

ペプチドデンドロンアルキニル配位子により修飾された金 22 核ナノクラスターの合成

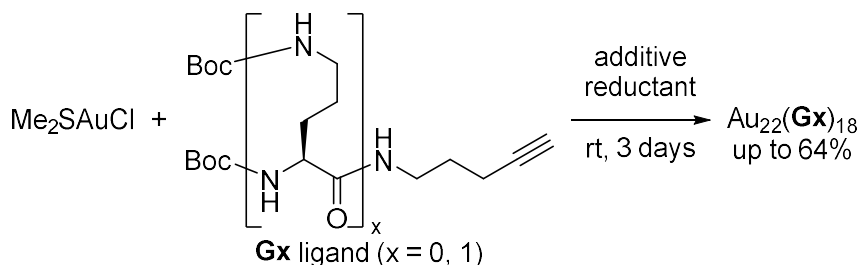
(京大化研・京大院工) ○井芹 建太・中村 正治・磯崎 勝弘

Synthesis of Au₂₂ Nanocluster Functionalized by Peptide-Dendron Alkynyl Ligands. (*Institute for Chemical Research and Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kenta ISERI, Masaharu NAKAMURA, Katsuhiro ISOZAKI

We have previously reported on the reaction acceleration effect of a hydrogen bond-based supramolecular reaction field constructed on the surface of gold nanoclusters (AuNCs) with peptide dendron thiolate ligands.¹⁻³ In cross-dehydrogenative coupling between tertiary amine and terminal alkyne, catalytically active species was considered to be partially alkynylated AuNC. To investigate the physical property and reactivity of catalytically active alkynylated AuNCs, we have designed the corresponding peptide dendron alkynyl ligands. We herein report the synthesis and structural analysis of Au₂₂NC protected by peptide dendron alkynyl ligands. **Keywords** : Gold Nanocluster; Supramolecular Reaction Field; Hydrogen Bonding; Alkyne; Catalyst.

金ナノクラスター（以下、AuNC）は数十の金原子から成る超原子コアとそれを保護する配位子により構成され、特異な電子状態と反応性から触媒としての応用が期待されている。我々の研究室では、ペプチドデンドロンチオラートにより保護された Au₂₅NC を合成し、これを触媒として用いたアミノアルコールの光酸化環化¹、アルキン酸の環化²、アミンとアルキンの脱水素クロスカップリング反応³を報告している。これらの反応では、ペプチドデンドロンチオラート配位子の構築する水素結合超分子反応場により触媒反応が加速されることが特徴として挙げられる。アミンとアルキンの脱水素クロスカップリング反応では、チオラート配位子とアルキン基質との配位子交換により触媒活性種が生成すると推察される。そこで本研究では、アルキニル保護 AuNC の物理的物性、及び反応性を明らかにすることを目的として、ペプチドデンドロンアルキニル配位子により保護された AuNC の合成に取り組んだ。

具体的には、第 0 世代、および第 1 世代のペプチドデンドロン配位子と金錯体を混合し、還元反応を行うことで AuNC 合成を行った。シリカゲルカラムにより単離した結果、いずれの配位子においても Au₂₂(Gx)₁₈ の組成を有する AuNC が得られていることが明らかになった。本発表では合成法の詳細及び構造解析について報告する。



(1) Isozaki, K.; Nakamura, M. *et al*, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13180–13187.

(2) Isozaki, K.; Nakamura, M. *et al*, *The 104th CSJ Annual Meeting*, **2024**, F1232-4am-15.

(3) Isozaki, K.; Iseri, K.; Nakamura, M. *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202312135.