

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13699

研究課題名(和文) 歪みのないアルカンの触媒的C-C開裂反応

研究課題名(英文) Catalytic C-C Bond Cleavage Reactions of Acyclic Alkanes

研究代表者

柳 日馨 (Ryu, Ilhyong)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・教授

研究者番号：80210821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：炭素-炭素結合の触媒的な切断反応は高歪み化合物ではみられるが、歪みのない直鎖アルカンや環状アルカンの例は少ない。本研究で触媒系を検討した結果、イリジウム触媒を用いた水素共存系の加熱反応(250-270 °C)において直鎖アルカンの炭素-炭素結合の切断が良好に進行した。ノナデカンの場合にはメタンへの変換が定量的に進行した。経時変化を調べたところ、末端から順に切断されメタンを生成させることが明らかとなった。環状アルカンであるシクロドデカンの場合には環の水素化開裂を伴い、直鎖アルカンを経てメタンへの変換が進行した。回収触媒の再利用実験では4回の使用においても触媒活性の低下は認められなかった。

研究成果の概要(英文)：Catalytic cleavage of C-C bonds is familiar for highly strained compounds. However, the C-C bond cleavage of non-strained linear alkanes is not common. This work focused on the finding of a useful catalytic system for C-C bond cleavage available for non-strained linear alkanes. After the survey of the catalytic systems, iridium catalyst was found to show excellent catalytic activity for C-C bond cleavage of linear alkanes, such as nonadecane under hydrogen atmosphere at heated conditions (250-270 °C). The reaction completed with the complete conversion to methane. The time course experiment revealed that C-C cleavage took place from the edge. The catalytic C-C cleavage reaction was successfully applied to cyclododecane, which proceeded via hydrogenative ring-opening. The catalyst can be used at least four times without loss in the activity.

研究分野：化学

キーワード：イリジウム触媒 水素化分解 炭素-炭素結合切断 直鎖状アルカン 環状アルカン メタン合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒的オレフィンメタセシスではエチレンが発生することから、2炭素の減炭素反応プロセスを伴う。一方、直鎖状アルカン類を用い末端からの触媒的な炭素-炭素結合切断反応が達成されれば合成化学的に有用と考えられる。しかし触媒的な減炭素プロセスは、一般に極めて厳しい条件下の反応例に限定されている。当研究室において n-hexadecene の第9族遷移金属触媒による水素添加による n-hexadecane への変換を検討したところ、減炭素生成物である n-pentadecane の副生が確認された。この結果は、アルケン水素化に用いた触媒がアルカンの水素化開裂をも生起させたことを示しており、実際、飽和アルカンを原料とした減炭素プロセスについての挑戦的萌芽研究の着想に至った。

2. 研究の目的

有機合成化学の進展とともに様々な炭素-炭素結合形成反応が開発され、有用分子構築に広範に用いられている。一方、炭素-炭素結合の開裂反応は極度な高温加熱や光照射によって起るが、基質や官能基における制約性が大きい。触媒反応は高歪み化合物に限定されており、有機合成反応に広範に利用可能な直鎖アルカンを段階的に切断する方法は未開発である。本挑戦的萌芽研究では遷移金属触媒による歪みのない炭素-炭素結合の水素化開裂反応の基礎検討を行なうことにより有機合成に利用可能な「有機分子トリミング(減炭素)法」の本格的な研究への跳躍台とする。

3. 研究の方法

直鎖状アルカンを用い、水素存在下に遷移金属触媒との反応を行い、減炭素過程を追跡する。経時変化による制御実験により、反応がメタンの生成を伴う逐次的プロセスであることを詳しく確かめる。また常圧水素の反応により、化学量論性を確認する。遷移金属触媒を比較検討し、最適な金属触媒を調べる。次に級数の異なるさまざまな

炭素-炭素単結合を用いて、開裂反応の起り易さを調べる。環状アルカンについても水素化開裂が進行する条件を検討し、その結果に基づき、つづいてアルキル置換シクロアルカンでの直鎖選択的炭素-炭素結合の開裂反応を検討する。本研究では低分子のアルカンの定量を必要とすることから、専用のガスクロマトグラフを導入し、研究に活用する。

4. 研究成果

有機合成化学の進展とともに様々な炭素-炭素結合形成反応が開発されているが、既存の炭素-炭素結合の開裂反応は、基質や官能基における制約性が大きく均一系触媒反応による例は高歪み化合物に限定されている。本挑戦的萌芽研究では歪みのない炭素-炭素結合の水素化開裂反応の基礎検討を行うこととした。

第一にノナデカンの水素化分解をモデルとして取り上げ、各種遷移金属触媒のスクリーニングを行った。その結果、イリジウム触媒を使用した場合に、250°C付近で炭素-炭素結合の還元的な開裂が起こり、低級炭化水素が得られることを見出した。条件を変え、さらに検討を行ったところ、長時間の反応ではメタンを中心とした低分子が多く得られた。続いて分岐アルカンについても検討した。2-メチルペンタンとの反応や2,2-ジメチルペンタンとの反応においてもメタンが効率良く生成することがわかった。経時変化を調べたところ、開裂は末端から起こっていることが強く示唆された。つづいて触媒活性を上げるために、イリジウム触媒の担持を検討した。その結果、アルミナを加えた場合に反応効率の大幅な改善が見られた。例えば、アルミナが共存する系でイリジウム触媒を用いて250°Cで常圧水素との反応の検討を行ったところ、反応が完結し、メタンが高収率で得られた。本手法により、比較的、簡単な反応操作で、多様な構造の直鎖アルカンをメタンへと水素化分解することが可能となった。アルミナ共存系でイリジウム触媒を用いた水素化反応系が、アルカンのメタンへの変

換に効果的であることを見出したことから、各種触媒の検討の結果、塩化イリジウム酸とアルミナを系中で混ぜ、1気圧の水素雰囲気下で270度に加熱して反応を行うことで、ノナデカンの開裂反応が進行し、100%の転化率でメタンが定量的に生成した。本反応の経時変化を調べたところ、直鎖状アルカンは末端から順に切断され、メタンを生成させることが明らかとなった。一方、環状アルカンについての検討をおこなった。その結果、シクロドデカンを用いた場合、環の水素化開裂を伴って進行し、やはりメタンへの変換が定量的に達成された。回収触媒の再利用実験においては、4回目においても触媒活性の低下は認められなかった。

次に有機合成への応用を目指し、官能基を保有する基質についての反応を検討した。ステアリン酸を用いたところ、一炭素減炭されたC17のアルカンが主に得られた。塩化テトラデシルを用いた反応では、還元によりテトラデカンが主に得られた。これらの反応では生成したアルカンからのメタンへの変換は遅く、抑制されることがわかった。テトラデシルアルコールを用いた場合にはメタンへの変換は生起したが、反応は緩慢であった。またリグニンの水素化分解はほとんど進行しなかった。

以上のことより、直鎖アルカン及び環状アルカンの減炭素反応にイリジウム触媒が有効であることが明らかとなった。一方で、官能基を官能基を有する基質においては、反応の遅延現象がみられた。今後、本萌芽的反応成果を分子トリミング法として、有機合成に有用なものとするためには、官能基に対する影響の本質を解明していく必要がある。

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8件) すべて査読有

- ① Flow Dehydration and Hydrogenation of Allylic Alcohols: Application to the Waste-Free Synthesis of Pristane, Furuta, A., Hirobe, Y., Fukuyama, T.,

Ryu, I., Manabe, Y., Fukase, K., *Eur. J. Org. Chem.*, (10), 1365-1368 (2017). DOI: 10.1002/ejoc.201700072

- ② Versatile cross-dehydrogenative coupling of heteroaromatics and hydrogen donors via decatungstate photocatalysis, Quattrini, M. C., Fujii, S., Yamada, K., Fukuyama, T., Ravelli, D., Fagnoni, M., Ryu, I., *Chem. Commun.*, 53(15), 2335-2338 (2017). DOI: 10.1039/C6CC09725A
- ③ Synthesis of 2,3-disubstituted indenones by cobalt-catalyzed [3+2] annulation of omethoxycarbonylphenylboronic acid with alkynes, Ueda, M., Ueno, T., Suyama, Y., Ryu, I., *Chem. Commun.*, 52(90), 13237-13240 (2016). DOI: 10.1039/C6CC08032D
- ④ Regio- and stereo-selective intermolecular [2+2] cycloaddition of allenol esters with C60 leading to alkylidenecyclobutane-annulated fullerenes, Ueda, M., Sakaguchi, T., Hayama, M., Nakagawa, T., Matsuo, Y., Munechika, A., Yoshida, S., Yasuda, H., Ryu, I., *Chem. Commun.*, 52(89), 13175-13178 (2016). DOI: 10.1039/C6CC07320D
- ⑤ Flow Update for a Cossy Photocyclization, Fukuyama, T., Fujita, Y., Rashid, M. A., Ryu, I., *Org. Lett.*, 18(20), 5444-5446 (2016). DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02727
- ⑥ A greener process for flow C-H chlorination of cyclic alkanes using in situ generation and on-site consumption of chlorine gas, Fukuyama, T., Tokizane, M., Matsui, A., Ryu, I., *React. Chem. Eng.*, 1(6), 613-615 (2016). DOI: 10.1039/C6RE00159A
- ⑦ Transition-metal-free cross-coupling reaction of benzylic halides with arylboronic acids leading to diarylmethanes, Ueda, M., Nakakoji, D., Kuwahara, Y., Nishimura, K., Ryu, I., *Tetrahedron Lett.*, 57(37), 4142-4144 (2016). DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.07.089
- ⑧ Radical bromoallylation of alkynes leading to 1-bromo-1,4-dienes, Kippo, T., Hamaoka, K., Ueda, M.,

Fukuyama, T., Ryu, I., *Tetrahedron*, 72(48), 7866-7874 (2016).
DOI: 10.1016/j.tet.2016.05.084

[学会発表] (計 10 件)

- ① 福山 高英・坂手 拓哉・柳 日馨, ロジウム触媒存在下、ビアリアルカルボン酸とアルキンとの脱カルボニル化を伴った環化反応によるフェナントレン誘導体の合成, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.16, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)
- ② 福山 高英・古川 拓宙・柳 日馨, ロジウム触媒存在下、アントラニル酸のアルキンへのカルボアミノ化によるキノリノン類合成, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.16, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)
- ③ 福山 高英・杉森 大樹・柳 日馨, ロジウム触媒によるチオサリチル酸とアルキンからのチオクロメノン合成, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.16, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)
- ④ Ilhyong Ryu, Site-selective Conversion of sp³ C-H Bond to C-C Bond by Photo-catalyst, The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10), 2016.11.18, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫県淡路市)
- ⑤ Ilhyong Ryu, Palladium/Light Induced Vinylation of Iodoalkanes, the 12th International Symposium on Organic Free Radicals (ISOFR12), 2016.10.9, Shanghai (China)
- ⑥ Ilhyong Ryu, Recent Advances in Flow Catalysis, 14th International Conference on Micro Reaction Technology (IMRET14), 2016.9.12, Beijing (China)
- ⑦ Ilhyong Ryu, Aryl Radical Carbonylation Induced by Photo-irradiation, The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12), 2016.4.22, 京都テルサ (京都府京都市)
- ⑧ 福山 高英・浜田 由希・柳 日馨, Hydrodechlorination of Alkyl Chlorides Using Iridium Catalysts, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.24, 同志社大学 (京都府京田辺市)

- ⑨ 福山 高英・金子 雅也・柳 日馨, H₂IrC16 触媒によるアルカンの水素化分解反応, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.24, 同志社大学 (京都府京田辺市)
- ⑩ Ilhyong Ryu, Flow Carbonylation by Reactive Intermediates, Pacifichem2015, 2015.12.15, Honolulu (USA)

[図書] (計 1 件)

柳 日馨・小川昭弥・丸善, 有機合成実験法ハンドブック, 2015 年, 1166 頁 (701-730)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳 日馨 (RYU ILHYONG)
大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・教授
研究者番号: 80210821

(2) 研究分担者

福山 高英 (FUKUYAMA TAKAHIDE)
大阪府立大学・理学系研究科・准教授
研究者番号: 60332962