コバルトカルボニル合成法に関する研究*

—亜鉛存在下の反応—

宇佐美 盛 爾**

Synthetic Studies on Cobalt Carbonyl —Reaction in the Presence of Zinc*—

by Seiji Usami**

Summary : Cobalt-carbonylation reaction in the presence of zinc compound was investigated by using noble catalysts. It has been observed that zinc compound has a retarding effect on cobalt carbonylation reaction, metal however, that the noble metal catalysts reduce the retarding effect. The major component of the product obtained from the carbonylation reaction is considered to be zinc cobalt carbonyl complex, $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, which is formed by the reaction, $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightleftharpoons \text{HCo}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. The complex showed auto-catalytic activity for cobalt carbonylation reaction. It was found that the complex was a more effective catalyst than other zinc compounds in aldol condensation reaction, and also found that the complex catalytically promoted the selective hydrogenation of double bond of the resultant product in aldol condensation reaction.

1 緒 言

コバルトカルボニルは有機合成反応たとえばオキシ反応、オリゴメリゼーション、メタノールからの酢酸合成、各種有機金属錯体の合成反応など工業的にも有用な反応にひろく用いられているが、前報^{1)~3)}において述べたように筆者らはパラジウム、白金、金などの貴金属群がコバルトカルボニルの合成反応に対して顕著に有効な触媒であることを認めた。本報においてはかかる触媒系を用いるコバルトカルボニル化反応に対する亜鉛化合物の影響とその反応生成錯体の構造、生成錯体の自動触媒作用と平衡関係、さらに生成錯体を触媒とするアルドール縮合反応について検討した結果について述べる。なおオキシ反応系に亜鉛を介在させる反応はアルドックス法として工業的にも重要な反応として知られている⁴⁾。

2 実験方法

2.1 試 薬

酢酸コバルト、酢酸亜鉛、水酸化コバルト、水酸化亜鉛は市販品を、オレイン酸亜鉛は常温により調製し純度を確認後使用した。溶媒として用いたイソブタノール、2-エチルイソヘキサノール、ベンゼンはいずれも市販品を精製後実験に供した。触媒に用いたパラジウムおよび白金の炭素担持物は市販品を、ジコバルトオクタカルボニルは常法により調製し純度を確認後用いた。合成ガスはギ酸分解法によって得られた一酸化炭素に市販の水素を所定の割合で混合し、水素/一酸化炭素比が 1.3/1であることを確認後供試した。

2.2 実験操作

コバルトカルボニル化反応は 500 ml 容量の電磁かくはん型

オートクレーブ(材質 SUS-32)に溶媒、原料および触媒を所定量仕込み、内部の空気をバージ後合成ガスを所定圧まで圧入し、室温から 40°C までは急速に、その後は 0.6°C/min の速度で昇温した。ゲージ圧が下降する時の反応温度を反応開始温度とする方法によるが、所定温度の定温反応ではその温度まですみやかに昇温する方法をとった。さらにカルボニル化反応生成物を自動触媒とする反応は 500 ml 容量のオートクレーブ(A)に反応生成物を入れ、これと 3,500 ml 容量のオートクレーブ(B)とを連結し、両者を所定温度に保持し、(A)より自動触媒を(B)へ圧入することにより(B)で反応を行ない、一定時間ごとにサンプリングして経時変化を求める方式をとった。

反応生成物中のコバルトカルボニルおよびそのアニオンの分析は Wender ら⁵⁾の提案したよう度分解によるガス容量分析法により、また $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と $\text{Zn}(\text{OH})_2$ から $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ に変化する過程を追跡する実験においては、カルボニル類のそれぞれの I.R.S. 特性吸収の消長により定量する方法をとった。

アルドール縮合反応の実験は、500 ml 容量のオートクレーブに *n*-ブタノール 70.3 g、ベンゼン 180 ml および所定量の触媒を入れ、合成ガス(H_2/CO 比 1.3)を圧入し、所定温度圧力下で保持後、急冷放圧し、内容物をガスクロマトグラフおよび蒸留法により定量した。

3 実験結果および考察

3.1 コバルトカルボニル化反応

コバルトカルボニル化反応を行なうにあたって亜鉛を介在させた場合の影響について検討した。コバルトカルボニル化反応は反応開始までの誘導期が一般に存在し、原料の種類、触媒の有無などにより誘導期の長短がかなり認められるので、反応活性の尺度としては既報¹⁾の反応開始温度を用いた。Table 1 は酢酸コバルトを原料とし酢酸亜鉛を添加した場合の反応開始温度を、触媒の種類をかえて検討した結果を示している。すなわち亜鉛の添加によってコバルトカルボニル化反応が阻害される

* 昭和 45 年 1 月 13 日受理

** 東亜燃料工業株式会社中央研究所(埼玉県入間郡大井町)
Central Research Laboratory, Toa Nenryo Kogyo K.K. (Oicho, Iruma-gun, Saitama)

こと、触媒の添加によりその阻害作用が軽減されること、亜鉛の存在にかかわらず触媒活性の度合の順位は一定であることなどが考察される。

次に反応原料としてコバルトおよび亜鉛の水酸化物の混合物を適当な媒体に懸濁させた液を用い、触媒としてパラジウム炭素担持体を使用した場合の反応時間に対するコバルトカルボニル収率を求め、Fig. 1 に示した。パラジウム触媒を減少するに従い誘導期が著しく増加するが誘導期を過ぎた後の反応速度は触媒濃度によらずほとんど一定である。したがってこの反応

Table 1 Effect of Zinc on Reactivity

Reaction Condition :

Feed $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 3 g as Co, Syn. gas (H_2/CO 1.3/1)150 kg/cm^2 initial pressure.Solvent H_2O 80 ml + isobutanol 170 ml.

Exp.	Additive	Catalyst	Cat. Conc.	React. Initiation Temp.
	atom % ^{*1}		atom % ^{*2}	°C
1	0	none	0	160<
2	60.1	none	0	160<
3	0	Pd-C	2.14	70
4	60.1	Pd-C	2.14	90
5	0	Pt-C	2.14	127
6	60.1	Pt-C	2.14	135
7	0	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	26.9	102
8	60.1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	26.9	119

^{*1} Additive $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, atm% of Zn on cobalt feed.^{*2} atom% of metal of catalyst on cobalt feed.

Feed $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$: 2/1 as Co/Zn, Catalyst Pd/C (300< mesh, 5 wt% Pd supported), 120°C, 200 atm, Cat. Concentration [I] 10, [II] 5, [III] 2.5 wt% Pd on Co feed

Fig. 1 Effect of Catalyst Concentration on Reaction Rate

Feed $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$: 2/1 as Co/Zn, Catalyst Pd/C (4 mmφ, 6 mmL) 0.05 wt% Pd on Co feed, React. pressure 200 atm, React. temperature [I] 135, [II] 115, [III] 100°C

Fig. 2 Effect of Reaction Temperature on Reaction Rate

に対する触媒作用はコバルトカルボニル化の初期段階に大きく寄与していること、ならびにある程度反応が進行すると急激に反応速度を増すが、これは生成したコバルトカルボニルが自動触媒作用を発揮しはじめるためと考えられる。Fig. 2 は Fig. 1 において示した反応条件のうち、パラジウム触媒の形状を 300 メッシュの粉末から直径 4 mm, 長さ 6 mm の円筒粒状物にかえ、かつ反応温度を変化させた場合の反応速度を示したものである。この結果は粉末より接触効率のわるい粒状物を用いると誘導期がさらに顕著に示されることのほか反応生成物が自動触媒作用を有することなど Fig. 1 の場合と同様な点を示唆している。

3.2 反応生成物の解析

前節で酢酸コバルトを原料とし酢酸亜鉛を添加した場合の反応において得られた生成物のコバルトカルボニルアニオンの分析を行ない Table 2 に示した。亜鉛を添加した場合は無添加に比し、全コバルト収率 $\{\text{Co}_2(\text{CO})_8 + [\text{Co}(\text{CO})_4]^- \}$ は明らかに大きく定量的収率の得られることを示している。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の水相中に検出される濃度が有機相中に比して著しく小さいのは、水にほとんど溶解しない $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の性質から容易に理解されるが、この分布は水対有機溶媒の成分比によって著しく異なることが示されている。また反応圧力を 220 kg/cm^2 から 100 kg/cm^2 に低下しても大差ない収率が得られる。なおパラジウム触媒の代りに自動触媒である $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いると収率は低下するが、生成物の組成はあまり変らない。これらの結果から亜鉛を添加した場合の反応生成物中には、ジコバルトオクタカルボニルよりかなり多量のコバルトカルボニルアニオンとして検出される物質が存在することおよびその物質は水にも有機溶媒にも比較的大きな溶解度をもつことが推定された。ここで反応によって生成する可能性のあるコバルトカルボニル類をあげれば次のとおりである。

Table 2 Cobalt Carbonyl Anion in Reaction Product

Reaction Condition :

Feed $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 3 g as Co, Syn. gas (H_2/CO 1.3/1)220 kg/cm^2 pressure.

Catalyst Pd-C(300< mesh, 5 wt% carried) 0.12 g as Pd,

Additive Zn/Co 60atm%.

Solvent H_2O 80 ml, IBA (isobutanol) or IOA (2-ethyl isohexanol) 170 ml.

React. temp. 120°C, React. time 60 min.

Aq. aqueous phase, Org. organic phase.

Exp.	Additive	Solvent	Yield mol%	Cobalt Carbonyl		Cobalt Carbonyl Anion	
				Aq. wt%	Org. wt%	Aq. wt%	Org. wt%
1	none	H_2O -IBA	56.9	2.0	47.3	3.8	46.8
2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	H_2O -IBA	83.4	1.8	14.6	4.4	79.3
3	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	H_2O -IOA	93.0	6.6	23.8	20.3	49.3
4	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	H_2O -IOA ^{*1}	75.9	16.3	10.7	48.9	24.1
5	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	H_2O -IOA	88.1	8.6	18.9	20.5	51.8
6 ^{*2}	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	H_2O -IOA	73.1	1.2	15.7	20.1	63.0

^{*1} H_2O 170 ml + IOA 80 ml Exp. 5 under 100 kg/cm^2 of react. press.^{*2} $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ as catalyst used 0.82 g as Co.

これらの錯体の中でコバルトカルボニルアニオン $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ は [I], [II], [III] であるが, [I] は常温でガス体, 分解温度が -26°C というきわめて不安定な物質であって, 上記反応生成物を大気中室温に放置した際のコバルトカルボニルの消失率が 17 時間でわずか 7% という事実からみて考えにくい。また [II] の物質がアニオンの大半を占めていると仮定すればコバルトカルボニルの全収率は 67 mol% 以下でなければならないが, 実際には亜鉛を添加することによって量論的収率が得られるために [II] の可能性は乏しい。したがって [III] の物質の可能性が残るが, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ は塩酸と同程度の強酸といわれ, 酢酸亜鉛と反応して [III] を生成することは容易に理解される。反応生成物が水および有機溶媒に易溶のために単離することが困難であり, 確証は得がたいが, 赤外線吸収スペクトルを求めることによりこの推定はいっそう支持された。すなわち反応生成物のスペクトルは 2,075, 2,040, 2,025, 1,983, 1,957 および $1,845\text{ cm}^{-1}$ 付近に強い吸収を示した。 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ のスペクトルを求めたところ 2,070, 2,040, 2,020 および $1,845\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収を認めたが $1,950\sim 1,980\text{ cm}^{-1}$ の吸収は認められなかった。さらに文献⁶⁾によれば $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ の部分分解物であるテトラコバルトドデカルボニル $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ およびヒドロコバルトカルボニル $\text{HCo}(\text{CO})_4$ についての赤外線吸収スペクトルは, それぞれ $2,058, 2,030, 1,873\text{ cm}^{-1}$ および $2,066, 2,049\text{ cm}^{-1}$ であって $1,950\sim 1,980\text{ cm}^{-1}$ の吸収はない。なお Macho ら⁷⁾ はプロピレンのオキシ反応に対して亜鉛が反応を抑制する効果を検討し, オキシ反応の触媒である $\text{HCo}(\text{CO})_4$ と亜鉛が反応して不活性な $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ を生成するためにオキシ反応が抑制されるとしたが, その報告の中でジコバルトオクタカルボニルと亜鉛とをオートクレープ中で加熱し処理物の赤外線吸収スペクトルを求めて $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ の生成を述べている。このスペクトルは $1,950\sim 1,980\text{ cm}^{-1}$ の吸収を含み筆者らのスペクトルと非常に近似している。

3.3 カルボニル化反応生成物の自動触媒作用

前節において亜鉛添加時のコバルトカルボニル化反応生成物は主として $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ であり, またこの生成物はコバルトカルボニル化反応が自動触媒作用を有するものと推定されたので, 以下にその確認実験を行なった。

Fig. 3 は前掲の $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ が主成分と考えられる反応生成物 [A] を, 原料である水酸化コバルトおよび水酸化亜鉛の混合物 [B] に自動触媒として添加し反応を行なわせた場合の収率の経時変化を示している。実験方法として常温加圧下に保持した [A] を, 所定条件に保持した反応がまに圧入する方法をとったが, この場合の自動触媒圧入量 ([A] 中のコバルトカルボニル/[A]+[B] 中のコバルト全量; mol%) は 20~30 mol% である。したがって反応時間 0 分においては反応系中のコバルトカルボニル濃度は圧入量に等しく **Fig. 3** のごとく, 20~30 mol% と検出される。つぎに実験方法をかえ所定の反応温度に加圧下で保持した [A] を, 同じ温度に保持した反応がまに圧入する方法をとったところ, **Fig. 4** のごとく触媒を常温で圧入する場合よりも加温した状態で圧入する場合のほうが顕著に反応速度を増大させることを認めた。この事実は常温における [A] 中の有効触媒濃度が加温時の有効濃度より低いことを示し, またこの有効触媒への変化は加温によってただちに起るの

Feed $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$: 2/1 as Co/Zn , React. Pressure 200 atm. React. Temperature [I] 140, [II] 120, [III] 105°C

Fig. 3 Reaction by Cobalt Carbonylation Product as Auto-catalyst

Feed $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$: 2/1 as Co/Zn , React. Pressure 200 atm. React. Temperature [I] 120, [II] 100, [III] 100°C . Auto-catalyst [I] and [II]: Co/Zn -carbonylation product, [III]: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Fig. 4 Reaction by Preheated Catalyst

ではなく, ある程度の時間を要することを示している。かかるコバルトカルボニル類の平衡関係についてはジコバルトオクタカルボニルとヒドロコバルトカルボニルとの関係について知られており^{8),9)}, 温度の上昇とともにヒドロコバルトカルボニルの濃度が著しく増大する。しかしながら亜鉛の関与する反応系の平衡関係については報告がなく, 次節で詳しく検討する。

なお自動触媒として反応生成物 [A] を用いる代りに, ジコバルトオクタカルボニルを同様な方法で使用したところ, **Fig. 4** に示したように触媒作用にかなりの差を生じた。すなわち $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ より $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ の自動触媒作用が大であるという事実であり, これはコバルトカルボニル類の自動触媒作用および平衡関係を論ずる場合に重要である。

3.4 亜鉛存在下におけるカルボニル錯体の平衡

ジコバルトオクタカルボニル溶液中に水酸化亜鉛懸濁液を加えて 30 および 100°C , 200 atm の合成ガス圧力下に保持し, 平衡状態に至る経時変化を観察した結果, **Fig. 5** および **6** が得られた。コバルトカルボニルアニオンは Wender ら¹⁰⁾ のガス容量分析法により, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ および $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ の分析には赤外線吸収スペクトルの特性吸収の消長により測定したが, 反応開始とともに $\text{HCo}(\text{CO})_4$ が急速に生成しそれが漸次 $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ に変化することが, アニオン分

React. Pressure 200 atm, [I] Total cobalt carbonyl anion, [II] $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, [III] $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, [IV] $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Fig. 5 Reaction of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ with $\text{Zn}(\text{OH})_2$ to $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ at 30°C

Reaction Pressure 200 atm, [I] Total cobalt carbonyl anion, [II] $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, [III] $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, [IV] $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Fig. 6 Reaction of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ with $\text{Zn}(\text{OH})_2$ to $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ at 100°C

析ならびに赤外線吸収分析によって明らかとなった。すなわち (1) $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightleftharpoons \text{HCo}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ の逐次反応である。(2) 前段階の $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 生成反応より後段階の $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 生成反応のほうが顕著におそい(後段階が律速過程である)。(3) 温度依存性の比較的大きい反応であることが推定された。

3.5 生成カルボニル錯体によるアルドール縮合反応

亜鉛存在下において得られたコバルトカルボニル化反応生成物は、前述のごとく $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ を主成分としているが、この生成錯体が他の亜鉛化合物より強いアルドール縮合反応触媒であることを認めた。また同時にアルドール縮合反応生成物である不飽和アルデヒドの二重結合を水素化する触媒として作用することも認めた。典型的な反応結果を Table 3 に示したが、比較のために用いた亜鉛せっけんおよび水酸化亜鉛に比し縮合反応に対する転化率および選択率が大きく、同時に合成ガスふん囲気下で生成錯体を用いるために縮合生成物の不飽和アルデヒドの二重結合が選択的に水素化されることはきわめて興味ある事実である。かかるカルボニル錯体がアルドール縮合反応をいとなむ触媒になるという報告は認められないが、通常のアルカリあるいはアルカリ土類金属化合物と同様な触媒作用を有

Table 3 Aldol Condensation of *n*-Butylaldehyde by $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ Type Complex Catalyst

Reaction Condition :

Catalyst concentration 0.11 wt% as Zn on *n*-butylaldehyde.

Solvent benzene, synthesis gas (H_2/CO 1.3) 220 atm.

React. temp. 170°C, React. time 90 min.

Catalyst	Conversion Ratio, mol%	Unsaturated* ¹ wt%/product	Saturated* ² wt%/product	Heavy End wt%/product	Unknown wt%/product
$\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	60.2	14.7	68.0	12.8	4.5
Zn-Oleate	15.5	60.2	0	39.8	0
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	14.9	54.3	0	45.7	0

*¹ 2-ethylhexenol, *² 2-ethylhexanol

することは容易に理解される。また縮合生成物の二重結合が水素化される反応機構については明らかではないが、前述のカルボニル錯体の平衡関係から反応系中に $\text{HCo}(\text{CO})_4$ のような高温で二重結合を選択的に水素化するコバルトカルボニルが存在すると思えば肯定される。したがって次式の反応がいろいろ考えられるが確証を握するにはさらに多くの実験を要する。

4 結 論

(1) コバルトカルボニル化反応において亜鉛を介在させると反応が阻害されるが、パラジウムその他貴金属系触媒の添加によりその阻害作用はかなり軽減される。

(2) 亜鉛介在時のコバルトカルボニル化反応生成物の主成分は $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ と推定され、この生成錯体はコバルトカルボニル化反応に対する自動触媒作用を有する。

(3) この生成錯体はジコバルトオクタカルボニルに亜鉛を作用する反応機構と同様に考えられ、平衡関係が検討された結果、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightleftharpoons \text{HCo}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ の逐次反応によるものと推定され、後段階の反応が律速過程と考えられた。

(4) この生成錯体はアルドール縮合反応の触媒として他の亜鉛化合物より強い作用と高い選択性を有すること、ならびにアルドール縮合生成物の二重結合を選択的に水素化する触媒能をもっていることが明らかとなった。

引 用 文 献

- Usami, S., Nishimura, K. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2961 (1969).
- Usami, S. et al., *ibid.*, **42**, 2966 (1969).
- 宇佐美ら, 日特 542,386 (1969); 日特 506,339 (1968).
- Esso, U.S. 2,845,465 (1958); Brit. 907,027 (1962).
- Wender, I., Sternberg, H.W., Orchin, M., *Anal. Chem.*, **24**, (1), 174 (1952).
- Wender, I. et al., "The Chemistry and Catalytic Properties of Cobalt and Iron Carbonyls", 10 (1962) Bureau of Mines.
- Macho, V., *Chem. Zvest.*, **17**, (8), 525 (1963).
- Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 774 (1962).
- Rudkovskii, D.M., *J. Phys. Chem. (USSR)*, **40**, (1), 215 (1966).