

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23656512

研究課題名（和文）効率的な水素供給・貯蔵プロセスを目指した希少金属を代替する新規銅ナノ粒子触媒の開発

研究課題名（英文）REVERSIBLE DEHYDROGENATION-HYDROGENATION OF TETRAHYDROQUINOLINE-QUINOLINE USING A SUPPORTED COPPER NANOPARTICLE CATALYST

研究代表者

満留 敬人 (MITSUDOME TAKATO)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：00437360

研究成果の概要（和文）：水素エネルギーの大規模利用を実現する、より低温での水素の貯蔵・放出が可能な新規有機ハイドライドシステムの開発を行った。その結果、チタニア表面に Cu ナノ粒子を固定化した TiO<sub>2</sub> 固定化 Cu ナノ粒子触媒(Cu/TiO<sub>2</sub>)が Cu 触媒で初めて 1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの脱水素反応を温和な条件において進行させることを見出した。さらに、本触媒はその逆反応であるキノリンの水素化反応をも 1 気圧の水素雰囲気下にて効率的に進行することを見出した。さらに本 Cu/TiO<sub>2</sub> 触媒は反応後反応液から容易に分離・回収でき再使用も可能であった。

研究成果の概要（英文）：Copper nanoparticles synthesized on a titania surface (Cu/TiO<sub>2</sub>) act as an efficient heterogeneous catalyst for the reversible dehydrogenation and hydrogenation of tetrahydroquinoline-quinoline under an atmospheric pressure of H<sub>2</sub> under mild reaction conditions. Furthermore, Cu/TiO<sub>2</sub> was easily recovered from the reaction mixture and reusable without any loss of its efficiency.

交付決定額

(金額単位, 円)

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：ナノ粒子・銅・有機ハイドライド・水素

### 1. 研究開始当初の背景

水素はクリーンなエネルギー源として期待されており、安価・安全な水素貯蔵・輸送方法として、芳香族炭化水素の可逆的な脱水素-水素化反応を用いた有機ハイドライド法が注目されている。これまで有機ハイドライド法では、Pt や Rh 触媒などの貴金属触媒を用いて、高い水素含有量を持つシクロヘキサン-ベンゼン系やデカリン-ナフタレン系の可逆的な脱水素-水素化反応が検討されてきた。脱水素または水素化のみに活性を示す触媒が多い中、可逆的な脱水素-水素化反応を達成した報告も数例存在する。しかし、それらの報告では高温(>200 °C)・高圧(>50

atm)という厳しい条件下に限定されるため、より温和な条件での可逆的な脱水素-水素化反応が求められている。近年では、藤田らが Ir 錯体触媒を用いて 140 °C で 2-メチル 1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2-メチルキノリンの可逆的な脱水素-水素化反応を報告しており、逆反応である水素化反応は H<sub>2</sub> 1 気圧下で進行する。一方、不均一系では、Jessop らが Pd/SiO<sub>2</sub> や Rh/C を用いて 100-200 °C で 1-メチルインドール-1-メチルインドリンの可逆的な脱水素-水素化反応を行っている。また、Pez らは Rh/C 触媒を用いて 125 °C でカルバゾール-カルバゾリンの可逆的な脱水素-水素化反応を報告して

いる。しかし、これらの報告では水素化反応に高圧(>50 atm)を必要とすることが問題となっていた。

## 2. 研究の目的

現状では、可逆的な脱水素-水素化反応を達成した例は貴金属触媒に限定され、より安価で入手容易なベースメタルを用いた有機ハイドライド法が望まれる。本研究では、ベースメタルである銅を用いて、より低温での水素の貯蔵・放出が可能な新規有機ハイドライドシステムの開発を目指した。

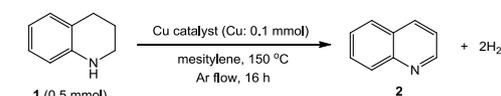
## 3. 研究の方法

我々はこれまでに結晶性無機酸化物上に創製した Cu ナノ粒子が高効率なアルコールおよびジオールの脱水素反応を見出してきた。この知見を利用し、銅ナノ粒子触媒を用いて、1,2,3,4-テトラヒドロキノリンからキノリンへの脱水素反応並びにその逆反応である水素化反応を検討した。

## 4. 研究成果

種々の無機酸化物上に銅ナノ粒子を固定化し、1,2,3,4-テトラヒドロキノリンからキノリンへの脱水素反応を検討したところ、TiO<sub>2</sub>上に固定化した銅ナノ粒子は本反応を 150°C という従来よりも温和な条件にて効率よく進行させ、対応するキノリンを定量的に与えた (Table 1)。この時、キノリンに対して 2 等量の水素が生成することを確認した。

Table 1. Dehydrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline catalyzed by various Cu catalysts<sup>a</sup>

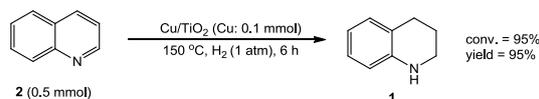


| Entry          | Cu catalyst                       | Conv. (%) <sup>b</sup> | Yield (%) <sup>b</sup> |
|----------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1              | Cu/TiO <sub>2</sub>               | >99                    | >99                    |
| 2 <sup>c</sup> | Cu/TiO <sub>2</sub>               | 98                     | 97                     |
| 3              | Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 92                     | 92                     |
| 4              | Cu/SiO <sub>2</sub>               | 69                     | 68                     |
| 5              | Cu/HAP                            | 64                     | 64                     |
| 6              | Cu/MgO                            | 29                     | 29                     |

<sup>a</sup> Reaction conditions: Cu catalyst (Cu: 0.1 mmol), mesitylene (5.0 mL), 16 h.

<sup>b</sup> Determined by GC using an internal standard technique. <sup>c</sup> 1 (20 mmol), Cu/TiO<sub>2</sub> (5.1 g), mesitylene (50 mL), 12 h.

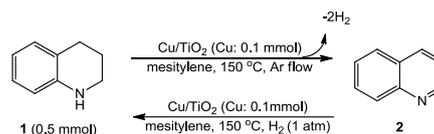
次に、本 Cu/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、キノリンから 1,2,3,4-テトラヒドロキノリンへの逆反応である水素化反応を行った。その結果、開発した Cu/TiO<sub>2</sub> 触媒は 1 気圧の水素雰囲気下で効率よくキノリンを水素化し、1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを収率 95% で与えた。



Scheme 2. Hydrogenation of quinoline catalyzed by Cu/TiO<sub>2</sub> under 1 atm of H<sub>2</sub>

さらに本触媒の耐久性を検討するため、1,2,3,4-テトラヒドロキノリンからキノリンへの脱水素反応並びにその逆反応である水素化反応を連続的に行った。TiO<sub>2</sub>はこの脱水素-水素化反応を可逆的に進行させ、連続操作を繰り返しても活性・選択性の低下なく再使用が可能であった (Table 2)。

Table 2. Reversible dehydrogenation and hydrogenation between 1 and 2 using Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst<sup>a</sup>



| Entry |                       | Time (h) | Conv. (%) <sup>b</sup> |
|-------|-----------------------|----------|------------------------|
| 1     | Dehydrogenation (1st) | 16       | 99                     |
| 2     | Hydrogenation (1st)   | 6        | 95                     |
| 3     | Dehydrogenation (2nd) | 16       | 98                     |
| 4     | Hydrogenation (2nd)   | 6        | 94                     |

<sup>a</sup> Reaction conditions: Cu/TiO<sub>2</sub> (0.13 g, Cu: 0.1 mmol), mesitylene (5 mL).

<sup>b</sup> Determined by GC.

以上のように、安価で入手容易な銅を触媒とし、150°C、1 気圧の水素条件という非常に温和な条件で、水素の可逆的貯蔵・放出を行うことのできる有機ハイドライド法を開発した。本方法は、従来、高温または高圧を必要としていた貴金属触媒による有機ハイドライド法を代替する可能性があると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 19 件)

① Akifumi Nougima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Gold nanoparticle-catalyzed cyclocarbonylation of 2-aminophenols, Green Chem., 査読有, 15 巻, (2013), 608 - 611, DOI, 10.1039/C2GC36851J

② Tomoo Mizugaki, Racha Arundhati, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Using Heterogeneous Copper Nanoparticle, Catalyst Derived from Cu-Al Hydrotalcite, Chem. Lett., 査読有, (2013), DOI.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.049

③ Takato Mitsudome, Syuhei Yoshida, Yamato Tsubomoto, Tomoo Mizugaki,

Koichiro Jitsuawa, Kiyotomi Kaneda, Simple and clean synthesis of ketones from internal olefins using PdCl<sub>2</sub>/N,N-dimethylacetamide catalyst system., *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 54 巻, ( 2013 ) , 1596-1598 , DOI.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.049

④ Takato Mitsudome, Syuhei Yoshida, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Atom-Efficient Oxidation of Electron-Deficient Internal Olefins to Ketones Using Pd catalyst., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, (2013)

⑤ Takato Mitsudome, Yusuke Takahashi, Satoshi Ichikawa, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Metal-Ligand- Core-Shell Nanocomposite Catalysts for the Selective Semihydrogenation of Alkynes., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 52 巻, (2013), 1481-1485, DOI, 10.1002/anie.201207845

⑥ Takato Mitsudome, Motoshi Matoba, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Core-Shell AgNP@CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalyst for Highly Chemoselective Reductions of Unsaturated Aldehydes, *Chem. Eur. J.*, 査読有, (2013), DOI, 10.1002/chem.201204160

⑦ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Unique Catalysis of Gold Nanoparticles in the Chemoselective Hydrogenolysis with H<sub>2</sub>: Cooperative Effect between Small Gold Nanoparticles and a Basic Support, *Chem. Commun.*, 査読有, 48 巻, (2012), 6723-6725, DOI, 10.1039/C2CC32850J

⑧ Tomoo Mizugaki, Takayuki Yamakawa, Arundhathi Racha, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol Catalyzed by Pt Nanoparticles-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>, *Chem. Lett.*, 査読有, 41 巻, (2012), 1720-1722, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.1720>

⑨ Takato Mitsudome, Akifumi Noujima, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Double-Carbonylation of Amines to Oxamides Using Gold Nanoparticle Catalysts, *Chem. Commun.*, 査読有, 48 巻, (2012), 11733-11735, DOI, 10.1039/C2CC36636C

⑩ Takato Mitsudome, Yusuke Mikami, Motoshi Matoba, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Design of a Silver-Cerium Dioxide Core-Shell

Nanocomposite Catalyst for Chemoselective Reduction Reactions., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 51 巻, (2012), 136-139, DOI, 10.1002/anie.201106244

⑪ Takato Mitsudome, Tsuyoshi Matsuno, Shoichiro Sueoka, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Titanium Cation-exchanged Montmorillonite as an Active Heterogeneous Catalyst for the Beckmann Rearrangement under Mild Reaction Conditions, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 53 巻, (2012), 5211-5214, <http://dx.doi.org/10.1016/l.tetlet.2012.07.032>

⑫ Takato Mitsudome, Tsuyoshi Matsuno, Shoichiro Sueoka, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Direct synthesis of unsymmetrical ethers from alcohols catalyzed by titanium cation-exchanged Montmorillonite, *Green Chem.*, 査読有, 14 巻, (2012), 610-613, DOI, 10.1039/C2GC16135D

⑬ Takato Mitsudome, Tsuyoshi Matsuno, Shoichiro Sueoka, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly efficient condensation of glycerol to cyclic acetals catalyzed by titanium-exchanged Montmorillonite, *Heterocycles*, 査読有, 84 巻, (2012), 371 - 376, DOI, 10.3987/COM-11-S(P)68

⑭ Yusuke Takahashi, Norifumi Hashimoto, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Pd/SiO<sub>2</sub>-Dimethyl Sulfoxide Catalyst System for Selective Semihydrogenation of Alkynes, *Chem. Lett.*, 査読有, 40 巻, (2011), 405-407, 10.1246/cl.2011.405,

⑮ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Gold nanoparticle-catalyzed environmentally benign deoxygenation of epoxides to alkenes, *Molecules*, 査読有, 16 巻, (2011), 8209-8227, 10.3390/molecules16108209

⑯ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Deoxygenation of Epoxides to Alkenes with Molecular Hydrogen Using Hydrotalcite-supported Gold Catalyst, A Concerted Effect between Basic Sites and Gold Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 50 巻, (2011), 2986-8989, 10.1002/ange.201007679

⑰ Yusuke Mikami, Akifumi Noujima, Takato

Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Gold Nanoparticle-Catalyzed Deoxygenation of Amides, Sulfoxides and Pyridine NOxides, Chem. Eur. J., 査読有, 17 巻, (2011), 1768-1772, 10.1002/chem.201003109

⑱ Yusuke Mikami, Kaori Ebata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation of Tetrahydroquinoline-quinoline Using a supported Cooper Nanoparticle Catalyst, Heterocycles, 査読有, 82 巻, (2011), 1371-1377, 10.3987/COM-10-S(E)90

[学会発表] (計 46 件)

①能島明史, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, アミン類の高効率カルボニル化反応を可能とする固定化金ナノ粒子触媒の開発, 日本化学会第 9 3 春季年会, 2013 年 03 月 24 日, 立命館大学(滋賀県)

②的場元志, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 不飽和アルデヒドの高選択的還元反応を可能とする Core-Shell 型銀ナノ粒子触媒の開発, 日本化学会第 9 3 春季年会, 2013 年 03 月 23 日, 立命館大学(滋賀県)

③的場元志, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, Core-Shell 型銀ナノ粒子触媒を用いたエポキシドからアルケンへの環境調和型脱酸素反応, 第 22 回触媒学会キャラクターセッション講習会, 2012 年 10 月 12 日, 大阪大学(大阪府)

④的場元志, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 選択的還元反応を可能にする Core-Shell 型銀ナノ粒子触媒の開発, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 09 月 25 日, 九州大学(福岡県)

⑤ Takato Mitsudome, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Design of Ag@CeO<sub>2</sub> Core-shell nanocomposite catalyst for complete chemoselective reductions, International Congress of Catalysis, 2012 年 07 月 07 日, Berlin, ドイツ

⑥能島明史, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 金ナノ粒子と塩基性担体の協奏効果を利用したエポキシドの環境調和型脱酸素反応, 第 109 回触媒討論会, 2012. 3. 29, 東京工業大学(東京)

⑦満留敬人, 三上祐輔, 的場元志, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 化学選択的還元反応を可能とする銀ナノ粒子触媒の開発, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012. 3. 25, 慶応義塾大学(神奈川県)

⑧能島明史, 山本功, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, エポキシドの

化学選択的還元反応に向けたハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒の開発, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012. 3. 25, 慶応義塾大学(神奈川県)

⑨ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Deoxygenation of Epoxides to Alkenes with H<sub>2</sub> Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles, The 11th Global COE International Symposium, Bio-Environmental Chemistry, 2011. 12. 20, Osaka University (Osaka)

⑩ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly efficient aerobic oxidation of alcohols and diols using hydrothermalite-supported gold nanoparticle Catalyst, The 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-3), 2011. 12. 6, Melbourne, Australia

⑪満留敬人, 高選択的脱酸素反応を可能にするオリエンピックメダル金属ナノ粒子触媒の開発, 高資源循環ポリマー研究センター第 3 回セミナー, 2011. 11. 25, 石川北陸先端大

⑫的場元志, 満留敬人, 三上祐輔, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, ニトロ化合物の官能基選択的還元反応を可能にする新規 Core-Shell 型銀ナノ粒子触媒の開発, 第 4 回触媒表面化学研究発表会, 2011. 11. 4, 関西大学(大阪)

⑬松野剛士, 末岡祥一郎, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, アルコールから非対称エーテルへの直接変換反応におけるチタニウムカチオン交換モンモリロナイト触媒の開発, 第 4 回触媒表面化学研究発表会, 2011. 11. 4, 関西大学(大阪)

⑭満留敬人, 三上祐輔, 的場元志, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 分子状水素を用いた高選択的還元反応を可能とする新規コア-シェル型銀ナノ粒子触媒の開発, 第 108 回触媒討論会, 2011. 9. 20, 北見工業大学(北海道)

⑮ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly selective reduction of various oxygen-containing organic compounds using supported gold nanoparticle catalysts, 242nd ACS National Meeting & Exposition, Division of Catalysis Science and Technology (probationary), 2011. 8. 30, Denver, Colorado, U. S. A

⑯ Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Novel Wacker-type Oxidation of internal olefins using molecular oxygen as the sole oxidant, International symposium on activation of

dioxygen and homogeneous catalytic oxidation, 2011.7.4, Bankoku Shinryokan (Okinawa)

⑩能島明史, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 金ナノ粒子固定化触媒を用いたアルコール類のグリーン酸化反応, 第11回GSCシンポジウム, グリーン・サステイナブルケミストリーネットワーク, 2011.6.2, 早稲田大学・国際会議場(東京)

[図書] (計2件)

満留敬人・實川浩一郎, 化学同人, 重ねたり包み込んだり～固体触媒の新たなデザイン～, 2012, 72-73

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/home.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

**満留 敬人 (MITSUDOME TAKATO)**

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号: 00437360