

2024 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書【公開版】

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	2024 年 4 月 1 日～2025 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との協働触媒作用を基軸とし、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」合成可能な実用的触媒プロセスの構築を目指している。これまでに我々は、担持 Au 触媒を用いることで、バイオマス由来のアルキルエステルに含まれる安定な C(sp<sup>3</sup>)-O 結合が、効率的にシリル化あるいはボリル化されることを明らかにしてきた(*J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 4613; *Org. Lett.* 2024, 26, 2902.)。

2024 年度は担持 Au 触媒によるアリルエステルの C-O 結合ボリル化に着目し、その反応機構の解明と触媒構造の最適化を詳細に検討した。反応速度と触媒表面の酸密度に強い相関が見られたことから、表面酸密度の高い  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Au ナノ粒子を担持した触媒(Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を開発し、目的の反応に適用したところ、極めて高い活性を示すことが明らかとなった。さらに、ホウ素源であるジボロンの吸着状態について DFT 計算により検討したところ、Au ナノ粒子と  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面に吸着した際に、B-B 結合が顕著に伸長するとともに LUMO に相当する B 原子のエネルギー順位が顕著に低下することがわかった。これにより Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面に吸着したジボロンが強力な Lewis 酸として機能し、これがアリルエステルを強く活性化することが、反応促進の主因であると結論づけた(*J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 27528.)。加えて、Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はアルキルエーテル中の不活性な C-O 結合のボリル化に対しても、温和な条件下で高い活性を示すことが確認された(*J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 34690.)。