



Title	オキソ反応の研究
Author(s)	若松, 八郎
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/987
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

オキソ反応の研究

昭和 38 年 11 月

若松八郎

目 次

1 頁 コバルトカルボニル、ロジウムカルボニルを触媒とする
單純オレフインのオキソ反応

13 頁 コバルトカルボニル、ロジウムカルボニルを用いるオキソ反応
に対する一酸化炭素分圧、水素分圧の影響

26 頁 オキソ反応に與するロジウムカルボニル

40 頁 ジコバルトオクタカルボニルを定量的に用ひる室温オキソ反応

52 頁 オキソ反応の機構

研究にあたり有益な御即言を賜つた 大阪大学 村橋俊介教授に厚く
感謝する

本研究は味の素(株)中央研究所で行なわれたもので 所長大枝春臣博士および
部長 吉田統一博士には終始多う御激励を蒙り 従事者には終始
同所野村幹夫氏の協力により行われ 又分析項目中カルボン酸類等、
未計測4種のみで二回 Dumas装置によるロジウムカルボニル分析を行な
る分析課が担当した

以上 各位に心から感謝する

オキソ反応の研究 第1報

コバルトカルボニル、ロジウムカルボニルを触媒とする
單純オレフィンの オキソ反応

概要

コバルトカルボニル、ロジウムカルボニル 夫々を触媒として C_3-C_6 の
單純オレフィン 7種類につきオキソ反応を行い 生成アルテヒトの
異性体組成をあらわす 分枝/直鎖比 および反応のはやさを比較
した。又 α -ブテンの反応を中断してオレフィンの異性化を追求
した。生成アルテヒトの分枝/直鎖比は末端オレフィン(1-オレフィン)
につき コバルトで 0.25 ロジウムは 0.85 となる 内部オレフィン
(2-オレフィン)につきでは コバルトで 0.6-0.4 ロジウムでは 10-6
といつれの場合もロジウムは コバルトにくらべ 異常には 分枝アル
テヒト生成率が大きい ロジウムカルボニルでは 2-オレフィンのオキソ
反応を 70°C 以下で行うと 直鎖アルテヒトを全く生成しないで 分枝
アルテヒトのみが高収率でえられる ロジウムカルボニルは コバルト
カルボニルの 10^2-10^3 倍程度の大さなオキソ反応速度をもつて
コバルト触媒では 2-オレフィンの反応が 1-オレフィンよりおろく $1/2-1/3$
のほやはあるが ロジウム触媒では 逆に 1-オレフィンの反応は
2-オレフィンのより大きい ブテンのオキソ反応を中断して 3種子
オレフィンを分析すると コバルトでは全くオレフィンの異性化がみられない
のに対し ロジウムでは相当量の異性化オレフィンが存在し
ロジウムは コバルトより オレフィン異性化能力が大きいことがわかる

I. 緒言

(1)

オキソ反応の触媒に ロジウムを用いることは数件の外国特許
の主張にみられるが、コバルトより有効であるとの其通じて記述
以外には 触媒としての ロジウムカルボニル、コバルトカルボニルの性質の

比較はあまらかでない ロジウムは周期律表上 ユハルトの直下にあり又金属カルボニルに第2の両者の間によう対応のみられること⁽²⁾ 12つ⁽²⁾ 報告されている オキソ反応はこれ⁽³⁾ 3台と、ユハルトカルボニル⁽⁴⁾を触媒にして研究されてきたが、これにより得られる知識⁽³⁾⁽⁴⁾は漸く豊富うちの感覚である しかしこれまでに予想提出され⁽⁵⁾ てある反応機構には T₂⁽⁶⁾ 決定的と云へるのか⁽⁷⁾ ない この様な事情を背景として オキソ反応研究の一方向として ユハルトカルボニル、ロジウムカルボニルを触媒とする反応と種々の角度から比較することにした。

本報では C₃ - C₆ の 1- および 2- オレフィン 7種をユハルトカルボニル、ロジウムカルボニルを触媒にして ハイドロホルミル化して反応のばり、生成アルデヒドの合⁽⁸⁾ / 直鎖比を比較した。
 単純オレフィンのハイドロホルミル化では一概に 2種以上はそれ以上の異性体アルデヒドが生成するか、異性体の分布例では生成アルデヒドの合⁽⁵⁾ / 直鎖比は反応を理解するための有力な手かりとなる
 又ユハルトカルボニル触媒では 1- オレフィンか、2- オレフィンの 2-3倍の反応速度で反応する⁽⁶⁾ ことが知られており、これはより反応機構を論じての例であり、オレフィンの構造と反応の関係を反応理解のため本質的なものである。オキソ反応と中断して 3種のオレフィンの構造を調べて、反応條件により單純オレフィンか、それともカルボニル化して現象か、ユハルトカルボニル触媒か、知られる⁽⁷⁾ オレフィンのハイドロホルミル化とこれに伴つて見られるオレフィンの異性化は、反応機構的に密接な関係があることを示す。そこで n-ブテンを用い、ロジウム触媒とユハルト触媒をオキソ反応条件下でのオレフィン異性化能力の面で比較した。

II. 結果と考察

1. C₃ - C₆ の 1- および 2- オレフィンの ハイドロホルミル化

C₃ - C₆ の 1- および 2- オレフィン 7種を ロジウムカルボニル、ユハルトカルボニル触媒を用い 110°C⁽²⁾ ハイドロホルミル化して

結果を表1に示す 使用した合成ガスは一酸化炭素、水素の等量混合ガスである

表1 表 コバルトカルボニル、ロジウムカルボニルを
触媒とするオレフィンのハイドロカルボリ化
反応温度 110°C

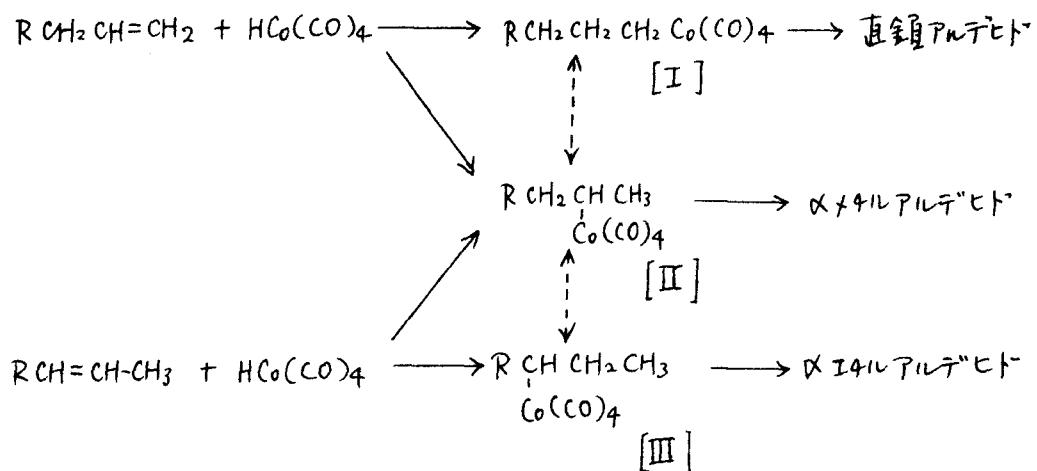
オレフィン	触媒	アルデヒド		反応時間 分*	オレフィン	触媒	アルデヒド		反応時間 分*
		收率%	分子直鎖				收率%	分子直鎖	
1-ヘキセン	Co	85	0.26	135	2-ヘキセン	Co	68	0.59	350
1-ヘキセン	Rh	87	0.83	60	2-ヘキセン	Rh	78	9.85	45
1-ペントン	Co	84	0.27	125	2-ペントン	Co	71	0.49	400
1-ペントン	Rh	82	0.84	54	2-ペントン	Rh	79	7.48	40
1-7"テン	Co	89	0.23	140	2-7"テン	Co	79	0.42	450
1-7"テン	Rh	87	0.81	70	2-7"テン	Rh	88	6.32	44
7"ロビレン	Co	77	0.25	120	分子直鎖 : 分子直鎖アルデヒド比		直鎖アルデヒド比		
7"ロビレン	Rh	77	0.88	55					

* コバルト $Co_2(CO)_8$ の型で使用 Co とし 250 mg / 50 ml 反応液
ロジウム $[Rh(CO)_3]_n$ の型で使用 Rh とし 265 g / 50 ml 反応液

* 全ガス吸収率の 80% を吸収するための所要時間

コバルトカルボニルににくらべ ロジウムカルボニルが 10^3 倍程度の
つよい触媒能を示しているが 反応のはやい事の説明は容易で
ないときへられ 本報告では ハイドロカルボリ化的絶対速度の大
きい理由の研究は目的としてない こゝ数年 コバルトについて
行われて来た本邦の Pn キル、アシルカルボニルの研究が將來
ロジウムに就いても行なわれる様になつてこの事情があらかじ
めうる たゞアシル金属カルボニルが ロジウムの場合 コバルト
より出来やすいことは充分予想される所以このため 反応の

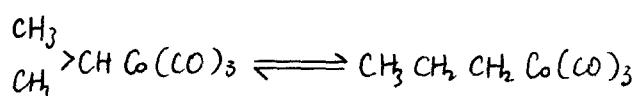
はやい事で考えられる コバルトカルボニル 触媒⁽²⁾のハイドロカルシル化にて オレフィンに固く留め完全に1次反応であるか、
ロジウムカルボニルは 次々に1次からずれるので 反応のはやさ
はガス吸収か 80% 終了する時間によつて比較した。
コバルトカルボニルは 1-オレフィンに対する 2-オレフィンの 2,3 倍
⁽⁶⁾
のオキソ反応速度を与えることが知られて居り、表の結果が
これと支持される。 Wender⁽⁶⁾ によればこの理由は 2核の
コバルトカルボニルと オレフィンから 中間 complex のモル反応残構
で説明され居り、この際の立体障害により 2-オレフィンは反応
がおこる 1-オレフィンでは立体障害がより大きい
⁽³⁾
より新しい反応残構⁽³⁾ を用いると 2-オレフィンの反応がある理由
は立体障害の多くを用いずとも 次の点に説明すること出来る
よし また $HCo(CO)_4$ と オレフィンが 室温で 反応して アルキルコバルト
トリカルボニルを生成する。



コバルトカルボニル 触媒⁽²⁾は 2-オレフィンから 60-70% におよぶ
比率で 直鎖アルテヒトが生成される事実、またこの場合
中間⁽⁷⁾ 2-オレフィンから 1-オレフィンが生成される事実から 次
の事が示唆される 2-オレフィンから 上図の complex [III]
が生成し これが complex [I] に変り これが直鎖アルテヒト。

を生成する。この中になかい経路での反応か、2-オレフィン²は過半をしめてる。一方、1-オレフィン²は生成アルテヒド²の3倍とする。直鎖又はメチルアルテヒド²あるので、中間 complex [I] から、および [II] から生成すると説明され、complex 間の異性化反応は必要とせず、それでいて 2-オレフィンよりは多い事である。ロジウム触媒による生成アルテヒド²の構造は、2-オレフィンの場合には大部分分枝アルテヒド²であり、1-オレフィン²は約 1/2 か、分枝²について、本来オレフィンの構造により生成物の分枝/直鎖比が、著しくなる。この平均アルテヒド²の分枝/直鎖比からみると、ロジウム触媒による 2-オレフィンのハイドロカルボニル化反応を行なうとき、[I] complex と [III] から直接アルテヒド²による経路が、大部分であつて、complex 間の異性化反応が不要となり、2-オレフィンの反応はあそくなむ事になる。以上の説明は、以下更にロジウム触媒によるオキシ反応とコバルト触媒によるオキシ反応をくわしく比較した研究により補足されるべきである。トオレフィンのハイドロカルボニル化で得られるアルテヒド²の分枝/直鎖比は、ロジウム触媒を用ひると 0.85 で、コバルトの 0.25 にくらべて分枝アルテヒド²生成の割合が大きく、これは C₃—C₆ の鎖長によつて、異なる。但各一定して、コバルト触媒によるハイドロカルボニル化反応における生成アルテヒド²の分枝/直鎖比に影響を及ぼす要因として知られてゐるのは、反応温度触媒濃度⁽⁵⁾があり、この影響を一口に云うなら、反応温度はたかい程また触媒濃度もたかい程、分枝/直鎖比は大きくなる。しかしこれらによると、分枝/直鎖の変化は、コバルトとロジウム間の分枝/直鎖比の差異にくらべては少しだとのである。第1表の結果をみると、反応温度は同じで、あくまで触媒濃度は逆にロジウムの場合、コバルトの約 $\frac{1}{400}$ 当量しか用ひてゐるので、この二項目の効果²、第1表にみられるコバルト、ロジウムの差異を理解することは出来ない。コバルト触媒を用いたオキシ反応の場合、反応時の酸化率が圧力によって 79% と

アーテンから生成するアルテヒドの 分枝/直鎖 比が大きくなる理由は支配される
 ことを P. Pino ⁽¹⁰⁾ が報告している。理由についてはオレフィンと
 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ が生成する $\text{RCo}(\text{CO})_4$ アルキルコハルトテトラカルボニル
 と一酸化炭素の 1 分子少い $\text{RCo}(\text{CO})_3$ アルキルコハルトトリカルボニルと
 に於て空間的要束の大さい前者では R は直鎖構造か
 また後者では 分枝構造か有利となること、この $\text{RCo}(\text{CO})_4$
 と $\text{RCo}(\text{CO})_3$ の間に 1,1-二酸化炭素存在下で併存する平衡のあり
 ことがある。左側では $\text{RCo}(\text{CO})_3$ にみられる一次の平衡か左
 に進むことは必然性か、左側で説明されることは失念か、
 あとは此の手の方は既に他の有機金属化合物と並んで用い
 られています。

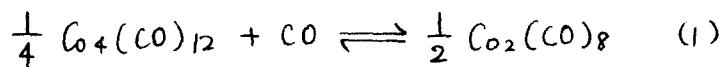


コハルトとロジウムカルボニルには 2 種類の平衡が示されています
 そのうちの 2 種類が報告されています

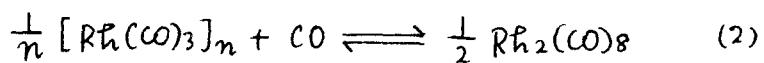
2 種類のコハルトおよびロジウムカルボニル

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HRh}(\text{CO})_4$

この種の金属カルボニルには対応する上、コハルトカルボニル
 には 1,1-二酸化炭素存在の大さきは式(1)の平衡の
 存在か、したがって



したがつて ロジウムカルボニルの場合にも 式(2)の平衡を假定
せよ



一定の大さきの一酸化炭素分圧の下で (1) (2) の平衡の位置づけ
テトラカルボニルとトリカルボニルの比率が異なることは容易に想像される
の。ハイドロアルキル化反応機構で水素のついたハイドロカルボニル又は
さらにはオレフィンに由来するアルキル基のついた状態⁽¹⁰⁾ (1), (2) を
準型とする平衡が存在することか期待される

(M: 金属 HM(CO)₃, HM(CO)₄, RM(CO)₃, RM(CO)₄)

二、表1表の分子/直鎖比を説明するためには合成ガス(一酸化炭素
: 水素) 200 kg/cm² 位の反応條件下でコバルトカルボニルハイドロカルボニル
に平衡が片寄つているに対するロジウムカルボニルではトリカルボニルが
多くなることを假定することが必要である。以上の假定は事実
が証明されたのか 総報告によつて つまり著者は P, Pmo との
コバルトカルボニルでの假説を種用して コバルトカルボニル, ロジウム
カルボニル触媒での 2-オレフィン ハイドロアルキル化を得られた
アルテヒドの分子/直鎖比が異なる理由を説明している。

次に 2-オレフィンから生成するアルテヒドの分子/直鎖比は主に
反応速度に就ての考察に理由としてあげた事から理解でき
る; コバルトでは ハイドロカルボニル-オレフィン錯体の各構造間
の平衡のうちには 2-オレフィンから直鎖アルテヒドが多く得ら
れるが ロジウムカルボニルでは このコンペリカスカルボニル化する
よりアルテヒド生成に向う速度の方が大きい事である。
事実 2-ブテン, 2-ヘキセンを 70°C 以下でハイドロアルキル化
すると 表にみられる様に ロジウムカルボニル触媒では分子
⁽⁸⁾ アルテヒド・直鎖を生成する。コバルトカルボニルでは此の様な事
はみられず 必ず多量の 直鎖アルテヒドを生成する。

第4表 ロジウムカルボニル触媒による低温オキソ化反応

オレフィン	反応温度 [Rh(CO)] _x	反応時間	CO+H ₂ 邪圧	アルテヒド-4%率 直鎖 分枝	アルテヒド-4%率 直鎖 分枝
トランス-2-ブテン	50°C	100mg	200分	168 kPa/cm ²	0 93.4%
トランス-2-ブテン	60	50	120	167	0 91.4
トランス-2-ブテン	70	50	40	179	0 94.1
トランス-2-ブテン	90	20	45	170	6.8% 86.8
2-ヘキサン	45	52	200	175	0 89.9
1-ブテン	42	100	160	162	44.0 48.8

溶媒 エーテル、反応液量 50 ml、オレフィン 100 mM

ロジウムカルボニル触媒 2% 70℃ビレンをハイドロカルボニル化すると反応
温度 40°C では 分枝/直鎖 比 1.25, 110°C では 1.0 となり 分枝/直鎖比
は反応温度に逆比例で変化することがわかる

2. オキソ反応中のブテンの異性化

ハイドロカルボニル化條件下で オレフィン異性化の有無を尋ねた研究
によつて確められたのが 普通のオキソ反応條件下では ハイドロ
カルボニル化反応にくらべ オレフィン異性化は著しくおき
ハイドロカルボニル化反応を中断して 3種子オレフィンの構造を
レーベス方法で ブテンの異性化の程度を検討した結果は
第4表の如く ロジウムカルボニル 2% ハイドロカルボニルより
異性化能が大きいことがわかる この反応條件下では ハイドロ
カルボニル触媒によると オレフィン異性化が 3%とみられる
第4表の結果から あまかず率に ハイドロカルボニル 2% は
1-オレフィンの方が 2-オレフィンより はやく反応するので 級で
2-オレフィンへの異性化が おこれば アルデヒドへの転化率
が 高くなるにつれて 3種子オレフィンの異性化率は 1-オレ
フィンよりも 2-オレフィンの方が 2-オレフィンの方
反応が はやいので 実際の異性化率は 第4表の数字より
大きいとみてよい

第4表 ハイドロカルボニル化反応におけるオレフィンの異性化

原 料	1-ブテン				2-ブテン			
	アルデヒド		3種のブテン組成		アルデヒド		3種のブテン組成	
生成物	%	1-	トランス-2	ジ-2	%	1-	トランス-2	ジ-2
Co	15	99			15	0.5	99	
	48	99	痕跡		50	0.3	98.4	1.3
Rh	55	70.6	18.1	11.3	51	1.4	85.3	13.3

反応温度 120°C 触媒 コバルト $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 使用 $\text{Co} \approx \text{L}_2 50\text{mg}/50\text{ml}$ 反応液
ロジウム $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ 使用 $\text{Rh} \approx \text{L}_2 265\text{mg}/50\text{ml}$ 反応液

オキソ反応におけるオレフィンの異性化は既に1915年より研究され、これが“異性化率”に及ぼす要因はあきらかでない。モデル実験によれば $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と一酸化炭素だけではオレフィンの異性化⁽¹⁴⁾がおこり水素を加えたり余りほやくならぬ事が示された。⁽¹⁵⁾一方 $\text{Hg}(\text{CO})_4$ を用い室温⁽¹⁶⁾でペントンにつけて得られた Karapinka らの結果から考えると一酸化炭素はオレフィン異性化を妨害する様子に思える。これは⁽¹⁷⁾の資料によると独立に行われた 1-ヘキサンおよび 1-ペントンを用いての結果は殆ど同様の反応條件⁽¹⁸⁾でありながら同じオレフィン転化率 75% レベルで 1-ヘキサンは 3種のオレフィン中 16% に對し 1-ペントンは 3種のオレフィン中 82% で鎖長によつて異性化率が異なる。第4表に示す如く 1-ブテンが 3倍と異性化し難いコバルト触媒⁽¹⁹⁾の結果が理解される。

ハイドロカルボニル化と並んでオレフィンの異性化と工合⁽²⁰⁾を説明する反応機構が Heck 反応⁽²¹⁾と提出来られる。オキソ反応條件下でのオレフィン異性化触媒は実は $\text{Hg}(\text{CO})_4$ ハイドロコバルトトキカルボニルである⁽²²⁾とされる。この異性化の考え方には必ず実験事実の欠如がある問題がある。

オレフィン 置換化からみて ロジウムカルボニルは トヨタルホニア種
エレメントを 事で 優先するが、妥当である。これを更に
確めるには、コバルトカルボニルを用いて ハイドロカルボニ化を行つ
これに伴う オレフィンの 置換化が、反応時の 一酸化炭素分圧
如何に影響されるか 検討すればよろしく。

III 実験の部

1. 実験材料

1-1 触媒

- 1-1-1 コバルトカルボニル 触媒 結晶 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を特級ベンゼンに
溶解し、 LiCl 200 kg/cm² 加熱 100-130°C にて 乾燥
針状結晶として直接商品 mp 51°C と Zn 方法 1-87 号
1-1-2 ロジウムカルボニル溶液 結晶 $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ を特級ベンゼン
1-2 溶解し、結晶 $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ は Lagally の方法 1-84
無水 RuCl_3 と 銅粉を混合し 80°C - 一酸化炭素 200 kg/cm²
にて 乾燥して石油エーテル抽出 結晶化 LT-2

1-2 オレフィン

- | | | |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|
| 1-2-1 1-ヘキサン | Phillips Research Grade | アセトニトリル純度 > 99% |
| 1-2-2 2-ヘキサン | 全上 | " 97% |
| 1-2-3 1-エノン | 全上 | " 95% |
| 1-2-4 2-エノン | 全上 | " 97.5% |
| 1-2-5 1-ブテン | 全上 | アセトニトリル純度 99.5% |
| 2-ブテン 検出 2% 以下 | | |
| 1-2-6 トラン-2-ブテン | Phillips Research Grade | 1-ブテン 0.6% 2-ブテン 0.5% 以下 |
| 1-2-7 シス-2-ブテン | 全上 | 1-ブテン 0.4% シス-2-ブテン 0.9% |
| 1-2-8 ジロビオレン | 日本石油化学会(株)製 | ジロビオレン 92.8% ジロペノン 6.2% |
| | イソブレン 1.0% | 以上 カスケードカラム 高精度比色分析 |

1-3 溶媒 純正化溶媒 特級ベンゼン その他、使用

1-4 力学 水素 ボンベ入市販品 その他、使用

一酸化炭素 キ酸と 50% 硫酸中 2% 硝酸銀水溶液 使用

2. 実験方法

2-1 通常内容 100 ml の 2 テンレス製上下分離式オートクーラーに反応液 50 ml を入れ、合成分散 C(一酸化炭素、水素等を混合) 約圧 220 kg/cm² を左入り所定温度で反応を行った。触媒はコバルトカルボニル又下ロジウムカルボニルのベンゼン溶液を使用しオレフィン 100 mM と共に 12 ℃ で溶解して 50 ml とした。(ハイドロ、ヘンテンの場合) ヘンテン、2-ロビレンを原料とするときはニトリル液体アンモニア用耐圧ガラス容器に注入され、触媒溶液を入れて蓋をしたオートクーラーをドライアイスメタノール浴で冷却し所定温度下で冷縮して反応を行なう。反応はあんまりテーゼでなくカスクロットと時間的 12 時間の比較で用い反応終了後オートクーラーを室温に冷却し内容物をヒューズで重量を測定した。全アリテヒト、生成アリテヒトの分子直鎖比を求めて反応中断した実験ではオレフィンの組成を分子分析する。

* 佐々木化成硝子 製作所 製

2-2 C₃ - C₆ オレフィン 7 種のコバルトカルボニル およびロジウムカルボニル触媒によるヒドロオレフィン化

条件 触媒量(金属換算) コバルト 50 mg/50 ml ロジウム 265 g/50 ml
反応温度 110 °C

2-3 ヘンテンの反応における異性化

条件 触媒量(金属換算) コバルト 50 mg/50 ml ロジウム 265 g/50 ml
反応温度 120 °C

方法 2-1 と同様反応テーゼでアリテヒト生産率を想定して反応を中断(ヒューズ、ガス放出)する。

3. 分析法

3-1 全アリテヒト ヒドロキシルアミン塩酸塩法により メタルオレフィン指揮庫と清澄 高級アリテヒトは 2-3 時間に定量値を示すため 12 NH₄OH-HCl 水溶液を用いて(2~3 時間 C₇ アリテヒト) 25 °C
477 nm 3-3-1-3-1 を必要とする。

3-2 アリテヒト 分子直鎖比およびオレフィン異性体比
カルボマトグラフによると、反応液中のコバルトカルボニルはカルボマトグラフによるとアリテヒトを示す。試料を 12 通り

コヘント管子あたり 2 モル程度のトリエチルオクタジン $P(C_6H_5)_3$ ベンゼン溶液
 をクロヘ ジエチルアセテートを溶剤たがいにしあわせ必要ならば生成する
 沉澱を EBT で TGA の炉液を試すと可
 ガスクロマトグラフの分析條件と大体の保持時間 下に表す

ガスクロマトグラフの分析條件と保持時間

項目	カラム種類	温度(°C)	流速 ml/min	保持時間 分
C ₄ PuT ^{tt}	Dimethylphthalate 3m 30%	74°C	100	分子 12.5 直鎖 18
C ₅ PuT ^{tt}	$\beta\beta'$ -oxydipropionitrile chromosorb 2m	80	75	分子 12.4 直鎖 18.5
C ₆ PuT ^{tt}	Dimethylphthalate 2m	92	120	分子 5.5 直鎖 8.0
C ₇ PuT ^{tt}	Dimethylphthalate 2m	92	120	分子 12.5 直鎖 18.3
アーテン類	Dimethylformamide 6m	室温	30	1-7テル 9.8 2-テル 12.5 2-二ル 14.5

文献

1. G.P. 953,605 [1956] B.P. 801,734 [1958]
U.S. 2,894,038 [1959]
2. H. Lagally Z. anorg. u. allgem. Chem. 251 96 [1943]
3. R.F. Heck, D.S. Breslow J. Am. Chem. Soc. 83 4023 [1961]
4. 丹羽山口 脱媒 3 (3) 264 [1961]
5. I. Kirshenbaum, V.L. Hughes Petrol. Refiner 37 (6) 209 [1958]
6. I. Wender, S. Metlitz, S. Engum, H.W. Sternberg, M. Orchin J. Am. Chem. Soc. 78 5401 [1956]
7. I.J. Goldfarb, M. Orchin Advances in Catalysis 9 609 [1957]
8. 若松武夏 佐藤 日化 16 年会草稿 [1963]
9. G. Natta, R. Ercoli Chim. e Ind. (Milan) 34 503 [1952]
10. P. Pino, F. Piacentini, P.P. Neggiani Chem. & Ind. (London) 1400 [1961]
11. J. Berty, E. Oltay, L. Markó Chem. Techn. 9 283 [1957]
12. R. Ercoli, F. Barbieri-Hermite Atti accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fis., mat. e nat. 16 249 [1954]
13. G.L. Karapinka, M. Orchin J. Org. Chem. 26 4187 [1961]
14. I. Wender, S. Metlitz, H.W. Sternberg, S. Engum, H. Greenfield J. Am. Chem. Soc. 78 4520 [1956]
15. 口藤若松石早 日特 昭35-4315
16. W. Reppe, W.J. Schweckendiek Justus Liebigs Ann 560 104 [1948]
17. W. Hieber, J. Seelmeier Chem. Ber. 87 789 [1954]

オキソ反応の研究 第2報

コバルトカルボニル、ロジウムカルボニルを触媒とする
オキソ反応に及ぼす一酸化炭素、水素分圧の影響

概要 コバルトカルボニルを触媒にしてオキソ反応をする場合に一酸化炭素および水素分圧が種々の面で反応に影響を及ぼすことが知られる。まず反応速度について：ある一酸化炭素分圧範囲内で水素分圧に比例して一酸化炭素分圧に反比例すること、種々の水素分圧下でオキソ反応速度は一酸化炭素分圧 10 kg/cm^2 附近で最大となることが特徴的である。これらの事実は反応速度の考察においてより常に問題にされる。シクロヘキセンのオキソ反応速度に及ぼす一酸化炭素、水素分圧の影響をコバルトカルボニル、ロジウムカルボニル両触媒について比較してみるとユハルトカルボニル触媒にくらべてロジウムカルボニル触媒では一酸化炭素の影響を強くと云ふよううけたましい事があきらかにされた。水素分圧の影響は両触媒で同じ傾向である。コバルトカルボニル触媒によるとまことに範囲 $100-400 \text{ kg/cm}^2$ で全圧の影響（一酸化炭素水素 = 1:1 の場合）がみられないと思われる。一方ユハルトカルボニル触媒では 200 kg/cm^2 (110°C) で反応が最もはやすい事が見出された。反応に対する一酸化炭素分圧の影響はこの他1-オレフインから生成するアルテヒドの分子直鎖比に影響有ることが知られている。一酸化炭素分圧が大きい時に直鎖アルテヒドの生成が多く、逆の場合には分子枝成分の多いことかわかる。つづいて γ -ヒドロビレンのハイドロカルボニル化をユハルトカルボニルロジウムカルボニル触媒で行い、一酸化炭素分圧に付するアルテヒドの分子直鎖比に対する影響を比較してみるとこの場合ロジウムカルボニル触媒では反応は一酸化炭素分圧の影響を

お詫びで僅かしかうけた事か、特徴を述べられたり
 前報での考察ではコバルトカルボニル触媒を用いてオキソ反応
 を行う際オレフインの異性化に一酸化炭素分圧が如何に
 影響するかを知る必要とのべた。1-オクテンのオキソ反応に伴う
 异性化はコバルト触媒を用いると一酸化炭素分圧が低時は
 著しく增加する事を示した。この面でロジウム触媒はコバルト
 触媒に比べて一酸化炭素分圧の影響をうけにくく
 以上の諸結果は一致して次の事を推論せしめる。コバルトカル
 ボニルは一酸化炭素分圧に反応するトヨカルボニル種とテトラカルボニル種
 の間に容易に平衡があることを、ロジウムカルボニルではこの様な
 ことがなく、一酸化炭素分圧のため範囲が一定の型おそらく
 トヨカルボニル種となることである。この事が反応全般に対する
 一酸化炭素分圧の影響か、コバルトカルボニルにこうへんする理由
 となるであろう。

I. 緒言

オキソ反応機構研究の初期に Natta ⁽¹⁾ はシクロヘキサンを
 コバルトカルボニル触媒でハドロカルボニ化する実験が興味ある
 ことを見出したり。反応の活性には一酸化炭素分圧と一定とすると
 水素分圧が増すにつれて活性となり水素分圧が一定の場合には
 一酸化炭素分圧 10^{10} kg/cm^2 附近で反応速度の極大があり
 これが一酸化炭素分圧が増すにつれ反応はおさまる
 のを Martin ⁽²⁾ はハドロカルボニ化反応の初速度が水素分圧
 に比例し、一酸化炭素分圧に反応速度に比例することを確かめた。
 これらの結果は多くの化学者のうち入れた所により反応機構
 の進歩に障るの常によく考慮される。Natta はつづけ
 反応の活性を上げる一酸化炭素圧力範囲はコバルトトヨカルボニル
 とコバルトテトラカルボニルからなるの濃度で表わしえる所によると
 指摘している。のちに Berry ⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ がオキソ反応に含有する
 テトラカルボニル種の触媒活性について考慮して Heick

3) はアルキル および アシルコハルトカルボニルの研究からオキソ反応
構造を提出し $Hg(CO)_3$ ハイドロコハルトトリカルボニルを活性触媒
の型と考えている。この考え方との間に P. Pino 3) はトルエン
のハイドロカルボニル化反応における Pt テヒドロの 分子/直鎖比に
一酸化炭素分圧が影響する現象を説明するためにアルキル
コハルトテトラカルボニルとアルキルコハルトカルボニル間に一酸化
炭素分圧に依存する平衡を仮定した。
⁽¹¹⁾

L. Krich 3) のオキソ反応に対するオレフィン異性化のモデル実験を
見て $HgCl$ は異性化触媒か $Hg(CO)_3$ かを示唆すると
報告している⁽¹²⁾。また Marko 17) オキソ反応條件下では Al_2O_3
アルテヒドの選元が一酸化炭素分圧で影響を受けシロヘキサン
の反応速度に及ぼす一酸化炭素分圧の影響と共に以下の形の
曲線を示している事を指摘した。

この折は反応のはじめ、生成物の分子/直鎖比からオレフィン
異性化、アルテヒドの選元を夫々の研究者がコハルトカルボニル
触媒の型つまりトヨカルボニルカルボニルの問題に因縁
づけようとしている。

著者 3) は前報で單純オレフィンのオキソ反応をコハルトカルボニル
とロジウムカルボニルとの比較して（一酸化炭素：水素 = 1:1
合成ガスを使用）全く逆の反応條件で生成アルテヒドの
分子/直鎖比が触媒により著しいことなど、オキソ反応
におけるオレフィンの異性化にはコハルト触媒ではなく
ロジウムカルボニル触媒を用ひて和らめく力量の触媒
であることを明らかにしたが多量の異性化が認められた事で
のべた。そしてこの相違の原因をトヨカルボニル テトラカルボニル
間に平衡で解釈されたコハルトの場合とのよい類似性
から コハルト、ロジウム両カルボニル触媒の共通の考え方と
してトヨカルボニル種が微小な テトラカルボニル種への移行の問題
に帰属する事を提唱した。

カルボニル種（金属：一酸化炭素 = 1:3 も 1:4 も）の相異

を論じる爲には、(1) レンタムカルボニル、コハーリトカルボニルの触媒を用いたオキソ反応と、(2) 一酸化炭素分圧が反応に及ぼす影響と、(3) 反応速度と、(4) 反応率の影響を、(5) T₂ における反応條件中の触媒によるカルボニル量が反応率のレベルを捕えため、(6) ハイドロカルボニルの生成アレーティの分子直積比と、(7) 一酸化炭素分圧の影響をみるため、70°Cレンジで算出し、(8) 両触媒による一酸化炭素分圧が、ハイドロカルボニルアレーティの分子直積比に及ぼす支配的影響を比較した。

ハイドロカルボニル化と同時に、カルボニルの異性化による一酸化炭素分圧はどのように変化か、1-ブテンを用いて反応を中断する方法について研究した。

II. 结果与考察

1. シクロヘキサンのハイドロアルキル化速度に対する水素分圧-一酸化炭素 分圧の影響

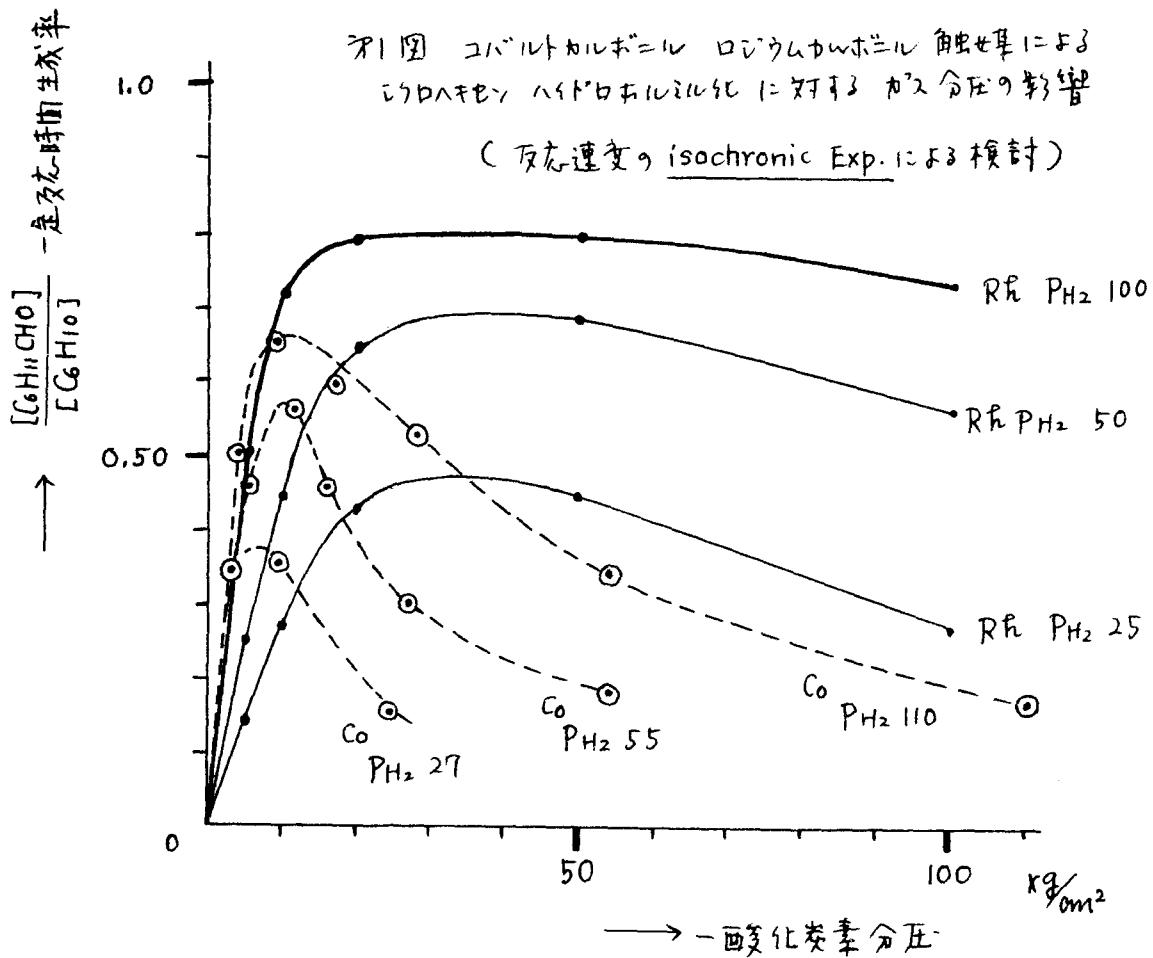
この bヘキサンのヘキソロホルミル化と ベンゼン触媒で行う際の
反応速度に対する水素分圧 一酸化炭素分圧の影響を調べた
実験法は Natta らと全く同じ *isochronic experiment*
等反応時間実験でこれは一定時間反応して生成するヒドロキシ
アルコールを反応のはじめの指標とするものである 反応次数が確め
られれば 連続恒温に換算することは可能である
得られた結果を第 1 表に示す これを ベンゼン触媒
触媒による Natta の結果と重ねて 図示したのが 第 1 図
である

Natta らが「コヘルトカーブ」=ル₂-得 T₂ 曲線とわかれわかれ
ロジウムカーブ」=ル₂-得 T₂ 曲線を比較するとロジウムカーブ=ル

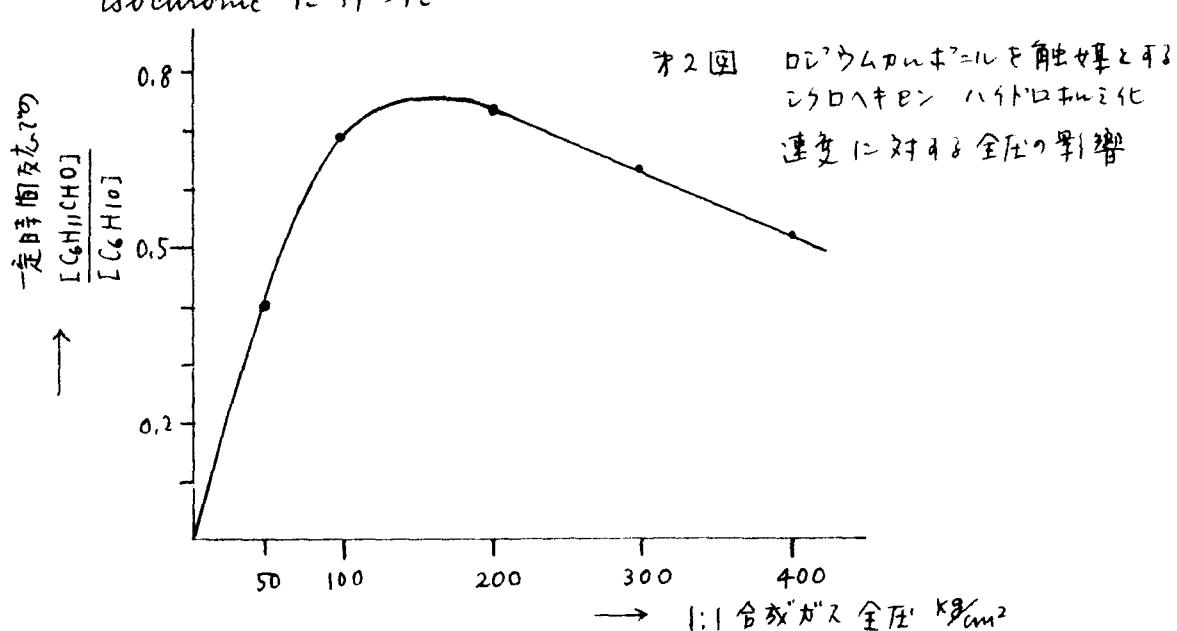
第1表 ロジウムカルボニル触媒を用いるシクロヘキサンの
ヘドロキル化率の低下に及ぼすガス分圧の影響

P_{CO}	P_{H_2}	100	50	25
150		48.3%	31.7	16.3
100		73.5	56.7	27.2
50		79.8	68.3	44.4
20		78.5	64.4	42.9
10		71.8	44.1	26.7
5		50.2	25.1	14.6

$\left\{ \begin{array}{l} P_{CO} \quad 100^{\circ}\text{C} \text{における一酸化炭素分圧 } \text{ kg/cm}^2 \\ P_{H_2} \quad 100^{\circ}\text{C} \text{における水素分圧 } \text{ kg/cm}^2 \end{array} \right.$
 表示は反応の $\frac{\text{ヘドロキル化率}}{\text{シクロヘキサン}} \%$



触媒 2.1は エハルト 1.1から一酸化炭素分圧の影響をうけない
 ことかわかる エハルトの場合 反応温度 10°の差は曲線の
 形をどうとかへない事が云われているので 第1回の両触媒
 による実験が エハルトは 110°, ロジウム 2.1は 100°であります
 差をへてゐると思われる 従来オキソ反応で 金糸玉條件
 とされ 反応構造の議論に必ず用いられた事実 — 反応
 速度が 一酸化炭素分圧に逆比例する — は ロジウムかんぶ二ル
 触媒のオキソ反応では成立しない オキソ反応構造の
 中で 一酸化炭素の反応抑制的影響のあらはれを過程は
 不可欠でありますから あちらかにされたに しかし ロジウムかんぶ二ル
 触媒でも 程度以上 一酸化炭素分圧が大きくなると 一酸化炭素
 の反応抑制的影響がみられることは 反応構造のところに
 理由があるかもしれません ある ロジウムは エハルトと異り
 一酸化炭素分圧 10 kg/cm^2 附近で 反応速度が最大になります
 これは 一酸化炭素分圧にトリカルボニル種が変りにくくなると
 考えられます 水素分圧が大きくなると $\xrightarrow{(1)(2)}$ 反応速度が増大
 する事実は ロジウム, エハルト 両触媒で共通にみられます
 一酸化炭素: 水素 = 1:1 合成ガスを用いて ロジウムかんぶ二ル
 触媒で シロヘキサンの ハドロカルボニル化を行ひ 全圧と反応
 速度と検討した結果を 第2回に示す この実験の
 isochronic は 行った



コバルトカルボニル²は広範囲 $100 - 400 \text{ kg/cm}^2$ で活性化反応
速度が全圧に比例しないことから、この場合の活性度はアルミニウム触媒の
場合 $100 - 200 \text{ kg/cm}^2$ で反応が遅くなるが、これより低圧
 20 kg/cm^2 になると現象は興味深い。

2. C_6H_6 から生成するアルテヒドの分子直鎖比とオキソ反応時 の一酸化炭素分圧

1-オレインのヘキソカルボニル化で生成するアルテヒドの分子直鎖比
に及ぼす一酸化炭素分圧の影響をコバルトカルボニル、ロジウム
カルボニルを触媒とする C_6H_6 のヘキソカルボニル化にて
検討した結果を表 1-8-1 表

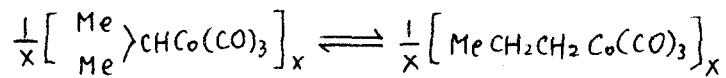
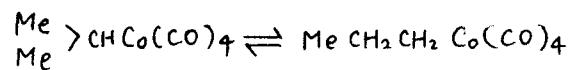
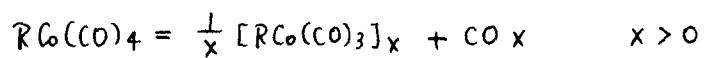
表 1-8-1 C_6H_6 のヘキソカルボニル化に対する一酸化炭素の影響

触媒	$P_{\text{CO}} \text{ kg/cm}^2, 110^\circ$	アルテヒド收率 %	アルテヒド分子直鎖比
コバルトカルボニル	100	78.2	0.229
"	30	75.7	0.26
"	10	75.9	0.335
ロジウムカルボニル	100	87.8	0.89
"	30	87.6	0.84
"	10	83.8	0.80

P_{H_2} 一定 $100 \text{ kg/cm}^2, 110^\circ$

コバルトカルボニルを触媒とすると低の一酸化炭素分圧⁽⁷⁾では生成
アルテヒドの分子直鎖比は大きくなる。P. Pino の結果と
傾向的に一致している。彼等の結果中一酸化炭素分圧
 10 kg/cm^2 以下の反応條件は我々の実験では触媒の分解を
伴うアルテヒド生成率が低く反応結果の評価に充分とは
認められなかつた。ロジウムカルボニルでは一酸化炭素分圧
によらず分子直鎖比の変化はコバルトカルボニル触媒の場合
より少ないとされることはコバルト逆に一酸化炭素分圧が

分子量は従々僅かではあるが直鎖比が分子量に比例して認められる。P. Pino はコバルトカルボニルでえらかれた実験結果を Heck のオキソ反応機構を利用して説明した。一方酸化炭素分圧にありアルキルコバルトカルボニルとアルキルコバルトテトラカルボニルの平衡が支配的である。空間的要束の大さいテトラカルボニル種ではアルキル基が直鎖である方が立体障害が少なく空間的要束の小さいトリカルボニル種では分校アルキル基が存在しやすい事を併記している。



ロジウムカルボニル触媒によるオキソ反応は分子量/直鎖比のみで第一酸化炭素分圧の影響をうけにくいがこれはジクロヘキサンでの反応速度について得られた結果と一致して居る普通の理由つまり第一酸化炭素分圧でカルボニル種があり変らず一定の型トリカルボニル種である範囲でコバルトカルボニルより着いていためと考えられる。分子量/直鎖比については僅かではあるがコバルトと逆の一酸化炭素分圧が認められる原因は今後の研究であるとするに至る。

3. オキソ反応時の第一酸化炭素分圧とフタレンの異性化

前報で 1-フタレンのコバルトカルボニルによるハイドロカルボニル化反応を中断して未反応フタレンの構造をしらべると殆ど異性化しかおこなわれない。ロジウムを同じ反応條件でしらべるとやはりの量が 2-フタレンに異性化してゐることである。1-フタレンはオキソ反応でオレフィン異性化は第一酸化炭素分圧によって多少が知られてゐる。このユハルトカルボニル、ロジウムカルボニル触媒を用いて前者同じオレフィン転化率で反応を中断しオレフィンの異性化を追求して結果を表す。

第3表 アルテヒト生成率 25% 水準での ブテンの異性化
(茎葉 純モードブテン)

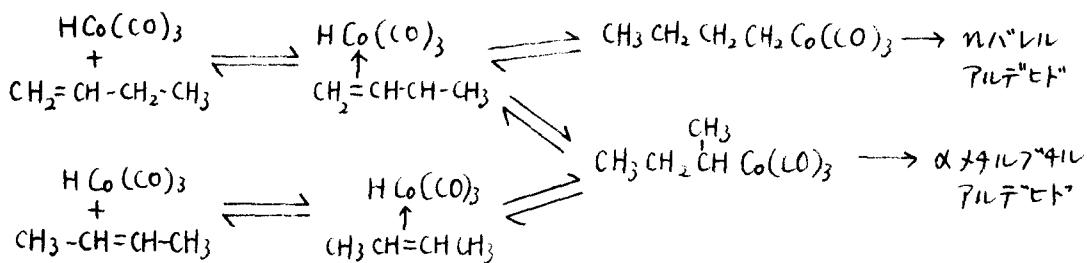
触媒	CO 30分 ^(25°)	アルデヒド收率	1-	3号 ジス-2-	7号 ジス-2-	類似 トランス-2-
コバルト酸ナトリウム	100 kg/m ³	25.0 %	99.8 %	—	—	—
"	20	27.4	81.7	8.5 %	9.8 %	
"	10	23.5	73.9	12.4	13.7	
リチウムアルミニウム	100	28.1	90.1	2.1	5.8	
"	20	23.3	64.0	13.9	22.0	

H₂ 3.7 P F₂ 100 kg/cm² (25°)

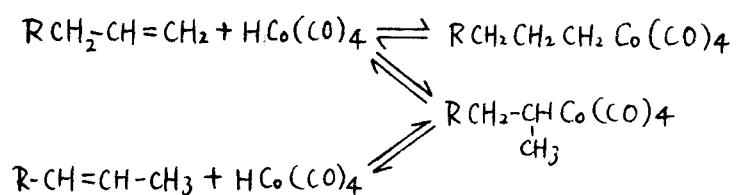
題材4 1-ブテン中に1>2-ブテンを分析法で見つけよ

この結果の解釈たるところニカルのコペルトカルボニル触媒のオキソ反応に関する考え方、遷移論にかんする Natta の指摘、生成アミドトの分子量/直鎖比 1:2:2 の Pino の説明と共通の理由に求めることとする。Hecke は反応機構の論議に於てオレフィン異性化の本当の触媒は $HCo(CO)_3$ ハイドロコバルトトリカルボニル $\text{Co}(\text{CO})_3\text{H}$ として述べてゐるが、実験事実はかなり直接的なものであつて、著者の実験結果はしかしながら Hecke の反応機構をよく説明することとなるまでの二段階に分けてこれを掲げて考へてみる。彼の理論の要旨は、オレフィンの錯体と見られる中間コンプレンクスか、オレフィン異性化の中間体であるとするのを魅力的である。

(4) Heck 反応によるオレフィン異性化 (ナフテンの例)



一方ハイドロコハルトテトラカルボニル $Hg(CO)_4$ でオレフィンの異性化を説明するには下図の経路が考えられる



シカレオキソ反応中に異性化してオレフィンか普通見出されないと
 云う結果は 2-オレファンからの直鎖アルデヒド生成機構を考えあわせ
 プルキルコハルトテトラカルボニル (Heck によれば "トリカルボニル")
 からオレファンを中间に遮離することなく 異性体プルキルコハルト
 カルボニル 12 つすこいか必要で その構造としては Heck のハイドロ
 コハルトトライカルボニル説が理解する方か合理的である
 (8)
 これは関し Karapinka ちは室温で $Hg(CO)_4$ とペニテンの反応を行
 いオレファン異性化は一酸化炭素気流下でより多く室素
 気流中で著しいことをあらかじめ述べる 第 3 表の結果は
 より直率的にコハルトカルボニル触媒反応で一酸化炭素分圧の
 2% の場合には異性化が少く低の一酸化炭素分圧下でオレフィン
 異性化が増加することを直接実証したので意義があり
 Heck の説を裏付けるのである ロジウムは一酸化炭素分圧の
 2% の時に既にコハルトにくらべ顕著なオレフィン異性化が
 みられるが低一酸化炭素分圧でより大玉の異性化率が示され
 て シカレ コハルトとロジウムを比較するより一酸化炭素分圧が
 異性化率に及ぼす影響はユハルトの方が大きいとみるべきである
 たゞ 反応速度や生成アルデヒドの純度/直鎖比とはこれより異性化
 の度では ロジウムに介入せず 显著に一酸化炭素分圧の影響
 のみられる事は注目に価する

ところ フテンの異性化の三項目に対する一酸化炭素分圧の影響をコハルトカルボニル、ロジウムカルボニル両触媒用いて比較研究しつづけの場合¹²⁾ エベントに就ては一酸化炭素分圧の影響がよく現われ ロジウムカルボニル触媒では二種^{12) 3)}によるとのこととあります。すなはち

コハルトカルボニル触媒の場合一酸化炭素分圧の影響はトカルボニル種とテトラカルボニル種の平衡が一酸化炭素分圧により支配されることより上に立つて理解される。ロジウムカルボニルでは一酸化炭素分圧にかかわらず広範囲に一定の型トカルボニル種が安定型として存在することを假定するとこれまでの実験事実がうまく説明できる。これと同時にロジウムカルボニル触媒では或程度一酸化炭素分圧の反応に対する影響があるものと反応機構考察上折込されねばならない。

次報²⁾オキソ反応に関するロジウムカルボニルを研究してい

III. 実験の部

1. 実験材料

1-1 触媒 1-2 オレフィン 1-3 溶媒 1-4 P_2O_5 以上は第1報
実験の部とおり

シクロヘキサンは市販品を再溜 bp 82-3° 加入後2トマラ¹³⁾純度
99.5%

2. 実験方法

2-1 一般事項 第1報と原則的にはおなじで、すなはち一酸化炭素分圧を一定にして反応するため反応用オートクレーブに触媒、オレフィンおよび溶媒を入れて目的反応温度で必要とする各分圧と室温に換算して各ガスを分子圧入し、これに2割の合成ガス（水素：一酸化炭素 = 1:1）を入す。500 mlのオートクレーブと導管を連結しておき、反応用オートクレーブを加熱して行う。また温度圧力固体曲線（反応しない場合）と並んである室温の4-5気圧の二酸化炭素ガスを用ひ、1:1合成

ガスを補給しながらトーチを擲弾曲線にのせる、反応温度 \pm 2°

加熱を行なふ目的は反応を中断又は完結する

2-2 シロヘキサンのロジウム触媒によるオキシ反応速度に対する

一酸化炭素および水蒸気圧の影響

條件	触媒量(金属換算)及反応温度 時間	溶媒
コバルトカルボニル	210 g/50 ml	100° 44 ヘンゼン
参考 コバルトカルボニル	230 mg/50 ml	110° 68 分 トルエン

2-3 70°Cのコバルトカルボニルロジウム触媒による

八重山化12時間による一酸化炭素圧の影響

條件	触媒量(金属換算) 反応温度
コバルトカルボニル	50 mg/50 ml 110°
ロジウムカルボニル	750 g/50 ml 110°

2-4 70°Cのオキシ反応中12時間による異性化に対する一酸化炭素圧の

影響

條件	触媒量(金属換算) 反応温度
コバルトカルボニル	50 mg/50 ml 120°
ロジウムカルボニル	226 g/50 ml 120°

3. 分析法

第1章と同様

1. G. Natta, R. Ercoli *Chim. e Ind.* [Milan] 34 503 [1952]
G. Natta, P. Ercoli, S. Gastellano, P. H. Barbieri *J. Am. Chem. Soc.* 76 4049 [1954]
2. A. R. Martin *Chem. & Ind.* [London] [1954] 1536
3. 竹内, 藤井, 岩井, 村田, 加藤 *Ind.* 63 960 [1960]
4. R. F. Heck, D. S. Breslow *J. Am. Chem. Soc.* 82 4438 [1960]
5. 田羽, 山口 *触媒* 3 (3) 264 [1961]
6. J. Berty, E. Orlay, L. Márkó *Chem. Techn.* 9 283 [1957]
7. Primo, F. Piacenti, P. P. Neggiani *Chem. & Ind. (London)* 1900 [1961]
8. G. L. Kanapinka, M. Orchini *J. Org. Chem.* 26 4187 [1961]
9. R. Ercoli, F. Barbieri-Hermite *Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.* XVI 249 [1954]
10. A. I. M. Keulmans, A. Kwanten, T. van Barvel *Rec. Trav. Chim.* 67 298 [1948]
11. L. Kirch, M. Orchini *J. Am. Chem. Soc.* 81 3597 [1959]
12. L. Marks *Proc. Chem. Soc.* 67 [1962]

オキソ反応の研究 第3報

* オキソ反応に関与する ロジウムカルボニル

摘要 ロジウムカルボニルは コバルトカルボニルと同様に オキソ反応の触媒になりうるが 両者 HF へドロカルボニル化で生成する アルテヒドの α/β 直鎖比 反応速度と オレフィンの構造の関係 ハイドロカルボニル化に伴う オレフィンの異性化への触媒能力 さらに オキソ反応全般に及ぼす 一酸化炭素分圧の影響などとの面で 显著な相違を示すこと を示す。第2報で 実験的にあらかじめ LT₂ が 其の理由を ハイドロカルボニル化に関与する コバルト及び ロジウムカルボニルの 型のちがいに求めると 上記実験事実が 工合よく説明される。本報では LT₂ に全くあらかじめない ロジウムカルボニルに就く オキソ反応の 理解に必要と考えられる性質の研究を行った。 あらかじめ LT₂ 事を記すと： ロジウムカルボニルは オキソ反応 低下する ロジウムカルボニルの型を示す。 ロジウムカルボニル触媒の オキソ反応には $HCo(CO)_4$ の半に強い酸性と 選元力と 平均カルボニル種は 関与せず LT₂ がつづく コバルトカルボニル触媒で あらかじめ LT₂ 3級アミンの反応阻害が全く認められず 文献に記載される 4種の ロジウムカルボニル 及び ハイドロカルボニル中 生成が確められたのは $[Rh(CO)_3]_n$, $Rh_6(CO)_{16}$ 両者だけ。 $[Rh(CO)_4]_2$ と $HRh(CO)_4$ は 文献未記載を含め 合成の試みは なされも 目的物と見えず これより LT₂ 軽告される。 コバルトカルボニルと ロジウムカルボニルの 形式的対応 自体にも 検討を要す。

* 本研究の一部を 有機金属化合物討論会(名古屋
1963年10月) 2nd 番表 LT₂⁽²⁶⁾

I 緒言

ロジウムカルボニルがコバルトカルボニルと同様にオキソ反応のよい触媒による事実と両金属カルボニルの二重性⁽¹⁾に知られる⁽²⁾とされいつて対應を結びつけ考えるのは無理からぬ事である。實際 ロジウムとオキソ反応の触媒とする特許の説明には反応液中にコバルトカルボニルと同様の性質のロジウムカルボニルの存在を述べているのであり 又 Bird の解説の中で両金属共⁽³⁾にハドロカルボニル化⁽⁴⁾とよばれ以上似た触媒作用を持つことは当然であるとしている。第1報⁽⁵⁾によれば C₃-C₆の單純オレフィンとコバルトカルボニル ロジウムカルボニル両触媒によるハドロカルボニル化結果を大體に比較研究して生成アルテヒドの分子/直鎖比、ハドロカルボニル化反応に伴うオレフィンの異性化にオレフィン 2-オレフィンとの反応速度の差⁽⁶⁾などの知見からロジウムはハドロカルボニル化反応に隣接したカルボニルの型の働くことと假定すると實驗事実が都合よく説明できる事と報告した。第2報⁽⁷⁾ではロジウムカルボニルと触媒にしてシクロヘキサンのハドロカルボニル化を行い 反応速度に対する一酸化炭素分圧 水素分圧の影響を調べてこれとコバルトカルボニル触媒との結果と比較して上記には比較してロジウムカルボニル触媒によるとオキソ反応は一酸化炭素分圧の影響を甚だしきにいく事と示して 又 2-オレフィンのコバルトカルボニルによるとハドロカルボニル化の場合に一酸化炭素分圧が生成アルテヒドの分子/直鎖比に強い影響を及ぼす現象がロジウムカルボニルでは影響は僅かである。以上結果よりロジウムカルボニルは普通のオキソ反応の様に高い一酸化炭素分圧の下⁽⁸⁾でトヨカルボニルの型ととるに假定するに従ふ 実驗事実の解釈上工合する事と示してある。コバルトカルボニルは一酸化炭素分圧によるとヨカルボニル種

とテトラカルボニル種の間に容易に到達した平衡関係の
 行程⁽⁴⁾⁽⁵⁾認めらるる。ユハウトヨシムロジウムの従来報告
 も⁽²⁾カルボニル、ハイドロカルボニルはオーバー表に示され
 たが、それ以下の形式的対応を示してゐる。

オーバー表 文献記載のコバルト及びロジウムカルボニル

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	orange red	mp. 51°	$[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$	orange	mp. 76°
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	black	dec. 60	$[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$	red	sublimes.
			$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	black	dec. ca 200°
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	yellow	mp. -26°	$\text{HRh}(\text{CO})_4$	yellow	mp. $-12--10^\circ$

最近X線による分子構造の決定が進んだ結果金属カルボニルの分野での直接本報告と関連のある事実からあらかじめこれに従来 鉄 ルテニウム オスミウムの形式的対応によう理解され
 て、T2 エネカルボニル種 ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) は実際はルテニウムや
 オスミウムでは3核のテトラカルボニル $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$ と
 しることと判明し First Transition Series の金属カルボニル
 とこれに対する Second, Third の夫とか形式的類似性を示すことが⁽⁶⁾ 瞳門視されてゐる。二つに就いて更に
 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$ と $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ は構造上異なことが予想され
 て、コバルトがみられる構かけカルボニル $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ がロジウム
 にはT3とされてゐるがそれより以前にオーバー表の化合物
 の形式的対応自体を問題とすることが必要であるため
 これら4種のロジウムカルボニルを合成してその性質と
 オキソ反応條件下の挙動をしらべると共に他の反応中 126°
 ハイドロカルボニルと同様圧力、温度條件下のロジウムカルボニル
 の形態を追究することにした。
 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ⁽⁷⁾ は二核子⁽⁸⁾ $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ とT2物質との間に
 一致化率を各分析値から判別は不可能であるがX線
 によれば構造が確められ、金属カルボニル 分野での新しい

概念が導入された この構造からも ロジウムカルボニル
化合物の複雑さが理解されるか ロジウムカルボニル類
の構造を論じることは 本報の目的ではない コバルト
カルボニルは 昔の研究により 構造や性質がかなりよく
研究されているが それにかかるうらす オキソ反応の構造は
いまだ決定的になりかなく 實験的状態での金属カルボニル
研究の至難と思われる

(9)(25)

コバルトカルボニル触媒は オキソ反応条件下で一部 $\text{Hg}(\text{CO})_4$
の形で存在し $\text{Hg}(\text{CO})_4$ は 強い酸性を示すことが知られ
る⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 事実このため オキソ反応は 3級アミンの存在で
⁽¹²⁾⁽¹³⁾ 着しい反応阻害の起こる事を著者らは既に報告して
いる ロジウムカルボニルによるオキソ反応で 同様に酸性の
カルボニル種が存在するか否かを調べた後 コバルトと同じ
方法で 3級アミンの 反応阻害をみて 反応条件下で
平衡的に僅か⁽²⁶⁾ 酸性カルボニル化合物が存在すれば
これはアミンと結合して 平衡は結局 カルボニルが存在する
カルボニルアミオン に対する結果を生じる筈⁽²⁷⁾ コバルトカルボニル
は 事実 アミンにより 阻害された オキソ反応⁽²⁸⁾ は カルボニル
は 3% 完全に $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ の形に⁽²⁹⁾ 進む

[II] 結果と考察

1. オキソ反応条件下及びオキソ反応中の ロジウム:一酸化炭素比
ロジウムカルボニル溶液の分析法と検討の結果 通常溶液
中の コバルトカルボニル結合一酸化炭素の分析⁽²⁶⁾ は 使用された
ヨードヒドリジン溶液による分解法によると ロジウムトリ
カルボニル溶液は 結合一酸化炭素計算値の約 80% しか
与えておらず 判明したが、カルボニル溶液を 高温下
封管中に封入し これを 200°C に加熱して 真空熱分解
する方法により 計算量の一酸化炭素が得られた事と
確かめた。この方法は 反応液の分析に用ひる事が出来た。

ロジウムトリカルボニル 溶液をオキソ反応と同じ温度圧力條件で合成ガス²⁾処理した試料につき本法でロジウムカルボニル化率比¹⁾ 1; 3.03, 3.05 が得られたことはロジウムカルボニル反応條件²⁾の Rh:CO = 1:3 のトリカルボニル種の推定²⁾を支持するものである。同じ結果は 1-ヘキサンのハイドロカルボニル化中に取去したオキソ反応液²⁾確められた。この点はロジウムカルボニルはオキソ反応に隣接してトリカルボニルとし、錆色を呈する事で判明したのは極めて興味深い。

コバルトカルボニル³⁾下 反応中に Co:CO = 1:3.5 と⁴⁾ 2~3

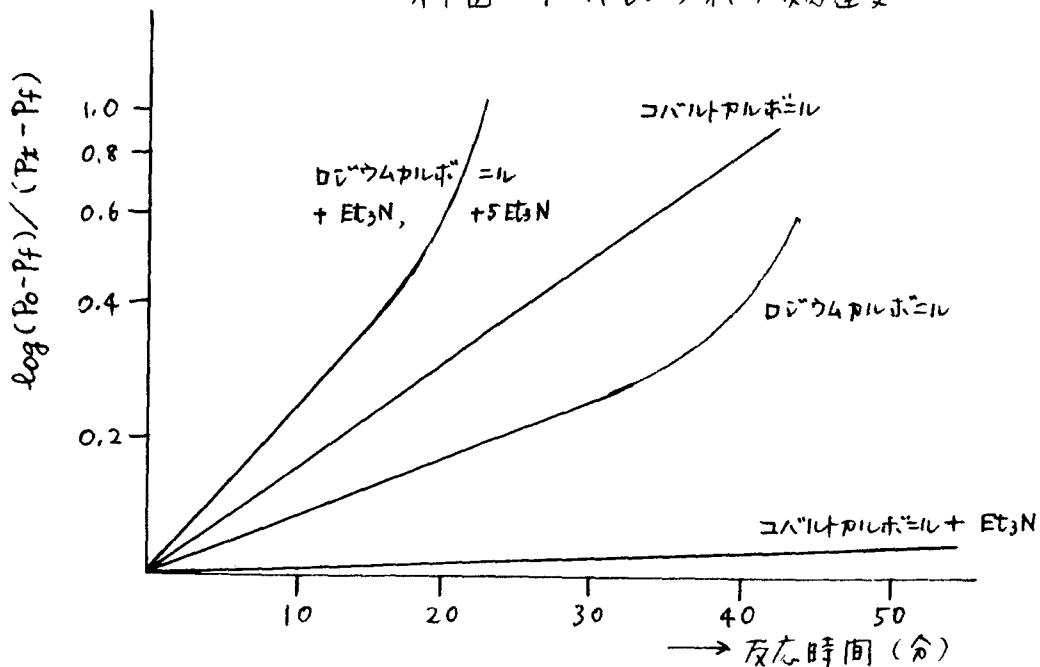
事から⁵⁾ 3~3.5 と報告の一一致した結果²⁾である。

Heck のトリカルボニル触媒説が計らずかロジウムで裏付けられた事例⁶⁾第 1 報²⁾の假定は²⁾これに確められた。

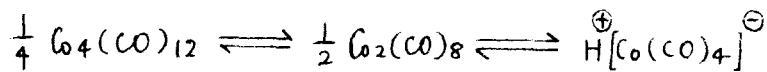
2. オキソ反応速度に及ぼすトリエチルアミン添加の影響

反応中¹²⁾酸性のハイドロカルボニルが存在しないか否かを判定する為オキソ反応に及ぼす塩基による阻害とコバルトカルボニル³⁾、ロジウムカルボニル²⁾兩触媒²⁾比較して第 1 図に 1-ヘキサンのオキソ反応に於けるトリエチルアミン添加の影響を示す。

第 1 図 1-ヘキサンのオキソ反応速度



コバルトカルボニル触媒でのハドロカルボニル化に対する
この遅い報告⁽¹²⁾⁽¹³⁾通りトリエチルアルミニウム反応を著しく
阻害した。この場合は添加したコバルトカルボニルは子午線
平面の $[Co(CO)_4]^\ominus$ の形で存在するが、入るとカルボニル
が大部分 $[Co(CO)_4]^\oplus$ に変化する。オキソ反応條件下では下式の
平衡の進行するためである。



ロジウムカルボニルは5倍量のトリエチルアルミニウムの存在下で全く
阻害を行わずかにあらかじめ反応促進がみられる。反応が
阻害されない事は $HCo(CO)_4$ の半導体性と半導体ホ
ーム酸化物の反応條件下で全く進行しない事を示すのである
。この事から $HCo(CO)_4$ の半導体性のカルボニルがオキソ反応
に必要であることがわかる。コバルト触媒でのハドロカルボニル化
を行なう限り $HCo(CO)_4$ の生成を防ぐには点半導体の"従来
 $HCo(CO)_4$ の不要であることを実証するうえ無理ないこと
である。Heckが提案したハドロコバルトトリカルボニル
" $HCo(CO)_3$ " は実在すれば電子配置が 1° ロトンと
されておりとの $[Co(CO)_3]^\oplus$ の安定性が期待される。従って
酸性を示さないと予想される。

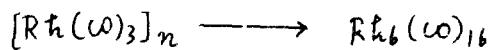
反応促進の理由はよくわからぬが、コバルトカルボニルの
場合に各種のアレーンのハドロカルボニル化反応では溶媒
による反応速度の差が大きくなる⁽¹⁷⁾ 又ビリジン等
有機塩基が反応促進作用を示す実験事実など併せて
考える時、オキソ反応は律則としてルイス塩基により
反応促進されるが、コバルト触媒の場合には或程度
以上述べた塩基を入れると $[Co(CO)_4]^\ominus$ を安定化して逆に
反応を阻害してしまうと理解される。

* $[Co(CO)_4]^\ominus$ は 711°C と等電子数の (36°) で
あるが $[Co(CO)_3]^\oplus$ は 34° の安定性が示されている。

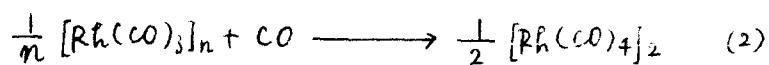
3. ロジウムカルボニル化合物の合成と反応

Lagally の方法などによれば $[Rh(CO)_3]_n$, $Rh_6(CO)_{16}$ は赤外吸収スペクトル, ロジウムおよび一酸化炭素分析値による同定されるとか、あるいは二種子の報告で反応触媒として使用される。また $[Rh(CO)_3]_n$ はオキソ反応によって触媒活性を失すに特徴 $Rh_6(CO)_{16}$ はこのまゝ形では触媒活性は認められない。

$[Rh(CO)_3]_n$ 溶液は條件によってオキソ反応によって $Rh_6(CO)_{16}$ を与えます。室温で以下の反応が認められる。



$[Rh(CO)_4]_2$ は文献⁽⁸⁾を追試してみると少し生成を認めずことから出来た可能性がある。ロジウムカルボニルの合成と試みた。

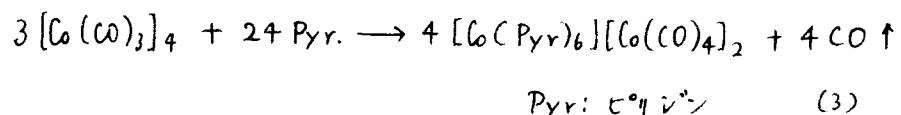


反応は次第に温度をあげて $150^{\circ}C$, 一酸化炭素圧 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ に到達する。全く入射吸収なし $[Rh(CO)_3]_n$ は二種類(1)定量的(2) $Rh_6(CO)_{16}$ は量より多い。経験的赤外吸収スペクトル ロジウムの分析値に同定される。

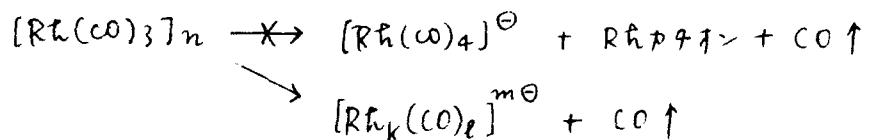
同様の現象はオキソ反応の條件によって認められ $[Rh(CO)_3]_n$ の n -ヘキサン溶液(約 $0.6\text{g}/\text{dl}$)をオートクレーブ中で合成すると(一酸化炭素:水素 = 1:1) $100^{\circ}C$ $200\text{kg}/\text{cm}^2$ で 1 時間反応して pH 80% の $Rh_6(CO)_{16}$ は量より多くなる。此の溶液の赤外吸収スペクトルは反応前後で定性的な変化はみられない。

ロジウムカルボニルの合成条件は高い一酸化炭素圧下で一酸化炭素とよく多くの含むアルカリ土類 $Rh_6(CO)_{16}$ は量より多くなる。

はこれ迄知らぬるい現象である この様子を知見から
 の我々が⁸⁾追試でニコムリル酸⁽⁸⁾と $\text{Lagally}\text{ I=Fe}_3$
 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$ の合成法⁹⁾ 200°C 2のカルボニル化反応¹⁰⁾ある矣
 是問題となる $\text{HRh}(\text{CO})_4$ も文献¹¹⁾か¹²⁾追試¹³⁾確認¹⁴⁾する
 の¹⁵⁾トリカルボニルからの合成の可能性を検討した エベル
 の場合 I=Fe¹⁶⁾ トリカルボニルと塩基のいわゆる不均化反応
 Disproportionation Reaction I=Fe¹⁷⁾ 反応(3)か¹⁸⁾おこり
 トキカルボニル¹⁹⁾ トリカルボニルアミン²⁰⁾ $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ の合成²¹⁾と
 これが²²⁾知らぬる²³⁾



この方法を用いて ロジウムトリカルボニルアミン $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^\ominus$ の合成²⁴⁾
 をニコムリル酸²⁵⁾ ロジウムトリカルボニル²⁶⁾ は室温窒素気流中²⁷⁾
 CO²⁸⁾と重みやかに²⁹⁾反応し³⁰⁾濃赤色の溶液³¹⁾とえ
 Ni-オレトエтанスローリン 錆色カチオン³²⁾カルボニルを含むたる褐色の溶液
 が得られる³³⁾ あまにカルボニルアミンの生成³⁴⁾が定性的
 に確められるか³⁵⁾ ピリジン溶液の赤外吸収スペクトル³⁶⁾は
 3台と同一強度の CO 伸縮振動吸収³⁷⁾ 2本みられるか³⁸⁾
 ($1988, 1816 \text{cm}^{-1}$) 中性³⁹⁾カルボニルアミンの場合の典型的
 の⁴⁰⁾である⁴¹⁾ 二重子⁴²⁾は正四面体構造のトリカルボニル種
 $\text{Ni}(\text{CO})_4, [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus, [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ など⁴³⁾の CO 伸縮振動
 には⁴⁴⁾吸収⁴⁵⁾は1本⁴⁶⁾ある⁴⁷⁾ ロジウムトリカルボニルと
 ピリジンから生成するカルボニルアミン⁴⁸⁾は $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^\ominus$ と⁴⁹⁾
 予想カルボニルアミン⁵⁰⁾と見られる



ヒリレンの反応液から得られるものと同じ "Ni-オルトフェナンスロリン
塩は別に 塩化ロジウムとアンモニア水を高压一酸化炭素で
アルコール化して反応液から得られる しかし赤外吸収
スペクトル以外の検討がまだ不充分である" 別の機会に
報告した⁽¹⁾ カバール塩とアンモニア水と共に高压一酸化
炭素でアルコール化すると $[Co(CO)_4]^{+}$ のえらかることは既に
⁽²¹⁾ Reppe の報告にあらわす

以上の件は 第1表のロジウムカルボニル中 $[Rh(CO)_4]_2$ と
 $Rh(CO)_4$ つまり $Rh:CO = 1:4$ と云々 テトラカルボニル種を含成
するこゝろみに追試を含めいつれど 目的物を与えてつかつた
勿論ニホン⁽²⁾の結果で ロジウムテトラカルボニルの存在の有無
を否定する事は出来ないが カクモヌヤウ記載の事実には疑わ
しい 以上が事実は 2212の件に オキソ反応條件で

$Rh:CO = 1:3$ のトリカルボニル種として存在する事実と併せ
考えることより 必要である トリカルボニルか ロジウム触媒⁽²⁾
か ハドロカルボニル化反応中のカルボニルの型である事⁽¹⁾
オキソ反応機構を考慮する上に重要と思われる

ユーレカルボニル触媒⁽²⁾の ハドロカルボニル化⁽²⁾は 反応中の
カルボニル種は 実験的に $Co:CO = 1:3.5$ とされ⁽²⁾
この事実は古くからオキソ反応機構の議論に用いられて
おり 反応は トリカルボニル種が活性であることが示唆⁽¹⁵⁾⁽²²⁾⁽²³⁾
されており Heck⁽¹⁵⁾は $PtCl_6$, $PtCl_4$ ユーレカルボニルを
研究の結果 想像上のカルボニル⁽²⁾である " $HCo(CO)_3$ " を
本章のオキソ反応触媒として 結論しているが ユーレカルボニル
テトラカルボニルの 遺伝子 $Pt^{+2}Cl_4$ と ユーレカルボニル⁽²⁾
を生成する障⁽²⁾ 水素⁽²⁾だけが 常温⁽²⁾で行なう一酸化炭素
と水素⁽²⁾のみで⁽²⁾ 遺伝子が おこる事実⁽²⁾から $HCo(CO)_3$
を否定して⁽²⁾ 事⁽²⁾は 問題がある ユーレカルボニル触媒
のオキソ反応⁽²⁾ トリカルボニルか 倍カリ⁽²⁾を直接証明
は まじか⁽²⁾ が 前述した⁽²⁾ 反応中の $Co:CO = 1:3.5$

* カルボニル⁽²⁾にあたり カラオニ型 ロジウムは 全ロジウムの約
7%⁽²⁾ である 且⁽²⁾カルボニル⁽²⁾の生成を裏付ける事実である

さてさて云ふのは トリカルボニル $T_2^2 + 2^{\circ}I$ は 等しい ≈ 11
一方 オキソ反応條件 $2^{\circ}I$ は $Hg(CO)_4$ が生成する ≈ 11 (24)(16)
 $T_2^2 + \text{オレフイン} + \text{アセタリ} \rightarrow \text{アルコール} + Hg(CO)_4$ (25)
T₂ と $2^{\circ}I$ の報告では 2~3 以上 $Hg(CO)_4$ を含まない
オキソ反応機構は 充分 ≈ 11 Heck らの報告 $2^{\circ}I$ は
コハク酸カルボニル 鮎虫媒の T_2 め 壓理であるが Typen-2-
種か ハクトロカルボニル化反応の 鮎虫媒によるこの直線的
証明は 計らす。ロジウムカルボニル 研究の結果より
 $T_2 = 12 T_2^2$
カルボニル触媒 $2^{\circ}I$ は Typen-2- トリカルボニル 両者
か一酸化炭素分圧 $I = 84$ 連続的に変化して共に反応
に寄与すると假定するには 84 既一酸化炭素分圧で
みられる 反応速度の増大 生成物の分子/直鎖比の増加
オレフイン異性化率の増大 など諸現象は $\approx Hg(CO)_4$
 $Hg(CO)_3$ か共に ハクトロカルボニル化に寄与するとの假定で
成立する 説明され又ロジウムカルボニルの本報の手始めに
性質を併せ考えると $I = 12$ は カルボニル ロジウムを通じて
Typen-2- 、トリカルボニル が 反応理解の手がかりと
可る意味がある。

III. 実験の部

1. ロジウムかいす二重複の合意と反対

1-1 $[Rh(CO)_3]_n$ の合成 Lagally の方法による合成 LT:
 並水 $RhCl_3 \cdot 3.86 g$ (18.4 mM) を 車輪型 銅粉 $20 g$ と させ、
 混和し 内容 50 ml の ステンレス 製オートクレーブに入り一酸化炭素
 $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ を 压入し 70°C で 15 時間 加熱後 内容物を ゆるめ
 4 級 ベンゼンで “カルボニル” を 抽出 増圧濃縮して 赤色結晶
 $0.91 g$ (4.87 mM) を 得た。收率 26.5%

[Ph(CO)₃] の分析： 重金属加成物ニルニテニ 提案工場分析法

ニ満たす酸ガス気流中で熱分解する事により元素
分析用セミダム Dumas 装置中で 900°C 20分間熱分解
して下の結果を得た

ロジウム 分析値 55.37% 計算値 55.05%
一酸化炭素 分析値 44.65 計算値 44.94

1-2 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ の合成 $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ 2.50 g をカラス製試験管

に入り 50 mM オートクレーブ中に加え一酸化炭素 $415 \text{ kg}/\text{cm}^2$

200°C に 15 時間 加熱した 黒色結晶 2.25 g を得

一部蓋の裏に昇華して $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 收率 95%

ロジウム分析値 57.59% 計算値 57.94%

赤外吸収 ν_{CO} 1801 2020 2078 cm^{-1}

$[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ は炭化水素エーテル可溶であるが $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

は溶解せず不溶性である

1-3 $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ とビリジンの反応 $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ 0.5 g をガラス管

Schlenkrohr 中窒素気流下で 50°C で 10 ml の室温

反応させるとアスを発生して瞬間に濃赤色溶液を生じる

この溶液は $1\% [\text{Ni}(\text{o}-\text{phenanthroline})_3]^{2+}$ 水溶液を加え

3.4 手で振ると瞬時に褐色の溶液を生じる ビリジン溶液

このうち波長 $[\text{Ni}(\text{o}-\text{phen})_3]^{2+}$ 塩の赤外吸収スペクトルは

次の通り

ビリジン溶液 ν_{CO} 2044 (w) 1988 (vs) 1816 (vs) 1751 (w) cm^{-1}

$[\text{Ni}(\text{o}-\text{phen})_3]$ 塩 ν_{CO} 1965 (vs) 1813 (vs) cm^{-1}
(Nujol)

-4 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ のアンモニア水中でのカルボニル化 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

3.0 g (ロジウム含量 38%) に水 12 ml を加え 28% ア

モニア水 40 ml を加え 全体を内容 100 ml のステンレス製上下加温式

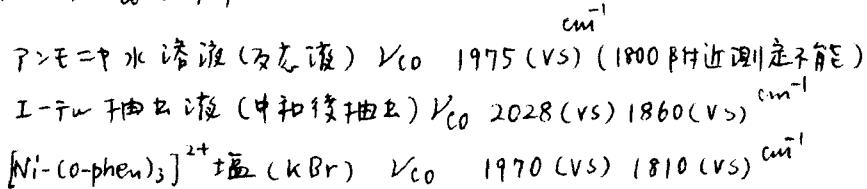
オートクレーブに入り一酸化炭素 $170 \text{ kg}/\text{cm}^2$ を注入し $75-80^{\circ}\text{C}$

で 20 時間 反応すると 約 $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ のアスが生成される

この反応生成物は 3% の固形物を含まず 暗褐色を呈す

取扱いは 下記の窒素気流中で行う この反応液は $[\text{Ni}(\text{o}-\text{phen})_3]^{2+}$

水溶液を加えると直時に褐色の沈殿を生じる。また
溶液を塩酸で中和してから CO_2 を発生しロジウムが生成
する $\text{I}-\text{Ph}$ の抽出で分子になると、二つの紫外吸收入射
光の ν_{CO} を示す。



2 オキソ反応條件下のロジウム対一酸化炭素結合比

2-1 実験方法 $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ のベンゼン溶液(ロジウム約 1g/l)
を上記装置(或るステンレス製オートクレーブ)に入れ、合流ガス(水素
:一酸化炭素 = 1:1) $200 \text{kg}/\text{cm}^2$ を圧入し 80° に 30 分間保ち、
TGA で加熱する(ただしオレフィンが存在すれば“反応か”
円滑に進行することはない)。その後結果からわかる(オートクレーブ
八角形内)を取出して、サンプルにつきロジウム及び一酸化炭素
を 2-2 にて従つて分析し次の結果を得た。

実験番号	ロジウム mg atom/10ml	一酸化炭素 mM/10ml	Rh:CO
1	0.114	0.347	1:3.03
2	0.100	0.305	1:3.05

2-2 分析方法

2-2-1 ロジウム サンプルベンゼン溶液 1ml を TGA 用試験
管にとり 10N NaOH 0.12ml と 30% H_2O_2 1ml を加え室温反応
ベンゼン層が透明になると酸化分解してロジウム化合物と陽
イオンにする。塩化第一鉄を加えて生じた赤色を光電式比色計
で $476 \text{ m}\mu$ の吸収度で比色を分析した。この方法で $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$
 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ は既に計算値に一致するロジウム含量がえられた。

2-2-2 結合一酸化炭素 サンプルベンゼン溶液 10ml を内容
約 80 ml の封管に入れ -80° に凍結し水銀浴で -50°
で排気し大気封する。この時の操作は空氣貯流中で
おこなう。この封管を 200°C で 16 時間熱分解してから再び

津結し発生ガスを Toepler ポンプで \times て化水分析及び
ガスクロマトグラフで分析する。純ベンゼン 10 ml を 2-1
のオキシ化条件にて解する場合この方法で 0.30 ml のガス
(一酸化炭素と水素の合計)が観測される。これを空値
とい実測値から減じる。16 時間で解后無色となるた
ムゼン層にロジウムが存在せず又生じたロジウム金鏡を
けたりと 2. 赤外吸収をみる。金属カルボニルの ν_{CO} は
全くみとめられず。この溶解条件のカーブの根柢は
次に示す $[Rh(CO)_3]_n$ ベンゼン溶液の溶解時間と発生ガス
量の関係である。

200°C 加熱時間(h) 測定ガス量(19°C) ml

16	8.70
40	8.65
64	8.70

2-1 “生成したガス中にロジウム 2.8% の水素が
みとめられており他は純一酸化炭素である。水素の大部
分はフランクで説明される。

3. 1-ヘキサンのヘキソカルボニル化反応のトリエチルアミン添加効果

3-1 実験方法 実験材料は第 1 報と同じ。

トリエチルアミン：東京化成製品と NaOH 土壘液 bp 89°

3-2 条件と結果 反応(ガス吸收)のはじまに就いては 第 1 図 12
示す。条件とアルデヒド收率は次の如く。

条件 反応温度 120° 合成ガス初圧 210 kg/cm²

触媒 コバルトカルボニル CoCl₂ 100 mg / 50 ml

ロジウムカルボニル RhCl₃ 452 mg / 50 ml

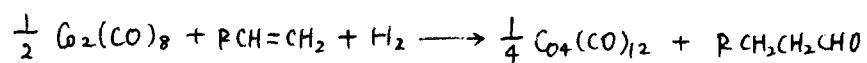
触媒	トリエチルアミン添加	アルデヒド收率 %
コバルト	0	85.0
コバルト	$Co/Et_3N = 1$	—
ロジウム	0	92.4
ロジウム	$Rh/Et_3N = 1$	94.5
ロジウム	$Rh/Et_3N = 5$	92.7

1. 特許 G.P. 953,605 [1956]
B.P. 801,734 [1958]
U.S. 2,894,038 [1959]
2. H. Zeiss "Organometallic Chemistry" p470, p500 Reinhold Publ. Co. NY [1960]
3. C.W. Bird Chem. Rev. 62 283 [1962]
4. R. Enoli, F. Barbieri-Hermite Lincei-Rend. Sci. fis. mat. e nat XVI 249 [1954]
5. J. Berty, E. Ottay, L. Markó Chem. Techn. 9 283 [1957]
6. E.R. Corey, L.F. Dahl J. Am. Chem. Soc. 83 2203 [1961]
7. E.R. Corey, L.F. Dahl, W. Beck J. Am. Chem. Soc. 85 1202 [1963]
8. H. Lagally Z. anorg. allg. Chem. 251 96 [1943]
9. H. Adkins, G. Krebs J. Am. Chem. Soc. 70 383 [1948]
10. W. Reppe Ann. 582 122 [1952]
11. W. Hieber, W. Hübel Z. Elektrochem. 57 235 [1953]
12. I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin J. Am. Chem. Soc. 75 3041 [1953]
13. 岩永, 藤井, 若林, 加藤, 吉田 IIC 63 (10) 1754 [1960]
14. A.R. Martin Chem. & Ind. (London) [1954] 1536
15. R.F. Heck, D.S. Breslow J. Am. Chem. Soc. 83 4023 [1961]
16. #33, 山口, 触媒 3 (3) 264 [1961]
17. 加藤, 若林, 岩永, 吉田 IIC 64 (12) 2139 [1961]
18. W. Beck, K. Lottes Chem. Ber. 94 2578-82 [1961]
19. W. Hieber, J. Sedelmeier u. W. Beck Chem. Ber. 88 7 25 [1954]
20. W. Hieber, W. Beck, G. Braun Angew. Chem. 72 (22) 795 [1960]
21. W. Reppe Ann. 582 119 [1952]
22. G. Natta Brennstoff. Chem. 36 176 [1955]
23. J. Berty, E. Ottay, L. Markó Chem. Tech. 9 283 [1957]
24. 岩永, 藤井, 若林, 加藤, 吉田 IIC 63 (6) 960 [1960]
25. M. Orchin, L. Kirch, I. Goldfarb J. Am. Chem. Soc. 78 5450 [1956]
26. 若林, 吉田 有機金屬化合物討論会 No 17 名古屋 [1963]
27. W. Hieber, H. Lagally Z. anorg. u. allgem. Chem. 245 321 [1940]
28. Sandell Chemical Analysis Vol 3 Colorimetric metal analysis 3rd Ed.

オキソ反応の研究 第4報

ジコバルトオクタカルボニルを化学量論的に用ひる室温オキソ反応

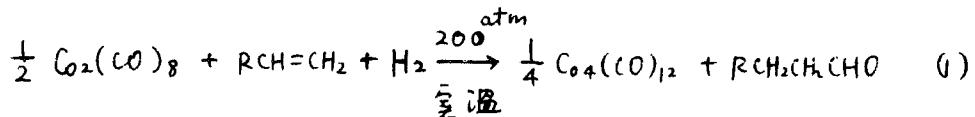
概要 オレフィンにジコバルトオクタカルボニル $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と高压水素を作用させると室温で次式に従い相当するアルデヒドとコバルトリカルボニル $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ の得られる事が知られる。



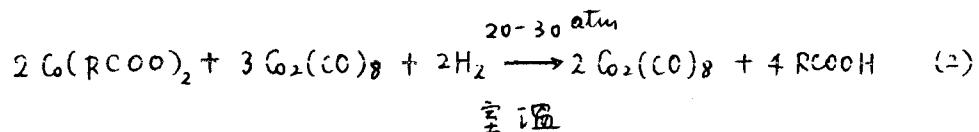
この反応は コバルトリカルボニルによる最も一般的な反応であり、低温のオキソ反応として又おっとか低温のオキソ反応として興味深い。著者はこの方式のヘクトロカルボニル化反応をかぎない生成アルデヒドの分子直鎖比、ヘクトロカルボニル化反応に伴うオレフィンの異性化を検討し更に反応構造について論じた。生成アルデヒドの分子直鎖比は、 7°ロビレン 0.45 1-ブテン 0.88 2-ブテン 0.92 となる。 7°ロビレン と 1-ブテンとの大きく異なる点が、前報に述べた触媒的ヘクトロカルボニル化とより特徴的である。1-ブテンと2-ブテンの反応は初期に中断しないでオレフィンをしづらべると強力的な平衡組成には至らず、到達するにオレフィンの異性化が認められ、このヘクトロカルボニル化は先立つオレフィンの異性化現象によつての 7°ロビレン 1-ブテンの分子直鎖比の相違が理解される。著者らが2月12日報告した所は $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と高压水素から室温で $\text{Hg}(\text{CO})_4$ が生成するが、この場合の重合速度は本報のヘクトロカルボニル化速度より著しく多く、P. Pinoの報告より多くは、一旦 $\text{Hg}(\text{CO})_4$ が生成し二つめのオレフィンと反応する考え方によると説明がつかない点をあらかじめて反応構造として上記各結果と併せることを提出した。

I. 緒言

オレフイン、ジコハルトオクタカルボニル 及び 高圧水素から (1) は
従々 室温で相当量の プテヒドと コハルトトキカルボニルの
得られることは既に P. Pino が ⁽⁴⁾ 84 年 報告 242~3



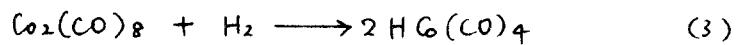
これは 周連した 反応として R. Ercoli は ジュバルトオクタカルボニルと 高圧水素の組合せを用ひて 有機酸コバルト塩のカルボニル化を 室温で 行うことは既に IPO が ⁽²⁾ 84 年 報告 242~3 (2)



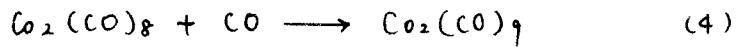
この反応は いつから 水素圧の増大と共に はやくアセチル化炭素が
存在するに 阻害される傾向にある。第 1 報での ⁽¹⁾ 样子には
ロジウムカルボニルでは 高圧の合成分が入る (一酸化炭素: 水素
= 1:1) 下 12.3% と 室温で オキソ反応が 主なめに 高收率
で 進行するが コハルトカルボニルでは (1) 形式が 最も低温
の 反応 15% プテヒド生成にあたる。これは 一酸化炭素
合成分が オキソ反応に 大きな影響を及ぼすことが わかる。
この 一酸化炭素合成分の 両端に やはり 他の反応で
して (1) の 内容を更にくわしく 検討するにあたる。

P. Pino は オレフインとして 署活性化とか 二重以上の プテヒド
が 生成する問題などの ほかの ばかり 併用した
反応とより 理解するためには むしろ プテヒドの 分子直鎖
比 や オレフインの 署活性化などを 追及することか 必要と
思われる。70 ページ プテヒド 署活性化 及び 本研究をした
ジコハルトオクタカルボニル 1F (3) は し ⁽¹⁾⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ 高圧水素と
反応して コハルトヘドロカルボニルと 生成するといふ 知らね
る。この 反応が ます (1) (2) 同様に 一酸化炭素に

1-E4 抑制これら



この理由を着者らは (4) 1-E3 $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ の生成 1-E3 と T=



次に $\text{Hg}(\text{CO})_4$ と オレフィンの組合せ 1-E2 は プリティドを生成⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 可能 反応が 知られていなかった Hecke は これらと更にくわしく検討し オレフィンと $\text{Hg}(\text{CO})_4$ が⁽⁹⁾ 反応し⁽¹⁰⁾ プリティドを生成⁽¹¹⁾ することを報告した オレフィンと $\text{Hg}(\text{CO})_4$ を 室温で 反応させると プリティドが 得られ 強いオレフィンは 相当 署活性化する事実、 $\text{Hg}(\text{CO})_4$ と オレフィンと含む 溶液を 一酸化炭素に 常圧で 過触させると CO 吸収がみられ⁽¹²⁾ プリティドの生成が⁽¹³⁾ (5) 1-E3 と おこるが 気相を 室温で⁽¹⁴⁾ 1-E3 と 反応の様子が 異り オレフィン 署活性化が 着いてない事実⁽¹⁵⁾ は 茂 1-E Heck の 理論⁽¹⁶⁾ に 合理的と 説明された



この リュルトオルトムギルと 化学量論的 に 用いる ハンドル⁽¹⁷⁾ と 1-E3 で P. Pino は⁽¹⁸⁾ あるとか 1-E3 は 反応の 量的⁽¹⁹⁾ 収支、 連続論的 事項 および 積算⁽²⁰⁾ に 注目すべき 事は オレフィン 1-E3 水素吸収 速度が 異り 又 一酸化炭素の 存在で 反応が⁽²¹⁾ 阻害されるところ 反応は $\text{Hg}(\text{CO})_4$ が⁽²²⁾ 中間に 生成して起⁽²³⁾ ると 考えられる事などである

著者は 第二報⁽²⁴⁾ で コバルトムギル 過触媒⁽²⁵⁾ は 一酸化炭素 分圧が 小さくなるほど⁽²⁶⁾ 生成 プリティドの 分子/直鎖比⁽²⁷⁾ が 大きくなり オレフィンの 署活性化率も 大きくなる事を報告⁽²⁸⁾ した⁽²⁹⁾ 化学量論的 室温オキシ 反応は 一酸化炭素分圧が⁽³⁰⁾ ゼロに 等しい 所で⁽³¹⁾ 生成率⁽³²⁾ プリティドが 得られる事⁽³³⁾ 上記二項目に 注目して 研究⁽³⁴⁾ されたことは これ子⁽³⁵⁾ 続け⁽³⁶⁾

主 T₂ ロジウムカルボニル コハク酸カルボニルを触媒としての
ヘキソロカルボニル化反応の研究結果と相伴して反応の S₄
一層立入る T₂ 理解に役立つことが期待される
室温でのヘキソロカルボニル化や Hg(CO)₄ 生成量が少量の一酸化
炭素で FCC 阻害されるにせよかくらす”高温での触媒的
オキソ反応が阻害をうけず進行する事實は 温度により
既に金属カルボニル種が安定に存在するための必要と
一酸化炭素分圧が主な事によ理解されるが G.
Natta の得た一酸化炭素の反応抑制的作用に関する
実験結果が 室温では更に FCC 型で現れるとして考え
ることかである

II. 結果と考察

1. 7°ロビレン、7°テンの化学量論的室温ヘキソロカルボニル化

7°ロビレン、ト7°テン、トス-2-7°テンを (1) に従う量の
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と高压水素を用いて ヘキソロカルボニル化して
ガスクロマトグラフで室温での消費量に付し $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 量から
計算して 1.5 倍当量位のオレフィンを使用して 反応が
終ると 調査ペーパー中に析出している $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ を洗去
され ヒドロキシルアミン法で 生成全アルデヒドと分析して
アルデヒドの分子/直鎖比は 第1章と同様 ガスクロマトグラフ
で分析して結果を第1表に示す

第1表 C₃, C₄ オレフィンの化学量論的室温ヘキソロカルボニル化

オレフィン	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	生成アルデヒド		反応時間 hrs
		收率 %	分子/直鎖比	
7°ロビレン	12.0	50.4	0.45	1.2
ト7°テン	11.2	74.4	0.88	2.5
トス-2-7°テン	11.0	70.3	0.92	2.5

水素初圧 125 kg/cm² オレフィン 100 mM 反応温度 26-30°

この実験はコバルトカルボニル量から(1)に従い計算したオレフィン所要量の約1.5倍のオレフィンを用いて3%の⁶⁰²(W)₈1モルからアルテビドが2モル生成した場合の收率を100%とした。⁷⁰ロビレンは標準吸収量か計算量より多くなるの²アーティアルテビドの還元が起つたとみられるが、表のアルテビド收率より分子/直鎖比を論じては充分である。表からあらかじめ分子化率量論的室温ハイドロカルボニル化²は分子/直鎖比が普通の触媒的ハイドロカルボニル化より大きい²。この表と他の方法によるとハイドロカルボニル化の結果と比較して(表2)

表2種々のハイドロカルボニル化方法とアルテビドの分子/直鎖比

オレフィン	触媒的 コバルト 高CO圧	触媒的 コバルト 低CO圧	触媒的 ロジウム 高CO圧	量論的 コバルト CO圧
70ロビレン	0.25	0.34	0.88	0.45
1-ブテン	0.23	—	0.81	0.88
2-ブテン	0.42	—	6.32	0.92

- 二九一2周連してコバルト触媒によるハイドロカルボニル化反応²コバルト濃度が増大すると分子/直鎖比の大さくなること²八⁽¹⁴⁾報告されてる。1-オレフィンにつれてみると化学量論的反応²はあらかじめ分子/直鎖比が大きいが、この他に特徴的²なことは表2によると触媒的反応²は鎖長と分子/直鎖比の間に比例関係がないのに対し量論的反応²は70ロビレンと1-ブテンで大きくことなる²異なる。この理由の一と二を考えられるのはブテンがハイドロカルボニル化をうける以前には異性化する可能性がある²。次にブテンの場合につれてオレフィン異性化をしきべた。
2. 化学量論的室温オキソ反応²のブテン異性化

- 1-及びトランス-2-ブテンを用いて表1表と同样に反応し

オレフィンからのアルテヒド生成率が20%位の所で反応を中断して水素を放去し残存ブテンの組成を分析した(第3表)

第3表 化学量論的室温ハイドロキル化中のブテン異性化

原料	オレフィン アルテヒド %	残存ブテン類 シス-2-トランス-2-			$\text{Co}_2(\text{O})_8\ g$
1-ブテン	16	4.8%	42.8%	52.4%	11.0
	21	2.3	33.0	64.7	10.9
トランス-2-ブテン	16	2.1	28.0	69.9	13.8
30°C n-ブテン平衡濃度	3	22	75	(19)	

* 原料中不純物 1-ブテン 3%と純粋

トランス-2-ブテン中 $\begin{cases} 1-ブテン 0.6\% \\ シス-2-ブテン 0.5\% \text{以下} \end{cases}$

化学量論的室温オキソ反応ではオレフィン異性化が著しく
1-ブテン 2-ブテン これが原料としてのアルテヒド生成率
15-20%で残存オレフィンは理論的平衡組成⁽¹⁹⁾より
異性化していることがあらかじめられた

コバルトカルボニルを用いた高溫高圧での触媒的ハイドロ
キル化では3%と反応中にオレフィン異性化が認め
られずかつて以前の結果(第1報)とくらべて大きな相異
が認められる。生成アルテヒド 分子直鎖比が7%ピレン
と1-ブテンと2-ブテン理由は第3表にあらかじめ述べ
た反応條件下の異常にはげしいオレフィン異性化が説明
することが出来ず即ち1-ブテンはハイドロキル化に先立ち大
部分2-ブテンになつてしまふこのため1-オレフィン2%の異性体アル
テヒドの問題は異性化のない7%ピレンで考えねばならぬ
一酸化炭素分圧を特に考慮して第2報での実験を得た7%
ピレンのコバルトカルボニル触媒的ハイドロキル化で、分子直鎖比
0.34と一酸化炭素分圧の2%の場合の0.25と比べると量論的
室温ハイドロキル化での(一酸化炭素分圧ゼロ)0.45は合理的
である。

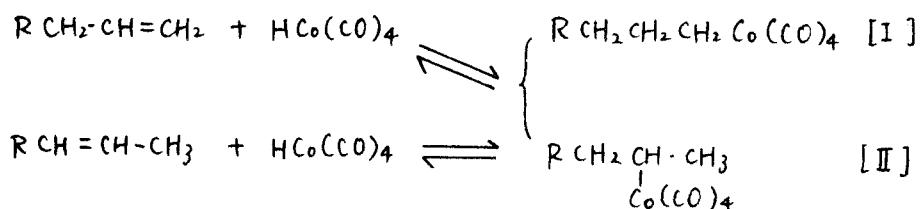
水素圧を下げて3℃で室温ハドロオルミル化反応ははやく進み
20 kg/cm² の水素圧力で1.7テンで反応し20時間がかかる。
またアルテビト生成率、オレフィン異性化率は約120 kg/cm²位
の反応條件の場合と差は認められない。

一酸化炭素分圧が低い時にアルテビトの分子/直鎖比が大き
くなる事と P, Pino⁽¹²⁾ はコヘルト 9 トリカルボニル種とテトラカルボニル
種の平衡とアルキルカルボニルカルボニルの立体障害を組合せで説明
して、従来提出されてゐるオキソ反応構造⁽¹³⁾ 一酸化炭素
分圧が分子/直鎖比に影響を及ぼすと考えられる過程は
あるが⁽¹⁴⁾ Heck⁽¹²⁾ はオキソ反応構造に P, Pino⁽¹²⁾
トリカルボニル、テトラカルボニル平衡を加味した考え方が必要で
ある。一酸化炭素分圧を云々する場合反応温度を規定
しないで議論する事はできない。高圧高温の触媒的ハドロ
オルミル化反応⁽¹⁵⁾ Natta や Martin により一酸化炭素分圧の
反応抑制的影響が認められてゐるとは云々高い一酸化炭素
分圧下で円滑に反応が無い。これに対する化学量論的室温
ハドロオルミル化反応では少量の一酸化炭素が水素に入り
ると著しく反応を阻害する。第3表で水素压 120 kg/cm² 中
で一酸化炭素を 10 kg/cm² 入れるとハドロオルミル化のオレフィン
の異性化は完全に阻害される。ある一酸化炭素分圧と平衡
して存在するコヘルトカルボニル種の組成は温度により異り
低温で或るカルボニル種を定量に維持するため必要な
一酸化炭素分圧にくらべ、高温度では遙かにT₂より一酸化
炭素分圧を必要とする事実から一酸化炭素の反応阻害が
見掛け上温度で異なる理由がわかる。

第1報であるがためにT₂ 時にロジウムカルボニルを用いて
は用ひて 200 kg/cm² 位の高压で合成が⁽¹⁶⁾ (一酸化炭素:水素
= 1:1) 下で 90° と云う低温でハドロオルミル化反応が
進行する。ロジウムカルボニル触媒のハドロオルミル化が一酸化
炭素の阻害を受けない事は不可解である。

生成アルテヒドの分枝/直鎖比は 温度が影響を及ぼす理由の一つは この様な事情に見えてこれでないか、更に直接的理由はアルキルコバルトカルボニルの平衡が温度に依存する為と思われる。二つ目の実験的から 反応温度を上げるとアルキルカルボニル触媒のヘドロカルボニル化で生成するアルテヒドの分枝/直鎖比は大きくなり ロジウムアルカルボニルでは逆に分枝/直鎖比が小さくなる。分枝構造や直鎖構造のアルキルコバルトカルボニルの間に平衡があり これが生成アルテヒドの分枝/直鎖比は大きくなる事が想像される。

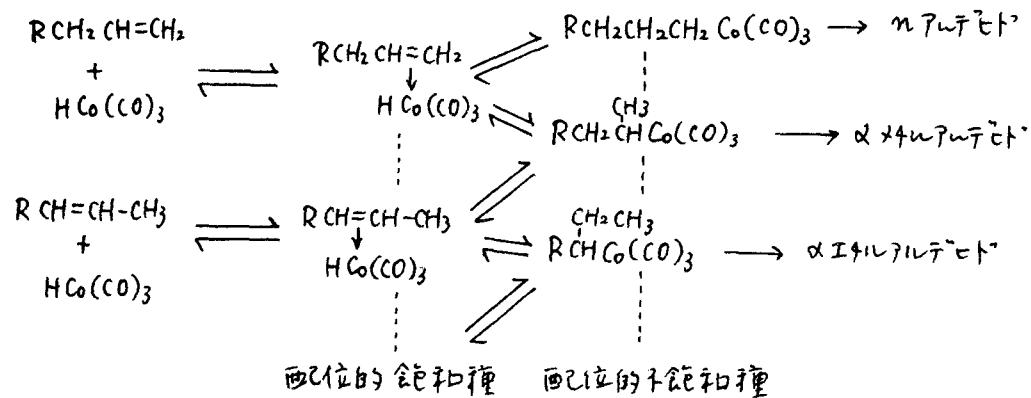
化学量論的量温オキソ反応⁽¹⁰⁾ オレフィンの異性化が着しい事は Karapinka の実験結果と併せ考えられねばならない。これは $Hg(CO)_4$ とヘンテンの溶液中の反応とくわしく研究され オレフィン異性化が 空素ガス下で 着しく 一酸化炭素下では少し事実を見出された。オレフィンが $Hg(CO)_4$ の作用で 異性化すれば次の経路が考えられる。



一酸化炭素が存在する 異性化率⁽¹¹⁾ = $\frac{\text{直鎖}}{\text{分枝} + \text{直鎖}}$ 分枝/直鎖比は 国可子 P. Primo の考案と用いて 異性化に不必要な [I] か [II] かの争いを二つと見て 説明すれば二つとも 一酸化炭素が $Hg(CO)_4$ とアルキルカルボニル種が 増加して 分枝アルキルコバルトカルボニルが 分枝し 異性化が行われる進むことになる。この様な考え方を Heck が $Hg(CO)_3$ 触媒競争の形で 提案した（次頁）。

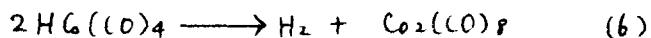
二の考え方の問題点は 共結合をもつ 配位的飽和のオレフィン コバルトカルボニル錯体が O 結合によって 配位的不飽和のアルキルコバルトカルボニルとなる道理である。

Heck の "Hg(CO)₃" 触媒 説 (22)

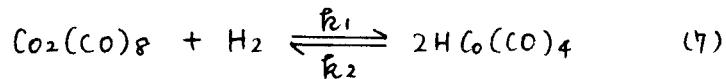


後述する半導体に $Hg(CO)_3$ を必要とする Heck の論據には考慮の充てない面があると思われ 高温高压のオキソ反応では
一酸化炭素分圧が 低い状態では 反応中のオレフィン 署活性化
が 進むるか 化学量論的室温ハクトロカルボニル化にくらべ
ほ ず シリコバウトカルボニルの量が 多い為ではなく分子状
一酸化炭素が ないので パラテートと生成する過程が $Pt^{+2} +$
 Tl^+ カルボニルの アシルトカルボニルへの 転換ルートのみに及ぶ
ハクトロカルボニル化反応にくらべ 署活性化が はやく量 12%
最近 金矢カルボニルによく ヘキセン 署活性化の障壁 からかえども
からみ 上述の 金属ハクトロカルボニル オレフィン 元金属性と Pt^{+2}
金属カルボニルの 平衡によく 署活性化機構が 支持される
ことは興味深い

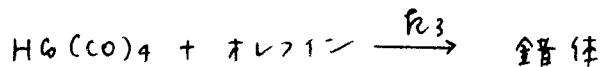
化学量論的室温ヘキロホルム化反応の構造は Pino_{12}
 または Zr^{+4} (3) $\text{Hg}(\text{CO})_4$ 加成レニカル反応 $\text{Hg}(\text{CO})_4$
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 著者らは且々 室温で $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と高压水素ガス (3)
 $\text{Hg}(\text{CO})_4$ 生成を研究し一方 $\text{Hg}(\text{CO})_4$ は (6)
 $\text{Hg}(\text{CO})_4$ 群で高压水素と $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ は解離する二元複合体 (16)



また T_2 (3) は常温常压で⁽²⁰⁾はすまい事か、重水素を用いた実験⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽²¹⁾で示され⁽²²⁾るが、高压水素を用いた場合⁽¹⁾は、室温 高温⁽⁴⁾についても⁽²³⁾ $Hg(CO)_4$ の生成⁽²⁴⁾が確められ⁽²⁵⁾る。この障害⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽²¹⁾転化率の時間的変化⁽²⁶⁾、水素圧力による転化率の関係⁽²⁷⁾から⁽⁴⁾高压水素を含む系⁽²⁸⁾では平衡の存在が推論される。



室温⁽²⁾ $Co_2(CO)_8$ と高压水素から $Hg(CO)_4$ の生成をみた実験⁽²⁾測定されたのは(7)の正負の反応速度の差である。平衡恒数を用い以前の著者らの結果^{*}から計算して正反応速度恒数 $k_1 = 0.086 \text{ hr}^{-1}$ とする。 (7) で生じた $Hg(CO)_4$ はオレフィンと反応し、下式⁽²⁹⁾により消費されるとして假定してみる。



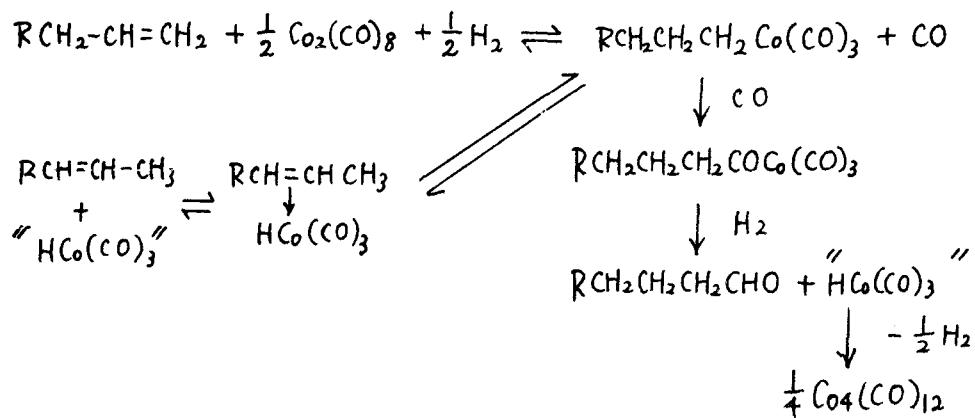
\Rightarrow (2) $k_3 = 0.3, 1.0$ および $\infty \text{ hr}^{-1}$ の場合に⁽²⁾ $Co_2(CO)_8$ 残存量の時間的變化をアロジ計算機⁽²⁾で検討して実際の 1-ブテンの室温化率を量論的反応実験結果と比較することにより (7) にて $Hg(CO)_4$ の時間的生成⁽¹⁷⁾は、室温ハドロカルボ化反応⁽¹²⁾含むれ得る⁽²⁹⁾ことを結論された。

$Hg(CO)_4$ の生成が反応に含まれないことを除く生成アルテヒドの分子/直鎖比が大きめ事実⁽²⁾より反応中のオレフィン異性化が大きいこと以上著者の得た実験事実⁽²⁾および Pino のえた少量の一酸化炭素による反応阻害とまとめると、次第の様子⁽²⁾反応機構と想定することができる。妥当とみられる。

水素⁽²⁾還元されたアルテヒドと⁽²⁾アシルカルボニル⁽²⁾は、一酸化炭素が存在するとアシルカルボニルトラカルボニル⁽¹²⁾よりこの水素還元は室温⁽²⁾アルテヒドと⁽²⁾還元されない事か⁽²²⁾、一酸化炭素を含む水素⁽²⁾は還元されない事か⁽²²⁾ $Heck$ により室温正され⁽²⁾化率を量論的室温オキシ反応における一酸化炭素阻害⁽²⁾はこの反応機構⁽²⁾をよく説明⁽²⁾する。

* 岩永・藤井・若林・吉田・加藤 工化 63 960 [1960] 中
室温⁽²⁾ $Co_2(CO)_8$ と水素⁽²⁾の $Hg(CO)_4$ 生成の時間的变化⁽²⁾

化学量論的 室温ハドロアルキル化と異性化の構造



$T_2 Co_4(CO)_{12}$ エタノール中水素ガス、水素オレフィンの反応 あると
 二の率に一酸化炭素を加え T_2 率共に室温ではアーティト
 生成のオレフィン異性化を認められない

III. 実験の部

1. 実験材料 第1報実験の部とおなじ

2. 実験方法

2-1 内容 100ml のステンレス製上下八重子式オートクレーブ 密閉
 ベンゼン 35ml 結晶 $Co_2(CO)_8$ 10-11g を入れ 第1報実験に
 満てて 100mM のオレフィンを入れて T_2 室温で反応する
 実験目的に応じて反応を中断し又は完結後 内部物を
 取り出し 室温気流中で析出 $Co_4(CO)_{12}$ 黒色結晶を洗剤
 で洗浄後水洗液を含めて全アーティト、分子量比 2
 プテン組成と第1報 同様の方法で分析した

2-2 第1表中 1-ブテンの反応と同样に 110 kg/cm^2 の水素中 12
 一酸化炭素 10 kg/cm^2 を混入し 反応 T_2 PT カーボン4枚 12全
 時間 T_2 室温 2.5時間 后 割合ブテン 分析の結果 12-

おもてのトランジ-2-チルオフローレン 0.5% 以下で墨性化
と認められず

2-3 2-112 溶液 $\text{Co}(\text{CO})_{12}$ 7.28g 1-77% 5.6g $\sim 2\text{~cm}^2$
35ml 水素 P_2 138kg/cm² 反応時間 全て Co^{2+} が
1848年3月7日 墨性化した
二種類の酸素 30kg/cm² 水素 108kg/cm² の P_2 で
2728年3月7日 同様全て Co^{2+} が墨性化した

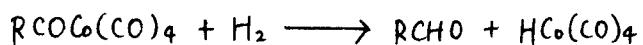
文献

1. P. Pino, R. Ercoli, F. Calderazzo Chim. e Ind. [Milan] 37 783 [1955]
2. R. Ercoli, P. Chini, M. Massi-Massé Chim. e Ind. [Milan] 41 132 [1959]
3. W. Hieber, H. Schulzen, R. Marin Z. anorg. u. allgem. Chem. 240 261 [1938]
4. 岩永 藤井 萩松吉田加藤 IGC 63 960 [1960]
5. S. Methin, I. Wender, H. W. Sternberg Nature 457 [1959]
6. I. Wender, H. Sternberg, M. Orchim J. Am. Chem. Soc. 75 3041 [1953]
7. L. Kirch, M. Orchim J. Am. Chem. Soc. 81 3597 [1959]
8. M. Orchim, L. Kirch, I. Goldfarb J. Am. Chem. Soc. 78 5450 [1956]
9. R. F. Heck, D. S. Breslow J. Am. Chem. Soc. 83 4023 [1961]
10. G. L. Karapinka, M. Orchim J. Org. Chem. 26 4187 [1961]
11. J. Berty, E. Orlay, L. Markó Chem. Techn. 9 283 [1957]
12. P. Pino, F. Piacenti, P. P. Neggiani Chem. & Ind. (London) 1400 [1961]
13. I. Kirshenbaum, V. L. Hughes Petrol. Refiner 37 (6) 209 [1958]
14. V. L. Hughes, I. Kirshenbaum Ind. & Eng. Chem. 49 1799 [1957]
15. I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchim Catalysis V p 113 [1957]
16. W. Hieber, H. Schulzen Z. anorg. u. allgem. Chem. 232 29 [1957]
17. 未報告結果 味の素(株)中央研究所第3研究部 小中瀬上原田比内
18. T. A. Manuel J. Org. Chem. 27 3941 [1962]
19. J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzen, F. Rossini J. Research Natl. Bur. Standard 36 559 [1946]
20. H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchim J. Am. Chem. Soc. 75 2717 [1953]
21. 山口 伸一郎 融媒 3 (3) 264 [1961]
22. R. F. Heck J. Am. Chem. Soc. 85 651 [1963]

オキソ反応の研究 第5報

オキソ反応の機構

摘要 コバルトカルボニルを用いるオキソ反応、ジコバルトオクタカルボニルと高压水素を用いる室温の化学量論的オキソ反応 これらにコバルトカルボニルを触媒とする 但一酸化炭素分圧オキソ反応で得られた前報までの結果を統一的に解釈する為参考を行ふ結果提出される反応機構の異同点を解明し新しい反応機構を提唱した
ロジウムカルボニル触媒による反応は強酸性と還元力をもつた $\text{HCo}(\text{CO})_4$ と似た性質のカルボニル類似の反応には反応には固有せず ロジウム:一酸化炭素 = 1:3 のトリカルボニル種が働くことから確められる
この事実からコバルトの $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 反応は不可欠であることは明らかである しかるに問題はオキソ反応機構である
問題は 1) は 従来主役を演じて考えられてきた $\text{HCo}(\text{CO})_4$ は不要で未知の “ $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ” が主役の触媒となる
Heck の説である 二の説の主導権を取る実験はアシルコバルトトリカルボニルが 室温高压水素で還元されると
なる次式の反応が水素は一酸化炭素と混合すると
反応が全く起こらない事実である



しかし高温高压のオキソ反応の問題とは別の経路を室温での結果から論じるのは不充分と考えられる 着者はアシルおよびアシルコバルトトリカルボニルを合成して通常のオキソ反応條件に短時間で高い高収率で相当する

アモーティトの得られた事とあわせにし Heck 説の根柢
を批判した。しかしロジウム触媒は第 3 報
の結果で、トウカルホニル種が実証されたうえで "HCo(CO)₄"
を否定すべきである。トウカルホニルテトラカルボニルが金属の
種類 (コバルト、ロジウム) によらず、又一定温度では一酸化
炭素存在下で分配された割合で分子と共存して反応に関与
すると考へた事が妥当である。この前提にたつて反応の
速さ、生成アモーティト分極/直鎖比、オレフィン異性化の各項
の反応方法に対する相異か適合より説明される。

I. 緒言

(1)-(9)

オキソ反応の機構はこれまで取扱の説が予想されることは
まだ問題が解決されていない。考へられてない反応條件が
高温高压であるが、反応追求の手段が限られてしまつて
触媒となる金属カルボニルについては研究が不足している。
反応の充份の知識を提供する程進んでいない。また大半の
困難が存在する。

これまでのオキソ反応機構の議論の中心とみられるのは
反応の最初の過程が、オレフィンと $HCo(CO)_4$ の反応である
か否かの問題である。この意味でオレフィンか、あるいは
反応する相手つまり真の触媒を $HCo(CO)_4$ とする説と配位
的不飽和の $HCo(CO)_3$ か、眞の触媒であるとする $Heck$ らの
説がある。又、長所と短所が指摘される。この他に
2 種のカルボニルと触媒とする考へが以前からあり、
最近の ⁽⁵⁾⁽⁷⁾ 丹羽・三井・佐々木主張がこれである。
この場合は $Co_2(CO)_8$ か
オレフィン または オレフィンおよび水素と反応することが、ハクトロカル
ビン化反応の最初の過程とされてゐる。 $Heck$ がコバルト
ハクトロカルボニルとオレフィンの反応で $PmCo_2(CO)_8$ か
か、あるいは $PmCo_2(CO)_8$ とアシルカルボニル $Co_2(CO)_8$ が更に二つ
は水素に選択するとアモーティトは分子で存在するとい
う。

対し單核カルボニル説の場合には具体的に中間体⁽⁴⁾を推定するが、このアセチレン錯合⁽⁹⁾から⁽⁴⁾の構造はハクトロカルボニル化による反応速度論的不正確から⁽⁹⁾提案される。以上は二種の反応機構説の根拠説と検討の結果本報ではオレフィンと反応する時は $\text{Hg}(\text{CO})_4$ か $\text{Hg}(\text{CO})_3$ であるかの議論を中心として問題を解明した。オキソ反応⁽²⁾従来本質的にあくまで⁽²⁾事実は反応速度が一酸化炭素分圧⁽²⁾に逆比例し水素分圧⁽²⁾に比例する事実⁽²⁾である⁽²⁾が、前報⁽²⁾ではこれが⁽²⁾オキソ反応⁽²⁾本質的⁽²⁾であることを⁽²⁾認めた。一方⁽²⁾ロジウム⁽²⁾を触媒とする反応⁽²⁾は一酸化炭素分圧に逆比例する結果⁽²⁾を得た⁽²⁾。この事はオキソ反応⁽²⁾本質的⁽²⁾であることを⁽²⁾認めた。反応機構⁽²⁾は取入れる必要はない⁽²⁾。水素分圧⁽²⁾に比例して反応⁽²⁾はやがて⁽²⁾事はコバルト⁽²⁾ロジウム⁽²⁾観察されたのは反応機構⁽²⁾この点を満足する過程⁽²⁾考慮された事は必要である。

$\text{Hg}(\text{CO})_4$ とオレフィンが反応し⁽²⁾ $\text{Pn}\text{Hg}(\text{CO})_3\text{H}_2\text{O}$ を与える⁽²⁾一酸化炭素⁽²⁾アセチル化⁽²⁾アシモニア⁽²⁾水⁽²⁾を⁽²⁾得⁽²⁾。室温⁽²⁾高压水素⁽²⁾置換⁽²⁾して⁽²⁾ $\text{Pn}\text{Hg}(\text{CO})_3$ とえられた事と⁽²⁾ Heck⁽⁸⁾が確めた⁽²⁾しかし置換⁽²⁾はあり⁽²⁾水素中⁽²⁾或⁽²⁾一酸化炭素⁽²⁾と混合⁽²⁾する⁽²⁾と⁽²⁾反応しない⁽²⁾。観察⁽²⁾ $\text{Hg}(\text{CO})_4$ の代り⁽²⁾ $\text{Hg}(\text{CO})_3$ と云う未知のカルボニル種を⁽²⁾考へ⁽²⁾ $\text{Hg}(\text{CO})_3$ が経始する様⁽²⁾構⁽²⁾を提出した。

第4報 化学量論的 室温オキソ反応⁽²⁾極小量の
一酸化炭素を水素⁽²⁾に入れ⁽²⁾着⁽²⁾ 反応が阻害される事
をあきらかにした⁽²⁾。この事実と高压合成⁽²⁾ (一酸化炭素
: 水素 = 1:1) 下⁽²⁾触媒的⁽²⁾オキソ反応が高温⁽²⁾で消
す⁽²⁾。L. C. が⁽²⁾ 説明⁽²⁾下⁽²⁾良⁽²⁾前報⁽²⁾を済みである
着⁽²⁾は同じ理由⁽²⁾ Heck⁽⁸⁾ $\text{Hg}(\text{CO})_4$ を⁽²⁾ $\text{Hg}(\text{CO})_3$
を導入して論法⁽²⁾を⁽²⁾思⁽²⁾問題⁽²⁾ わかわか⁽²⁾問題

12 T₂ のは 100-150°C, 合成ガス圧 100-300 kg/cm² と
云々 T₂ 普通の オキシ反応 あるが、一酸化炭素が還元
を阻害するか否かは 2 件の條件で検討された。
つまり 一つの方法は アルコハルトラカルボニル
か 3 ハクトロカルボニル条件下で Pt ティトか得られるか否か
を調べるところあるので 実験を試み T₂

II. 結果と考察

文献に記載の方法でアルキル又はアシルコバルトラカルボニル
のエーテル 溶液を調製し合成ガス(一酸化炭素:水素 = 1:1)
240 kg/cm² 圧下で 120°C 10 分間 加熱して生成アルデヒト
を 2,4-ジエトロフェビドランで分離し同定及び定量分析
を行った。結果を第 1 表に示す。

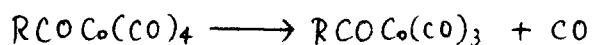
第 1 表 オキシ反応條件でのアルキル、アシルコバルトラカルボニルの反応

アルキル、アル コバルトカルボニル	生成アルデヒト	Pt ティト 收率 %	2,4-ジエトロ フェビドラン mp. 混融	2,4-ジエトロ フェビドラン 試料 標準
CH ₃ Co(CO) ₄	CH ₃ CHO	52.5	148 148	0.38 0.38
CH ₃ COG(CO) ₄	CH ₃ CHO	48.8	148 147	0.38 0.38
CH ₂ Co(CO) ₄	CH ₂ CHO	72.0	108 117	0.58 0.58
CH ₂ COG(CO) ₄	CH ₂ CHO	59.2	114 117-8	0.58 0.58

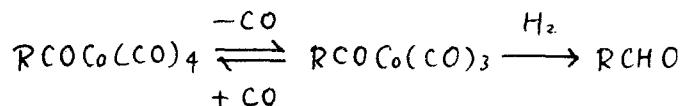
* 加熱条件のアルキル化又はアルコハルトラカルボニルから Pt ティト 32%
の総合收率を計算して算出 (計算 1 試料 Pt ティト 1 分子 = 100%)

この条件下アルキルおよびアシルコバルトラカルボニルは高收率で
相当する Pt ティトが通常のハクトロカルボニル化條件で生成
するよりも正確である。アシルハライドを加えて合成した
ものは溶液の中へ用いるのが最も反応アシルハライドが混在
する可能性がある。もしハクトロカルボニル化條件下で
Rosemund 反応かコバルトカルボニル触媒で起きた相当する

プラチナヒトが生成するのとアシルハライドとユアルカルボニルを
 前記と全く同様にハドロカルボニル化條件で処理してプラチナヒト
 の生成をしろ¹²。この反応條件ではプラチナヒトは全く生成しない。
 第1表の結果はオキソ反応條件下でアシルハライドカルボニル¹³
 を半水素は容易にプラチナヒト¹⁴を生ずるのとある。又プラチナ
 ユアルカルボニルカルボニル同様にプラチナヒトが得られるのはハドロ
 カルボニル化條件でアシルカルボニル¹⁵である上記と
 同様プラチナヒトを生ずるか否か自然である。
 (23)
 しかし次の解離反応が Heck¹⁶反応研究におけるものとオキソ
 反応條件下で角離か¹⁷RCOCo(CO)₃が還元されることは
 可能性を皆無¹⁸である。

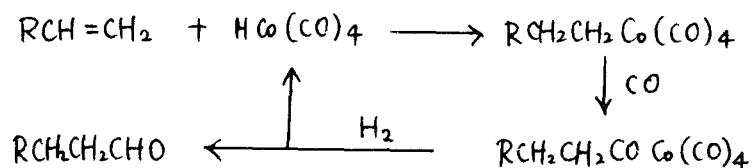


このことは¹⁹今後の研究で明確にされねばならない。



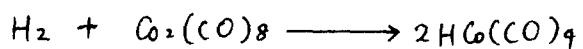
ハドロカルボニル化反応が通常は進行して生じる事実²⁰は HCo(CO)₄
 加²¹反応液中には²²反応がおきる状態²³では²⁴(見出され事実
 一方 Heck²⁵の見出しだ HCo(CO)₄とオレフィン²⁶が²⁷プラチナヒト²⁸
 プラチナヒト生成²⁹事実³⁰上記着者³¹の実験結果を組合せ
 考えると第1圖³²中³³反応機構³⁴実験事実を³⁵つら³⁶形
 す³⁷可以³⁸。

第1圖 ハドロカルボニル化経路 (1)

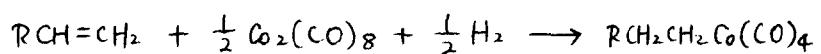


(9)

第1回の構構で問題になるのは丹羽らの結果との関係で
ある。ハドロカルボニ化反応と同一温度圧力條件で下式¹²
より $\text{Hg}(\text{O})_4$ 生成ための水素吸收速度がハドロカルボニ化
反応によるガス吸收速度より遅いことを実証して彼等は
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ による $\text{Hg}(\text{O})_4$ 生成がハドロカルボニ化の主経路
に含まれないと結論した。



第1回では $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ による $\text{Hg}(\text{O})_4$ 生成反応の主役は¹² とされるが、一旦
反応が開始されると後は $\text{Hg}(\text{O})_4$ はアセト酸トリカルボニル
から生じるのを上式によると、¹² は $\text{Hg}(\text{O})_4$ 反応がはじまる前の
最初の $\text{Hg}(\text{O})_4$ は上式¹² で生成されると又オレフィン、
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、水素から $\text{Hg}(\text{O})_4$ を経ることなく第1報量論的
室温反応に合へる。著者の提案した様にアセト酸トリカルボニル
から $\text{Hg}(\text{O})_4$ (アセト酸トリカルボニル) が生成すると考えると
だ。



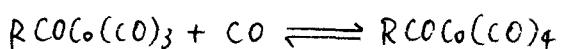
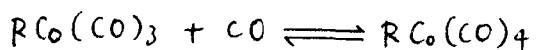
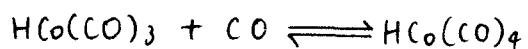
之を著者はロジカルカルボニルの実験結果から反応速度が
一酸化炭素に逆比例する事実がオキソカルボニルは本質的問題
である事とハドロカルボニルに因る所長この現象は
一般的にみられるので反応構構からの説明が必要である。

第1回¹² での操作が得られる経路か¹² (二段階¹²) は
カルボニルカルボニル触媒によるハドロカルボニ化反応の機構といふ
不充分なところがある。これは記述に第2¹² Heck の $\text{Hg}(\text{O})_4$
説の根柢¹² が¹⁴ の観察から批判を加えられて一方ロジカル
カルボニルはトキカルボニルといふハドロカルボニ化の触媒となる
事¹² 第3報¹² 実証された事¹² カルボニルカルボニル、ロジカル
カルボニル両触媒は共通のオキソカルボニル構造を有する¹² 18
Heck のトキカルボニル説が意味を持つこと

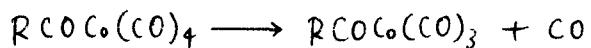
(2) (14)

Natta, Berty 及びは トロカルボニル種が オキソ反応で 高活性の触媒となることを 可能性を 証明しているが、以前からある二の特徴を 略すが、Heck の "HCo(CO)₃" 及び 2 現わすとの 解説を 参照。

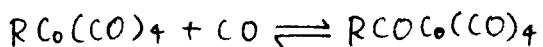
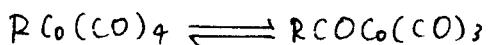
コバルトカルボニルを 触媒として オキソ反応で 可能な場合に 反応時の 一酸化炭素分圧による ハドロカルボニル化反応速度、生成アルティカルの量/直鎖 C-C 2-3/2 ハドロカルボニル化反応と レフタノンの異性化が 大きく支配されることが 我々は 先報で述べたところである。
 理由として 一酸化炭素分圧の高い時 1/2 コバルトカルボニルが 大部分 テトラカルボニル種といえども 一酸化炭素分析の結果では トロカルボニル種の量が 増加することを 推定しておりと 前述の 実験結果がよく 説明される。Pufu 及び Antoni ハウトカルボニルの トロカルボニル種 テトラカルボニル種の 平衡には 既に 研究されており、母体となる 2-ヒドロトロカルボニル、コバルトカルボニルの 2-ヒドロトロカルボニルは 一酸化炭素により 平衡から離れて 2-3% まで 増加する報告が 2-3 の下の 各平衡を 考えた事は 合理的である。



トロカルボニルの 反応を 調査論的 (23) として Heck は 下式の 解離反応の 行程を 示した。



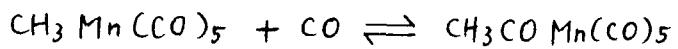
その他 1-2 次の 2 種の 平衡が 確認 又は 推定された。



下の 反応の 基礎は $t_1 > t_2 + 4n\pi\gamma\alpha^2 / \rho n^2 = 1$ で 見出され t_2

(30)

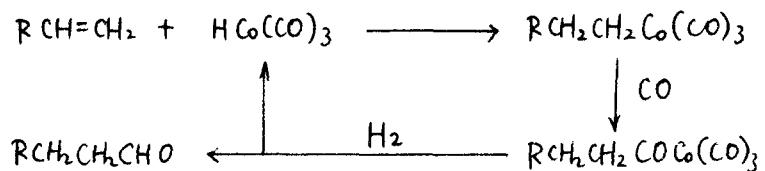
炭素-金属結合への一酸化炭素の挿入反応⁽¹⁾はオキソ反応
であるが、⁽²⁾ハクトロカルボニル化反応の一般的理論づけに最大の寄
与を示す。



$\text{HCo}(\text{CO})_4$ の解離により生じる $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ はクリアトンと同様電子
配置をもち（36電子）安定かつ解離にはエネルギー-判得
が大きいため H^\oplus を放出しやすくつまり強酸性を示す。これに
対して “ $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ” などでは $[\text{Co}(\text{CO})_3]^\ominus$ は 34電子半導体化
が期待される。 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ はもし実在した酸性を示さない。
あらう。

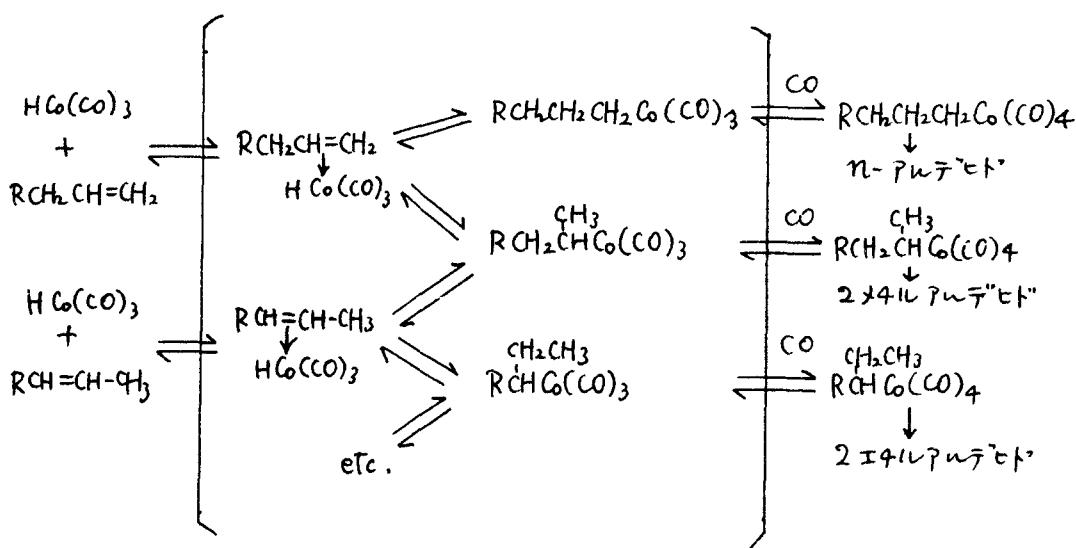
Heck の $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 説は第2回⁽¹⁾述べたものと同様にハクトロ
触媒⁽²⁾の低一酸化炭素分圧反応やロジウムカルボニル触媒
のオキソ反応⁽²⁾は二重結合状態⁽²⁾反応している事から上記
各平衡反応から推定される。

第2回 ハクトロカルボニル化経路(2) Heck 説



第2回反応経路の魅力的面はコバルトカルボニル触媒⁽²⁾は
ハクトロカルボニル化反応⁽²⁾ 2-オレインから多量の直鎖アルテヒド
が生成する事実、ハクトロカルボニル化⁽²⁾は2-オレイン異性化
すとかくうよく説明⁽²⁾することができる。

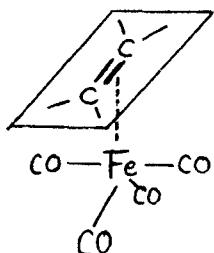
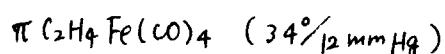
第3回 “ $Hg(CO_3)_2$ ” 読の詳細 (Heck)



コバルトカルボニル触媒のオキソ反応では一酸化炭素分圧の低いときオレフィン異性化がよくみられこの理由ある場合と見られる。化学量論的室温オキソ反応ではヘキロオクタノル化の初期にオレフィンが既に平衡組成に達する異性化による事実をオキソ反応へのべた。この低一酸化炭素分圧での反応はオキソ反応の経路を説明する手立てとなる。併しオレフィン異性化の機構はオキソ反応で理解される。

Hecke 9 章の問題 9-18 オレフィンと $Hg(CO)_3$ の化合物が
アルキルエーテル中に存在する際の温度である。オレフィンが
π電子を用いて金属カルボニルの一酸化炭素の位置を置換
して型の安定な自己化合物をつくることは、最近 Mn, Fe
 $(17)(18)(20)$
 (19)
Re 1=2-2 車両で走る。

(18) 金属カルボニル オレフィン錯体の例



H. D. Murdoch, E. Weiss

Helv. Chim. Acta 46 1588 [1963]

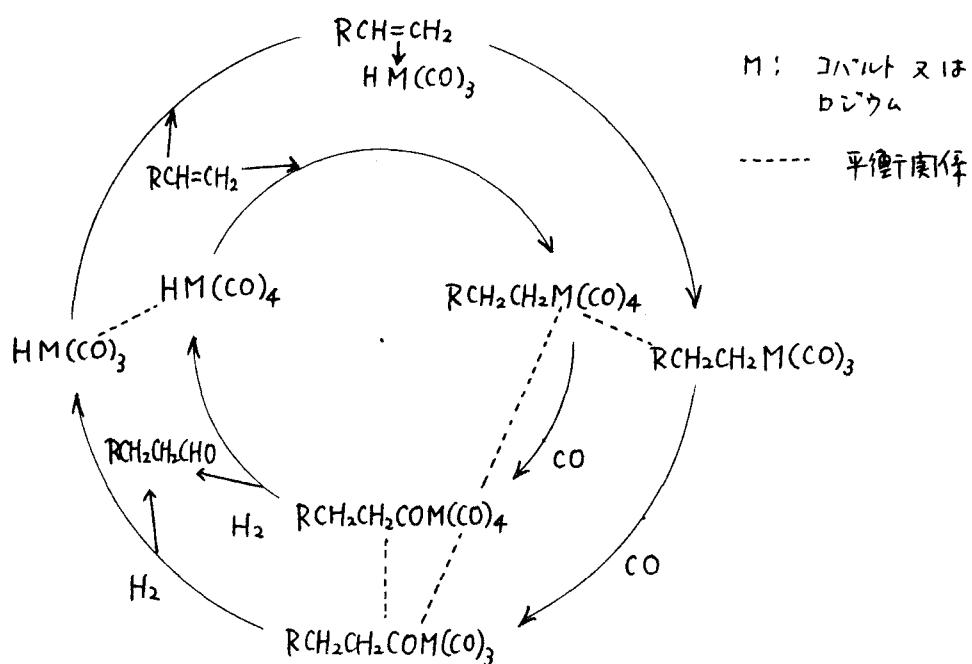
この詳りは單離した物質のとくに取扱うことか本章のは
配位的錯体であることの一つの理由である。一方アルキル
コハク酸トリカルボニルは 247°トン電子配置をとるためには電子が
二ヶ 不足しているからこの電子の不足によるアルキルコハク酸
トリカルボニルが不單離する物質であることが知られる。
居り配位的錯体と同族体 $RCo(CO)_3$ は一層不單離の化合物
であると推論される。以上の理由によつて 3 図の [] 内
の経路で π 結合か σ 結合には右向の進行には相当の抵抗がある。

P. Pino は トリカルボニル種を複合体の形で考へてゐるが、
今后実験的に充分検討を要する。

配位的錯体と配位的不飽和兩カルボニル種の意義論議は
以上の如くあるが、これは指摘された如きが他の配位的
錯体の概念である。 $Co_2(CO)_8$ と一酸化炭素から $Co_2(CO)_9$
の生成がしきれども Mills は $^{(27)}_{(28)}$ 全ての一酸化炭素が結合
することを構造的に説明している。同様にオレフィンと
コハク酸カルボニルから生成する配位的錯体は一酸化炭素
からには配位的錯体が最も結合し反応活性の
錯体に反応性を阻害の説明をする可能性を考慮せねば
二つのへども事と著者は 3 図 ($HCo(CO)_4$ 触媒)
3 図 ($HCo(CO)_3$ 触媒) の両構成から見て両者は
全くのへども トリカルボニル種 トリカルボニル種間の平衡
など 合計 54 の平衡関係を結合してみると 3 図
の反応構造を総合して

3 図以上報告された実験事実のうち生成するアルデヒド
のカルボニル比とオキシ反応條件下におけるオレフィンの
選択性は反応の方法によつて大きく異なる事を表す表
12 まとめる。

第4図 オキソ反応の機構



第2表 オキソ反応の方法とアルテヒド・カルボン酸直鎖比 オレフイン異性化率

オキソ反応の方法	アルテヒド・カルボン酸直鎖比	オレフイン異性化率
コバルトカルボニル触媒的 高一酸化炭素圧	小	小
" " 但 "	大	大
ロジウムカルボニル触媒的 底の一酸化炭素圧域	大	大
コバルトカルボニル量論的 一酸化炭素圧なし	大	大

第2表の結果は 第4図の反応機構 2'-2の下に説明する事から来る。コバルトカルボニル触媒を用い合成ガス（一酸化炭素：水素 = 1:1）高圧（加圧下）はヘキロカルボニル化を行つときは テトラカルボニル 構造にちかい形で反応が進み アルテヒド・カルボン酸直鎖比は比較的大きく オレフイン異性化が少い。同じコバルトカルボニル触媒は 1:1 の 但 一酸化炭素を維持し 反応すると 主役は ハキロカルボニル種 1:2 なり

生成アルティトの 分子/直鎖 比は大きくオレフィン異性化比を増加する。コバルト触媒を化学量論的に用いる室温反応ではトリカルボニル種によつて進むことが、オキソ報文⁽²⁾推論され、コバルトカルボニルが、固有反応の中でも最も純粹なトリカルボニル経路に従うものと理解される。

ロジウム触媒のハドロカルボニル化⁽³⁾は、反応時の一酸化炭素分圧が 10^{-3} ~ 3×10^{-3} の間で、コバルト触媒の反応における活性度には⁽⁴⁾影響しないことわかる。一方第3報⁽²⁾、ロジウムはトリカルボニルの形でオキソ反応⁽⁵⁾に固有であると云ふ事實を見出している。ロジウム触媒での反応の結果はトリカルボニル構造による経路⁽⁶⁾を説明するに最も妥当である。

触媒的オキソ反応の進行中には、コバルト：一酸化炭素比を⁽³⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾しあげて、従事の報告は3台と一致して、コバルト：一酸化炭素 = 1 : 3.5 を示す。これは、コバルト触媒のトリカルボニル種がテトラカルボニル種と並存する反応であることを裏づけるものとの解釈である。

コバルト触媒のオキソ反応⁽⁷⁾の反応速度は、一酸化炭素分圧に逆比例する。事實は、反応がトリカルボニル種とテトラカルボニル種の二つの中では、近い形であるが、一酸化炭素分圧⁽²⁾ = F の連続的変化⁽⁸⁾で記した下記 Natta P Berty⁽¹⁴⁾ 23/2 Hech の考え方によると、反応速度はトリカルボニル構造によるよりはやはり速いと思われる。

アシニコバルトテトラカルボニルのアシニコバルトトリカルボニルと一酸化炭素への解離がアシニ基によく支配されるに及んで Hech が⁽²³⁾速度論的に至る所には、ハドロカルボニル化速度との関連づけには成功すれば、興味深いことである。

III. 実験の部

1. 実験材料

1-1 コバルトカルボニル $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ は 第1報 同様合成した結晶を石油エーテル ($\text{bp } 40^\circ \text{ 以下}$) から脱水再結晶して用ひる
他は 第1報に準じる

1-2 エーテル： 試薬エーテルを固形 FeSO_4 , NaOH 上に 5 時間還流加熱し窒素気流中で蒸留し Na 線上窒素気流中で 10 時間還流加熱 蒸留 \rightarrow CaH_2 上 窒素気流中で 5 時間還流 蒸留后 Na 線上窒素気流中で保存してある

1-3 アルキル, アシルハライド

これら車両化成製品を使用直前に蒸留して用ひる

CH_3I $\text{bp } 41^\circ$ CH_3COBr 76° $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ $100^\circ/27 \text{ mm Hg}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ $95^\circ/12 \text{ mm Hg}$

2. 実験方法

操作はすべて主として厳密な嫌気條件を維持し特殊ガラス器具を使用して行う 気相は窒素又は一酸化炭素を用いた

2-1 アルキル又はアシルエーテルトトラカルボニル エーテル溶液⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を精製エーテル中に 2~1% $\text{Na}\text{P}_{2}\text{O}_3\text{Cl}_2$ にて封入
してつゝて $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ エーテル溶液 (Co といで約 5 mg/ml)
50 ml を Schlenkrohr に入れ 0° で計算量のアルキル又は
アシルハライドを滴下する 灰色のエーテル溶液は $1~2$ 分間に
黄色から赤色に変色し白色のハロゲン化ナトリウムが分離する
 0°C で 2 時間時々振りませつゝ、反応液の不透明度に沿
透明なエーテル溶液となる これがこの操作は純
一酸化炭素雰囲気で行はる

2-2 アルキル又はアシルコバルトトトラカルボニルのオキシ反応條件の整理

窒素気流下に 2-1 のエーテル溶液を内容 100 ml 上下加え
式ステンレス製オートクレーブに入れて合成圧力 200 kg/cm^2 (一酸化
炭素:水素 = 1:1) を圧入し $115\text{--}120^\circ$ で 10 時間加熱する

3. 分析方法

2-2 反応液 1 ml をアルカリ性 H_2O_2 で酸化し、比色法 (=DU コバルト) を定量する

他部 10 ml を 300 ml エレンマクターに入れ 特級メタノール 20 ml を
加え一夜 構をせず 室温に放置 ベンゼンオキシルと分離して
のり 2.4 g =トロフエニルヒドラン 塩酸溶液を加え ⁽²⁵⁾ ピトランを
ヒドランとし重量分析する ⁽²⁶⁾

次にこのヒドランの融点を測定し 標品との混融試験を行ふ
又エチルから一部を再結晶して融点を検討する
ヒドランは更に $80-80-90\text{-クロロブチラン}$ および 薄層クロロブチラン
で固定する

$80-80-90\text{-クロロブチラン}$ 条件

1. 4% 4-n-ブチルアントラニル 飽和テカリ展開 (iPMB: n-ブチルアントラニル
蒸気飽和) CH_3CHO 24 DNPh. $R_f = 0.29$

2. 7% フタリイン含有 n-ヘプタン前処理 5% 亜水 + n-ブチル
展開 CH_3CHO 24 DNPh. $R_f = 0.724$

薄層クロロブチラン条件

250 M⁺ Pnict 車え大津ベンゼン 展開

1. H. Atkins, G. Kresk J. Am. Chem. Soc. 70 383 [1948]
2. G. Natta Brennstoff-Chem. 36 176 [1955]
G. Natta, R. Ercoli Chim. e Industria (Milan) 34 503 [1952]
3. A. R. Martin Chem. & Ind. (London) [1954] 1536
4. I. Wender, S. Metlin, S. Engum, H. W. Sternberg J. Am. Chem. Soc. 78 5401 [1953]
5. L. Kirch, M. Orchim J. Am. Chem. Soc. 81 3597 [1959]
6. L. Kirch, M. Orchim The Chem. Society London. Special Publ. № 13 p 118 [1959]
7. 岩永, 藤井, 若林, 吉田, 加藤 IEC. 63 960 [1960]
8. R. F. Heck, D. S. Breslow J. Am. Chem. Soc. 83 4023 [1961]
9. 丹羽, 山口 触媒 3 (3) 264 [1961]
10. G. E. Coates "Organometallic Compounds" 2nd Ed. p 304, London Methuen & Co. 1960
11. R. F. Heck, D. S. Breslow 2nd International Congress on Catalysis № 27 Paris [1960]
12. W. Hieber, O. Vohler, G. Braun Z. Naturforsch. 13 b, 192 [1958]
13. M. Orchim, L. Kirch, I. Goldfarb J. Am. Chem. Soc. 78 5450 [1956]
14. J. Bertó, E. Orlay, L. Markó Chem. Techn. 9 283 [1957]
15. P. Pino, F. Piacenti, P. P. Neggiani Chem. & Ind. (London) 1400 [1961]
16. R. Ercoli, F. Barbieri-Hermite Lincei - Rend. Sc. fis. mat. nat XVI 249 [1954]
17. E. O. Fischer, K. Öfle Angew. Chem. 73 581 [1961]
18. H. D. Murdoch, E. Weiss Helv. Chim. Acta 46 1588 [1963]
19. E. O. Fischer, K. Öfle Angew. Chem. 74 76 [1962]
20. E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch Helv. Chim. Acta 46 (1) 288 [1963]
21. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano Chim. e Ind. [Milan] 37 6 [1955]
22. Panayotov, Ivanov Perfum Essent Oil Res. 49 (5) 231 [1958]
23. R. F. Heck J. Am. Chem. Soc. 85 651 [1963]
24. G. Thomas Chemiker Ztg. 85 567 [1961]
25. 岩永, 若林, 岩永, 吉田, 小坂 IEC 64 2142 [1961]
26. S. Siggia (翠田訳) 有機定量分析 p 30 東京丸善(株) [1957]
27. S. Metlin, I. Wender, H. W. Sternberg Nature 457 [1959]
28. O. S. Mills, G. Robinson Proc. Chem. Soc. (London) 156 [1959] May
29. L. E. Orgel The Chem. Soc. London Special Publ. № 13 p 101 [1959]
30. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield J. Org. Chem. 22 598 [1957]