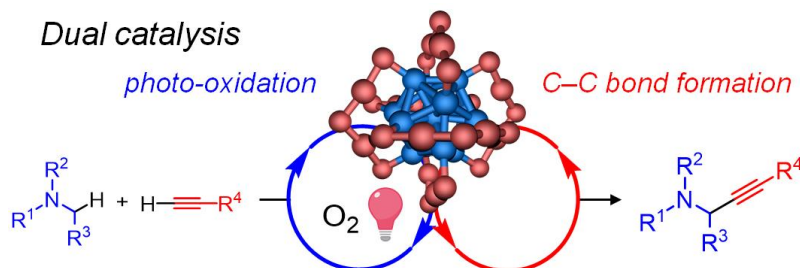


効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成
Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

京都大学 化学研究所 元素科学国際研究センター 中村 正治

研究成果概要

数十の金属原子により構成される金属ナノクラスターは、金属ナノ粒子触媒でよく知られるサイズ効果から高い触媒効果を示すと期待され、盛んに研究が行われている。チオラートを保護配位子とする金ナノクラスターは複数の金原子により構成される安定な超原子と呼ばれるコア部位と、これを被覆保護するステープルと呼ばれる金-チオラートオリゴマーから成り、超原子コアの有する特異な電子構造に基づく光触媒作用、およびステープル部位に基づく様々な触媒作用が報告されている。これらの異なる構造部位は異なる触媒活性の起源となることは知られているものの、これらの両方の機能を同時に触媒反応の利用した例はこれまでに知られていなかった。最近、我々は超原子コアの光触媒作用とステープルの触媒作用が反応系中で同時に作用し、チオラート保護金ナノクラスターが二重触媒作用を示すことを初めて明らかにした。



本課題では、金ナノクラスターの二重触媒作用を解明するために、DFT 計算を用いた脂肪族第三級アミンと末端アルキンの光触媒的脱水素クロスカップリング反応の反応経路探索を行った。その結果、アルキンによりチオラート配位子が配位子交換されたクラスターが中間体として妥当であり、光酸化により生じるイミニウムカチオンに対する炭素-炭素結合形成、及び引き続き配位子交換/脱プロトン過程が効率良く進行することが示唆された。本計算結果は配位子交換したクラスターを用いた触媒反応実験結果とも良い一致を示し、触媒反応系中において、超原子コア、及びステープルが異なる役割を担っていることが明らかとなった。

京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを用いることにより、迅速な計算機化学的な検討ができた。この成果を報告すると共に謝意を表する。

発表論文（謝辞あり）

1. “Dual Catalysis of Gold Nanoclusters: Photocatalytic Cross-Dehydrogenative Coupling by Cooperation of Superatomic Core and Molecularly Modified Staples” Isozaki, K.; Iseri, K.; Saito, R.; Ueda, K.; Nakamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202312135.