治

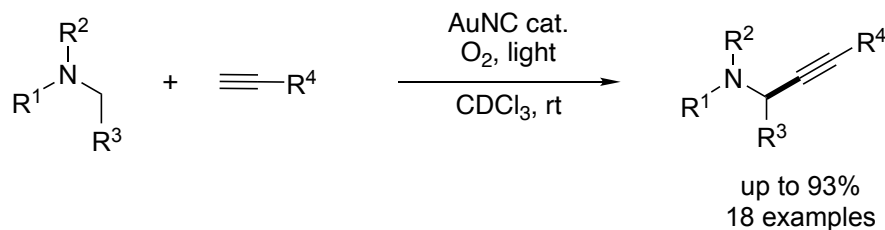
Dual Catalysis of Peptide Dendron Thiolate-Functionalized Gold Nanoclusters toward  $\alpha$ -C-H Alkynylation of Amines. (*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kenta Iseri, Katsuhiro Isozaki, Masaharu Nakamura

Peptide dendron thiolate-functionalized gold nanoclusters,  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ , exert dual catalysis upon photooxidative C-H alkynylation of amines to give propargyl amines, which are of significant importance for the synthesis of biologically active compounds. In the presence of the catalytic gold nanoclusters, tertiary amines and terminal alkynes were cross-coupled dehydrogenatively in  $\text{CDCl}_3$  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 核ナノクラスターは、末端アルキンの活性化を経たアルキニル求核種による  $\text{A}^3$  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<sup>1</sup>。我々の研究室では、これまでに多数の水素結合点を持つペプチドデンドロンチオラート配位子を有する金 25 核ナノクラスター  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  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<sup>2</sup>。本研究では、同ナノクラスターがアミン類の光酸化と末端アルキンの活性化の二重触媒として働き、アミンの C-H アルキニル化反応によりプロパルギルアミン生成物が得られることを見出した。

金ナノクラスターの存在下、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、様々な基質の組み合わせで、18 種類のプロパルギルアミン生成物が得られた。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、および二重触媒作用の起源となる  $\text{Au}_{13}$  超原子コアと金-チオラートオリゴマー部位の触媒作用に基づく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.