

Title	オキシ反応の研究
Author(s)	若松, 八郎
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/987">https://hdl.handle.net/11094/987</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# オキシソ反応の研究

昭和 3 8 年 1 1 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  
単純オレフィンのオキシ反応
- 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シ反応  
に対する一酸化炭素分圧, 水素分圧の影響
- 26 頁    オキシ反応に関与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いる室温オキシ反応
- 52 頁    オキシ反応の機構

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

本研究は味の素(株)中央研究所で行われたもの。所長大枝春臣博士および  
部長 吉田統一博士には終始悉く御激勵を得た。実験は終始  
同所野村幹夫氏の協力により行われ、又分析項目中、 $\alpha$ -クロマトグラフ、  
赤外線吸収分析、元素分析 Dumas 装置による元素分析は同所  
分析課が担当した。

以上各位に心から感謝す

# オキシ反応の研究 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  
単純オレフィンの オキシ反応

## 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  $C_3-C_6$  の単純オレフィン 7種類に於て オキシ反応を行い 生成アルテートの異性体組成をあらゆる分枝/直鎖比 および反応のほやさを比較した。又  $n$ -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。生成アルテートの分枝/直鎖比は 末端オレフィン (1-オレフィン) に於て 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) に於ては コバルトで 0.6-0.4 ロジウムでは  $10^{-6}$  とした場合のロジウムは コバルトにくらべ 顕著に分枝アルテート生成率が高いたる。ロジウムカルボニルで 2-オレフィンのオキシ反応を  $70^\circ C$  以下で行うと 直鎖アルテートを全く生成しよる分枝アルテートのみが高収率で与えられし。ロジウムカルボニルは コバルトカルボニルの  $10^2-10^3$  倍程度の大きなオキシ反応速度を与えし。コバルト触媒では 2-オレフィンの反応が 1-オレフィンよりおそく  $\frac{1}{2}-\frac{1}{3}$  のほやさであるが、ロジウム触媒では 逆に 1-オレフィンの反応は 2-オレフィンの夫よりおそい。ブテンのオキシ反応を中断して残存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うのに対し、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いなることがわかる。

## I. 緒言

(1)  
オキシ反応の触媒に 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共通した記述以外に 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

比較はあまりかでない。ロジウムは周期律表上コハルトの直下  
 にあり又金属カルホニルに属して両者の間にはよい対応のみられ  
 ること<sup>(2)</sup>について報告されている。オキソ反応はこれまで3台のコハルト  
 カルホニル触媒に於て研究されて来たか？これにより得られる  
 知識は漸く豊かになる感じである。しかしこれまでに尋ね提  
 げられている反応機構<sup>(3)(4)</sup>にのみ決定的と云へるものがない。  
 この様な事情を背景としてオキソ反応研究の一方としてコハルト  
 カルホニル、ロジウムカルホニルを触媒とする反応を種々の角度から  
 比較することにした。

本報では  $C_3-C_6$  の 1-および 2-オレフィン 7種をコハルトカル  
 ホニル、ロジウムカルホニルを触媒にしてハイドロホルミル化して反応  
 のはげさ、生成アムテットの分枝/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般に2種又はそれ以上の  
 異性体アムテットが生成するが異性体の分布例としては生成アムテット  
 の分枝/直鎖比は反応を理解するための有力な手がかりとなり<sup>(5)</sup>  
 又コハルトカルホニル触媒では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ことが知られている<sup>(6)</sup>。これにより反応機構を論  
 じている例もありオレフィンの構造と反応のはげさの関係の反応  
 理解のため本質的なものである。オキソ反応と中断して残存  
 オレフィンの構造をしろべると反応条件により単純オレフィンが与えられ  
 少なからず異性化している現象がコハルトカルホニル触媒で知ら  
 れている<sup>(7)</sup>。オレフィンのハイドロホルミル化とこれに伴って見られる  
 オレフィンの異性化は反応機構的に密接な関係があると考  
 へられている。そこで  $n$ -ブテンを用い、ロジウム触媒とコハルト触媒  
 をオキソ反応条件下でのオレフィン異性化能力の面を比較した。

## II. 結果と考察

### 1. $C_3-C_6$ の 1-および 2-オレフィンのハイドロホルミル化

$C_3-C_6$  の 1-および 2-オレフィン 7種を、ロジウムカルホニル、  
 コハルトカルホニル触媒を用いて  $110^\circ\text{C}$  でハイドロホルミル化した。

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  
等容混合ガスである

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 ハイドロホルミル化  
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*
		収率%	分枝/直鎖				収率%	分枝/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-ペンテン	Co	84	0.27	125	2-ペンテン	Co	71	0.49	400
1-ペンテン	Rh	82	0.84	54	2-ペンテン	Rh	79	7.48	40
1-ブテン	Co	89	0.23	140	2-ブテン	Co	79	0.42	450
1-ブテン	Rh	87	0.81	70	2-ブテン	Rh	88	6.32	44
7°ロピレン	Co	77	0.25	120					
7°ロピレン	Rh	77	0.88	55					

分枝/直鎖 : 分枝アルデヒド/直鎖アルデヒド 比

\* コバルト Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>の型で使用 Co とし 50mg/50ml 反応液  
ロジウム [Rh(CO)]<sub>n</sub>の型で使用 Rh とし 265 $\mu$ /50ml 反応液

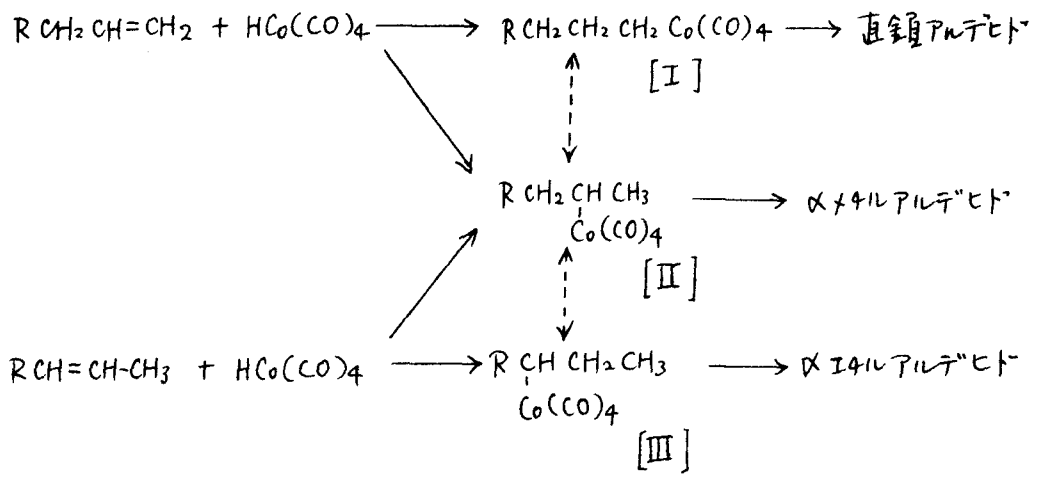
\* 全ガス吸収圧の80%を吸収するための所要時間

コバルトカルボニルにくらべ ロジウムカルボニルが 10<sup>3</sup>倍程度の  
つよ触媒能を示しているが 反応の機構の証明は容易で  
ないと考へられ 本報告では ハイドロホルミル化の絶対速度の大  
きい理由の研究は目的としない この数年 コバルトについて  
行われてきた様々な アルキル, アシルカルボニルの研究が将来  
ロジウムに就いて行われる様になるとの事情があるからと  
なるが したがって アルキル金属カルボニルが ロジウムの場合 コバルト  
よりおまげることば 充分予想される所であるため 反応の

はげしい事と考えられる コバルトカルボニル 触媒での ハイドロ  
 フル化反応 オレフィンに對し 殆ど 完全に 1次反応である<sup>(9)</sup>  
 ロシウムカルボニルは 次第に 1次から ずれるので<sup>(9)</sup> 反応のほがま  
 は 2吸収が 80% 終了する 時間によつて 比較して

コバルトカルボニルは 1-オレフィンに 對しては 2-オレフィンの 2, 3倍<sup>(6)</sup>  
 の オキシ反応 速度を 与える ことが 知られて居り 前表の結果が  
 これを 支持している Wender<sup>(6)</sup> によれば この理由は 2種の  
 コバルトカルボニルと オレフィンから 中間 complex ので 成る 反応機構  
 で 説明され 居り この際 の 立体障害 によつて 2-オレフィンは 反応  
 がおそく 1-オレフィンでは 立体障害 がない として居る

よつて 新しい 反応機構<sup>(3)</sup> を 用いると 2-オレフィンの 反応が おそい 理由  
 は 立体障害 を 考へ 不用いと 次 の 序に 説明 する ことが 出来  
 よう まづ  $HC_6(CO)_4$  と オレフィン が 室温 で 反応して アルキルコバルト  
 トラカルボニル を 生成 する

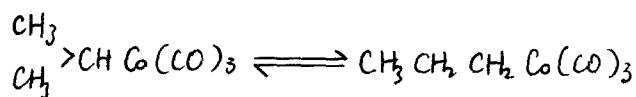


コバルトカルボニル 触媒では 2-オレフィンから の 60-70% におよぶ<sup>(7)</sup>  
 比率で 直鎖アルテチドが 生成 している 事実, また この 場合  
 中間で 2-オレフィンから 1-オレフィンが 生成 している 事実から 次  
 の 事が 帰結 される 2-オレフィンから 上の complex [II]  
 が 生成し これが complex [I] に 変り これから 直鎖アルテチド



を生成する。この様に異なる経路での反応が 2-オレフィンでは過半を占めている。一方 1-オレフィンでは生成アルテヒトが殆どすべて直鎖又は  $\alpha$ -メチルアルテヒトであるので、中間 complex [I] からおよび [II] から生成すると説明される complex 間の異性化反応は必要とせず、それだけ 2-オレフィンよりほかの事になる。ロジウム触媒による生成アルテヒトの構造は 2-オレフィンの場合には大部分分枝アルテヒトであり、1-オレフィンでは約  $\frac{1}{2}$  が分枝となつていて、原料オレフィンの構造により生成物の分枝/直鎖比が著しくことなる。この様なアルテヒトの分枝/直鎖比からみると、ロジウム触媒で 2-オレフィンのハイドロホルミル化反応を行うと、これは complex [II] と [III] から直接アルテヒトにな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おそくない事になる。以上の説明は以下更にロジウム触媒によるオキソ反応とコバルト触媒によるオキソ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。1-オレフィンのハイドロホルミル化で得られるアルテヒトの分枝/直鎖比はロジウム触媒を用いると 0.85 で、コバルトの 0.25 にくらべて分枝アルテヒト生成の割合が大変大く、これは  $C_3-C_6$  の鎖長にかかわらず、ほぼ一定している。コバルト触媒によるハイドロホルミル化反応において、生成アルテヒトの分枝/直鎖比は影響を及ぼす要因として知られているのは、反応温度<sup>(5)</sup>、触媒濃度であり、この影響を一口に云うならば、反応温度はたかいた程また触媒濃度をたかいた程、分枝/直鎖比は大きくなる。しかしこれらによる分枝/直鎖比<sup>比</sup>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れば、小さいものである。表1の結果をみると、反応温度は同じであるが、触媒濃度は逆にロジウムの場合にはコバルトの約  $\frac{1}{400}$  当量しか用いていないので、この二項目の効果で、表1にみられるコバルト、ロジウムの差異を正しく理解することは出来ない。コバルト触媒を用いたオキソ反応の場合、反応時の一酸化炭素分圧の大きさによつて、プロピレン

アテンから生成するアムテヒドの分枝/直鎖比が大まかに支配されること E. P. Pino<sup>(10)</sup> が報告している。理由についてはオレフィンと  $\text{HCo(CO)}_4$  から生成する  $\text{RCo(CO)}_4$  アムキルコハルトテトラカルボニルと一酸化炭素の1分子少ない  $\text{RCo(CO)}_3$  アムキルコハルトトリカルボニルとに於て空間的要求の大まかに前者では R は直鎖構造が、また後者では分枝構造が有利となること、この  $\text{RCo(CO)}_4$  と  $\text{RCo(CO)}_3$  の間には一酸化炭素分子に依存する平衡のありこが提議されている。  $\text{RCo(CO)}_3$  にみられる次の平衡が左におよびる事の必然性が充分説明されたい。 英不充合のありこ此の考へ方は既に他の有機金属化合物に就て用いられている。

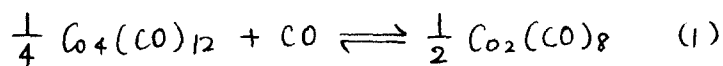


コハルトとロジウムカルボニルにはオ2表にみられる様子は、<sup>(2)</sup> 対応のありこが報告されている。

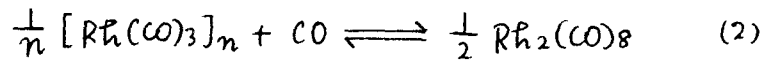
オ2表 コハルト および ロジウムカルボニル

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

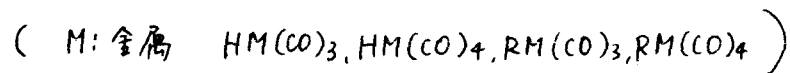
この様に金属カルボニルに於て対応のありこは、コハルトカルボニルに於ては、一酸化炭素分子の大まかによる式(1)の平衡の存在が示されている。<sup>(12)(12)</sup>



したがって ロジウムカルボニルの場合にも式(2)の平衡を仮定  
 できる



一定の大ききの一酸化炭素分圧の下で(1)(2)の平衡の位置つまり  
 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できる  
 のでハイドロホルミル化反応機構で水素のついたハイドロカルボニル又は  
 さらにオレフィンに由来するアルキル基のついた状態<sup>(10)</sup>で(1),(2)を  
 原型とする平衡が存在することが期待できる



ここで表1の分枝/直鎖比を説明するために合成ガス(一酸化炭素  
 : 水素)  $200 \text{ kg/cm}^2$  位の反応条件下でコバルトカルボニルがテトラカルボニル  
 に平衡が片寄っているに対しロジウムカルボニルではトリカルボニルが  
 多くなっていると仮定することが必要である。此の仮定は事実  
 を証明されたこと後の報告にゆづる。つまり著者は P. Pino の  
 コバルトカルボニルでの仮説を援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 1-オレフィンハイドロホルミル化で得られる  
 アルテートの分枝/直鎖比が異なる理由を説明したい

次に 2-オレフィンから生成するアルテートの分枝/直鎖比はさらに  
 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  
 よう。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  
 の平衡のために 2-オレフィンから直鎖アルテートが多く得ら  
 れるがロジウムカルボニルではこのコンプレックスが異性化する  
 よりのアルテート生成に向う速度の方が大きい為であろう

事実 2-ブテン, 2-ヘキセンを  $70^\circ\text{C}$  以下でハイドロホルミル化  
 すると表1にみられる様にロジウムカルボニル触媒では分枝  
 アルテート<sup>(8)</sup>ばかりを生成する。コバルトカルボニルでは此の様子は事  
 はみられず必ず多量の直鎖アルテートを生成する

表4 水素化反応による低温度オキシ化

オレフィン	反応温度	$[Rh(CO)]_n$	反応時間	CO+H <sub>2</sub> 初圧	アルテート収率 直鎖	分枝
トランス-2-ブテン	50°C	100 <sup>mg</sup>	200分	168 <sup>kg/cm<sup>2</sup></sup>	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-ヘキセン	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 50ml, オレフィン 100mm

水素化反応による低温度オキシ化で 70°C以上 1-ブテンを 1-ブテンに化すると反応温度 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よりあまり変わらないことがわかる

## 2. オキシ化中のブテンの異性化

1-ブテンの異性化条件下で オレフィン異性化のおこる事がよく研究により確かめられているが 普通のオキシ化条件下では 1-ブテンの異性化反応にくらべ オレフィン異性化は著しくおこる<sup>(7)</sup>

1-ブテンの異性化反応を中断して 残存オレフィンの構造を明らかにする方法で ブテンの異性化の程度を検討した結果は表4の如くで 水素化反応では 1-ブテンよりも 2-ブテンの方が 異性化能力が大きいことがわかる この反応条件下では 1-ブテンの水素化触媒により オレフィン異性化が容易とみられるが 表4の結果から あまやかす様に 1-ブテンでは 1-ブテンの方が 2-ブテンより 反応しやすいが 2-ブテンへの異性化が おこれば アルテートへの転化率が高くなるにつれて 残存オレフィンの異性化率はたかくなる筈である 水素化反応では 2-ブテンの方が 反応がしやすいので 実際の異性化率は 表4の数値より 大きいとみられる

第4表 ハイドロホルミル化反応に伴う オレフィンの異性化

原料 生成物 触媒	1-オレフィン				2-オレフィン			
	アムニダ %	残存オレフィン組成			アムニダ %	残存オレフィン組成		
		1-	トランス-2	シス-2		1-	トランス-2	シス-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 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 使用 Co と Li 50mg/50ml 反応液  
ロジウム [Rh(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> 使用 Rh と Li 265mg/50ml 反応液

オレフィン反応に伴う オレフィンの異性化に就ては 従来かなり研究  
されているが 異性化率に及ぼす 要因はあまりわかっていない モデル  
実験によれば Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> と一酸化炭素を付けた オレフィンの異性化  
が<sup>(1)</sup> おおむね 水素と加えてお 余り 少くならぬ 事が示されている  
一方 Hg(CO)<sub>4</sub> を用い 室温で 1-ペンテンに付て 得られた Karapinka<sup>(2)</sup>  
らの 結果から 考えると 一酸化炭素は オレフィン異性化と 妨害  
する 様に 思える これまでの 資料によつて 独立に行われた  
1-ヘキセン<sup>(3)</sup> および 1-ペンテン<sup>(4)</sup> を用いた の 結果 は 殆ど 同様の  
反応条件で ありながら 同じ オレフィン 転化率 75% レベルで  
1-ヘキセンは 残存オレフィン中 16% に対し 1-ペンテンは 残存  
オレフィン中 82% の 鎖長により 異性化率が 異なり 第4表  
に示された 様に 1-オレフィンが 殆ど 異性化しない コバルト触媒  
での 結果が 理解されよう

ハイドロホルミル化と それに伴う オレフィンの異性化と 結合し  
て 説明できる 反応機構が Heck<sup>(5)</sup> によつて 提出されている

オレフィン反応条件下での オレフィン異性化触媒は 実質 Hg(CO)<sub>3</sub>  
ハイドロコバルトトリカルボニル<sup>(6)</sup> である と されている この異性化の  
考え方には 必要十分な 実験事実の 欠如が 問題<sup>(7)</sup> があるか

オレフィン異性化からみても、ロジウム錯体はトリカルボニル種として働いている事を假定するのが妥当である。これを用いて、  
 確かめるには、コバルト錯体を用いて、ハイドロホルム化を行い、  
 これに伴うオレフィンの異性化が、反応時の一酸化炭素分圧  
 によって如何に影響されるか検討されるべきではない。

### III 実験の部

#### 1. 実験材料

##### 1-1 触媒

1-1-1 コバルト錯体触媒 結晶  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  を特級ベンゼンに  
 溶解し、結晶  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  は  $\text{Co}(\text{OH})_2$  にイソプロパノールに懸  
 濁し、合成圧  $200 \text{ kg/cm}^2$  温度  $100-130^\circ\text{C}$  でカルボニル化し、種々  
 針状結晶として直接純品  $\text{mp } 51^\circ$  を得る方法 (15) によつて

1-1-2 ロジウム錯体触媒 結晶  $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$  を特級ベンゼン  
 に溶解し、結晶  $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$  は Legally の方法 (2) によつて  
 無水  $\text{RhCl}_3$  と銅粉を混合し、 $80^\circ\text{C}$  - 一酸化炭素  $200 \text{ kg/cm}^2$  で  
 カルボニル化し、石油エーテルで抽出、結晶化して

##### 1-2 オレフィン

1-2-1	1-ヘキセン	Phillips Research Grade	ガスロマトグラフ純度	> 99%
1-2-2	2-ヘキセン	同上	"	97%
1-2-3	1-ペンテン	同上	"	95%
1-2-4	2-ペンテン	同上	"	97.5%
1-2-5	1-ブテン	同上	ガスロマトグラフ純度	99.5%

2-ブテン 検出に至らず

1-2-6	トランス-2-ブテン	Phillips Research Grade	1-ブテン 0.6%	シス-2 0.5% 以下
1-2-7	シス-2-ブテン	同上	1-ブテン 0.4%	トランス-2 0.9%
1-2-8	プロピレン	日本石油化学(株)製	プロピレン 92.8%	プロパン 6.2%
			イタン 1.0%	以上ガスロマトグラフ 測精比分析

1-3 溶媒 純正化学製 特級ベンゼン その子、使用

1-4 ガス 水素 本邦輸入 市販品 その子、使用

一酸化炭素 キー酸と 50% 硫酸中で溶解し、水で洗滌、使用

## 2. 実験方法

- 2-1 通常内容 100 ml のステンレス製上下加圧式オートクレーブに反応液 50 ml を入れ、合成ガス (一酸化炭素, 水素等混合ガス) 初圧  $220 \text{ kg/cm}^2$  を入れ、所定温度で反応を行なう。触媒は コハトカハニル または  $\text{D}i\text{-}i\text{-}C\text{-}m\text{-}Ni$  のハニル溶液を使用し、孔径 100  $\mu\text{m}$  と共に  $\text{H}_2$  を 12 倍解して 50 ml とした (ハニル, ハニルの場合)。 $\text{C}_7$  プロピレンを原料とするときは、液体アンモニア用耐圧ガラス容器にほかりとり、触媒 溶液を投入し蓋を締め、オートクレーブをドラッグしてメタル浴に冷却し、所定温度下で冷却し、反応液を抽出し、反応液を抽出後、オートクレーブを室温に冷却し、内容物をとり出し、定量に洗い出したのち、全アテチド、生成アテチドの  $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$  比 および反応を中断した実験条件下で生成物の組成と夫々分析する。

\*佐々木化学工業 製作所 製

- 2-2  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  オレフィン 7 種の コハトカハニル および  $\text{D}i\text{-}i\text{-}C\text{-}m\text{-}Ni$  触媒による  $\text{C}_7$  プロピレン化  
条件 触媒量 (全層に換算) コハト 50 mg / 50 ml  $\text{D}i\text{-}i\text{-}C\text{-}m\text{-}Ni$  265  $\mu\text{g}$  / 50 ml  
反応温度  $110^\circ\text{C}$
- 2-3  $\text{C}_7$  プロピレンの反応中における異性化  
条件 触媒量 (全層に換算) コハト 50 mg / 50 ml  $\text{D}i\text{-}i\text{-}C\text{-}m\text{-}Ni$  265  $\mu\text{g}$  / 50 ml  
反応温度  $120^\circ\text{C}$   
方法 2-1 と同様反応  $\text{C}_7$  プロピレンからアテチド生成率を想定して反応を中断 (冷却, 抽出) する。

## 3. 分析法

- 3-1 全アテチド  $\text{C}_7$  プロピレン 塩酸塩法により、メチルオレフィン 指示薬を滴定。高級アテチドは、反応液から定量抽出するため、 $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  からの  $\text{HCl}$  抽出おこなう (2~3 時間  $\text{C}_7$  アテチド) マグネチックスターを必要とする。
- 3-2 アテチド  $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$  比 および オレフィン異性体比  
 $\text{C}_7$  プロピレンによる。反応液中の コハトカハニル または  $\text{D}i\text{-}i\text{-}C\text{-}m\text{-}Ni$  の  $\text{C}_7$  プロピレンによる分析は、トリアルとある可算因子の  $\text{C}_7$  試料に予め

コハムト 分子あたり 2 エル程度 の トリフェニルオスロイン  $P(C_6H_5)_3$  の 溶液  
 (16)(17)  
 への コハムト 分子を 定量的に 抽出 するために 必要 な 溶媒 を 生成 する  
 溶媒 を 調べ したが 以下の 溶媒 を 試料 と する  
 が スクロマトグラフィー の 分析 条件 と 大体 の 保持 時間 を 下に 表示 する

カスクロマトグラフィーによる分析条件と保持時間

項目	カラム種類	温度(°C)	流速 ml/分	保持時間 分
C <sub>4</sub> フェート	Dinonylphthalate 3 m 30%	74°C	100	分枝 12.5
				直鎖 18
C <sub>5</sub> フェート	ββ'-oxydipropionitrile Chromosorb 2 m	80	75	分枝 12.4
				直鎖 18.5
C <sub>6</sub> フェート	Dinonylphthalate 2 m	92	120	分枝 5.5
				直鎖 8.0
C <sub>7</sub> フェート	Dinonylphthalate 2 m	92	120	分枝 12.5
				直鎖 18.3
ブテン類	Dimethylformamide 6 m	室温	30	1-ブテン 9.8
				2-ブテン 12.5
				2-ビス 14.3



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 触媒 3 (3) 264 [1961]
5. I. Kirschbaum, V. L. Hughes Petrol. Refiner 37 (6) 209 [1958]
6. I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, W. H. Stenberg, 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 佐藤 日北 16 年会 東京 [1963]
9. G. Natta, R. Ercoli Chim. e Ind. (Milan) 34 503 [1952]
10. P. Pino, F. Piacenti, P. P. Neggiani Chem. & Ind. (London) 1400 [1961]
11. J. Bertz, 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. Metlin, H. W. Stenberg, S. Ergun, H. Greenfield J. Am. Chem. Soc. 78 4520 [1956]
15. 加藤 若松 石野 日特 BR 35-4315
16. W. Ruppe, W. J. Schweckendiek Justus Liebigs Ann 560 104 [1948]
17. W. Hieber, J. Sedlmeier Chem. Ber 87 789 [1954]

## オキシ反応の研究 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  
オキシ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於てオキシ反応を遂行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ている。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シ反応速度は一酸化炭素分圧  $10 \text{ kg/cm}^2$  付近で最大となることが特徴的でありこれらの事実は反応速度の考察にあたり常に問題にされている。シクロヘキセンのオキシ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コバ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殆どと云つてよいという事がある。水素分圧の影響は両触媒で同じ傾向がある。コバルトカルボニル触媒に於ては広い範囲  $100-400 \text{ kg/cm}^2$  で全圧の影響(一酸化炭素:水素 = 1:1の場合)がみられたいとされているのに対しロジウム触媒では  $200 \text{ kg/cm}^2$  ( $110^\circ\text{C}$ ) で反応が最も活発な事が見出された。反応に対する一酸化炭素分圧の影響はその他トオレフィンから生成するアルテートの分枝/直鎖比に影響する事が知られている。一酸化炭素分圧が低い時には直鎖アルテートの生成が多くなる(従つて場合によっては分枝成分の多くなる)ことがわかつてゐる。プロピレンのハイドロホルミル化をコバルトカルボニル, ロジウムカルボニル触媒で行い一酸化炭素分圧に於てアルテートの分枝/直鎖比が支配される程度を比較してみるとこの個々のロジウムカルボニル触媒に於て反応は一酸化炭素分圧の影響を

極めて僅かにうけぬ事が特徴づけられた  
 前報での考察でコハルトカルボニル触媒を用いてオキシ反応  
 と行う際オレフィンの異性化に一般化炭素分圧が如何に  
 影響するかが知る必要に迫られた。トブテンのオキシ反応に伴う  
 異性化はコハルト触媒を用いると一般化炭素分圧が低い時  
 著しく増大することを示した。この面ではロジウム触媒はコハルト  
 触媒に比べて一般化炭素分圧の影響をうけにくい  
 以上の言合結果は一致して次の事を推論せしめる。コハルトカル  
 ボニルは一般化炭素分圧によつてトブ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たつておこる。ロジウムカルボニルではこの様な  
 ことがなく一般化炭素分圧のたゞ範囲で一定の型をおそらく  
 トブカルボニル種となつておこるであろう。この事が反応全般に対する  
 一般化炭素分圧の影響がコハルトカルボニルにくらべて少い理由  
 となつておこるであろう。

## I. 緒言

オキシ反応機構研究の初期月に Natta<sup>(1)</sup> はシクロヘキセンを  
 コハルトカルボニル触媒でハイドロホルミル化反応で興味ある  
 ことを見出した。反応のほやほや一般化炭素分圧と一定とすると  
 水素分圧が増すにつれてほやほやになり水素分圧が一定の場合には  
 一般化炭素分圧  $10 \text{ kg/cm}^2$  付近に反応速度の極大があり  
 これより一般化炭素分圧が増すにつれて反応はおこる。  
 のちに Martin<sup>(2)</sup> はハイドロホルミル化反応の初速度が水素分圧  
 に比例し一般化炭素分圧に反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け入れ所となり反応機構  
 の提出に伴って常に考慮されおこる。<sup>(2)(3)(4)(5)</sup> Natta はつとに  
 反応のほやほや一般化炭素分圧の範囲はコハルトトブカルボニル  
 とコハルトテトラカルボニルがお互いの濃度の共存しおこる所であると  
 指摘しおこる。<sup>(1)</sup> のちに Bertly<sup>(6)</sup> のオキシ反応に適合するコハルト  
 トブカルボニル種の触媒活性について考慮せらるるに Heck<sup>(4)</sup>

らはアキル およびアシルコハルトトリカルボニルの研究からオキソ反応  
機構を提せし  $\text{Hg}(\text{CO})_3$  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。この考えを元に P. Pino らはトレフィン  
のハイドロホルミル化反応において、<sup>(7)</sup> アニチトの 分枝/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はアキル  
コハルトテトラカルボニルとアキルコハルトトリカルボニル間の一酸化  
炭素分圧に依存する平衡を仮定した。

<sup>(11)</sup>  
L. Kirch らのオキソ反応に伴うオレフィン異性化のメカニズム実験を  
もとに Hede は異性化触媒が  $\text{Hg}(\text{CO})_3$  か否かという  
報告している。<sup>(12)</sup> また Marco はオキソ反応条件下において  
アニチトの選えが一酸化炭素分圧に影響を及ぼすこと、  
この反応速度に及ぼす一酸化炭素分圧の影響とよく似た形の  
曲線を示している事を指摘した。

このオキソ反応のほか、生成物の分枝/直鎖比さらにオレフィン  
異性化、アニチトの選えを夫々の研究者がコハルトトリカルボニル  
触媒の型、つまりトリカルボニルかテトラカルボニルかの問題に關係  
づけようとしている。

著者は前報で単純オレフィンのオキソ反応をコハルトトリカルボニル  
とロジウムカルボニルと比較して（一酸化炭素：水素 = 1:1  
合成ガスを使用）全く異なる反応条件で生成アニチトの  
分枝/直鎖比が触媒により著しく異なること、オキソ反応  
に伴って起こるオレフィンの異性化はコハルト触媒よりは甚だ  
可なり、ロジウムカルボニル触媒を用いると極めて少量の触媒  
であるにもかかわらずかなり多量の異性化が認められる事と  
の間に、そしてこの相異の原因をトリカルボニル、テトラカルボニル  
間の平衡で解釈されるコハルトの場合との高い類似性  
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を  
してトリカルボニル種か、テトラカルボニル種か、の問題  
に帰する事を提せした。

カルボニル種（全炭素：一酸化炭素 = 1:3 か 1:4 か）の相異

を論じる為には ロジウムカルボニル、コハルトカルボニル 両触媒  
 を用いたオキソ反応について 一酸化炭素分圧が反応に及ぼす  
 影響を比較することが必要となる (1) かつ 反応速度に及ぼす  
 影響を両者で比較するために Natta が  $\text{C}_6\text{H}_6$  を用いた  
 コハルト触媒を用いて行った実験と全く同様の方法で  
 ロジウムカルボニル触媒を用いて行った。ただし反応条件中触媒  
 ロジウムカルボニル量は反応率のレベルを揃えるため コハルト  
 カルボニルに比べて 相違なく 1/2 程度に減らしたを得た。また  
 生成アルキルの分枝/直鎖比に及ぼす 一酸化炭素分圧の影響  
 をみるため 70°C を保ち 2.0 気圧の両触媒について 一酸化炭素  
 分圧が イソブチルアルキル / 1,2-ブチルアルキル 比に及ぼす影響  
 の程度を比較した。  
 ハイドロホルミル化と同時に起こる オレフィンの異性化が一酸化炭素  
 分圧による如何に変わるか 1-ブテンを用いて反応を中断する方法  
 による研究した。

## II. 結果と考察

### 1. $\text{C}_6\text{H}_6$ のハイドロホルミル化速度に対する水素分圧 一酸化炭素 分圧の影響

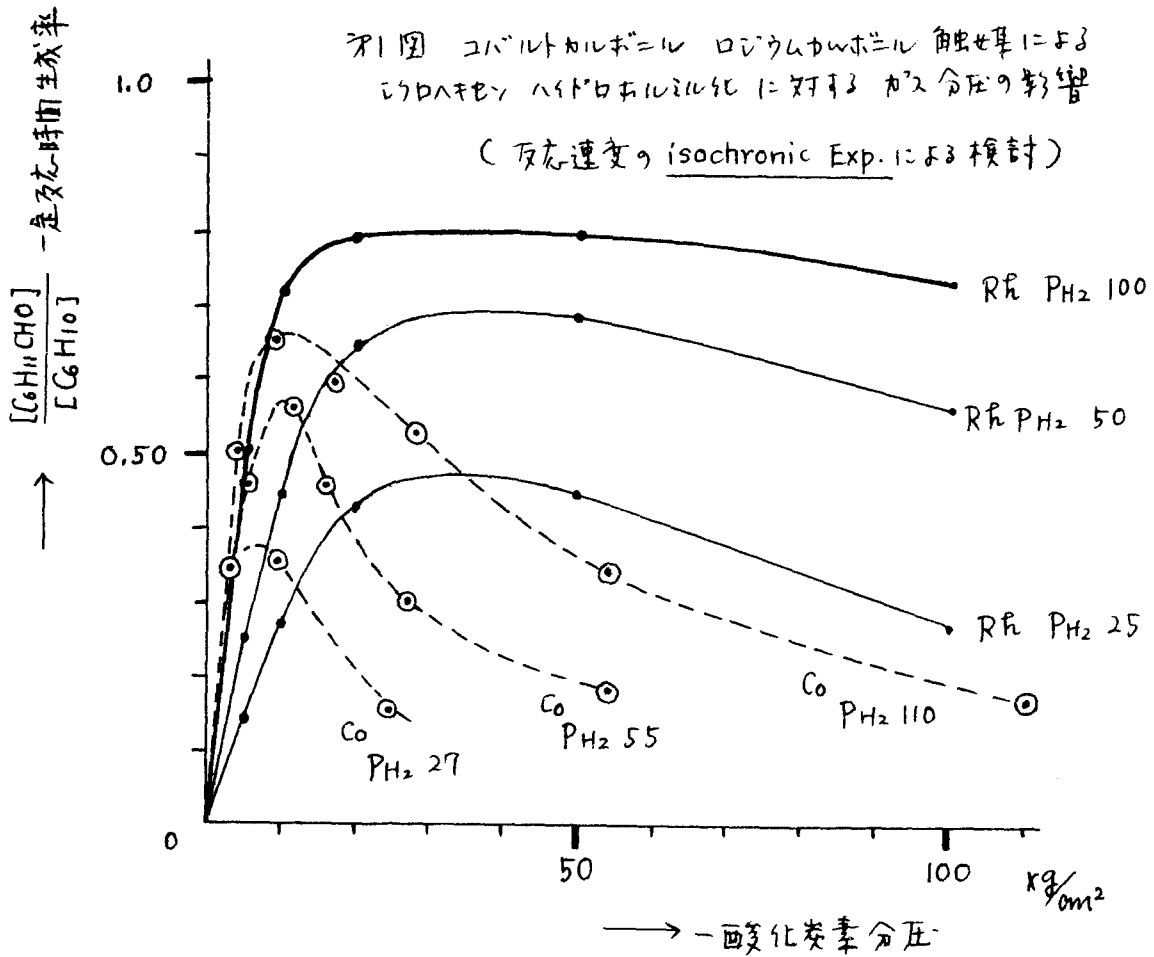
$\text{C}_6\text{H}_6$  のハイドロホルミル化を ロジウム触媒で行う際の  
 反応速度に対する 水素分圧 一酸化炭素分圧の影響を明らかに  
 実験法は Natta と全く同じ *isochronic experiment*  
 等反応時間実験 である。これは一定時間反応して 生成アルキル  
 を反応のほやの指標とするものである。反応次数が確か  
 なられば 速度恒数に換算することか可能である。  
 得られた結果を 表 1 に示す。これを コハルトカルボニル  
 触媒による Natta の結果と重ねて図示したものが 図 1  
 である。

Natta が コハルトカルボニルで得た曲線とわかれわかれ  
 ロジウムカルボニルで得た曲線を比較すると ロジウムカルボニル

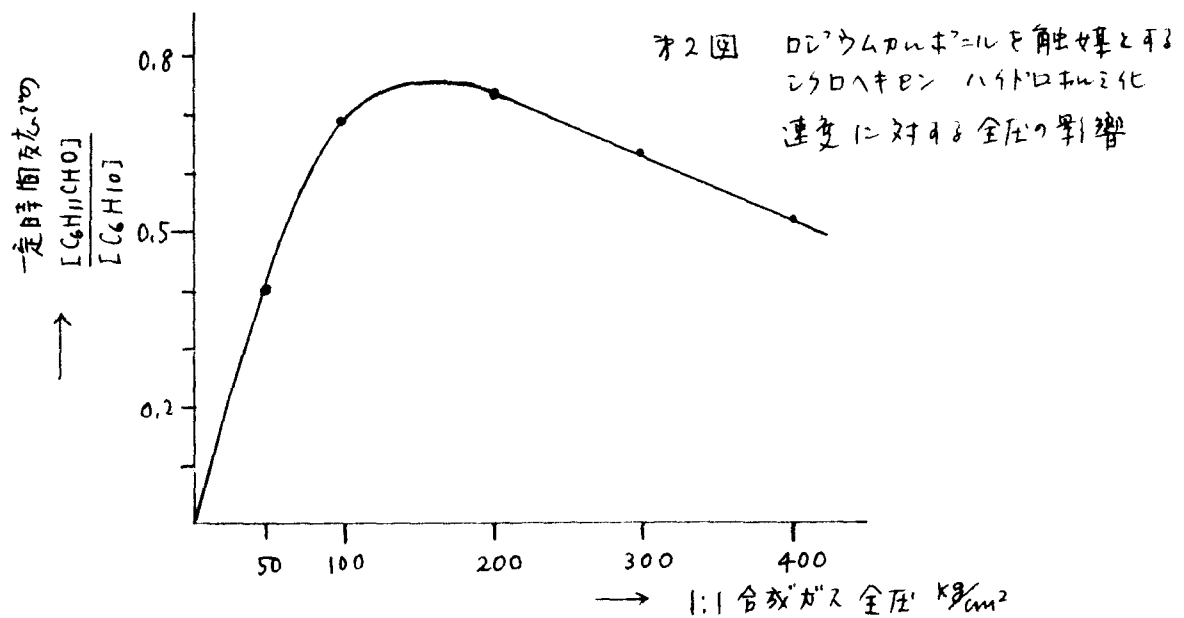
表1 表 ロジウムカルボニル触媒を用いるシクロヘキセンの  
 ハイドロホルミル化の割合に及ぼすガス分圧の影響

$P_{CO} \backslash P_{H_2}$	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

$P_{CO}$  100°Cにおける一酸化炭素分圧  $kg/cm^2$   
 $P_{H_2}$  100°Cにおける水素分圧の  $kg/cm^2$   
 数字は44分反応の  $\frac{\text{ヘキサロペンタノール}}{\text{シクロヘキセン}}$  %



触媒ではコハルトにくらべ一酸化炭素分圧の影響をうけにくい  
 ことがわかる。コハルトの場合反応温度 $10^\circ$ の差は曲線の  
 形を多少かへない事が示されているので、第1図の両触媒  
 による実験がコハルトでは $110^\circ$ 、ロジウムでは $100^\circ$ であった  
 差をへたものと考えられる。従来オキソ反応で金と玉條  
 とされ反応機構の議論に必ず引用された事実——反応  
 速度が一酸化炭素分圧に逆比例する——はロジウムカルボニル  
 触媒のオキソ反応では成立しない。オキソ反応機構の  
 中で一酸化炭素の反応抑制的影響のあらはれり過程は  
 不可欠でないことがあまらかに示された。しかしロジウムカルボニル  
 触媒では或程度以上一酸化炭素分圧が高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機構のどこかに  
 理由が見出されるべきである。ロジウムはコハルトと異り  
 一酸化炭素分圧 $10\text{ kg/cm}^2$ 附近で反応速度が最大にならない  
 ことは一酸化炭素分圧によりカルボニル種が変りにくいと  
 考えられる。水素分圧が大きくなるにつれて反応速度が増大  
 する事実はロジウム、コハルト両触媒で共通にみられる。  
 一酸化炭素：水素 = 1:1 合成ガスを用いてロジウムカルボニル  
 触媒でシロヘキセンのハイドロホルミル化を行い、全圧と反応の  
 速度とを検討した結果を第2図に示す。この実験は  
 isochronic に行った。



コハルトカルボニルでは広範囲  $100 - 400 \text{ kg/cm}^2$  にわたり反応速度が全圧に比例しないことがわかってゐるので、 $\text{Pt}$  の場合  $100 - 200 \text{ kg/cm}^2$  で反応がもっともよく、これより低圧では高圧で起こる現象は興味深い

2.  $\text{Pt}$  の場合から生成するアルデヒドの  $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$  比と酸素反応時の一酸化炭素分圧

$\text{Pt}$  の場合のハイドロホルミル化に生成するアルデヒドの  $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$  比に及ぼす一酸化炭素分圧の影響を、コハルトカルボニル、 $\text{Pt}$  の場合と角虫媒とする  $\text{Pt}$  の場合のハイドロホルミル化について検討した。結果を第2表にかゝける

第2表  $\text{Pt}$  の場合のハイドロホルミル化に対する一酸化炭素の影響

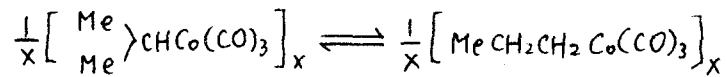
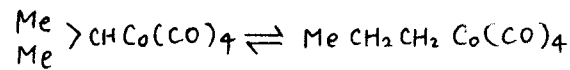
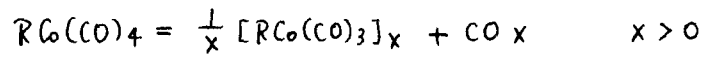
触媒	$P_{\text{CO}} \text{ kg/cm}^2, 110^\circ$	アルデヒド収率%	アルデヒド $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$ 比
コハルトカルボニル	100	78.2	0.229
"	30	75.7	0.26
"	10	75.9	0.335
$\text{Pt}$	100	87.8	0.89
"	30	87.6	0.84
"	10	83.8	0.80

$\text{PH}_2$  一定  $100 \text{ kg/cm}^2, 110^\circ$

コハルトカルボニルを触媒とすると他の一酸化炭素分圧(1)では生成するアルデヒドの  $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$  比は大きくなる(2) P. Pinoの結果と傾向的に一致してゐる。彼等の結果中一酸化炭素分圧  $10 \text{ kg/cm}^2$  以下の反応条件は我々の実験では触媒の分解を伴いアルデ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。コハルトカルボニルでは一酸化炭素分圧による  $\frac{\text{分枝}}{\text{直鎖}}$  比の変化はコハルトカルボニル触媒の場合より少く、むしろ逆はコハルトと逆に一酸化炭素分圧が



小さく分子に從い僅かだが、分枝/直鎖比が小さくなることか認められる。P. Pino は コハムトカルボニルで示される実験結果を Heck の オキソ反応機構を利用して説明し、一酸化炭素配位により、アルキルコハムトカルボニルとアルキルコハムトテトラカルボニルの平衡が支配されること、空間的要求の大き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、空間的要求の小さいトリカルボニル種では分枝アルキル基が存在しやすい事と決定している。



ロジウムカルボニル触媒によるオキソ反応は分枝/直鎖比のみで一酸化炭素配位の影響をうけにくい。これはシロホキエンでの反応速度について得られた結果と一致し居り、共通の理由として一酸化炭素配位でカルボニル種があまり変らず一定の型トリカルボニル種でいる範囲が、コハムトカルボニルより著しいためと考えられる。分枝/直鎖比について僅かだが、コハムトと逆の一酸化炭素配位効果がみられる原因は今後の研究であらうかにしたい。

### 3. オキソ反応時の一酸化炭素配位とブテンの異性化

オ1報で1-ブテンの、コハムトカルボニルによるハイドロホルミル化反応を中断し、オキソ反応でブテンの構造をしろへてみると殆ど異性化があらわなことがわかった。ロジウムを同じ反応条件でしろへるとかなりの量が2-ブテンに異性化していることがあらわにされた。オキソ反応に伴うオレフィン異性化は一酸化炭素配位でどう変るかわかっていないので、コハムトカルボニル、ロジウムカルボニル両触媒を用いて、略同様の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オ1表に示す。

表3 表 アルテート生成率25%水準でのブテンの異性化  
(原料も1-ブテン)

触媒	CO 初圧 (25°)	アルテート収率	ブテン異性化		
			1-ブテン	2-ブテン	3-ブテン
コバルトナフタレニル	100 kg/cm <sup>2</sup>	25.0 %	99.4 %	—	—
〃	20	27.4	81.7	8.5 %	9.8 %
〃	10	23.5	73.9	12.4	13.7
ロバウムナフタレニル	100	28.1	90.1	2.1	5.8
〃	20	23.3	64.0	13.9	22.0

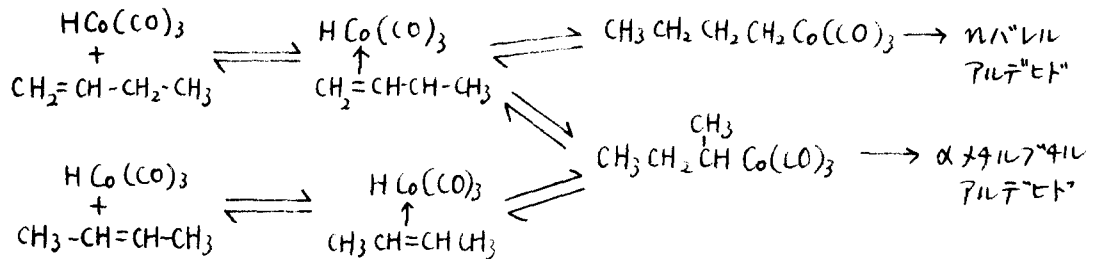
H<sub>2</sub> 初圧 100 kg/cm<sup>2</sup> (25°)

原料 1-ブテン中には 2-ブテン 少量混在している

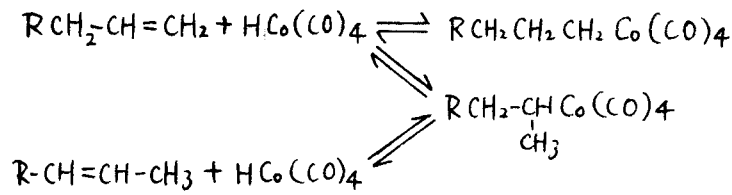
この結果の解釈を分子2分子の Coハロゲンナフタレニル触媒のオキシ反応に関する考えを 遷移論にかんじて Natta の指摘, 生成アルテートの合計直鎖比についての Pino の説明と共通の理由に求める事が出来る。Heck は反応機構の論議に於て オレフィン異性化の本質の触媒は  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  (4) ハロゲンナフタレニル であるとして述べた。実験事実がこれを間接的に示している。著者の実験結果はしかしながら Heck の反応機構をよく説明することが出来るので次にこれを掲げて考えをみる。彼の理論の要点は オレフィン π 錯体と予えられし中間コンプレックスがオレフィン異性化の中間体であるとすのりである。

(4)

Heck によるオキシ反応中のオレフィン異性化 (n-ブテンの例)



一方ハイドロコバルトテトラカルボニル  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  でオレフィンの異性化を説明する際には下記の経路が考えられる



しかしオキソ反応中に異性化したオレフィンが普通見出されないと云う結果は 2-オレフィンからの直鎖アルテート生成機構と考えあわせて、アシルコバルトテトラカルボニル (Heck によれば「トリカルボニル」) からオレフィンと中間に遊離することなく、異性体アシルコバルトカルボニル 2つ分子が必要でその機構としては Heck のハイドロコバルトトリカルボニルを以て理解する方が合理的であろう (P)

これに關し Karapinka らは室温で  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  とペンテンの反応を行くオレフィン異性化は一酸化炭素気流下で行われ、少くも酸素気流中に著しいことを見出している。その結果はより直接的にコバルトカルボニル触媒反応で一酸化炭素分圧のたかの場合には異性化が少く、低い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見直して示したものと意義があり Heck の説を裏付けしている。ロジウムは一酸化炭素分圧のたかの場合には既にコバルトにくらべて顕著なオレフィン異性化がみられるが、低い一酸化炭素分圧下ではむしろ異性化率が示された。これらコバルトとロジウムを比較するときは、一酸化炭素分圧が異性化率に及ぼす影響はコバルトの方が大きいとみるべきであろう。この反応速度や生成アルテートの分枝/直鎖比とはことなり、異性化の真の理由はロジウムにのみ顕著に、一酸化炭素分圧の影響のみられる事は注目される。

以上要約すると、シクロヘキセンの反応速度、7-プロピレンから生成するγ-4-アルテートの分枝/直鎖比、ヒドロホルミル化と共に

おこるフテンの異性化の三項目に對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兩触媒を用いて比較研究し、ついでの場合にはコハルトに就ては一酸化炭素分圧の影響が著しく現われ、ロジウムカルボニル触媒ではこれにくらべてよいこととあきらかにした。

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リ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の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な範囲に一定の型トリカルボニル種が安定型として存在することと仮定するとこれらと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對する影響がみられることは反応機構考察上折込まれぬはずでない。次報でオキソ反応に關するロジウムカルボニルを研究したい。

### 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 圧力 以上は前報  
実験の部と同一

シクロヘキセンは市販品と再溜 bp 82-3° かつロマトグラフ検査  
99.5%

#### 2. 実験方法

2-1 一般事項 前報と原則的に同一にして、一酸化炭素  
水素各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、目的反応温度で必要とする各  
分圧と釜温に換算して、その圧と釜温を入れ、これに別の  
合成ガス（水素：一酸化炭素 = 1:1）を加えて 500 ml のオート  
クレーブと導管を連結して、反応用オートクレーブを加熱して  
行い、予め温度圧力関係曲線（反応しない場合の）をとり、  
おいて釜内の圧力変化を二れからつれおいて、1:1 合成

カ<sub>2</sub>を補給したから、 $\gamma$ - $\text{Cl}_2$ を標準曲線(1)のせいで、反応温度より  
 加熱して行え、以後目的は、 $\gamma$ - $\text{Cl}_2$ を中断又は定結する

2-2 シロハセンのロシウム化合物<sup>(1)</sup>の触媒としてのオキソ反応速度に対する  
 一酸化炭素および水素分圧の影響

条件	触媒量(金属換算)	反応温度	時間	触媒
ロシウム化合物	210 $\gamma$ /50ml	100 $^{\circ}$	44	ベンゼン
<u>参考</u> コハ <sub>2</sub> 化合物	230mg/50ml	110 $^{\circ}$	68分	トルエン

2-3 70 $^{\circ}$ C以下のコハ<sub>2</sub>化合物<sup>(1)</sup>のロシウム化合物<sup>(1)</sup>の触媒による  
 ハ<sub>2</sub>の生成速度に対する一酸化炭素分圧の影響

条件	触媒量(金属換算)	反応温度
コハ <sub>2</sub> 化合物	50mg/50ml	110 $^{\circ}$
ロシウム化合物	750 $\gamma$ /50ml	110 $^{\circ}$

2-4 7 $^{\circ}$ テンのオキソ反応中における異性化に対する一酸化炭素分圧  
 の影響

条件	触媒量(金属換算)	反応温度
コハ <sub>2</sub> 化合物	50mg/50ml	120 $^{\circ}$
ロシウム化合物	226 $\gamma$ /50ml	120 $^{\circ}$

3. 分析法

前報と同じ

1. G. Natta, R. Ercoli *Chim. e Ind. [Milan]* 34 503 [1952]  
G. Natta, P. Ercoli, S. Castellano, P. H. Barbieri *J. Am. Chem. Soc.* 76 4049 [1954]
2. A. R. Martin *Chem. & Ind [London]* (1954) 1536
3. 志永, 藤井, 若松, 吉田, 加藤 *工化* 63 960 [1960]
4. R. F. Heck, D. S. Breslow *J. Am. Chem. Soc.* 82 4438 [1960]
5. 田口, 山口 *由虫* 3 (3) 264 [1961]
6. J. Derty, E. Otlay, L. Markó *Chem. Techn.* 9 283 [1957]
7. P. Pino, F. Piacenti, P. P. Neggiani *Chem. & Ind (London)* 1400 [1961]
8. G. L. Karapinka, M. Orchin *J. Org. Chem.* 26 4187 [1961]
9. R. Ercoli, F. Barbieri-Hermitte *Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.* XVI 249 [1954]
10. A. I. M. Kuulmans, A. Kwantes, J. van Bavel *Rec. Trav. Chim.* 67 298 [1948]
11. L. Kirch, M. Orchin *J. Am. Chem. Soc.* 81 3597 [1959]
12. L. Markó *Proc. Chem. Soc.* 67 [1962]

# オキソ反応の研究 第3報

オキソ反応に關与するロジウムカルボニル<sup>\*</sup>

概要

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、両者はハイドロホルミル化で生成するアルデヒドの<sup>触媒/直鎖比</sup>  
反応速度とオレフィンの構造の關係、ハイドロホルミル化に伴う  
オレフィンの異性化での触媒能力、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の面が顕著な相違を示すこと  
を第1、第2報で実験的にあきらかにしたが、其の理由を  
ハイドロホルミル化に關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うまく説明できる  
本報ではこれまでに余りあきらかでないロジウムカルボニルに就いて  
オキソ反応の理解に必要と考えられる性質の研究を行つた  
あきらかにされた事を列記すると：ロジウムカルボニルはオキソ反応  
条件下でトリカルボニルの型をしている。ロジウムカルボニル触媒での  
オキソ反応には  $Hg(CO)_4$  の存在に強い酸性と還元力を示す  
カルボニル種は關与せずしたが、コバルトカルボニル触媒では  
あきらかにされた3級アルシンの反応阻害が全く認められない  
文献に記載されている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認められたのは  $[Rh(CO)_3]_n$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$   
両者だけ、 $[Rh(CO)_4]_2$  と  $H_2Rh(CO)_4$  は文献で過試を含め  
合成の試みはいつれも目的物を与えず、これまでに報告されて  
い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る。

<sup>\*</sup> 本研究の一部は有機金属化合物討論会(名古屋  
1963年10月)で発表した<sup>(26)</sup>

# I 緒言

ロジウムカルボニルがコハルトカルボニルと同様にオキソ反応のよい触媒になる事実と両金属カルボニルの二れまに知られている  
王れいな<sup>(2)</sup>対応を結びつけ考えるのは無理からぬ事である  
実際 ロジウムとオキソ反応の触媒とする<sup>(1)</sup>特許の説明には  
反応液中にコハ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ものもあり又 Bird の総説の中に両金属  
共よく似たハイドロカルボニルが出来る以上似た触媒作用を  
持つのは当然であるとしている 本報では着目 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> の  
単純オレフィンとコハルトカルボニル ロジウムカルボニル 両触媒で  
ハイドロホルミル化の結果と一般に比較研究して生成プロダクトの  
分枝/直鎖比, ハイドロホルミル化反応に伴うオレフィンの異性化  
にオレフィン 2-オレフィンでの反応速度の差などの知見から  
ロジウムは ハイドロホルミル化反応に伴うプロダクトの型に  
働いていると 假定すると 実験事実が都合よく説明できる事  
を報告した 本報では ロジウムカルボニルと触媒にして  
シロロヘキセンの ハイドロホルミル化と行い 反応速度に対する  
一酸化炭素分圧 水素分圧の影響をしらべ これと コハルト  
カルボニル触媒で得られた結果と比較し 一般に  
比較して ロジウムカルボニル触媒によるオキソ反応は一酸化炭素  
分圧の影響を甚だしく示す事と示した 又プロピレンの  
コハルトカルボニルによるハイドロホルミル化の場合に一酸化炭素  
分圧が生成プロダクトの分枝/直鎖比に強い影響を及ぼす  
現象を ロジウムカルボニルでは 影響は僅かなのであり  
オレフィン異性化にはほぼ一酸化炭素分圧の影響を コハルト  
触媒の方が ロジウム触媒より顕著である 以上の結果  
から 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でプロダクトの型をとつると假定  
できることが 実験事実の解釈上 都合のよい事と示している  
コハルトカルボニルは一酸化炭素分圧によりプロダクトの種



とテトラカルボニル種の間に容易に到達する平衡関係の存在が認められている<sup>(4)(5)</sup>。コバルトおよびロジウム錯体の従来報告されているカルボニル、ハイドロカルボニルは表1にみられる様に互に互いなる形式的対応を示している<sup>(2)</sup>。

表1 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°

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な報告と関連のある事実があらわにされた。従来、金、ルテチウム、オスmiumの形式的対応により理解されていたエネアカルボニル種(例  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ )が実はルテチウムやオスmiumでは3核のテトラカルボニル  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$  らしいことが判明し<sup>(6)</sup> First Transition Seriesの金属カルボニルとこれに対応する Second, Thirdの夫々が形式的類似を示していることが疑問視されてきている。これに就て更に  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$  と  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  は構造上異なることが予想されている<sup>(6)</sup>。コバルトで見られる橋かけカルボニル  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$  がロジウムにはないといわれているが、それ以前に表1の化合物の形式的対応自体が問題となることが必要であったため、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シ反応条件下の挙動をしらべると共に他方反応中及びハイドロカルボニル化と同様の圧力、温度条件下でのロジウムカルボニルの形態を追求することにした。

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ <sup>(7)</sup> はこれを  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$ <sup>(8)</sup> としたところ物質でのロジウム一酸化炭素各分析値から判別は不可能であるが、X線による構造が認められた金属カルボニル分野での新しい

概念が導入された。この構造からロジウムカルボニル  
化合物の複雑さが理解されるが、ロジウムカルボニル類  
の構造を論ずることは本報の目的ではない。コバルト  
カルボニルは多くの研究により構造の性質が知られて  
研究されているが、それにかかわらず、オキソ反応の機構は  
いまだ決定的なものがなく、動的状態での金属カルボニル  
研究の至難と思わせる。

(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  
ている。事実このためオキソ反応は3級アミンの存在で  
著しい反応阻害のおこる事を著者らが既に報告して  
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どうかを調べる為、コバルトと同じ  
方法で3級アミンの反応阻害をみた。反応条件下で  
平衡的に僅かに酸性カルボニル化合物が存在すれば  
それはアミンと結合して平衡は結局カルボニルがすべて  
カルボニルアミンになる結果を生じる筈で、コバルトカルボニル  
では事実アミンにより阻害されたオキソ反応ではカルボニル  
は殆ど完全に  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  の形になつて居る。

## [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  
ロジウムトリ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に使用される  
ヨードピロリジン溶液により分解法によりと、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  
与えないことが判明した。このサンプル溶液を高真空下  
封管中に封入し、これを200°Cに加熱し、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る事と  
確かめた。この方法は反応液の分析に利用できる事が判明した。

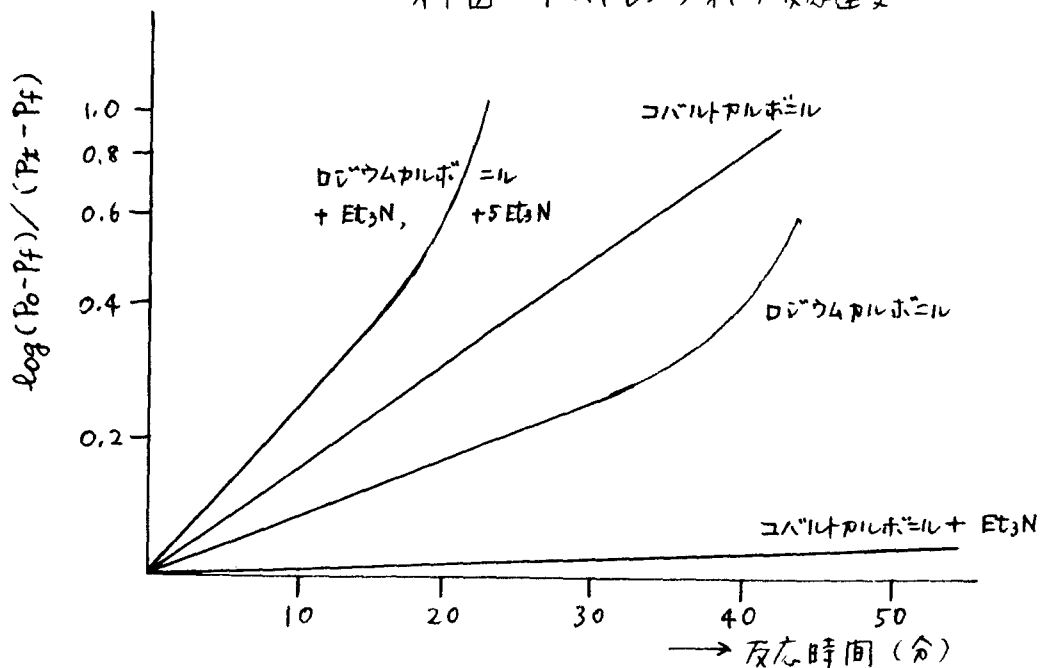
ロジウムトリカルボニル溶液とオキソ反応と同じ温度圧力条件で合成ガスで処理した試料につき本法でロジウム第一酸化炭素比 1:3.03, 3.05 が得られたことはロジウムがオキソ反応条件で  $\text{Rh}:\text{CO} = 1:3$  のトリカルボニル種の状態でいることを示すものである。同じ結果は 1-ヘキセンのハイドロホルミル化中に取出したオキソ反応液でも確かめられた。この様にロジウムカルボニルはオキソ反応に際してトリカルボニルとして働いていることが判明したのには極めて興味深い。コバルトカルボニル<sub>(14)(15)(16)</sub>は反応中に  $\text{Co}:\text{CO} = 1:3.5$  と  $T > 2$  なる事がいづれも報告の一致した結果である。

Heck のトリカルボニル触媒機構が計らったロジウムを実証された事により第1第2報の仮定はここに確かめられた。

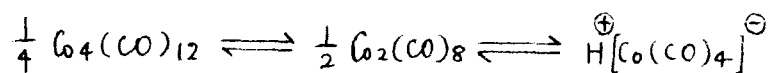
## 2. オキソ反応速度に及ぼすトリエチルアミン添加の影響

反応中に酸性のハイドロカルボニルが存在しうるか否かを判定する為オキソ反応のみならず塩基による阻害とコバルトカルボニル、ロジウムカルボニル両触媒と比較して第1図に1-ヘキセンのオキソ反応に及ぼすトリエチルアミン添加の影響を示す。

第1図 1-ヘキセンのオキソ反応速度



コバルトカルボニル触媒でのハイドロホルミル化に対しては  
 これ迄に報告されて<sup>(12)(13)</sup>通りトリエチルアミンは反応を著しく  
 阻害した。この場合は添加したコバルトカルボニルは3台と  
 可なり  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  の元になつてアツル。入れたカルボニル  
 が大部分  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  になるのはオキソ反応条件下で下式の  
 平衡の存在によるためである



ロジウムカルボニルは5倍当量のトリエチルアミンの存在で全く  
 阻害をうけずかえつてあまりに反応促進がみられる。反応が  
 阻害されない事は  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  の存在に強い酸性を示すカルボ  
 ニル種が反応条件下に全く存在しない事を示すのであり  
 この事から  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  の様な性質のカルボニルがオキソ反応  
 に必要でないことがわかる。コバルト触媒でハイドロホルミル  
 化を行う限り  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  の生成を防ぐことは出来ないので従来  
 $\text{HCo}(\text{CO})_4$  が不要にあることを実証するのは無理なことに  
 あつた。

Heckが提案したハイドロコバルトトリカルボニル  
 “ $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ” は存在すれば電子配置<sup>\*</sup>からみればプロトンと  
 放出してあとの  $[\text{Co}(\text{CO})_3]^\ominus$  の安定性が期待できず従つて  
 酸性を示さないと予想される

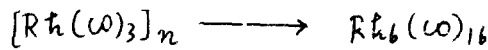
反応促進の理由はよくわからぬがコバルトカルボニルの  
 場合に或種のホフマンのハイドロホルミル化反応では溶媒  
 による反応速度の差が大にあらわれ<sup>(17)</sup>、又トリジン等  
 有機塩基が反応促進作用を示す実験事実<sup>(13)</sup>など併せ  
 考へる時オキソ反応は単則としルイス塩基により  
 反応促進と受けるとコバルト触媒の場合には或程度  
 以上の塩基を入れると  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  と安定化して逆に  
 反応を阻害してやうと理解すべき

\*  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  は 34e と等電子的 (36e) であるが  $[\text{Co}(\text{CO})_3]^\ominus$  は 34e の安定なイオンにはなぬ

3. ロジウム錯体を含む化合物の合成と反応

Lagallyの方法などでは $[Rh(CO)_3]_n$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ 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り同定することから来た。これ等の事報告で反応触媒として使用してあまりには $[Rh(CO)_3]_n$ はオキソ反応の触媒活性を示すに対し $Rh_6(CO)_{16}$ はこの方向では触媒活性は認められない。

$[Rh(CO)_3]_n$  溶液は条件によりオキソ反応に際して $Rh_6(CO)_{16}$ と与えまた高温での下式の反応が認められる



$[Rh(CO)_4]_2$  は文献に追試したことがありその生成を認めることから来た。その際(コバルトカルボニル)の知らぬこの反応(1)に準じて(2)によるロジウムテトラカルボニルの合成を試みた

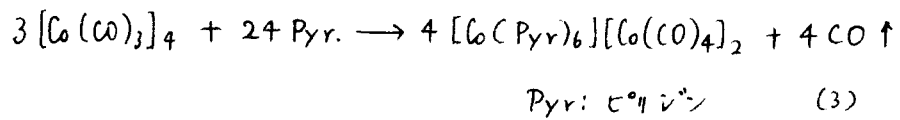


反応は次第に温度をあげて $150^\circ C$ , 一酸化炭素圧 $400 \text{ kg/cm}^2$ に到ると全く反応が吸収は $[Rh(CO)_3]_n$ はこの条件で定量的に $Rh_6(CO)_{16}$ に変った。後者は赤外吸収スペクトル(18)ロジウムの分析値に同定した。

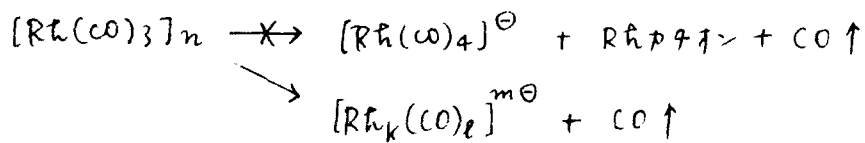
同様の現象はオキソ反応の条件でもみられ $[Rh(CO)_3]_n$ の $n$ -ヘキサン溶液(約 $0.6 \text{ g/dl}$ )をオートクレーブ中で合成ガス(一酸化炭素:水素 = 1:1)と $100^\circ C$   $200 \text{ kg/cm}^2$ で1時間反応した所80%が $Rh_6(CO)_{16}$ に変った。此の際母液の赤外吸収スペクトルは反応前後に定性的変化はみられない。

ロジウムテトラカルボニルが此の様に高い一酸化炭素圧力下で一酸化炭素とより多く含むカルボニル種 $Rh_6(CO)_{16}$ に変化する

はこれ迄知られていない現象であり この様な知見から  
 の我々の追試はこゝろみ 果てなかつた Lagally<sup>(8)</sup> による  
 $[Rh(CO)_4]_2$  の合成法が 200°C のカルボニル化反応であり  
 室温となす  $HRh(CO)_4$  の文献が追試確認できない  
 ので トリカルボニルからの合成の可能性を検討した。この  
 の場合には トリカルボニルと塩基のいわゆる不均化反応  
 Disproportionation Reaction による反応(3)が  
 テトラカルボニルから  $[Co(CO)_4]^\ominus$  の合成であり  
 ことか知られてゐる<sup>(19)</sup>



この法を用いて ロジウムテトラカルボニル  $[Rh(CO)_4]^\ominus$  の合成  
 はこゝろみ 2 ロジウムトリカルボニル は 室温窒素気流中  
 ピリジンと反応して 濃赤色の溶液と与え  
 Ni-ホルトゲンストリン 錯化合物はカルボニルを含む褐色の沈殿  
 が得られるのである。あるいはカルボニル錯物の生成が定性的  
 に認められるが ピリジン溶液の赤外吸収スペクトルは  
 3台と同一強度の CO 伸縮振動吸収が 2本みられる  
 (1988, 1816  $cm^{-1}$ ) 中たはカルボニル錯物の場合の典型的  
 吸収であり 二核種には正四面体構造のテトラカルボニル種  
 $Ni(CO)_4, [Co(CO)_4]^\ominus, [Fe(CO)_4]^{2\ominus}$  には 4本の CO 伸縮振動  
 による吸収が 1本<sup>(20)</sup> であるので ロジウムテトラカルボニルと  
 ピリジンから生成するカルボニル錯物 は  $[Rh(CO)_4]^\ominus$  である  
 予後カルボニル錯物であると思われる



コバルトの反応液から得られるのと同じ Ni-フルトアテンソリン  
 塩は別に塩化ロジウムとアンモニア水と高圧-酸化炭素で  
 カルボニル化して反応液から得られる<sup>\*</sup> しかし赤外吸収  
 スペクトル以外の検討が未だ不十分なので別の機会に  
 報告したい。コバルト塩とアンモニア水と共に高圧-酸化  
 炭素でカルボニル化すると  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  のえられることは既に  
 Reppe<sup>(21)</sup> の報告にみられる

以上の様に表1のロジウムカルボニル中  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$  と  
 $\text{HRh}(\text{CO})_4$  つまり  $\text{Rh}:\text{CO} = 1:4$  と云うテトラカルボニル種を合成  
 するにのみは追試を含められ目的物を与えなかつた  
 勿論これだけの結果でロジウムテトラカルボニルの存在の有  
 否を断る事は出来ないが少くも文献記載の事実には疑わ  
 しい。以上の事実は又更にのべた様にオキソ反応条件で  
 $\text{Rh}:\text{CO} = 1:3$  のテトラカルボニル種として存在する事実と併  
 考えることが必要であり、テトラカルボニルがロジウム触媒に  
 およぼすハイドロホルミル化反応中のカルボニルの型である事は  
 オキソ反応機構を考察する上で重要と思われる

コバルトカルボニル触媒でのハイドロホルミル化では反応中  
 のカルボニル種は実験的に  $\text{Co}:\text{CO} = 1:3.5$  とされこれ  
 の事実は古くからオキソ反応機構の議論に用いられて  
 来た。反応に <sup>(15)(22)(23)</sup> テトラカルボニル種が活性であることが示唆さ  
 れて来た。Heck<sup>(15)</sup> らは  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$  コバルトカルボニルを  
 研究の結果想像上のカルボニルである " $\text{HCo}(\text{CO})_3$ " を  
 本場のオキソ反応触媒として結論しているが  $\text{PtCl}_2$  コバルト  
 テトラカルボニルの還元で  $\text{PtCl}_2$  とコバルトハイドロカルボニル  
 と生成する際に水素だけならば常温で行くが-酸化炭素  
 と水素に与せると還元がおこる事実はだけから  $\text{HCo}(\text{CO})_4$   
 を否定して事は問題がある。コバルトカルボニル触媒  
 でのオキソ反応でテトラカルボニルが僅かにいる直接証明  
 はなくかえって前述した様に反応中の  $\text{Co}:\text{CO}$  比は  $1:3.5$

\* カルボニル化にあたり、カ4オン型ロジウムは全ロジウムの約  
 7%でしか存在する事柄が Pt-オンの生成を要付ける事実がある

であること云々のほかトリカルボニル<sup>(24)</sup>ニル<sup>(16)</sup>に<sup>(25)</sup>け<sup>(15)</sup>る<sup>(15)</sup>は考へにくい  
 一方オキソ反応条件では $Hg(CO)_4$ が生成<sup>(24)</sup>すること、 $Hg(CO)_4$   
 はオレフィンと可逆的に反応してアムルコハムトカルボニル<sup>(15)</sup>に  
 なること<sup>(15)</sup>が報告され<sup>(15)</sup>るから<sup>(15)</sup>  $Hg(CO)_4$ を含め<sup>(15)</sup>ない  
 オキソ反応機構は充分ではない。Heckらの報告<sup>(2)</sup>では  
 コハムトカルボニル触媒の<sup>(2)</sup>ため無理<sup>(2)</sup>であるか、トリカルボニル  
 種がハドロカルビニルに反応の触媒となることの直接的  
 証明は計らず<sup>(2)</sup>のロジウムカルボニル<sup>(2)</sup>の研究の結果<sup>(2)</sup>より  
 得られた  
 コハムトカルボニル触媒<sup>(2)</sup>はトリカルボニル<sup>(2)</sup>とテトラカルボニル<sup>(2)</sup>両者  
 が一酸化炭素分圧により連続的に変化し共に反応  
 に参与すると仮定することにより一酸化炭素分圧<sup>(2)</sup>  
 により反応速度の増大、生成物の分岐/連鎖比の増加  
 オレフィン異性化率の増大<sup>(2)</sup>など諸現象は<sup>(2)</sup>この $Hg(CO)_4$   
 $Hg(CO)_3$ が共にハドロカルビニルに参与するとの仮定<sup>(2)</sup>  
 により説明され<sup>(2)</sup>る。ロジウムカルボニル<sup>(2)</sup>の本報<sup>(2)</sup>で示した  
 性質を併せ考へると<sup>(2)</sup>には、コハムトロジウム<sup>(2)</sup>を通じて  
 トリカルボニル、テトラカルボニルを反応理解の手がかりと  
 する意味がわかる。

### III. 実験の部

#### 1. ロジウムカルボニル類の合成と反応

1-1  $[Rh(CO)_3]_n$ の合成 <sup>(8)</sup> Lagally<sup>(8)</sup>の方法により合成した:  
 無水 $RhCl_3$  3.86g (18.4mM)を乾燥銅粉 20gと混ぜよく  
 混和し内容50mlのステンレス製オートクレーブに入れ一酸化炭素  
 200kg/cm<sup>2</sup>を圧入し70°Cで15時間加熱後内容物を取り出し  
 特級ベンゼンでカルボニルを抽出減圧濃縮して白色結晶  
 0.91g (4.87mM)を得た。収率 26.5%

赤外線吸収  $\nu_{CO}$  1843 1879 2008 2050 2075 <sup>(27)</sup> <sup>cm<sup>-1</sup></sup> (n-Heptane中)  
 $[Rh(CO)_3]$ の分析: 貴金属カルボニルによる提集<sup>(27)</sup>された方法



に準じ炭酸ガス気流中にて熱分解する原理により元素  
分析用セミアポ Dumas 装置中にて 900°C 20 分間熱分解  
し以下の結果を得た:

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 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>の合成 [Rh(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> 2.50g とガラス製試験管

に入れ 50 mm オートケルブ中におき一酸化炭素 415 kg/cm<sup>2</sup>

200°C に 15 時間加熱した 黒色結晶 2.25g を得

一部蓋の裏に昇華した T<sub>2</sub> 収率 95%

ロジウム分析値 57.59% 計算値 57.94%

赤外吸収  $V_{CO}$  1801 2020 2078 cm<sup>-1</sup>

[Rh(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> は炭化水素エーテルなどに可溶でありこれ Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>  
は諸媒には不溶に可なり

1-3 [Rh(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> とピリジンの反応 [Rh(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> 0.5g とガラス管

Schlenkrohr 中窒素気流下にピリジン 10 ml と室温にて

反応させるとガスを生じ瞬時的に濃赤色溶液を得る

この溶液に 1/10 [Ni(o-phenanthroline)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 水溶液を加え

より得ると瞬時に褐色の沈澱を生じる ピリジン溶液

その際の反応 [Ni(o-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 塩の赤外吸収スペクトルは

次の通り

ピリジン溶液  $V_{CO}$  2044 (W) 1988 (VS) 1816 (VS) 1751 (W) cm<sup>-1</sup>

[Ni(o-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 塩  $V_{CO}$  1965 (VS) 1813 (VS) cm<sup>-1</sup>  
(Nujol)

-4 RhCl<sub>3</sub>·XH<sub>2</sub>O のアンモニア水中での水素化 RhCl<sub>3</sub>·XH<sub>2</sub>O

3.0g (ロジウム含量 38%) に水 12 ml を加えてこれに 28% アン

モニア水 40 ml を加えて全体を内容 100 ml のステンレス製上下おさま

式オートケルブに入れ一酸化炭素 170 kg/cm<sup>2</sup> を投入し 75-80°

にて 20 時間反応すると約 30 kg/cm<sup>2</sup> のガス吸収がみとめられ

る反応生成物は球形の固形物を含み暗褐色を呈す

取扱いはアンモニア気流中に行う この反応液に [Ni(o-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

水溶液を加えると即時に褐色の沈澱を生じる。その  
 溶液を塩酸で中和しやると  $\text{CO}_2$  を発生し、ロジウム錯イオン  
 は I- で抽出してアセトン抽出液になる。これらの紫外吸収スペ  
 クトルの  $\nu_{\text{CO}}$  を示す

アセトン水溶液(反応液)  $\nu_{\text{CO}}$  1975 (VS) ( $1800$  付近測定不能)  $\text{cm}^{-1}$   
 I-抽出液(中和後抽出)  $\nu_{\text{CO}}$  2028 (VS) 1860 (VS)  $\text{cm}^{-1}$   
 $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{2+}$  塩 (KBr)  $\nu_{\text{CO}}$  1970 (VS) 1810 (VS)  $\text{cm}^{-1}$

## 2 オキソ反応条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)  
 を上下キャピラリー式 ステンレス製オートクレーブに入れ、合成ガス (水素  
 : 一酸化炭素 = 1:1)  $200 \text{ kg/cm}^2$  を投入し  $80^\circ$  に 30 分キャピラ  
 リーより加熱する (ただし、この反応にはオレフィンが存在すれば反応が  
 円滑に進行することから報告の結果からわかる) オートクレーブ  
 からキャピラリーに取出したサンプルに、ロジウム及び一酸化炭素  
 を 2-2 に従って分析し次の結果を得た

実験番号	ロジウム $\text{mg atom}/10 \text{ ml}$	一酸化炭素 $\text{mm}^3/10 \text{ ml}$	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 をキャピラリー試  
 管にとり 10N NaOH 0.12ml と 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  1ml を加え室温及び  
 ベンゼン層が透明になるまで酸化分解し、ロジウム化合物を陽  
 イオンにする。塩化第一錫を加えて生じる赤色を光電式比色計  
 で  $476 \text{ m}\mu$  のフィルターで比色分析した。この方法で  $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$   
 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  に就いて計算値に一致するロジウム含量がえられる

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 80ml の封管に入れ  $-80^\circ$  に凍結し水銀粒を散らして  
 排気し大気密封する。この封管の操作は窒素気流中  
 でおこなう。この封管を  $200^\circ\text{C}$  で 16 時間熱分解し、再び

凍結し発生ガスを Toepler ホンブでくみ出し化学分析及び  
 ガスクロマトグラフと併用し分析する 純ベンゼン 10 ml を 2-1  
 のオキソ反応条件にした場合 この方法で 0.30 ml のガス  
 (一酸化炭素と水素の合計) が 観測されるのでこれを空値  
 として 実測値から減じる 16 時間分解後 無色となった  
 ベンゼン層には ロジウムは存在せず 又生じたロジウム金属を  
 けぶりとして 赤外吸収をみても 金属カルボニルの  $\nu_{CO}$  は  
 全くみとめられない この分解条件のうちの根拠は  
 次に示す  $[Rh(CO)_3]_n$  ベンゼン溶液の分解時間と発生ガス  
 量の関係である

200°C 加熱時間 (hr)	測定ガス量 (19°C) ml
16	8.70
40	8.65
64	8.70

2-1 で生じたガス中には ガスクロマトグラフで 2.8% の水素が  
 みとめられたため 他は 純一酸化炭素である 水素の大部分  
 は グラフで 観測される

### 3. 1-ハキセンの ハイドロホルミル化反応の 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 とおなじ

トリエチルアミン: 東京化成製 品と NaOH と 蒸溜 bp 89°

3-2 条件と結果 反応 (ガス吸収) のはずみに 対しては 第 1 図に

示した 条件と フィット率 は 次の如し

条件 反応温度 120° 合成ガス 初圧 210 kg/cm<sup>2</sup>

触媒 コバルトカルボニル Co と 12 100 mg / 50 ml

ロジウムカルボニル Rh と 17 452 mg / 50 ml

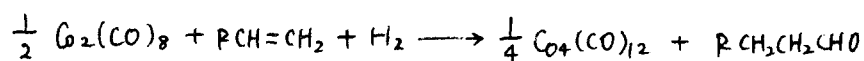
触媒	トリエチルアミン添加	フィット率 %
コバルト	0	85.0
コバルト	Co / Et <sub>3</sub> N = 1	—
ロジウム	0	92.4
ロジウム	Rh / Et <sub>3</sub> N = 1	94.5
ロジウム	Rh / Et <sub>3</sub> N = 5	92.7

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. Ervoli, F. Barbieri-Hermitte Lincei-Rend. Sci. fis. mat. e nat XVI 249 [1954]
5. J. Bertz, E. Otlay, 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. Kreutz 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, 若松, 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. 丹羽, 山口, 角虫蝶 } (3) 264 [1961]
17. 加藤, 若松, 岩永, 吉田 IIC 64 (12) 2139 [1961]
18. W. Beck, K. Lottes Chem. Ber. 94 2578-82 [1961]
19. W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck Chem. Ber. 867 25 [1954]
20. W. Hieber, W. Beck, G. Braum Angew. Chem. 72 (22) 795 [1960]
21. W. Reppe Ann. 582 119 [1952]
22. G. Natta Brennstoff. Chem. 36 176 [1955]
23. J. Bertz, E. Otlay, L. Markó Chem. Tech 9 283 [1957]
24. 岩永, 藤井, 若松, 加藤, 吉田 IIC 63 (6) 960 [1960]
25. M. Orchin, L. Krich, I. Goldfarb J. Am. Chem. Soc. 78 5450 [1956]
26. 若松 武臣 有機金属(合)論討論会 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.

# オキシ反応の研究 第4報

ジコハルトオクタカルボニルを化学量論的に用いる 室温オキシ反応

**概要** オレフィンにジコハルトオクタカルボニル  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と高圧水素を働かせると室温に次式に従い相当するアルデヒドとコハルトトリカルボニル  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  の得られる事が知られてゐる

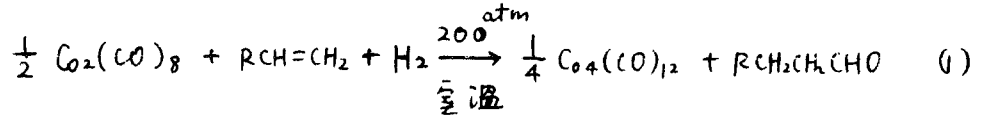


この反応はコハルトカルボニルにF<sub>2</sub> 最も一般化炭素命位の低いオキシ反応とし、又F<sub>2</sub>とF<sub>2</sub> 他温のオキシ反応とし興味深い。著者はこの方式のハイドロホルミル化反応とF<sub>2</sub> 生成アルデヒドの分枝/直鎖比、ハイドロホルミル化反応に伴うオレフィンの異性化を検討し更に反応機構について論じた。

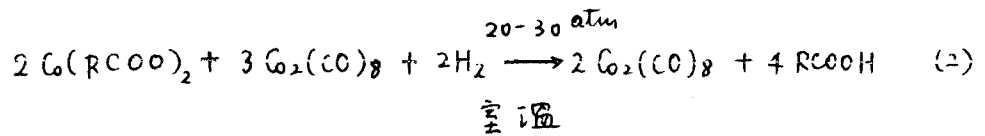
生成アルデヒドの分枝/直鎖比は、プロピレン 0.45 1-ブテン 0.88 2-ブテン 0.92 となり、プロピレンと1-ブテンと大きく異なる事が第1報にのべた触媒的ハイドロホルミル化と異なり特徴的である。1-ブテンと2-ブテンの反応を初期に中断して残存オレフィンとすれば、熱力学的平衡組成にまで到着する。著しいオレフィンの異性化が認められこのハイドロホルミル化に先立つオレフィンの異性化現象にF<sub>2</sub> 2.2の、プロピレン1-ブテンの分枝/直鎖比の相異が理解される。著者はF<sub>2</sub> 2.2に報告した様に  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と高圧水素から室温に  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  が生成するが、この場合の転化速度は本報でのハイドロホルミル化速度より著しくおとし、P. Pinoの報告を以て、一旦  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  が生成しこれとオレフィンと反応するとする。考之によつて説明がつかない事とあり、F<sub>2</sub> 2.2の反応機構として上記各結果とみればF<sub>2</sub> 2.2を提出した。

# I. 緒言

オレフィン, ジコハムトオクサカルボニル 及び 高压水素から (1) に  
 従って室温で相当するアルデヒドと ジコハムトオクサカルボニルの  
 得られることが P. Pino により報告されている<sup>(1)</sup>



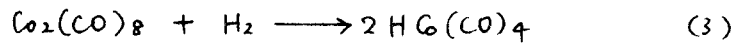
これに関連して反応として R. Ercoli らは ジコハムトオクサ  
 カルボニルと 高压水素の組合せを用いて 有機酸コハムト塩  
 のカルボニル化を室温で行うことに成功している (2)



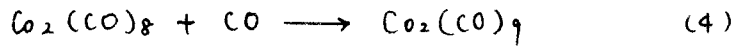
この反応はいつれも 水素圧の増大と共にはやくなり一酸化炭素が  
 存在すると阻害されていると見做している 第1報での反応条件に  
 はジコハムトオクサカルボニルでは 高压の合成ガス (一酸化炭素: 水素  
 = 1:1) 下に3台の室温でオキシ反応が主であり高收率  
 で進行するが ジコハムトオクサカルボニルでは (1) 形式が最も低温  
 の反応によりアルデヒド生成にあたり 二分子では一酸化炭素  
 分圧がオキシ反応に大きな影響を及ぼすことがわかって  
 いるので一酸化炭素分圧の極端に低い所での反応とし  
 て (1) の内容を更にくわしく検討することが必要である

(1) P. Pino は オレフィンとして 異性化とか二種以上のアルデヒド  
 が生成する問題などのためのものではかり使用したにか  
 反応をよく理解するためにほむしうアルデヒドの各分/連鎖  
 比やオレフィンの異性化などを追及することが必要と  
 思われプロピレン ガテン類を原料にして本研究をした  
 ジコハムトオクサカルボニル IF (3) にしては 高压水素と  
 反応して ジコハムトオクサカルボニルと生じることを知られて  
 いる この反応をまた (1) (2) 同様に一酸化炭素に

に於て抑制される



この理由を著者は (4) に於て  $\text{Co}_2(\text{CO})_9$  の生成に帰して



次に  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  とオレフィンの組合せに於ては  $\mu$ -テート<sup>(6)(7)(8)</sup> が生成する反応が知られてゐたが<sup>(9)</sup> Heck はこれらと更にくわしく検討して オレフィンと  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  が反応して  $\mu$ -フルエバム<sup>(10)</sup> 形成<sup>(10)</sup> する<sup>(10)</sup> こと<sup>(10)</sup> を報告してゐる オレフィンと  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  を窒素<sup>(6)</sup> の反応させると  $\mu$ -テート<sup>(6)</sup> が得られ 残存オレフィン<sup>(6)</sup> は相当異性化<sup>(6)</sup> する事実、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$  とオレフィンを含む溶液を一酸化炭素に常圧<sup>(6)</sup> で触れさせると  $\mu$ -フルエバム<sup>(10)</sup> の生成が<sup>(10)</sup> (5) に示した<sup>(10)</sup> ところ<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> 気相<sup>(10)</sup> に於て<sup>(10)</sup> 反応の<sup>(10)</sup> 様子<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> 異なり<sup>(10)</sup> オレフィン<sup>(10)</sup> 異性化<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> 著しく<sup>(10)</sup> なる<sup>(10)</sup> 事實は<sup>(10)</sup> 共に<sup>(10)</sup> Heck の<sup>(10)</sup> 考へ<sup>(10)</sup> を<sup>(10)</sup> 合理的<sup>(10)</sup> に<sup>(10)</sup> 説明<sup>(10)</sup> され<sup>(10)</sup> る



この  $\mu$ -フルエバム<sup>(10)</sup> の形成は<sup>(10)</sup> 化学量論<sup>(10)</sup> 的に<sup>(10)</sup> 用ゐる<sup>(10)</sup> ハイドロホルム<sup>(10)</sup> 化<sup>(10)</sup> 反応<sup>(10)</sup> に<sup>(10)</sup> ついて<sup>(10)</sup> P. Pino<sup>(11)</sup> が<sup>(11)</sup> あらう<sup>(11)</sup> かに<sup>(11)</sup> した<sup>(11)</sup> 事は<sup>(11)</sup> 反応<sup>(11)</sup> の<sup>(11)</sup> 量的<sup>(11)</sup> 収支<sup>(11)</sup>、<sup>(11)</sup> 速度論<sup>(11)</sup> 的事項<sup>(11)</sup> および<sup>(11)</sup> 機構<sup>(11)</sup> に<sup>(11)</sup> 注目<sup>(11)</sup> すべき<sup>(11)</sup> 事は<sup>(11)</sup> オレフィン<sup>(11)</sup> に<sup>(11)</sup> 於て<sup>(11)</sup> 水素<sup>(11)</sup> 吸収<sup>(11)</sup> 速度<sup>(11)</sup> が<sup>(11)</sup> 異なり<sup>(11)</sup> 又<sup>(11)</sup> 一酸化炭素<sup>(11)</sup> の<sup>(11)</sup> 存在<sup>(11)</sup> に<sup>(11)</sup> 反応<sup>(11)</sup> が<sup>(11)</sup> 阻害<sup>(11)</sup> され<sup>(11)</sup> る<sup>(11)</sup> こと<sup>(11)</sup>、<sup>(11)</sup> 反応<sup>(11)</sup> は<sup>(11)</sup>  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  が<sup>(11)</sup> 中間<sup>(11)</sup> に<sup>(11)</sup> 生成<sup>(11)</sup> して<sup>(11)</sup> 起<sup>(11)</sup> る<sup>(11)</sup> と<sup>(11)</sup> 考え<sup>(11)</sup> られる<sup>(11)</sup> 事<sup>(11)</sup> だと<sup>(11)</sup> あり<sup>(11)</sup>

著者は<sup>(10)</sup> 才<sup>(10)</sup> 報<sup>(10)</sup> して<sup>(10)</sup> コバム<sup>(10)</sup> フル<sup>(10)</sup> エ<sup>(10)</sup> バム<sup>(10)</sup> 触媒<sup>(10)</sup> に<sup>(10)</sup> 一酸化炭素<sup>(10)</sup> 分圧<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> 小<sup>(10)</sup> なる<sup>(10)</sup> に<sup>(10)</sup> ついて<sup>(10)</sup> 生成<sup>(10)</sup>  $\mu$ -テート<sup>(10)</sup> の<sup>(10)</sup> 収<sup>(10)</sup> 率<sup>(10)</sup> /<sup>(10)</sup> 連鎖<sup>(10)</sup> 比<sup>(10)</sup> は<sup>(10)</sup> 大<sup>(10)</sup> となり<sup>(10)</sup> オレフィン<sup>(10)</sup> の<sup>(10)</sup> 異性化<sup>(10)</sup> 率<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> 大<sup>(10)</sup> なる<sup>(10)</sup> 事<sup>(10)</sup> を<sup>(10)</sup> 報告<sup>(10)</sup> して<sup>(10)</sup> 化学量論<sup>(10)</sup> 的<sup>(10)</sup> 窒素<sup>(10)</sup> オキソ<sup>(10)</sup> 反応<sup>(10)</sup> は<sup>(10)</sup> 一酸化炭素<sup>(10)</sup> 分圧<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> せ<sup>(10)</sup> り<sup>(10)</sup> に<sup>(10)</sup> 等<sup>(10)</sup> し<sup>(10)</sup> 所<sup>(10)</sup> で<sup>(10)</sup> 収<sup>(10)</sup> 率<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup>  $\mu$ -テート<sup>(10)</sup> が<sup>(10)</sup> 得<sup>(10)</sup> られる<sup>(10)</sup> 為<sup>(10)</sup> 上記<sup>(10)</sup> 二<sup>(10)</sup> 項目<sup>(10)</sup> に<sup>(10)</sup> 注目<sup>(10)</sup> して<sup>(10)</sup> 研究<sup>(10)</sup> する<sup>(10)</sup> こと<sup>(10)</sup> は<sup>(10)</sup> これ<sup>(10)</sup> 子<sup>(10)</sup> の<sup>(10)</sup> 続<sup>(10)</sup> け<sup>(10)</sup> と<sup>(10)</sup>

また、ロビウムカルホニル コバルトカルホニル 触媒による  
 ハドロホルミル化反応の研究結果と相俟つて反応のより  
 一層立入つた理解に役立つことが期待される  
 室温でのハドロホルミル化で  $H_2CO$  が少量の一酸化  
 炭素でつく阻害されるに比べて、高温での触媒的  
 オキシ反応が阻害を受けず進行する事実は、温度により  
 或る金属カルホニル種が電位に存在するのための必要な  
 一酸化炭素分圧が足りて来る事により理解されよう。かくて  
 G. Natta の得た一酸化炭素の反応抑制的作用に因する  
 実験結果が、室温では更に  $\gamma$  型で現れると考へ  
 ることが出来る。

## II. 結果と考察

### 1. プロピレン, プロテンの化学量論的室温ハドロホルミル化

プロピレン, 1-ブテン, トランス-2-ブテンを (1) に従つて少量の  
 $Co_2(CO)_8$  と高圧水素を用いてハドロホルミル化して  
 加圧吸収は室温で円滑に行ひ、 $Co_2(CO)_8$  の量から  
 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、溶媒ベンゼン中に析出せしめる  $Co_4(CO)_{12}$  が除去  
 され、ヒドロホルミン法で生成アルデヒドを分析し、他方  
 アルデヒドの分枝/直鎖比は、 $^1, ^2$  報と同様加圧コロマトグラフ  
 で分析した結果を  $^1$  表に示す。

$^1$  表,  $C_3, C_4$  オレフィンの化学量論的室温ハドロホルミル化

オレフィン	$Co_2(CO)_8$ g	生成アルデヒド		反応時間 hrs
		収率 %	分枝/直鎖比	
プロピレン	12.0	50.4	0.45	1.2
1-ブテン	11.2	74.4	0.88	2.5
トランス-2-ブテン	11.0	70.3	0.92	2.5

水素初圧:  $125 \text{ kg/cm}^2$  オレフィン  $100 \text{ mm}$  反応温度  $26-30^\circ$



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た。この $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 1モルからアルデヒドが2モル生成した場合の収率を100%とした。プロピレンは水素吸収量が計算量より多いため、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の還元が起つたとみられるが、表1のアルデヒド収率より、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{直鎖比}$ を論じては充分であり、表1からあまりな様に化学量論的室温ハイドロホルミル化では、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{直鎖比}$ が普通の触媒的ハイドロホルミル化より大きい。この点と他の方法によるハイドロホルミル化の結果と比較して(表2)

表2 種々のハイドロホルミル化方法とアルデヒドの $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{直鎖比}$

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 高CO圧
プロピレン	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

これに関連して、コバルト触媒によるハイドロホルミル化反応でコバルト濃度が增大すると、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{直鎖比}$ の大きくなること(14)報告されている。1-ブテンについてみると、化学量論的反応ではあまりに $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{直鎖比}$ が大きい。この他に特徴的なことは、表2にみられる様に、触媒的反応では、鎖長と $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{直鎖比}$ の間には関係がないのに対し、量論的反応では、プロピレンと1-ブテンで大きくことなっている点がある。この理由の一つとして考えられるのは、ブテンがハイドロホルミル化を受け、以前に異性化する可能性のため、次にブテンの場合について、オレフィン異性化をしようとする。

2. 化学量論的室温オキソ反応でのブテン異性化

1-及びトランス-2-ブテンを用いて、表1と同様に反応し

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

表3 化学量論的室温ハイドロホルミル化中のブテン異性化

原料	オレフィンアルテクト%	残存ブテン類			CO <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> g
		1-	2-	トランス-2-	
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 <sup>(19)</sup>	

原料中の不純物 1-ブテン 3gと原料

トランス-2-ブテン中 { 1-ブテン 0.6%  
2-ブテン 0.5% 以下

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 へつれを原料としてαアルテクト生成率15-20%で残存オレフィンが理論的平衡組成<sup>(19)</sup>に近い異性化していることがあきらかにされた

コハルトルホニルを用いた高温高圧での触媒的ハイドロホルミル化では3gと反応中にオレフィン異性化が認められなかった以前の結果(第1報)とくさへは大きな相異が認められる。生成アルテクト分枝/直鎖比がプロピレンと1-ブテンとで大きく異なり理由は表3にあきらかにされた。反応条件下の異常にはけしオレフィン異性化が証明できることがあきれる。即ち1-ブテンはハイドロホルミル化に先立ち大部分2-ブテンになっている。このため1-オレフィンでの異性体アルテクトの問題は異性化のないプロピレンで考えねばならぬ。一酸化炭素分圧を特に小さくした第2報での実験で得たプロピレンのコハルトルホニル触媒的ハイドロホルミル化で分枝/直鎖比0.34を、一酸化炭素分圧のたかい場合の0.25と比べると量論的室温ハイドロホルミル化での(一酸化炭素分圧ゼロ)0.45は合理的であろう。

水素圧を $T_2$ とすると、高温ハトリポル化反応は、 $20 \text{ kg/cm}^2$ の水素圧力での反応に比べて時間が $T_1$ より短い以外、アルテヒト生成率、オレフィン異性化については $120 \text{ kg/cm}^2$ 位の反応条件の場合と差は認められなかった。

一酸化炭素分圧が低い時にアルテヒトの分枝/直鎖比が大きくなる事と  $P, P_{100}^{(12)}$  は、コハルトのトリカドニル種とテトラカドニル種の平衡とアルキルコハルトカドニルの立体障害を組合せて説明している。従来提出されているオキソ反応機構で、一酸化炭素

分圧が分枝/直鎖比に影響を及ぼすと考えられる過程は、あまうかでないか  $Heck^{(9)}$  によるオキソ反応機構に  $P, P_{100}^{(12)}$  のトリカドニル、テトラカドニル平衡を加味した考え方が必要であろう。一酸化炭素分圧を云々する場合、反応温度と相違

のない議論する事はできない。高温高温の触媒的ハトリポル化反応では 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いるとは云え、高い一酸化炭素分圧下では、同様に反応が利む。これに対し化学量論的室温

ハトリポル化反応では、少量の一酸化炭素が水素に入り込むと、著しく反応を阻害する。その表で、水素圧  $120 \text{ kg/cm}^2$  中に一酸化炭素を  $10 \text{ kg/cm}^2$  入れれば、ハトリポル化のオレフィンの異性化を完全に阻害される。ある一酸化炭素分圧と平衡

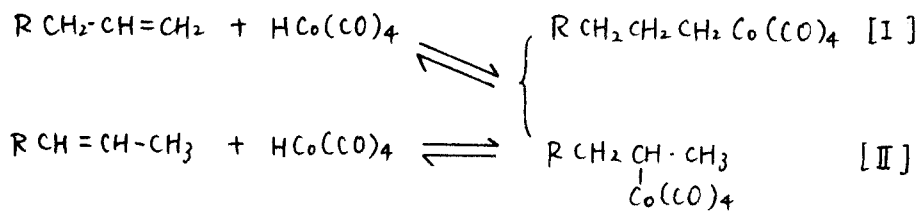
して存在するコハルトカドニル種の組成は、温度により異なり、低温では、直鎖カドニル種を安定に維持するため必要の一酸化炭素分圧に比べ、高温では、 $(11)$  違かに $T_2$ より一酸化炭素分圧が必要とする事から、一酸化炭素の反応阻害が見出し、上温度で異なり理由がわかる。

その報告であまうかに述べた様に、ロジウムカドニルを少量に用いると  $200 \text{ kg/cm}^2$  位の高压合成が、 $(- \text{一酸化炭素} : \text{水素} = 1 : 1)$  下に  $90^\circ$  と云う低温でハトリポル化反応が

進行する。ロジウムカドニル触媒のハトリポル化が一酸化炭素の阻害を受けにくく、事と異なる例である。

(13)  
 生成アムテートの分枝/直鎖比に温度が影響を及ぼす理由  
 の一つは この様な事情に見出すことが出来ますが 更に直接的  
 理由は アムテートの平衡が温度に依存する為  
 と思われ 二れ子の実験的から 反応温度を上げると コハ  
 ンブの触媒での 1,2-挿入で生成するアムテートの  
 分枝/直鎖比は 大きくなり 逆に分枝/直鎖比  
 が 小くなる 分枝構造や直鎖構造のアムテートの  
 の間に平衡があり これが生成アムテートの分枝/直鎖比に  
 大きく影響が 想像される

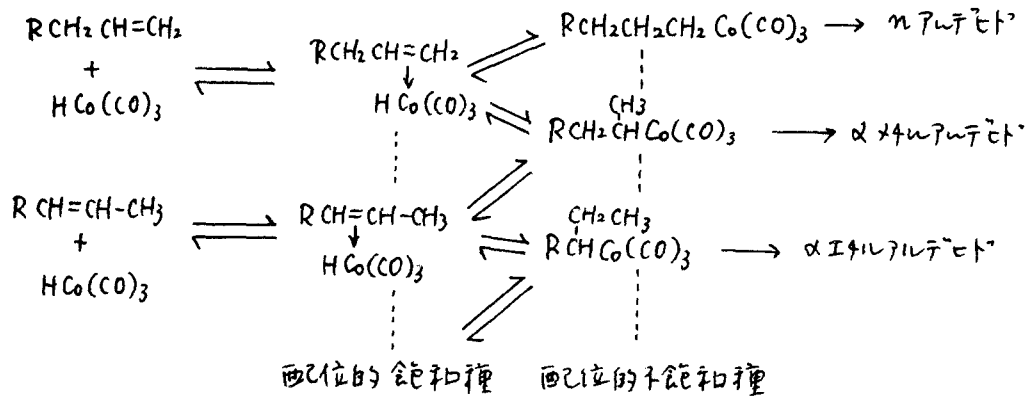
化学量論的室温 オキ反応で オレフィンの異性化が 着し事  
 は Karapinka らの実験結果<sup>(10)</sup> と併せ考えられねばならない  
 ければ  $Hg(CO)_4$  と ベンゼンの溶液中の反応とくわしく研究し  
 オレフィン 異性化が 室温以下で 着し 一酸化炭素下では 少く事  
 を見出した オレフィンが  $Hg(CO)_4$  の作用で 異性化されるには 次  
 の経路が 考えられる



一酸化炭素が 存在すると 異性化しにくくすれば 分枝/直鎖比に  
 関する P. Pino の考<sup>(12)</sup> を用いて 異性化に 不必要な [I] が  
 [II] より 早く 生成する こと 証明する ことが できる 一酸化炭素が  
 無いと トリプル結合が 増加して 分枝アムテートの生成が  
 介在して 異性化が 上手く 進む こと になり この様な 考え方は  
 Heck が  $Hg(CO)_3$  触媒<sup>(9) (22)</sup> の 形で 提案 している (次頁)

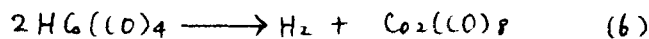
この考え方の 問題点は π 結合と σ 配位的飽和の オレフィン  
 コハントリプル結合の 錯体が σ 結合により 配位的不飽和の  
 アムテートの生成に 関する 過程である

Heck の " $Hg(CO)_3$ " 触媒説 (22)

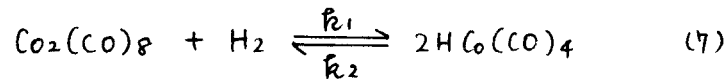


後述の如く  $Hg(CO)_3$  を必要とする Heck の論據には考慮の  
 充分でない面があると思われ 高温 高压のオキシ反応で  
 一酸化炭素分圧が低い状態では反応中のオレフィン異性化  
 が少くなるか 化学量論的室温ハイドロホルミル化に比べて  
 は少い 二体はコバルトカルボニルの量が多い為ではなく分子状  
 一酸化炭素がなみのアクリレートを生成する過程がアクリル  
 テトラカルボニルのアクリルカルボニルへの転換の速さのみならず  
 かつ ハイドロホルミル化反応に比べて異性化がはやい事<sup>(18)</sup>  
 最近 金カルボニルによるヘキセン異性化の解明<sup>(18)</sup> 触媒効果  
 からみて 上述の 金属ハイドロカルボニルオレフィン錯体とアクリル  
 金属カルボニルの平衡により異性化機構が支持される  
 ことは興味深い

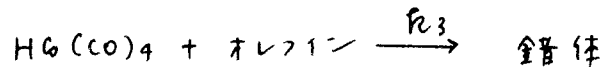
化学量論的室温ハイドロホルミル化反応の機構は Pinnau<sup>(1)</sup>  
 によると 式(3)による  $Hg(CO)_4$  が生成しこれが反応に用いられ  
 る 著者は 且つ 室温で  $Co_2(CO)_8$  と 高压水素から (3)  
 に於ける  $Hg(CO)_4$  の生成を研究し<sup>(4)</sup> 一方  $Hg(CO)_4$  は (6)  
 による 解離<sup>(16)</sup> である水素と  $Co_2(CO)_8$  は 解離する<sup>(16)</sup> こと知られてる



また (3) は常温常圧では行ない事か、高圧水素を用いた実験  
 で示されているが、高圧水素を用いた場合には、室温、高温  
 の両方に於ては  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  の生成が認められている。この際、  
 転化率の時間的変化、水素圧力による転化率の関係からみて  
 高圧水素を含む系では (7) による平衡の存在が推論される。



室温で  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と高圧水素から  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  の生成をみた実験で  
 理定されるのは (7) の正負の反応速度の差である。平衡恒数  
 を用い、以前の着者の結果から計算した正反応速度恒数  
 $k_1 = 0.086 \text{ min}^{-1}$  とする (7) で生じた  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  はオレフィン  
 と反応し、下式により消費されたとすると仮定してみる。



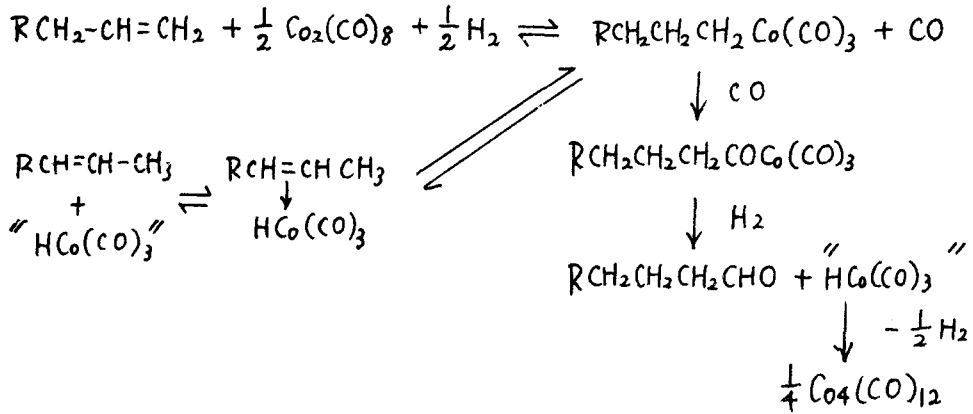
ここで  $k_3 = 0.3, 1.0$  および  $\infty \text{ min}^{-1}$  の場合につき  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  残存  
 量の時間的変化をアノログ計算機で検討して、実際の 1-ポテン  
 の室温化学量論的反応実験結果と比較することにより (7)  
 による  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  の中間的生成は、室温ハイドロホルミル化反応に  
 含まれ得ないことが結論された<sup>(17)</sup>。

$\text{Hg}(\text{CO})_4$  の生成が反応に含まれないこと及び生成アノードの  
 分枝/直鎖比が大である事は、反応中のオレフィン異性化が大である  
 こと、以上着者の得た実験事実および  $P_{\text{H}_2}$  の乏しき少量の  
 一酸化炭素による反応阻害とを考慮して考へると、次の様な  
 反応機構と想定することが妥当とみられる。

水素を還元してアノードと与えるアミコハット4加圧機  
 は一酸化炭素が存在するとアミコハット4トラカハット2となり  
 この水素還元は室温でアノードと与えるが一酸化炭素  
 を含む水素では還元されない事か<sup>(22)</sup> Heckにより実証され  
 ている。化学量論的室温オキソ反応における一酸化炭素  
 阻害は、この反応機構より証明される。

\* 岩永、藤井、若松、吉田、加藤、工業誌 960 [1960] 中  
 室温での  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と水素からの  $\text{Hg}(\text{CO})_4$  生成の時間的変化について

化学量論的 空温 ハイドロホルミル化 と 異性化 の 機構



また  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  がハムレット型である、水素 オレフィン の反応が、  
 この系に 一酸化炭素 を加えた系 共に 空温 での アニテクト  
 生成の オレフィン 異性化を 認められた

III. 実験の部

1. 実験材料      前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 上下入ま子セ式オートクレーブに 溶媒  
 ベンゼン 35ml 結晶  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  10-11g を入れ 前報実験に  
 準じて 100mM のオレフィン を入れる      空温 での 初圧  
 120-125  $\text{kg/cm}^2$  の水素 を入れ 入ま子セ式の 空温 での 反応する  
 実験目的に 応じ 反応を 中断し 又は 反応後 内容物と  
 と 取り出し 空温 気流中 で 析出した  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  黑色結晶を 沈  
 し 濾液 洗液 を 含し 全アニテクト, 分析/直鎖比 と  
 アテン 組成と 前報 同様の 方法 で 分析した
- 2-2 前報中 1-アテン の 反応と同様に 110  $\text{kg/cm}^2$  の水素中 に  
 一酸化炭素 10  $\text{kg/cm}^2$  を 混入し 反応した 所 での 吸収は 全  
 吸収した 空温 2.5 時間 後 残存アテン 分析の結果 に 2-

おとちい トランス-2-ブテンは、 $0.5\%$  以下に異性化  
を認められず

2-3 2-1 12 導  $64(\text{CO})_{12}$   $7.28g$  1-ブテン  $5.6g$   $10^{-2}$  へ  
 $35ml$  水素初圧  $138 \text{ kg/cm}^2$  の反応に、全(カ)の吸収  
は、おとちい  $10^{-2}$  以下に異性化し、  
これは、一酸化炭素  $30 \text{ kg/cm}^2$  水素  $108 \text{ kg/cm}^2$  に  
反応と、おとちい  $10^{-2}$  以下に全(カ)の吸収は、おとちい

文献

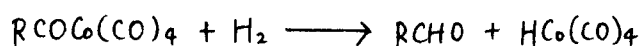
1. P. Pino, R. Ercoli, F. Calderazzo *Chim. e Ind. [Milan]* **37** 783 [1955]
2. R. Ercoli, P. Chini, M. Massi-Mainé *Chim. e Ind. (Milan)* **41** 132 [1959]
3. W. Hieber, H. Schulzen, R. Marin *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **240** 261 [1938]
4. 岩永 藤井 若松 吉田 加藤 *工化* **63** 960 [1960]
5. S. Methin, I. Wender, H. W. Sternberg *Nature* **457** [1959]
6. I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3041 [1953]
7. L. Kirch, M. Orchin *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3597 [1959]
8. M. Orchin, 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. Orchin *J. Org. Chem.* **26** 4187 [1961]
11. J. Bertz, E. Otlay, 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. Orchin *Catalysis V* p 173 [1957]
16. W. Hieber, H. Schulzen *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **232** 29 [1937]
17. 未報告結果 味の素(株)中央研究所 化学研究部 小中 齋 上原 岡田 比田子
18. T. A. Mammel *J. Org. Chem.* **27** 3941 [1962]
19. J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. Rossini *J. Research Natl. Bur. Standard* **36** 559 [1946]
20. H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2717 [1953]
21. 丹羽 山口 *触媒* **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

**概要** コハト および ロジウムカルボニルを用いるオキソ反応、  
ジコハトテトラカルボニルと 高圧水素を用いる室温の  
化学量論的オキソ反応 ともに コハトカルボニルを触媒  
とする 低一酸化炭素分圧オキソ反応で得られた 前報  
までの結果を統一して 解釈する為 考察を行い 従来  
提出されてゐる 反応機構の 疑問点を 説明し 新し  
い 反応機構を 提呈した。ロジウムカルボニル触媒による  
反応では 強酸性と還元力に富む  $HCo(CO)_4$  類似の  
カルボニル類は 反応に 関与せず。ロジウム一酸化炭素  
= 1:3 のテトラカルボニル種が 働いてゐる事が 確かめられ  
てゐる。この事実から コハトでも  $HCo(CO)_4$  が 反応に 不可欠  
であることが わかる。これに 関連して オキソ反応機構の  
問題 となるのは 従来 主役を 演じて 考へられて 来た  
 $HCo(CO)_4$  は 不要で 未知の " $HCo(CO)_3$ " こそ 真の 触媒と して  
Heck の 説である。この 説の 主軸となる 実験は アレル  
コハトテトラカルボニルを 室温 高圧水素で 還元して 得られた  
と する 次式の 反応で 水素は 一酸化炭素と 混合して  
反応が 全く おこらない 事実である。



しかし 高温 高圧のオキソ反応の問題となる 経路を 室温の  
の結果から 論じて いるのは 不充分と 考へられる。著者は  
アレル および アレルコハトテトラカルボニルを 合成して 通常の  
オキソ反応 条件に 短時間 おくと 高収率が 得られる

アウティットの得られる事とあまらかにし Heck 説の根據を批判した。しかしロジウム化合物は触媒として報告の結果よりトランチウム種が実証されしものより " $Hg(CO)_3$ " と否定すべきでない。トランチウム、テトラチウムが金属の種類自身 (コバルト, ロジウム) によつて又一定温度では一酸化炭素分子で支配される割合で共存し共に反応に参与すると考へる事が要する。この前提はたゞと反応の連生をアウティット、炭酸/直鎖比、オレフィン異性化の各項の反応方法による相異が場合よく説明される。

## I. 緒言

(1)-(9)

オキソ反応の機構はついに最近の説が提出されしものが主として問題が解決されたとは考へられず。反応条件が高温高圧であり、反応追求の手段が限られて居る。触媒となる金属化合物についての研究が主として反応に充分の知識を供給する程進んでいない。殊に大なる困難が存在する。

これら2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  $Hg(CO)_4$  の反応であるか否かの問題である。この意味はオレフィンが<sup>(5)(7)</sup>はじめて反応する相手として真の触媒と  $Hg(CO)_4$  とする説と配位的不飽和の  $Hg(CO)_3$  が真の触媒であるとする Heck<sup>(8)</sup> の説がある。夫々の長所と短所が指摘される。その他は<sup>(4)(6)</sup>2核コバルト化合物と触媒とする考へが以前からあり、最近の<sup>(9)</sup>丹羽<sup>(9)</sup>は主張されし。この場合は  $Co_2(CO)_8$  がオレフィン又はオレフィンおよび水素と反応することからハイドロホルミル化反応の最初の過程とされし。Heck<sup>(8)</sup>がコバルトハイドロ化合物とオレフィンの反応より  $Pu$  系コバルト化合物が主。これは容易にアシルコバルト化合物に<sup>(9)</sup>なり、更にこれは水素に還元するとアウティットに<sup>(9)</sup>なることと実証ししもの

対し尋找カハニニ 説の場合には 具体的に中間体把握  
 の研究は無く コハニニ アセレン錯体<sup>(4)</sup>からの類推  
 やハトリニニ化についての反応速度論的根拠から  
 提案されている 以上はオキソ<sup>(9)</sup>反応機構説の概説を  
 検討の結果本報では オレフィンと反応するのは  $HG(CO)_4$  か  
 $HG(CO)_3$  であるかの議論を中心として問題を解明した  
 オキソ反応は従来本質的であるとされていた事実は反応  
 速度が一般化炭素分圧に逆比例し水素分圧に比例  
 する事実にあつたか 本報ではあつたかとしてきた様に  
 ロジウムカハニニと触媒とオキソ反応では一般化炭素分圧に  
 逆比例する結果は得られた事実はオキソ反応は純に  
 本質的の事とになり 反応機構に取入れる必要は  
 ない 水素分圧に比例して反応がはやくなる事はコハニニ  
 のロジウム<sup>(8)</sup>を観察されるのは 反応機構はこの奥を満足  
 する過程が考慮される事は必要である

$HG(CO)_4$  とオレフィンが反応して  $PuK(CO)_4Pt(CO)_4$  と  
 与えられ一般化炭素がアセレン化して  $PuK(CO)_4Pt(CO)_4$   
 $(CO)_4$  となり 後者が 室温 高圧水素で還元して  
 $PuPt(CO)_4$  と与える事は Heck<sup>(8)</sup> が確かめた しかし還元  
 には必ずしも水素中に或程度一般化炭素を混合する必要がある  
 反応した事とを観察して  $HG(CO)_4$  の代りに  $HG(CO)_3$   
 と云う未知のカハニニ種と考へて  $HG(CO)_3$  の起始  
 する機構を提出した

本報は化学理論的 室温オキソ反応の極小量の  
 一般化炭素を水素に加入して 着しく反応が阻害される事  
 実を明らかにした 二の事実は 高圧合成<sup>(8)</sup> (一般化炭素  
 : 水素 = 1:1) 下に触媒的オキソ反応が高温で円滑  
 に進むこととを認明した既に前報の考察済みである  
 着目には同じ理由で Heck が  $HG(CO)_4$  と  $HG(CO)_3$   
 とを導入した 論法を疑問に思う けれどもこの問題

122℃のほ 100-150°C, 合成ガス圧 100-300 kg/cm<sup>2</sup> と云つた普通のオキシ反応のあとから一酸化炭素が還元を阻害するかどうかはこの様な条件で検討されねばならない。一つの方法はアシルコハルトテトラカルボニルからハイドロホルミル化条件下にアルデヒドが得られるかどうかを調べることにあつた。実験を試みた。

## II. 結果と考察

文献記載の方法でアシル及びアシルコハルトテ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/cm<sup>2</sup> 加圧下120°Cに10分間加熱して生成アルデヒドを2,4-ジニトロフェニルピラゾリンと反応し同定及び重量分析を行った。結果を第1表に示す。

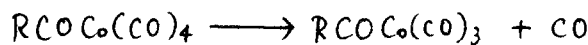
第1表 オキシ反応条件下のアシル, アシルコハルトテトラカルボニルの反応

アシル, アシルコハルトカルボニル	生成アルデヒド	アルデヒド収率 %	2,4-ジニトロフェニルピラゾリン mp. 混融	2,4-ジニトロフェニルピラゾリン薄層クロマト試料 標品
CH <sub>3</sub> Co(CO) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	52.5	148 148	0.38 0.38
CH <sub>3</sub> COCo(CO) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	48.8	148 147	0.38 0.38
⌡CH <sub>2</sub> Co(CO) <sub>4</sub>	⌡CH <sub>2</sub> CHO	72.0	108 117	0.58 0.58
⌡CH <sub>2</sub> COCo(CO) <sub>4</sub>	⌡CH <sub>2</sub> CHO	59.2	114 117-8	0.58 0.58

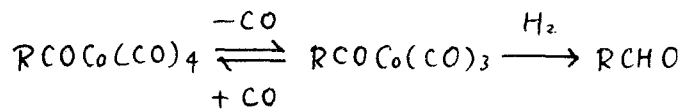
\* カルボニルのアルキル化又はアシル化反応からアルデヒドまでの総合収率をコハルトに對し算出 (コハルト1分子アルデヒド1分子=100%)

この中にはアシル及びアシルコハルトテトラカルボニルから高収率で相当するアルデヒドが通常のハイドロホルミル化条件下で生成することから初めを推認された。アシルコハルトテトラカルボニル(11)(12)は Na[Co(CO)<sub>4</sub>] のエーテル溶液にアシルハライドを反応させた。その溶液の中には用いるのとき未反応アシルハライドが混在している可能性がある。もしハイドロホルミル化条件下で Rosemund 反応がコハルトカルボニル触媒で起ると相当する

アニテトが生成するの? アニハライトとエハルトカルボニルを  
 前記と全く同様に、ハイドロホルミル化条件で処理し、アニテト  
 の生成を促す。この反応条件では、アニテトは全く生成しない。  
 第1表の結果は、オキソ反応条件下で、アニハライトからアニカル  
 由来のアニテトに容易にアニテトに転移することを示すのであり、又アニハラ  
 エハルトアニカルから同様にアニテトが得られるのは、ハイドロ  
 ホルミル化条件で、アニハライトからアニカルに転移することから上記と  
 同様にアニテトを与えると考えられるが、自然であろう。  
 しかし、次の解離反応が、<sup>(23)</sup> Heck による研究と一致するので、オキソ  
 反応条件下での解離が、 $\text{RCOCo(CO)}_3$  から還元される  
 可能性の確信を得た。

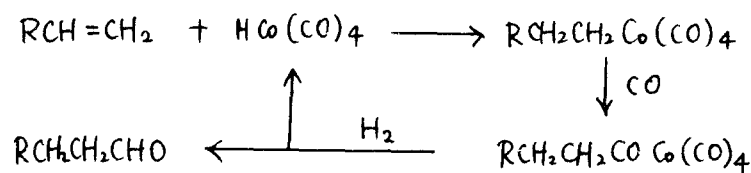


この反応は、今後の研究で明らかになるであろう。



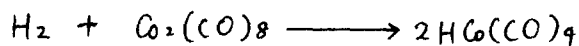
ハイドロホルミル化反応が、溶液中に進行している状態では、 $\text{HCo(CO)}_4$ <sup>(7)(9)</sup>  
 が、反応液中に少く、反応が、この状態では、よく見出され、事実  
 一方、Heck の見出した  $\text{HCo(CO)}_4$  とプロパンからアニハライト  
 カルボニルが生成する事実と上記着者の実験結果を組合せ、  
 考えれば、第1図に示す反応機構が、実験事実と一致する形  
 で示される。

第1図 ハイドロホルミル化経路 (1)



(9)

第1図の機構で問題になるのは丹羽らの結果との関係である。ハイドロホルミル化反応と同一遷移状態条件下で式による  $H_2O(CO)_4$  生成のための水素吸収速度がハイドロホルミル化反応による  $CO_2(CO)_8$  からの  $H_2O(CO)_4$  生成がハイドロホルミル化の主要経路に含められると結論した。



第1図では確かに  $HCo(CO)_4$  が反応の主要な役割に担っているが一旦反応が開始された後は  $HCo(CO)_4$  はアシルコバルトテトラカルボニルから生じるので上式によるのでは無い。反応が進行する為の最初の  $HCo(CO)_4$  は上式による生成によるか、 $Co_2(CO)_8$ 、水素から  $HCo(CO)_4$  を経ることか(第4報量論的定温反応に於いて著者の提案した様にアシルコバルトテトラカルボニル(又はアシルコバルトテトラカルボニル)が生成すると考えられる。

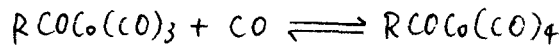
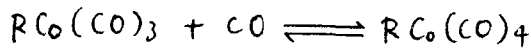
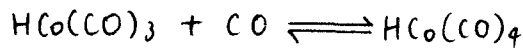


さらに著者はロビンソン・カウチニエルの実験結果から反応速度が一酸化炭素に逆比例する事実がオキシ反応では本質的問題ではない事と、 $Co_2(CO)_8$  のアシルコバルトに由来する限りの現象は一般的にみられるので反応機構からの説明が必要である。第1図にはこの関係が得られる経路がな(ニル)で、アシルコバルトカルボニル触媒によるハイドロホルミル化反応の機構として不十分であることがわかる。これより記した事、Heckの  $HCo(CO)_3$  の根拠は別の観点から批判を加えたい。一方ロビンソン・カウチニエルの触媒は  $Co_2(CO)_8$  としハイドロホルミル化の触媒とならざる事が第3報で実証された。アシルコバルトカルボニル、ロビンソン・カウチニエルの両触媒は共通のオキシ反応機構を有する。Heckの  $Co_2(CO)_8$  触媒は意味を失う。

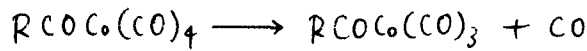
(2) (14)

Natta, Bertly 等はトクカルニ種がオキソ反応で高活性の触媒とらつてゐる可能性を指摘してゐるが以前からあつた二の枠を考へるが Heck の "HG(CO)<sub>3</sub>" とらつて現われつての解釈される

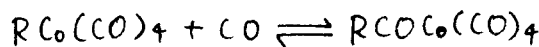
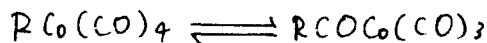
コハムカルニニ触媒としてオキソ反応をする場合に反応時の一般化変率分圧によつてハトリカルニ化反応速度、生成物ニ種の分布/直鎖比 さらにはハトリカルニ化に伴う配位場の異性化が大変支配されることと 我々はオキソ反応の平衡に於てコハムカルニが大部分トクカルニ種として存在し一般化変率分圧の低くはトクカルニ種の量が増してくることと推定しめると前述の実験結果がよく説明される。アルキル及びアリールコハムカルニのトクカルニ種トクカルニ種の平衡に就ては研究が乏しかつてゐる。コハムトクカルニ、コハムトクカルニに就ては一般化変率によつて平衡が支配され<sup>(16)</sup>てゐる事が報告されつてゐる。下の各平衡を考へる事は合理的であらう



トクカルニとアリールコハムカルニの反応を連立論的に示さへば Heck らは下式の解離反応の存在を示した<sup>(23)</sup>

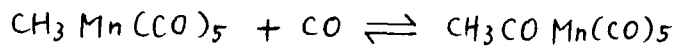


この他に次の二種の平衡が確認又は推定されてゐる<sup>(11)</sup>



下の反応の基種とらつてトクカルニカルニニ見出されつ

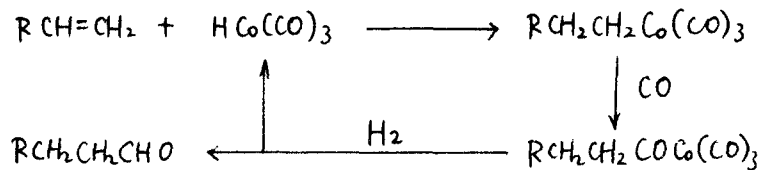
炭素-金属結合への一酸化炭素の挿入反応はオキソ反応  
 なるものにルビニル化反応の一般的理論づけに最大の寄  
 与をえた。



$\text{Hg}(\text{CO})_4$ の解離により生じる  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  はクリプトンと同じ電子  
 配置をもち (36 電子) 安定かつ解離に於けるエネルギー利得  
 が大きいので  $\text{H}^\oplus$  を放出しやすく、つまり強酸性を示す。これに  
 対し " $\text{Hg}(\text{CO})_3$ " がある。  $[\text{Co}(\text{CO})_3]^\ominus$  は 34 電子系で安定化  
 の期待されず、 $\text{Hg}(\text{CO})_3$  はむしろ実在し得る酸性を示さないと  
 思う。

Heck の  $\text{Hg}(\text{CO})_3$  説は第 2 図に示されるようにコハルトルビニル  
 触媒での一酸化炭素挿入反応やロビニルルビニル触媒  
 でのオキソ反応ではこれに近い状態の反応による事から上記  
 各平衡反応から推定される。

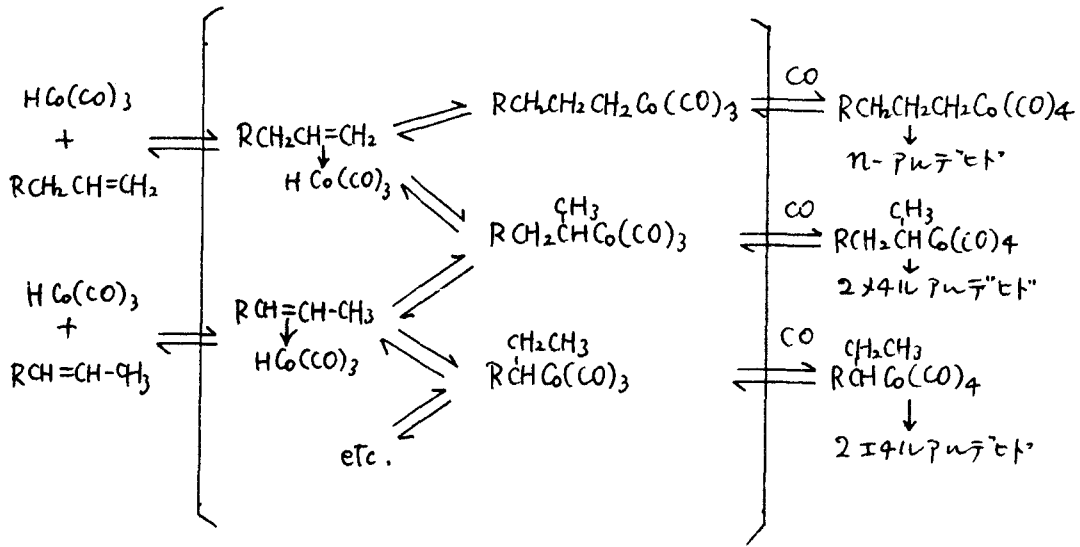
第 2 図 ハイドロルビニル化経路 (2) Heck 説



第 2 図反応経路の魅力的側面はコハルトルビニル触媒による  
 ハイドロルビニル化反応で、2-プロパンから少量の直鎖アルキド  
 が生成する事象、ハイドロルビニル化に伴うプロパン異性化  
 など、うまく説明できることである。



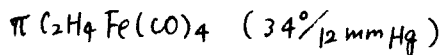
オ3図 "HCo(CO)<sub>3</sub>" 反応の詳細 (Heck)



コバルトカルボニル触媒で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多くみられる。これは極端な場合と見られる。化学量論的過剰オキソ反応では、ハイトロカルボニルの初期にオレフィンが既に平衡組成にまで異性化している事実とオ4報反にのべた。この低一酸化炭素分圧での反応はオ1図よりオ2図の経路で説明され、オ2に依りオレフィン異性化の機構はオ3図で理解できる。

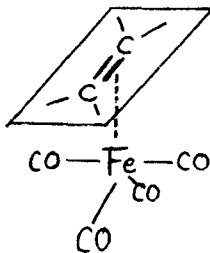
Heckの考えの問題の一つはオレフィンと HCo(CO)<sub>3</sub> のπ錯体がアキルコバルトトリカルボニルに変化する過程である。オレフィンがπ電子を用いて金属カルボニルの一酸化炭素の一つを置換してη<sup>2</sup>型の安定な面立立化合物をつくる。最近<sup>(17)(18)(20)</sup> Mn, Fe<sup>(19)</sup> について報告されている。

(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]



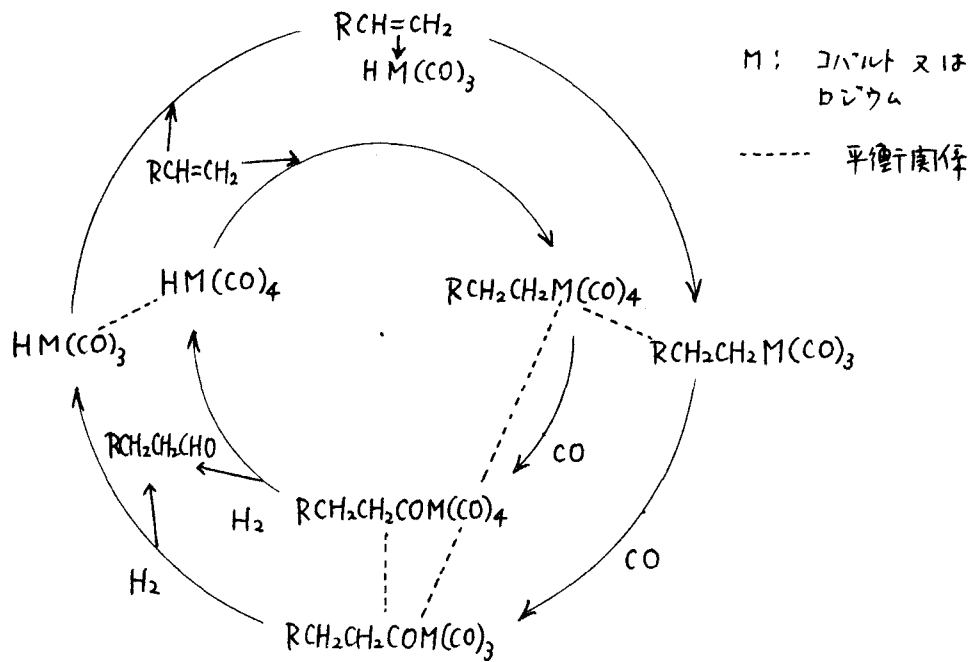
この様に単高に不安定なものと取り扱うことが本来子の配位的飽和錯体<sup>27</sup>があることの一つの理由であろう。一方アムルコハルト<sup>27</sup>のカルボニルはクリプトン電子配置をとるためには電子がニヶ不足している。この電子の不足しているアムルコハルト<sup>27</sup>のカルボニルは不安定な物質であることが知られて居り配位的に不飽和同族体  $RCo(CO)_3$  は一層不安定の化合物であると推論される。以上の理由によりオ3図の [ ] 内の経路の  $\pi$  結合が  $\sigma$  結合になる右向き進行には相當の抵抗がある。

P. Pino は  $\pi$  結合を種々複合体の形を考へてゐるが今後実験的に充分検討を要する。

配位的飽和と配位的に不飽和な両カルボニル種の議論は以上の如く<sup>(27)</sup>あるがこゝに指摘される如く<sup>(27)</sup>の配位的過飽和の概念<sup>(27)</sup>である。  $Co_2(CO)_8$  と一酸化炭素から  $Co_2(CO)_9$  の生成が知られてゐる<sup>(27)</sup>。 Mills は<sup>(28)</sup> 余分の一酸化炭素が結合することを構造的に証明している。同様にオレフィンとアムルコハルト<sup>27</sup>から生成する配位的飽和錯体は一酸化炭素がさらに配位的過飽和状態を<sup>(27)</sup>結合して反応活性の過飽和錯体に<sup>(27)</sup>なることにより一酸化炭素のハドロカルビル化反応阻害の説明で<sup>(27)</sup>可能性を重視して<sup>(27)</sup>これ等の<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>事<sup>(27)</sup>を<sup>(27)</sup>着<sup>(27)</sup>目<sup>(27)</sup>は<sup>(27)</sup>オ1図 ( $HCo(CO)_4$  触媒) オ2図 ( $HCo(CO)_3$  触媒) の両様相が<sup>(27)</sup>共<sup>(27)</sup>に<sup>(27)</sup>両<sup>(27)</sup>相<sup>(27)</sup>は<sup>(27)</sup>互<sup>(27)</sup>に<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>へ<sup>(27)</sup>た<sup>(27)</sup>  $\pi$  結合カルボニル種  $\pi$  結合カルボニル種間の平衡<sup>(27)</sup>など<sup>(27)</sup>合計<sup>(27)</sup> 5<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>平衡<sup>(27)</sup>関係<sup>(27)</sup>を<sup>(27)</sup>結合<sup>(27)</sup>し<sup>(27)</sup>て<sup>(27)</sup>オ4図<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>反<sup>(27)</sup>応<sup>(27)</sup>様<sup>(27)</sup>相<sup>(27)</sup>を<sup>(27)</sup>綜<sup>(27)</sup>合<sup>(27)</sup>した<sup>(27)</sup>

オ1報以来報告された実験事実のうち生成可能なアムルコハルト<sup>27</sup>の<sup>(27)</sup>反<sup>(27)</sup>応<sup>(27)</sup>速<sup>(27)</sup>度<sup>(27)</sup>比<sup>(27)</sup>と<sup>(27)</sup>オキソ<sup>(27)</sup>反<sup>(27)</sup>応<sup>(27)</sup>条<sup>(27)</sup>件<sup>(27)</sup>下<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>オレ<sup>(27)</sup>フィン<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>選<sup>(27)</sup>択<sup>(27)</sup>性<sup>(27)</sup>化<sup>(27)</sup>は<sup>(27)</sup>反<sup>(27)</sup>応<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>方<sup>(27)</sup>法<sup>(27)</sup>に<sup>(27)</sup>よ<sup>(27)</sup>り<sup>(27)</sup>大<sup>(27)</sup>ま<sup>(27)</sup>く<sup>(27)</sup>こ<sup>(27)</sup>の<sup>(27)</sup>事<sup>(27)</sup>と<sup>(27)</sup>オ2表<sup>(27)</sup>に<sup>(27)</sup>示<sup>(27)</sup>す

第4図 オキシ反応の機構



第2表 オキシ反応の方法とアルテト分枝/直鎖比とオレフィン異性化

オキシ反応の方法	アルテト分枝/直鎖比	オレフィン異性化率
コバルト触媒的 高酸化率分圧	小	小
ロジウム触媒的 低酸化率分圧	大	大
コバルト触媒的 広い酸化率分圧域	大	大
コバルト触媒的 量論的 一酸化率分圧なし	大	大

第2表の結果は第4図の反応機構の次の様に説明  
 できる事がある。コバルト触媒を用いた場合  
 (一酸化炭素:水素=1:1) 高圧加圧下には1,4-ブチニル種  
 を行くとする。テトラカルニル種に50%程度の反応が進  
 む。アルテトの分枝/直鎖比は比較的少く、オレフィン異性化  
 の少い。同じコバルト触媒を用いた場合、低一酸化  
 炭素を維持して反応すると主役は1,4-ブチニル種になり

生成アルキルの分枝/直鎖比は大きくオレフィン異性化は増加する。コハルト加圧<sup>(1)</sup>による定量的に用いる高温反応はトランス<sup>(2)</sup>種によつて進むことか、オキソ<sup>(3)</sup>の推論され、コハルト加圧<sup>(4)</sup>が関与する反応の中、最も純粋にトランス<sup>(5)</sup>種に依るものと理解される。

ロビウム加圧<sup>(6)</sup>触媒のハイドロホルミ化<sup>(7)</sup>は反応時の一酸化炭素分圧が $10^{-3}$ 程度の面<sup>(8)</sup>でコハルト加圧<sup>(9)</sup>触媒<sup>(10)</sup>の反応における作用に<sup>(11)</sup>つた影響<sup>(12)</sup>があることか<sup>(13)</sup>わかつている。一方オキソ<sup>(14)</sup>のロビウムハイドロホルミ化<sup>(15)</sup>のオキソ<sup>(16)</sup>反応<sup>(17)</sup>に関与し<sup>(18)</sup>ること<sup>(19)</sup>を示唆<sup>(20)</sup>を見出し<sup>(21)</sup>る。ロビウム触媒<sup>(22)</sup>での反応の結果はトランス<sup>(23)</sup>種<sup>(24)</sup>に依る<sup>(25)</sup>経路<sup>(26)</sup>を説明<sup>(27)</sup>することか<sup>(28)</sup>妥当<sup>(29)</sup>である。

触媒的オキソ<sup>(30)</sup>反応の進行中にコハルト<sup>(31)</sup>：一酸化炭素比<sup>(32)</sup>は $1 : 3.5$ を<sup>(33)</sup>示し<sup>(34)</sup>て<sup>(35)</sup>一致<sup>(36)</sup>して<sup>(37)</sup>コハルト<sup>(38)</sup>：一酸化炭素<sup>(39)</sup> =  $1 : 3.5$ を<sup>(40)</sup>示し<sup>(41)</sup>て<sup>(42)</sup>これはコハルト加圧<sup>(43)</sup>触媒<sup>(44)</sup>のトランス<sup>(45)</sup>種<sup>(46)</sup>が<sup>(47)</sup>トランス<sup>(48)</sup>種<sup>(49)</sup>と<sup>(50)</sup>共有<sup>(51)</sup>した<sup>(52)</sup>反応<sup>(53)</sup>による<sup>(54)</sup>こと<sup>(55)</sup>を<sup>(56)</sup>示し<sup>(57)</sup>る<sup>(58)</sup>。

コハルト加圧<sup>(59)</sup>触媒<sup>(60)</sup>でのオキソ<sup>(61)</sup>反応<sup>(62)</sup>の反応速度<sup>(63)</sup>か<sup>(64)</sup>一酸化炭素分圧<sup>(65)</sup>に<sup>(66)</sup>逆比例<sup>(67)</sup>する<sup>(68)</sup>事実は<sup>(69)</sup>反応<sup>(70)</sup>が<sup>(71)</sup>トランス<sup>(72)</sup>種<sup>(73)</sup>と<sup>(74)</sup>トランス<sup>(75)</sup>種<sup>(76)</sup>の<sup>(77)</sup>間<sup>(78)</sup>に<sup>(79)</sup>近<sup>(80)</sup>い<sup>(81)</sup>形<sup>(82)</sup>で<sup>(83)</sup>お<sup>(84)</sup>こ<sup>(85)</sup>す<sup>(86)</sup>こと<sup>(87)</sup>か<sup>(88)</sup>一酸化炭素分圧<sup>(89)</sup>に<sup>(90)</sup>依<sup>(91)</sup>り<sup>(92)</sup>連続<sup>(93)</sup>的に<sup>(94)</sup>変<sup>(95)</sup>化<sup>(96)</sup>し<sup>(97)</sup>て<sup>(98)</sup>その<sup>(99)</sup>記<sup>(100)</sup>述<sup>(101)</sup>は<sup>(102)</sup>Natta<sup>(103)</sup> <sup>(104)</sup>や<sup>(105)</sup> <sup>(106)</sup>Berty<sup>(107)</sup> <sup>(108)</sup>と<sup>(109)</sup> <sup>(110)</sup>Heck<sup>(111)</sup> <sup>(112)</sup>の<sup>(113)</sup>考<sup>(114)</sup>え<sup>(115)</sup>か<sup>(116)</sup>ら<sup>(117)</sup>な<sup>(118)</sup>ら<sup>(119)</sup>ず<sup>(120)</sup>に<sup>(121)</sup>反応<sup>(122)</sup>速度<sup>(123)</sup>は<sup>(124)</sup>トランス<sup>(125)</sup>種<sup>(126)</sup>種<sup>(127)</sup>構<sup>(128)</sup>に<sup>(129)</sup>依<sup>(130)</sup>る<sup>(131)</sup>こと<sup>(132)</sup>か<sup>(133)</sup>トランス<sup>(134)</sup>種<sup>(135)</sup>種<sup>(136)</sup>構<sup>(137)</sup>に<sup>(138)</sup>依<sup>(139)</sup>る<sup>(140)</sup>こと<sup>(141)</sup>を<sup>(142)</sup>示<sup>(143)</sup>す<sup>(144)</sup>。

アルシコハルトトランス<sup>(145)</sup>加圧<sup>(146)</sup>のアルシコハルトトランス<sup>(147)</sup>種<sup>(148)</sup>と<sup>(149)</sup>一酸化炭素<sup>(150)</sup>への<sup>(151)</sup>解<sup>(152)</sup>離<sup>(153)</sup>が<sup>(154)</sup>アルシ<sup>(155)</sup>基<sup>(156)</sup>に<sup>(157)</sup>依<sup>(158)</sup>り<sup>(159)</sup>進<sup>(160)</sup>行<sup>(161)</sup>す<sup>(162)</sup>こと<sup>(163)</sup>を<sup>(164)</sup>Heck<sup>(165)</sup> <sup>(166)</sup>が<sup>(167)</sup>速<sup>(168)</sup>度<sup>(169)</sup>論<sup>(170)</sup>的に<sup>(171)</sup>あ<sup>(172)</sup>ら<sup>(173)</sup>わ<sup>(174)</sup>か<sup>(175)</sup>に<sup>(176)</sup>した<sup>(177)</sup>ハイドロホルミ化<sup>(178)</sup>速度<sup>(179)</sup>との<sup>(180)</sup>関<sup>(181)</sup>連<sup>(182)</sup>づけ<sup>(183)</sup>に<sup>(184)</sup>成<sup>(185)</sup>功<sup>(186)</sup>す<sup>(187)</sup>こと<sup>(188)</sup>を<sup>(189)</sup>示<sup>(190)</sup>す<sup>(191)</sup>。

### III. 実験の部

#### 1. 実験材料

- 1-1 コハルチカハホニル  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  は 第1報 同符合成した結晶  
を石油エーテル (bp 40°以下) から脱色再結晶して用いる  
他は 第1報に準じる
- 1-2 エーテル: 試薬エーテルを固形  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  上に5時間  
還流加熱し窒素気流中で蒸溜し  $\text{Na}$  線上窒素気流  
中で10時間還流加熱蒸溜ついで  $\text{CaH}_2$  上窒素気  
流中で5時間還流蒸溜后  $\text{Na}$  線上窒素気流中に  
保存しておく
- 1-3 アルキル, アシルハライド  
はこれらの車庫化或製剤と使用直前に蒸溜して用いる  
 $\text{CH}_3\text{I}$  bp 41°    $\text{CH}_3\text{COBr}$  76°    $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  100°/27mm Hg  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$  95°/12mm Hg

#### 2. 実験方法

操作は可能な限り最も厳密な<sup>けんき</sup> 窒素条件を維持し特殊ガラス  
器具<sup>(24)</sup> を使用して行い 気相は窒素又は一酸化炭素とみたり

#### 2-1 アルキル および アシルコハルチカハホニル エーテル溶液<sup>(11)(12)</sup>

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  を精製エーテル中で1%  $\text{Na}$  アリル<sup>4</sup> に溶かしてついで  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  エーテル溶液 ( $\text{Co}$  とし約 5mg/ml)  
50 ml を Schlenkrohr に入れ 0° に計算量のアルキル 又は  
アシルハライドを滴下する 無色のエーテル溶液は 2.5 分  
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時間時々振り混ぜて、反応したのを傾瀉し  
透明なエーテル溶液を得る 二分子の操作は純  
一酸化炭素雰囲気で行う

#### 2-2 アルキル 又は アシルコハルチカハホニルの 有機反応条件の処理

窒素気流下にて 2-1 のエーテル溶液を内容 100ml 上下の  
式ステンレス製オートクレーブに入れ 合成ガス 200 kg/cm<sup>2</sup> (一酸化  
炭素: 水素 = 1:1) を注入し 115-120° に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  $H_2O_2$  で酸化して比色法による定量する

他部 10 ml を 300 ml エrlenmeyer に入れ 特級メタノール 20 ml を加えて 1 夜 静置して室温に放置 2-アミノフェニルを分解してのち 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン塩酸溶液を加えてアルデヒドをヒドラゾンとして重量分析する

次にこのヒドラゾンの融点および標品との混融試験をする  
又エタノールから一部を再結晶して融点を検討する

ヒドラゾンには更に  $\alpha$ - $\alpha$ -クロロアセトアルデヒドおよび薄層クロマトグラフィーによる同定をする

#### $\alpha$ - $\alpha$ -クロロアセトアルデヒド 条件

1. 4-メチルフェニルピリジンニトロソ化合物を用いる (ip 紙: 4-メチルピリジンニトロソ化合物)  $CH_3CHO$  24 DNPh.  $R_f = 0.29$
2. 7% のピリジン含有  $n$ -ヘプタン前処理 5% 食水 + エタノールを用いる  $\square$ - $CH_2CHO$  24 DNPh.  $R_f = 0.724$

#### 薄層クロマトグラフィー 条件

250  $\mu$  厚み 乾式展開ベンゼン展開

1. H. Adkins, G. Kreske *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. Ergun, H. W. Sternberg *J. Am. Chem. Soc.* 78 5401 [1953]
5. L. Kirch, M. Orchin *J. Am. Chem. Soc.* 81 3597 [1959]
6. L. Kirch, M. Orchin *The Chem. Society London. Special Publ. No 13* p 118 [1959]
7. 岩永, 藤井, 若松, 吉田, 加藤 *工化* 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. p304, London Methuen & Co. 1960
11. R. F. Heck, D. S. Breslow 2nd International Congress on Catalysis No 27 Paris [1960]
12. W. Hieber, O. Vohler, G. Braum *Z. Naturforsch.* 13b. 192 [1958]
13. M. Orchin, L. Kirch, I. Goldfarb *J. Am. Chem. Soc.* 78 5450 [1956]
14. J. Bertly, 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-Hermitte *Lincei - Rend. Sc. fis. mat. nat XVI* 249 [1954]
17. E. O. Fischer, K. Öfele *Angew. Chem.* 73 581 [1961]
18. H. D. Murdoch, E. Weiss *Helv. Chim. Acta* 46 1588 [1963]
19. E. O. Fischer, K. Öfele *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. 加藤, 若松, 岩永, 吉田, 小松 *工化* 64 2142 [1961]
26. S. Siggia (梨田 訳) 有機'定量分析 p 20 東京 丸善(株) [1957]
27. S. Metlin, I. Wender, H. W. Sternberg *Natura* 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. No 13* p 101 [1959]
30. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield *J. Org. Chem.* 22 598 [1957]