

2024 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。

2024 年度では、2022・2023 年度に得られていた知見をさらに深めて論文化したとともに（原著論文 1-3）、材料の複雑さをベースにした計画時の金属ナノ触媒の階層設計では新反応開発の体系化に不十分であったため、触媒機能の観点で階層設計を見直した。すなわち、均一系分子触媒と大きく異なる単金属ナノ触媒上の多点吸着/活性化による特異な触媒特性（階層 1）を基盤とし、担体・二元金属・リガンドのいずれか一要素追加することで電子状態と吸着（立体障害）をチューニングしその特異な触媒特性の機能制御（階層 2）を行い、目的反応に機能が不十分な場合は担体の酸塩基/酸化還元や第二金属の触媒作用を一要素追加して機能集積（階層 3）することで目的反応の達成を目指す機能ベースの階層設計を構築し、量論試薬ですら報告のない完全に未踏の有機反応を含む種々の環境調和型分子変換を開発した。例えば、Au/Pd 比が高い Au-Pd 合金ナノ粒子触媒による吸着制御を鍵として、1 つのナノ粒子上で複数の酸化的付加/アニオンの表面スピルオーバーが起こることおよび吸着種の立体障害による還元的脱離の促進を利用した未踏の C-S/C-Br メタセシスを階層 2 までの触媒設計で開発し（原著論文 4）、共吸着を経る電子/プロトン移動および Pd による脱水素芳香環形成と Au による NH-NH 脱水素のリレー触媒作用を利用した未踏の非芳香族化合物のみからのアゾベンゼン合成を階層 3 までの触媒設計で開発した（原著論文 5）。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Matsuyama, T., Yatabe, T., Yabe, T., Yamaguchi, K. Ni-catalysed acceptorless dehydrogenative aromatisation of cyclohexanones enabled by concerted catalysis specific to supported nanoparticles, *Nat. Commun.*, **16**, 1118, (2025).
- 2) 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, *Chem. Sci.*, **15**, 11884–11889, (2024).
- 3) Kimura, H., Yatabe, T., Yamaguchi, K. Au-Catalyzed Unusual Aerobic Dehydrogenative Aromatization to *m*-Phenylenediamine Derivatives via Product Selectivity Control, *ChemRxiv*, (2024) (preprint). DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-vs03b
- 4) Matsuyama, T., Yatabe, T., Yamaguchi, K. C-S/C-Br metathesis enabled by an Au-Pd alloy nanoparticle catalyst, *ChemRxiv*, (2024) (preprint). DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-mncv6
- 5) Lin, W.-C., Yatabe, T., Kimura, H., Yabe, T., Yamaguchi, K. Azobenzene Synthesis from Only Non-Aromatic Compounds via Catalytic Dehydrogenative Aromatization, *ACS Catal.*, in press (2025).