

令和 4 年 5 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02509

研究課題名（和文）脱水素を基盤とする新反応開拓を志向した機能集積型固体触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Function Integrated Heterogeneous Catalysts for Dehydrogenation-Based New Reactions

研究代表者

山口 和也（Yamaguchi, Kazuya）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：50334313

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本提案では、機能集積型固体触媒を精密に設計し、脱水素を基盤とした高効率反応、新反応の開発を行った。当該研究期間で、（1）酸素を酸化剤とした飽和ケトンの不飽和ケトンへの酸化的脱水素反応、（2）シクロヘキサノンの脱水素芳香環反応を利用したモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンの選択的合成、（3）脱水素型クロスカップリング反応等の環境調和型反応の開発に成功した。さらに、当初予定にはなかったC-S結合メタセシス反応、アルデヒドの脱カルボニル反応、アルコールの選択酸化反応を利用したシュウ酸ジエステル合成の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本提案では、機能集積型固体触媒によるファインケミカルズ合成に関する研究を展開し、いくつかの高効率反応、新反応の開発に成功し、固体触媒の可能性を示してきた。本課題で得られた知見は、今後このような触媒・反応開発をおこなう研究者のための新しい指針となることが期待される。また、産業界にも大きな波及効果をもたらすことが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, function integrated heterogeneous catalysts were precisely designed to develop highly efficient and novel reactions based on dehydrogenation. During this study, we have successfully developed several environmentally benign reactions, such as (1) oxidative dehydrogenation of saturated ketones to unsaturated ketones using molecular oxygen as an oxidant, (2) selective synthesis of monoarylamines, diarylamines, and triarylamines via dehydrogenative aromatization of cyclohexanone, and (3) dehydrogenative cross-coupling. Moreover, we succeeded in C-S bond metathesis, decarbonylation of aldehydes, and oxalic acid diester synthesis using selective oxidation of alcohols.

研究分野：触媒化学

キーワード：機能集積型固体触媒設計 脱水素 新反応開発

1. 研究開始当初の背景

実験室レベルの有機合成から工業的な化合物合成にいたるまで様々な反応が用いられている。例えば、基幹化合物であるアニリンやフェノールはそれぞれニトロ化反応/還元反応、クメン法により製造されている。また、医農薬品として有用なアミド化合物は一般的にハロゲン化合物を原料として製造されている。しかしながらこれらの製造法は、資源利用効率、エネルギー効率、グリーン度等の観点からみるとまだまだ改善の余地が残されている。例えば、もしアミド合成を、アミンの脱水素反応→水和反応 →ヘミアミナルの脱水素反応、あるいはアルコールの脱水素反応→アンモニアとの縮合反応 →ヘミアミナルの脱水素反応、というような高効率ワンポット触媒反応系を固体触媒を用いて実現できれば、水やアンモニアを原料として使い、アミドと水素を同時製造することが可能となる。また、高耐久性の機能集積型固体触媒を開発できれば、触媒の分離・回収・再使用が容易になり、生成物への金属種の混入も抑えられる。このような反応の資源利用効率、エネルギー効率、グリーン度は従来合成法と比べて、圧倒的に高い。また、同時製造された水素は、水素燃料や合成原料として使用することができる。しかしながら、国内外を問わず、このような提案、反応開発の試みや基礎研究はほとんどなされていなかった。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、機能集積型固体触媒を精密に設計し、脱水素を基盤とした高効率反応、新反応の開発を目的として本研究を行った。アルコール、アルデヒド、ケトン、アミン、アンモニア、水等の入手容易な出発物質を用いた反応経路を考案し、実現を目指した。具体的には、(1) 酸素を酸化剤とした脱水素反応、(2) 脱水素芳香環形成反応、(3) 脱水素型クロスカップリング反応の開発を行った。

3. 研究の方法

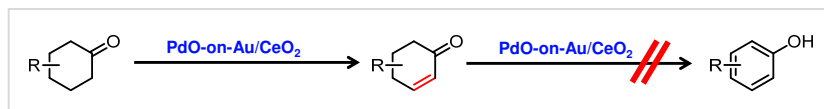
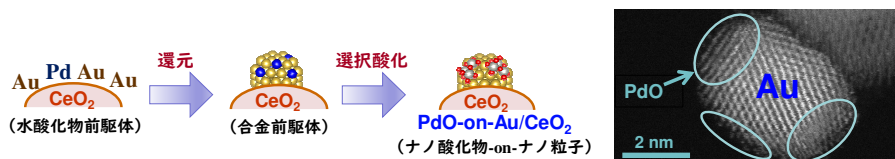
本提案では、上に述べたように(1) 酸素を酸化剤とした脱水素反応、(2) 脱水素芳香環形成反応、(3) 脱水素カップリング反応の開発に特に注力した。これらの反応を実現するための固体触媒設計について、担体の選択(酸・塩基特性、酸化・還元特性を考慮) → 主活性点の選択(金属種を選択) → 活性点の修飾(合金、コアシェル、形態制御等)、というように基質分子に応じた触媒設計を行った。アルコール、アルデヒド、ケトン、アミン、アンモニア、水等の基質を活性化するための活性点構造をこれまで得られている知見を基に徹底的に調査した。また、速度論、同位体効果、DFT 計算、触媒の詳細なキャラクタリゼーション等を駆使して、各反応の反応機構の詳細を解明することにも注力した。反応機構の知見をさらなる高活性触媒設計の指針としてフィードバックすると共に、今後このような触媒・反応開発を行う研究者のための指針提案も行った。以下に、それぞれの項目についての成果をまとめる。

4. 研究成果

(1) 酸素を酸化剤とした脱水素反応

α,β -不飽和カルボニル化合物は、医薬品等の生物活性物質に含まれる構造であるだけでなく、Michael 付加等の基質となることから合成中間体としても有用な化合物で有機合成において重要な化合物である。 α,β -不飽和カルボニル化合物の合成法の一つに飽和カルボニル化合物の脱水素反応が挙げられる。

飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素は、基質の炭素骨格を保持したまま対応する α,β -不飽和カルボニル化合物を合成可能という特長を有するため、様々な量論酸化剤を用いた手法が開発されてきた。例えば、酸化剤として臭素を用い、臭化水素を脱離させる手法が広く知られているが、二段階の合成反応である、有害な臭化水素を副



PdO-on-Au/CeO₂ (Pd: 0.8 mol%, Au: 4.3 mol%), ketone (0.5 mmol), DMA (2 mL), 70–120 °C, air (1 atm), 1–24 h.

基質適用性の例

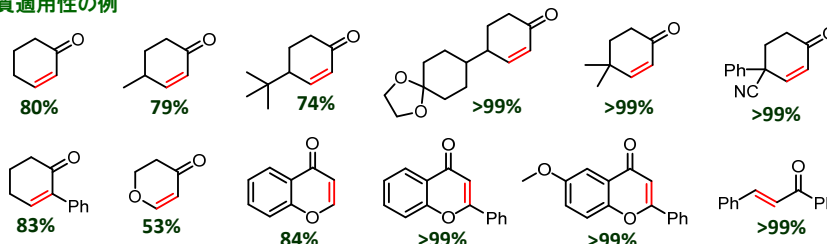


図 1 PdO-on-Au/CeO₂ 触媒による選択的脱水素反応。

生する、原子効率が低いといった課題がある。近年、酸化剤を分子状酸素として水のみを副生成物とした、原子効率に優れる、環境調和的な酸化的脱水素が注目されている。

本研究では、脱水素に活性を示すと予想される Pd(II)種を Au 上に高分散に担持する触媒設計を行うことで、酸素を酸化剤とした飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応を、固体触媒を用いて初めて実現した(図1)^[1]。本反応系は、臭素を用いた従来法より原子効率を 50%以上向上可能な環境調和型反応である。種々の検討により、CeO₂ を担体として用い、析出沈殿法の後に NaBH₄ で処理を行うことで調製した PdO-on-Au/CeO₂ 触媒がシクロヘキサノンからシクロヘキサノンへの酸化的脱水素反応を、Pd 錯体等の均一系触媒を圧倒的に上回る効率 (TOF) で進行させることを見出した。Au のみや Pd のみでは反応が進行せず、Pd と Au の二元金属触媒のみが特異的に活性を示した。詳細な触媒のキャラクタリゼーションの結果、PdO-on-Au/CeO₂ 触媒が異種金属架橋 μ-oxo 種 (Pd(II)-(μ-O)-Au) を有していること、μ-oxo の配位数と触媒活性に相関があることが明らかとなった。Au₁₂Pd₁O₂ クラスタモデルを用いた DFT 計算より、この μ-oxo 種が本反応の律速過程となるカルボニル α 位の脱プロトン型 C-H 結合活性化を効率的に進行させることを明らかにした^[2]。本反応系は、種々の基質に適用可能であり、生理活性物質のフラボン類やクロモン類等の誘導体の合成にも成功した。また、反応途中で触媒を濾過により除去すると反応は直ちに停止し、反応終了後の溶液中の ICP-AES 分析では金属種は検出されなかったことから、本反応系は真に不均一系であることが確認された。

本研究では、Pd/Au 二元金属触媒の設計により特異な触媒活性点構造を創出することで、高効率な触媒的 C-H 結合活性化を実現し、環境調和性に優れた高難度有機反応である酸素を酸化剤とした飽和カルボニル化合物の脱水素反応を達成した。本触媒設計戦略は、様々な金属種にも適用可能と考えられ、今後この類の触媒を用いた種々の反応実現が期待される。

(2) 脱水素芳香環形成反応

2011 年に Stahl らは、均一系パラジウム触媒によるシクロヘキサノンからフェノールへの脱水素酸化反応を報告した。これを皮切りに、主に均一系 Pd 触媒を用いた脱水素芳香環形成反応が報告されてきた。これらの反応には適切な量論的水素アクセプター (酸化剤) が必要であった。これに対して本研究では、(i) 脱水素芳香環形成反応の真の活性種が Pd ナノ粒子であること、

(ii) 脱水素芳香環形成の反応パスとメカニズム、(iii) Pd ナノ粒子を適切な担体に担持した機能集積型固体触媒を用いると水素生成を伴うアクセプターレス系が実現できること、(iv) ナノ粒子への基質や中間体の吸着エネルギーの違いを利用することで選択性制御が可能となること、等を明らかにし、これらの知見を利用した機能集積型固体触媒ならではの環境調和型新反応を開発した。

本研究では特にモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンの選択的合成に注力した。例えば、Pd ナノ粒子触媒存在下、アンモニアを窒素源、シクロヘキサノンをアリアル源として反応を行うと、水素生成をともない対称置換型ジアリアルアミンが選択的に合成できる。この反応は、アンモニアとシクロヘキサノンの縮合、イミンの脱水素によるアニリン生成、アニリンとシクロヘキサノンの縮合、アリアルアミンの脱水素によるジアリアルアミンの生成の多ステップからなる。Pd 表面への吸着エネルギーが大きい水素アクセプター (例えば、スチレン) を系中に添加すると、中間体として生成するアリアルイミンの吸着が阻害され、その結果アニリンが選択的に得られることを見出した(図2)^[3]。このように、固体触媒表面への優先吸着現象を利用

すれば、モノアリアルアミン、ジアリアルアミンの作り分けは容易である。また、ヒドラジンを窒素源とすればアクセプターレスでシクロヘ

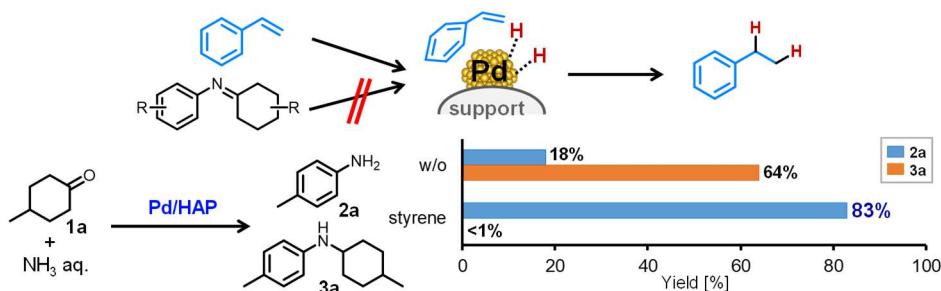


図2 優先吸着による選択性制御コンセプトと実証。

キサノンから高選択的にアニリンを合成できることも見出した^[4]。また、Pd ナノ粒子触媒による脱水素芳香環形成反応を利用した、すべて異なるアリアル基を有するトリアリアルアミンの合成の開発にも成功しており(図3)

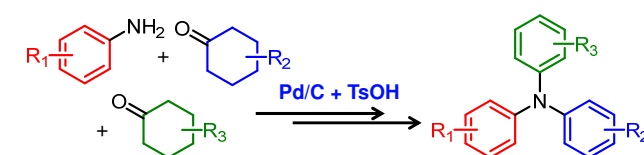


図3 Pd ナノ粒子触媒によるトリアリアルアミン合成。

^[5]、現在ファインケミカルズ合成で主流となっている Buchwald-Hartwig カップリング等の環境調和型代替法になると確信している。

(3) 脱水素型クロスカップリング反応

固体触媒によるベンジル位の C-H ホウ素化反応はこれまで 2 例しか報告されていない。しかしながら報告例では、溶媒量の基質を必要とし、基質適用性が第一級ベンジル位 C-H 結合に限られており、これらの課題を解決するような触媒反応系の

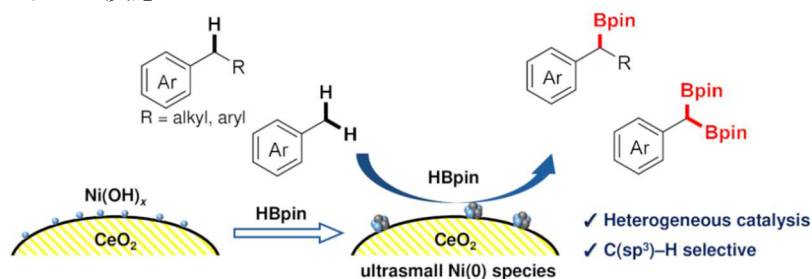


図 4 Ni(OH)_x/CeO₂ 触媒によるベンジル位選択的 C-H ホウ素化反応。

開発が望まれている。本研究では、析出沈殿法によって CeO₂ に Ni 水酸化物を担持した Ni(OH)_x/CeO₂ 触媒が、ピナコールボラン (HBpin) をホウ素化剤とするアルキルアレーンのベンジル位選択的 C-H ホウ素化反応に対する優れた不均一系触媒となることを見出した (図 4) [6]。本反応は、様々なアルキルアレーンを制限基質として進行し、第二級ベンジル位 C-H 結合を有する基質からはモノホウ素化体が、第一級ベンジル位 C-H 結合を有するメチルアレーンからはジホウ素化体が主生成物として得られた。また、HBpin を制限基質とし、過剰量のメチルアレーンを用いることで、モノホウ素化体を主生成物として得ることも可能であった。リーチングテストにより、本反応は不均一系触媒作用によって進行することが確かめられた。

本反応は、CeO₂ 以外の担体を用いて調製した触媒前駆体を用いても進行しなかった。また、Ni(OH)_x/Al₂O₃ と CeO₂ の物理混合やバルク水酸化ニッケルを用いても反応がほとんど進行しなかったことから、CeO₂ 上に高分散担持された Ni 種が本反応に有効であることが明らかとなった。触媒の XPS および XANES 解析により、CeO₂ 上に高分散担持された Ni(II)種が HBpin によって反応中に一部還元され Ni(0)種が生成することが明らかとなった。また、EXAFS および EDS マッピングから Ni(0)種が極めて高分散に CeO₂ 上に存在することも明らかとなった。一方で反応が進行しなかった Ni(OH)_x/Al₂O₃ の場合、反応中に Ni(0)種が生成していないことも明らかとなった。以上の結果より、CeO₂ と Ni 種の相互作用による Ni 種の還元促進が CeO₂ の担体効果として考えられる。同位体効果の実験等より、本触媒はベンジル位 C-H 結合開裂に対して優れた活性、選択性を有することが明らかとなった。今後、この類の触媒の様々な反応への応用展開が期待できる。

(4) その他

(i) C-S 結合メタセシス反応^[7]、(ii) アルデヒドの脱カルボニル反応^[8]、(iii) アルコールの選択酸化反応を利用したシュウ酸ジエステル合成^[9]の開発にも成功した。さらに、水を酸素源、水素生成を伴うアミンのアクセプターレス形式的酸素化反応によるアミド合成に対する優れた固体触媒の設計にも成功しており、現在その成果についての論文を執筆中である。

<参考文献>

- [1] D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5057–5063.
- [2] D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, *JACS Au* **2022**, *2*, 394–406.
- [3] Y. Koizumi, X. Jin, T. Yatabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10893–10897.
- [4] W.-C. Lin, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6530–6533.
- [5] S. Takayama, T. Yatabe, Y. Koizumi, X. Jin, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4074–4084.
- [6] D. Yoshii, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2150–2155.
- [7] K. Mitamura, T. Yatabe, K. Yamamoto, T. Yabe, K. Suzuki, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3749–3752.
- [8] T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13745–13751.
- [9] Y. Morino, T. Yatabe, K. Suzuki, K. Yamaguchi, *Green Chem.* **2022**, *24*, 2017–2026.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi	4. 巻 10
2. 論文標題 CeO ₂ -Supported Pd(II)-on-Au Nanoparticle Catalyst for Aerobic Selective , -Desaturation of Carbonyl Compounds Applicable to Cyclohexanones	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 5057-5063
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.0c00277	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 D. Yoshii, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi	4. 巻 11
2. 論文標題 C(sp ³)-H Selective Benzylic Borylation by in Situ Reduced Ultrasmall Ni Species on CeO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 2150-2155
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.1c00185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Mitamura, T. Yatabe, K. Yamamoto, T. Yabe, K. Suzuki, K. Yamaguchi	4. 巻 57
2. 論文標題 Heterogeneously Ni-Pd nanoparticle-catalyzed base-free formal C-S bond metathesis of thiols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 3749-3752
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC00995H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Takayama, T. Yatabe, Y. Koizumi, X. Jin, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of unsymmetrically substituted triarylamines via acceptorless dehydrogenative aromatization using a Pd/C and p-toluenesulfonic acid hybrid relay catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 4074-4084
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9SC06442G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Koizumi, X. Jin, T. Yatabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi	4. 巻 58
2. 論文標題 Selective Synthesis of Primary Anilines from NH ₃ and Cyclohexanones by Utilizing Preferential Adsorption of Styrene on the Pd Nanoparticle Surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 10893-10897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201903841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 W.-C. Lin, T. Yatabe, K. Yamaguchi	4. 巻 57
2. 論文標題 Selective primary aniline synthesis through supported Pd-catalyzed acceptorless dehydrogenative aromatization by utilizing hydrazine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 6530-6533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01686E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi	4. 巻 11
2. 論文標題 Heterogeneously Catalyzed Selective Decarbonylation of Aldehydes by CeO ₂ -Supported Highly Dispersed Non-Electron-Rich Ni(0) Nanospecies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 13745-13751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c03375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi	4. 巻 2
2. 論文標題 C-H Bond Activation Mechanism by a Pd(II)-(μ-O)-Au(0) Structure Unique to Heterogeneous Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 394-406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.1c00433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Morino, T. Yatabe, K. Suzuki, K. Yamaguchi	4. 巻 24
2. 論文標題 Cu/N-oxyI-catalyzed aerobic oxidative esterification to oxalic acid diesters from ethylene glycol via highly selective intermolecular alcohol oxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Green Chem.	6. 最初と最後の頁 2017-2026
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1GC04001D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計46件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 山口和也
2. 発表標題 固体触媒による新奇脱水素型酸化反応の開発
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口和也
2. 発表標題 金属酸化物クラスター触媒・金属ナノ粒子触媒の精密設計と低環境負荷・新反応開発
3. 学会等名 第10回化学・材料インキュベーション研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口和也
2. 発表標題 金属酸化物クラスター触媒や金属ナノ粒子触媒による低環境負荷・新反応開発
3. 学会等名 日本化学会211回R&D懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wei-Chen Lin, Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Synthesis of Primary Anilines from Hydrazine and Cyclohexanones through Supported Pd-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Aromatization
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Tomohiro Yabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Aerobic Dehydrogenation of Saturated Ketones Using CeO ₂ -Supported Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山 剛大, 谷田部 孝文, 山口 和也
2. 発表標題 担持ニッケル触媒を用いたアルデヒドの脱カルボニル反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森野 雄介, 谷田部 孝文, 山口 和也
2. 発表標題 Cu/N-oxyl触媒によるアルコールの高選択的な酸化を用いたシュウ酸ジエステル合成
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷田部 孝文, 山口 和也
2. 発表標題 金ナノ粒子触媒による第三級アミンの特異な位置選択的酸化
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森野 雄介, 谷田部 孝文, 山口 和也
2. 発表標題 Cu/N-oxyI触媒による選択的酸化的エステル化を利用したシュウ酸ジエステル合成
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹井 大輔, 谷田部 孝文, 金 雄傑, 水野 哲孝, 山口 和也
2. 発表標題 Pd/Au/CeO2触媒を利用した環状ケトンの酸化的脱水素反応
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森野 雄介, 谷田部 孝文, 山口 和也
2. 発表標題 Cu/N-oxyI触媒による高選択的アルコール酸化を利用したシュウ酸ジエステル合成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森野 雄介, 谷田部 孝文, 水野 哲孝, 山口 和也
2. 発表標題 Cu/N-oxyI触媒による高選択的酸素酸化を利用したシュウ酸ジエステル合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三田村 侃樹, 谷田部 孝文, 山本 喜大, 矢部 智宏, 水野 哲孝, 山口 和也
2. 発表標題 担持Ni-Pd二元金属触媒によるチオールのC-S結合切断を経る選択的スルフィド合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉井 大地, 谷田部 孝文, 矢部 智宏, 水野 哲孝, 山口 和也
2. 発表標題 セリア担持ニッケル触媒を用いたベンジル位C-Hホウ素化反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷田部 孝文, 山口 和也
2. 発表標題 金ナノ粒子及び亜鉛触媒による第三級アミンの α -メチレン基選択的アルキニル化
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高山聡, 小泉悠, 谷田部孝文, 水野哲孝, 山口和也
2. 発表標題 パラジウムナノ粒子触媒を用いた脱水素芳香環形成反応によるトリアリールアミンの合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三田村侃樹・山本喜大・谷田部孝文・水野哲孝・山口和也
2. 発表標題 チオールのC-S結合開裂を経るカップリング反応の開発
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹井大輔, 谷田部孝文, 金雄傑, 矢部智宏, 山口和也, 水野哲孝
2. 発表標題 担持Au-Pd合金ナノ粒子触媒を用いた飽和カルボニル化合物から, α -不飽和カルボニル化合物への酸化的脱水素反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高山聡, 小泉悠, 谷田部孝文, 水野哲孝, 山口和也
2. 発表標題 担持Pd ナノ粒子触媒を用いた脱水素芳香環形成反応によるトリアリールアミン合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大山貴史, 谷田部孝文, 矢部智宏, 水野哲孝, 山口和也
2. 発表標題 担持金属ナノ粒子触媒による第二級アミンの単純脱水素型 位酸素化反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamaguchi, T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno
2. 発表標題 GREEN AMIDE PRODUCTION THROUGH CATALYTIC FORMAL OXYGENATION OF AMINES
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Yoshii, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi
2. 発表標題 Dehydrogenative Mono- or Diborylation of Styrenes by Supported Copper Catalysts
3. 学会等名 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamaguchi, Y. Koizumi, X. Jin, N. Mizuno
2. 発表標題 Dehydrogenative Aromatization to Produce Arylamines over Supported Palladium Catalysts
3. 学会等名 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 和也
2. 発表標題 複合機能不均一系触媒による環境調和型脱水素酸化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口 和也
2. 発表標題 固体触媒による新奇脱水素酸化に関する先導的研究
3. 学会等名 第10回JACI/GSCシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷田部 孝文、森野 雄介、鈴木 康介、山口 和也
2. 発表標題 Cu/TMEDA/DMN-AZADO触媒を用いた酸化的エステル化による高選択的シュウ酸ジエステル合成
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷田部 孝文、林 威辰、山口 和也
2. 発表標題 Pdナノ粒子触媒によるヒドラジンを利用したシクロヘキサノンから1級アニリンへの選択的単純脱水素芳香環形成反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山 剛大、谷田部 孝文、山口 和也
2. 発表標題 担持Niナノ粒子触媒を用いたアルデヒドの脱カルボニル反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹井 大輔、谷田部 孝文、矢部 智宏、宮崎 玲、長谷川 淳也、山口 和也
2. 発表標題 CeO ₂ 担持Pd-on-Au二元金属ナノ粒子触媒を用いた飽和ケトンの酸化的脱水素反応とその触媒活性点構造および反応機構に関する検討
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山 剛大、谷田部 孝文、矢部 智宏、山口 和也
2. 発表標題 CeO ₂ 担持Au - Pd合金ナノ粒子触媒を用いた1,2-ジケトンの脱カルボニル反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八村 信輝、谷田部 孝文、竹井 大輔、山口 和也
2. 発表標題 N-ヒドロキシフタルイミドおよび担持Pd触媒を用いたアミドの 酸素化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李 輝、谷田部 孝文、高山 聡、山口 和也
2. 発表標題 アクセプターレス脱水素芳香環形成によるアンモニアを窒素源とした選択的第1級アニリン合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹井 大輔、谷田部 孝文、矢部 智宏、宮崎 玲、長谷川 淳也、山口 和也
2. 発表標題 Pd/Au/CeO ₂ 触媒を用いたケトンの脱水素反応における触媒活性点構造と反応機構の解明
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷田 部孝文、吉井大地、矢部智宏、山口和也
2. 発表標題 CeO ₂ 担持Ni触媒によるベンジル位選択的脱水素ホウ素化反応
3. 学会等名 第54回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹井 大輔、谷田部 孝文、矢部 智宏、宮崎 玲、長谷川 淳也、山口 和也
2. 発表標題 Pd/Au/CeO ₂ 触媒を用いたケトンの脱水素反応とその反応機構に関する検討
3. 学会等名 第54回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山 剛大、谷田部 孝文、矢部 智宏、山口 和也
2. 発表標題 担持Ni触媒を用いたアルデヒドの高選択的脱カルボニル反応
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 輝、谷田部 孝文、高山 聡、山口 和也
2. 発表標題 アクセプターレス脱水素芳香環形成によるアンモニアを窒素源とした1級アニリン合成
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八村 信輝、谷田部 孝文、竹井 大輔、山口 和也
2. 発表標題 N-ヒドロキシイミドおよび担持Pd触媒を用いたアミドの 酸素化によるイミド合成
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹井 大輔、谷田部 孝文、金 雄傑、矢部 智宏、山口 和也
2. 発表標題 Pd/Au/CeO ₂ 触媒による飽和ケトンの酸化的脱水素反応
3. 学会等名 第10回JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Unusual α -methylene selective alkynylation of tertiary amines enabled by gold nanoparticle catalysis
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Xiongjie, Jin, Tomohiro Yabe, Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Aerobic α , β -desaturation of saturated carbonyl compounds using Pd-on-Au/CeO ₂ heterogeneous catalyst
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Xiongjie, Jin, Tomohiro Yabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Aerobic α , β -Dehydrogenation of Saturated Ketones Using CeO ₂ -Supported Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hui Li, Takafumi Yatabe, Satoshi Takayama, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Synthesis of Primary Anilines Using NH ₃ as a Nitrogen Source via Acceptorless Dehydrogenative Aromatization Catalyzed by Magnesium Hydroxide-Supported Pd Nanoparticles
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Regiospecific α -Methylene Alkynylation of Tertiary Amines Enabled by Gold Nanoparticles-Catalyzed Concerted Hydride Transfer to O ₂
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷田部孝文、山口和也
2. 発表標題 金ナノ粒子触媒による協奏的ヒドリド移動を利用した第三級アミンのメチレン基選択的 アルキニル化 合金ナノ粒子触媒を用いた選択性制御によるアミンの単純脱水素型 酸素化
3. 学会等名 第119回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷田部孝文、大山貴史、竹井大輔、矢部智宏、山口和也
2. 発表標題 合金ナノ粒子触媒を用いた選択性制御によるアミンの単純脱水素型 酸素化 (8/
3. 学会等名 第25回JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 位にメチレン基を有するアルキルアミンの α -メチレン基変換用化合物、アミド類の製造方法、及びプロパルギルアミン類の製造方法	発明者 山口 和也, 谷田部 孝文, 荒牧 光紀	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-145861	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------