総 説

銅(I), 銀カルボニル触媒による カルボン酸の合成

相 馬 芳 枝・佐 野 寛

通産省 工業技術院 大阪工業技術試験所 (池田市緑ヶ丘 1-8)

Synthesis of Carboxylic Acid by Copper(I) or Silver Carbonyl Catalyst

Yoshie SOUMA and Hiroshi SANO

Ministry of International Trade and Industry,
Government Industrial Research Institute, Osaka
(1-8, Midorigaoka, Ikeda, Osaka)

1 はじめに

生活様式の多様化に伴い、従来の製品よりも優れた性質を持つ新材料の開発は、多くの関心を呼んでいる。塗料に使用される酢ビ系エマルジョンのうち、酢ビ・ベオバエマルジョンは、耐アルカリ性、耐候性、耐水性、耐久性、保色性にすぐれており、砂壁状塗料、高級外部用エマルジョン塗料として高く評価されている^{1), 2)}。

本稿では、ベオバ (Vinyl Ester of Versatic Acid) の原料である第三級カルボン酸の新合成法について述べる。カルボン酸の合成法としては、金属カルボニル触媒を使用するレッペ法とオキノ法がよく知られおり、一般に第一級カルボン酸と第二級カルボン酸の混合物が得られる^{3), 4)}。第三級カルボン酸の合成法は、Koch が開発したものであり、一酸化炭素加圧下 (1~100 atm) で、硫酸、三フッ化ホウ素-水錯体、フッ化水素などの強酸中、オレフィン又はアルコールに一酸化炭素を反応させるという方法である⁵⁾。Shell 社では、この方法により第三級カルボン酸及びその誘導体を合成している。Koch 法ではカルボニル化と同時に重合も起こるので、生成物は単量体酸のほかに、原料の二量体、三量体から得られるテロマー酸を含んでいる。

筆者らは、銅 (I) カルボニル又は銀カルボニル触媒を使用することにより、Koch 反応が常温常圧下で速やかに進行し、原料オレフィン又はアルコールより炭素数 1 個増加した第三級カルボン酸が選択的に得られることを見いだした⁶⁾。

以下、銅 (I) カルボニル及び銀カルボニル触媒溶液の性質、触媒中における各種化合物のカルボニル化反応、触媒溶液の処理法、第三級カルボン酸の性質と用途について述べる。

2 銅 (I) カルボニル, 銀カルボニル触媒の性質

銅 (I) 化合物は、一酸化炭素を吸収して銅 (I) カルボニルを形成することが知られている。銅 (I) カルボニル化合物 $\text{CuCO} \cdot \text{X}$ として、酸性溶液中では、 $\text{X} = \text{Cl}^{17)}$, $1/2 \text{SO}_4^{18)}$, $\text{CF}_3\text{COO}^{19)}$ などが知られており、有機溶媒中では配位 X が、 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5^{10)}$, HB(pz)_3 ($\text{pz} = \text{pyrazolyl}^{11)}$, $t\text{-BuO}^{12)}$ なるものが知られている。これらの銅 (I) カルボニルにおいては、Cu に対して 1 分子の CO が配位しており、 $\text{CuCO} \cdot t\text{-BuO}$ を除けば、いずれもカルボニル化反応の触媒としては使用されない。

一方、濃硫酸、三フッ化ホウ素-水錯体、フッ化水素、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの強酸中では、CO が 3 又は 4 分子配位した銅 (I) ポリカルボニル $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$, $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ が形成される。この銅 (I) ポリカルボニルの触媒作用が、常温常圧下におけるオレフィン、アルコール及びアルデヒドへの CO 付加を可能にしたのである。通常、銅 (I) ポリカルボニルは強酸中で次式に示す平衡を保っている。

硫酸中では $n=3$ に、その他の強酸中では $n=4$ まで到達できる¹³⁾。式 (1) の平衡は、一般に酸濃度の低下、温度の上昇、及び一酸化炭素圧力の低下にともなって右に移動する。塩酸、酢酸、ギ酸及び 84% 以下の硫酸中では、 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ のみが形成されている¹⁴⁾。カルボニル化反応においては、 $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ 及び $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ が触媒作用を持ち、 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ は触媒作用を持たない。

銀化合物も、強酸中で一酸化炭素を吸収して次式のようになり銀カルボニルを形成し、銅 (I) ポリカルボニルと同様に、オレフィン、アルコールなどのカルボニル化反応に触媒作用を持つことが明らかにされた^{15), 16)}。

銅 (I) カルボニル及び銀カルボニルの赤外スペクトル ν_{CO} 及び $^{13}\text{CNMR}$ ケミカルシフト δ_{CO} の値は、表-1 に示される。

表-1 銅(I), 銀カルボニルの赤外スペクトル及び $^{13}\text{CNMR}$ ケミカルシフト

$\text{M}(\text{CO})_n^+$	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$		$\delta_{\text{CO}}(\text{ppm, TMS 基準})$	
	H_2SO_4	$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{CO})^+$	2140	2160	168.5	169.0
$\text{Cu}(\text{CO})_2^+$	2175		169.2	
$\text{Cu}(\text{CO})_3^+$		2186		169.0
$\text{Ag}(\text{CO})_2^+$	2186	2193	172.9	173.4

3 銅(I), 銀カルボニル触媒によるカルボニル化反応

3.1 オレフィン及びアルコール

銅 (I) 又は銀カルボニル溶液中で、オレフィン及びアルコールはプロトン付加を受けてカルボカチオンとなる。更に、Wagner-Meerwein 転位を経て安定な第三級カルボカチオンとなり、銅(I) 又は銀カルボニルの触媒作用により一酸化炭素と反応して第三級カルボン酸を与える⁶⁾。

銀カルボニル触媒を使用し、常温常圧下、種々のオレフィン及びアルコールのカルボニル化反応から得られた結果を 表-2 に示す。銀カルボニルの代わりに銅 (I) カルボニルを用いても、同様の結果が得られる。

低級アルコールにおいては、生成物の収率は低いが、加圧により向上することができる。一例として、1-プロパノールからの 2-メチルプロピオン酸の収率は 1 atm 下で 15% であったが、CO 5 atm に加圧することにより 92% まで向上した。

一方、米田らは超強酸を使用することにより、低級アルコールのカルボニル化を可能にした¹⁷⁾。結果は 表-3 に示される。

1-オクテンのカルボニル化反応における、酸化銅(I) の添加効果を 図-1 に示す。銅化合物無添加のものは、従来の Koch 反応に相当するが、酸化銅(I) を添加することにより反応速度は約 30 倍増大する。

表-2 オレフィン、アルコールのカルボニル化反応生成物^{a)}

原 料	温度 (°C)	時間 (min)	生 成 物 $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{R}_2 \end{pmatrix}$	収率 (%)
1-ヘキセン	30	40	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ CH_3 C_2H_5 C_2H_5	80 16
1-オクテン	30	40	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ CH_3 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ C_2H_5 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ $n\text{-C}_3\text{H}_7$	61 24 12
1-デセン	30	60	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ CH_3 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ C_2H_5 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ $n\text{-C}_3\text{H}_7$	60 24 10
シクロヘキセン	10~12	55	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	84
1-ブタノール	30	3 h	CH_3 CH_3 C_2H_5 H	29 17
1-ヘキサノール	30	2 h	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ CH_3 C_2H_5 C_2H_5	79 19

a) 一酸化炭素圧 1 atm 下において、酸化銀 (I) 8 m mol, 98% 硫酸 40 ml, オレフィンあるいはアルコール 20 m mol を使用した。

表-3 低級アルコールのカルボニル化反応^{a)}

アルコール	生 成 物	収率 (%)
メタノール	酢 酸	0
エタノール	プロピオン酸	57
1-プロパノール	2-メチルプロピオン酸	80
2-プロパノール	"	69

a) : HF-SbF₅, CO 1 atm, 温度 -20~30°C

銅化合物として酸化銅 (I) を使用し、98% 硫酸 20 ml, 1-オクテン 20 m mol を用いて 35°C でカルボニル化を行った
I Cu_2O 0 m mol II Cu_2O 0.1 m mol
III Cu_2O 2 m mol VI Cu_2O 4 m mol

図-1 銅 (I) 化合物の添加効果

銅 (I) カルボニルは、気相から液相への “CO carrier” としての役割を果たし、液相の一酸化炭素濃度を高くする。その結果、一酸化炭素加圧下における同様の効果を示すと考えられる。

1-オクテンのカルボニル化反応における硫酸濃度の影

響を表-4に示す。硫酸濃度の低下とともに CO/Cu^+ が減少し、それに対応してカルボン酸の収率は低下し、80%以下の濃度ではカルボニル化反応は進行しない。これは次式の平衡において、硫酸濃度の低下とともに $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ が減少し、80%以下では $\text{Cu}(\text{CO})^+$ しか存在しないためである。

表-4 1-オクテンのカルボニル化に及ぼす硫酸濃度の影響^{a)}

硫酸濃度 (wt%)	吸収された一酸化 炭素の量モル比 CO/Cu ⁺	第三級 C ₉ カルボン酸 の収率 (%)
100	1.45	95
95	1.33	88
90	1.20	75
85	1.07	16
80	1.00	1

a) 硫酸 20 ml, 酸化銅(I) 572 mg, 1-オクテン 3.15 ml を使用し, 一酸化炭素 1 atm 下, 20℃で行った。

カルボニル化反応は、フッ化水素中では 80% 以上、三フッ化ホウ素-水錯体中では $1 < \text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3 < 2$ の濃度でおこり、いずれも濃度が高い程反応速度は大きく、収率も高い。

3・2 ジェン及びジオール

炭素数4以上のジェン及びジオールは、一酸化炭素と

反応して主に、ジカルボン酸及びラク톤の混合物を与える^{18), 19)}。カルボニル化反応の一般式は上式に示され

る。種々のジェン及びジオールのカルボニル化反応によって得られた結果は表-5に示される。

生成物の組成は、強酸の種類及び出発原料の炭素数によって異なる。硫酸中では炭素数6以上のジェン、ジオールが反応し、ラクトン(1,4-ラクトンと1,5-ラクトンの混合物)を常に生成するが、ジカルボン酸は炭素数10以上の原料から得られる。しかし、超強酸を使用すれば、炭素数4,5のジオールも高収率でラクトン及びジカルボン酸を与える¹⁹⁾。

3.3 飽和炭化水素

第三級水素を持つ飽和炭化水素は、オレフィン又はアルコール共存下、ヒドリド引き抜きを受けて一酸化炭素と反応し、第三級カルボン酸を与える²⁰⁾。

一例として、メチルシクロヘキサノールと1-オクタノールの等モル混合物からは、メチルシクロヘキサノールカルボン酸70%と第三級C、カルボン酸10%が得られる。ヒドリド引き抜き反応は、硫酸濃度が高い程有利であり、反応温度15~40°Cが好ましい。

表-5 ジェン，ジオールのカルボニル化反応生成物

原料	触媒	温度(℃)	生成物	収率(%)
1,3-ブタンジオール	HF-SbF ₅ a)	30	2-メチル-4-ブタノリド	95
			2-メチル-ペンタン二酸	5
1,5-ペンタンジオール	"	30	2-メチル-4-ペンタノリド	9
			2,4-ジメチルペンタン二酸	85
			2-メチル-5-ペンタノリド	9
1,5-ヘキサジエン	H ₂ SO ₄ -Cu(CO) ₃ + b)	0~5	2-エチル-4-ペンタノリド	46
1,8-オクタンジオール	"	20~30	2,2-ジメチル-4-ヘプタノリド	35
			2,2-ジメチル-5-ヘプタノリド	40
1,9-デカジエン	"	5~10	2-メチル-2-エチル-4-オクタノリド	20
			2-メチル-2-エチル-5-オクタノリド	15
			2,2,7,7-テトラメチルオクタン二酸	45
			2-エチル-2,6,6-トリメチルヘプタン二酸	10
1,12-ドデカンジオール	"	20	1,4-及び1,5-ラクトン	50
			第三級ジカルボン酸	47

a) 文献 19) HF-SbF₅ 20 ml, ジオール 10 mmol

b) 文献 18) 98%硫酸 30ml, 酸化銅 (I) 1.144 g, ジエン又はジオール 30 mmol

第三級水素を持たない化合物は、硫酸中ではヒドリド引き抜きを受けないので、カルボカチオンを生成させるために超強酸 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 、又は $\text{HF}-\text{SbF}_5$ を使用しなければならない。Olah らは、超強酸中で飽和炭化水素がヒドリドを引き抜かれてカルボカチオンを生成することを見いだした²¹⁾。この系に銅 (I) カルボニルを添加すると、カルボニル化速度が大きくなり、第二級カルボン酸及び第三級カルボン酸の混合物が、高収率で得られる²²⁾。超強酸中における飽和炭化水素のカルボニル化反応の結果を表-6 に示す。

表-6 飽和炭化水素のカルボニル化反応^{a)}

原 料	生 成 物	収率 (%)
メチルシクロペンタン	1-メチルシクロペンタンカルボン酸	45
	シクロヘキサンカルボン酸	40
シクロヘキサン	シクロヘキサンカルボン酸	45
	2,2-ジメチルプロパン酸	195
オクタン	2,2-ジメチルプロピオン酸	102
	2,2-ジメチル酪酸	20
デカン	2-メチルペンタン酸と 2,3-ジメチル酪酸	30
	2,2-ジメチル-2-ペンタン酸	30
イソオクタン ^{b)}	2-メチル-2-エチル酪酸	10
	2,2-ジメチルプロピオン酸	9
	2,2,5-トリメチル-3-ヘキサノン	19
	2,2,5-トリメチル-4-ヘキセン-3-オン	45

a) FSO_3H 20 ml, SbF_5 10 ml, Cu_2O 0.858 g, 飽和炭化水素 30 mmol, $-2\sim 2^\circ\text{C}$, 収率は原料のモル数に基づく。

b) 文献 23) $\text{HF}-\text{SbF}_5$ 系 $\text{HF}/\text{SbF}_5=9$, 0°C , CO 60 mmol, イソオクタン 30 mmol

超強酸中では、C-C 結合の開裂が起こりやすく、一例として 1 分子のオクタンは 2 個の C_4 フラグメントに開裂した後カルボニル化反応を受け、2 分子の 2,2-ジメチルプロピオン酸を与える。

米田らは、 $\text{HF}-\text{SbF}_5$ 系でアルカンの種々の反応を行っている²³⁾。銅 (I) カルボニルの存在しない系で、イソオクタンと一酸化炭素との反応においては、2,2-ジメチルプロピオン酸はわずかに 3~10% 得られるのみで、主生成物としてケトン (2,2,5-トリメチル-3-ヘキサノン他 1 種) が約 80% 生成していることが興味深い。溶液中の一酸化炭素濃度の差により、カルボニル化生成物が異なるものと考えられる。

3.4 アルデヒド

ホルムアルデヒドは、銅 (I) カルボニル触媒存在下、硫酸、三フッ化ホウ素-水錯体中で一酸化炭素と反応して定量的にグリコール酸あるいはグリコール酸エステルを与える²⁴⁾。

反応条件としては、硫酸濃度 85% 以上、 $1 < \text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3 <$

2 で酸濃度が高い程、有利である。グリコール酸は強酸からの分離が困難であるが、グリコール酸エステルとして減圧蒸留又は抽出により分離することができる。得られたグリコール酸エステルは、還元してエチレングリコールに導かれる。なお、同条件下でアセトアルデヒド、アセトンはカルボニル化反応を受けない。

同じ触媒溶液系において、オレフィン又はアルコールを原料とした場合には、強酸中に生成しているカルボカチオンについて比較すると、

の順で反応が起こり難く、炭素数 1 個のメタノールは超強酸中においてさえ反応しない。これに反し、アルデヒド同族体では逆順であり、炭素数 1 個のホルムアルデヒドにおいてのみ反応は容易に進行し、炭素数が増加すると反応が起こらない。アセトアルデヒド、アセトンのカルボニル化法が開発されることが望まれる。

4 触媒溶液の処理法

銅 (I)、銀カルボニル触媒の硫酸溶液、三フッ化ホウ素-水錯体溶液は、ともに反復使用することができる²⁵⁾。硫酸溶液では、濃度を 88~92% に維持し、1-ヘキサン、シクロヘキサン溶媒でカルボン酸を抽出することにより、8~10 回の繰返し使用が可能である。しかし、重合物が徐々に蓄積して粘度が上がり、次第に触媒能が低下する。三フッ化ホウ素-水錯体系では、生成物が浮上分離するので分離は容易であり、15 回以上反復使用しても触媒活性は低下しない。

廃硫酸の処理法には、中和してセッコウにする方法、減圧蒸留法などがあるが、多孔質充填剤を詰めた加熱カラムを通過させる方法が提案された²⁶⁾。300~350°C に加熱された充填剤カラムの頭部から廃硫酸を滴下すると、カラム通過中に有機物は分解され、濃硫酸が底部で回収される。回収された硫酸の濃度は 80% 以上であり、再使用することが可能である。

5 第三級カルボン酸の性質と利用

第三級カルボン酸は、カルボキシル基の α 位に 2 つのアルキル基を持っているために、第一級カルボン酸と比べてエステル化速度は $1/3 \sim 1/300$ とおそくなるが、一度エステル化されると安定であり、第一級酸エステルに比べて加水分解速度は $1/20 \sim 1/5000$ とおそくなる^{27,28)}。そのため、第三級カルボン酸エステルは、特に耐アルカリ性に優れている。

第三級カルボン酸ビニルエステルと他のエステルとの性質の比較は、表-7 に示される。第三級酸ビニルは、耐水性、耐アルカリ性、耐候性を評価され、酢ビとの重合エマルジョンとして、高級外用塗料、セミグロス

ペイントに広く利用されている。

第三級酸のグリシジルエステルはカーデュラ E と呼ばれ、メラミン樹脂と組み合わせると硬度が高く、耐薬品性、屋外耐候性、色と光沢の保持性に優れた塗料が得られる。一般工業用焼付け塗料として、自動車、家庭電器製品などの塗装に用いられる。

第三級酸のアルコールとのエステルは芳香を持ち、工業用香料、マスキング剤としての用途が期待される。

第三級カルボン酸は、銅やニッケルなど金属イオンの抽出溶媒として使用される。また、Pb, Co, Mn などの金属塩は塗料のドライヤーとして使用され、銅塩は殺菌剤として、木材や繊維の保護に利用される。

他に、第三級酸誘導体は高級潤滑油、可塑剤として期待される。

表-7 第三級カルボン酸エステルの性質 (電気化学調査)

性 質	第三級酸ビニルエステル	酢酸ビニル	アクリル酸エステル
耐 水 性	◎	△	○
耐 アルカリ 性	◎	×	○
耐 酸 性	○	×	○
耐 候 性	◎	×	◎
耐 熱 性	○	×	○
耐 金 属 性	○	×	○
耐 チョーキング 料	◎	×	○
耐 クラック 性	◎	△	◎
調 色	◎	○	△
保 色	○	△	△
耐 汚 染 性	○	△	△
耐 変 色 性	◎	△	◎
洗 浄	○	×	○
作業性, 仕上り	◎	○	○

(昭和 56 年 3 月 11 日受理)

文 献

- 1) 塗料便覧, 日刊工業新聞社 (1971) p. 674
- 2) S. Herzberg, *J. Paint Technology*, **41**, 222 (1969)

- 3) J. Falbe, "New Synthesis with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, New York (1980)
- 4) W. Reppe, H. Kröper, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **582**, 38 (1958)
- 5) H. Koch, *Brennst. Chem.*, **36**, 321 (1955)
- 6) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *J. Org. Chem.*, **38**, 2016 (1973); 相馬芳枝, 大阪工業技術試験所報告, 第 356 号 (1979); Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3237 (1973)
- 7) W. Manchot, J.N. Friend, *Lieb. Ann.*, **359**, 100 (1908)
- 8) A. Joannis, *Compt. Rend.*, **136**, 615 (1903)
- 9) A.F. Scott, L.L. Wilkening, B. Rubin, *Inorg. Chem.*, **8**, 2533 (1969)
- 10) F.A. Cotton, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5114 (1970)
- 11) M.I. Bruce, A.P.P. Ostazewski, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 2433
- 12) T. Tsuda, H. Habu, S. Horiguchi, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5930 (1974)
- 13) Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano, *Inorg. Chem.*, **15**, 963 (1976)
- 14) 相馬芳枝, 佐野 寛, 日化, **91**, 625 (1970)
- 15) Y. Souma, H. Sano, *Chemistry Lett.*, **1973**, 1059
- 16) Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1717 (1974)
- 17) Y. Takahashi, N. Tomita, N. Yoneda, A. Suzuki, *Chemistry Lett.*, **1975**, 997
- 18) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3291 (1976)
- 19) N. Yoneda, Y. Takahashi, Y. Sakai, A. Suzuki, *Chemistry Lett.*, **1978**, 1151
- 20) Y. Souma, H. Sano, *J. Org. Chem.*, **38**, 3633 (1976)
- 21) G.A. Olah, J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4739 (1967); G.A. Olah, J.A. Olah, "Carbonium Ions", Wiley Interscience Publishers, New York (1970)
- 22) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3335 (1976)
- 23) 高橋行雄, 藤森秀信, 米田徳彦, 鈴木 章, 日化, 1861 (1977); 米田徳彦, 高橋行雄, 石油誌, **20**, 468 (1977)
- 24) 相馬芳枝, 佐野 寛, 触媒, **23**, 48 (1981)
- 25) 相馬芳枝, 佐野 寛, 松井秩好, 大工試季報, **27**, 52 (1976)
- 26) 相馬芳枝, 佐野 寛, 大工試季報, **29**, 60 (1978)
- 27) N.O.V. Sonntag, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 1 (1968)