

2022 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	三浦 大樹
研究機関名	東京都立大学
所属部署名	都市環境科学研究科
役職名	准教授
研究課題名	金ナノ粒子—他元素協働が拓く不均一系有機合成の新展開
研究実施期間	2022 年 4 月 1 日～2023 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本研究では、固体材料表面上における金ナノ粒子と他の元素の協働触媒作用を基軸として、高付加価値有機化合物を“大量かつ迅速に”かつ“環境に優しく”合成できる実用的触媒プロセスの構築を目指している。今年度は両性酸化物である ZrO_2 に Au ナノ粒子を担持した触媒 (Au/ZrO_2) と Si-Si 結合を有するジシランを用いることで、バイオマスなどから容易に誘導されるエステルやエーテルに含まれる安定な $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合のシリル化が効率的に進行することを見出した。本触媒系を用いることで、従来合成が困難とされてきた有機ケイ素化合物を様々合成できることが分かった。このように担持 Au 触媒による $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合のシリル化の開発に成功したことから、高分子中の $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合の解重合的シリル化に展開した。ポリエステルの一種であるポリブチレンサクシネート (PBS) とジシランの反応を担持 Au 触媒中で検討したところ、高分子中の $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合がほぼ 100%開裂するとともに C-Si 結合へと変換され、対応するアルキルシランが合成できることが確認された。一方で、ジシランは高価であるため、Si-H 結合を有する安価なヒドロシランへとケイ素源を転換することは意義深い。Au ナノ粒子を酸性酸化物である TiO_2 に担持した触媒を用いることで、ヒドロシランをケイ素源とする $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合のシリル化が進行することを見出した。ヒドロシラン中の H (ヒドリド) 種は求核性が高いためこれまでヒドロシランは還元剤としての利用が多く、クロスカップリングにおけるケイ素源としての利用は困難とされてきたが、金ナノ粒子と酸性酸化物の協働を用いることで従来とは逆の選択性を示すという興味深い結果が得られた。