

地球環境と調和する物質変換の基盤科学の創成  
2022 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

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。

2022 年度では、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たないくつかの有機反応開発に有効であることを示し、それらの触媒作用が金属ナノ粒子上の多点で反応が起こることに起因している可能性を提示した。特に、「既定選択性からの脱却」については、Au ナノ粒子触媒特有の、酸素分子への協奏的二電子-プロトン移動を経る第三級アミンの  $\alpha$ -メチレン基選択的酸化能および  $\gamma$ -ヘテロ原子を配向基とした飽和ケトンの酸化的脱水素能を利用することで、第三級アミンとケトンを経た未踏の高選択的エナミン合成に成功した。また、「犠牲試薬からの脱却」については、Pd ナノ粒子特有の脱水素芳香環形成能を、担体の塩基点との協奏的触媒作用や、Pd ナノ粒子上を担体成分で覆うことによる基質と中間体の吸着制御によってチューニングし、熱触媒では未踏のアンモニアを窒素源としたアクセプターレス脱水素芳香環形成反応による第一級アニリン選択合成を達成した。さらに、「脱離基からの脱却」については、Pd や Ni ナノ粒子触媒による C-S 結合および C-C 結合切断を経るチオエステルの脱カルボニル反応や、Ni ナノ粒子触媒による高選択的ベンジル位  $C(sp^3)$ -H 結合活性化を経る脱水素シリル化反応などの開発に成功している。これらの単金属ナノ粒子特有の触媒能を組み合わせた階層設計により、さらなる高難度反応の開発にも着手している。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Heterogeneously Catalyzed Selective Acceptorless Dehydrogenative Aromatization to Primary Anilines from Ammonia via Concerted Catalysis and Adsorption Control”, *JACS Au*, vol. 3, pp. 1376–1384, 2023.
- 2) “Heterogeneously Catalyzed Decarbonylation of Thioesters by Supported Nanoparticle Catalysts”, *ChemRxiv* 2023.