

2023 年度年次報告書

地球環境と調和しうる物質変換の基盤科学の創成

2022 年度採択研究代表者

谷田部 孝文

東京大学 大学院工学系研究科

助教

金属ナノ触媒の階層設計による従来有機合成を脱却する未踏反応開発

研究成果の概要

本研究では、0 価の金属-金属結合を有する担持金属ナノ粒子・ナノクラスターを基盤として段階的に必要な機能を集積する金属ナノ触媒の階層設計により、均一系触媒とは異なる固体触媒特有の触媒特性を利用し、「脱離基からの脱却」「犠牲試薬からの脱却」「既定選択性からの脱却」を満たすような、従来有機合成を脱却する環境調和型未踏反応の開発を行い、固体触媒による新規有機反応開発に関する新たな学理の構築を目指している。

2023 年度では、2022 年度に得られていた知見をもとに、金属ナノ粒子上の多点で反応が起こることに起因する単金属ナノ粒子触媒特有の触媒特性が上記 3 つの脱却を満たす新規有機反応、特に、i) 位置選択的な第三級アミン・アルキルアレーンの C-H 結合官能基化、ii) カルボニル化合物やその誘導体の酸化的/単純(多重)脱水素反応、iii) 不活性結合切断を経る分子変換・分解反応、に有効であることを利用して様々な反応を開発した。

具体的には、i) については、Au ナノ粒子触媒特有の第三級アミンの α -メチレン基選択的酸化能および酸化的脱水素能を利用することで、第三級アミンの種々の未踏分子変換を達成した。ii) については、Au、Pd、Ni ナノ粒子触媒の金属ごとの脱水素能を適切に制御することで、初の *m*-フェニレンジアミンへの脱水素芳香環形成や、初の Ni 触媒による脱水素芳香環形成を達成した。iii) については、Pd、Ni、Rh ナノ粒子触媒の金属ごとの結合切断能の違いを適切に利用したチオエステルの脱カルボニル反応や、均一系 Pd ナノクラスター触媒によるチオエーテルの直接 C-S 結合メタセシスの開発に成功した。さらに、単金属ナノ粒子触媒の知見を活かした二元金属化の階層設計により、適切な吸着制御を行うことで、初の不均一系触媒 (担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒) によるチオエーテルの直接 C-S 結合メタセシスを達成し、難分解性ポリマーのポリフェニレンスルフィドの解重合が進行することも見出した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, T. Yamaguchi, K. Direct thioether metathesis enabled by in situ formed Pd nanocluster catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **14**, 76–82, (2024).
- 2) Matsuyama, T. Yatabe, T. Yamaguchi, K. Heterogeneously catalyzed decarbonylation of thioesters by supported Ni, Pd, or Rh nanoparticle catalysts, *Org. Biomol. Chem.*, **22**, 579–584, (2024).
- 3) Yu, Q. Yatabe, T. Matsuyama, T. Yabe, T. Yamaguchi, K. Ni-catalyzed undirected and regioselective acceptorless dehydrogenative silylation of primary benzylic C(sp³)-H bonds, *Catal. Sci. Technol.*, **14**, 2730–2738, (2024).
- 4) Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, T. Yamaguchi, K. Ni-catalysed acceptorless dehydrogenative aromatisation of cyclohexanone derivatives enabled by concerted catalysis specific to supported nanoparticles, *ChemRxiv*, (2024) (preprint). DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-fxsvr
- 5) Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, T. Yamaguchi, K. Heterogeneously Catalyzed Thioether Metathesis by a Supported Au-Pd Alloy Nanoparticle Design Based on Pd Ensemble Control, *ChemRxiv*, (2024) (preprint). DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-58xhc