

2023 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	2023 年 4 月 1 日～2024 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。これまでに両性酸化物である 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明らかにしている (*J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 4613)。今年度はジボロンとジシランの共存下でアルキルエステルのポリル化を検討したところ、 Au/ZrO_2 触媒を用いることでアルキルボロン酸エステルが効率的に合成できることを明らかにした。反応機構解析を詳細に検討したところ、担持金触媒と近接する酸塩基点が高度に協働することによって、アルキルエステル中の C-O 結合の均等開裂が起こり、反応進行のカギとなるアルキルラジカルが効率的に発生することを明らかにした。本触媒を用いることで種々のアルキルエステルのポリル化が進行し、様々な有機ホウ素化合物の迅速な合成が可能となった (*Org. Lett.* 2024, 26, 2902)。

一方、アルキルエーテルに含まれる安定な $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合のポリル化に高い活性を示す触媒の探索をおこなったところ、担持金触媒を用いた場合に反応が効率的に進行することがわかった。ホウ素源として用いたジボロンは酸と相互作用することでその反応性が向上することが知られていることから、担体の表面酸性質と触媒機能の関係について詳細に検討したところ、担体表面の酸密度と触媒活性に正の相関があることがわかった。これらの結果から本触媒反応の活性点が金と担体上の酸点のペアサイトであり、その協働によって本反応が効率的に進行することが明らかとなった。