

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620087

研究課題名(和文)短鎖脂肪族カルボン酸の触媒的分解による小分子発生と再構築

研究課題名(英文)Generation and reconstruction of small molecules based on catalytic decomposition of short chain aliphatic carboxylic acids

研究代表者

柳 日馨 (Ryu, Ilhyong)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80210821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酢酸合成のためのCativaプロセスに用いられる $H_2IrCl_6/Ru(CO)_4I_2$ 触媒が逆反応である脂肪族カルボン酸の脱カルボニル化反応に活用できることを見出した。また、発生した一酸化炭素と水との水性ガスシフト反応も連続的に生じ、水素と二酸化炭素に変換されることも見出した。また、ブタン酸の触媒的分解反応ではプロペンと一酸化炭素が生成した。また、バスカ錯体によるアクリル酸の分解反応ではエチレンの生成が確認された。さらに、これらの方法で発生させた反応性小分子をすぐさま原料として消費させるon site型の合成反応システムのモデル構築を行なった。

研究成果の概要(英文)：Typical Catalva carbonylation catalyst was found to work to the reverse decarbonylation reaction. For example, decarbonylation reaction of stearic acid was effectively catalyzed by $H_2IrCl_6/Ru(CO)_4I_2$ to form carbon monoxide, water, and heptadecenes. The same reaction system also catalyzed water gas shift reaction of thus generated carbon monoxide and water leading to hydrogen and carbon dioxide. Catalytic decomposition of butanoic acid by Vaska complex proceeded to give propylene and CO. Ethylene was formed by decarboxylation of acrylic acid in the presence of Vaska complex as a catalyst. On site reaction systems, where in-situ generated reactive small molecules were immediately consumed, were tested in several cases.

研究分野：有機化学

キーワード：小分子 脂肪族カルボン酸 脱カルボニル化 一酸化炭素 エチレン プロピレン

1. 研究開始当初の背景

(1) 一酸化炭素、エチレン、プロピレンなどの小分子は化学反応性が高く、有機合成化学における合成素子として幅広く用いられている。しかしこれらは常温ではガス状分子であり、有機合成化学者が合成に試薬として用いる際には高压ポンプを入手し減圧弁の操作を含め細心の注意と技術が必要となり、実験室での利用が制限されている。

(2) 長鎖の脂肪族カルボン酸は植物油脂から容易に得られる安価にして豊富な化学原料である。申請者は、長鎖脂肪族カルボン酸の脱カルボニル化反応が Ir, Ni, Fe など極めて広範囲の遷移金属触媒とヨウ化カリウムの添加により効率よく達成できる事を明らかとしている。

2. 研究の目的

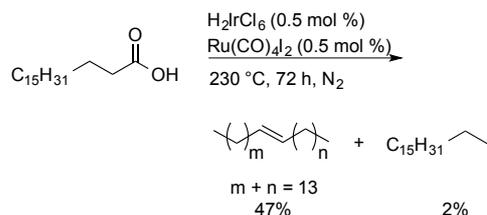
本研究では一酸化炭素、エチレン、プロピレン C1 から C3 といった反応性小分子の簡便な発生を果たす短鎖カルボン酸の触媒的脱カルボニル化反応を検討するとともに、発生後は即座に炭素-炭素結合反応の試薬として消費するという on site 型の合成反応システムを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

長鎖カルボン酸の触媒的脱カルボニル化反応を再検討した。効率的反応系を短鎖の脂肪族カルボン酸の脱カルボニル化反応に適用することで反応性ガス状小分子の発生を検討した。さらに発生させた反応性小分子を合成反応に即座に利用する on site 型の合成手法の開発に取り組んだ。

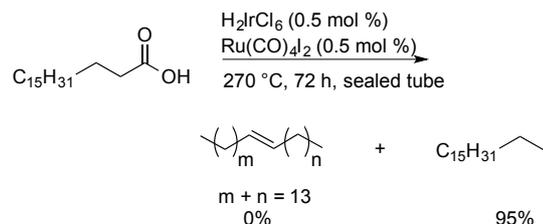
4. 研究成果

小分子発生のための高効率触媒系を探索した。ステアリン酸の脱カルボニル化反応をモデル反応として Ir, Rh, Ru, Ni, Pd, Fe などの遷移金属触媒のスクリーニングを行なった。その結果、酢酸の工業的製造法である Cativa プロセスに用いられる $\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ 触媒を用い、ステアリン酸の脱カルボニル化を窒素雰囲気下行なうと反応が効率良く進行し、一炭素減炭したアルケンが脱水とともに良好な収率で得られることを見出した。この系は、脆弱にして高価であるホスフィン配位子を必要とせず、また触媒効率も高い。



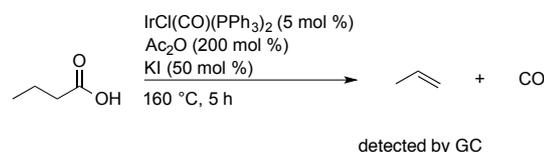
一方、興味深いことに、本反応を密閉系で行なうと、アルケンではなく、一炭素減炭し

たアルケンが高収率で得られることを見出した。本系ではまずステアリン酸の脱カルボニル化によりアルケンの生成とともに、一酸化炭素と水が生成するが、同一触媒が水性ガスシフト反応を触媒し、水素と二酸化炭素を与え、アルケンの水素化が進行した可能性が示された。すなわち、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ 触媒は脱カルボニル化、水性ガスシフト反応、水素化反応の触媒として機能することとなる。本結果は、脂肪族カルボン酸が一酸化炭素のみならず、水素の発生源としても機能させることができることを示すものとなった。

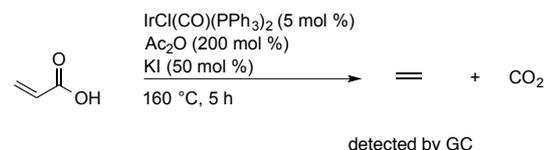


次にエチレンやプロピレンなどの反応性小分子の発生のため、短鎖カルボン酸の脱カルボニル化反応を検討した。

ブタン酸を基質とし、Ir 触媒による脱カルボニル化反応を検討したところ、良好に反応が進行し、プロペンおよび一酸化炭素が発生することをガスクロマトグラフ測定により確認した。また、本反応は Pd 触媒を用いた場合にも進行した。



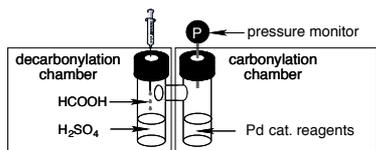
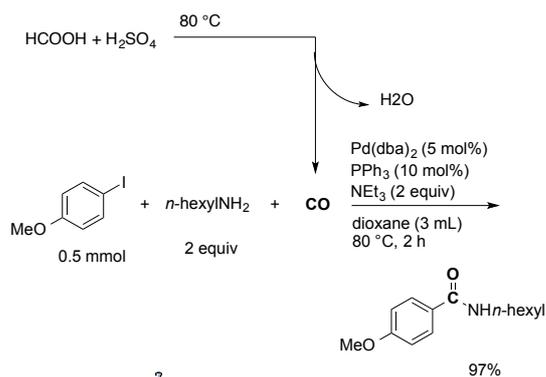
一方、プロピオン酸の脱カルボニル化によるエチレンの発生を同様の反応条件下で試みたところ、エチレンと一酸化炭素への分解は起こらなかった。そこで、アクリル酸の脱炭酸反応によりエチレンを発生させることができるものと考え、バスカ錯体を用いアクリル酸の脱炭酸を行なったところガスクロマトグラフによりエチレンの発生を確認することができた。



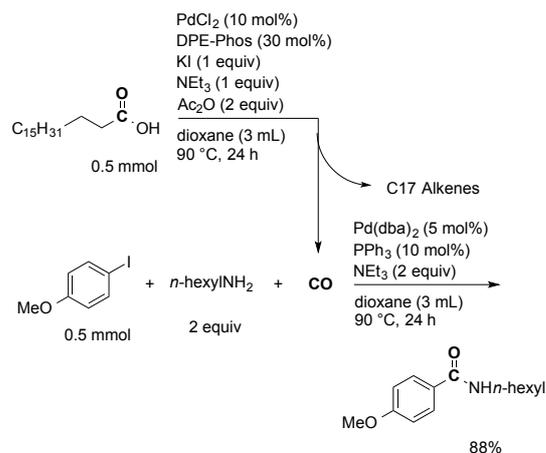
次に小分子の発生及び消費を同時に行なう on site 型の合成反応システムの構築に取り組んだ。

H型のツインチューブを用い、一方のチューブにギ酸に濃硫酸を加えることにより一酸化炭素を発生させ、もう一方のチューブで Pd 触媒によるアミノカルボニル化反応を検

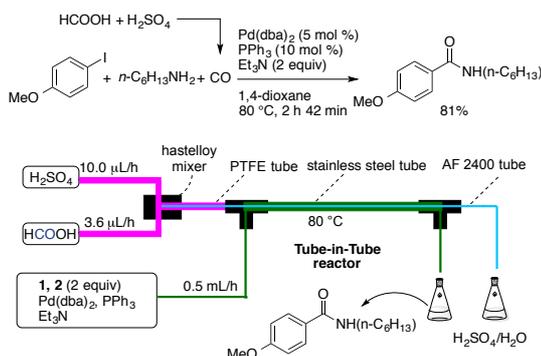
討した。その結果、高い収率でカルボニル化生成物を得ることができた。



つづいて、このH型のツインチューブを用いる移動型カルボニル化反応を、脂肪酸カルボン酸の触媒的脱カルボニル化による一酸化炭素の発生に適応したところ、良好に反応が進行することを確認した。一酸化炭素源として化学量論量のステアリン酸を用いた際にも高い収率でカルボニル化生成物が得られた。



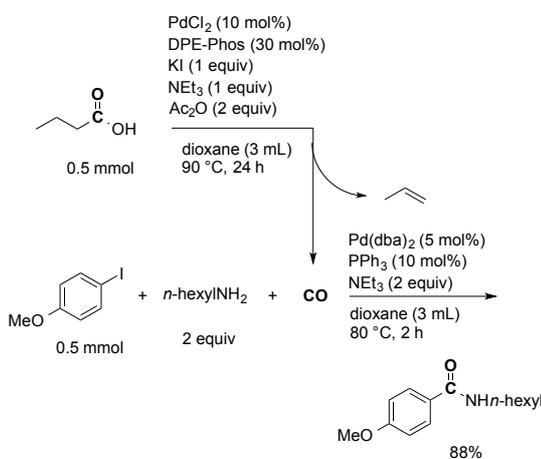
非晶性 PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 樹脂の一種で、DuPont 社から供給されている AF-2400[®] チューブをガス透過膜として検討した結果、ギ酸/濃硫酸法により発生させた一酸化炭素が膜透過を起こすことを確認した。このガス透過膜を採用した二層管型リアクターを用い、フロー系移動カルボニル化の検討を行なった。内管である PTFE チューブにギ酸と硫酸を送液し、内管と外管の間に Pd 触媒および反応基質を送液した。ギ酸と硫酸によって発生した一酸化炭素はガス透過膜を透過し、Pd 触媒を含む基質溶液内でカルボニル化反応が進行し、カルボニル化生成物が良好な収率で得られた。



AF-2400[®] チューブにかわるより安価にして形状的に柔軟なガス透過性膜の探索試験を行った。国内のメーカーから供給されている種々の PTFE 樹脂膜を用い、ギ酸と硫酸から発生させた一酸化炭素の透過を検討したところ、ギ酸、硫酸を通さず一酸化炭素のみを透過させることの出来る素材を見いだすことができた。

次にブタン酸の分解により生成する一酸化炭素、プロペンを用いた炭素-炭素結合反応の検討を行なった。

H 型ツインチューブを用いる移動型カルボニル化反応を検討したところ良好に反応が進行し、カルボニル化生成物であるアミドがこう収率で得られた。



また、Ir 触媒を用い、ブタン酸の脱カルボニル化反応を実施したのち、シクロヘキセノンに加え、高圧水銀灯照射下反応させると、シクロヘキセノンとプロペンとの [2+2] 光付加環化反応が進行しシクロブタン誘導体が得られた。これらの結果は、ブタン酸の触媒的脱カルボニル化反応が一酸化炭素およびプロペンなどの反応性小分子発生法として有用であることを示している。

H 型ツインチューブを用い、ブタン酸の脱カルボニル化反応において生成する一酸化炭素とプロペンとの触媒的共重合反応を検討したが、期待した共重合体は得られなかった。一般に一酸化炭素とプロペンとの共重合反応には数十気圧の高圧を必要とすることから、H 型ツインチューブに類似する耐圧性

反応装置を用いることで共重合反応を実現できるものと考えている。

以上、本研究では短鎖脂肪族の触媒的脱カルボニル化法に基づき、一酸化炭素、エチレン、プロピレン等の反応性小分子の発生とその合成化学的利用に取り組んだ。その結果、脂肪族カルボン酸の脱カルボニル化反応にCativa型触媒系が有望であることを見出した。また、Cativa型触媒系は脱カルボニル化のみならず、水性ガスソフト反応により水素を与えることを明らかとし、脂肪族カルボン酸が水素供与体としても機能しうることを見出した。さらに、ブタン酸や脱カルボニル化反応により一酸化炭素とプロペンが、アクリル酸の脱炭酸反応によりエチレンが発生できることを見出した。さらに、このようにして発生させた反応性小分子をすぐさま炭素-炭素結合形成へと利用することにより、on site型の合成反応システムを構築することができた。これらの成果は、一酸化炭素やエチレンなどの反応性小分子を、容易に入手可能な化合物からin situに発生させる手法の開拓研究の端緒になるものと考えられる。

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6件)

- ① Fukuyama, T.; Totoki, T.; Ryu, I. Flow Update for the Carbonylation of 1-Silyl-Substituted Organolithiums under CO Pressure, *Org. Lett.* 2014, 16, 5632. 査読有
 - ② Fukuyama, T.; Maetani, S.; Miyagawa, K.; Ryu, I. Synthesis of Fluorenones through Rhodium-Catalyzed Intramolecular Acylation of Biarylcarboxylic Acids, *Org. Lett.* **2014**, 16, 3216. 査読有
 - ③ Akinaga, H.; Masaoka, N.; Takagi, K.; Ryu, I.; Fukuyama, T. Flow Carbonylation Using Near-Stoichiometric Carbon Monoxide. Application to Heck Carbonylation, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1456. 査読有
 - ④ Fukuyama, T.; Totoki, T.; Ryu, I. Carbonylation in Microflow: Close Encounters of CO and Reactive Species, *Green Chem.* **2014**, 16, 2042. 査読有
 - ⑤ Maetani, S.; Fukuyama T.; Ryu, I. Rhodium-Catalyzed Decarbonylative C-H Arylation of 2-Aryloxybenzoic Acids Leading to Debenzofuran Derivatives, *Org. Lett.* **2013**, 15, 2752. 査読有
- ⑥ Brancour, C.; Fukuyama, T.; Mukai, Y.; Skrydstrup, T.; Ryu, I. Modernized Low Pressure Carbonylation Methods in Batch and Flow Employing Common Acids as CO Source. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2794. 査読有

[学会発表] (計3件)

- ① Ryu, I. Recent Advances in Radical Carbonylation. Mini Symposium on Carbonylation and Catalysis, 2014, 9, 4. Central China Normal University (中国・武漢).
- ② Miyagawa, K.; Fukuyama, T.; Ryu, I. Synthesis of Fluorenones by Rh-Catalyzed Intramolecular Acylation of Biarylcarboxylic Acids, 60th Symposium on Organometallic Chemistry, 2013, 9, 12-14, 学習院大学 (東京都・豊島区).
- ③ Fukuyama T.; Brancour, C.; Mukai, Y. Skrydstrup, T.; Ryu, I. Carbonylation with Ex-Situ Generated Co in a Dual Flow System Using Gas Permeable Polyfluorinated Polymer Tube, International Symposium on Fluorous Technologies, 2013, 6, 2-5, ELTE Convention Centre (Hungary・Budapest).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳 日馨 (RYU Ilhyong)

大阪府立大学・理学系研究科・教授

研究者番号：80210821