

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14460

研究課題名(和文) ナノ粒子-酸化物クラスター複合触媒による新規C-H結合官能基化

研究課題名(英文) Unprecedented C-H Bond Functionalization by Design of Metal Nanoparticle-Metal Oxide Cluster Composite Catalysts

研究代表者

谷田部 孝文 (Yatabe, Takafumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：60875532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：担持パラジウムナノ酸化物-on-金ナノ粒子触媒が、飽和ケトンのC-H結合活性化に対し均一系触媒よりもはるかに高い活性を示すことを見出し、詳細なキャラクタリゼーションと量子化学計算を組み合わせることで、その界面で構築される特有のルイス酸-ブレストッド塩基ペアによる協奏的な活性化が鍵であることを明らかにした。また、担持水酸化マグネシウム-on-パラジウムナノ粒子触媒の協奏的触媒作用と吸着制御を利用し、熱触媒では未踏の単純脱水素芳香環形成を経るアンモニアを窒素源とした第一級アニリン選択合成を達成した。さらに、酸化物とナノ粒子の相互作用を応用し、アルデヒド・ジケトン等の脱カルボニル反応にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノ酸化物-酸化物クラスター複合触媒を設計し、他の触媒系では実現できない特有の活性点構造を構築し、協奏的触媒作用や吸着制御を利用した高効率なC-H結合活性化や選択的脱水素反応を達成した。詳細な実験的キャラクタリゼーションやDFT計算からその活性点構造や反応機構を明らかにしており、ナノ酸化物-酸化物クラスター複合触媒が新たなC-H結合活性化を可能にすることを実証できたため、学術的意義は大きい。また、空気中の酸素を酸化剤としたり、酸化剤を用いずに水素も同時に製造するような環境調和的な反応系で、入手容易かつ安価な基質から多数の有用化合物を合成することに成功しており、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Supported palladium nanooxide-on-gold nanoparticle catalysts were found to be much more active than homogeneous catalysts for C-H bond activation of saturated ketones. A combination of detailed characterization and quantum chemical calculations revealed that the key to achieve the reaction was the concerted activation by the unique Lewis acid-Bronsted base pair at the nanooxide-nanoparticle interface. In addition, the concerted catalysis and adsorption control by supported magnesium hydroxide-on-palladium nanoparticle catalysts enabled the selective synthesis of primary anilines with ammonia as the nitrogen source via acceptorless dehydrogenative aromatization, which has not been achieved without photo-irradiation. Furthermore, by applying the insight on the interaction between oxides and nanoparticles, we succeeded in the selective decarbonylation of aldehydes, 1,2-diketones, and thioesters.

研究分野：触媒化学、有機合成化学

キーワード：ナノ粒子 酸化物クラスター C-H結合活性化 協奏的触媒作用 DFT計算 酸化的脱水素 吸着制御 脱カルボニル

1. 研究開始当初の背景

入手容易な原料から天然物のような複雑化合物に至るまで広範な化合物に対し、直接かつ自在に目的の結合を形成するための革新的な次世代有機合成手法として、触媒的 C-H 結合官能基化反応が盛んに研究されてきた (*Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981)。有機化合物において最もユビキタな結合と言える C-H 結合をターゲットにした分子変換であり、酸化剤フリーや分子状酸素酸化剤であれば水素や水のみが副生成物となり、予備官能基化を伴わない直接変換であるため、クロスカップリングに代表されるような従来合成のアトムエコノミー・ステップエコノミーにおける課題を解決する環境調和的な合成手法である。特に、C-H 結合活性化を伴うヒドロ官能基化や脱水素型クロスカップリングは多種多様な基質に対して実現されてきている。一方で、長年きわめて盛んに研究され数々の発展はあったものの、C-H 結合活性化を伴う C-H 結合官能基化は配向基の有無にかかわらず、ほぼ一貫して錯体分子触媒によって開発されてきた。これは、活性種を想定しやすく、配位子の自在かつ精密な設計により活性や選択性を比較的容易にチューニングできるためであるが、錯体分子触媒に拘泥しなければ現状でも未だに残る位置選択性等の課題を解決できる可能性はあるとも言える。また、究極的には数多に存在する C-H 結合に対してそれぞれ選択的に官能基化を行えることが理想であり、限定的な触媒システムで反応開発し続けることは得策ではない。したがって、C-H 結合官能基化をさらに躍進させ、自在な有機分子変換を実現するには、新しい触媒能を発現する画期的な触媒系が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来の錯体分子触媒による C-H 結合官能基化の限界を打破する可能性のある全く異なる触媒反応系において新しい C-H 結合官能基化を実現することであり、本研究では、ナノ粒子-酸化物クラスター複合触媒による新規 C-H 結合官能基化の開発を行った。ナノ粒子は元来の脱水素能に加え、基質や中間体のナノ粒子上への多点吸着やナノ粒子を介した協奏的な電子移動が可能であり、酸化物クラスターも特異な触媒能を示し、アニオン性のポリオキシメタレートはプロトン共役電子移動も可能とする。こうした錯体分子触媒とは全く異なる長を有するナノ粒子と酸化物クラスターを複合化した新しい触媒系を設計し、ナノ粒子-酸化物クラスター界面のような C-H 結合官能基化に適した新規活性点を創出することで、高効率な未踏の選択的 C-H 結合活性化・C-H 結合官能基化の開発を目指した。さらに、酸化物とナノ粒子の相互作用は電子状態の制御や触媒寿命等においても重要であり、蓄積した知見を拡張し、C-H 結合以外の不活性結合切断も経るアルデヒド・1,2-ジケトン・チオエステルといった基質の脱カルボニル反応の達成も目指した。

3. 研究の方法

上記のような特有の機能を発現できるように触媒を設計し、予め担持したナノ粒子・合金ナノ粒子・ナノ水酸化物を前駆体として、焼成処理や酸化還元処理、担持後に担体の酸化還元能の利用などを行うことで、担体上に安定に分散担持されたナノ粒子-酸化物クラスター複合触媒を調製した。XRD、TEM、ICP-AES、XPS、HAADF-STEM、STEM-EDS、XAFS 等の種々のキャラクタリゼーションや触媒反応・反応機構解析などの知見から、金属種・担体・担持手法・還元手法などを変更し、それぞれの目的反応に対して最適な触媒の開発を目指した。目的の C-H 結合官能基化等の反応は、空気中や酸素 1 気圧中において分子状酸素を酸化剤とした反応条件、もしくはアルゴン雰囲気のアクセプターレス反応条件で行い、GC、GC-MS、NMR 等によって化合物の定性・定量を行った。さらに、DFT 計算では、Gaussian 16 を使い、クラスターモデルにおいて、汎関数は M06、基底関数は Au および Pd については SDD、その他の元素については 6-31G(d,p) を用いて行った。

4. 研究成果

(1) CeO₂ 担持 Pd ナノ酸化物-on-Au 触媒による高効率 C-H 結合活性化の活性点構造と反応機構の解明 (*JACS Au* **2022**, *2*, 394)

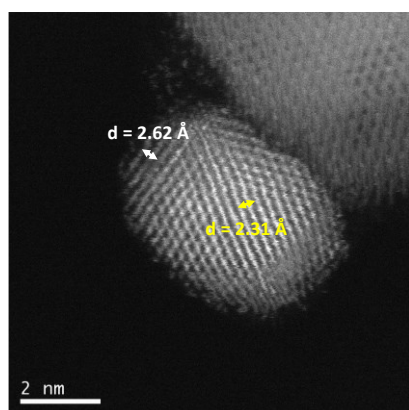
α,β -不飽和ケトンは、生物活性を示すことに加え、有機合成における合成中間体としても用いられる重要な化合物である。 α,β -不飽和ケトンの有用な合成法として、飽和ケトンの酸化的脱水素反応があり、様々な量論酸化剤を用いた手法が開発されてきた。近年では、均一系 Pd(II)触媒を用いて最終酸化剤を酸素とした環境調和的な飽和ケトンの酸化的脱水素反応が報告されている。しかし、その触媒回転頻度は低く ($2\text{--}3\text{ h}^{-1}$) (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14566)、不均一系触媒を用いた報告は特殊な基質を用いた例に限られていた。近年、当研究室では、析出沈殿法の後 NaBH₄ 処理によって調製した CeO₂ 担持 Pd ナノ酸化物-on-Au ナノ粒子触媒 (Pd/Au/CeO₂) が、

酸素分子を酸化剤とした飽和ケトンの環境調和型酸化的脱水素反応に幅広く適用可能な不均一系触媒として機能することを見出した (*ACS Catal.* **2020**, *10*, 5057)。さらに、この触媒回転頻度はきわめて高く (122 h^{-1})、固体触媒が錯体触媒よりも高活性な活性点を構築できている稀有な例であったが、その触媒活性点構造や反応機構は不明であった。本研究では、触媒の詳細なキャラクター化やコントロール実験と、構築したモデルの DFT 計算を行うことで、Pd/Au/CeO₂ 触媒において PdO_x と Au の界面に生じる Pd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が活性点構造であることを見出し、Pd(II)がルイス酸として、O がブレンステッド塩基として協奏的に機能し、飽和ケトンの C-H 結合を効率的に活性化するという、ナノ粒子-酸化物クラスター複合触媒特有の反応機構を明らかにした。

Pd/Au/CeO₂ は以下の通りに調製した。HAuCl₄·4H₂O (0.375 mmol) と PdCl₂ (0.05 mmol)、KCl (0.1 mmol) を 60 mL の純水に溶かし、CeO₂ (2.0 g) を分散させ、15 分攪拌したのちに pH=10 となるように 1 M NaOH 水溶液を滴下した。24 時間攪拌後、濾別、洗浄、乾燥を行い、PdAu(OH)_x/CeO₂ の黄色粉末を得た。PdAu(OH)_x/CeO₂ を純水 50 mL に分散させ 15 分攪拌したのちに、空气中で NaBH₄ (70 mg) を加え 2 時間攪拌した。濾別、洗浄、乾燥を行い、Pd/Au/CeO₂ (Pd: 0.21 wt%, Au: 2.1 wt%, 平均粒径: 2.5 nm, 標準偏差: 0.58 nm) の赤紫色粉末を得た。

まず、cyclohexanone (**1a**) を基質として種々の担持金属触媒を用いて 2-cyclohexen-1-one (**2a**) への酸化的脱水素反応を行った。Pd/Au/CeO₂ を用いた場合に反応が効率的に進行したが、Au/CeO₂ のみや Pd/CeO₂ のみでは反応が進行せず、それらの物理混合でも反応が進行しなかった。続いて、Pd/Au/CeO₂ の詳細なキャラクター化と、コントロール触媒を用いた活性試験により、触媒活性点構造の推定を行った。STEM-EDS 分析により Pd と Au が二元金属ナノ粒子を形成していることが明らかになり、XPS 測定により Au は 0 価、Pd-K 端 XANES 測定により Pd は 2 価で存在していることが明らかになった。Pd/Au/CeO₂ 中のあるナノ粒子の HAADF-STEM 像においては (図 1a)、中心部の明るい部分の格子面間隔が 2.31 Å であり、Au(111)面の格子面間隔 2.35 Å に帰属され、外周部の暗い領域の格子面間隔は 2.62 Å であり、PdO(101)面の 2.64 Å に帰属される格子面間隔であった。以上のことから、Pd/Au/CeO₂ において、PdO_x-on-Au 構造が存在することが示唆された。次にコントロール触媒の調製を行った。PdAu(OH)_x/CeO₂ の NaBH₄ 処理を Ar 雰囲気で行うことで Pd/Au/CeO₂-Ar を調製した。Pd/Au/CeO₂-Ar を十分に触れさせることで、Pd/Au/CeO₂-air を、Pd/Au/CeO₂-Ar を空気雰囲気下で水に触れさせることで、Pd/Au/CeO₂-water を調製した。これらの触媒を用いて、**1a** の **2a** への酸化的脱水素反応を行ったところ、Pd/Au/CeO₂ と Pd/Au/CeO₂-water はほぼ同じ触媒活性を示したが、Pd/Au/CeO₂-air の活性は低く、異なる構造を有することが示唆された (図 1b)。そこで、Pd-K 端 EXAFS スペクトルのフィッティングによってこれらの触媒の微細構造の解析を行ったところ、触媒活性と Pd-O 結合の配位数に相関が見られた。触媒活性試験から Pd/CeO₂ は触媒活性を示さないこと、HAADF-STEM 像より PdO_x-on-Au 構造が示唆されていること、触媒活性と Pd-O 結合の配位数に相関が見られたこと、EXAFS スペクトルのフーリエ変換虚部にシフトが見られ第二配位に異種金属が示唆されていること等から総合的に、触媒活性点構造は PdO_x-on-Au 二元金属ナノ粒子界面に生じる Pd(II)-(μ-O)-Au(0) 結合だと示唆された。

(a) HAADF-STEM



(b) Dehydrogenation of **1a**

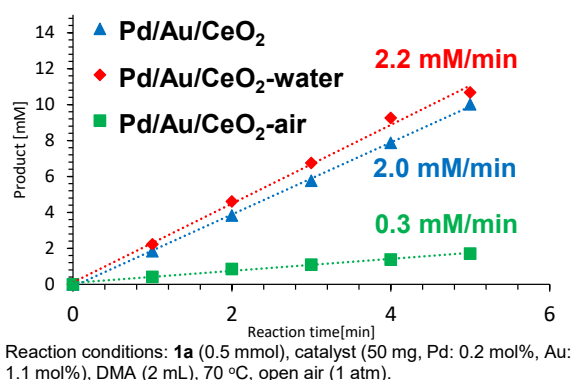


図 1. (a) Pd/Au/CeO₂ の HAADF-STEM 像. (b) 各触媒の **1a** 脱水素能の比較.

次に、実験的に得られた触媒活性点構造を基に DFT 計算を行った。クラスターモデル Au₁₂Pd₁O₂ を構築したときの、反応機構の解析結果を図 2 に示す。まずシクロヘキサノンがクラスターに発熱的に吸着する。このとき、Pd(II)にカルボニル部分が配位し、シクロヘキサノンの C=O 結合距離が伸張し (1.215 Å→1.232 Å)、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)の O 原子との相互作用により α 位プロトンの NBO 電荷 (0.278→0.308) が増加し、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)活性点構造によって協奏的に活性化されていることが分かる。本脱水素反応は、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)の O 原子が α 位プロトンを引き抜く TS1、配位状態の変わる TS2、β-ヒドリド脱離の TS3 を経由して反応が進行する。律速段階は TS1 への 15.4 kcal/mol であり、速度論的同位体効果の実験結果およびアレニウスプ

とも3回再使用可能であり、幅広い基質適用性を示した。本研究成果は、水酸化物担持ナノ粒子-(水)酸化物クラスター複合触媒により高効率なC-H結合活性化と基質の吸着制御を両立させ、熱触媒では未踏の高選択的分子変換を達成しており、新規有機反応開発におけるナノ粒子-(水)酸化物クラスター複合触媒の高いポテンシャルを示した重要な成果だと考えている。

(3)担持ナノ粒子触媒による不活性結合切断を経る脱カルボニル反応 (ACS Catal. 2021, 11, 13745; ACS Catal. 2022, 12, 13600 ; ChemRxiv, 2023, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-jn276)

カルボニル化合物はきわめて普遍的に存在し幅広い分野で使用される比較的安定な化合物である。そのカルボニル基と結合している不活性なC-C結合を切断し、COを脱離させながら新たな結合を形成する脱カルボニル反応が近年注目を集めている。このような脱カルボニル反応はアルデヒドを除き、基本的に均一系錯体触媒によって開発されているが、担持ナノ粒子触媒特有の多数の活性点が関与する触媒能等により、これまで開発が困難であった脱カルボニル反応が開発できると考えた。

実際に、これまでの上記C-H結合活性化等における酸化物とナノ粒子の相互作用に関する知見を利用し、ナノ粒子の電子状態等を制御することで、(a) CeO₂担持Niナノ触媒による選択的なアルデヒドの脱カルボニル反応、(b) CeO₂担持Au-Pdナノ粒子触媒による1,2-ジアリールジケトンの脱カルボニル反応、(c) 担持NiあるいはPdナノ粒子触媒によるチオエステルの脱カルボニル反応の開発に成功した(図4)。特に、1,2-ジアリールジケトンの脱カルボニル反応はこれまで均一系触媒でも開発できていない高難度反応であり、ナノ粒子上での協奏的な酸化的付加や、CeO₂担体との相互作用によりナノ粒子が電子不足になることで還元的脱離が促進されたことが、本反応達成の鍵であったと考えられる。こうした知見を活用することで、より高難度な不活性結合切断を伴う分子変換の達成が期待される。

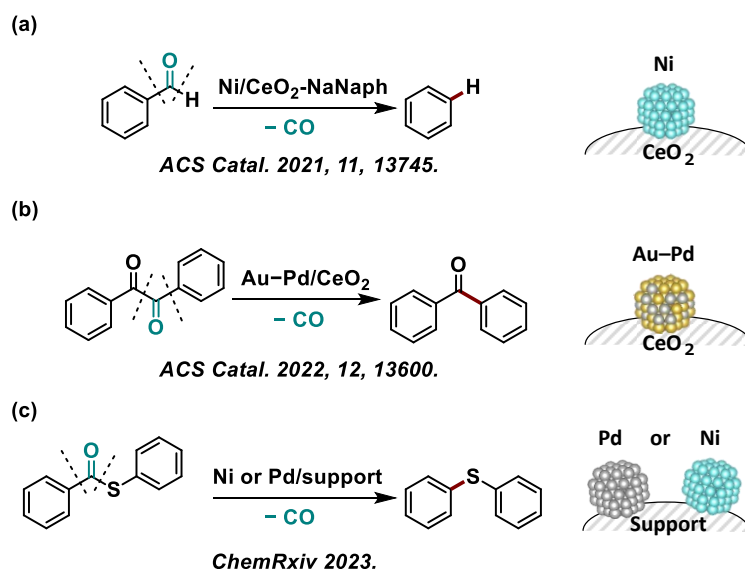


図4. 担持ナノ粒子触媒により開発した脱カルボニル反応.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Matsuyama Takehiro, Yatabe Takafumi, Yabe Tomohiro, Yamaguchi Kazuya	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 Catalysis	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 Takei Daisuke, Yatabe Takafumi, Yabe Tomohiro, Miyazaki Ray, Hasegawa Jun-ya, Yamaguchi Kazuya	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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Matsuyama Takehiro, Yatabe Takafumi, Yabe Tomohiro, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 12
2. 論文標題 Decarbonylation of 1,2-Diketones to Diaryl Ketones via Oxidative Addition Enabled by an Electron-Deficient Au ₂ Pd Nanoparticle Catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 13600 ~ 13608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c03729	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 Yatabe Takafumi, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Regiospecific α -methylene functionalisation of tertiary amines with alkynes via Au-catalysed concerted one-proton/two-electron transfer to O ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 6505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-34176-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsuyama Takehiro, Yatabe Takafumi, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 none
2. 論文標題 Heterogeneously Catalyzed Decarbonylation of Thioesters by Supported Nanoparticle Catalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 none
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv-2023-jn276	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Hui, Yatabe Takafumi, Takayama Satoshi, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 3
2. 論文標題 Heterogeneously Catalyzed Selective Acceptorless Dehydrogenative Aromatization to Primary Anilines from Ammonia via Concerted Catalysis and Adsorption Control	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1376 ~ 1384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.3c00049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計29件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Takafumi Yatabe
2. 発表標題 Development of Unprecedented Green Organic Transformations Based on Selectivity Control Specific to Heterogeneous Catalysts
3. 学会等名 ICAT International Symposium on Catalysis (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hui Li, Takafumi Yatabe, Satoshi Takayama, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Selective Synthesis of Primary Anilines Using NH ₃ as a Nitrogen Source via Acceptorless Dehydrogenative Aromatization
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 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 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Tomohiro Yabe, Ray Miyazaki, Jun-ya Hasegawa, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Elucidation of active site and reaction mechanism of Pd/Au/CeO ₂ -catalyzed α , β -dehydrogenation of ketones
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 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 , -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 , -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 -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 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 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 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 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 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
3. 学会等名 第118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
3. 学会等名 第25回JPIJSポスターセッション
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 Auナノ粒子触媒による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 α -メチレン基特異的アルキニル化反応
3. 学会等名 触媒学会第131回触媒討論会
4. 発表年 2023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 NiあるいはPd触媒を用いたC-S結合切断を伴う脱カルボニルおよびメタセシス反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023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 機能集積型CeO ₂ 担持Au-Pd合金ナノ粒子触媒を用いたジアリール1,2-ジケトンの脱カルボニル反応
3. 学会等名 日本化学会秋季事業第12回CSJ化学フェスタ2022
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 担持Pdナノ粒子触媒を用いたアクセプターレス脱水素芳香環形成を鍵とするNH ₃ を窒素源とした選択的第一級アニリン合成
3. 学会等名 担持Pdナノ粒子触媒を用いたアクセプターレス脱水素芳香環形成を鍵とするNH ₃ を窒素源とした選択的第一級アニリン合成
4. 発表年 2022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 機能集積型Au - Pd合金ナノ粒子触媒を用いたジアリール1,2-ジケトンの脱カルボニル反応
3. 学会等名 触媒学会第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Regiospecific α -methylene C-H functionalization of tertiary amines with alkynes catalyzed by supported gold nanoparticles and zinc salts
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Tomohiro Yabe, Ray Miyazaki, Jun-ya Hasegawa, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Aerobic α , β -dehydrogenation of ketones using Pd/Au/CeO ₂ catalyst and its mechanistic insights
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hui Li, Takafumi Yatabe, Satoshi Takayama, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Synthesis of primary anilines via acceptorless dehydrogenative aromatization catalyzed by supported Pd nanoparticles using NH ₃ as a nitrogen source
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takehiro Matsuyama, Takafumi Yatabe, Tomohiro Yabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Heterogeneously catalyzed selective decarbonylation of aldehydes by highly dispersed non-electron-rich Ni(0) nanospecies supported on CeO ₂
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022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 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 第120回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷田部 孝文, 李 輝, 高山 聡, 山口 和也
2. 発表標題 触媒的脱水素芳香環形成を鍵とするアンモニアを直接窒素源とした芳香族アミン類の新規環境調和型選択合成プロセスの開発
3. 学会等名 石油学会第64回年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------